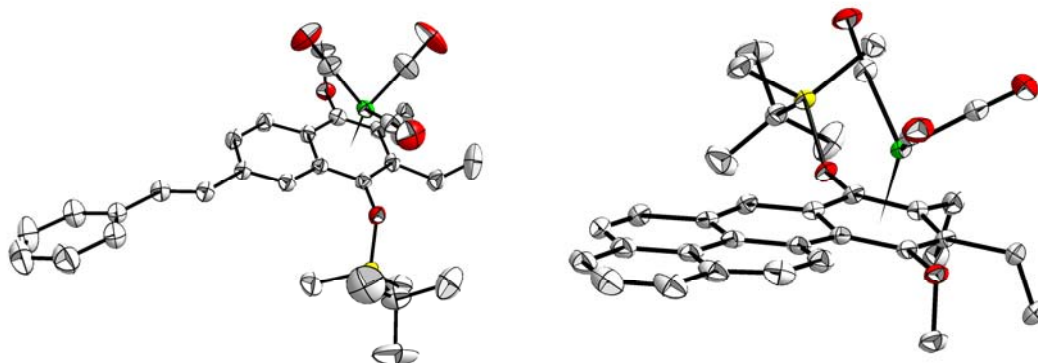


Kontrollierte haptotrope Umlagerungen von Chrom-Aren-Komplexen mit erweiterten π -Systemen

Aromatische Systeme mit acyclischer π -Brücke
und
Polyzyklische kondensierte aromatische Systeme



Dissertation

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

vorgelegt von
Peter Hegele
aus Duschanbe

Bonn 2011

**Kontrollierte haptotrope Umlagerungen
von Chrom-Aren-Komplexen
mit erweiterten π -Systemen**

**Aromatische Systeme mit acyclischer π -Brücke
und
Polyzyklische kondensierte aromatische Systeme**

Dissertation

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

vorgelegt von
Peter Hegele
aus Duschanbe

Bonn 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis September 2011 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.

1. Gutachter: Prof. Dr. K. H. Dötz

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Lützen

Tag der Promotion: 28.11.2011

Erscheinungsjahr: 2011

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. K. H. Dötz danke ich für die Möglichkeit, unter seiner Anleitung Forschungsarbeiten auf einem interessanten Gebiet durchzuführen zu dürfen, sowie für die wertvollen und anregenden Diskussionen als auch für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir gewährten Freiheiten bei der Gestaltung und Entwicklung des Themas.

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

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

Bei den Mitarbeitern der Zentralanalytik bedanke ich mich für die Aufnahme der zahlreichen NMR- und Massenspektren.

Für die Röntgenstrukturanalysen bedanke ich mich bei Dr. M. Nieger, Dr. J. Daniels und Dr. G. Schnakenburg aus Bonn sowie Dr. R. Fröhlich aus Münster.

Weiterhin danke ich den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die sich um ein gutes Umfeld und Arbeitsklima bemüht haben.

Ein besonderer Dank geht an Dr. A. W. Koch und Dr. O. Joistgen für die schnelle und gründliche Korrektur der Arbeit sowie an Dr. J. Möllmann für sein Engagement und seine Hilfsbereitschaft.

Bei meiner Familie bedanke ich mich für die fortwährende Unterstützung und Geduld.

Für Susanne !

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	Übergangsmetall-Carbenkomplexe	5
2.1.1	<i>Fischer</i> -Carbenkomplexe.....	7
2.1.1.1	Synthese von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	7
2.1.1.2	Eigenschaften und Synthesepotential von <i>Fischer</i> -Carbenkomplexen	9
2.2	Chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung	13
2.2.1	Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung	14
2.2.2	Regioselektivität der [3+2+1]-Benzanellierung	15
2.2.3	Synthetische Bedeutung der [3+2+1]-Benzanellierung.....	17
2.3	Tricarbonylchrom-Arenkomplexe	18
2.3.1	Eigenschaften und Synthesepotential von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen ..	20
2.4	Haptotrope Metallumlagerung.....	22
2.4.1	Mechanismus der haptotropen Umlagerung.....	25
3	Zielsetzung der Arbeit	29
3.1	Aromatische Systeme mit acyclischer π -Brücke	29
3.2	Polyzyklische kondensierte aromatische Systeme	29
4	Spezieller Teil.....	31
4.1	Tricarbonylchromkomplexe mit Benzostilben-Grundgerüst	31
4.1.1	Einleitung	31
4.1.2	Organische Vorstufen	32
4.1.3	Synthese des Stilbenyl-Carbenkomplexes (4).....	33

4.1.3.1 Präparative Ergebnisse	33
4.1.3.2 Spektroskopische Untersuchung	33
4.1.4 Synthese des Benzostilben-Tricarbonylchromkomplexes (5)	36
4.1.4.1 Präparative Ergebnisse	36
4.1.4.2 Spektroskopische Untersuchung	36
4.1.5 Umlagerung des Benzostilben –Tricarbonylchromkomplexes (5)	38
4.1.5.1 Präparative Ergebnisse	38
4.1.5.2 Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (8) und (9) durch Direktkomplexierung und Umlagerungsexperimente	41
4.1.5.3 Spektroskopische Untersuchung der Umlagerungsprodukte (6)-(9)	42
4.1.5.4 Molekülstrukturen der Komplexe (5)-(9)	45
4.1.5.5 Kinetische NMR-Studien der Umlagerung	50
4.1.6 Quantenchemische Untersuchung der haptotropen Umlagerung	53
4.1.7 Synthese des freien Liganden (10)	54
4.1.7.1 Präparative Ergebnisse	54
4.1.7.2 Spektroskopische Untersuchung	54
4.1.8 Zusammenfassung	55
4.2 Tricarbonylchromkomplexe mit Stilben-Grundgerüst	57
4.2.1 Einleitung	57
4.2.2 Tricarbonylchromkomplex mit überbrücktem Stilbenligand	58
4.2.2.1 Präparative Ergebnisse bei der Synthese von (E/Z)-[(3-Bromcyclohex- 2-enyliden)methyl]benzen (13a/b)	58
4.2.2.2 Spektroskopische Untersuchung von (E/Z)-[(3-Bromcyclohex- 2-enyliden)methyl]benzen (13a/b)	59

4.2.2.3	Präparative Ergebnisse der Synthese von Pentacarbonyl(methoxy[(<i>E/Z</i>)-methyl-3-benzylidencyclohex-1-enyl])carbenchrom(0) (14a/b)	60
4.2.2.4	Spektroskopische Untersuchung von Pentacarbonyl(methoxy[(<i>E/Z</i>)-methyl-3-benzylidencyclohex-1-enyl])carbenchrom(0) (14a/b)	61
4.2.2.5	Versuch der Benzanellierung von Pentacarbonyl(methoxy[(<i>E/Z</i>)-methyl-3-benzylidencyclohex-1-enyl])carbenchrom(0) (14a/b)	63
4.2.3	Tricarbonylchromkomplex mit Stilbenligand	63
4.2.3.1	Synthese des Carbenkomplexes (17)	64
4.2.3.2	Versuch der Benzanellierung des Carbenkomplexes (17)	64
4.2.3.3	Ligandenaustausch beim Carbenkomplex (17)	65
4.2.4	Versuch einer intramolekularen Benzanellierung	67
4.2.4.1	Präparative Ergebnisse bei der Synthese des Alkinyloxy-Carbenkomplexes (24)	68
4.2.4.2	Spektroskopische Untersuchung des Alkinyloxy-Carbenkomplexes (24)	69
4.2.4.3	Präparative Ergebnisse bei der Synthese des Carbenkomplexes (25)	70
4.2.4.4	Spektroskopische Untersuchung des Carbenkomplexes (25)	70
4.2.4.5	Versuch der Benzanellierung des Carbenkomplexes (25)	71
4.2.5	Zusammenfassung	72
4.3	Tricarbonylchromkomplexe mit Benzopyren-Grundgerüst	73
4.3.1	Einleitung	73
4.3.2	Organische Vorstufen	74
4.3.3	Synthese des Pyrenyl-Carbenkomplexes (29)	74
4.3.3.1	Präparative Ergebnisse	74
4.3.3.2	Spektroskopische Untersuchung	75

4.3.4	Synthese und haptotrope Umlagerung des Benzopyren-Tricarbonylchromkomplexes (30).....	77
4.3.4.1	Präparative Ergebnisse.....	77
4.3.4.2	Spektroskopische Untersuchung der Koordinationsisomere.....	78
4.3.4.3	Molekülstrukturen der Koordinationsisomere (30) und (31).....	81
4.3.4.4	Kinetische Untersuchung der Umlagerung.....	83
4.3.5	Synthese und Umlagerungsversuche der Benzopyren-bis(tricarbonylchrom)komplexe (33) und (32).....	85
4.3.5.1	Präparative Ergebnisse.....	85
4.3.5.2	Spektroskopische Untersuchung der Koordinationsisomere.....	85
4.3.5.3	Untersuchungen zum Umlagerungsverhalten der Benzopyren-bis(Tricarbonylchrom)komplexe (33) und (32).....	88
4.3.6	Synthese des freien Liganden (34).....	89
4.3.6.1	Präparative Ergebnisse.....	89
4.3.6.2	Spektroskopische Untersuchung.....	89
4.3.7	Zusammenfassung.....	90
4.4	Tricarbonylchromkomplexe mit Dibenzopyren-Grundgerüst.....	91
4.4.1	Einleitung.....	91
4.4.2	Organische Vorstufen.....	91
4.4.3	Synthese der Bis-pentacarbonylchromkomplexe (38) und (39).....	92
4.4.3.1	Präparative Ergebnisse.....	92
4.4.3.2	Spektroskopische Untersuchung.....	93
4.4.4	Synthese und Umlagerungsversuche der Dibenzopyren-bis(tricarbonylchrom)komplexe (40) und (41).....	95

4.4.4.1	Präparative Ergebnisse	95
4.4.4.2	Spektroskopische Untersuchung	95
4.4.4.3	Experimente zum Umlagerungsverhalten von (40) und (41)	98
4.4.5	Gekoppelte haptotrope Umlagerung	98
4.4.5.1	Synthese eines Menthyloxy-Pyrenyl-Carbenkomplexes	99
4.4.6	Zusammenfassung	103
5	Zusammenfassung	104
5.1	Aromatische Systeme mit acyclischer π -Brücke	104
5.2	Polyzyklische kondensierte aromatische Systeme	107
6	Experimenteller Teil	109
6.1	Vorbemerkungen	109
6.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	109
6.1.2	Chromatographische Verfahren	109
6.1.2.1	Dünnschichtchromatographie	109
6.1.2.2	Säulenchromatographie	109
6.1.2.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	110
6.1.3	Analytische Methoden	110
6.1.3.1	IR-Spektroskopie	110
6.1.3.2	NMR-Spektroskopie	110
6.1.3.3	Massenspektrometrie	110
6.1.3.4	Röntgenstrukturanalyse	110
6.2	Synthese und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen	111
6.2.1	Tricarbonylchromkomplexe mit Benzostilben-Grundgerüst	111

6.2.1.1 Pentacarbonyl[methoxy(4- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl)phenyl]-carbenchrom(0) (4)	
	111
6.2.1.2 Tricarbonyl{ η^6 -1,2,3,4,4a,8a]-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (5)	112
6.2.1.3 Durchführung der haptotropen Metallwanderung (allgemeine Vorschrift)....	113
6.2.1.4 Tricarbonyl{ η^6 -4a,5,6,7,8,8a]-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (6)	114
6.2.1.5 Tricarbonyl{ η^6 -1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (7)	115
6.2.1.6 Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (8) und (9) durch Direktkomplexierung	116
6.2.1.7 Hexacarbonyl{ η^6 : η^6 -[1,2,3,4,4a,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (8)	116
6.2.1.8 Hexacarbonyl{ η^6 : η^6 -[4a,5,6,7,8,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (9)	117
6.2.1.9 1- <i>tert.</i> -Butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>(E)</i> -2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (10)	119
6.2.2 Tricarbonylchromkomplexe mit Stilben-Grundgerüst	120
6.2.2.1 (<i>E/Z</i>)-[(3-Bromcyclohex-2-enyliden)methyl]benzen (13a/b)	120
6.2.2.2 Pentacarbonyl(methoxy[(<i>E/Z</i>)-3-benzylidencyclohex-1-enyl])carbenchrom(0) (14a/b)	121
6.2.2.3 Pentacarbonyl[methyl(3-pentinyloxy)]carbenchrom(0) (24)	122
6.2.2.4 Pentacarbonyl{[(1 <i>E</i> ,3 <i>E</i>)-4-phenylbutadienyl-(3-pentinyloxy)]carbenchrom(0) (25)	123

6.2.3 Tricarbonylchromkomplexe mit Benzopyren-Grundgerüst.....	124
6.2.3.1 (1-Pyrenyl)methoxycarbenpentacarbonylchrom(0) (29).....	124
6.2.3.2 Tricarbonyl{[η^6 -6a,7,8,9,10,10a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]tetraphen}chrom(0) (30).....	125
6.2.3.3 Tricarbonyl{[η^6 -1,2,3,3a,3b,12a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]tetraphen}chrom(0) (31).....	127
6.2.3.4 Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (32) und (33) durch Direktkomplexierung	128
6.2.3.5 <i>anti</i> -Hexacarbonyl{[η^6 : η^6 -[1,2,3,3a,3b,12a:6a,7,8,9,10,10a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]-tetraphen}bischrom(0) (32)	129
6.2.3.6 <i>syn</i> -Hexacarbonyl{[η^6 : η^6 -[1,2,3,3a,3b,12a:6a,7,8,9,10,10a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]-tetraphen}bischrom(0) (33)	130
6.2.3.7 7- <i>tert.</i> -Butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]tetraphen (34)	131
6.2.4 Tricarbonylchromkomplexe mit Dibenzopyren-Grundgerüst.....	133
6.2.4.1 Synthese der Bispentacarbonylchromkomplexe (38) und (39)	133
6.2.4.2 μ -{1,6-Pyrendiylbis(methoxycarben)]-bis-[pentacarbonylchrom(0)] (38)	133
6.2.4.3 μ -{1,8-Pyrendiylbis(methoxycarben)]-bis-[pentacarbonylchrom(0)] (39)	134
6.2.4.4 Herstellung der Dibenzopyrenkomplexe (40) und (41).....	135
6.2.4.5 <i>anti</i> -Hexacarbonyl{[η^6 : η^6 -[1,2,3,4,4a,14b:8a,9,10,11,12,12a]-4,9- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3,10,11-tetraethyl-1,12-dimethoxybenzo[<i>rstf</i>]-pentaphen}bischrom(0) (40).....	135

6.2.4.6 <i>syn</i> -Hexacarbonyl{[η ⁶ :η ⁶ -[1,2,3,4,4a,14b:8a,9,10,11,12,12a]-4,9- <i>tert</i> -butyldimethylsiloxy-2,3,10,11-tetraethyl-1,12-dimethoxybenzo[<i>rstf</i>]-pentaphen}bischrom(0) (41).....	136
7 Anhang.....	139
7.1 Liste der nummerierten Verbindungen.....	139
7.2 Abkürzungsverzeichnis	142
7.3 Ausgewählte NMR-Spektren.....	144
7.3.1 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 4	144
7.3.2 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 5.....	145
7.3.3 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 6.....	146
7.3.4 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 7.....	147
7.3.5 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 8.....	148
7.3.6 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 9.....	149
7.3.7 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 10.....	150
7.3.8 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 13a/b.....	151
7.3.9 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 14a/b.....	152
7.3.10 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 24.....	153
7.3.11 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 25.....	154
7.3.12 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 29.....	155
7.3.13 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 30.....	156
7.3.14 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 31.....	157
7.3.15 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 32.....	158
7.3.16 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 33.....	159
7.3.17 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 34.....	160

7.3.18	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 39.....	161
7.3.19	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 40.....	162
7.3.20	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung 41.....	163
7.4	Röntgenstrukturdaten	164
7.4.1	Pentacarbonyl[methoxy(4- <i>[(E)</i> -2'-phenylethenyl]phenyl)]carbenchrom(0) (4).....	164
7.4.2	Tricarbonyl{[η ⁶ -1,2,3,4,4a,8a]-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>[(E)</i> -2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (5).....	176
7.4.3	Tricarbonyl{[η ⁶ -4a,5,6,7,8,8a]-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>[(E)</i> -2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (6).....	184
7.4.4	Tricarbonyl{[η ⁶ -1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>[(E)</i> -2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (7).....	196
7.4.5	Hexacarbonyl{η ⁶ :η ⁶ -[1,2,3,4,4a,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>[(E)</i> -2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (8) ...	216
7.4.6	Hexacarbonyl{η ⁶ :η ⁶ -[4a,5,6,7,8,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7- <i>[(E)</i> -2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (9) ...	232
7.4.7	(1-Pyrenyl)methoxycarbenpentacarbonylchrom(0) (29)	250
7.4.8	Tricarbonyl{[η ⁶ -6a,7,8,9,10,10a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]tetraphen}chrom(0) (30)	263
7.4.9	Tricarbonyl{[η ⁶ -1,2,3,3a,3b,12a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]tetraphen}chrom(0) (31)	276
7.4.10	<i>syn</i> -Hexacarbonyl{[η ⁶ :η ⁶ -[1,2,3,3a,3b,12a:6a,7,8,9,10,10a]-7- <i>tert.</i> -butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[<i>pqr</i>]tetraphen}bischrom(0) (33)	
	288	
7.4.11	μ-{1,6-Pyrendiylbis(methoxycarben)}-bis-[pentacarbonylchrom(0)] (37).....	306

7.4.12 <i>syn</i> -Hexacarbonyl{[η ⁶ :η ⁶ -[1,2,3,4,4a,14b:8a,9,10,11,12,12a]-4,9- <i>tert</i> - butyldimethylsiloxy-2,3,10,11-tetraethyl-1,12- dimethoxybenzo[<i>rstf</i>]pentaphen}bischrom(0) (40)	314
7.5 Publikationsliste	336
7.5.1 Zeitschriftenbeiträge	336
7.5.2 Posterbeiträge.....	336

1 Einleitung

Die metallorganische Chemie, welche als eigenständige Disziplin zwischen organischer und anorganischer Chemie aufzufassen ist, befasst sich mit Verbindungen, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung mit Kovalenzanteilen enthalten. Dabei werden nahezu alle Elemente des Periodensystems einbezogen.

Die Geschichte der metallorganischen Chemie reicht bis ins 18. Jahrhundert zurück. 1760 synthetisierte *L. C. Cadet* die erste metallorganische Verbindung¹. Die nach ihm benannte *Cadet'sche Flüssigkeit* enthält Kakodyl $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ und Kakodyloxid $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$. Im Jahre 1827 entdeckte *W.C. Zeise* mit dem *Zeise'schen Salz* $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ die erste metallorganische Verbindung mit π -Bindungscharakter². *E. Frankland* gelang 1849 die Herstellung von Diethylzink Et_2Zn aus Ethyliodid und elementarem Zink³. Die erste Verbindung, die eine Anwendung in einem industriellen Prozess fand, ist das 1890 von *L. Mond* entdeckte Nickeltetracarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁴. Im *Mond-Verfahren* wird es zur Reinstdarstellung von Nickel durch dessen thermischen Zerfall angewandt. Einen großen Fortschritt machte die organische Chemie durch die Entdeckung der magnesiumorganischen Verbindungen durch *P. Barbier*⁵ und deren Einsatz in der Synthese durch seinen Schüler *V. Grignard*⁶, was 1912 durch die Verleihung des Nobelpreises gewürdigt wurde. Diese Verbindungen sind genauso wie die erstmals 1917 von *W. Schlenk*⁷ synthetisierten lithiumorganischen Verbindungen auch heute noch wichtige Reagenzien in der organischen Synthese. Mittlerweile hat die metallorganische Chemie Einfluss auf viele Teilbereiche der Chemie genommen. Eine herausragende Entdeckung war die Entwicklung und Anwendung metallorganischer Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen, für die *K. Ziegler* und *G. Natta*

¹ L.C. Cadet de Gassicourt, *Mem. Mat. Phys.* **1760**, 3, 623.

² W.C. Zeise, *Pogg. Ann. Phys.* **1827**, 9, 932.

³ E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171.

⁴ L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, 57, 749.

⁵ P. Barbier, *C. R. Acad. Sci.* **1899**, 128, 110.

⁶ V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322.

⁷ W. Schlenk, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 262.

1963 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden⁸. Mit der Darstellung von Ferrocen (Cp_2Fe) im Jahre 1951 durch *P. L. Pauson* und *S. A. Miller* gelang erstmals die Synthese einer Verbindung mit aromatischen π -Liganden⁹, welche von *G. Wilkinson* und *E. O. Fischer*, die 1973 mit dem Nobelpreis bedacht wurden, als erste Sandwichverbindung erkannt wurden¹⁰. 1964 gelang *E. O. Fischer* die Darstellung des ersten Übergangsmetallcarbenkomplexes $(\text{OC})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ¹¹ und 1972 mit $(\text{OC})_4\text{Cr}(\text{CR})$ die Darstellung des ersten Carbinkomplexes¹² eines Übergangsmetalls. Die Nobelpreisverleihungen der jüngeren Vergangenheit belegen eindrucksvoll die Weiterentwicklung von metallorganischen Reagenzien zu unverzichtbaren Werkzeugen in der organischen Synthese. So erhielten im Jahre 2001 *W. S. Knowles*, *R. Noyori* und *K. B. Sharpless* den Preis für ihre Arbeiten an asymmetrisch katalysierten Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen¹³. *R. H. Grubbs*, *R. R. Schrock* und *Y. Chauvin* wurden 2005 für die Entwicklung der metallkatalysierten Olefinmetathese geehrt¹⁴. Die Bedeutung von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen für die organische Synthese wurde schließlich 2010 mit dem Nobelpreis für *R. Heck*, *E. Negishi* und *A. Suzuki* gewürdigt¹⁵.

Zu den wichtigsten Anwendungsgebieten der metallorganischen Chemie gehört mittlerweile die stereoselektive Synthese. Viele industrielle Verfahren greifen dabei auf metallorganische Verbindungen zurück. So wird zum Beispiel im *Monsanto-Verfahren*¹⁶ zur Produktion des Arzneimittels L-DOPA, welches zur Behandlung der *Parkinson'schen* Krankheit eingesetzt wird, eine Organorutheniumverbindung zur asymmetrischen Hydrierung verwendet.

⁸ a) *K. Ziegler, Angew. Chem. 1964, 76, 545*; b) *G. Natta, Angew. Chem. 1964, 76, 553*.

⁹ a) *T. J. Kealy, P. L. Pauson, Nature 1951, 168, 1039*; b) *S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, J. Chem. Soc. 1952, 632*.

¹⁰ *G. Wilkinson, M. Rosenblum, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2125*.

¹¹ *E. O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem. 1964, 76, 645*.

¹² *E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, Angew. Chem. 1973, 85, 618*.

¹³ a) *W. S. Knowles, Angew. Chem. 2002, 114, 2096*; b) *R. Noyori, Angew. Chem. 2002, 114, 2108*;

c) *K. B. Sharpless, Angew. Chem. 2002, 114, 2126*.

¹⁴ a) *R. H. Grubbs, Angew. Chem. 2006, 118, 3845*; b) *R. R. Schrock, Angew. Chem. 2006, 118, 3832*; c) *Y. Chauvin, Angew. Chem. 2006, 118, 3824*.

¹⁵ a) *Angew. Chem. 2010, 122, 1478*; b) *E. Negishi, Angew. Chem. 2011, 123, 6870*; c) *A. Suzuki, Angew. Chem. 2011, 123, 6855*.

¹⁶ *W. S. Knowles, Acc. Chem. Res. 1983, 16, 106*.

Neben den grosstechnischen Anwendungen sind metallorganische Verbindungen auch für Chemiker, die im präparativen Maßstab arbeiten, immens wichtige Hilfsmittel. Beispiele hierfür sind die palladiumvermittelten Kupplungsreaktionen wie die *Heck*-Reaktion¹⁷, die *Suzuki*-Reaktion¹⁸ und die *Stille*-Reaktion¹⁹.

Ein Gebiet der metallorganischen Chemie befasst sich mit Reaktionen, in denen das Metallzentrum als Templat (molekulare Schablone) fungiert. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag auf diesem Gebiet, indem sie sich mit dem templatvermittelten Aufbau von polyzyklischen Chrom-Aren-Komplexen und der anschließenden Verschiebung des Templates entlang eines ausgedehnten π -Gerüsts befasst.

¹⁷ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.

¹⁸ A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178.

¹⁹ J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1771.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Man bezeichnet Komplexe mit Übergangsmetallen, die eine formale Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten, als Übergangsmetall-Carbenkomplexe²⁰. Hierbei wird zwischen zwei Klassen, den *Fischer*²¹- bzw. *Schrock*²²-Carbenkomplexen, unterschieden, die nach ihren Entdeckern benannt sind.



Abbildung 1: Typische Übergangsmetallcarbenkomplexe

Sie unterscheiden sich in der elektronischen Struktur, welche durch Ladung, Art und Coligandensphäre des Metalls sowie den Substituenten des Carbenkohlenstoffs bestimmt wird. Dementsprechend besitzen die Carbenkomplexe auch eine unterschiedliche Reaktivität. Carbenkomplexe des *Fischer*-Typs enthalten Metalle der 6. bis 8. Nebengruppe, die in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegen. In der Ligandensphäre des Metalls befinden sich gute π -Akzeptorliganden wie z. B. Kohlenmonoxid, und das Carbenzentrum wird durch gute π -Donorsubstituenten wie Alkoxy- oder Aminogruppen stabilisiert. Das Carbenkohlenstoffatom besitzt einen elektrophilen Charakter. Die Carbenkomplexe des *Schrock*-Typs hingegen enthalten Metalle der 3. bis 5. Nebengruppe in einer hohen

²⁰ Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes* **1983**, VCH, Weinheim; b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; c) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, *12*, 469; d) L. S. Hegeudus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, *12*, 549; e) M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591; f) G. Bertrand, D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; g) K. H. Dötz, H. C. Jahr in *Carbene Chemistry*, G. Bertrand (Ed.), FontisMedia, Lausanne, Marcel Dekker, New York, **2002**, 231; h) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1158; i) K. H. Dötz, J. Stendel jr., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 227.

²¹ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618.

²² R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.

Oxidationsstufe, welche keine guten π -Akzeptoren in der Ligandensphäre besitzen. Der Carbenkohlenstoff zeigt hier nucleophile Eigenschaften.

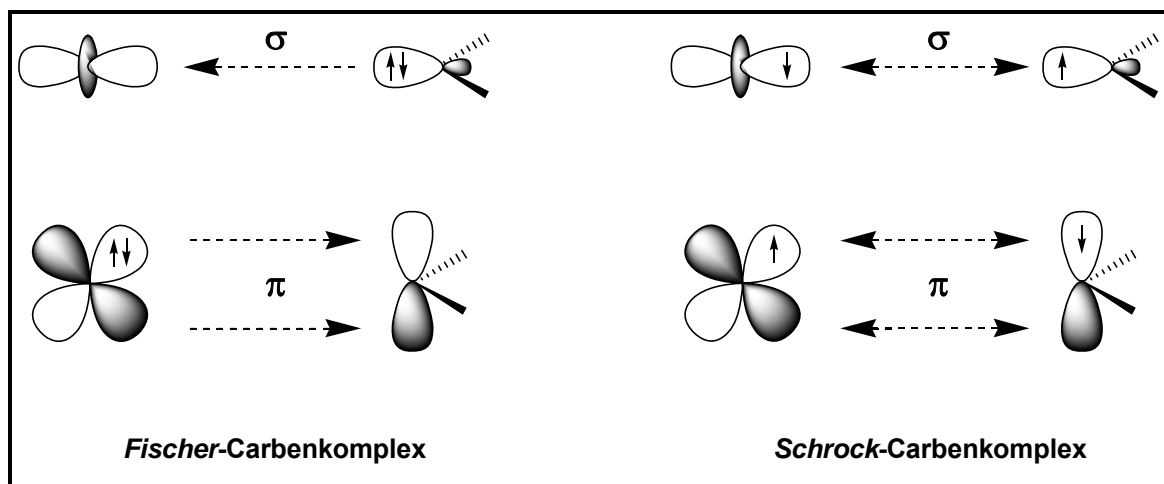


Abbildung 2: Hybridisierung und Orbitalwechselwirkungen in Übergangsmetall-Carbenkomplexen

Bei *Fischer*-Carbenkomplexen liegt eine Donor-Akzeptor-Bindungssituation zwischen Metallzentrum und Carbenfragment, die sich beide im Singulettzustand befinden, vor. Das Carbenzentrum agiert als σ -Donor und π -Akzeptor. Die Situation in *Schrock*-Carbenkomplexen kann als kovalente Bindung zwischen zwei Fragmenten im Triplett-Zustand beschrieben werden, dementsprechend ist die Bezeichnung Übergangsmetallalkylidene für diese Verbindungen angebracht²³. Einen guten Erklärungsansatz für die Reaktivitäten der beiden Carbenkomplexe bietet das von *R. Hoffmann* eingeführte Isolobalkonzept²⁴. Demnach weisen *Fischer*-Carbenkomplexe eine ähnliche Reaktivität wie Carbonsäurederivate auf, da das Pentacarbonylchromfragment bezüglich Symmetrie und energetischer Lage der Grenzorbitale dem Sauerstoff ähnlich ist. Eine erfolgreiche Anwendung dieses Konzept gelang in der Entwicklung von metallorganischen Gelbildnern, die ein Isolobal-Analogon zu auf Kohlenhydraten basierenden Gelbildnern bilden²⁵. Die *Schrock*-Carbenkomplexe gleichen in den Eigenschaften der Grenzorbitale hingegen Yliden, wie sie z. B. in der *Wittig*-Reaktion

²³ a) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 2929; b) J. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717.

²⁴ a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; b) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85.

²⁵ G. Bühler, M. C. Feiters, J. M. R. Nolte, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2599.

eingesetzt werden²⁶. In Analogie dazu wird das *Tebbe-Reagenz*²⁷ zur Synthese von Alkenen verwendet. Eine herausragende Anwendung für *Schrock*-Carbenkomplexe liegt in der Katalyse von Metathesereaktionen²⁸.

2.1.1 Fischer-Carbenkomplexe

2.1.1.1 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

In den zurückliegenden Jahrzehnten wurden zahlreiche Syntheserouten zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen entwickelt. Davon haben sich zwei Routen als besonders geeignet für die Darstellung einer Vielzahl von Derivaten herausgestellt.

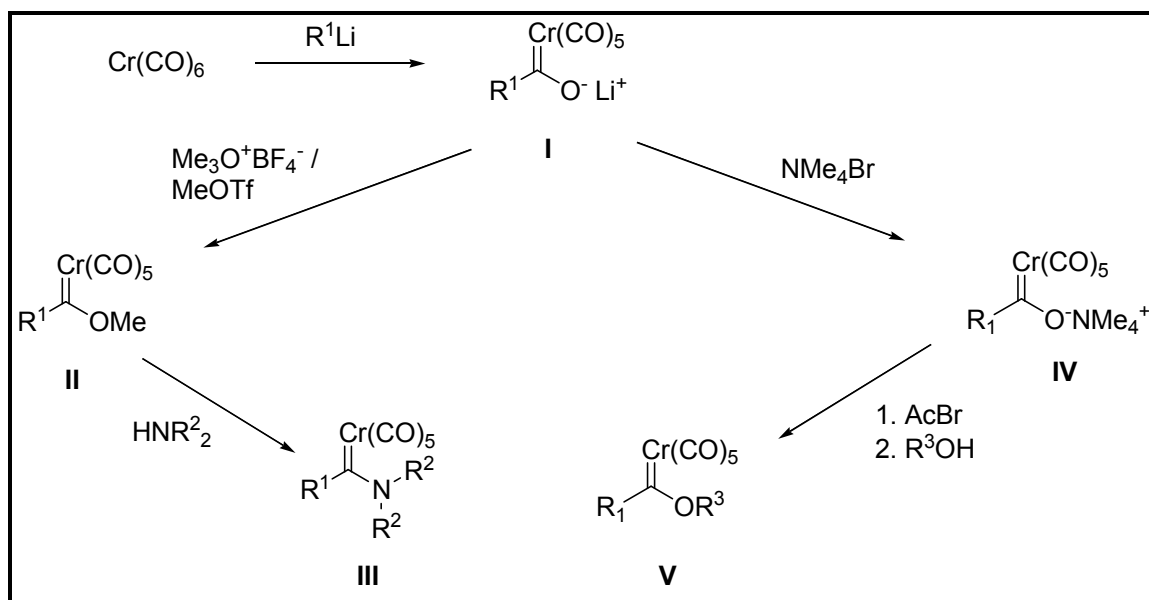


Abbildung 3: *Fischer*-Route zur Synthese von Chromcarbenkomplexen

Bei der klassischen *Fischer*-Route²⁹ (**Abbildung 3**) wird üblicherweise ein Lithiumorganyl über einen nukleophilen Angriff an einen Carbonylliganden einer Metallhexacarbonylverbindung addiert. Das entstehende Acylmetallat **I** wird mit einem Elektrophil zum Alkoxycarbene **II** umgesetzt. Geeignete und gängige

²⁶ G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44.

²⁷ F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.

²⁸ a) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740;

b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748;

c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760.

²⁹ a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445; b) R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 900.

Alkylierungsmittel sind hierbei Trifluormethansulfonsäurealkylester oder Meerweinsalze³⁰ (Trimethyloxoniumtetrafluoroborate bzw. Triethyloxoniumtetrafluoroborate). Durch Aminolyse³¹ lassen sich diese Alkoxy-carbenkomplexe in Aminocarbenkomplexe **III** überführen. Durch eine Variante der *Fischer*-Route ist man in der Lage, die Alkoxyreste des Carbenkomplexes zu variieren³². Dabei überführt man das intermediär entstehende Acylmetallat mit Tetramethylammoniumbromid in das Tetramethylammoniumsalz **IV**. Dieses wird mit Acetylbromid zu einem hochreaktiven Acetoxykomplex umgesetzt, welcher mit Alkoholen unter milden Bedingungen zum entsprechenden Alkoxy-carben **V** umgesetzt wird. Durch Verwendung von chiralen Alkoholen sind auf diese Weise auch optisch aktive *Fischer*-Carbenkomplexe zugänglich³³.

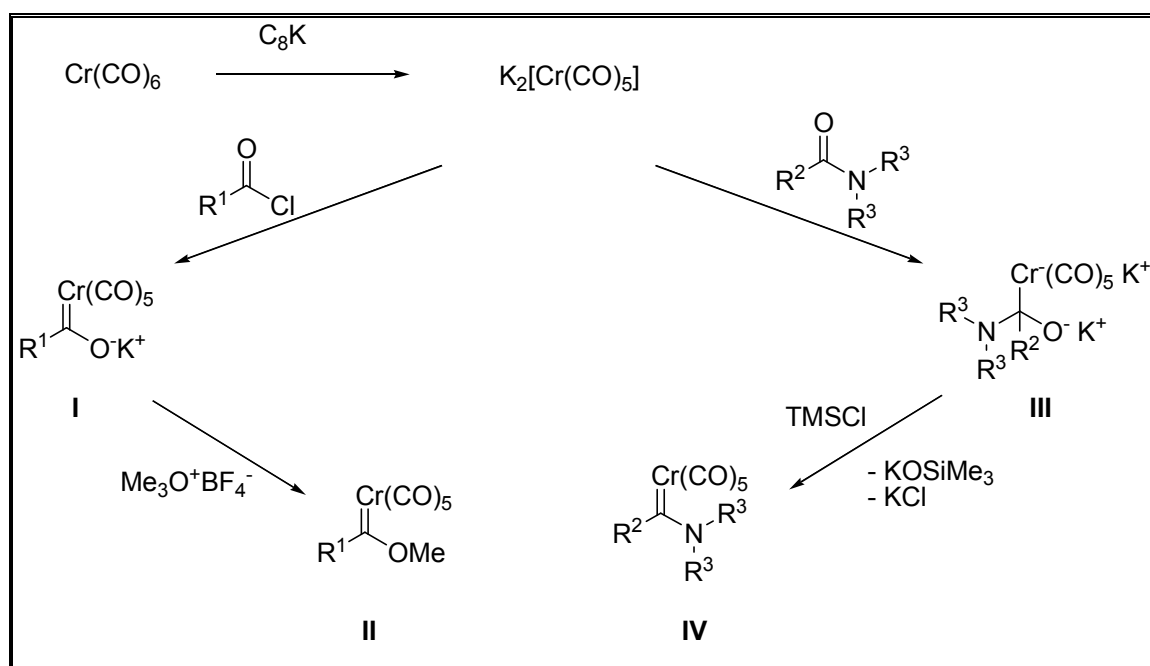


Abbildung 4: *Semmelhack-Hegedus*-Route zur Synthese von Chromcarbenkomplexen

Eine weitere effektive Möglichkeit zur Darstellung von *Fischer*-Carbenkomplexen bildet die von *M. F. Semmelhack* und *L. S. Hegedus* entwickelte Route³⁴(Abbildung 4). Hierbei kann die Verwendung von Lithiumorganylen nach Bedarf umgangen bzw. vermieden werden.

³⁰ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, *J. Prakt. Chem.* **1937**, 147, 257.

³¹ U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7141.

³² E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2947.

³³ J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1451.

³⁴ a) *M. F. Semmelhack*, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839; b) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, 9, 702; c) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, 9, 2814.

Zunächst wird Hexacarbonylchrom mit Hilfe von Kalium-Graphit C_8K zum Dikaliumpentacarbonylchromat(-II) reduziert, welches anschließend durch Reaktion mit einem Säurechlorid in das Acylmetallat **I** überführt wird. Entsprechend der *Fischer*-Route kann dieses dann zum Alkoxy-carbenkomplex **II** alkyliert werden. Durch die Verwendung von Säureamiden werden Aminocarbene **IV** erhalten. Hierbei wird das intermediär entstehende Addukt **III** mit Trimethylsilylchlorid deoxygeniert.

2.1.1.2 Eigenschaften und Synthesepotential von *Fischer*-Carbenkomplexen

Fischer-Carbenkomplexe besitzen aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften ein ebenso reichhaltiges Synthesepotential³⁵ (**Abbildung 5**).

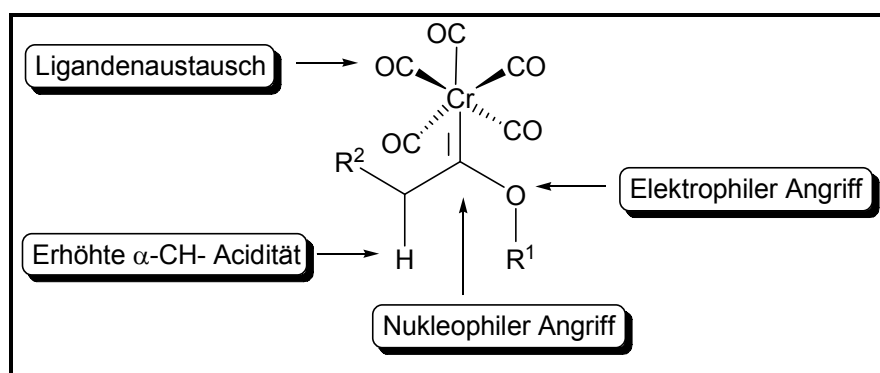


Abbildung 5: Reaktionsverhalten von *Fischer*-Carbenkomplexen

Durch thermisch oder photochemisch induzierten Ligandenaustausch der Carbonylliganden gegen beispielsweise Phosphanliganden erreicht man eine Veränderung der Reaktivität über ein Feintuning der elektronenziehenden Eigenschaften des Metallcarbonylfragments.

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation bietet ein elektrophiler Angriff auf das dem Carbenkohlenstoff benachbarte Sauerstoffatom, was beispielsweise der erste Schritt bei der Synthese von Carbinkomplexen ist³⁶.

³⁵ Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; b) M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591; c) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; d) J. Barluenga, J. Santamaria, M. Tomas, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259; J. Barluenga, M. A. Fernandez-Rodriguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539, e) K. H. Dötz, J. Stendel jr., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 227.

³⁶ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618.

Durch die elektronenziehende Wirkung des Pentacarbonylchromframents besitzt der Carbenkohlenstoff einen stark elektrophilen Charakter, was sich in einer starken Tieffeldverschiebung von bis zu 400 ppm des entsprechenden Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum bemerkbar macht. Dadurch ist ein nukleophiler Angriff, wie z. B. bei der Aminolyse oder durch Thiolate³⁷, auf das Carbenzentrum möglich. Eine nukleophile Substitution mit Aryllithiumreagenzien bietet einen Zugang zu Diarylcarbenkomplexen³⁸.

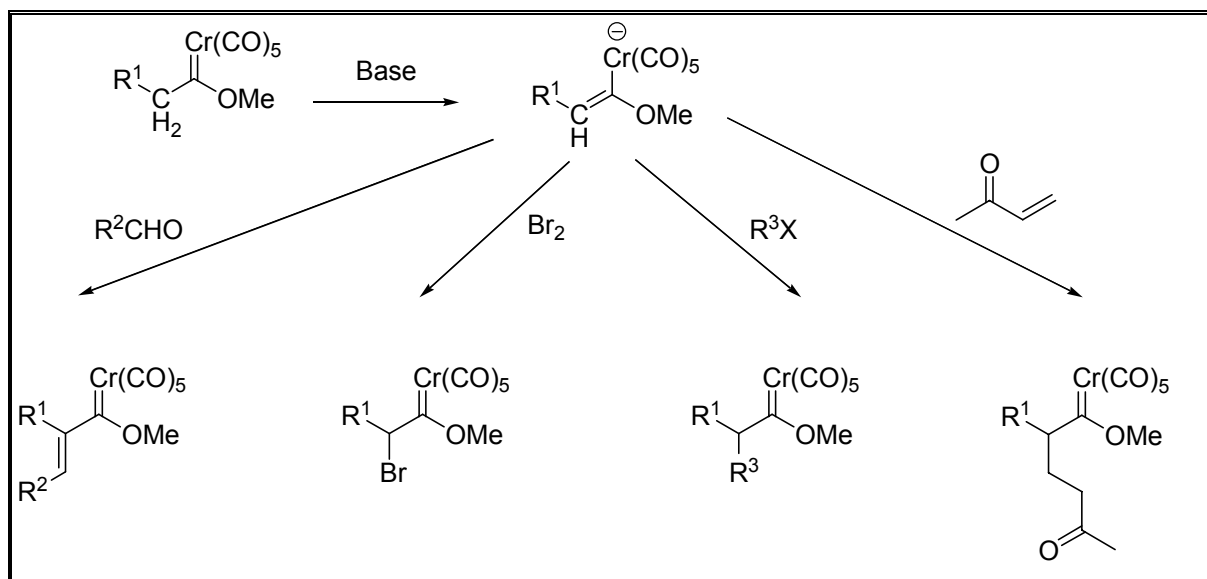


Abbildung 6: Reaktionen am α -CH-aciden Alkylsubstituenten von *Fischer*-Carbenkomplexen

Die starke Elektrophilie bewirkt wie bei Carbonylverbindungen ebenfalls eine erhöhte CH-Acidität in der α -Position, was eine Deprotonierung durch starke Basen mitsamt Folgereaktionen wie Aldolreaktionen³⁹, *Michael*-Additionen⁴⁰, α -Alkylierungs-⁴¹ sowie Bromierungsreaktionen⁴² ermöglicht (**Abbildung 6**).

³⁷ E. O. Fischer, E. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 150; C. F. Bernasconi, M. Perez-Lorenzo, S. J. Codding, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9456.

³⁸ a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 35, 5833; b) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 656.

³⁹ a) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537; b) W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 503; c) W. D. Wulff, Y. C. Xu, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3263.

⁴⁰ a) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345; b) W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4602.

⁴¹ a) W. D. Wulff, B. A. Anderson, L. D. Isaacs, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4061; b) S. R. Amin, S. S. Sawant, V. G. Puranik, A. Sarkar, *Organometallics* **1995**, 14, 3617.

⁴² C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3059.

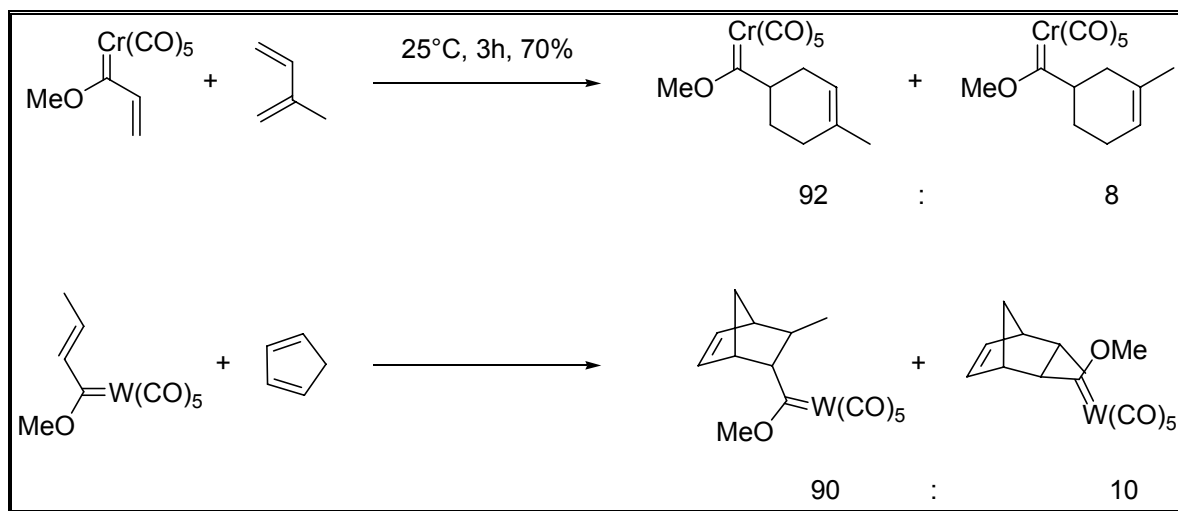


Abbildung 7: *Diels-Alder*-Reaktionen von α,β -ungesättigten Chrom- bzw. Wolfram-Carbenkomplexen

Die unter anderem aus einer Aldolkondensation entstehenden α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexe sind, ebenso wie die isolobalanaloge α,β -ungesättigte Ester, ausgezeichnete Dienophile und sind daher für Umsetzungen in *Diels-Alder*-Reaktionen (**Abbildung 7**) geeignet⁴³. Weiterhin wurden α,β -ungesättigte *Fischer*-Carbenkomplexe auch in [3+2]-Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen⁴⁴, in [2+2]-Cycloadditionen mit Alkenen⁴⁵, in [5+2]-Cycloadditionen⁴⁶ sowie in intramolekularen *Pauson-Khand*-Reaktionen⁴⁷ eingesetzt.

Neben den bereits erwähnten ligandenzentrierten Reaktionen gibt es auch eine Reihe metallzentrierter Reaktionen der *Fischer*-Carbenkomplexe, bei denen das Zentralatom unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist.

⁴³ a) W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726; b) K. H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 836; c) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784; d) K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235; f) K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *Inorg. Chim. Act.* **1994**, *222*, 291.

⁴⁴ a) K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229; b) K. S. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2602; c) I. Fernandez, M. A. Sierra, F. P. Cossio, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6178.

⁴⁵ K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727.

⁴⁶ J. Barluenga, J. Alonso, F. J. Fananas, J. Borge, S. Garcia-Granda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5626.

⁴⁷ F. Kamps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Vinas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1540; b) K. H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C58.

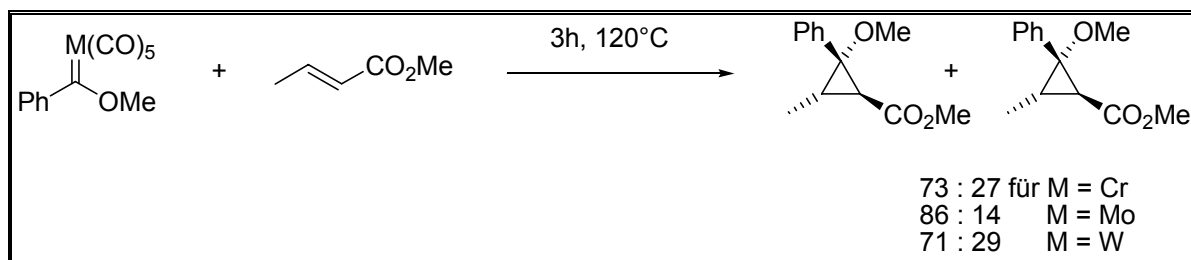


Abbildung 8: Cyclopropanierung eines unsymmetrischen Alkens mit *Fischer*-Carbenkomplexen der 6. Nebengruppe

Die Diastereomerenverteilung in Abhängigkeit vom Zentralmetall bei der [2+1]-Cycloaddition der Carbenkomplexe mit Alkenen zu Cyclopropanen⁴⁸ (**Abbildung 8**) verdeutlicht die Beteiligung des Metalls am produktbestimmenden Schritt.

Durch Carbocyclisierungsreaktionen mit Beteiligung von *Fischer*-Carbenkomplexen ist die Synthese von sieben-⁴⁹ bzw. achtgliedrigen⁵⁰ Ringen gelungen. Ebenso interessant ist der Transfer der aus *Fischer*-Carbenkomplexen generierten Carbenliganden auf andere Übergangsmetalle⁵¹. So wurde von Transmetallierungen auf Nickel-⁵², Rhodium-⁵³, Palladium-⁵⁴, Kupfer-⁵⁵ und Gold⁵⁶ berichtet.

⁴⁸ a) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273; b) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; c) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; c) E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966.

⁴⁹ J. Barluenga, J. Alonso, F. J. Fananas, J. Borge, S. Garcia-Granda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5626.

⁵⁰ J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4514.

⁵¹ a) E. O. Fischer, H. J. Beck, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 44; b) E. O. Fischer, H. J. Beck, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3101.

⁵² a) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. Lopez, M. Thomas, S. Garcia-Grande, C. J. Alvarez-Rua, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116; b) J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gomez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 5021.

⁵³ a) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545; b) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3209; c) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, *20*, 3574; d) J. Barluenga, R. Vicente, L. A. Lopez, E. Rubio, M. Thomas, C. J. Alvarez-Rua, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 470.

⁵⁴ a) H. Sakurai, K. Tanabe, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1999**, 309; b) H. Sakurai, K. Tanabe, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **2000**, 168; c) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gomez-Gallego, M. R. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851; d) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gomez-Gallego, M. R. Torres, *Chem. Comm.* **2002**, 1842.

⁵⁵ J. Barluenga, L. A. Lopez, O. Löber, M. Thomas, S. Garcia-Granda, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495.

⁵⁶ M. Fananas-Mastral, F. Aznar, *Organometallics* **2009**, *28*, 666.

Eine weitere, sehr vielfältige Anwendung für α,β -ungesättigte *Fischer*-Carbenkomplexe in der Synthese bietet die [3+2+1]-Benzanellierung, welche zu hochsubstituierten, hydrochinoiden, aromatischen Systemen führt⁵⁷ (**Abbildung 9**).

2.2 Chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung

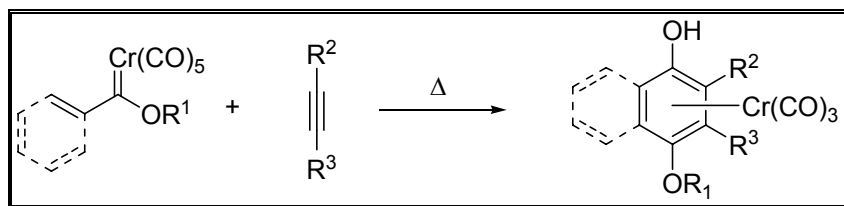


Abbildung 9: [3+2+1]-Benzanellierung

Die [3+2+1]-Benzanellierung von α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen mit Alkinen wurde erstmals 1975 von Dötz beschrieben⁵⁸ (**Abbildung 10**).

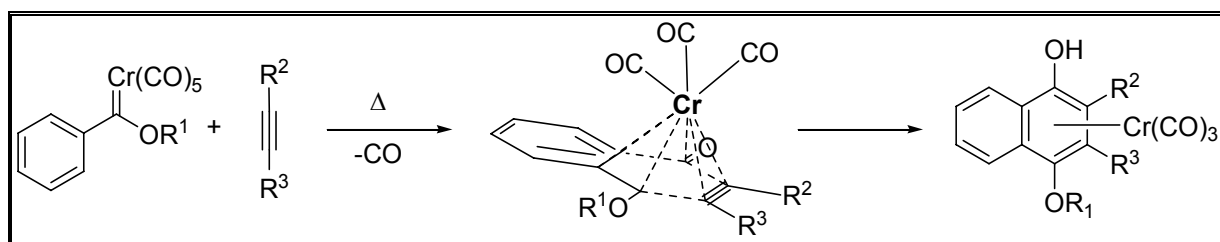


Abbildung 10: Dirigierende Rolle des Chromtemplats

Die Benzanellierung entspricht formal einer [3+2+1]-Cycloaddition. Bei der Reaktion werden drei Kohlenstoffatome des α,β -ungesättigten Carbenliganden, zwei Kohlenstoffatome des Alkins und der Kohlenstoff eines Carbonylliganden zu einem neuen aromatischen Ring zusammengefügt. Dabei übernimmt das Chromzentrum die Rolle eines Templats, da die Reaktionspartner ständig an der Ligandensphäre des Metalls gebunden sind und so in die zur Bindungsknüpfung benötigte Position gebracht werden. Für die Benzanellierung ist Chrom das Metall der Wahl. Ersetzt man das Chrom durch seine höheren Homologen Molybdän oder Wolfram, so werden aufgrund der weniger ausgeprägten Fähigkeit zur

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**; K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 63; d) K. H. Dötz, J. Stendel jr., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3227.

⁵⁸ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672.

CO-Insertion bevorzugt Cyclopentanellierungsprodukte⁵⁹ gebildet, in einigen Fällen wurde sogar die Bildung von Furanen oder Cyclobutenonen beobachtet. Weitere Beispiele zeigen, dass auch andere Metalle wie Mangan⁶⁰, Ruthenium⁶¹ und Eisen⁶² die Rolle des Templats bei der Benzanellierung übernehmen können.

2.2.1 Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung

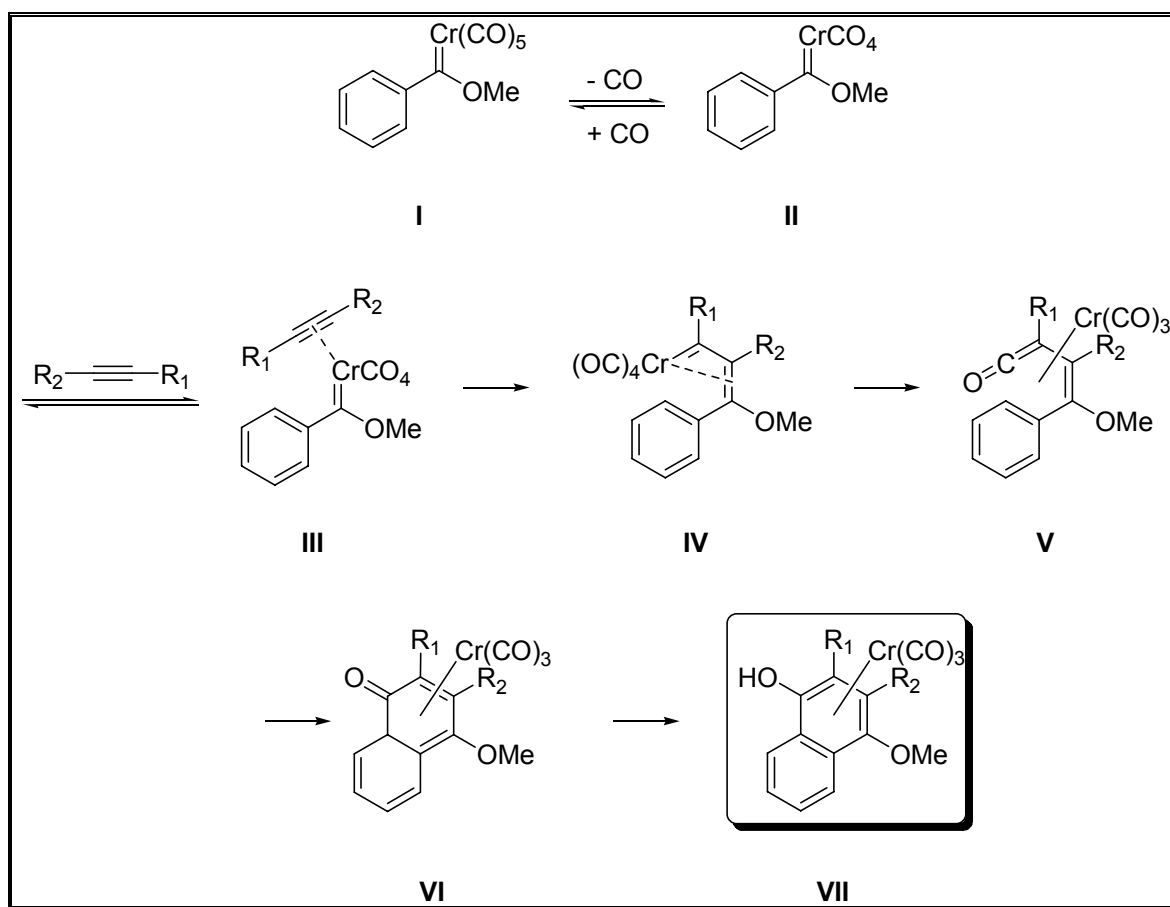


Abbildung 11: Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung

Der allgemein anerkannte und durch DFT-Studien gestützte Mechanismus⁶³ ist in **Abbildung 11** dargestellt. Der erste und gleichzeitig geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die thermisch induzierte, reversible Abspaltung eines Carbonylliganden des

⁵⁹ a) K. H. Dötz, H. Larbig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, C38; b) N. Hoa Tran Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 303.

⁶⁰ a) B. L. Balzer, M. Cazanoue, M. Sabat, M. G. Finn, *Organometallics* **1992**, 11, 1759;

b) B. L. Balzer, M. Cazanoue, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8735.

⁶¹ K. E. Stockman, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8733.

⁶² Atiq-ur-Rehman, W. F. K. Schnatter, N. Manolache, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9848.

⁶³ M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10551.

Pentacarbonylcarbenkomplexes **I**, was zur Bildung des koordinativ ungesättigten Tetracarbonylcarbenkomplexes **II** führt. Unterstrichen wird dieser Teilschritt durch kinetische Studien⁶⁴ und durch die Isolierung eines strukturanalogen Tetracarbonyl-(η^3 -Vinyl)-Carbenkomplexes⁶⁵. Grundsätzlich kann die Decarbonylierung auch durch UV-Licht⁶⁶, Ultraschall⁶⁷ oder Mikrowellen⁶⁸ angeregt werden. Im nächsten Schritt führt die reversible Anlagerung eines Alkins zur Ausbildung des η^2 -Alkin- π -Komplexes **III**, zu dem ebenfalls ein Struktur analogon existiert, bei dem die η^2 -koordinierte Alkinfunktion sich in einem an den Carbenliganden gebundenen Substituenten befindet; die Koordination erfolgt also intramolekular und es entsteht ein Chelatkomplex⁶⁹. Durch die anschließende Insertion des Alkins in die Chrom-Kohlenstoff-Bindung entsteht der η^3 -Vinylcarbenkomplex **IV**⁷⁰, der sich durch Insertion eines Carbonylliganden zum Tricarbonylchrom-Vinylketenkomplex **V** umlagert, dessen Existenz durch die Synthese strukturanaloger Enaminoketenkomplexe⁷¹ bzw. Silylketenkomplexe⁷² untermauert wird. Es folgt die Cyclisierung zum η^4 -Cyclohexadienon-Komplex **VI**, welcher in Form eines Molybdän-Komplexes isoliert werden konnte⁷³, und abschließend dessen Tautomerisierung zum η^6 -Tricarbonyl(hydrochinon)-Komplex **VII**.

2.2.2 Regioselektivität der [3+2+1]-Benzanellierung

Neben der hohen Chemoselektivität der Benzanellierung spielt die Regioselektivität der Reaktion mit unsymmetrisch substituierten Alkinen eine wichtige Rolle für das

⁶⁴ H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1355.

⁶⁵ a) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, S. Garcia-Granda, E. Perez-Carreno, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191; J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutierrez, A. Martin, S. Garcia-Granda, M. A. Llorca-Baragano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.

⁶⁶ Y. H. Choi, K. S. Rhee, K. S. Kim, G. C. Shin, S. C. Shin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1871.

⁶⁷ J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5565.

⁶⁸ E. J. Hutchinson, W. J. Kerr, E. J. Magennis, *Chem. Commun.* **2002**, 2262.

⁶⁹ K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1257.

⁷⁰ a) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; b) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769.

⁷¹ B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8615.

⁷² K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449.

⁷³ W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, *13*, 102.

Synthesepotential. Die Regioselektivität wird wesentlich durch den sterischen Anspruch der Substituenten des Alkins bestimmt⁷⁴, wobei der sterisch anspruchsvollere Substituent bevorzugt in *ortho*-Stellung zur Hydroxyfunktion eingebaut wird. Terminale Alkine werden demnach mit einer sehr hohen Regioselektivität in den Sechsering eingebaut. Die Regioselektivität lässt sich durch die Verwendung von metallierten Alkinen wie etwa Stannyl-⁷⁵, Bor-⁷⁶ oder Silylalkinen⁷⁷ jedoch umkehren. Der Grund dafür liegt in einer stabilisierenden Wechselwirkung bei der Alkininsertion zwischen Metallsubstituenten des Alkins und einem Carbonylliganden, weswegen der Metallsubstituent letztlich eine Position in *ortho*-Stellung zur Hydroxyfunktion einnimmt. Ebenso lässt sich die Regioselektivität durch eine intramolekulare Reaktionsführung invertieren⁷⁸, bei der wegen sterischen Gegebenheiten nur eine Möglichkeit zur Anellierung besteht.

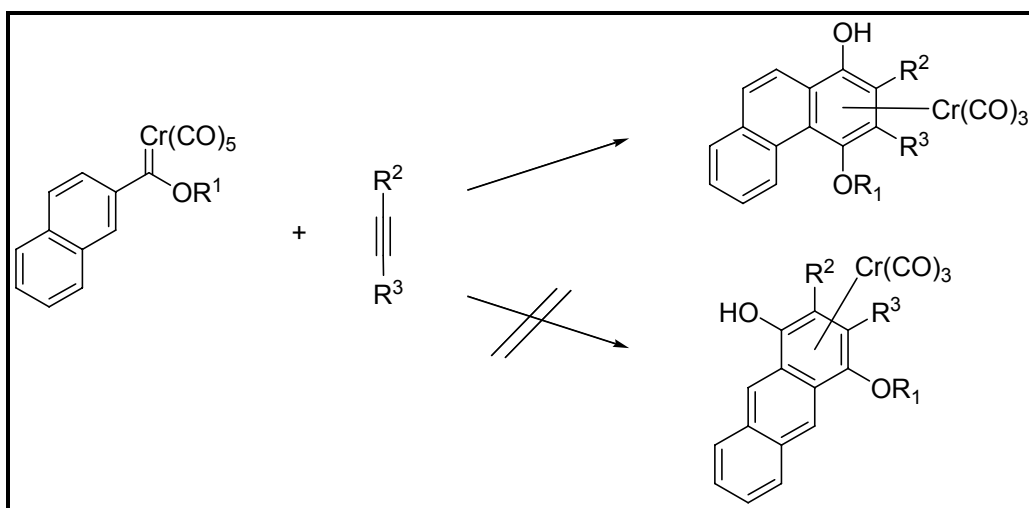


Abbildung 12: Angulare vs. Lineare Benzanellierung

Wenn die Benzanellierung an einem polyzyklischen Aromaten wie etwa Naphthalen durchgeführt wird, dann bestehen die beiden Möglichkeiten der angularen und linearen Erweiterung zu einem hydrochinoiden Phenanthren bzw. Anthracen (**Abbildung 12**). In der

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 S. Chamberlin, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3113.

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 M. F. Gross, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10921.

Regel verläuft die Reaktion streng regioselektiv zu Gunsten des angularen Produkts⁷⁹, es wurden allerdings auch lineare Benzanellierungen für Dibenzofuranyl- und Dibenzothiophenyl-Carbenkomplexe beobachtet⁸⁰.

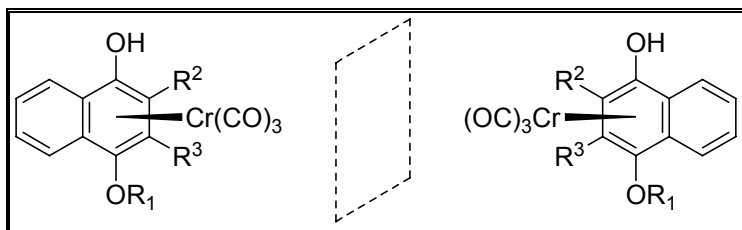


Abbildung 13: Planare Chiralität

Die Produkte der Benzanellierung, die Tricarbonyl-Chrom-Komplexe, weisen ein unsymmetrisches Substitutionsmuster des Arenliganden auf und besitzen daher eine chirale Ebene (**Abbildung 13**). Bei Ausgangsprodukten, die keine chirale Information enthalten, findet Racematbildung statt. Geht man jedoch von chiralen Carbenkomplexen⁸¹ oder Alkinen⁸² aus, so führt die Benzanellierung zur Bildung eines Diastereomerenmischs mit Diastereomerenüberschüssen von mehr als 90%.

2.2.3 Synthetische Bedeutung der [3+2+1]-Benzanellierung

Mit Hilfe der Benzanellierung lassen sich unter milden Bedingungen hochsubstituierte benzoide Aromatensysteme herstellen. Dabei stehen eine Vielfalt an unterschiedlich substituierten Alkinen und *Fischer*-Carbenkomplexen zur Verfügung. Hinzu kommt, dass die Benzanellierung auch auf Carbenkomplexe mit heteroaromatischen Substituenten anwendbar ist. So wurde die Benzanellierung an Systemen mit Furan⁸³, Thiophen⁸⁴, Pyrrol⁸⁵, und Pyrazolgerüsten⁸⁶ durchgeführt.

⁷⁹ K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2517.

⁸⁰ K. H. Dötz, H. C. Jahr, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185.

⁸¹ K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.

⁸² R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449.

⁸³ a) K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2517; b) J. S. Callum, F. A. Kung, S. R. Gilbertson, W. D. Wulff, *Organometallics*, **1988**, *7*, 2346.

⁸⁴ 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.

⁸⁵ a) A. Yamashita, T. A. Scahill, C. G. Chichester, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1159; b) W. D. Wulff, W. E. Bauta, S. F. Pavkovic, E. J. Zaluzec, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3249.

Insgesamt bietet die Benzanellierung die Möglichkeit zum Aufbau komplexer, polyzyklischer Aromaten wie Helicenen⁸⁷, Cyclophanen⁸⁸, Biarylen⁸⁹ und Calixarenen.⁹⁰ Einen ebenso wertvollen Beitrag leistet die Benzanellierung als Schlüsselschritt in zahlreichen Naturstoffsynthesen. Beispiele dafür sind die Synthese von Vitaminen der E-⁹¹ und K-Reihe⁹² sowie der Antibiotika Curcuchinon⁹³ (**Abbildung 14**), Daunomycin⁹⁴, Fredericamycin⁹⁵, Nanaomycin A und Desoxyfrenolicin⁹⁶.

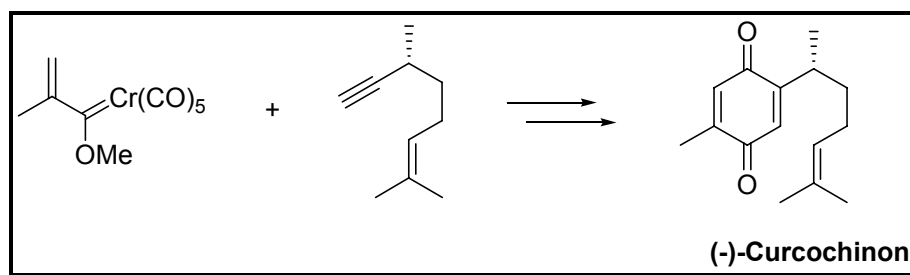


Abbildung 14: [3+2+1]-Benzanellierung in der Synthese von Curcuchinon

2.3 Tricarbonylchrom-Arenkomplexe

Bei der Benzanellierung entstehen Tricarbonylchrom-Arenkomplexe als primäre Produkte. Daneben bieten noch weitere Synthesewege durch Umsetzung des betreffenden Aromaten mit einer Tricarbonylchrom-Quelle einen Zugang für diese Verbindungen. Die erste Synthese gelang *E. O. Fischer* und *K. Öfele*, als sie Dibenzolchrom und Hexacarbonylchrom in Benzol

⁸⁶ W. D. Wulff, K. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229.

⁸⁷ J. F. Schneider, M. Nieger, K. Nättinen, B. Lewall, E. Niecke, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1541.

⁸⁸ a) H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* 10573; b) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 223.

⁸⁹ J. Bao, W. D. Wulff, M. J. Fumo, E. B. Grant, D. P. Heller, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2166.

⁹⁰ W. D. Wulff, V. Gopalsamuthiram, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13936.

⁹¹ K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750.

⁹² a) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C4; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278.

⁹³ A. Minatti, K. H. Dötz, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3745.

⁹⁴ 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.

⁹⁵ D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.

⁹⁶ a) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. D. Wulff, E. J. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. D. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5803.

zum Tricarbonyl(benzol)chrom(0) umsetzen⁹⁷. Eine weniger aufwendige Synthesemöglichkeit von derartigen Halbsandwichkomplexen bieten die photochemische⁹⁸ oder thermische⁹⁹ Decarbonylierung von Hexacarbonylchrom in Anwesenheit des aromatischen Liganden. Als Tricarbonylchromquellen, die eine Komplexbildung unter vergleichsweise milden Bedingungen erlauben, haben sich Verbindungen bewährt, bei denen im Hexacarbonylchrom drei Carbonylliganden gegen schwächer gebundene Liganden wie Acetonitril¹⁰⁰, Ammoniak¹⁰¹ oder Pyridin¹⁰² ausgetauscht wurden. Ebenfalls als Transferreagenz bewährt hat sich das als *Kündigs* Reagenz bekannte Tricarbonylnaphthalenchrom¹⁰³. Wenn an dem zu komplexierenden Substrat mehrere Bindungsmöglichkeiten, wie beispielsweise bei polyzyklischen Aromaten, gegeben sind, so wird durch die oben genannten Transferreagentien das thermodynamisch stabilere Regioisomer bevorzugt gebildet. In der Regel wird das Tricarbonylchromfragment an den am wenigsten substituierten Ring gebunden. Durch die Benzanellierung ist aufgrund der templatgesteuerten Reaktionsführung ein Zugang zu den thermodynamisch weniger bevorzugten, und somit kinetisch stabilen, Regioisomeren gegeben. Diese Komplexe, bei denen das Tricarbonylchromfragment an den hochsubstituierten Ring gebunden ist, sind aufgrund ihrer thermodynamischen Labilität besonders gut für eine haptotrope Umlagerung geeignet.

⁹⁷ E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532.

⁹⁸ K. Deckelmann, H. Werner, *Helv. Chim. Acta.* **1970**, *53*, 139.

⁹⁹ a) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763; b) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 136.

¹⁰⁰ D. B. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433.

¹⁰¹ a) M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 185, b) J. Verbel, R. Mercier, J. Belleney, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 197.

¹⁰² K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1732.

¹⁰³ a) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernadelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183; b) E. P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1173.

2.3.1 Eigenschaften und Synthesepotential von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen

Durch die Tricarbonylchrom-Komplexierung werden die Eigenschaften des aromatischen Ringes wesentlich beeinflusst. Zusammen mit der Tatsache, dass Tricarbonylchrom-Arenkomplexe mit asymmetrisch substituierten Liganden planare Chiralität aufweisen, erhält man so wertvolle Werkzeuge, die man sich in der (stereoselektiven) organischen Synthese zu Nutze machen kann¹⁰⁴.

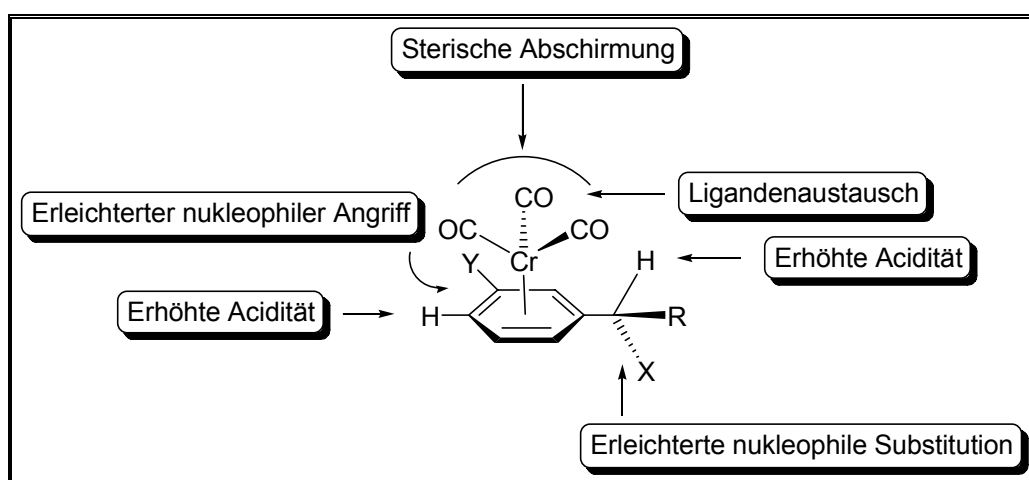


Abbildung 15: Reaktionsverhalten von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen

Die sterische Abschirmung einer Seite des Aromaten durch das Tricarbonylchrom-Fragment ermöglicht die Durchführung von stereodifferenzierenden Reaktionen.

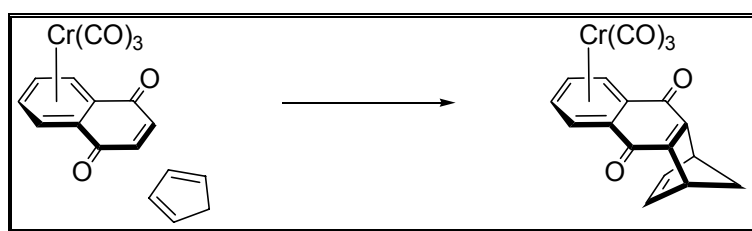


Abbildung 16: Sterischer Effekt des Tricarbonylchrom-Fragments bei einer *Diels-Alder*-Reaktion

¹⁰⁴ Übersichten: a) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, **1995**, 12, 979; b) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, **1995**, 12, 1017; c) M. Uemura in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds* (Ed.: P. Zanello), Elsevier, Amsterdam, **1994**, 5, 507; d) H. G. Schmalz, F. Dehmel, *Transition Metals for Organic Synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 1, 602; e) E. P. Kündig, *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis in Topics in Organometallic Chemistry* (Ed.: E. P. Kündig), Springer, Heidelberg, **2004**, 7, 1.

Dieser Effekt konnte beispielsweise bei *endo*-selektiv verlaufenden Diels-Alder-Reaktionen von Tricarbonylchrom-Naphthochinon-Komplexen mit Dienen (**Abbildung 16**)¹⁰⁵ und bei der stereoselektiven Synthese von axial chiralen Biarylen¹⁰⁶ deutlich beobachtet werden.

Der elektronenziehende Charakter der Organometall-Einheit bewirkt eine Umpolung der Reaktivität des Aromaten und ermöglicht einen nucleophilen Angriff¹⁰⁷, was bei freien Aromaten in der Regel nicht erreicht werden kann.

Der starke Elektronenzug äußert sich ebenfalls in einer erhöhten Acidität der aromatischen und benzyliischen Wasserstoffatome¹⁰⁸, wodurch eine Deprotonierung unter milden Bedingungen ermöglicht wird. Der pK_S-Wert von freiem Benzen (pK_S = 41) sinkt durch die Koordination an ein Tricarbonylchromfragment um sieben Einheiten (pK_S = 34)¹⁰⁹. Phenole¹¹⁰ und Benzoësäuren¹¹¹ erfahren ebenfalls eine signifikante Herabsetzung ihrer pK_S-Werte.

Das Tricarbonylchromfragment ist ebenfalls in der Lage, positive und negative Ladungen an den benzyliischen Atomen zu stabilisieren. Dadurch sind zum Beispiel nukleophile Substitutionen an diesen Atomen erleichtert¹¹².

Ein Austausch der Carbonylliganden lässt sich durch photochemische Induktion in Anwesenheit geeigneter Donorliganden durchführen¹¹³. Aufgrund der unterschiedlichen Donorfähigkeiten der Liganden zeigen die Komplexe dadurch ein verändertes Reaktionsverhalten¹¹⁴. Auf diese Weise lässt sich ein Feintuning bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften vornehmen.

¹⁰⁵ D. Möhring, M. Nieger, B. Lewall, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2620.

¹⁰⁶ K. Kamikawa, S. Kinoshita, M. Furusyo, S. Takemoto, H. Matsuzaka, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3394.

¹⁰⁷ F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1269.

¹⁰⁸ H. G. Schmalz, J. Hollander, M. Arnold G. Dürner, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 6259.

¹⁰⁹ R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C60.

¹¹⁰ A. Wu, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1972**, 449.

¹¹¹ a) F. van Meurs, A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster, H. Van Bekkum, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 142, 299; b) J. D. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 4, 324.

¹¹² S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *Tetrahedron Asymmetry*, **1990**, 1, 33.

¹¹³ a) W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 2859; b) G. Jaouen, R. Dabard, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 377.

¹¹⁴ L. E. Overman, C. E. Owen, G. G. Zipp, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4040.

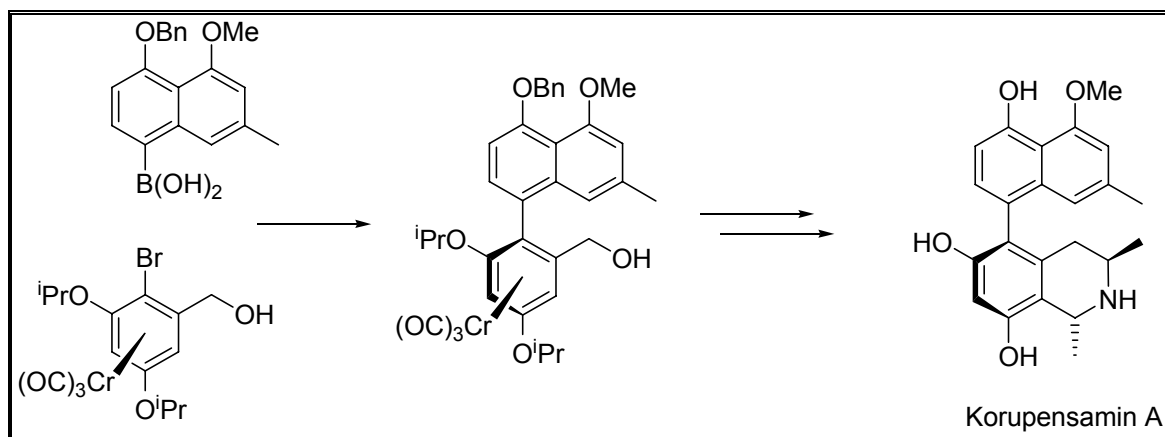


Abbildung 17: Einsatz von Tricarbonylchrom-Arenkomplexen in der Naturstoffsynthese

Planar-chirale Tricarbonylchrom-Arenkomplexe konnten erfolgreich in der Synthese von Naturstoffen wie den Alkaloiden Korupensamin A und B¹¹⁵ (Abbildung 17) sowie des Diterpens Helioporin D¹¹⁶ angewendet werden. Ebenso können sie als chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse verwendet werden¹¹⁷.

2.4 Haptotrope Metallumlagerung

Unter haptotroper Umlagerung¹¹⁸ versteht man die relative Änderung der Position von Ligand, welcher mehrere Koordinationsstellen besitzt, und Organometallfragment innerhalb eines Komplexes zueinander. Der Ligand ist dabei permanent an das Organometallfragment gebunden, es ändern sich nur dessen Bindungsverhältnisse bzw. Haptizität¹¹⁹.

¹¹⁵ T. Watanabe, M. Shakadou, M. Uemura, *Synlett* **2000**, 8, 1141.

¹¹⁶ H. G. Schmalz, T. Geller, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1537.

¹¹⁷ S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Comm.*, **2002**, 2465.

¹¹⁸ Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 587; *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 573; b) N. A. Ustynyuk, *Organomet. Chem. USSR* **1989**, 2, 20; *Metalloorg. Khim.* **1989**, 2, 43; *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 115236; c) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press: Oxford, UK, **1995**, Vol. 12, Kapitel 9, 979; d) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press: Oxford, UK, **1995**, Vol. 12, 469; e) M. J. Morris in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Pergamon Press: Oxford, UK, **1995**, Vol. 5, 501; f) K. H. Dötz, P. Tomuschat *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 187; g) Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 683; *Usp. Khim.* **2000**, 69, 744; *Chem. Abstr.* **2000**, 134, 178576; h) K. H. Dötz, J. Stendel jr. in *Modern Arene Chemistry*, Astruc, D. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, 250; i) A. Minatti, K. H. Dötz, *Top. Organomet. Chem.*, **2004**, 13, 123; j) K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 63; k) K. H. Dötz, J. Stendel jr., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3227.

¹¹⁹ a) F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6230; b) N. T. Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 110; c) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396.

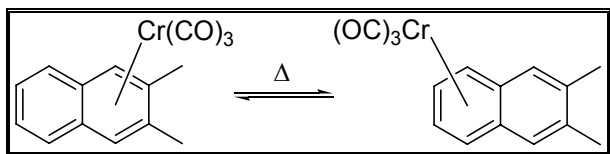


Abbildung 18: Gleichgewicht zwischen zwei Koordinationsisomeren

Erstmals wurde eine haptotrope Umlagerung bei Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen durch *Deubzer* beschrieben¹²⁰. Hierbei handelt es sich um die Wanderung eines Tricarbonylchrom-Fragments entlang des π -Systems von 2,3-Dimethylnaphthalen (**Abbildung 18**), wobei sich bei erhöhter Temperatur ein Gleichgewicht einstellt.

Durch ihre leichte Zugänglichkeit sind Tricarbonylchrom-Arenkomplexe die am besten untersuchten Systeme bezüglich der haptotropen Wanderung. Allerdings ist dieses Phänomen nicht nur auf Chrom-Aren-Komplexe beschränkt. Es gibt ebenso Beispiele für Umlagerungen in Komplexen mit Eisen¹²¹, Ruthenium¹²², Cobalt¹²³, Nickel¹²⁴, Mangan¹²⁵, Palladium¹²⁶, Rhodium¹²⁷ bzw. Iridium¹²⁸ als Zentralatom.

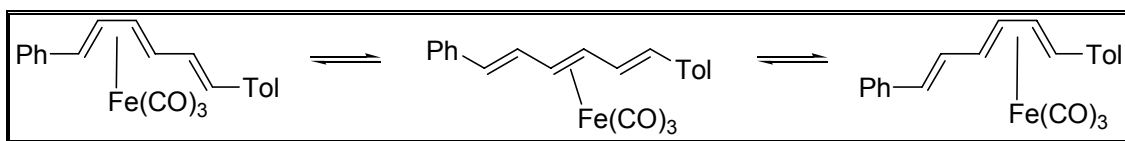


Abbildung 19: Metallumlagerung entlang eines linearen π -Systems

Bei den zur haptotropen Umlagerung befähigten Ligandensystemen besteht eine noch größere Vielfalt. Neben einigen Beispielen für Umlagerungen entlang linearen, nichtaromatischen π -Systemen¹²⁹ (**Abbildung 19**) wurden vor allem wegen ihrer leichten

¹²⁰ B. Deubzer, Dissertation, Technische Hochschule München, **1966**; B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 289.

¹²¹ 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.

¹²² 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.

¹²³ R. Benn, K. Cibura, P. Hofman, K. Jonas, A. Rufinska, *Organometallics* **1985**, *4*, 2214.

¹²⁴ A. Stanger, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2979.

¹²⁵ Y. A. Ustynyuk, O. I. Trifonova, Y. F. Oprunencko, V. I. Mstislavsky, I. P. Gloriov, N. A. Ustynyuk, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1707.

¹²⁶ N. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 325.

¹²⁷ J. S. Siegel, K. K. Baldrigde, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10644.

¹²⁸ R. H. Crabtree, C. P. Parnell, *Organometallics*, **1984**, *3*, 1727.

¹²⁹ 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; c) A. Hafner, W. von Philipsborn, A. Salzer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *24*, 126; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 136.

Zugänglichkeit die Umlagerungen von Chromkomplexen mit substituierten Naphtalenen untersucht¹³⁰.

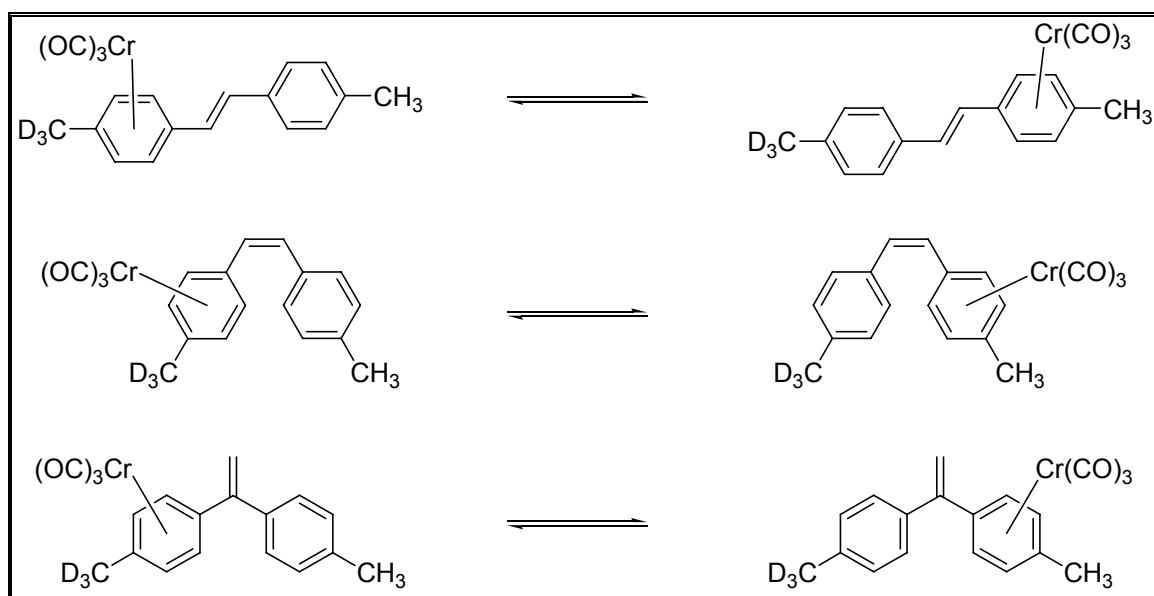


Abbildung 20: Metallumlagerungen in Tricarbonylchrom-Stilben-Komplexen

Es sind mittlerweile zahlreiche Beispiele von Metallwanderungen auf unterschiedlichen Arenplattformen wie Phenanthrene¹³¹, Triphenylene¹³², Benzonaphthofurane und -thiophene¹³³, Dibenzo[c,e]indene¹³⁴, Fluorene¹³⁵, Biphenylene¹³⁶ sowie Stilbene¹³⁷ (Abbildung 20) untersucht worden.

¹³⁰ 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.

¹³¹ K. H. Dötz, J. Stendel jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* **2005**, *24*, 3219.

¹³² J. Stendel jr., *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**.

¹³³ H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 185.

¹³⁴ J. Dubarle-Offner, R. Fröhlich, O. Kataeva, F. Rose-Munch, E. Rose, K. H. Dötz, *Organometallics* **2009**, *28*, 3004.

¹³⁵ A. Cecon, A. Gambaro, G. Agostini, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *217*, 79.

¹³⁶ A. Cecon, A. Gambaro, A. M. Romanin, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *239*, 345.

¹³⁷ T. G. Traylor, K. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6977.

2.4.1 Mechanismus der haptotropen Umlagerung

Grundsätzlich kann ein Koordinationswechsel sowohl nach einem intermolekularen als auch einem intramolekularen Mechanismus ablaufen. Die intermolekulare Variante der Umlagerung lässt sich nochmal in einen dissoziativen und einen bimolekularen Mechanismus unterteilen.

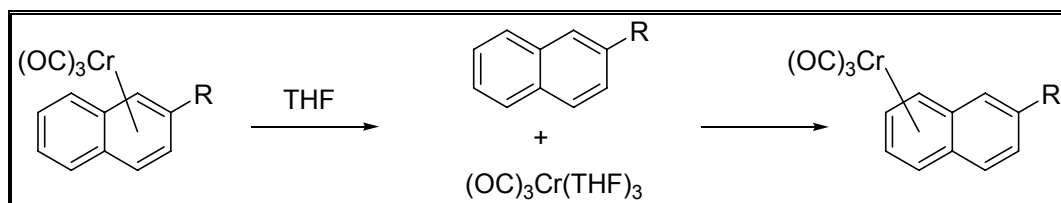


Abbildung 21: Dissoziativer Mechanismus der Metallumlagerung

Bei Verwendung von Lösungsmitteln oder Additiven mit σ - oder π -Donoreigenschaften wie THF, DMSO und Benzen wird ein dissoziativer Mechanismus begünstigt¹³⁸ (**Abbildung 21**). Das Metallfragment wird hier nach einer Dekomplexierung durch Koordination mit Donormolekülen stabilisiert und kann anschließend wieder einen Komplex mit einem freien Aromaten bilden.

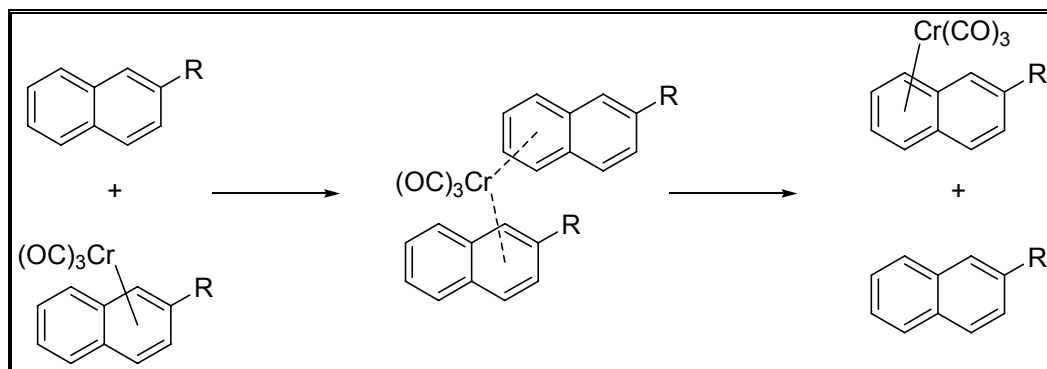


Abbildung 22: Bimolekularer Mechanismus der Metallumlagerung

Eine weitere Möglichkeit des intermolekularen Verlaufs der Umlagerung ist der bimolekulare Mechanismus (**Abbildung 22**). Hierbei wird das Metallfragment von einem durch teilweise Zersetzung gebildeten freien Aren durch Ligandenaustausch auf ein anderes übertragen. Dieser Mechanismus wird durch hohe Temperaturen begünstigt.

¹³⁸ S. D. Cunningham, K. Öfele, B. R. Willeford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3724.

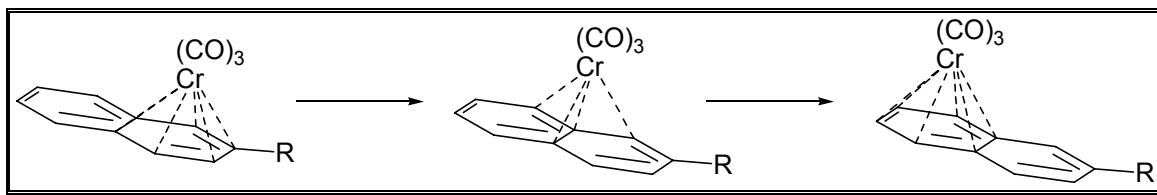


Abbildung 23: Mechanismus einer haptotropen Umlagerung

Beim intramolekularen Mechanismus, der Voraussetzung für eine haptotrope Metallwanderung ist, ist das Metallatom stets an das π -System des Liganden gebunden (**Abbildung 23**). Dieser Reaktionspfad wird durch Verwendung von nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie z.B. Hexafluorobenzol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen begünstigt.

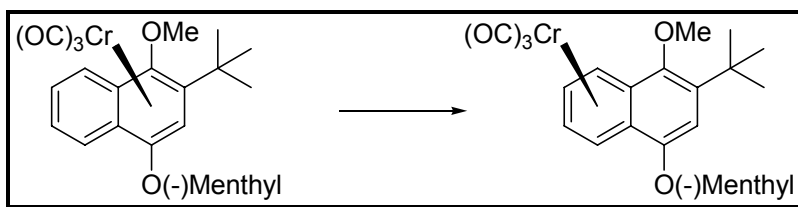


Abbildung 24: Intramolekulare Umlagerung eines diastereomerenreinen Tricarbonylchromkomplexes

Da die Umlagerung komplett entlang einer Seite der Arenplattform stattfindet, kann die Intramolekularität der Isomerisierung durch Untersuchungen an enantio-¹³⁹ oder diastereomerenreinen¹⁴⁰ Verbindungen (**Abbildung 24**) überprüft werden. Theoretische Untersuchungen, die sich auf EHMO¹⁴¹- und DFT¹⁴²-Berechnungen stützen, zeigen, dass der Verlauf der haptotropen Umlagerung nicht auf dem kürzesten denkbaren Weg über die gemeinsame Bindung zweier anellierter Ringe des Aren-Liganden erfolgt, sondern dass das Metallfragment über die π -Peripherie und einen η^4 -Trimethylenmethan-artigen Übergangszustand oberhalb eines Brückenkohlenstoffatoms wandert (**Abbildung 23**).

Die Untersuchungen der sterischen sowie elektronischen Einflüsse von Substituenten am Arengerüst sowie der Coligandensphäre führten zu der Entwicklung eines schaltbaren

¹³⁹ Y. F. Oprunenko, S. Malyugina, P. Nesterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 42.

¹⁴⁰ K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.

¹⁴¹ T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hofmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396.

¹⁴² Y. F. Oprunenko, N. G. Akhmedov, D. N. Laikov, S. G. Malyugina, V. I. Mstislavsky, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 136.

Naphthalen-Chrom-Komplexes, welcher auf einer reversiblen haptotropen Wanderung basiert¹⁴³.

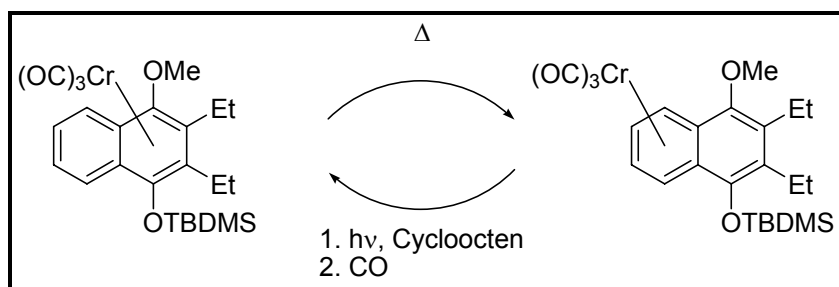


Abbildung 25: Molekularer Schalter auf Basis einer reversiblen haptotropen Umlagerung in einem Tricarbonylchrom-Naphthalenkomplex

Der durch Benzanellierung zugängliche, kinetisch stabile Komplex wird zunächst durch eine thermisch induzierte, haptotrope Wanderung in das thermodynamisch stabilere Regioisomer überführt. Durch photochemisch induzierten Verlust eines Carbonylliganden wird die Rückwanderung zum elektronenreichen, hydrochinoiden Ring ausgelöst. Währenddessen wird der koordinativ ungesättigte Komplex durch einen Cyclooctenliganden stabilisiert. Durch einen Austausch dieses Liganden gegen Kohlenmonoxid erhält man wieder die Ausgangsverbindung zurück (**Abbildung 25**).

¹⁴³ a) H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Comm.*, **2003**, 2866; b) K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem. Rec.*, **2004**, 4, 61.

3 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen haptotrope Metallwanderungen auf ausgedehnten π -Systemen untersucht werden. Dabei soll der Fokus einerseits auf aromatische π -Systeme gelegt werden, welche durch eine acyclisch konjugierte Einheit überbrückt sind, und andererseits ausgedehnte polyzyklische, kondensierte aromatische Systeme.

3.1 Aromatische Systeme mit acyclischer π -Brücke

Aus der Literatur ist bekannt, dass Metallwanderungen grundsätzlich nicht nur über polyzyklische, starre Aromatengerüste, sondern auch über konjugierte, offenkettige π -Systeme verlaufen können.

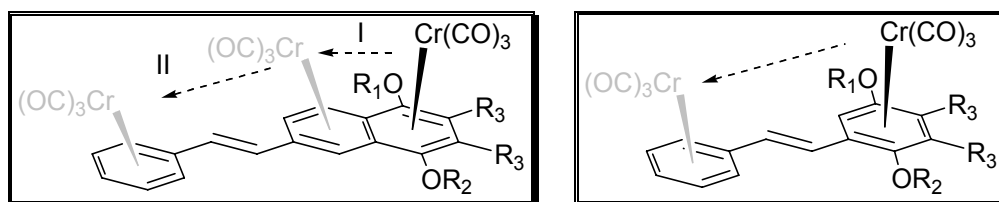


Abbildung 26: Mögliche haptotrope Metallwanderung entlang einer acyclisch konjugierten Brücke

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von geeigneten Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexen (**Abbildung 26**), die der Organometall-Einheit die Möglichkeit einer haptotropen Wanderung entlang eines konjugierten aromatischen π -Systems mit einer darin integrierten acyclischen Brücke bieten. Im Folgenden sollen die Umlagerungsprodukte sowie der zu Grunde liegende Mechanismus charakterisiert werden.

3.2 Polyzyklische kondensierte aromatische Systeme

Ebenso bekannt sind Metallwanderungen entlang polyzyklischer Arene wie z. B. Phenanthrene.

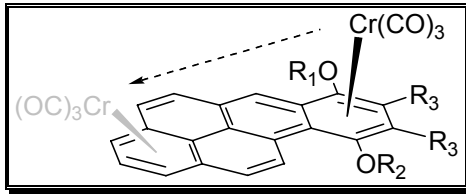


Abbildung 27: Mögliche haptotrope Metallwanderung entlang eines Benzopyrengerüsts

In der vorliegenden Arbeit sollen ausgehend von Pyren Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexe mit einem vergleichsweise großen π -System (**Abbildung 27**) synthetisiert werden, die die Möglichkeit zu einer haptotropen Umlagerung bieten. Ebenso sollen die Produkte der Umlagerung charakterisiert werden.

4 Spezieller Teil

4.1 Tricarbonylchromkomplexe mit Benzostilben-Grundgerüst

4.1.1 Einleitung

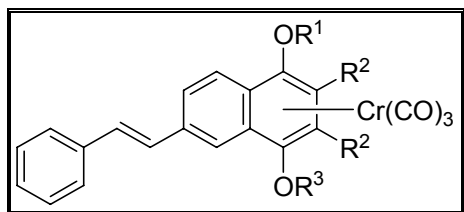
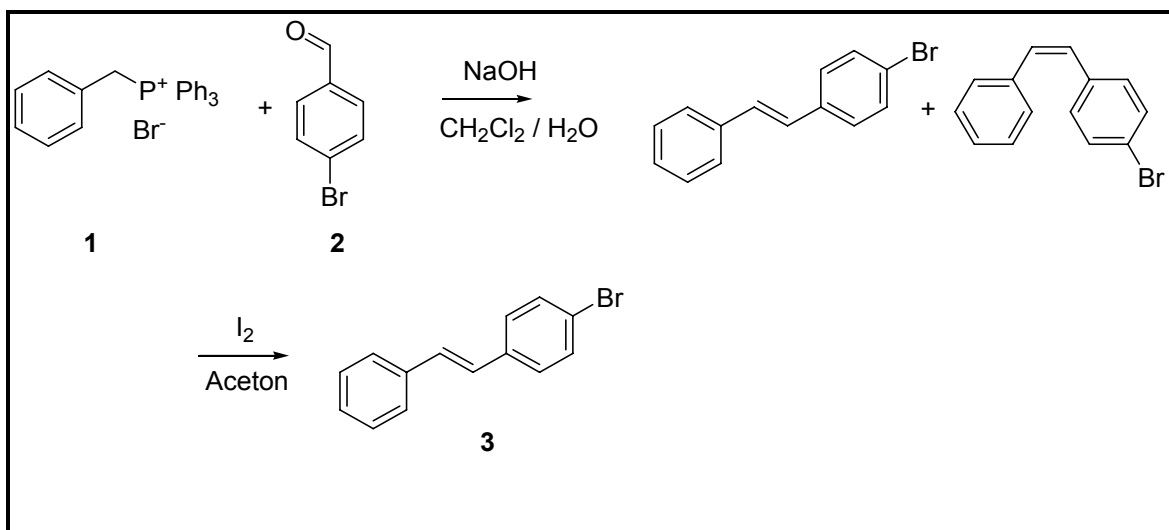


Abbildung 28: Tricarbonylchromkomplex mit Benzostilben-Grundgerüst

In der Literatur sind bereits kinetische Studien zu Umlagerungsreaktionen von Stilben-Tricarbonylchromkomplexen beschrieben¹⁴⁴. Die darin gewählten Bedingungen mit Temperaturen von 170°C im Lösungsmittel Toluol begünstigen jedoch sehr stark einen intermolekularen Reaktionsmechanismus. Die haptotrope Metallwanderung entlang eines acyclisch konjugierten Systems soll hier an einem Benzostilbenliganden verifiziert werden. Der erforderliche, thermodynamisch instabile Komplex lässt sich in wenigen Reaktionsschritten aus einem halogenierten Stilben durch Umwandlung in einen *Fischer*-Carbenkomplex und anschließender 3+2+1-Benzanellierung in den gewünschten, thermodynamisch instabilen Komplex synthetisieren.

¹⁴⁴ a) T. G. Traylor, K.J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *106*, 6977; b) T. G. Traylor, M. J. Goldberg, *Organometallics* **1987**, *6*, 2531.

4.1.2 Organische Vorstufen

Abbildung 29: Synthese des bromsubstituierten (*E*)-Stilbens (3)

Benzylbromid und Triphenylphosphan werden *via* nukleophiler Substitution in das Phosphoniumsalz (1) überführt, welches als Edukt für die *Wittig*-Reaktion zu (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethen (3) dient. Mit NaOH als Base in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Dichlormethan werden Benzyltriphenylphosphoniumbromid (1) und 4-Brombenzaldehyd (2) zum Stilben verknüpft¹⁴⁵. Man kommt hierbei ohne die üblicherweise eingesetzten lithiumorganischen Verbindungen oder Natriumhydrid als Base aus und muss nicht unter Inertbedingungen arbeiten, da das Hydroxid anion in der organischen Phase aufgrund der geringeren Solvatisierung eine effektivere Base ist als in Wasser. Da die Reaktion nicht stereoselektiv bezüglich der C=C-Bindung verläuft, wird das (*Z*)-Stilben mit Hilfe von Iod in das thermodynamisch stabilere (*E*)-Stilben (3) überführt.

¹⁴⁵ S. H. Leung, S. A. Angel, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 1492.

4.1.3 Synthese des Stilbenyl-Carbenkomplexes (4)

4.1.3.1 Präparative Ergebnisse

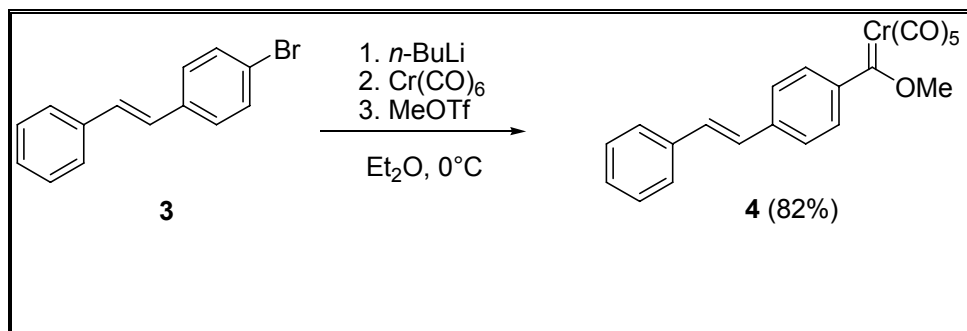


Abbildung 30: Synthese des Stilbenylkomplexes (4)

Zur Synthese der Pentacarbonylchrom-Komplexe entsprechend der *Fischer*-Route wird das bromsubstituierte *trans*-Stilben (**3**) durch Lithium-Halogen-Austausch mit *n*-Butyllithium in Diethylether in die entsprechende Aryllithium-Verbindung überführt, welche durch Addition an Hexacarbonylchrom zum Acylchromat reagiert. Durch Umsetzung mit Methyltrifluormethansulfonat erhält man den Carbenkomplex (**4**) in einer Ausbeute von 82%. Beim säulenchromatographischen Aufreinigen läuft eine gelbe Fraktion vorweg. Der Carbenkomplex bildet die zweite Fraktion und besitzt eine rotbraune Färbung. Die Herstellung des Carbenkomplexes bei tieferen Temperaturen bis zu -40°C führte zu einer Verschlechterung der Ausbeute.

4.1.3.2 Spektroskopische Untersuchung

- **NMR-Spektroskopie**

Im ¹H-NMR-Spektrum befinden sich die Signale der aromatischen Protonen im Bereich von 7.56 ppm bis 7.32 ppm. Die Dubletts der (*E*)-ständigen Doppelbindungswasserstoffatome bei 7.25 ppm und 7.13 ppm weisen eine für diese Geometrie charakteristische ³J-Kopplungskonstante von 16.52 Hz auf¹⁴⁶. Das Signal der Methoxygruppe befindet sich bei 4.82 ppm.

¹⁴⁶ H. Güsten, M. Salzwedel, *Tetrahedron* **1967**, 23, 173.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms stark tieffeldverschoben bei 345.14 ppm. Das Signal des zu diesem *trans*-ständigen CO-Liganden liegt bei 224.00 ppm, das der *cis*-ständigen CO-Liganden bei 216.39 ppm. Die symmetriebedingt zu erwartenden 10 Signale der aromatischen sowie der Doppelbindungs-Kohlenstoffatome liegen im Bereich von 151.98-125.32 ppm. Bei 67.18 ppm erscheint das Signal der Methoxygruppe.

- **IR-Spektroskopie**

Im IR-Spektrum beobachtet man im Bereich der Valenzschwingungen der CO-Liganden eine mittelstarke A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ und eine starke E-Bande bei $\bar{\nu} = 1954 \text{ cm}^{-1}$, die zwei Schultern bei $\bar{\nu} = 1962 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1941 \text{ cm}^{-1}$ besitzt.

- **Massenspektrometrie**

Der Molekülionpeak liegt bei $m/z = 414$ (5% Intensität), durch sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden aus dem Molekül entstehen die Peaks bei $m/z = 386$ (29), 358 (25), 330 (19), 302 (4) und 274 (17). Nach weiterem Verlust des Chroms und Wasserstoff erhält man den Basispeak bei $m/z = 219.9$. Durch Hochauflösung wird die Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{CrO}_6 - 4 \text{ CO}$ bestätigt.

- Röntgenstrukturanalyse

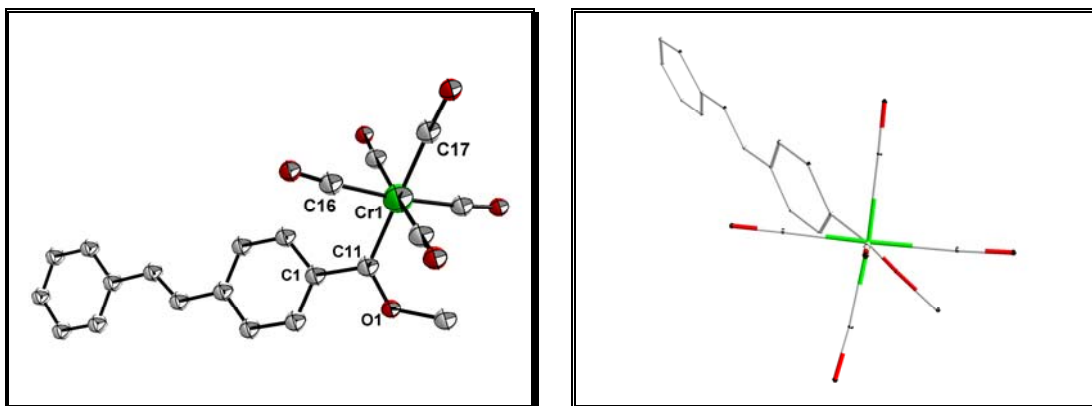


Abbildung 31: Molekülstruktur im Festkörper von (4). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: C(11)-Cr(1) = 2.083(7); {O(1)-C(11)-C(1)}-{C(16)-Cr(1)-C(17)} = 36°, Ebenenwinkel(Phenyl-Phenyl) = 4°, Ebenenwinkel {O(1)-C(11)-C(1)}-(Phenyl) = 27°.

Komplex (4) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P 21 21 21 (19). In der Elementarzelle befinden sich zwei geometrisch verschiedene Moleküle des Komplexes, die sich im Drehsinn des verdrehten Stilbengerüsts unterscheiden. Die Ebene O1-C11-C1 bildet mit einem Winkel von 36° zur C16-Cr1-C17-Ebene nicht die Winkelhalbierende, was an einer Verkipfung des Stilbenylgerüsts liegt, dessen Phenylebene einen Winkel von 27° zur O1-C11-C1-Ebene besitzt. Die Bindungslänge vom Carbenkohlenstoffatom zum Metallzentrum beträgt 2.083 Å.

4.1.4 Synthese des Benzostilben-Tricarbonylchromkomplexes (5)

4.1.4.1 Präparative Ergebnisse

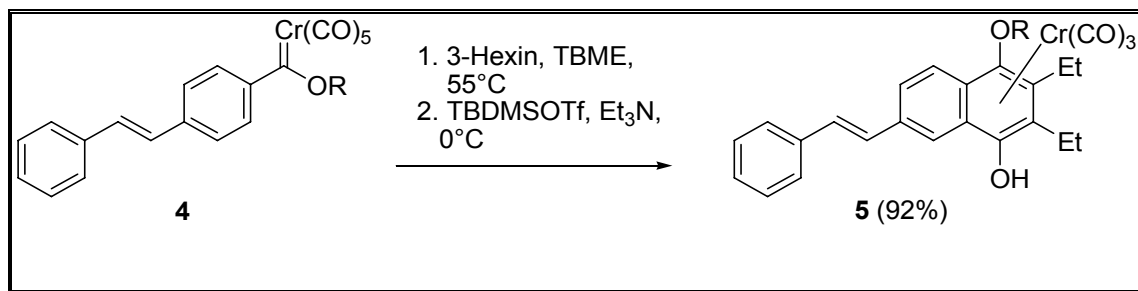


Abbildung 32: Synthese des Tricarbonylchromkomplexes (5)

Der Carbenkomplex (**4**) wird mit 3-Hexin in *tert.*-Butylmethylether bei 55°C umgesetzt, anschließend wird die phenolische OH-Gruppe des Benzanellierungsproduktes als *tert.*-Butyldimethylsilylether geschützt. Der Fortschritt der Benzanellierung lässt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie verfolgen. Während die A_1 -Bande des Carbenkomplexes bei 2060 cm^{-1} verschwindet, gewinnt die A_1 -Bande des Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes bei 1959 cm^{-1} an Intensität. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung des Produkts läuft eine farblose Fraktion vorweg, auf welche die Fraktion des tiefroten Tricarbonyl(aren)chrom-Komplexes folgt.

4.1.4.2 Spektroskopische Untersuchung

- **NMR-Spektroskopie**

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen 6 Signale im aromatischen Verschiebungsbereich. Das Singulett bei 7.77 ppm (H-8) und die beiden strukturell zusammengehörigen Dubletts bei 7.70 ppm und 7.62 ppm (H-5 bzw. H-6) mit einer ortho-Kopplung von 9.06 Hz können den Wasserstoffatomen am Naphthalengerüst zugeordnet werden. Das Dublett bei 7.45 ppm mit einer ortho-Kopplung von 7.37 Hz gehört zu den beiden Protonen H-2'' und H-6''. Die Resonanzen der Protonen H-3'' und H-5'' erscheinen als Pseudotriplett bei 7.30 ppm. Das Triplett bei 7.21 ppm mit $^3J_{\text{HH}} = 7.08\text{ Hz}$ ist dem Proton H-4'' zuzuordnen. Die beiden Dubletts bei 7.11 ppm und 7.00 ppm mit $^3J_{\text{HH}} = 16.42\text{ Hz}$ werden von den beiden

Doppelbindungsprotonen verursacht. Das Singulett bei 3.90 ppm wird durch die Protonen der Methoxygruppe hervorgerufen. Im Bereich von 2.50-2.80 ppm überlagern die Signale der vier Methylenprotonen zu einem Multipllett. Bei 1.21-1.27 ppm liegt ein Multipllett der sechs Protonen der beiden Methylgruppen. Die Signale der *tert.*-Butyl- bzw. der Methylprotonen der Silylschutzgruppe erscheinen jeweils als Singuletts bei 1.06 ppm bzw. bei 0.35 und 0.30 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint ein Signal für die Carbonylliganden bei 234.03 ppm. Die 16 Signale für die aromatischen Naphthalen- bzw. Phenyl-Kohlenstoffatome und der konjugierten Doppelbindung liegen im Bereich von 136.69 ppm bis 98.09 ppm, wobei die vier Signale von 109.18 - 98.09 ppm anhand ihrer Hochfeldverschiebung den Kohlenstoffatomen des komplexierten Ringes zugeordnet werden können. Das Signal bei 65.76 ppm gehört zur Methoxygruppe. Die Signale der Silylschutzgruppe erscheinen bei 28.02 ppm (*tert.*-Butyl-Methylgruppen), 20.99 ppm (quartärer Kohlenstoff), 0.00 ppm und -0.87 ppm (Methylgruppen). Die vier Signale zwischen 23.29 ppm und 17.46 ppm können den Ethylgruppen zugeordnet werden.

- **IR-Spektroskopie**

Das IR-Spektrum des Tricarbonylchromkomplexes (**5**) weist die A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 1959 \text{ cm}^{-1}$ und die E-Bande bei $\bar{\nu} = 1897 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1884 \text{ cm}^{-1}$ auf.

- **Massenspektrometrie**

Der Molekülionpeak liegt bei $m/z = 582$ (5% Intensität), durch Abspaltung von zwei bzw. drei Carbonylliganden aus dem Molekül entstehen die Peaks bei $m/z = 526$ (5%) und $m/z = 498$ (65%). Nach weiterem Verlust des Chroms erhält man den Basispeak bei $m/z = 446$, der dem aromatischen Liganden entspricht.

Durch Hochauflösung wird die Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CrO}_5\text{Si}$ bestätigt.

4.1.5 Umlagerung des Benzostilben –Tricarbonylchromkomplexes (**5**)

4.1.5.1 Präparative Ergebnisse

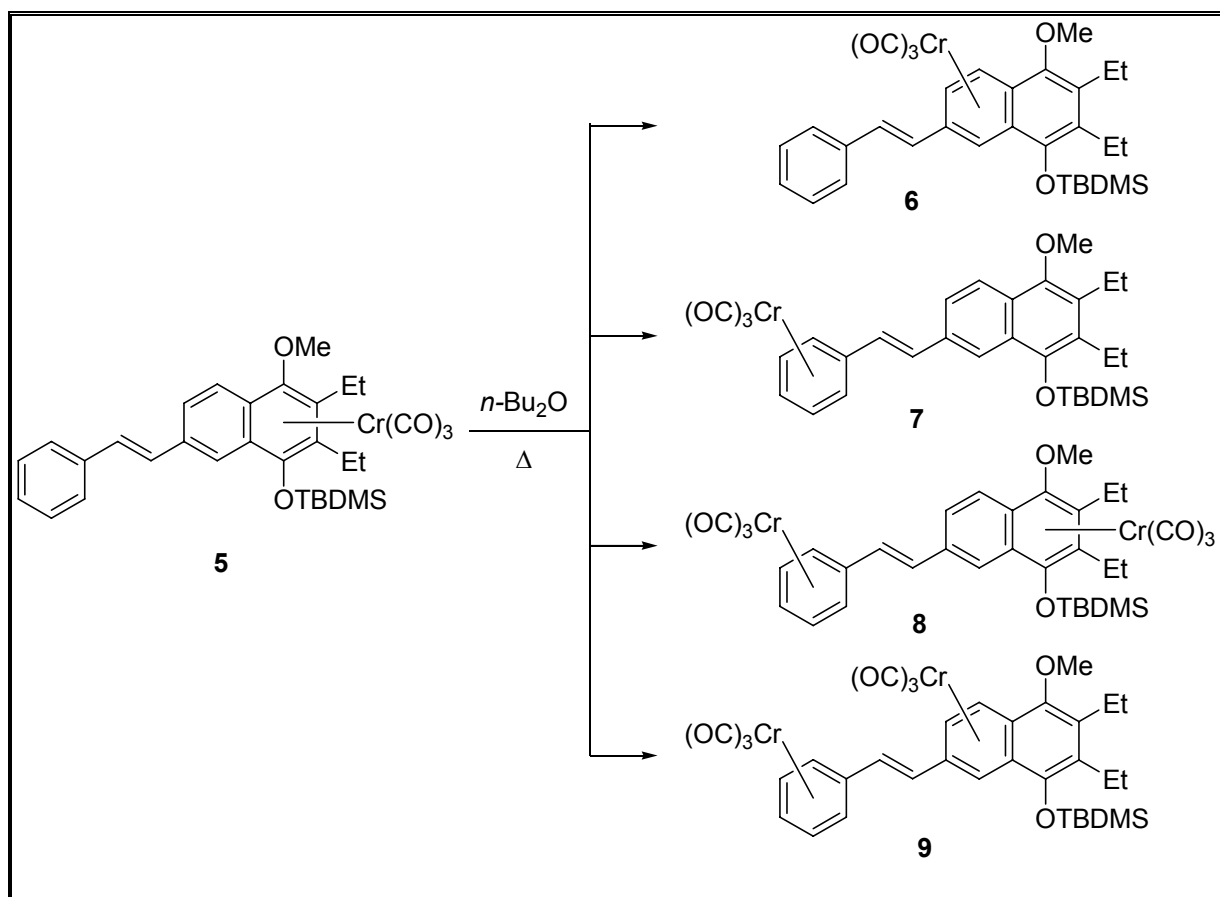


Abbildung 33: Umlagerung des Benzostilben –Tricarbonylchromkomplexes (**5**)

Durch die chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung wird selektiv der kinetisch stabile Komplex (**5**) synthetisiert. Eine Lösung dieses Komplexes in *n*-Dibutylether wird jeweils auf 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C bzw. 90°C erhitzt und die Umlagerung des Tricarbonylchromfragments kontinuierlich in Abständen von 20 Minuten über einen Zeitraum von drei Stunden per IR-Spektroskopie verfolgt. Dabei kann anhand der Intensität der Hexacarbonylchrom-Bande bei 1988 cm⁻¹ der Grad der Zersetzung festgestellt sowie das Entstehen der Regioisomere und der bimetallichen Produkte an deren intensiven A₁-Banden ((**5**): 1959 cm⁻¹; (**6**): 1964 cm⁻¹; (**7**): 1971 cm⁻¹; (**8**): 1978 cm⁻¹ und 1957 cm⁻¹; (**9**): 1976 cm⁻¹ und 1969 cm⁻¹) abgelesen werden.

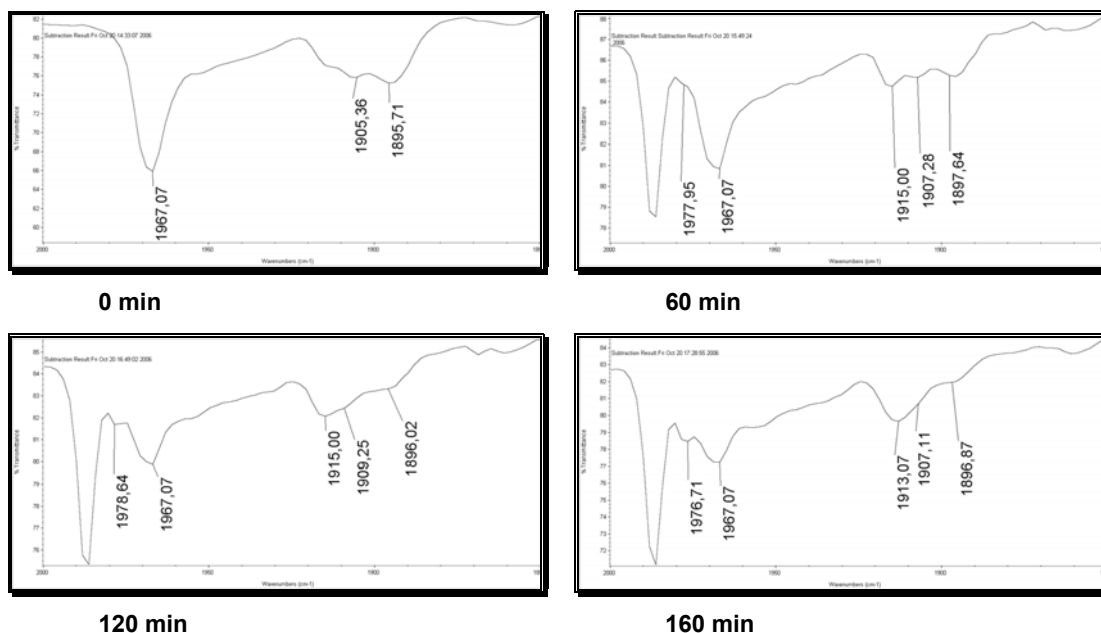


Abbildung 34: Umlagerung von Komplex (5) bei 80°C

Hierbei kann lediglich ein kleines Temperaturfenster von 75-80°C identifiziert werden, in welchem die Metallumlagerung ausreichend schnell erfolgt, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, und die Dekomplexierung nicht zu stark dominiert. Dementsprechend wird der Fokus der weiteren Untersuchungen auf dieses Fenster gelegt, wobei auch hier die komplette Produktpalette mit jeweils zwei Mono- und Bis-Cr(CO)₃-Komplexen zu beobachten ist. Die Ermittlung der Reaktionsumsätze erfolgt durch Wägung nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Nach Vorlauf einer farblosen Fraktion folgen die farbigen Fraktionen der Produkte in der Reihenfolge **(5)** (rot), **(6)** (rot), **(7)** (gelb), **(8)** (rot) und **(9)** (rot).

Tabelle 1: Produktverteilung der Umlagerungsexperimente von Komplex (5). Der Anteil des freien Liganden (10) wurde rechnerisch ermittelt.

	75°C		80°C			
	9 g/ml		9 g/ml			14,5 g/ml
	2h	3h	1h	2h	3h	2h
(5)	32%	23%	18%	13%	6%	19%
(6)	31%	34%	60%	39%	21%	31%
(7)	8%	10%	5%	12%	28%	13%
(8)	4%	5%	<1%	5%	8%	7%

(9)	4%	4%	<1%	5%	7%	6%
(10)	21%	24%	17%	26%	30%	24%

Bei einer Temperatur von 75°C treten Ausgangskomplex **(5)** sowie **(6)** mit dem Metallfragment auf dem benachbarten Ring des Naphthalengerüsts als Hauptprodukte auf. Komplex **(7)**, bei dem das Metall an den Phenylring koordiniert ist, entsteht in einer Ausbeute von bis zu 10%. Weiterhin werden überraschenderweise auch die beiden binuklearen Komplexe **(8)** und **(9)**, bei denen jeweils ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment an den Phenylring und an einen Ring des Naphthalens gebunden ist, in kleinen Mengen von 4-5% generiert. Um genaueren Einblick in die Reaktionsabläufe zu erlangen, werden im Folgenden die Reaktionsbedingungen in Hinsicht auf Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration variiert. Erwartungsgemäß nimmt bei einer Erhöhung sowohl der Temperatur (auf 80°C) als auch der Reaktionszeit der Umsatz von **(5)** zu **(6)** und **(7)** zu. Gleichzeitig nehmen der Anteil der Dekomplexierung sowie der Bildung der binuklearen Komplexe **(8)** und **(9)** jeweils ebenfalls zu. Eine Erhöhung der Konzentration hat keine signifikante Auswirkung auf die Produktverteilung, lediglich die Bildung der binuklearen Komplexe wird dadurch leicht erhöht. Lediglich bei einer Temperatur von 80°C und einer Reaktionszeit von 1h treten **(6)** und **(7)** in signifikanten Mengen (60% und 5%) und die binuklearen Komplexe nur in Spuren (<1%) auf. Während die Bildung der Komplexe **(6)** und **(7)** mit dem intramolekularen Mechanismus einer haptotropen Wanderung kompatibel wäre, deuten die Bildung von **(8)** und **(9)** sowie das Auftreten von Hexacarbonylchrom eindeutig auf einen parallel stattfindenden Dekomplexierungs-Rekomplexierungs-Mechanismus hin. Wie an den Produktverteilungen in **Tabelle 1** sehr gut abzulesen ist, gewinnt letzterer erwartungsgemäß bei Temperaturerhöhung und längeren Reaktionszeiten an Bedeutung.

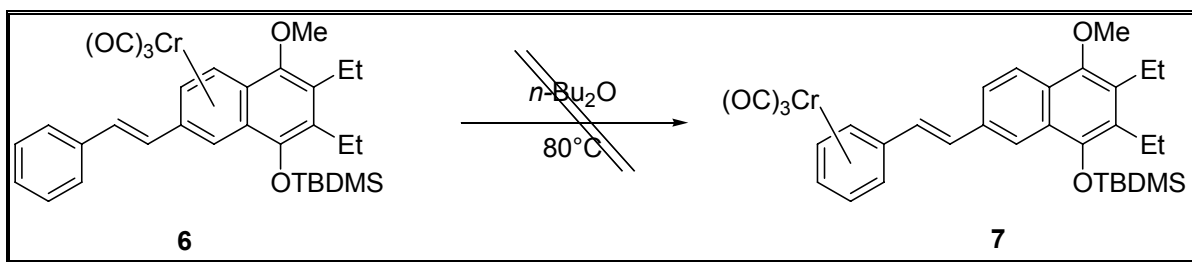


Abbildung 35: Umlagerungsexperiment von Komplex (6) zu (7)

Aufgrund der auftretenden Produktvielfalt werden weitere Umlagerungsversuche mit dem Regioisomer (6) durchgeführt, in der Hoffnung, dass sich das Tricarbonylchromfragment entlang der Ethyleneinheit zum terminalen Phenylring bewegt und eine kleinere Produktpalette auftritt. Im etablierten Temperaturfenster kann bei IR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion jedoch lediglich eine Dekomplexierung beobachtet werden, das Auftreten von Banden eines Umlagerungsprodukts ist nicht zu erkennen.

4.1.5.2 Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (8) und (9) durch Direktkomplexierung und Umlagerungsexperimente

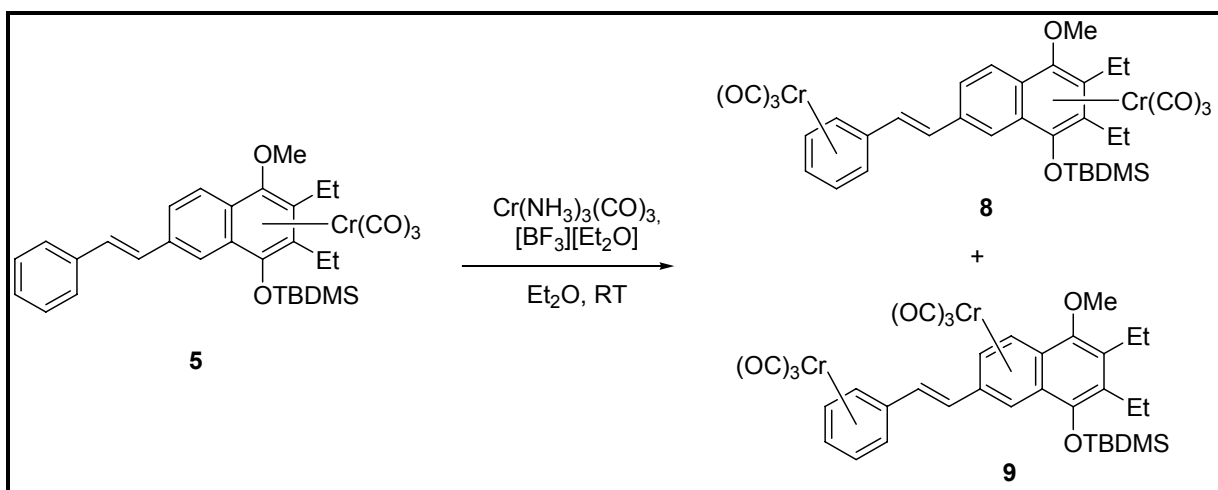


Abbildung 36: Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (8) und (9)

Die binuklearen Komplexe (8) und (9) treten bei der Umlagerungsreaktion von (5) nur in geringen Mengen auf. Um ausreichende Mengen für weitere Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften sowie der Reaktivität herzustellen, bietet die Direktkomplexierung des kinetischen Benzanelierungsprodukts (5) eine gute Möglichkeit.

Hierbei lässt man bei Raumtemperatur eine Lösung von **(5)** in Diethylether mit dem Transferreagenz $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ reagieren, wobei Bortrifluorid-Etherat als assistierende Lewis-Säure dient. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man **(8)** mit einer Ausbeute von 54% sowie das Regioisomer **(9)** als Nebenprodukt (36%).

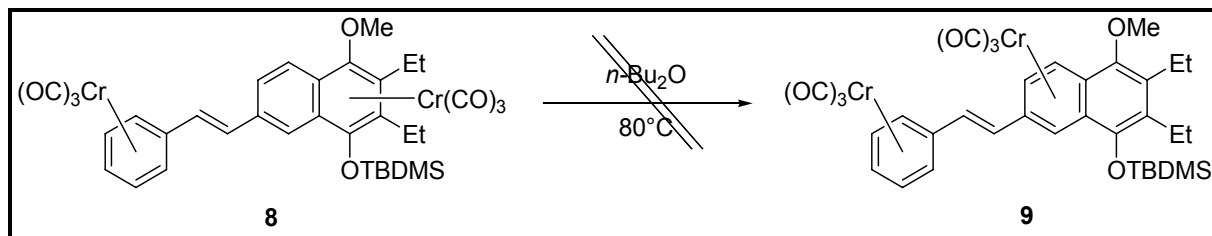


Abbildung 37: Umlagerungsexperiment von Komplex **(8)** zu **(9)**

Weiterhin soll der Komplex **(8)** auf eine haptotrope Metallumlagerung entlang des Naphthalengerüsts sowie der diesbezügliche Einfluss eines zweiten koordinierten Tricarbonylchrom-Fragments auf diese untersucht werden. Der Versuch, eine thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung zu bewerkstelligen, führt bei 80°C in *n*-Dibutylether lediglich zu einer Dekomplexierung.

4.1.5.3 Spektroskopische Untersuchung der Umlagerungsprodukte **(6)**-**(9)**

- **NMR-Spektroskopie**

Die ^1H -NMR-Spektren von **(6)**, **(7)**, **(8)** und **(9)** weisen jeweils die gleichen Muster wie das Spektrum von **(5)** auf, wobei jeweils der Signalsatz, welcher den mit einem durch ein Tricarbonylchromfragment komplexierten Ring verbundenen Protonen zugeordnet werden kann, hochfeldverschoben im Bereich von 5.3 bis 6.5 ppm erscheint. Weiterhin lässt sich feststellen, dass ein Signal der olefinischen Protonen ebenfalls um 0.2 bis 0.4 ppm hochfeldverschoben erscheint, wenn ein benachbarter Ring komplexiert ist. Die Protonen der nichtkoordinierten Ringe sowie der Substituenten erfahren vergleichsweise keine nennenswerten Veränderungen (**Tabelle 2**). So erscheinen bei **(6)** die Signale der drei Naphthalenprotonen bei 6.50 ppm, 6.49 ppm und 5.74 ppm und die Dubletts der Olefinprotonen bei 7.09 ppm und 6.80 ppm. Bei **(7)** erfahren dementsprechend die Signale

der fünf Phenylprotonen eine Hochfeldverschiebung und erscheinen bei 5.59 ppm, 5.47 ppm und 5.31 ppm, und die Olefinprotonen erzeugen Dubletts bei 7.10 ppm und 6.72 ppm. Im Spektrum von **(8)** sind die Signale der Naphthalenprotonen bei 7.84 ppm, 7.77 ppm und 7.60 ppm, die der Phenylprotonen von 5.34-5.60 ppm sowie die Signale der Olefinprotonen bei 6.95 ppm und 6.68 ppm zu erkennen. Das Spektrum von **(9)** zeigt sowohl eine Hochfeldverschiebung der Signale der Naphthalenprotonen bei 6.48 ppm, 6.44 ppm und 5.68 ppm als auch der Phenylprotonen bei 5.58 ppm, 5.47 ppm, 5.53 ppm, 5.43 ppm und 5.35 ppm. Das Auftreten von fünf Phenylprotonensignalen, im Vergleich zu jeweils drei Signalen bei **(5)-(8)**, deutet auf eine verringerte Rotationsfähigkeit des Phenylringes hin; möglicherweise wird diese durch eine gegenseitige sterische Behinderung der beiden Tricarbonylchromfragmente hervorgerufen. Die beiden Signale der Olefinprotonen sind ebenfalls signifikant hochfeldverschoben und erscheinen bei 6.68 ppm und 6.60 ppm.

Tabelle 2: Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen (5)-(10); δ in [ppm]

	H-5, H-6, H-8	Phenyl-H	Olefin-H
(5)	7.77, 7.70, 7.62	7.45, 7.30, 7.21	7.11, 7.00
(6)	6.50, 6.49, 5.74	7.51, 7.39, 7.31	7.09, 6.80
(7)	8.04, 7.97, 7.66	5.59, 5.47, 5.31	7.10, 6.72
(8)	7.84, 7.77, 7.60	5.60, 5.54, 5.45-5.48, 5.34	6.95, 6.68
(9)	6.48, 6.44, 5.68	5.58, 5.53, 5.47, 5.43, 5.35	6.68, 6.60
(10)	8.10, 7.99, 7.70	7.58-7.61, 7.38-7.42, 7.27-7.31	7.27-7.31

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **(6)** und **(7)** erscheint jeweils ein Signal für die Carbonylliganden bei 232.53 ppm bzw. bei 232.93 ppm. Bei **(8)** und **(9)** hingegen erscheinen aufgrund der jeweiligen Komplexierung mit zwei Tricarbonylchromfragmenten dementsprechend jeweils zwei Signale für die CO-Liganden bei 233.81 ppm und 232.70 ppm

bzw. 232.51 ppm und 232.13 ppm. Bei **(6)** sind sechs Signale der aromatischen Kohlenstoffatome im Bereich zwischen 103.98 ppm und 84.00 ppm aufgrund der Koordination durch das Chrom hochfeldverschoben, bei **(7)** trifft der gleiche Effekt für vier Signale von 92.77 ppm bis 90.65 ppm zu. Aufgrund der doppelten Komplexierung mit Chrom erfahren im Spektrum von **(8)** die acht Signale von 109.76 ppm bis 90.60 ppm einen Hochfeldshift, was ebenso für Verbindung **(9)** und deren neun Signale im Bereich von 92.76 ppm bis 84.51 ppm zutrifft. Die Signale der Arylsubstituenten bilden in allen Spektren das gleiche Muster wie für Komplex **(5)** und weichen in ihren Verschiebungswerten nicht nennenswert ab. So befinden sich die Signale der Methoxygruppen im Bereich von 62 ppm bis 65 ppm, und die Signale der Alkylsubstituenten und der Silylschutzgruppen erscheinen zwischen 26 ppm und -3 ppm.

- **IR-Spektroskopie**

Im IR-Spektrum von **(6)** treten die CO-Valenzschwingungen als A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 1964 \text{ cm}^{-1}$ und als aufgespaltene E-Bande bei $\bar{\nu} = 1801 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\bar{\nu} = 1889 \text{ cm}^{-1}$ auf. Somit liegt im Vergleich zum Spektrum von **(5)** eine hypsochrome Verschiebung der A_1 -Bande um 7 cm^{-1} vor. Bei **(7)** treten die A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 1971 \text{ cm}^{-1}$ und die E-Bande bei $\bar{\nu} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ auf, folglich eine weitere hypsochrome Verschiebung der A_1 -Bande um 7 cm^{-1} . In den Spektren von **(8)** und **(9)** treten aufgrund der zweifachen Komplexierung mit Tricarbonylchromfragmenten jeweils doppelte Bandensätze auf. Bei **(8)** haben die A_1 -Banden Absorptionen bei $\bar{\nu} = 1978 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1957 \text{ cm}^{-1}$, die E-Banden treten bei $\bar{\nu} = 1916 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1896 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1889 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\bar{\nu} = 1883 \text{ cm}^{-1}$ auf. Im Spektrum von **(9)** erscheinen die A_1 -Banden bei $\bar{\nu} = 1976 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1969 \text{ cm}^{-1}$ sowie die E-Banden bei $\bar{\nu} = 1917 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1909 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1886 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1896 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu **(8)** zu höheren Wellenzahlen verschoben.

- **Massenspektrometrie**

In den Spektren von **(6)** und **(7)** sind jeweils die Moleküllionpeaks bei $m/z = 582$ (Intensität 32% bzw. 1%) zu erkennen. Bei **(6)** kommen weitere Peaks bei $m/z = 526$ (14%)

und 498 (17%) durch die Abspaltung von zwei bzw. drei Carbonylliganden zustande, bei **(7)** erhält man einen Peak bei $m/z = 498$ (17%) durch den Verlust der gesamten Coligandensphäre. In beiden Spektren entspricht der Basispeak bei $m/z = 446$ dem aromatischen Liganden. Für **(6)** kann die Summenformel $C_{32}H_{38}CrO_5Si$ durch Hochauflösung bestätigt werden. In den Spektren der Komplexe **(8)** und **(9)** liegen die Molekülionpeaks jeweils bei $m/z = 718$ (Intensität jeweils 9%). Die Peaks bei $m/z = 634$ (25% bzw. 22%), 582 (9% bzw. 11%), 498 (100%) und 446 (67%) kommt durch die sukzessive Abspaltung der Coliganden und der Chromatome zustande. Der Peak bei $m/z = 446$ lässt sich wie bei **(6)** und **(7)** dem verbrückenden aromatischen Liganden zuordnen. Sowohl bei **(8)** als auch bei **(9)** entspricht das Ergebnis der Hochauflösung der Summenformel $C_{35}H_{39}Cr_2O_8Si$.

4.1.5.4 Molekülstrukturen der Komplexe (5)-(9)

Die Komplexe **(5)-(9)** konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die dafür benötigten Einkristalle können durch langsames Entweichen des jeweiligen Lösungsmittels (Diethylether für **(5)** und **(6)**; Dichlormethan für **(7)**, **(8)** und **(9)**) aus einer konzentrierten Lösung des jeweiligen Komplexes bei -20°C gewonnen werden.

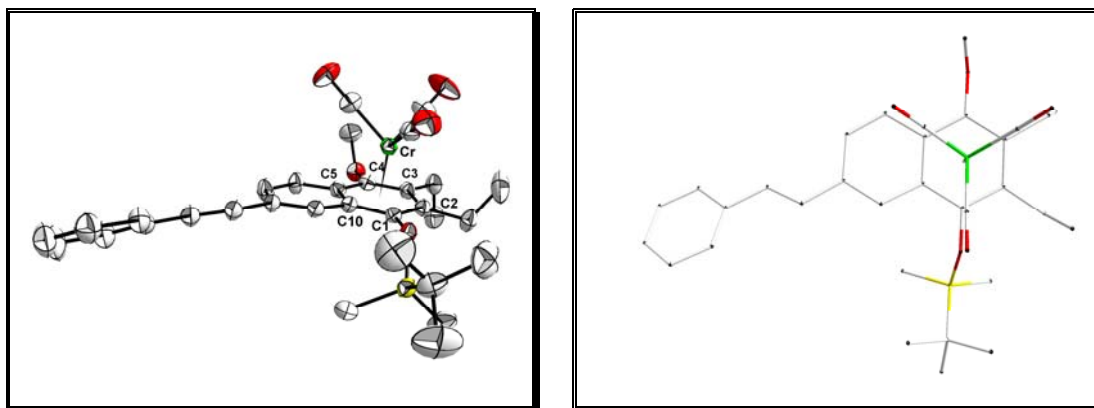


Abbildung 38: Molekülstruktur im Festkörper von **(5)**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: Cr-C(1) = 2.2465(18), Cr-C(2) = 2.2501(18), Cr-C(3) = 2.2268(18), Cr-C(4) = 2.2570(19), Cr-C(5) = 2.2985(18), Cr-C(10) = 2.2525(18), Cr-(komplexierter Ring) = 1.754, Ebenenwinkel (Phenyl-Naphthalen) = 30° .

Komplex **(5)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 1 2/c 1$ (13). Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripod befindet sich oberhalb des hydrochinoiden Rings, dabei ist er leicht zur Peripherie hin

verschoben und nimmt eine ekliptische Konformation zum komplexierten Ring ein. Die Substituenten am komplexierten Ring nehmen alle eine *anti*-Stellung zum jeweiligen benachbarten Substituenten ein, wobei die Silyloxy-Gruppe als grösster Substituent gleichzeitig eine *anti*-Orientierung zum Chromfragment besitzt. Weiterhin macht sich eine starke Verdrillung des erweiterten π -Systems anhand eines Winkels von 30° zwischen der gemittelten Naphthalen- und der Phenylebene bemerkbar. Der Abstand des Chromatoms zum komplexierten Ring beträgt 1.754 \AA .

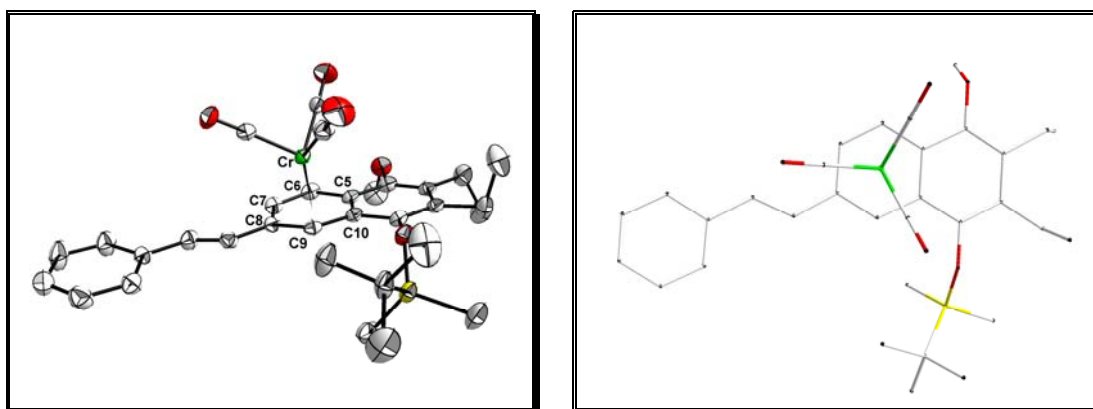


Abbildung 39: Molekülstruktur im Festkörper von (6). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sowie Diethylether sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel: Cr-C(5) = 2.325(3), Cr-C(6) = 2.205(3), Cr-C(7) = 2.213(3), Cr-C(8) = 2.238(3), Cr-C(9) = 2.209(3), Cr-C(10) = 2.322(3), Cr-(komplexierter Ring) = 1.752, Ebenenwinkel (Phenyl-Naphthalen) = 9° .

Komplex (6) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 1 21/c 1$ (14), in der Struktur befindet sich ebenfalls ein Äquivalent Diethylether pro Elementarzelle. Der Chromtricarbyltripod befindet sich in einer gestaffelten Anordnung, deutlich von den Atomen C(5) und C(10) weg verschoben, über dem niedriger substituierten Naphthalenring. Der Abstand des Chroms zum Naphthalenring beträgt 1.752 \AA . Der Ligand weist im Vergleich zu (5), mit einem Winkel von 9° , nahezu eine Coplanarität von Phenyl- und Naphthalenebene auf.

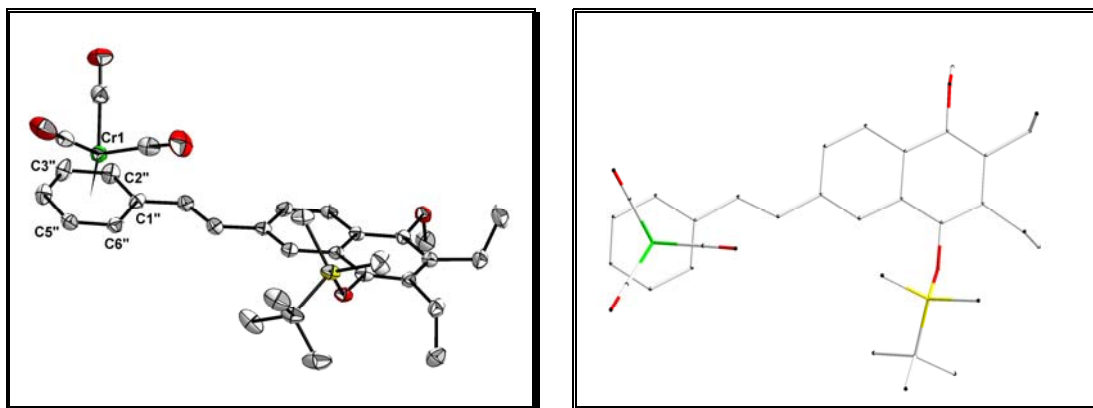


Abbildung 40: Molekülstruktur im Festkörper von (7). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: C(1'')-Cr(1) = 2.227(2), C(2'')-Cr(1) = 2.211(3), C(3'')-Cr(1) = 2.208(3), C(4'')-Cr(1) = 2.210(3), C(5'')-Cr(1) = 2.203(3), C(6'')-Cr(1) = 2.194(3), Cr-(komplexierter Ring) = 1.704, Ebenenwinkel (Phenyl-Naphthalen) = 9°.

Komplex (7) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (2). Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle des Komplexes, die sich hauptsächlich im Drehsinn der helicalen Verdrillung des Benzostilbenliganden unterscheiden. Der Metalltripod befindet sich im Abstand von 1.704 Å über dem Phenylring und nimmt eine gestaffelte Konformation ein. Die Verdrillung des Liganden fällt mit einem Ebenenwinkel von 9° zwischen den Arenplattformen wie bei (6) wiederum gering aus.

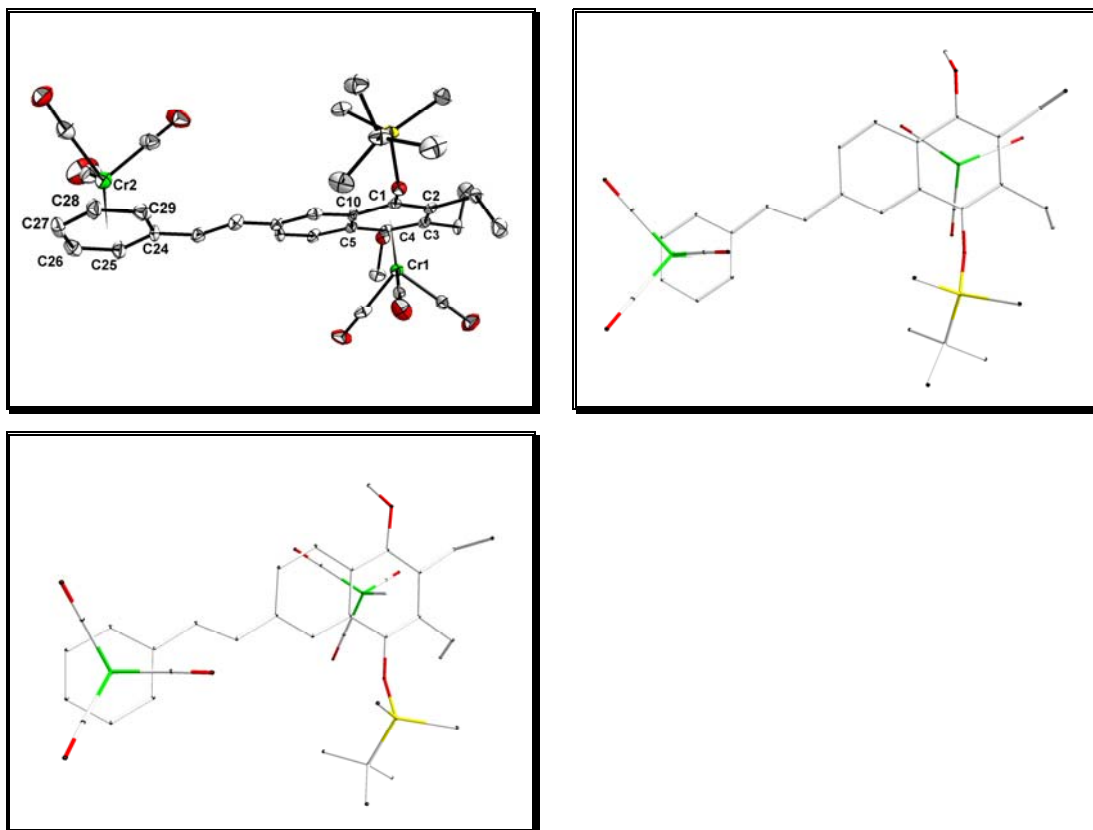


Abbildung 41: Molekülstruktur im Festkörper von (8). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: C(1)-Cr(1) = 2.269(3), C(2)-Cr(1) = 2.258(3), C(3)-Cr(1) = 2.233(3), C(4)-Cr(1) = 2.243(3), C(5)-Cr(1) = 2.280(3), C(10)-Cr(1) = 2.273(3), C(24)-Cr(2) = 2.241(3), C(25)-Cr(2) = 2.223(3), C(26)-Cr(2) = 2.221(4), C(27)-Cr(2) = 2.199(4), C(28)-Cr(2) = 2.215(3), C(29)-Cr(2) = 2.206(3), Cr1-(komplexierter Ring) = 1.755, Cr2-(komplexierter Ring) = 1.716, Ebenenwinkel (Phenyl-Naphthalen) = 11°.

Komplex (8) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P -1 (2). Die ekliptische Anordnung des Cr1-Tripods sowie die gestaffelte Anordnung des Cr2-Tripods entsprechen denen der Strukturen von (5) und (7). Auch die Abstände zu den komplexierten Ringen mit 1.755 Å für Cr1 bzw. 1.716 Å für Cr2, ebenso wie der Naphthalen-Phenyl-Ebenenwinkel von 11°, ähneln denen der mononuklearen Komplexe. Die beiden Metallfragmente nehmen erwartungsgemäß eine *anti*-Orientierung zueinander ein.

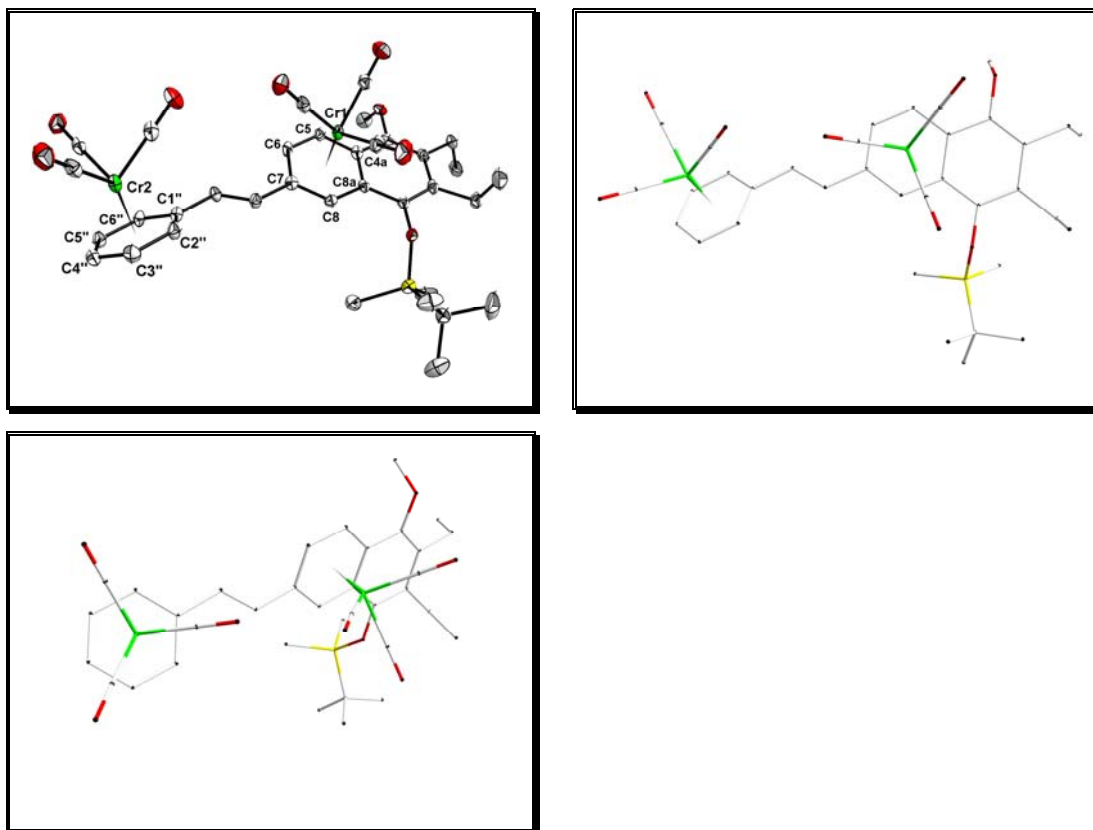


Abbildung 42: Molekülstruktur im Festkörper von (9). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Di-*n*-butylether ist nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: C(4A)-Cr(1) = 2.284(3), C(5)-Cr(1) = 2.224(3), C(6)-Cr(1) = 2.233(4), C(7)-Cr(1) = 2.239(4), C(8)-Cr(1) = 2.202(4), C(8A)-Cr(1) = 2.275(3), C(1'')-Cr(2) = 2.238(3), C(2'')-Cr(2) = 2.200(4), C(3'')-Cr(2) = 2.211(4), C(4'')-Cr(2) = 2.225(4), C(5'')-Cr(2) = 2.209(4), C(6'')-Cr(2) = 2.210(3), Cr1-(komplexierter Ring) = 1.736, Cr2-(komplexierter Ring) = 1.710, Ebenenwinkel (Phenyl-Naphthalen) = 42°.

Komplex (9) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 1 21/c 1$ (14). Neben dem Tricarbonylchrom-Komplex befindet sich noch ein halbes Äquivalent Di-*n*-butylether in der asymmetrischen Einheit. Während die Abstände der Metalltripods zu den Aromatenplattformen von 1.736 Å für Cr1 und 1.710 Å für Cr2 sowie deren gestaffelte Anordnung wiederum mit denen der entsprechenden mononuklearen Komplexe nahezu übereinstimmen, ist der Verdrillungswinkel von 42° erheblich größer. Die Ursache dafür liegt in der *syn*-Anordnung der Metallfragmente und ihrer daraus resultierenden räumlichen Nähe zueinander begründet.

Aus den vorangegangenen Beobachtungen lässt sich der Trend zu einem geringeren Bindungsabstand (Cr-Aromat) einhergehend mit einer geringeren Substitution des komplexierten Rings ablesen: (5) > (6) > (7). Da kürzere Bindungsabstände auch eine höhere thermodynamische Stabilität bedeuten sollten, sollte die haptotrope Umlagerung vom

thermodynamischen Standpunkt her durchführbar sein. Für die haptotrope Umlagerung bei kondensierten aromatischen Systemen hat sich allerdings eine Abweichung der Coplanarität als hinderlich zu Gunsten einer Dekomplexierung erwiesen, was im Fall des Benzostilbens jedoch aufgrund der flexiblen Etheneinheit keine Rolle spielen sollte.

4.1.5.5 Kinetische NMR-Studien der Umlagerung

Wie bereits bei den präparativen Arbeiten wird Komplex **(5)** in Bezug auf die beiden Elementarschritte der haptotropen Wanderung untersucht. Der erste Schritt findet innerhalb des Naphthalensystems statt, und der zweite führt das Metallfragment über die Ethenyleinheit. In den vorangegangenen Untersuchungen hat sich dafür ein Temperaturfenster von 70-80°C als geeignet erwiesen.

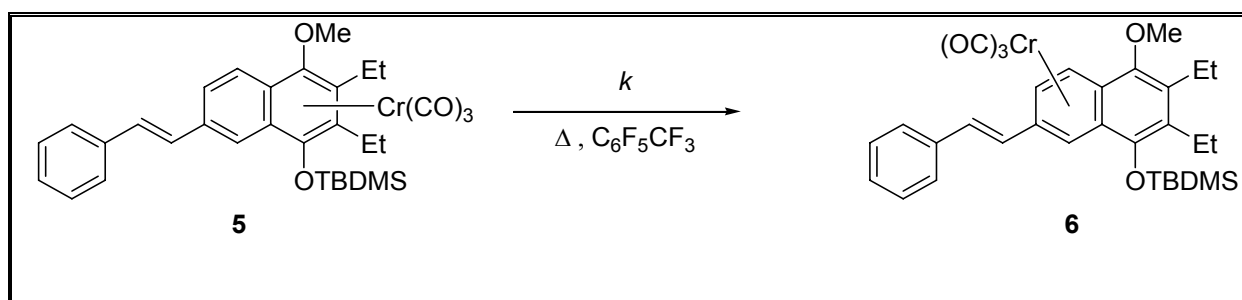


Abbildung 43: Kinetische NMR-Studie der Umlagerung von Komplex **(5)** zu **(6)**

Zur Ermittlung kinetischer Daten wird die Umlagerung der Verbindung **(5)** zu **(6)** in Octafluortoluen 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Durch die Verwendung des fluorierten und daher elektronenarmen nichtkoordinierenden Aromaten als Lösungsmittel soll eine nach intermolekularem Mechanismus verlaufende Umlagerung, welche durch Anwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln begünstigt wird, weitgehend unterbunden werden. Die Messung der Spektren erfolgt in regelmäßigen Zeitintervallen. Durch Integration geeigneter Signale kann das Konzentrationsverhältnis der beiden Haptotropomere zueinander bestimmt werden. In diesem Fall werden die Signale der Naphthalenprotonen für die Auswertung verwendet.

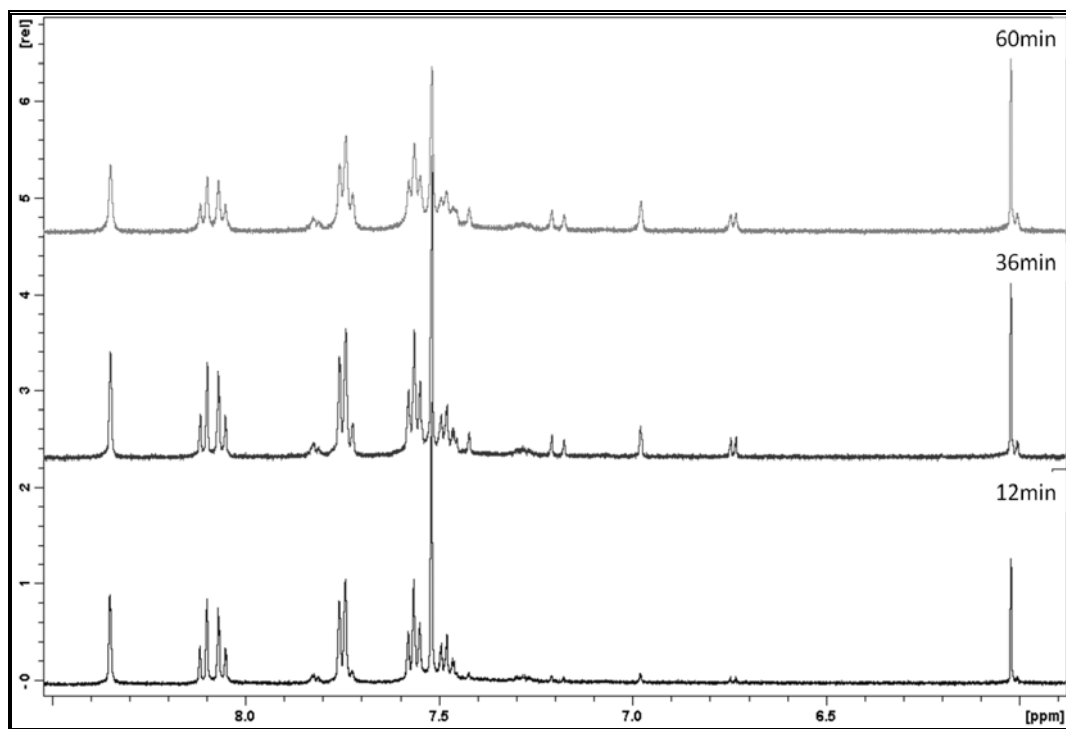


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektren der Lösung der Komplexe (5) und (6)

In **Abbildung 44** erkennt man, wie die zu den Naphthalenprotonen von (5) gehörenden Signale bei 8.0-8.3 ppm an Intensität verlieren, während bei 7.0-6.0 ppm die entsprechenden Signale von (6) zunehmen. Prinzipiell ließe sich die Umlagerung zwar auch anhand der Signale der Methoxygruppe oder der Silylschutzgruppe verfolgen, allerdings lassen sie sich im vorliegenden Fall aufgrund teilweiser Signalüberlagerung nicht exakt integrieren und sind daher nicht für die Untersuchung geeignet.

Geht man von einem intramolekularen Mechanismus mit einer Kinetik 1. Ordnung aus, so erhält man das integrierte Zeitgesetz $[(5)] = [(5)]_0 \cdot e^{-kt}$ bzw. die logarithmierte Form $\ln([(5)]/[(5)]_0) = -k \cdot t$. Trägt man nun $\ln([(5)]/[(5)]_0)$ gegen die Zeit auf, so erwartet man bei einer Kinetik erster Ordnung idealerweise eine durch den Ursprung verlaufende Gerade mit der Steigung $-k$.

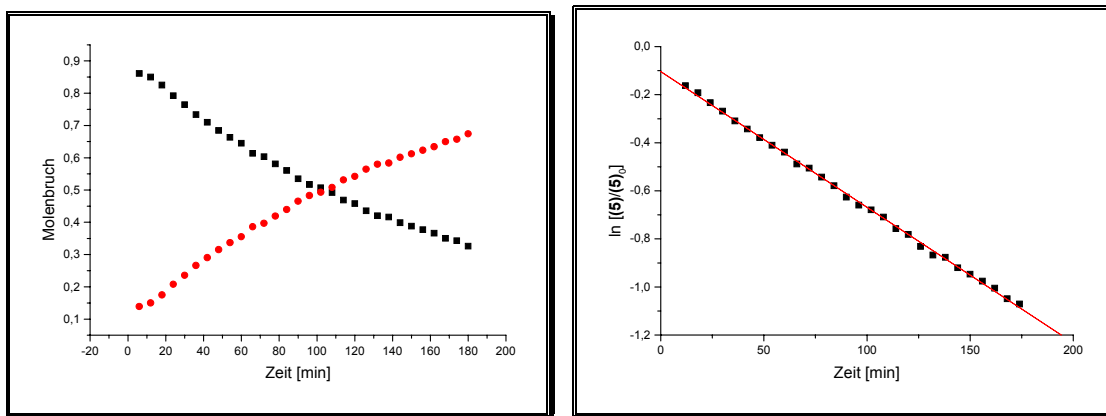


Abbildung 45: Konzentrationsprofile der Umlagerung von (5) bei 70°C in Octafluortoluen

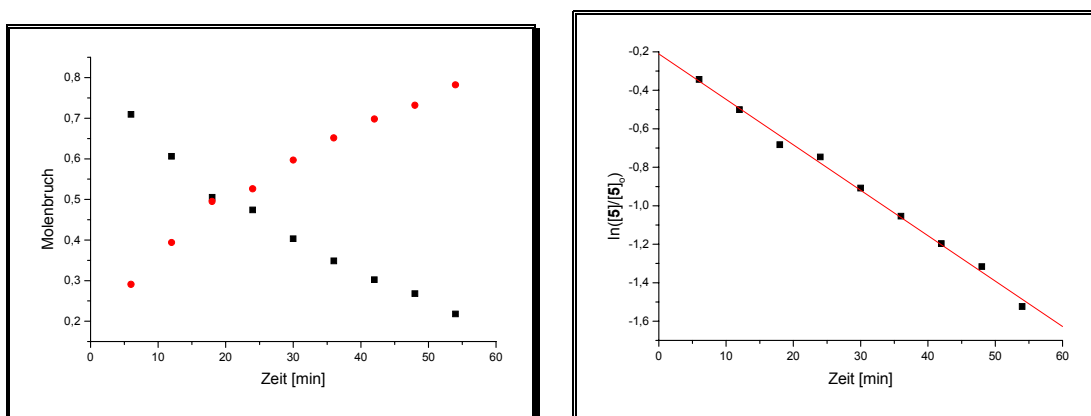


Abbildung 46: Konzentrationsprofile der Umlagerung von (5) bei 80°C in Octafluortoluen

Die **Abbildungen 45** und **46** zeigen für verschiedene Temperaturen die Auftragung der relativen Konzentrationen von (5) bzw. (6) sowie von $\ln([5]/[5]_0)$ gegen die Zeit. Der lineare Verlauf des Graphen bei der Auftragung der logarithmierten Werte ist übereinstimmend mit einer Kinetik erster Ordnung und somit auch mit einer intramolekularen haptotropen Umlagerung. Die für 70°C ermittelte Geschwindigkeitskonstante $k = 5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ übersteigt dabei die von vergleichbaren Naphthalenkomplexen¹⁴⁷, die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G = 23,7 \text{ kcal/mol}$ ist vergleichsweise um etwa 10% abgesenkt. Beide Werte ähneln eher denen von Phenanthrenkomplexen, was mit dem Einfluss der π -Systemerweiterung durch den Styrylsubstituenten erklärt werden kann. Das Experiment bei 80°C bestätigt eine Kinetik erster Ordnung, liefert allerdings aufgrund der schneller eintretenden Zersetzung nur verwertbare Ergebnisse für einen Zeitraum von 60 Minuten.

¹⁴⁷ Dötz, K. H.; Szesni, N.; Nieger, M.; Nättinen, K. J. *Organomet. Chem.* **2003**, 671, 58.

Die Reaktion läuft hier erwartungsgemäß schneller ab mit $k = 2,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die freie Aktivierungsenthalpie liegt hier bei $\Delta G = 23,4 \text{ kcal/mol}$.

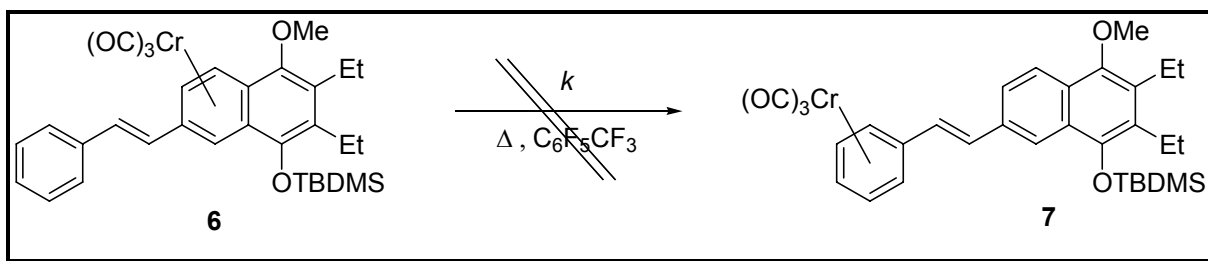


Abbildung 47: Kinetische NMR-Studie der Umlagerung von Komplex (6) zu (7)

Für den zweiten Elementarschritt der haptotropen Umlagerung wird eine Lösung von Komplex (6) in Octafluortoluen ebenfalls im bewährten Temperaturfenster von 70-80°C NMR-spektroskopisch verfolgt. Allerdings können keine Anzeichen für das Entstehen des erwarteten Produkts (7) gefunden werden. Stattdessen wird lediglich Dekomplexierung bzw. die damit einhergehende Abnahme der Signale von (6) beobachtet.

4.1.6 Quantenchemische Untersuchung der haptotropen Umlagerung

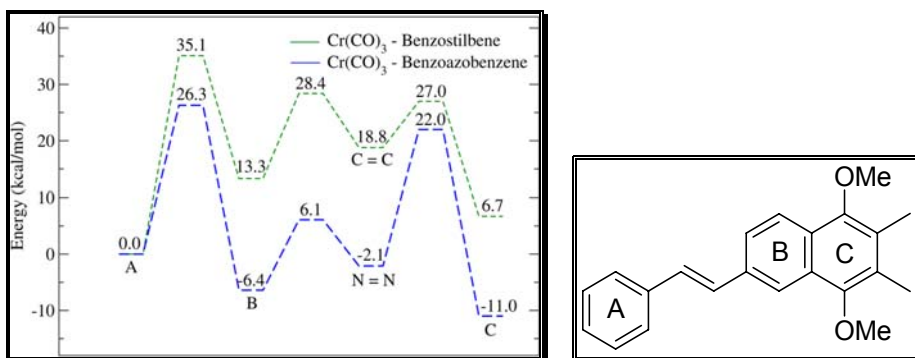


Abbildung 48: Energieprofil für die Wanderung eines Tricarbonylchrom-Tripods entlang eines Benzostilbenliganden. Die Buchstaben A, B, und C bezeichnen die Position des Tripods über den entsprechend gekennzeichneten Ringen.

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Neese wurden für das Benzostilbensystem quantenchemische Berechnungen durchgeführt¹⁴⁸. Der Einfachheit halber wurde mit einem Liganden gerechnet, bei dem sich am hydrochinoiden System jeweils zwei Methoxy- sowie Methylsubstituenten befinden. Die errechneten Energieminima

¹⁴⁸ P. Hegele, B. Santhamma, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, O. Kataeva, M. Nieger, K. Kotsis, F. Neese, K. H. Dötz, *Organometallics* **2010**, *29*, 6172.

und Aktivierungsenergien (**Abbildung 48**) lassen darauf schließen, dass prinzipiell eine haptotrope Wanderung des Tricarbonylchromframents entlang der Ethenyleinheit unter experimentellen Bedingungen realisiert werden könnte. Die höchste Energiebarriere mit 35,1 kcal/mol stellt dabei der Metallshift entlang der Naphthalenplattform dar. Die beiden Übergänge vom Naphthalen über die Ethenylbrücke und zum Phenylrest weisen Aktivierungsenergien von lediglich 15,1 kcal/mol bzw. 8,2 kcal/mol auf.

4.1.7 Synthese des freien Liganden (10)

Der freie Ligand (**10**) kann zur Charakterisierung und zu Vergleichszwecken durch die gezielte Dekomplexierung von Komplex (**5**) synthetisiert werden.

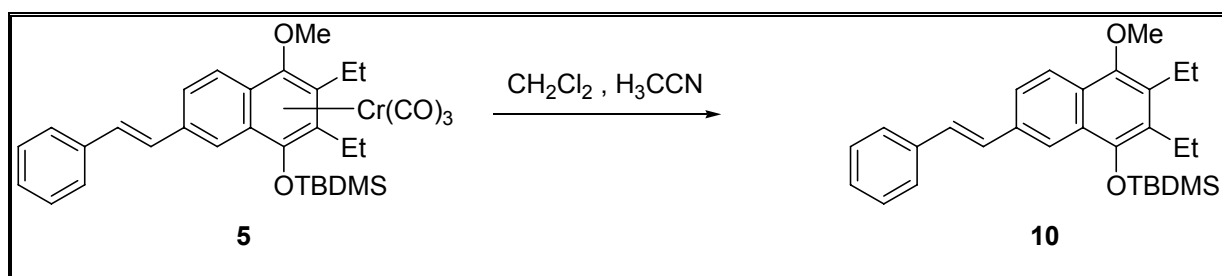


Abbildung 49: Synthese des freien Liganden (10) durch Dekomplexierung von Komplex (5)

4.1.7.1 Präparative Ergebnisse

Die Dekomplexierung von Komplex (**5**) verläuft langsam innerhalb von drei Tagen in einem Dichlormethan-Acetonitril-Gemisch unter Luftsauerstoff bei Raumtemperatur. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man den freien Liganden (**10**) als farblose Substanz.

4.1.7.2 Spektroskopische Untersuchung

- **NMR-Spektroskopie**

Das ¹H-NMR-Spektrum von (**10**) weist für die entsprechenden Wasserstoffatome ähnliche Resonanzen wie die Protonen von nicht komplexierten Ringen der Komplexe (**5**)-(9) (siehe

Tabelle 2). So erscheinen die Signale von H-8, H-5 und H-6 im Bereich von 7.70-8.10 ppm und die der Olefin- bzw. Phenylprotonen bei 7.27-7.61 ppm. Weiterhin besitzen die Methylgruppe Resonanzen bei 3.92 ppm, die Methylenprotonen bei 2.82-2.89 ppm und die Methylgruppen im Bereich von 0.25-1.26 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man im Bereich von 122.39-148.33 ppm 16 Signale der aromatischen und olefinischen Kohlenstoffe. Die Verschiebung der Methoxygruppe liegt bei 62.20 ppm. Weitere sieben Signale zwischen -3.25 ppm und 26.03 ppm sind den Kohlstoffen der Ethylsubstituenten und der Silylschutzgruppe zuzuordnen.

- **Massenspektrometrie**

Im EI-Massenspektrum von **(10)** erscheint der Molekülionpeak als Basispeak bei $m/z = 446.3$. Ein weiterer Peak bei $m/z = 431.3$ (Intensität 20%) entsteht nach Abspaltung einer Methylgruppe.

Durch Hochauflösung wird die Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}$ bestätigt.

4.1.8 Zusammenfassung

Die haptotrope Wanderung eines Tricarbonylchromfragments entlang eines Benzostilbenliganden sollte vom thermodynamischen Standpunkt aus gesehen möglich sein, was auch durch quantenchemische Untersuchungen gestützt wird. Die experimentellen Studien dazu ergeben allerdings, dass dafür nur ein schmales Temperaturfenster von 75-80°C geeignet erscheint, wobei noch zusätzliche Komplikationen auftreten, welche durch alternative Reaktionspfade entstehen. In Konkurrenz zum rechnerisch untersuchten Reaktionsweg tritt eine Dekomplexierungs-Rekomplexierungs-Reaktion auf, die durch die Bildung von binuklearen Komplexen nachgewiesen werden kann. Für den ersten Schritt der zweigeteilten haptotropen Umlagerung vom hydrochinoiden zum angrenzenden Naphthalenring kann ein haptotroper Mechanismus mit Hilfe kinetischer NMR-Studien gestützt werden. Für das Stattfinden des zweiten Umlagerungsschritts vom Naphthalenring zum Phenylring lassen sich keine experimentellen Indikationen finden, es wird lediglich eine

Dekomplexierung beobachtet. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre, dass das Tricarbonylchromfragment sich über der Ethenbrücke in einer labilen, koordinativ ungesättigten Bindungssituation befindet und sterisch nicht genug abgeschirmt ist, so dass es leicht von Lösungsmittelmolekülen, anderen Benzostilbenliganden oder gelöstem Kohlenmonoxid angegriffen werden könnte. Somit lässt sich nicht zweifelsfrei feststellen, ob es zu einer haptotropen Umlagerung entlang der acyclischen Brücke kommt.

4.2 Tricarbonylchromkomplexe mit Stilben-Grundgerüst

4.2.1 Einleitung

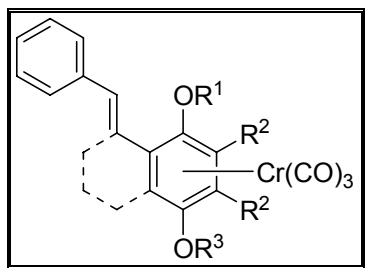


Abbildung 50: Tricarbonylchromkomplex mit Stilben-Grundgerüst

Ein großer Nachteil der mit dem Benzostilbensystem durchgeführten Experimente besteht in der grossen Produktvielfalt nach einer Umlagerung, die eine präzise Beobachtung der relevanten Prozesse erschwert. Um dieses Problem zu umgehen, soll ein Stilbenligand synthetisiert werden, dem im Vergleich zum Benzostilben ein Ring und damit auch eine zusätzliche Koordinationsmöglichkeit fehlt. Durch die Einführung einer verbrückenden Alkylkette zwischen Ethenyleinheit und hydrochinoidem Ring soll zusätzlich eine sterische Abschirmung gewährleistet sein, wenn das Tricarbonylchromfragment sich über der Brücke zwischen den aromatischen Ringen befindet. Ein weiterer Effekt dieser zusätzlichen Verbrückung wäre ein höherer „sterischer Druck“ auf das Chromtricarbonylfragment und damit einhergehend eine deutlichere thermodynamische Differenzierung der beiden aromatischen Ringe. Somit erhielte man einen Liganden, der für eine haptotrope Umlagerung mit einer Vorzugsrichtung bessere Voraussetzungen mitbrächte.

4.2.2 Tricarbonylchromkomplex mit überbrücktem Stilbenligand

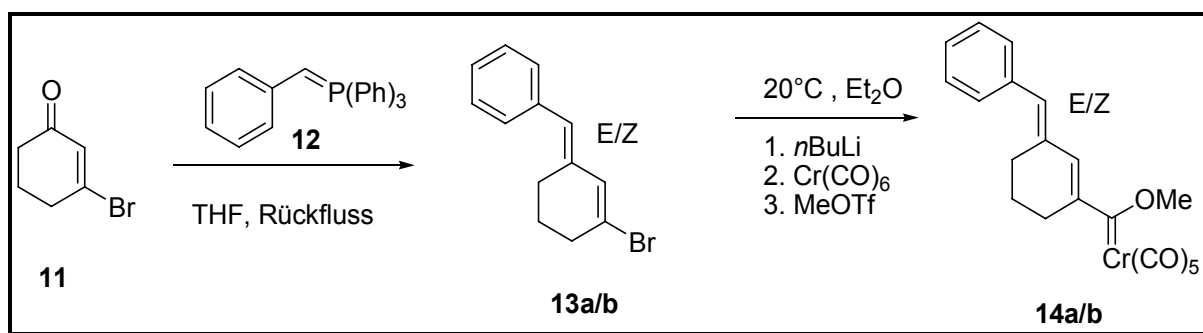


Abbildung 51: Synthese des Fischer-Carbenkomplexes (14a/b)

Das Ausgangsmolekül 3-Bromcyclohex-2-enon (**11**) wird nach Literaturvorschrift¹⁴⁹ hergestellt. Dabei wird ein 1,3-Cyclohexadion mit Dimethylformamid zu einem *Vilsmeier*-Reagenz umgesetzt und anschließend mit Oxalylbromid zu (**11**) bromiert. Das Keton wird dann in einer *Wittig*-Reaktion mit einer Benzylideneinheit zu (**13a/b**) verknüpft. Schließlich wird die Bromfunktion in einem Standardverfahren durch Brom-Lithium-Austausch und Reaktion mit Hexacarbonylchrom(0) in den *Fischer*-Carbenkomplex (**14a/b**) überführt.

4.2.2.1 Präparative Ergebnisse bei der Synthese von (*E/Z*)-[(3-Bromcyclohex-2-enyliden)methyl]benzen (**13a/b**)

Bei der Synthese wird zunächst das Phosphorbenzyliden (**12**) aus Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**1**) und *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran generiert. Anschließend wird die rote Lösung in einer *Wittig*-Reaktion mit 3-Bromcyclohex-2-enon (**11**) umgesetzt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wird das Produkt mit der ersten UV-aktiven Fraktion eluiert. Dabei können die (*E/Z*)-Stereoisomere nicht voneinander getrennt werden, eine Trennung des Diastereomengemischs gelingt allerdings mit Hilfe der Gaschromatographie. Das Produkt, in einer Gesamtausbeute von 65%, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die sich bei längerem Lagern an der Luft und bei Raumtemperatur zersetzt

¹⁴⁹ R. E. Mewshaw, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3753.

und eine braune Färbung annimmt. Bei einer Temperatur von -20°C lässt sich das Produkt als Feststoff problemlos über einige Tage auch an Luft lagern.

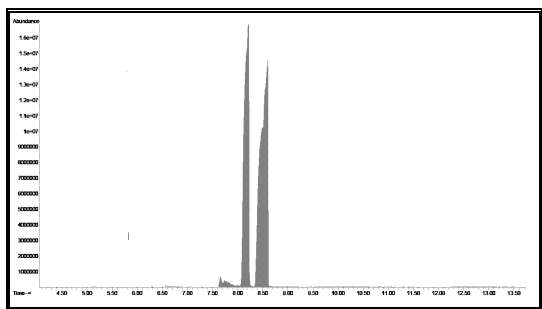


Abbildung 52: Gaschromatogramm von (13a/b), Integralverhältnis 1./2. Fraktion = 1 : 1,05

4.2.2.2 Spektroskopische Untersuchung von (*E/Z*)-[(3-Bromcyclohex-2-enyliden)methyl]benzen (13a/b)

- **NMR-Spektroskopie**

Die NMR-Spektren des Diastereomergemischs enthalten jeweils zwei Signalsätze.

Im ^1H -NMR-Spektrum können die Signalmultipletts von 7.23-7.01 ppm den zehn Phenylprotonen und von 2.50-1.63 ppm den zwölf Methylenprotonen zugeordnet werden. Die Signale bei 6.85 ppm und 6.46 ppm (Integralverhältnis 1 : 3) gehören jeweils zu einem Proton in Benzylstellung. Unter das breite Signal bei 6.13 ppm fallen die jeweiligen olefinischen Protonen des Cyclohexenrings.

Das ^{13}C -Spektrum enthält sechs Signale zwischen 137.55 ppm und 133.44 ppm, die zu quartären aromatischen bzw. olefinischen Kohlenstoffatomen gehören. Weitere zehn Signale zwischen 128.75 ppm und 125.02 ppm können den 14 aromatischen bzw. olefinischen CH-Gruppen zugeordnet werden. Die restlichen sechs Signale zwischen 35.97 ppm und 23.72 ppm werden von den Methylen-Kohlenstoffatomen erzeugt.

- **Massenspektrometrie**

Im EI-Massenspektrum erkennt man sehr gut das für Bromverbindungen charakteristische Isotopenmuster. ^{79}Br und ^{81}Br liegen etwa im Verhältnis 97:100 vor, dementsprechend

erscheinen die Molekülionpeaks jeweils mit einer Intensität von 98% bei $m/z = 250$ für $C_{13}H_{13}^{81}Br$ und 100% bei $m/z = 248$ für $C_{13}H_{13}^{79}Br$.

4.2.2.3 Präparative Ergebnisse der Synthese von Pentacarbonyl(methoxy[(*E/Z*)-methyl-3-benzylidencyclohex- 1-enyl])carbenchrom(0) (**14a/b**)

Die Synthese gemäß der *Fischer*-Route erfolgt ausgehend vom Diastereomergemisch (**13a/b**). Die Verbindung wird durch Lithium-Halogen-Austausch mit *n*-Butyllithium in Diethylether in das entsprechende Lithiumorganyl überführt und anschließend durch Addition an Hexacarbonylchrom(0) zum Acylchromat umgesetzt. Dieses reagiert in einer Substitutionsreaktion mit Methyltrifluormethansulfonat zum methoxysubstituierten Produkt (**14a/b**). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man wiederum ein Diastereomergemisch, welches die erste farbige Fraktion bildet und eine gelbe Färbung besitzt. Mit Hilfe der HPLC lassen sich die Fraktionen der beiden Diastereomere (**14a**) und (**14b**) zwar auflösen, aber es gelingt nicht, sie vollständig und präparativ zu trennen (**Abbildung 53**). Die Gesamtausbeute der öligen Substanz beträgt 69%. Bei $-20^{\circ}C$ besitzt das Produkt eine feste Konsistenz und lässt sich bei dieser Temperatur in einer Argonatmosphäre über längere Zeit lagern.

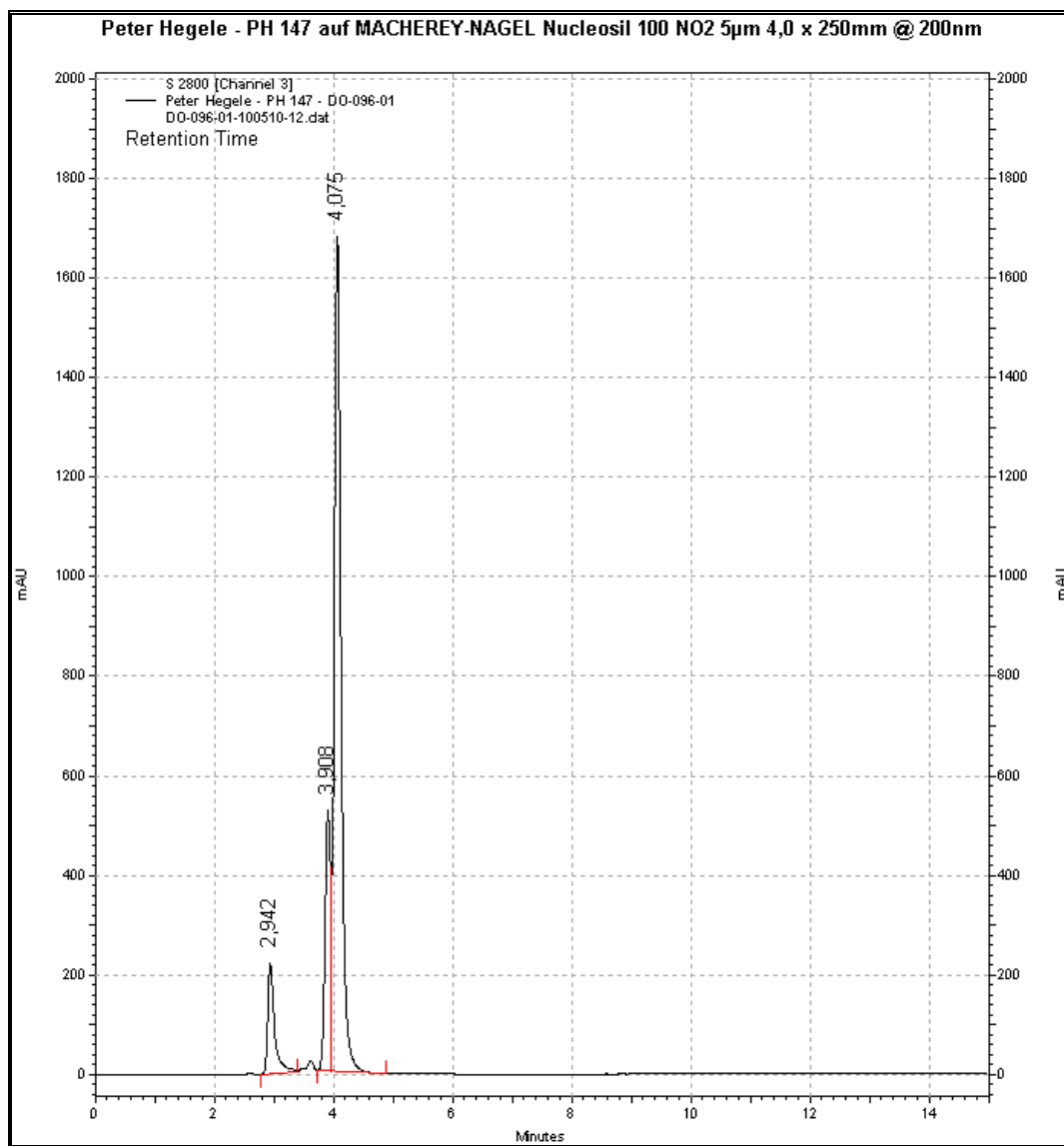


Abbildung 53: HPLC-Chromatogramm der Carbenkomplexe (14a/b)

4.2.2.4 Spektroskopische Untersuchung von Pentacarbonyl(methoxy[(*E/Z*)-methyl-3-benzylidencyclohex-1-enyl])carbenchrom(0) (14a/b)

- NMR-Spektroskopie

Da ein Diastereomergemisch vermessen wurde, enthalten die Spektren jeweils zwei Signalsätze.

Die Signalmultipletts von 7.40-7.01 ppm im Protonenspektrum werden von den insgesamt zehn Phenylprotonen erzeugt. Die Signale bei 7.01 ppm und 6.63 ppm gehören jeweils zum Proton in Benzylstellung der jeweiligen Isomere. Bei 6.30 ppm fallen die Signale der beiden

olefinischen Protonen, bei 4.79 ppm die der beiden Methoxygruppen zusammen. Die Multipletts von 1.99 ppm bis 1.32 ppm werden den verbliebenen zwölf aliphatischen Protonen zugeordnet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 363.50 ppm für die Carben-Kohlenstoffatome. Die Resonanzen bei 222.84 ppm und 216.10 ppm werden von den *trans*- bzw. *cis*-ständigen Carbonylliganden erzeugt. Weiterhin befinden sich im Bereich von 137.50-133.38 ppm sechs Signale der quartären und von 128.69-128.69 ppm zehn Signale der wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatome des aromatischen bzw. olefinischen Teils. Die beiden Methoxygruppen erzeugen jeweils Resonanzen bei 67.24 ppm und 62.51 ppm. Weitere sechs Signale von 35.92 ppm bis 23.67 ppm gehören zu den insgesamt sechs Methylengruppen der Cyclohexeneinheiten.

- **IR-Spektroskopie**

Man beobachtet im Bereich der Valenzschwingungen der CO-Liganden zwei mittelstarke A_1 -Banden bei $\bar{\nu} = 2063 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1961 \text{ cm}^{-1}$ sowie eine sehr starke E-Bande bei $\bar{\nu} = 1948 \text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Der Molekülionpeak kann im Spektrum nicht gefunden werden, allerdings liegt bei $m/z = 291.9$ (8% Intensität) ein Fragmentpeak, der durch den Verlust von vier Carbonylliganden entsteht. Durch den weiteren Verlust eines Carbonylliganden entsteht der Peak bei $m/z = 263.9$ (13). Der Basispeak bei $m/z = 152.0$ kann nicht Komplex **(14a/b)** zugeordnet werden. Er könnte entweder von der Umlagerung zu Biphenylen herrühren, oder er entsteht nach dreifacher Decarbonylierung durch eine Spaltung der Carben-Olefin-Bindung und anschließender Hydrierung, was einem Molekül der Formel $(\text{CO})_2\text{CrHCOME}$ entspräche. Für letztere Möglichkeit spricht das Auftreten weiterer Peaks bei $m/z = 235.9$ (8), 207.9 (6), 180.0 (21) und 123.9 (4), die entsprechenden Fragmenten mit variierender Anzahl an Carbonylliganden zuzuordnen wären.

4.2.2.5 Versuch der Benzanellierung von Pentacarbonyl(methoxy[(*E/Z*)-methyl-3-benzylidencyclohex-1-enyl]carbenchrom(0) (**14a/b**)

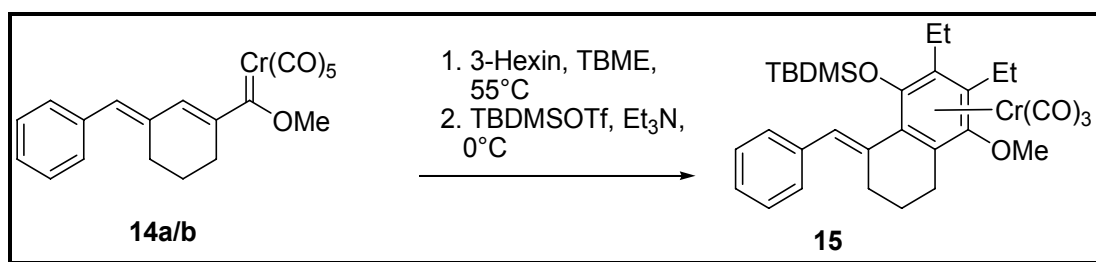


Abbildung 54: Versuch der Benzanellierung von Komplex (**14a/b**)

Unter Standard-Benzanellierungsbedingungen wird eine Lösung von (**14a/b**) in *tert.*-Butyldimethylether zusammen mit 3-Hexin erhitzt und mittels IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie verfolgt. Es kann jedoch lediglich die Abnahme der A₁-Bande bei $\bar{\nu} = 2063 \text{ cm}^{-1}$ bei gleichzeitiger Zunahme der Hexacarbonylchrom(0)-Bande beobachtet werden, das Auftreten neuer Banden und damit der Hinweis auf das Entstehen eines Tricarbonylchrom-Komplexes erfolgt hingegen nicht. Die Dünnschichtchromatographie liefert ebenfalls lediglich Hinweise auf die Zersetzung des Startmaterials.

4.2.3 Tricarbonylchromkomplex mit Stilbenligand

Um Aufschluß darüber zu erhalten, welcher Schritt bei der Benzanellierung von Komplex (**14a/b**) nicht erwartungsgemäß abläuft, werden weiterführende Versuche mit einem strukturell ähnlichen, allerdings synthetisch weniger aufwendigem Liganden unternommen.

4.2.3.1 Synthese des Carbenkomplexes (17)

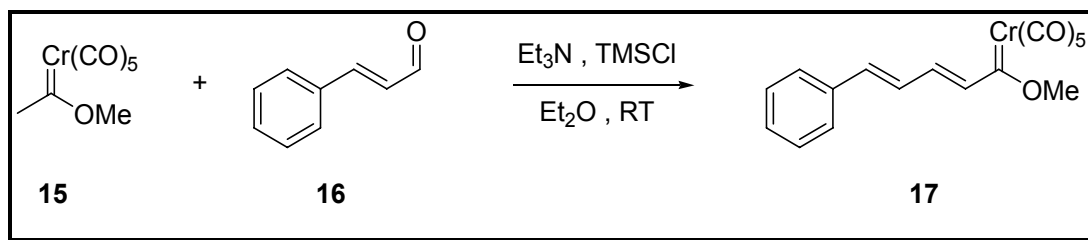


Abbildung 55: Synthese des Carbenkomplexes (17)

Die literaturbekannte Verbindung (17)¹⁵⁰ entsteht durch eine Kondensationsreaktion¹⁵¹ von *E*-Zimtaldehyd mit Pentacarbonylmethoxymethylcarbenchrom(0) (15), welches nach der Standardmethode für *Fischer*-Carbenkomplexe aus Methyllithium und Hexacarbonylchrom(0) hergestellt werden kann¹⁵². Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen und Entfernen des Lösungsmittels wird der entstehende tiefviolette Komplex säulenchromatographisch aufgereinigt.

4.2.3.2 Versuch der Benzanellierung des Carbenkomplexes (17)

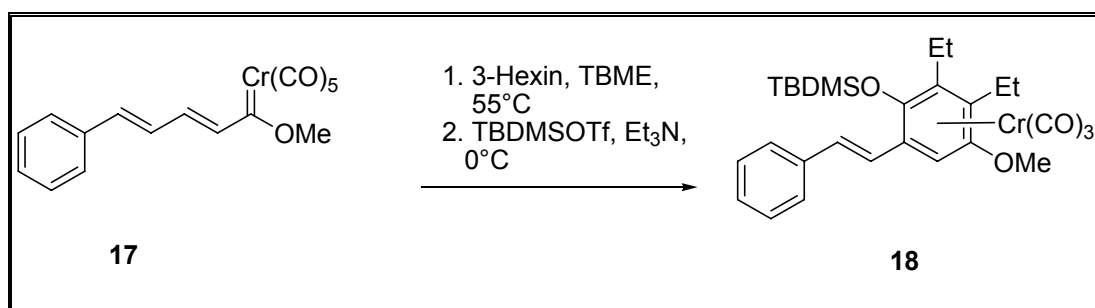


Abbildung 56: Versuch der Benzanellierung von Carbenkomplex (17)

Eine Lösung von (17) in *tert.*-Butyldimethylether wird unter Standard-Benzanellierungsbedingungen zusammen mit 3-Hexin erhitzt und die Reaktion mittels IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie verfolgt. Neben der Zersetzung des Startmaterials kann kein Hinweis auf die Entstehung des gewünschten Tricarbonylchromkomplexes gefunden werden.

¹⁵⁰ W. D. Wulff, Y. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17162.

¹⁵¹ a) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537; b) K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235.

¹⁵² a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445; b) C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J. C. Daran, C. Knoblet, *Organometallics* **1989**, *8*, 2253.

4.2.3.3 Ligandenaustausch beim Carbenkomplex (17)

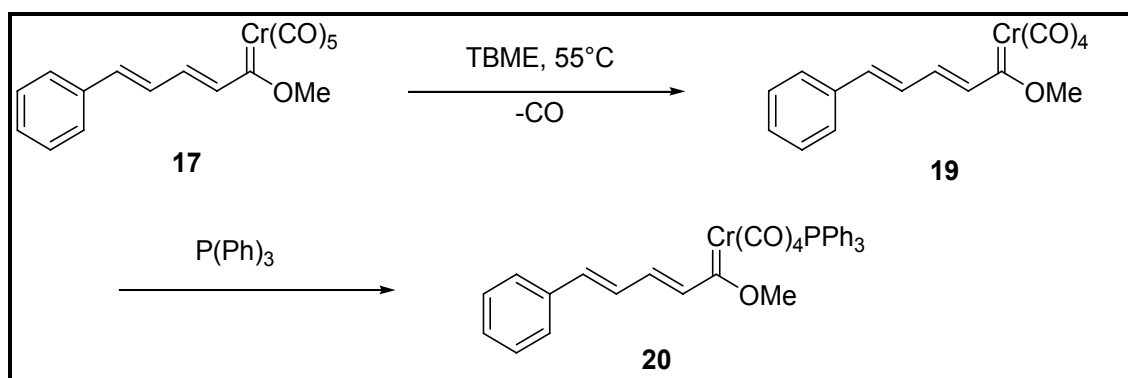


Abbildung 57: Experiment zur Decarbonylierung von Komplex (17)

In einem weiteren Versuch soll untersucht werden, ob die Decarbonylierung, der einleitende und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Schritt der [3+2+1]-Benzanellierung, erfolgt. Dazu wird der Komplex (17) in *tert.*-Butyldimethylether und unter Anwesenheit von Triphenylphosphan erhitzt. Falls die Decarbonylierung durch thermische Induktion erfolgt, sollte der entstehende Tetracarbonylchromkomplex (19) durch den Phosphanliganden abgefangen werden. Nach Durchführung der Reaktion zeigt sich, dass ein neues Produkt entsteht, welches sich optisch vom dunkelvioletten Ausgangskomplex (17) durch einen anderen, ebenfalls violetten Farbton abhebt. Dieser Komplex (20) ist allerdings sehr labil und lässt sich säulenchromatographisch nur bei tiefen Temperaturen (unterhalb von -10°C) anreichern, eine Isolierung gelingt nicht.

Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen vier Signale bei 75.4 ppm, 60,2 ppm, 57.4 ppm und 30.8 ppm. Die Signale bei 75.4 ppm und 57.4 ppm können den Komplexen *trans*-Cr(CO)₄(PPh₃)₂ und Cr(CO)₅(PPh₃) zugeordnet werden¹⁵³. Somit verbleiben zwei Signale, die zu einem neuen *cis*- bzw. *trans*-Phosphankomplex gehören könnten.

¹⁵³ a) J. Bao, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Org. Chem.* **2001**, 631, 188; b) J. Brunet, O. Diallo, B. Donnadieu, E. Roblou, *Organometallics*, **2002**, 21, 3388.

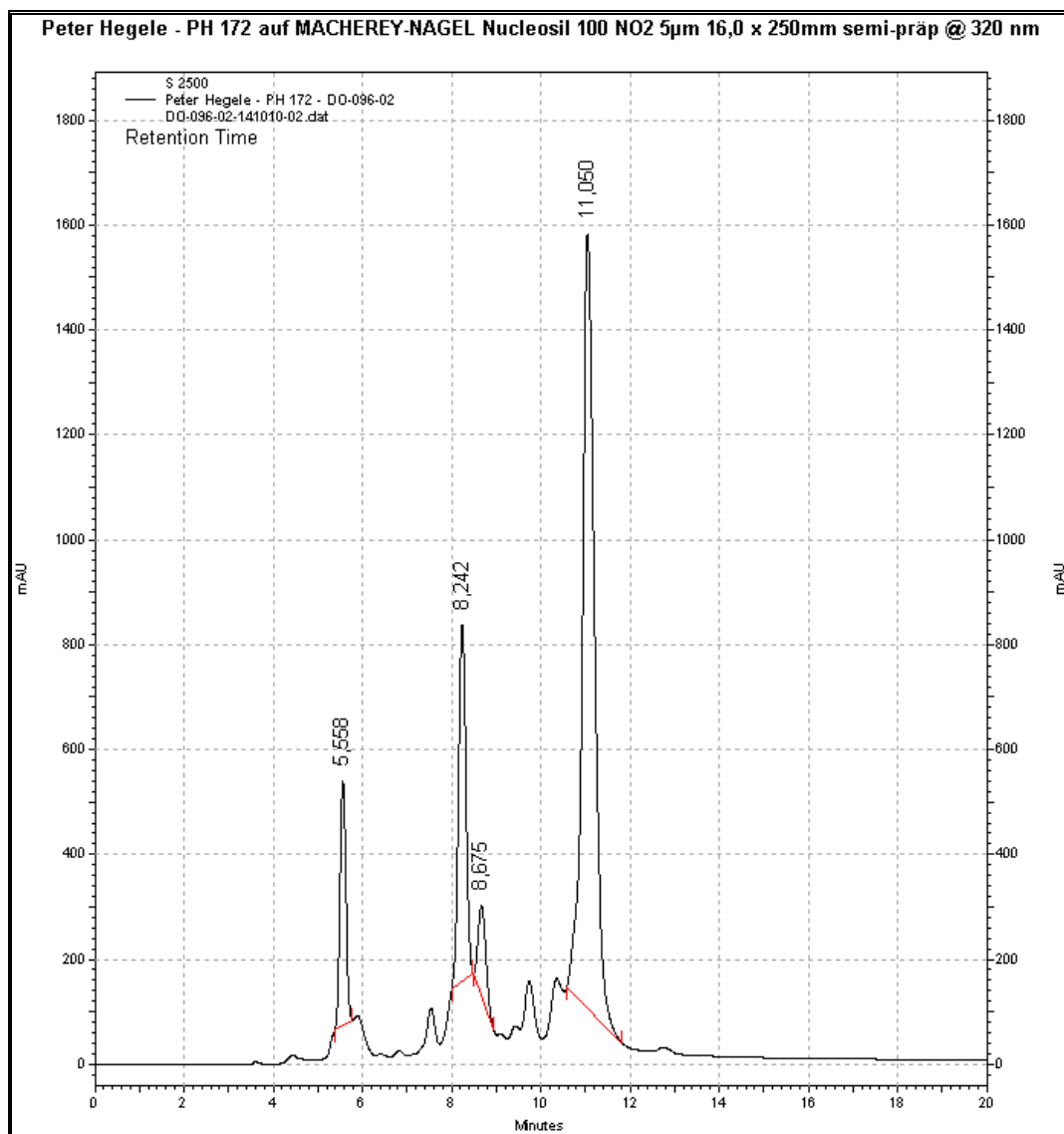


Abbildung 58: HPLC-Chromatogramm nach der Reaktion von Komplex (17) mit PPh_3

Mittels der HPLC ist es gelungen, das Produktgemisch in vier Fraktionen aufzutrennen. Die ersten beiden Fraktionen sind dabei farblos, und die dritte sowie vierte Fraktion weisen jeweils eine violette Färbung auf. Die IR-Spektren der beiden farbigen Fraktionen zeigen dabei das gleiche Muster und ähnliche Absorptionen wie die literaturbekannten Verbindungen $\text{cis}-(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ bzw. $\text{trans}-(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ ¹⁵⁴.

¹⁵⁴ E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*(2), 657.

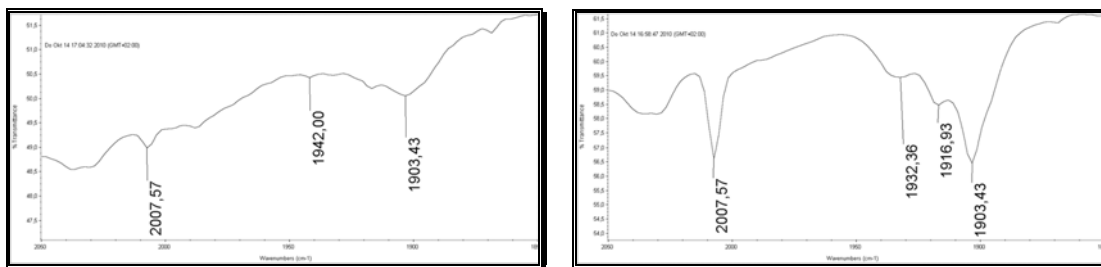


Abbildung 59: IR-Spektren von *trans*-(20) (links) bzw. *cis*-(20). Absorptionen der Vergleichsverbindungen: *trans*-(CO)₄(PPh₃)[C(OCH₃)CH₃ (2012 vw, 1943 vw, 1899 vs, br); *cis*-(CO)₄(PPh₃)[C(OCH₃)CH₃ (2011 m, 1924 m, 1910 s, sh, 1897 vs)

Somit scheint die thermische Decarbonylierung wie gewünscht abzulaufen und der Grund für das Misslingen der Benzanellierung in einem der nachfolgenden Schritte zu liegen.

4.2.4 Versuch einer intramolekularen Benzanellierung

In einer weiteren Versuchsreihe soll die Synthese eines Tricarbonylchrom-Komplexes, der einen Liganden mit Stilbengerüst besitzt, mit Hilfe einer intramolekularen Benzanellierung begünstigt werden. Der hierfür benötigte α,β -ungesättigte Carbenkomplex muss gleichzeitig einen Substituenten mit einer Alkin-Funktion enthalten. Mit einem ähnlichen System, bei dem der Carben-Kohlenstoff mit einer Phenylgruppe sowie einer Alkin-funktionalisierter Alkoxykette substituiert ist, gelang *Semmelhack* und Mitarbeitern eine intramolekulare Benzanellierung mit Ausbeuten von 16-81%¹⁵⁵.

¹⁵⁵ a) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2931; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. Wulff, A. Zask, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5803.

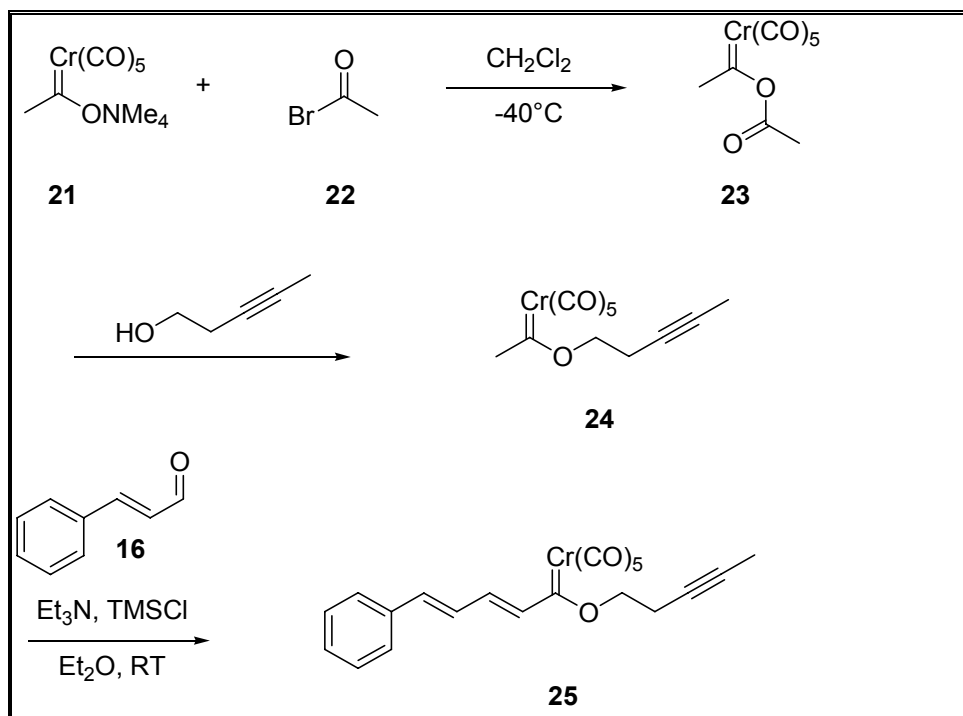


Abbildung 60: Synthese der Carbenkomplexe (**24**) und (**25**)

Bei der Synthese setzt man Tetramethylammonium[acetylpentacarbonylchromat(0)] (**21**) ein, welches nach der Standardmethode für *Fischer*-Carbenkomplexe durch die Reaktion von Methyllithium mit Hexacarbonylchrom(0) und anschließender Umsetzung mit Tetramethylammoniumbromid hergestellt werden kann¹⁵⁶. Das Tetramethylammoniumsalz wird dann durch eine O-Acylierung mittels Acetyl bromid (**22**) und anschließendem Substituentenaustausch in den Pentinyloxy-substituierten Carbenkomplex (**24**) überführt. Durch anschließende Kondensation mit Benzaldehyd¹⁵⁷ erhält man Molekül (**25**), das sowohl eine α,β -ungesättigte Carben- als auch eine Alkinfunktion besitzt.

4.2.4.1 Präparative Ergebnisse bei der Synthese des Alkinyloxy-Carbenkomplexes (**24**)

Der Komplex (**24**) wird entsprechend einer Vorschrift von *Hegedus* und *Colson*¹⁵⁸ für ähnliche Verbindungen hergestellt. Nach Zugabe von Acetylbromid zu einer Lösung vom

¹⁵⁶ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445

¹⁵⁷ W. D. Wulff, Y. Lian, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17162

¹⁵⁸ P. J. Colson, L. S. Hegedus *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4972.

Ammoniumsalz **(21)** bei -40°C entsteht eine tiefrote Lösung durch die Bildung des thermolabilen Acetoxycarbenkomplexes **(23)**. Nach Zugabe von 3-Pentanol und anschließendem zweistündigen Rühren bei -30°C findet der Substituentenaustausch statt, der in einer Orangefärbung der Lösung resultiert. Der Reaktionsverlauf kann gut IR-spektroskopisch anhand der abnehmenden, zum Acetoxycarbenkomplex **(23)** gehörenden Bande bei etwa 2071 cm^{-1} und der zunehmenden Bande bei 2065 cm^{-1} von **(24)** verfolgt werden. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man einen gelben Feststoff in einer mäßigen Ausbeute von 34%.

4.2.4.2 Spektroskopische Untersuchung des Alkinyloxy-Carbenkomplexes **(24)**

- **NMR-Spektroskopie**

Im Protonenspektrum erscheint das Signal der dem Sauerstoff benachbarten CH_2 -Gruppe bei 4.94 ppm. Von den restlichen drei Resonanzen der aliphatischen Protonen ist das Signal der dem Carbenkohlenstoff benachbarten Methylgruppe am weitesten tieffeldverschoben bei 2.98 ppm.

Das ^{13}C -Spektrum zeigt drei stark tieffeldverschobene Signale bei 358.8 ppm für den Carbenkohlenstoff und bei 223.3 ppm und 216.2 ppm für die *trans*- und *cis*-ständigen Carbonylgruppen. Die Resonanzen der Alkingruppe sind bei 78.5 ppm und 77.2 ppm zu finden. Dem Methylenoxykohlenstoff ist das Signal bei 73.4 ppm zuzuordnen. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei 20 ppm, 14.8 ppm und 3.3 ppm.

- **IR-Spektroskopie**

Im Bereich der Valenzschwingungen der CO-Liganden beobachtet man zwei mittelstarke A_1 -Banden bei $\bar{\nu} = 2065\text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1961\text{ cm}^{-1}$ sowie eine starke E-Bande bei $\bar{\nu} = 1948\text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Der Molekülionpeak liegt bei $m/z = 301.9$ (28% Intensität), durch Abspaltung von drei, vier bzw. fünf Carbonylliganden entstehen die Peaks bei $m/z = 217.9$ (20), 189.9 (32) und der Basispeak bei $m/z = 161.9$ (100). Durch Hochauflösung wird die Summenformel $C_{12}H_{10}CrO_6$ bestätigt.

4.2.4.3 Präparative Ergebnisse bei der Synthese des Carbenkomplexes (25)

Die Kondensation von (24) mit *E*-Zimtaldehyd (16) erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von (17). Nach dreitägiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei sich das Produkt in der ersten farbigen Fraktion befindet. Man erhält einen tiefvioletten Feststoff in einer Ausbeute von 78%.

4.2.4.4 Spektroskopische Untersuchung des Carbenkomplexes (25)

- **NMR-Spektroskopie**

Im 1H -Spektrum sind die Signale der insgesamt acht Phenyl- bzw. Olefinprotonen im Bereich von 7.53-6.83 ppm zu finden. Die beiden Protonen der OCH_2 -Gruppe erscheinen als Triplet bei 5.04 ppm. Ein Multiplett bei 2.89-2.84 ppm und ein Triplet bei 1.85 ppm werden durch die CH_2 - und die CH_3 -Gruppen der Alkinylkette erzeugt.

Im Kohlenstoffspektrum erkennt man die für einen Pentacarbonylcarben-Chrom(0)-Komplex typischen tieffeldverschobenen Signale bei 329.8 ppm für den Carbenkohlenstoff sowie bei 224.5 ppm für die *trans*-ständige und 216.7 ppm für die *cis*-ständigen Carbonylgruppen. Insgesamt acht Signale von 145.1 ppm bis 127.1 ppm sind den phenylischen sowie den olefinischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Die Atome der Pentinyloxykette erscheinen als Signale bei 78.3 ppm und 74.1 ppm für die Alkingruppe, bei 77.4 ppm für die an den

Sauerstoff gebundene Methylengruppe, bei 20.3 ppm für die mittelständige Methylengruppe und bei 3.5 ppm für den endständigen Kohlenstoff.

- **IR-Spektroskopie**

Man beobachtet im Valenzschwingungsbereich der Carbonylliganden eine mittelstarke A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 2058 \text{ cm}^{-1}$ und eine starke E-Bande bei $\bar{\nu} = 1950 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei 1959 cm^{-1} .

- **Massenspektrometrie**

Der Molekülionpeak liegt bei $m/z = 416.0$ (7% Intensität), durch Abspaltung von einem, vier bzw. fünf Carbonylliganden entstehen die Peaks bei $m/z = 388.0$ (4), 304.0 (27) und 276.0 (56). Nach weiterer Abspaltung von Chrom entsteht der Peak bei $m/z = 224.1$ (7). Der Basispeak bei $m/z = 51.9$ ist dem isolierten Chrom zuzuordnen. Durch Hochauflösung wird die Summenformel $C_{21}H_{16}CrO_6$ bestätigt.

4.2.4.5 Versuch der Benzanellierung des Carbenkomplexes (25)

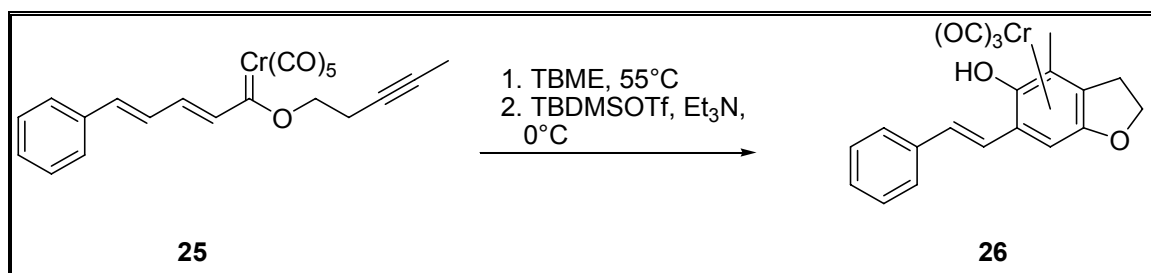


Abbildung 61: Versuch der Benzanellierung von Komplex (25)

Beim Versuch, mit dem Carbenkomplex (25) unter Standardbedingungen und unter Verfolgung mittels IR-Spektroskopie sowie Dünnschichtchromatographie eine intramolekulare Benzanellierung durchzuführen, kann keine Bildung eines Tricarbonylchromkomplexes beobachtet werden, es tritt lediglich Zersetzung des Ausgangsmaterials auf.

4.2.5 Zusammenfassung

Es ist gelungen, die Vorläufer **(14a/b)** und **(25)** für die Darstellung eines Tricarbonylchromkomplexes mit einem Stilbenliganden, der für eine haptotrope Umlagerung formal geeignet wäre, zu synthetisieren. Allerdings können keine geeigneten Bedingungen gefunden werden, um diese Vorläufer mittels einer [3+2+1]-Benzanellierung in den gewünschten Komplex zu überführen. Es konnte gezeigt werden, dass bei den Carbenkomplexen durch thermische Induktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Decarbonylierung erfolgt, allerdings laufen wohl unter Standard-Benzanellierungsbedingungen parallel Zersetzungsreaktionen ab, die eine zu dominante Rolle einnehmen.

4.3 Tricarbonylchromkomplexe mit Benzopyren-Grundgerüst

4.3.1 Einleitung

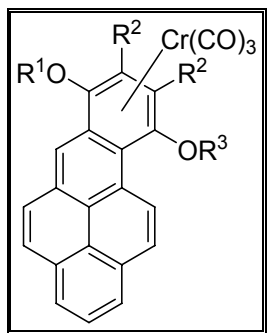


Abbildung 62: Tricarbonylchromkomplex mit Benzopyren-Grundgerüst

In der Vergangenheit wurden bereits einige Beispiele von Tricarbonylchromkomplexen mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) untersucht. Auch wurden für kleinere Liganden wie Phenanthren bereits haptotrope Umlagerungsreaktionen beschrieben¹⁵⁹. Für größere Ligandensysteme wie z. B. Pyren bezogen sich die Untersuchungen eher auf strukturelle und spektroskopische Eigenschaften¹⁶⁰ der Komplexe sowie auf deren Reaktivität¹⁶¹. In der vorliegenden Arbeit soll nun durch [3+2+1]-Benzanellierung ein Tricarbonylchrom-Benzopyren hergestellt und anschließend untersucht werden, ob eine haptotrope Umlagerung entlang einer solch großen Plattform möglich ist.

¹⁵⁹ a) K. H. Dötz, J. Stendel jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* **2005**, *24*, 3219; b) O. Joistgen, A. Pfletschinger, J. Ciupka, M. Dolg, M. Nieger, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, O. Kataeva, K. H. Dötz, *Organometallics* **2009**, *28*, 3473.

¹⁶⁰ a) B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H. D. Simmons jr., B. R. Willeford jr., *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3084; b) J. A. S. Howell, N. F. Ashford, D. T. Dixon, J. C. Kola, *Organometallics* **1991**, *10*, 1852; c) A. Arrais, E. Diana, G. Gervasio, R. Gobetto, D. Marabello, P. L. Stanghellini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *7*, 1505.

¹⁶¹ J. A. Morley, N. F. Woolsey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6487.

4.3.2 Organische Vorstufen

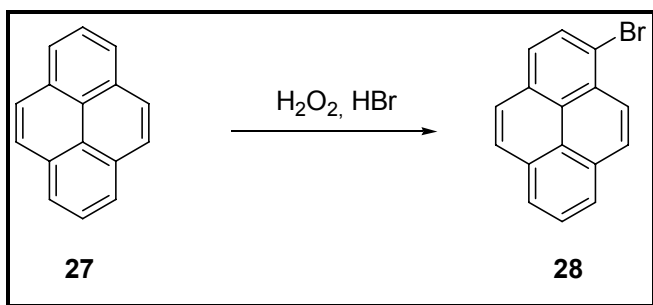


Abbildung 63: Synthese von Brompyren (28)

Mit Hilfe von Wasserstoffperoxid und Bromwasserstoff wird Pyren (**27**) in einer oxidativen Bromierung zu 1-Brompyren (**28**) umgesetzt¹⁶².

4.3.3 Synthese des Pyrenyl-Carbenkomplexes (29)

4.3.3.1 Präparative Ergebnisse

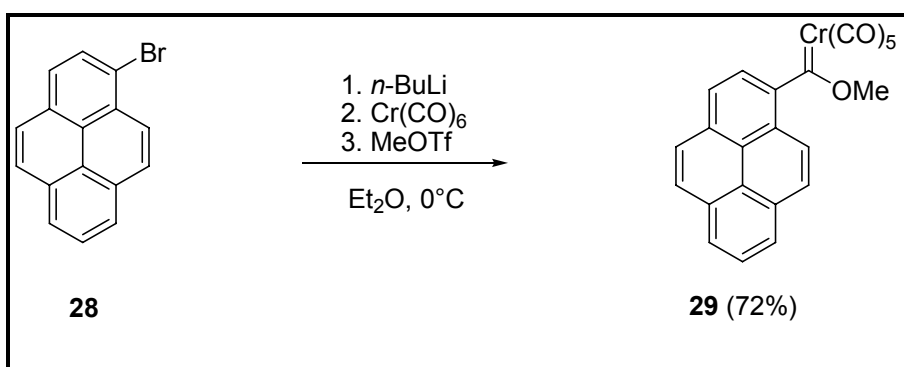


Abbildung 64: Synthese des Pyrenyl-Carbenkomplexes (29)

Entsprechend der *Fischer*-Route wird 1-Brompyren (**28**) durch Lithium-Halogen-Austausch mit *n*-Butyllithium in Diethylether zunächst in die entsprechende Aryllithium-Verbindung und durch die Addition an Hexacarbonylchrom in das Acylchromat überführt. Durch Umsetzung mit Methyltrifluormethansulfonat erhält man den Carbenkomplex (**29**) in einer Ausbeute von 72%. Beim säulenchromatographischen Aufreinigen läuft eine gelbe Fraktion vor, der Carbenkomplex bildet die zweite, rotbraun gefärbte Fraktion. Das Produkt ist ein oranger Feststoff.

¹⁶² S. Yang, A. Elangovan, K. Hwang, T. Ho, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16628.

4.3.3.2 Spektroskopische Untersuchung

- **NMR-Spektroskopie**

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man das Singulett der Methoxygruppe bei 4.19 ppm. Die Signale der Protonen des Pyrengrundgerüsts erscheinen im Bereich 8.27-7.72 ppm und überlagern sich größtenteils. Die Dupletts bei 8.27 ppm und 7.72 ppm mit einer Kopplung von 7.88 Hz können den Wasserstoffatomen H-9 und H-10 zugeordnet werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein weit tieffeldverschobenes Signal bei 358.47 ppm, welches zum Carbenkohlenstoff gehört. Die beiden Signale bei 224.89 ppm und 215.99 ppm werden von den *trans*- bzw. *cis*-Carbonylkohlenstoffatomen erzeugt. Im Bereich von 146.30 ppm bis 118.92 ppm erscheinen neun Signale der wasserstoffsubstituierten und sieben Signale der quartären Kohlenstoffatome des Pyrengerüsts. Das Signal der Methoxygruppe erscheint bei 65.94 ppm.

- **IR-Spektroskopie**

Man beobachtet im Valenzschwingungsbereich der Carbonylliganden zwei mittelstarke A_1 -Banden bei $\bar{\nu} = 2065\text{ cm}^{-1}$ und 1966 cm^{-1} sowie eine starke E-Bande bei $\bar{\nu} = 1956\text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Der Molekülionpeak liegt bei $m/z = 435.9$ (15% Intensität). Durch sukzessive Abspaltung aller Carbonylliganden entstehen die Peaks bei $m/z = 407.9$ (42), 379.9 (10), 351.9 (7), 324.0 (23) und 296.0 (100).

- **Röntgenstrukturanalyse**

Komplex (**29**) konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die dafür benötigten Einkristalle können durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Dichlormethan aus einer konzentrierten Lösung bei -20°C gewonnen werden.

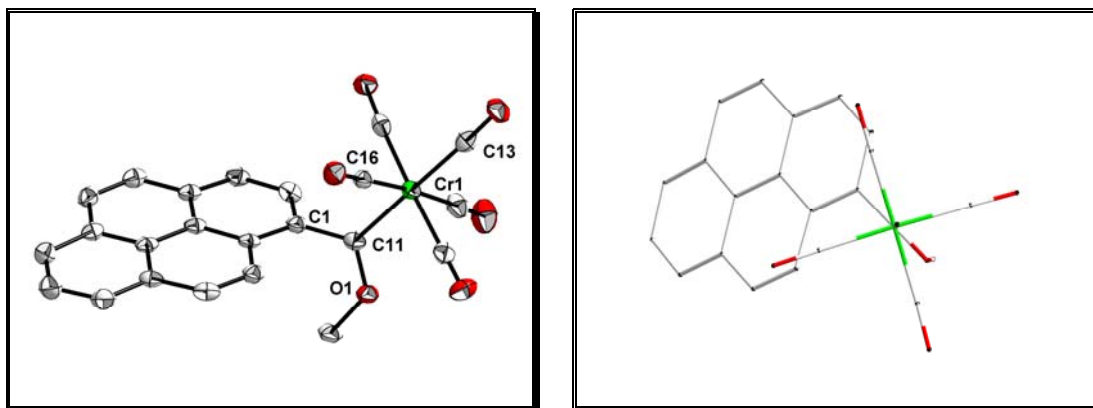


Abbildung 65: Molekülstruktur im Festkörper von (29). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: C(11)-Cr(1) = 2.001(3); {O(1)-C(11)-C(1)}-{C(16)-Cr(1)-C(13)} = 64°, Ebenenwinkel {O(1)-C(11)-C(1)}-(Pyrenyl) = 73°.

Komplex (29) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ (2). In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle des Komplexes, die sich lediglich im Drehsinn des leicht verdrillten Pyrenylgerüsts unterscheiden. Die Bindungslänge vom Carbenatom zum Metallzentrum beträgt 2.001 Å. Die Ebene O1-C11-C1 bildet mit einem Winkel von 73° zur C16-Cr1-C13-Ebene nicht die Winkelhalbierende, was an einer Verkippung und dem räumlichen Anspruch des unsymmetrisch substituierten Pyrenylgerüsts liegt. Die gemittelte Ebene des substituierten Rings besitzt einen Winkel von 73° zur O1-C11-C1-Ebene.

4.3.4 Synthese und haptotrope Umlagerung des Benzopyren-Tricarbonylchromkomplexes (30)

4.3.4.1 Präparative Ergebnisse

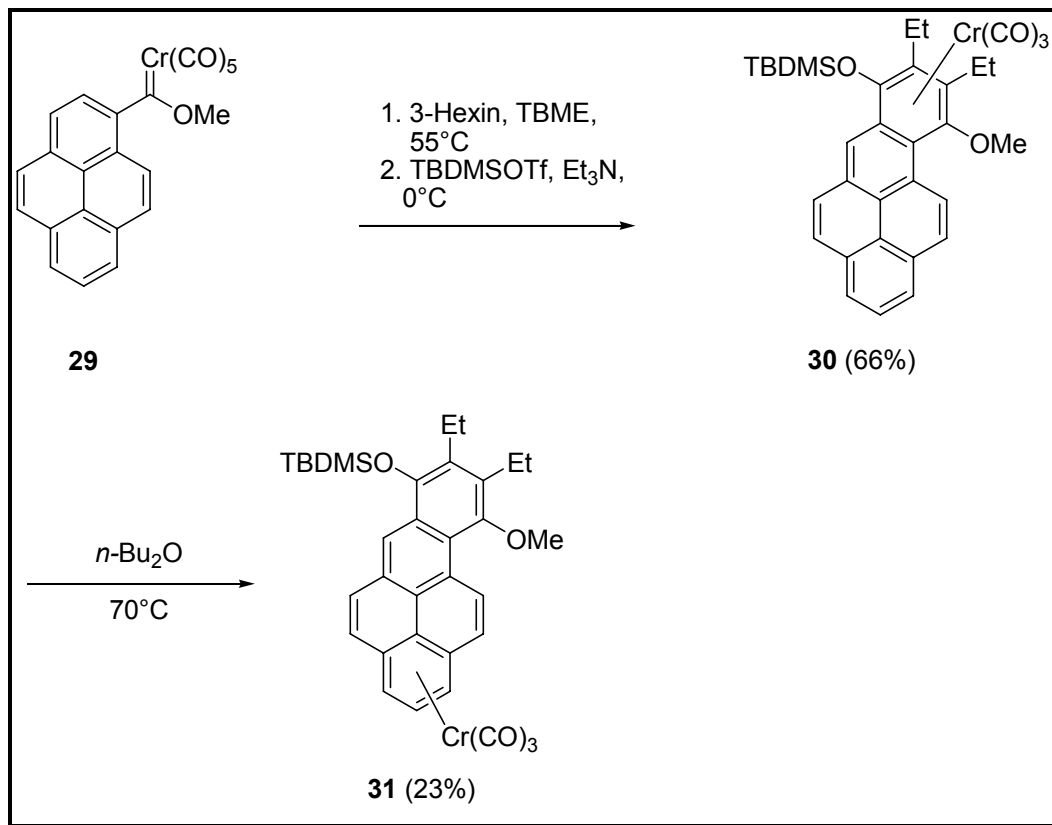


Abbildung 66: Synthese der Benzopyren-Tricarbonylchromkomplexe (30) und (31)

Zunächst wird der Carbenkomplex (**29**) standardmäßig mit 3-Hexin in *tert.*-Butylmethylether umgesetzt und anschließend die resultierende phenolische OH-Gruppe als *tert.*-Butyldimethylsilylether geschützt. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung des Reaktionsgemischs wird das Produkt mit der ersten farbigen Fraktion eluiert. Man erhält so in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 66% den violetten Tricarbonylchromkomplex (**30**).

Für die Umlagerung von (**30**) wird eine Lösung dieses Komplexes in *n*-Dibutylether auf 70°C erhitzt und die Reaktion über einen Zeitraum von drei Stunden kontinuierlich per IR-Spektroskopie verfolgt. Die A_1 -Bande bei 1958 cm^{-1} verliert dabei zu Gunsten der hypsochrom verschobenen A_1 -Bande bei 1967 cm^{-1} an Intensität. Sobald die zu Hexacarbonylchrom(0) gehörende Bande bei 1988 cm^{-1} , die das Maß der gleichzeitig stattfindenden Zersetzung anzeigt, zu stark an Intensität zunimmt, wird die Reaktion

gestoppt und das Gemisch säulenchromatographisch aufgearbeitet. Nicht umgelagertes (**30**) befindet sich dabei in der ersten farbigen Fraktion, (**31**) folgt in der zweiten farbigen Fraktion. Man erhält so bei einer Reaktionsdauer von drei Stunden das thermodynamisch stabilere Koordinationsisomer (**31**) in einer Ausbeute von 23%.

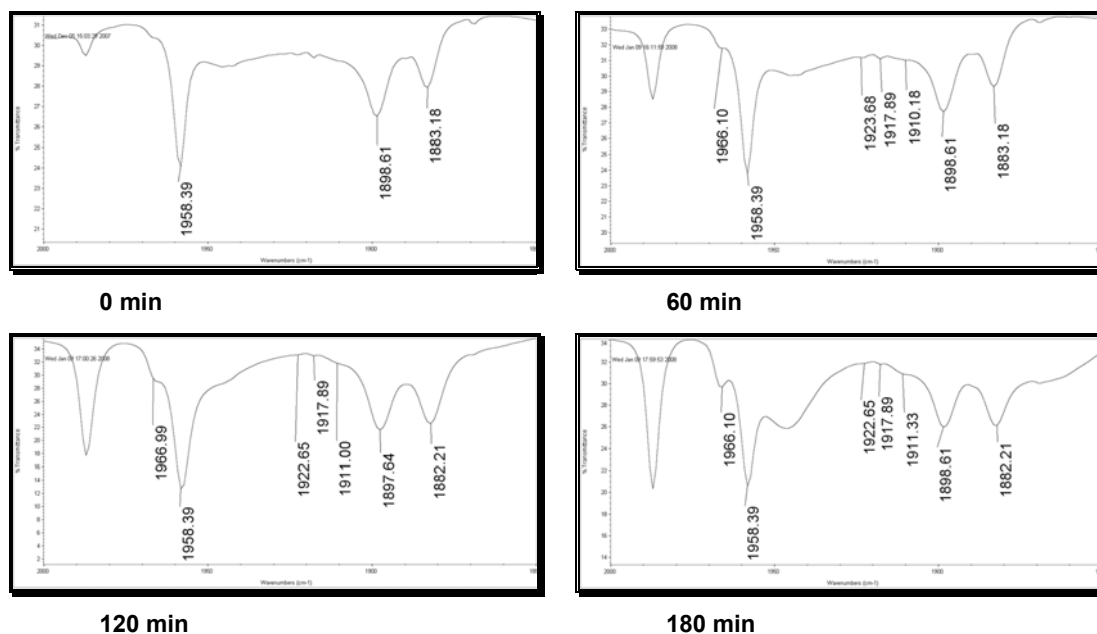


Abbildung 67: Umlagerung von Komplex (30) bei 80°C

Eine präparative Enantiomertrennung mittels HPLC des kinetisch stabilen Komplexes (**30**) scheitert aufgrund seiner schlechten Löslichkeit. Daher kann der eindeutige Beweis einer intramolekularen, und damit enantioselektiven, Umlagerung nicht erbracht werden.

4.3.4.2 Spektroskopische Untersuchung der Koordinationsisomere

- **NMR-Spektroskopie**

Da die beiden Haptotropomere jeweils dieselben Liganden besitzen, tauchen in den ^1H -NMR-Spektren die gleichen Kopplungsmuster auf. So erscheinen in beiden Spektren zwei Duplett-paare im aromatischen Bereich mit Kopplungskonstanten von 7.58-9.68 Hz. Diese sind den beiden Protonenpaaren an den mittelständigen Ringen zuzuordnen. Die Dupletts bei 9.65 ppm und 8.38 ppm für (**30**) sowie bei 9.68 ppm und 7.80 ppm für (**31**) gehören jeweils zu H-11 und H-12, die Dupletts bei 8.21 ppm und 7.95 ppm für (**30**) sowie bei

7.67 ppm und 7.23 ppm für **(31)** gehören zu H-4 und H-5. Das Singulett bei 8.42 ppm bzw. 8.55 ppm wird dem Proton H-6 zugeordnet. Die Verschiebungen der Protonen H-1, H-2 und H-3 des endständigen Ringes unterscheiden sich für beide Isomere sehr deutlich. Für **(30)** erscheinen ein Duplett von Dupletts bei 7.99 ppm und ein Multiplett bei 7.81-7.78 ppm. Im Spektrum von **(31)** erscheinen die Signale der entsprechenden Protonen aufgrund der Koordination des Tricarbonylchromfragments an den Ring um 1.4-2.2 ppm hochfeldverschoben. Zwei Dupletts von Dupletts liegen bei 6.14 ppm bzw. 5.85 ppm, und ein Pseudotriplett liegt bei 5.65 ppm. Die weiteren Verschiebungen des Spektrums unterscheiden sich wiederum nur unwesentlich voneinander. Die Singuletts der Methoxygruppen erscheinen bei 3.88 ppm **(30)** bzw. 3.78 ppm **(31)**. Weiterhin liegen in beiden Spektren die Multipletts der Methylenprotonen im Bereich von 3.0-2.7 ppm und die der Methylgruppen, welche zu den Ethylsubstituenten gehören, bei 1.46-1.45 ppm **(30)** und bei 1.37 ppm sowie 1.23 ppm **(31)**. Die Protonen der *tert.*-Butylgruppe erzeugen Singuletts bei 1.24 ppm **(30)** bzw. 1.18 ppm **(31)**. Schließlich erscheinen noch die Singuletts der an das Silizium gebundenen Methylgruppen bei 0.52 ppm und 0.47 ppm für den Komplex **(30)** sowie bei 0.24 ppm und 0.22 ppm für dessen Koordinationsisomer **(31)**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **(30)** erscheint das Signal der Carbonylliganden bei 234.03 ppm. Im Bereich von 134.9-95.9 ppm liegen zwölf Signale quartärer und acht Signale von wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatomen. Davon können die vier hochfeldverschobenen Signale von 109.6-95.9 ppm den nicht sauerstoffsubstituierten Atomen des vom Chrom koordinierten Rings zugeordnet werden. Das Signal der Methoxygruppe liegt bei 64.52 ppm. Weitere sechs Signale der zwei Ethyl- sowie der *tert.*-Butylgruppe liegen zwischen 26.28 ppm und 16.51 ppm. Die Signale der an das Silizium gebundenen Methylgruppe erscheinen bei -1.70 ppm und -2.93 ppm. Das Spektrum von **(31)** besitzt insgesamt eine ähnliche Struktur. Das Carbonylligandensignal liegt bei 233.45 ppm, und die zwanzig Signale des Pyrengerüsts befinden sich zwischen 150.30 ppm und 89.09 ppm, wobei die sechs hochfeldverschobenen Signale bei 103.02-89.09 ppm zu den Atomen des koordinierten Rings gehören. Die Methoxygruppe erzeugt ein Signal bei 61.05 ppm, und die

Alkylsubstituenten rufen die verbleibenden sechs Signale zwischen 26.14 ppm und 14.78 ppm sowie zwei Signale bei -3.08 ppm und -3.11 ppm hervor.

- **IR-Spektroskopie**

Für **(30)** beobachtet man im Bereich der Valenzschwingungen der CO-Liganden eine sehr starke A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 1958 \text{ cm}^{-1}$ und zwei starke E-Banden bei $\bar{\nu} = 1899 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1883 \text{ cm}^{-1}$. Im Spektrum von **(31)** liegt das gleiche Muster vor, allerdings liegt die A_1 -Bande um neun Wellenzahlen hypsochrom verschoben bei $\bar{\nu} = 1967 \text{ cm}^{-1}$. Die E-Banden erfahren jeweils eine hypsochrome Verschiebung und liegen um zwölf bzw. achtzehn Wellenzahlen verschoben bei $\bar{\nu} = 1911 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\bar{\nu} = 1901 \text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Da die beiden Komplexe **(30)** und **(31)** sich lediglich durch die Koordinationsstelle des Liganden unterscheiden, können sie anhand der Fragmentierungsmuster ihrer Massenspektren nicht unterschieden werden. Die EI-Spektren weisen jeweils die gleichen Peaks auf. Der Molekülionpeak liegt jeweils bei $m/z = 604.0$ (5% Intensität für **(30)**, 21% für **(31)**). Durch sukzessive Abspaltung von zwei bzw. drei Carbonylliganden entstehen Fragmente, die zu den Peaks bei $m/z = 548.8$ (1, 7) und 520.0 (8, 23) führen. Der Basispeak bei $m/z = 468.1$ kommt durch den weiteren Verlust von Chrom zustande und gehört damit zum freien Pyrenliganden. Durch weitere Abspaltung einer Methylgruppe entsteht der Fragmentpeak bei $m/z = 453.1$ (23, 23). Bei beiden Komplexen kann die Summenformel $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{CrO}_5\text{Si} - 3\text{CO}$ durch hochauflösende Spektrometrie bestätigt werden.

4.3.4.3 Molekülstrukturen der Koordinationsisomere (30) und (31)

Die Komplexe (30) und (31) können mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die dafür benötigten Einkristalle können durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Dichlormethan aus einer konzentrierten Lösung des jeweiligen Komplexes bei -20°C gewonnen werden.

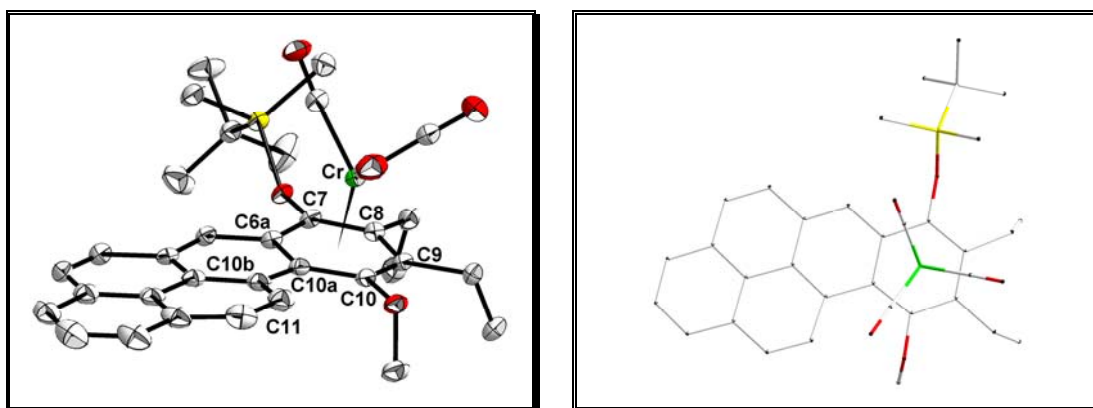


Abbildung 68: Molekülstruktur im Festkörper von (30). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: Cr-C(6a) = 2.377(2), Cr-C(7) = 2.285(2), Cr-C(8) = 2.277(2), Cr-C(9) = 2.221(2), Cr-C(10) = 2.188(2), Cr-C(10a) = 2.295(2), Cr-(komplexierter Ring) = 1.770; Torsionswinkel C(10)-C(10a)-C(10b)-C(11) = 10.9(3)°.

Komplex (30) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (2). Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripod befindet sich leicht zu den Atomen C(9) und C(10) hin verschoben in einem Abstand von 1.770 Å zum hydrochinoiden Ring, zu dem er eine gestaffelte Konformation einnimmt. Die Siloxy-Gruppe nimmt trotz ihrer Größe als einziger Substituent eine *syn*-Orientierung zum Chromfragment ein. Anhand des Torsionswinkels von 10.9° der Atome C(10)-C(10a)-C(10b)-C(11) lässt sich eine leichte Verdrillung des Benzopyrengerüsts feststellen.

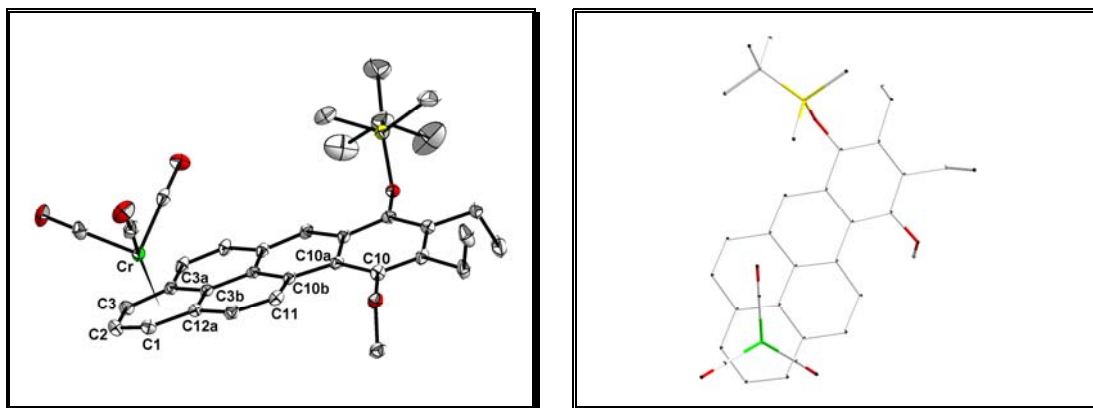


Abbildung 69: Molekülstruktur im Festkörper von (31). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: Cr-C(1) = 2.221(2), Cr-C(2) = 2.219(2), Cr-C(3) = 2.212(2), Cr-C(3a) = 2.2380(19), Cr-C(3b) = 2.3182(17), Cr-C(12a) = 2.3241(18), Cr-(komplexierter Ring) = 1.755; Torsionswinkel C(10)-C(10a)-C(10b)-C(11) = 11.9(3)°.

Komplex (31) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$ (14). Das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment befindet sich in einem Abstand von 1.755 Å oberhalb des terminalen, unsubstituierten Rings des Benzopyrengerüsts. Der Tripod ist dabei leicht zur Peripherie hin, abgewandt von C(3b) und C(12a), verschoben und nimmt auch in diesem Fall eine gestaffelte Konformation zum komplexierten Ring ein. Die Substituenten des hydrochinoiden Rings nehmen jeweils eine *anti*-Orientierung zum benachbarten Substituenten ein. Die Verdrillung des Benzopyrenliganden ist mit einem Torsionswinkel von 11.9° der Atome C(10)-C(10a)-C(10b)-C(11) leicht gegenüber Komplex (30) erhöht.

4.3.4.4 Kinetische Untersuchung der Umlagerung

Um Einsicht in den Mechanismus der Umlagerung von **(30)** zu **(31)** zu erhalten, wird eine kinetische NMR-Studie durchgeführt.

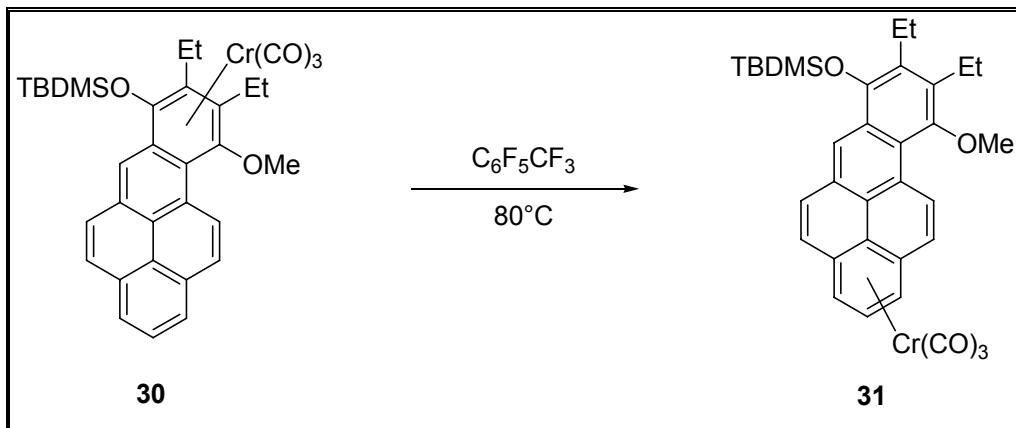


Abbildung 70: Kinetische NMR-Studie der Umlagerung von Komplex **(30)** zu **(31)**

Zu diesem Zweck wird eine Lösung von **(30)** in Octafluortoluen bei 80°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Die Messung der Spektren erfolgt in Zeitintervallen von fünf Minuten. Durch Integration der Protonen des endständigen unsubstituierten Rings wird das relative Konzentrationsverhältnis der beiden Haptotropomere zueinander bestimmt.

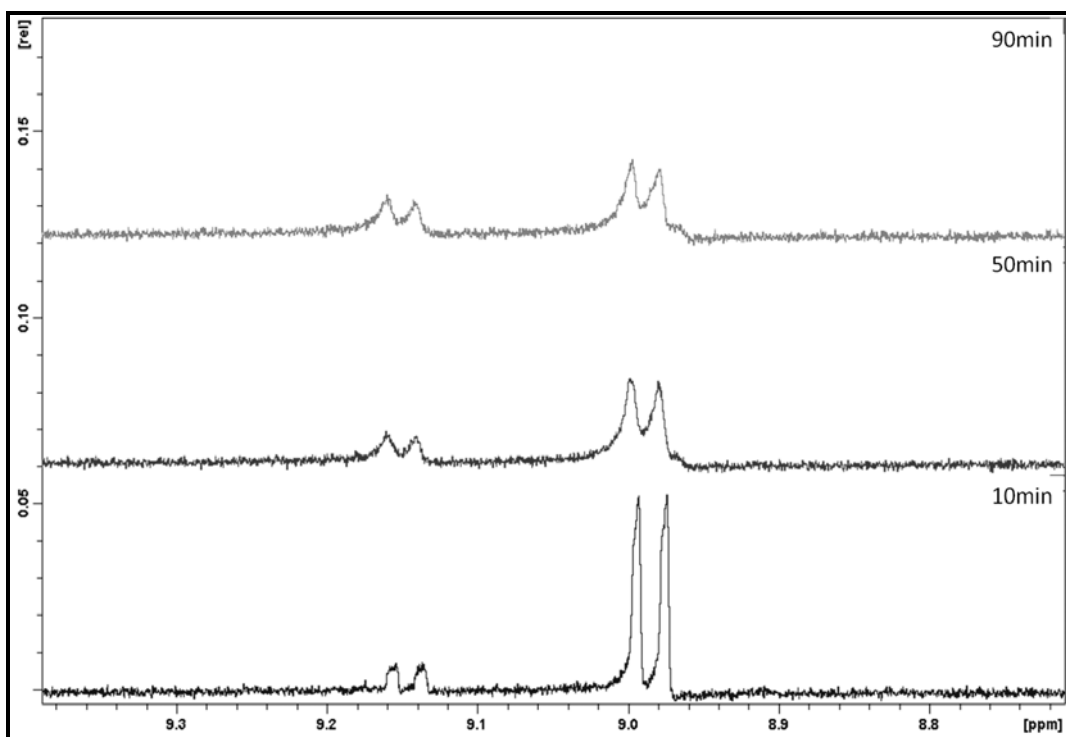


Abbildung 71: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösung der Komplexe **(30)** und **(31)**

In **Abbildung 71** erkennt man, wie das Duplett von **(30)** bei 8.98 ppm im zeitlichen Verlauf an Intensität verliert, während das entsprechende Duplett von **(31)** bei 9.14 ppm zunimmt.

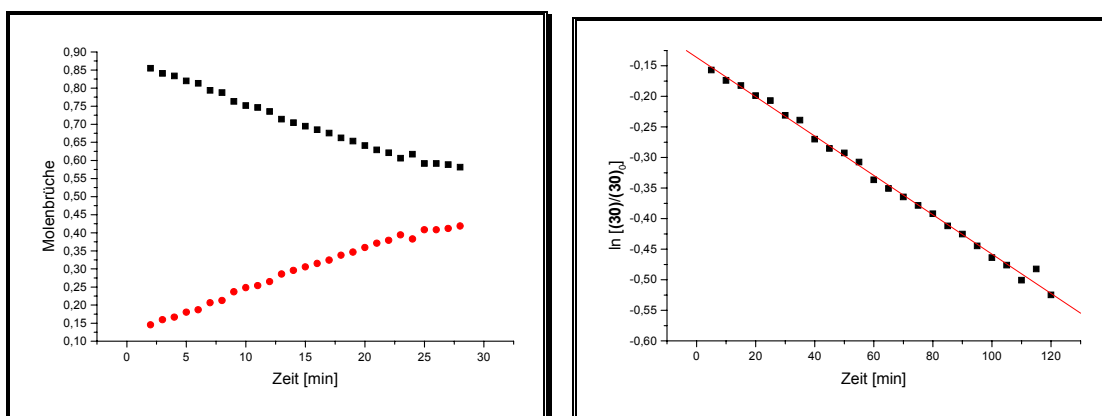


Abbildung 72: Konzentrationsprofile der Umlagerung von (30) bei 80°C in Octafluortoluen

Die **Abbildung 72** zeigt die Auftragung der relativen Konzentrationen von **(30)** bzw. **(31)** sowie von $\ln\left(\frac{[(30)]}{[(30)]_0}\right)$ gegen die Zeit. Der nahezu lineare Verlauf des Graphen bei der Auftragung der logarithmierten Werte ist übereinstimmend mit einer Kinetik erster Ordnung und damit auch mit einer möglicherweise intramolekular verlaufenden haptotropen Umlagerung. Die aus der Steigung der Geraden ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = 3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und die daraus errechnete freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G = 24,8 \text{ kcal/mol}$. Diese Werte liegen in der Größenordnung der für die Umlagerung vom naphthalenbasierten Komplex **(5)** zu **(6)** ermittelten Daten ($k = 5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G = 23,7 \text{ kcal/mol}$, siehe Kapitel 4.1.5.5.).

4.3.5 Synthese und Umlagerungsversuche der Benzopyren-bis(tricarbonylchrom)komplexe (33) und (32)

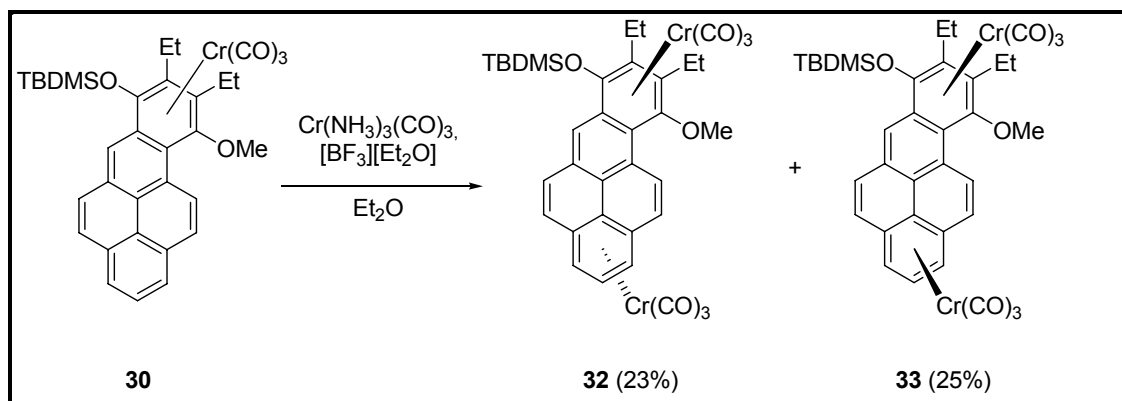


Abbildung 73: Synthese der Benzopyren-bis(tricarbonylchrom)komplexe (33) und (32)

4.3.5.1 Präparative Ergebnisse

Man lässt eine Suspension von **(30)** in Diethylether zusammen mit dem Transferreagenz Cr(CO)₃(NH₃)₃ und Bortrifluorid-Etherat als assistierender Lewisäure reagieren. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man die beiden Komplexe **(33)** und **(32)** in nahezu äquimolarem Verhältnis (25% : 23%) als Produkt. Das Tricarbonylchromfragment des hydrochinoiden Rings scheint also durch den großen Abstand zum terminalen, unsubstituierten Ring keine dirigierende Wirkung auf die Komplexierung zu haben. Der Komplex **(32)** befindet sich bei der Säulenchromatographie in der ersten, **(33)** in der zweiten farbigen Fraktion.

4.3.5.2 Spektroskopische Untersuchung der Koordinationsisomere

- NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren der beiden Diastereomere weisen die gleichen Kopplungsmuster auf, wobei die korrespondierenden Signale sich nur geringfügig in ihren chemischen Verschiebungen unterscheiden. Wie schon bei den sehr ähnlichen Verbindungen **(30)** und **(31)** sind die Signale der durch ein Zentralatom komplexierten Ringe im Vergleich zu denen der unkomplexierten hochfeldverschoben. So enthält das Spektrum von **(33)** ebenfalls vier

Dupletts der Protonen H-4, H-5, H-11 und H-12 (9.27, 7.87, 7.41, 7.11 ppm), ein zu H-6 gehöriges Singulett (8.13 ppm), drei Signale des unsubstituierten, komplexierten Rings (6.50, 5.77, 5.63 ppm) sowie ein Singulett der Methoxygruppe (3.84 ppm). Die Signale der Alkylsubstituenten erscheinen im Bereich von 2.93-0.35 ppm. Die Resonanzen des anti-Isomers (**32**) besitzen allesamt nahezu die gleichen Werte.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von (**33**) finden sich die zwei Signale der Carbonylliganden bei 232.38 ppm und 231.77 ppm, bei (**32**) liegen diese Werte bei 232.94 ppm und 232.39 ppm. Weiterhin lassen sich im Bereich von 131.83-88.19 ppm (für (**32**) von 129.12- 89.37 ppm) alle Resonanzen des Benzopyrenengerüsts detektieren, wobei die hochfeldverschobenen Signale von 110.23-88.19 ppm (109.12-89.37 ppm) komplexierten Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Das Signal der Methoxygruppe erscheint bei 65.40 ppm (64.92 ppm) und die Verschiebungen der Alkylsubstituenten sind im Bereich von 26.03--2.92 ppm (25.97--3.13 ppm) zu finden.

- **IR-Spektroskopie**

Aufgrund der doppelten Komplexierung treten in den Spektren der Komplexe (**33**) und (**32**) jeweils zwei Bandensätze auf. Bei (**33**) erscheinen die A_1 -Banden bei Wellenzahlen von $\bar{\nu} = 1981 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1956 \text{ cm}^{-1}$, die E-Banden treten bei $\bar{\nu} = 1911 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1899 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1890 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1882 \text{ cm}^{-1}$ auf. Im Spektrum von (**32**) erscheinen die A_1 -Banden bei $\bar{\nu} = 1972 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1958 \text{ cm}^{-1}$ sowie die E-Banden bei $\bar{\nu} = 1914 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1906 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1889 \text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Das ESI(+)-Massenspektrum von (**33**) zeigt den Peak des Moleküliions mit Natrium bei $m/z = 763.1$ (6% Intensität). Weitere Peaks bei $m/z = 627.2$ (53) und 491.2 (4) gehören zu Fragmenten, die durch Abspaltung von einem bzw. beider Tricarbonylchromfragmente entstehen. Der Basispeak bei $m/z = 468.2$ (100) gehört zum Ion des freien Benzopyrenliganden. Durch hochauflösende Spektrometrie kann die Summenformel $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si} + \text{Na}^+$ bestätigt werden.

Das EI-Massenspektrum von **(32)** zeigt Peaks bei $m/z = 656.1$ (4), 604.1 (7), 572.1 (4), 548.1 (6), 520.1 (10) und 468.2 (100), die zu Fragmenten gehören, welche, beginnend mit drei Carbonylliganden, durch sukzessive Abspaltung aller sechs Carbonylliganden und beider Chromatome entstanden sind. Im ESI(+)-Massenspektrum sieht man neben dem Molekülionenpeak mit Natrium bei $m/z = 763.1$ (4) einen Peak bei $m/z = 627.2$ (100), der durch Abspaltung eines Tricarbonylchromfragments entsteht.

Durch hochauflösende Spektrometrie kann die Summenformel $C_{37}H_{36}Cr_2O_8Si + Na^+ - 3CO$ bestätigt werden.

- **Röntgenstrukturanalyse**

Die für die Röntgenstrukturanalyse von Komplex **(33)** benötigten Einkristalle können durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Dichlormethan aus einer konzentrierten Lösung des Komplexes bei -20°C gewonnen werden.

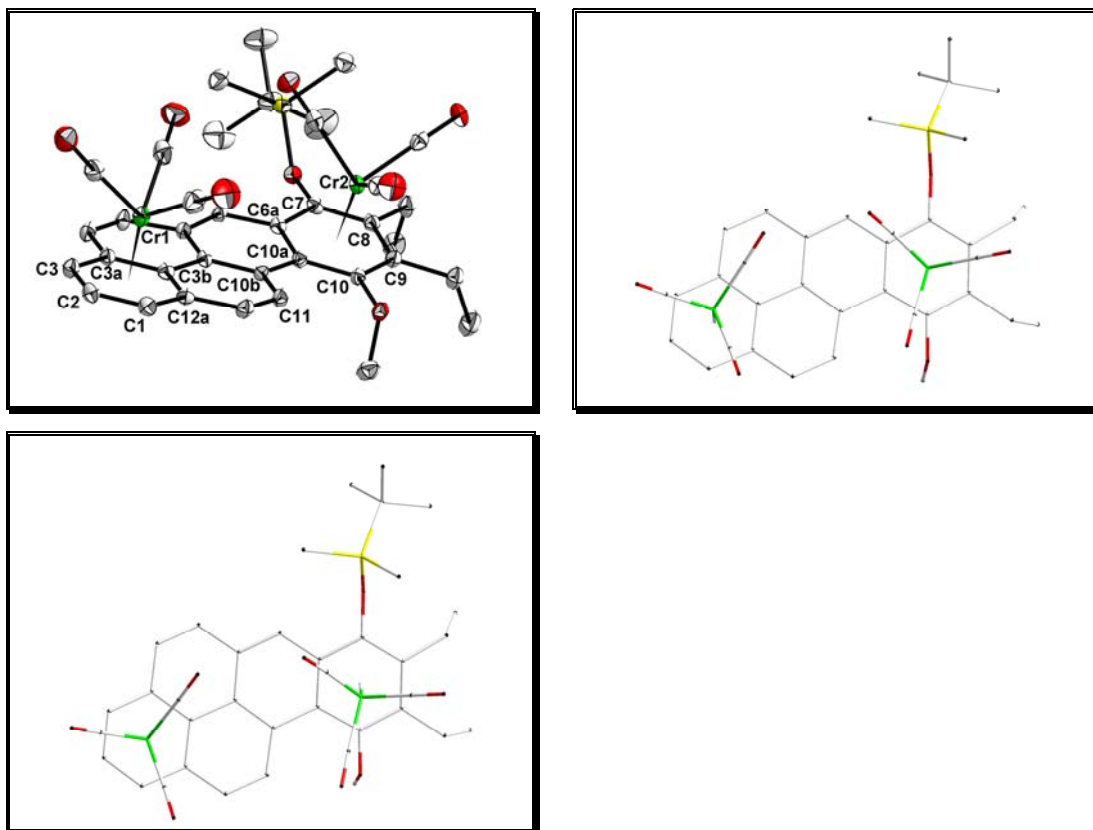


Abbildung 74: Molekülstruktur im Festkörper von **(33)**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: $Cr(2)-C(1) = 2.208(3)$, $Cr(2)-C(2) = 2.209(2)$, $Cr(2)-C(3) = 2.232(2)$, $Cr(2)-C(3a) = 2.267(2)$, $Cr(2)-C(3b) = 2.274(2)$, $Cr(2)-C(12a) = 2.253(2)$, $Cr(2)$ -(komplexierter Ring) = 1.748, $Cr(1)-C(6a) = 2.326(2)$, $Cr(1)-C(7) = 2.276(2)$, $Cr(1)-C(8) = 2.257(2)$, $Cr(1)-C(9) = 2.223(2)$, $Cr(1)-C(10) = 2.196(2)$, $Cr(1)-C(10a) = 2.258(2)$, $Cr(1)$ -(komplexierter Ring) = 1.736; Torsionswinkel $C(10)-C(10a)-C(10b)-C(11) = 9.4(4)^\circ$.

Komplex **(33)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (2). Beide $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripods befinden sich in einer gestaffelten Konformation und leicht zur Peripherie, jeweils zu C(9) und C(10) bzw. C(1) und C(2), hin verschoben über dem jeweiligen komplexierten Ring. Der Abstand des Metallzentrums zur Mitte des Rings beträgt 1.736 Å für Cr(1), welches sich über dem unsubstituierten Ring befindet, und 1.748 für Cr(2), das zum hochsubstituierten Ring gehört. Die Siloxy-Gruppe nimmt als größter Substituent trotz seines hohen Raumanspruchs eine *syn*-Orientierung zum benachbarten Chromfragment ein. Der Torsionswinkel der Atome C(10)-C(10a)-C(10b)-C(11) von 9.4° resultiert aus einer leichten helicalen Verformung des Benzopyrenliganden.

4.3.5.3 Untersuchungen zum Umlagerungsverhalten der Benzopyren-bis(Tricarbonylchrom)komplexe **(32)** und **(33)**

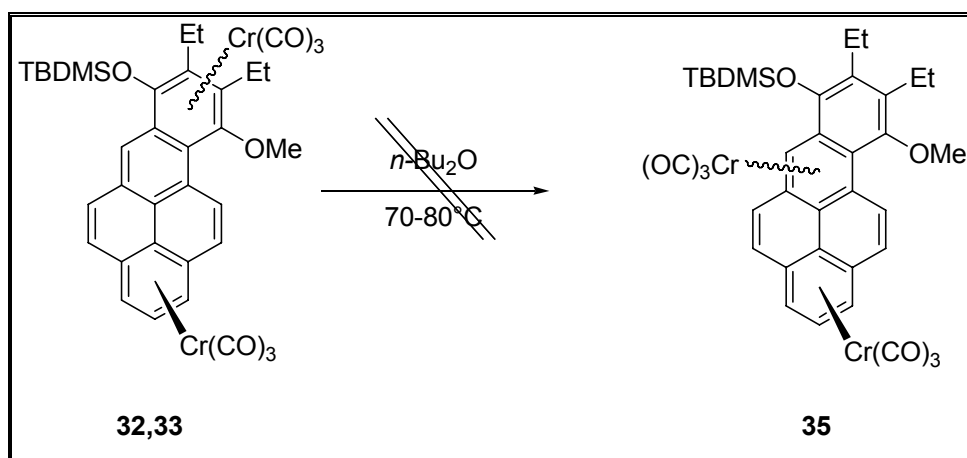


Abbildung 75: Umlagerungsexperimente mit den Komplexen **(32)** und **(33)**

Grundsätzlich ist es denkbar, dass in den Komplexen **(32)** und **(33)** das Tricarbonylchromfragment vom hydrochinoiden Ring auf den benachbarten Ring wandert und an einer weiteren Umlagerung zum terminalen Ring durch ein bereits dort koordiniertes, elektronenziehendes Tricarbonylchromfragment gehindert wird. Der Versuch, eine solche Umlagerung in Komplex **(35)** zu induzieren, indem eine Lösung sowohl von Komplex **(32)** als auch Komplex **(33)** in n -Dibutylether auf $70\text{-}80^\circ\text{C}$ erhitzt wurde, führt jedoch lediglich zu einer Dekomplexierung.

4.3.6 Synthese des freien Liganden (34)

Der freie Ligand (34) kann zur Charakterisierung und zu Vergleichszwecken durch die gezielte Dekomplexierung von Komplex (30) synthetisiert werden.

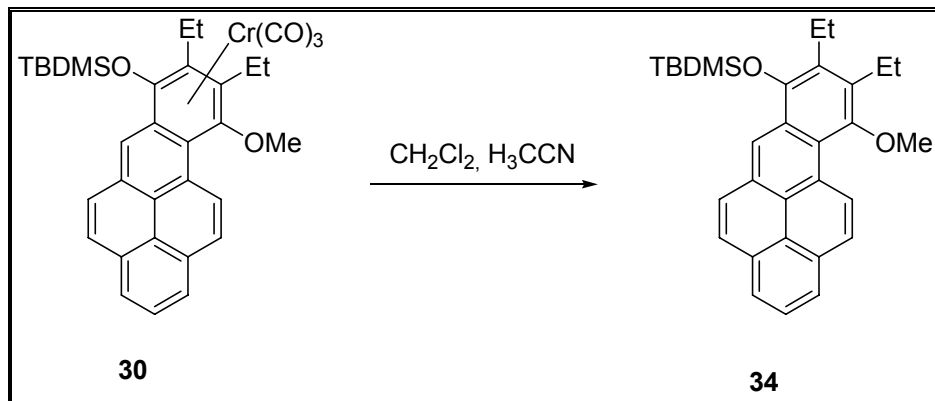


Abbildung 76: Synthese des freien Liganden (34) durch Dekomplexierung von Komplex (30)

4.3.6.1 Präparative Ergebnisse

Die Dekomplexierung von Komplex (30) verläuft langsam innerhalb von einem Tag in einem Dichlormethan-Acetonitril-Gemisch unter Luftsauerstoff bei Raumtemperatur. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man den freien Liganden (34) als gelbe Substanz.

4.3.6.2 Spektroskopische Untersuchung

- NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von (34) besitzt ein sehr ähnliches Muster wie das Spektrum von Komplex (30), welcher nur Protonen an nicht komplexierten Ringen besitzt. So erscheinen die Signale der aromatischen Protonen im Bereich von 7.74 ppm bis 9.79 ppm. Weitere Resonanzen erscheinen bei 3.69 ppm für die Methoxygruppe, bei 1.12-2.94 ppm für die Ethylgruppen und bei 0.13-1.08 ppm für die Silylschutzgruppe.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen im Bereich zwischen 121.03 ppm und 150.62 ppm 20 Signale des Benzopyren-Grundgerüsts. Die Verschiebungen der Substituenten liegen bei 60.84 ppm

für die Methoxygruppe und zwischen -3.23 ppm und 26.10 ppm für die Ethylgruppen bzw. die Silylschutzgruppe.

- **Massenspektrometrie**

Im EI-Massenspektrum von **(34)** erscheint der Molekülionpeak als Basispeak bei $m/z = 468.3$. Ein weiterer Peak bei $m/z = 453.3$ (Intensität 46%) entsteht nach Abspaltung einer Methylgruppe.

Durch Hochauflösung wird die Summenformel $C_{31}H_{36}O_2Si$ bestätigt.

4.3.7 Zusammenfassung

Ausgehend von 1-Brompyren **(28)** wird zunächst ein pyrenylsubstituierter *Fischer*-Carbenkomplex synthetisiert, der dann *via* [3+2+1]-Benzanellierung zum Benzopyren-Tricarbonylchromkomplex **(30)** umgesetzt wird. Mit diesem Komplex kann eine gezielte Umlagerung des Tricarbonylchromfragments zum endständigen Ring verifiziert werden, was zum Komplex **(31)** führt. Durch kinetische NMR-Studien kann festgestellt werden, dass der Umlagerung ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zugrunde liegt. Einen eindeutigen Beweis durch die Umlagerung enantiomerenreiner Komplexe kann nicht erbracht werden, da wegen der schlechten Löslichkeit der Komplexe keine Racemattrennung per HPLC durchgeführt werden konnte.

Durch Direktkomplexierung von **(30)** können die binuklearen Komplexe **(32)** und **(33)** dargestellt werden. Allerdings kann bei Umlagerungsexperimenten der beiden Verbindungen kein Metallshift zu einem der benachbarten Ringe festgestellt werden.

4.4 Tricarbonylchromkomplexe mit Dibenzopyren-Grundgerüst

4.4.1 Einleitung

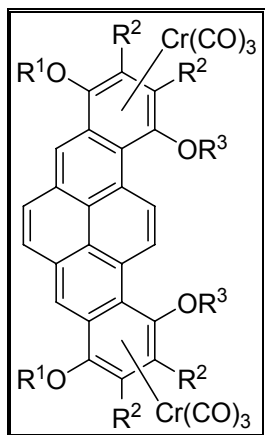


Abbildung 77: Bis-tricarbonylchromkomplex mit Dibenzopyren-Grundgerüst

Durch eine doppelte Funktionalisierung des Pyrens kann, gefolgt von einer doppelten Benzanellierung, das Grundgerüst des aromatischen Liganden um zwei Ringe zum Dibenzopyren erweitert werden. Auf diese Weise lassen sich symmetrische, zweikernige Komplexe erzeugen, deren Umlagerungsverhalten studiert werden soll.

4.4.2 Organische Vorstufen

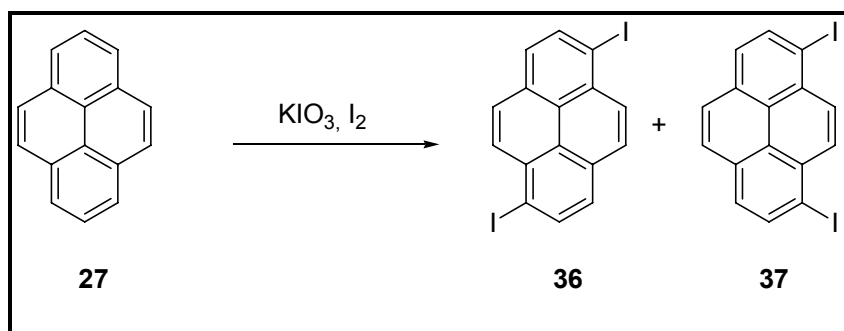


Abbildung 78: Synthese der Diiodpyrene

Durch eine oxidative Iodierung mit Kaliumiodat und Iod wird Pyren in 1,6-Diiodpyren (**36**) und 1,8-Diiodpyren (**37**) umgewandelt¹⁶³. Die beiden Produkte lassen sich nicht chromatographisch trennen und müssen daher als Gemisch in den Folgereaktionen eingesetzt werden.

¹⁶³ S. Leroy-Lhez, F. Fages, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 13, 2684.

4.4.3 Synthese der Bis-pentacarbonylchromkomplexe (38) und (39)

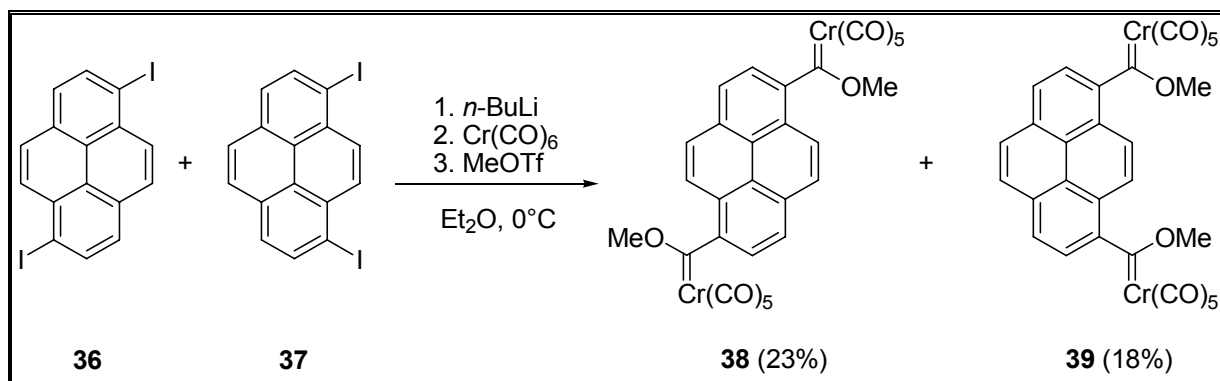


Abbildung 79: Synthese der Bis-pentacarbonylchromkomplexe (38) und (39)

4.4.3.1 Präparative Ergebnisse

Entsprechend der *Fischer*-Route wird ein Gemisch von 1,6-Diiodpyren (**36**) und 1,8-Diiodpyren (**37**) durch Lithium-Halogen-Austausch mit *n*-Butyllithium in Diethylether zunächst in die entsprechenden Aryllithium-Verbindungen und anschließend durch die Addition an Hexacarbonylchrom in die Acylchromate überführt. Durch Umsetzung mit Methyltrifluormethansulfonat erhält man schließlich die beiden Carbenkomplexe (**38**) und (**39**) in einer Gesamtausbeute von bis zu 41%. Die säulenchromatographische Aufreinigung wird bei -5°C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen keine ausreichende Trennleistung erzielt werden kann, Bei noch tieferen Temperaturen hingegen lassen sich die Komplexe nur unzureichend lösen. Es läuft eine gelbe Fraktion vorweg, darauf folgt eine orange Fraktion mit Komplex (**38**), in welcher sich allerdings auch Monocarbenpyrenkomplexe mit einem nicht ausgetauschten Iodsubstituenten befinden, welche nicht abgetrennt werden können. Die zweite orange Fraktion liefert den Komplex (**39**).

4.4.3.2 Spektroskopische Untersuchung

- **NMR-Spektroskopie**

Für Komplex **(38)** können aufgrund der Verunreinigung mit Monocarbenpyrenkomplexen keine sauberen NMR-Spektren aufgenommen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **(39)** erscheint symmetriebedingt nur ein halber Signalsatz. Die Dupletts bei 8.30 ppm und 7.66 ppm gehören zu den Protonen der chemisch äquivalenten, substituierten Ringe und die beiden Singulets bei 8.11 ppm und 7.74 ppm zu den Protonen der beiden mittelständigen Ringe. Das Singulett bei 4.31 ppm wird den beiden Methoxygruppen zugeordnet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen weit tieffeldverschoben das Signal der Carbenatome bei 357.55 ppm sowie die zwei Signale der *trans*- bzw. *cis*-Carbonylliganden bei 224.58 ppm bzw. 215.78 ppm. Im aromatischen Bereich liegen von 131.32-119.70 ppm acht Signale wasserstoffsubstituierter bzw. quartärer Kohlenstoffatome des Pyrengerüsts. Das Signal der Methoxygruppen weist eine Verschiebung von 66.43 ppm auf.

- **IR-Spektroskopie**

Man beobachtet im Valenzschwingungsbereich der Carbonylliganden zwei mittelstarke A_1 -Banden bei $\bar{\nu} = 2065\text{ cm}^{-1}$ und 1969 cm^{-1} sowie eine starke E-Bande bei $\bar{\nu} = 1957\text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Das ESI(-)-Massenspektrum von **(38)** zeigt den Peak des Molekülions, welches einen Carbonylliganden verloren hat, mit Cyanid bei $m/z = 668.0$ (30% Intensität). Weitere Peaks bei $m/z = 640.0$ (100), 612.0 (85) und 584.0 (42) entstehen durch weiteren sukzessiven Verlust von jeweils einem Carbonylliganden. Durch hochauflösende Spektrometrie kann die Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{12} + \text{CN}^- - \text{CO}$ bestätigt werden. In dem Spektrum sind ebenfalls Verunreinigungen sichtbar, die zu einem Pyrenyl-Monocarbenkomplex passen, bei dem ein Iodsubstituent nicht durch eine Carbenfunktion ersetzt werden konnte.

Das ESI(-)-Massenspektrum von **(39)** zeigt den Peak des Molekülions mit Cyanid bei $m/z = 695.9$ (2% Intensität). Fünf weitere Peaks bei $m/z = 667.9$ (23), 639.9 (63), 612.0 (100), 584.0 (45) und 556.0 (4) entstehen durch die sukzessive Abspaltung jeweils

eines Carbonylliganden. Durch hochauflösende Spektrometrie kann die Summenformel $C_{30}H_{14}Cr_2O_{12} + CN^-$ bestätigt werden.

- **Röntgenstrukturanalyse**

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels Dichlormethan aus einer konzentrierten Lösung des Komplexes **(38)** bei -20°C können Einkristalle gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse von Komplex **(38)** geeignet sind.

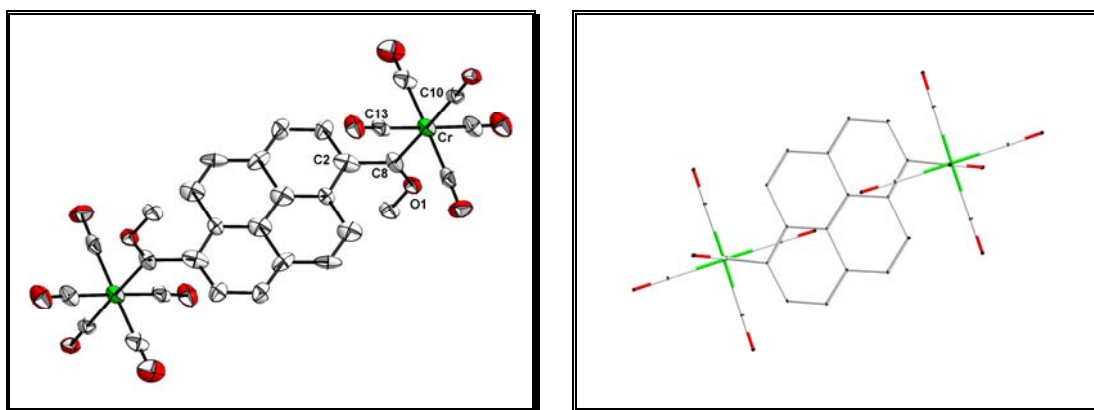


Abbildung 80: Molekülstruktur im Festkörper von **(38)**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: $C(8)-Cr = 1.985(6)$; $\{O(1)-C(8)-C(2)\}-\{C(13)-Cr-C(10)\} = 23^\circ$, Ebenenwinkel $\{O(1)-C(8)-C(2)\}-\{\text{Pyrenyl}\} = 81^\circ$.

Komplex **(38)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 1 21/c 1$ (14). Die Bindungslänge zwischen Carbenatom und Metallzentrum beträgt 1.985 \AA . Die Ebene $O1-C8-C2$ nimmt einen Winkel von 23° zur $C13-Cr-C10$ -Ebene und einen Winkel von 23° zur gemittelten Ebene des substituierten Rings ein.

4.4.4 Synthese und Umlagerungsversuche der Dibenzopyren-bis-(tricarbonylchrom)komplexe (40) und (41)

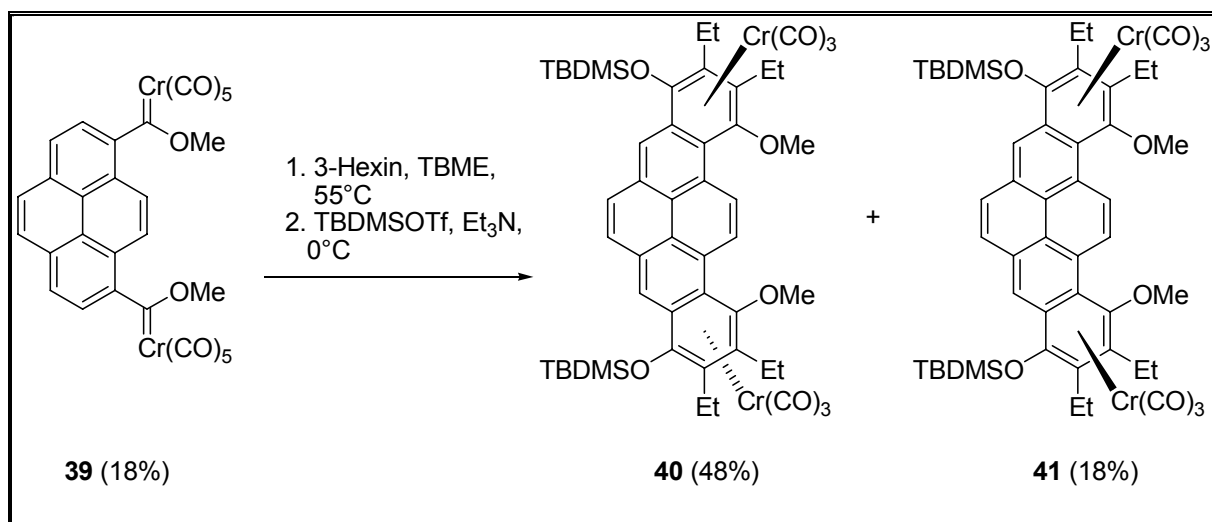


Abbildung 81: Synthese der Bis-(tricarbonylchrom)komplexe (40) und (41)

4.4.4.1 Präparative Ergebnisse

Der Carbenkomplex (39) wird im Standardverfahren mit 3-Hexin in *tert.*-Butylmethylether umgesetzt und anschließend die phenolische Hydroxylgruppe als *tert.*-Butyldimethylsilylether geschützt. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung des Reaktionsgemischs befinden sich die Produkte in den ersten beiden farbigen Fraktionen, wobei das *anti*-Isomer vor dem *syn*-Isomer eluiert wird. Die Gesamtausbeute beträgt dabei 66% mit einem Produktverhältnis von 2,7 : 1 (*anti* : *syn*).

4.4.4.2 Spektroskopische Untersuchung

- NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren der beiden Isomere (40) und (41) weisen die gleichen Kopplungsmuster auf und unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen der Resonanzen nur minimal. Symmetriebedingt treten nur halbe Signalsätze auf. So erscheinen im Spektrum von (40) drei Singulets für sechs Protonen im aromatischen Bereich bei 9.68 ppm (bei (41) 9.66 ppm), 8.04 ppm (8.03 ppm) und 7.39 ppm (7.38 ppm). Das Singulett

der Methoxygruppen liegt bei 3.92 ppm (3.90 ppm), und die Ethylgruppen erzeugen Multipletts bei 2.97-2.76 ppm (2.98-2.75 ppm) bzw. 1.45 ppm (1.44-1.43 ppm). Schließlich erscheinen noch die Protonen der Silylschutzgruppe als Singulett bei 1.22 ppm (1.21 ppm) sowie als breites Signal bei 0.46 ppm (zwei Singuletts bei 0.45 ppm und 0.43 ppm).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **(40)** liegt das Signal der Carbonylliganden bei 233.53 ppm (bei **(41)** 233.18 ppm). Im aromatischen Bereich befinden sich von 136.40-95.66 ppm (132.98-95.48 ppm) drei Signale der sechs wasserstoffsubstituierten und neun Signale der achtzehn quartären Kohlenstoffatome des Dibenzopyrengrundgerüsts. Die vier hochfeldverschobenen Signale von 105.57 ppm bis 95.66 ppm (3 Signale von 109.57 ppm bis 95.48 ppm) gehören dabei zu Atomen der Chrom-komplexierten Ringe. Das Signal der Methoxygruppe erscheint bei 64.49 ppm (64.66 ppm), und sechs weitere Signale der Alkylsubstituenten erscheinen von 26.05 ppm bis -2.92 ppm (26.05 ppm bis -2.92 ppm).

- **IR-Spektroskopie**

Man beobachtet im Bereich der Valenzschwingungen der CO-Liganden für **(40)** eine starke A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 1955 \text{ cm}^{-1}$ sowie zwei starke E-Banden bei $\bar{\nu} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1886 \text{ cm}^{-1}$. Bei **(41)** liegen die A_1 -Bande bei $\bar{\nu} = 1967 \text{ cm}^{-1}$ und die E-Banden bei $\bar{\nu} = 1902 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1888 \text{ cm}^{-1}$.

- **Massenspektrometrie**

Das ESI(+)-Massenspektrum von **(40)** zeigt den Molekülionpeak mit Natrium bei $m/z = 1030.3$ (39 % Intensität) und den Molekülionpeak bei $m/z = 1007.3$ (100).

Die hochauflösende Spektrometrie bestätigt die Summenformel $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$.

Das ESI(+)-Massenspektrum von **(41)** zeigt den Molekülionpeak mit Natrium bei $m/z = 1030.3$ (100 % Intensität).

Durch hochauflösende Spektrometrie kann die Summenformel $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2 + \text{Na}^+$ bestätigt werden.

- Röntgenstrukturanalyse

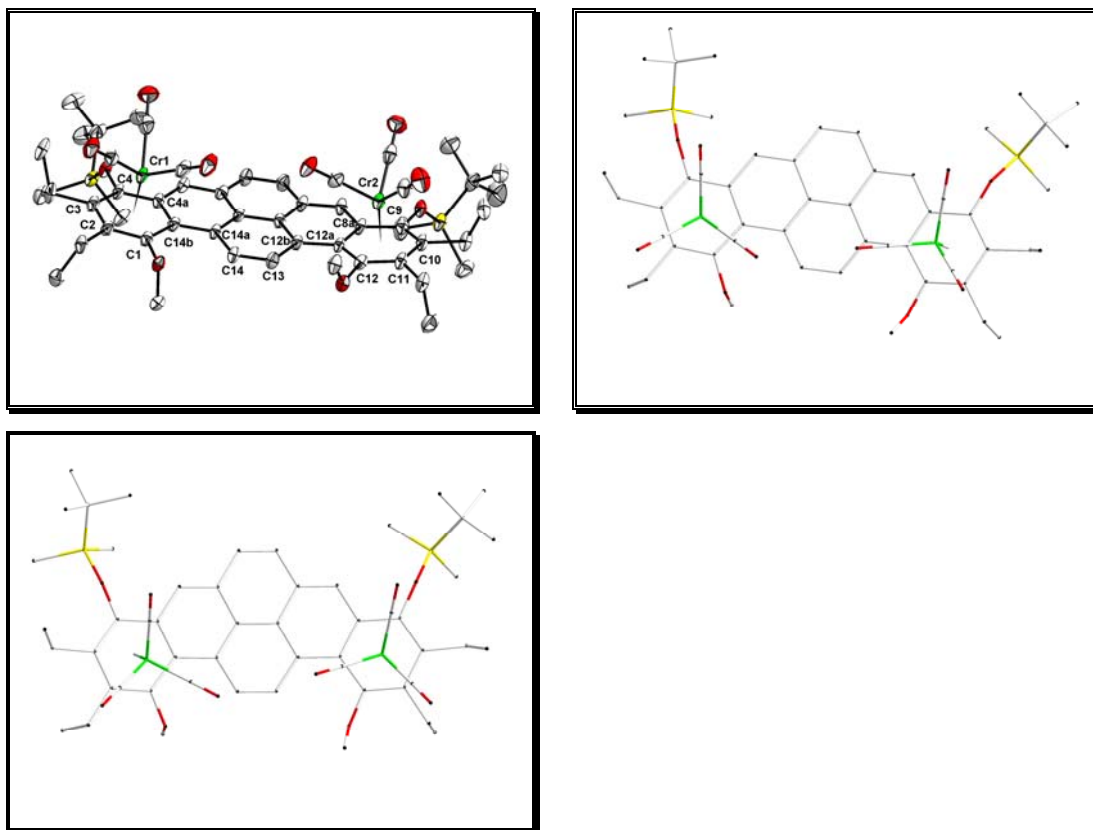


Abbildung 82: Molekülstruktur im Festkörper von (41). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel: Cr(1)-C(1) = 2.226(4), Cr(1)-C(2) = 2.216(4), Cr(1)-C(3) = 2.244(4), Cr(1)-C(4) = 2.276(3), Cr(1)-C(4a) = 2.268(3), Cr(1)-C(14b) = 2.266(3), Cr(1)-(komplexierter Ring) = 1.737, Cr(2)-C(8a) = 2.235(3), Cr(2)-C(9) = 2.271(3), Cr(2)-C(10) = 2.257(4), Cr(2)-C(11) = 2.234(4), Cr(2)-C(12) = 2.221(4), Cr(2)-C(12a) = 2.250(4), Cr(2)-(komplexierter Ring) = 1.735; Torsionswinkel C(1)-C(14b)-C(14a)-C(14) = 1.5(6)°, Torsionswinkel C(12)-C(12a)-C(12b)-C(13) = 6.2(6)°.

Komplex (41) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (2). Beide $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Tripods befinden sich in einer nahezu ekliptischen Konformation und leicht zur Peripherie hin verschoben über den hydrochinoiden Ringen. Der Abstand der Metallzentren, welche sich über den hydrochinoiden Ringen befinden, zur Mitte des jeweiligen Rings beträgt 1.737 Å für Cr(1) und 1.735 Å für Cr(2). Die Siloxy-Gruppen nehmen beide eine *anti*-Orientierung zu den Chromfragmenten ein. Die jeweils benachbarten Ethylgruppen besitzen eine *syn*-Stellung zum Chromtricarbyl. Während die Methoxygruppe in der Nähe von Cr(1) *anti* zum benachbarten Metallzentrum steht, nimmt dagegen die Methoxygruppe in der Nähe von Cr(2) eine *syn*-Position ein. Das Dibenzopyrengrundgerüst ist nur leicht gewölbt, die Torsionswinkel betragen lediglich 1.5° für die Atome C(1)-C(14b)-C(14a)-C(14) und 6.2° für die Atome C(12)-C(12a)-C(12b)-C(13).

4.4.4.3 Experimente zum Umlagerungsverhalten von (40) und (41)

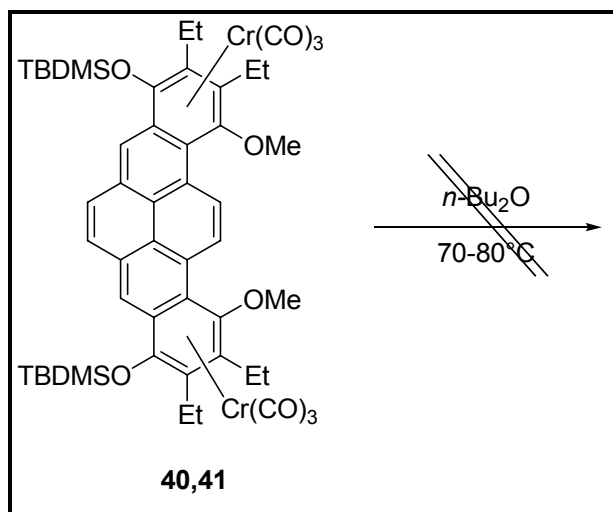


Abbildung 83: Umlagerungsexperimente mit den Komplexen (40) und (41)

Beim Versuch, aus einer Di-*n*-butyletherlösung der Komplexe (40) bzw. (41) eine thermisch induzierte haptotrope Metallwanderung zu initiieren, können bei der Verfolgung der Reaktion mittels IR-Spektroskopie bzw. Dünnschichtchromatographie keine Anzeichen dafür gefunden werden, dass ein Tricarbonylchromfragment zu einem der benachbarten Ringe wandert.

4.4.5 Gekoppelte haptotrope Umlagerung

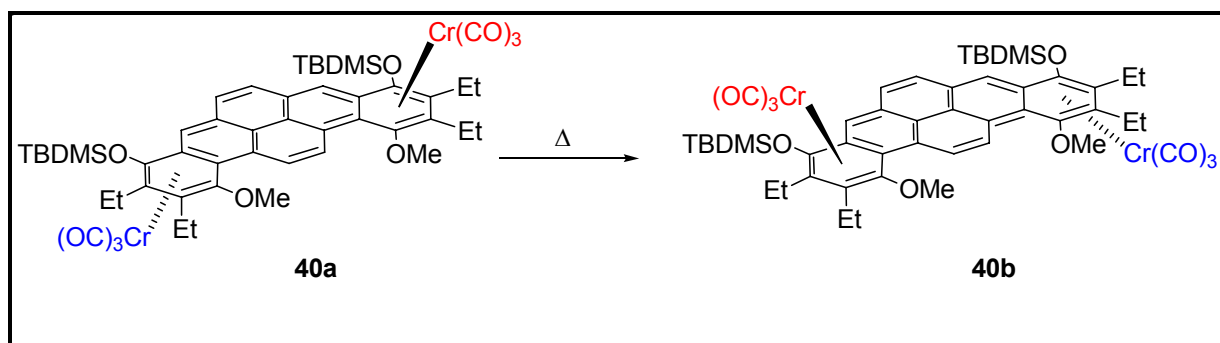


Abbildung 84: Gekoppelte haptotrope Umlagerung von Komplex (40)

Es ist denkbar, dass bei einem zweikernigen Komplex mit *anti*-ständigen Tricarbonylchromtripods eine sogenannte gekoppelte Umlagerung stattfindet. Dabei würde ein Tricarbonylchromfragment zunächst eine haptotrope Umlagerung zum gegenüberliegenden Ring durchführen. Die Bindung des zweiten Tricarbonylchromfragments zum Ring wäre durch die doppelte Komplexierung dermaßen geschwächt, dass es ebenfalls

eine Wanderung zum seinerseits gegenüberliegenden Ring durchführen würde. Die beiden Metallatome würden so ihre Positionen tauschen, allerdings wäre, bedingt durch die Symmetrie des Liganden wie im Fall von Komplex **(40)**, der Positionstausch nicht zu beobachten respektive nachzuweisen.

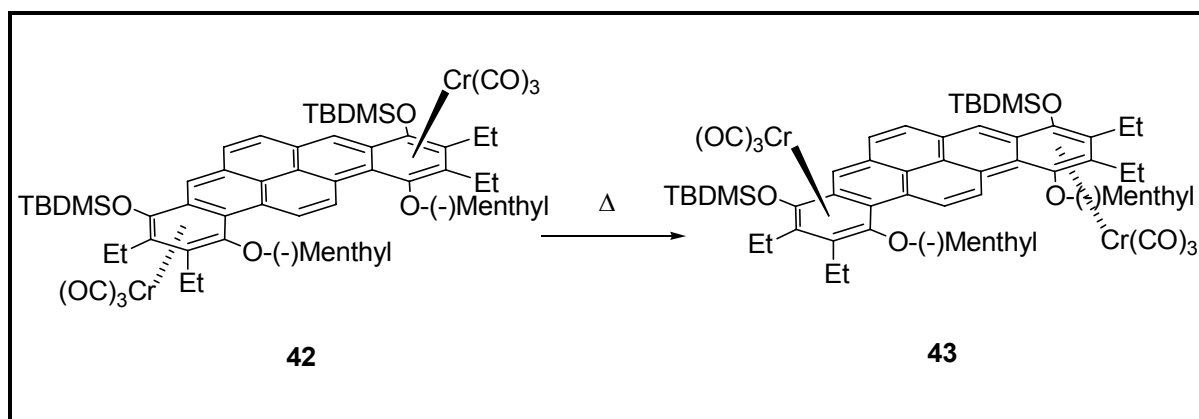


Abbildung 85: Zur Untersuchung der gekoppelten haptotropen Umlagerung geeigneter Komplex

Einen Lösungsansatz für dieses Problem würde der Tausch der Methoxysubstituenten gegen chirale Gruppen wie beispielsweise (-)-Menthol-Gruppen wie in Komplex **(42)** bieten. Wenn die beiden Metallfragmente nun infolge einer haptotropen Metallwanderung ihre Koordinationsplätze tauschen, würde ein zur Ausgangsverbindung diastereomeres Molekül **(43)** entstehen.

4.4.5.1 Synthese eines Menthyloxy-Pyrenyl-Carbenkomplexes

Zunächst soll mit der Synthese eines monofunktionalisierten Pyrens eruiert werden, ob beim Einbringen eines Menthoxy-Substituenten unter Standardbedingungen der *Fischer*-Route eine zufriedenstellende Ausbeute erzielt werden kann, da diese Substituenten einen sehr hohen sterischen Anspruch besitzen. Bei ähnlichen, bereits literaturbeschriebenen Komplexen nimmt die Ausbeute bei der Synthese der Carbenkomplexe mit der Größe bzw. sterischen Hinderung der Alkoxy-Substituenten stark ab¹⁶⁴. Während phenylsubstituierte Komplexe mit einem (-)-Menthyloxy substituenten in einer Ausbeute von 65% hergestellt werden können, sinkt die Ausbeute bei einem *endo*-(+)-Fenchyl substituenten, der bei

¹⁶⁴ K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, 8, 1751.

gleicher Summenformel eine höhere sterische Hinderung an der Hydroxyfunktion besitzt, bereits auf 22%.

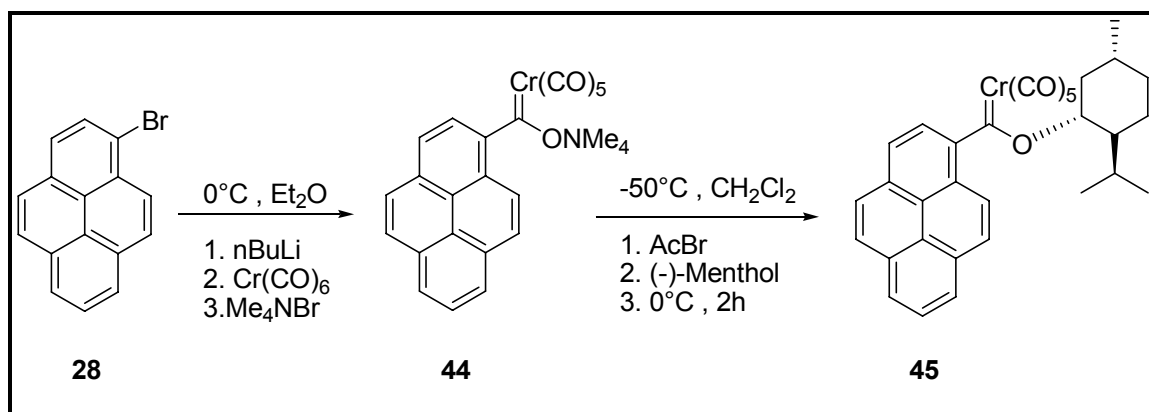


Abbildung 86: Synthese eines Pyrenyl-Menthyloxy-Carbenkomplexes

Die Synthese des Komplexes wird nach dem gleichen Protokoll wie der oben erwähnte Phenyl-Menthyloxy-Komplex durchgeführt. Ausgehend von 1-Brompyren (**28**) wird zunächst nach Standardprozedur¹⁶⁵ mit Lithium-Brom-Austausch, Carbonylreaktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Ausfällen mit Me_4NBr das Ammoniumsalz (**44**) hergestellt. Zu einer Lösung dieses Ammoniumsalzes (**44**) in CH_2Cl_2 wird bei -50°C Acetylbromid (**22**) getropft. Dabei bildet sich der Acetoxycarbenkomplex (**46**), der an den charakteristischen IR-Banden bei $\bar{\nu} = 2071\text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 1964\text{ cm}^{-1}$ (**Abbildung 87**) zu erkennen ist.

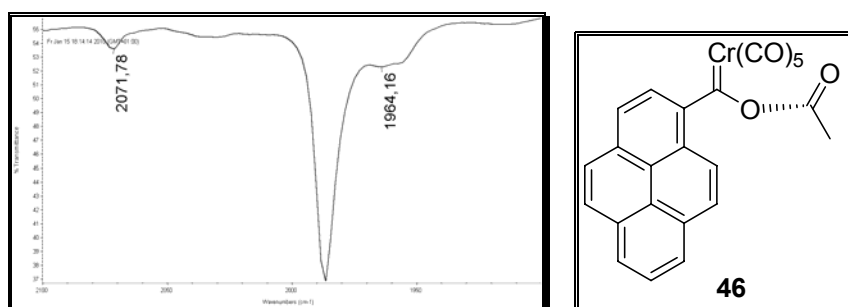


Abbildung 87: IR-Spektrum nach Zugabe von Acetylbromid (**22**)

Die weitere Umsetzung mit $(-)\text{-Menthol}$ bei -40°C erweist sich allerdings als problematisch. Als Hauptprodukt entsteht ein gelber, stark fluoreszierender Feststoff, der sich bei massenspektrometrischer Untersuchung anhand der Masse von $m/z = 426.1$ (100% Intensität) als Dipyrenylacetylen (**47**) erweist (**Abbildung 88**). Es ist

¹⁶⁵ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445-2456

bekannt, dass *Fischer*-Carbenkomplexe bei tiefen Temperaturen in Anwesenheit von *Lewis*-Säuren wie Bor- oder Aluminiumtrihalogeniden, ausgehend von einem elektrophilen Angriff am Heteroatom, zu Carbinkomplexen umgesetzt werden können¹⁶⁶. Diese Komplexe sind, insbesondere in Lösung, thermisch instabil und können unter Abspaltung des Zentralmetalls zu Alkinen dimerisieren. Dieser Reaktionspfad könnte trotz Abwesenheit eines geeigneten Elektrophils - es käme höchstens die Protonen der entstehenden Essigsäure in Frage - für die Bildung des Acetylens (**47**) verantwortlich sein.

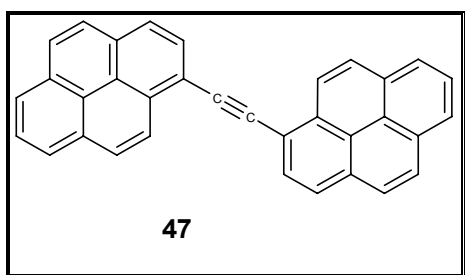


Abbildung 88: Dipyrenylacetylen (**47**)

Der gewünschte Pyrenyl-Menthylloxy-Carbenkomplex (**45**) kann nach säulenchromatographischer Aufarbeitung lediglich in einer Ausbeute von 2-4% erhalten werden.

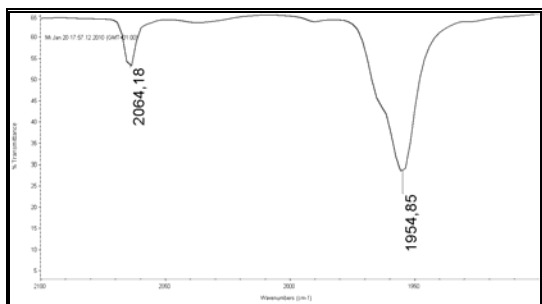


Abbildung 89: IR-Spektrum des Pyrenyl-Menthylloxy-Carbenkomplexes (**45**)

Das IR-Spektrum (**Abbildung 89**) der Verbindung weist das typische Muster für Pentacarbonylverbindungen auf mit einer A₁-Bande bei $\bar{\nu} = 2064 \text{ cm}^{-1}$ sowie einer E-Bande bei $\bar{\nu} = 1954 \text{ cm}^{-1}$.

¹⁶⁶ a) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618; b) E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 59; c) E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1673.

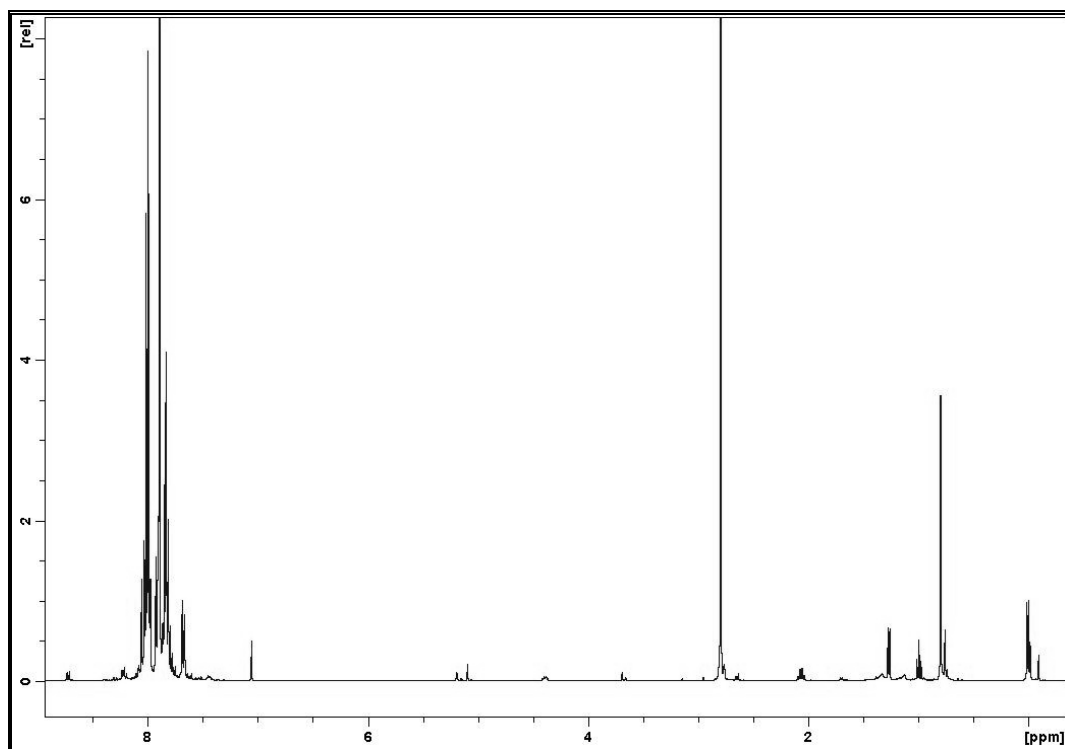


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum des Pyrenyl-Menthyl-oxycarbonyl-Komplexes (45)

Ein sauberes NMR-Spektrum kann nicht gewonnen werden, allerdings erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum (**Abbildung 90**) neben den Signalen des Pyrenteils im aromatischen Bereich auch die Signale des Menthylrestes im aliphatischen Verschiebungsbereich. Markant sind dabei die Signale bei 3.7 ppm und 4.4 ppm (Integralverhältnis 1 : 1,6), die den benachbarten Protonen zum Sauerstoff der E/Z-Isomere zuzuordnen sind.

Auch der Versuch, mit 2-Butanol einen möglichst kleinen chiralen Alkohol als Substituenten einzuführen, ergibt keine nennenswerte Erhöhung der Ausbeute. Das Problem scheint damit in der sterischen Hinderung durch den Pyrenylsubstituenten zu liegen, der die Substitutionsreaktion am benachbarten Carbenzentrum zu stark behindert. Da bei der Synthese eines zweifach menthylsubstituierten Pyrenkomplexes mit einer noch schlechteren Ausbeute zu rechnen ist und die sich daran anschließende Benzenellierung ebenfalls durch große Substituenten negativ beeinflusst wird, wird die Strategie der gekoppelten haptotropen Wanderung nicht weiter verfolgt.

4.4.6 Zusammenfassung

Durch die zweifache Funktionalisierung des Pyrens durch Carbenkomplexe und anschließender doppelter [3+2+1]-Benzanellierung können zweikernige Komplexe gewonnen werden, die sich einerseits durch hohen Substitutionsgrad, Symmetrie und Größe der Liganden auszeichnen und andererseits grundsätzlich eine gekoppelte haptotrope Umlagerung ermöglichen würden. Die für diesen Zweck geplante Synthese eines Dibenzopyrenylkomplexes mit chiralen Auxiliaren erweist sich jedoch aufgrund der sterisch anspruchsvollen Natur des Pyrensubstituenten als nicht erfolgreich.

5 Zusammenfassung

5.1 Aromatische Systeme mit acyclischer π -Brücke

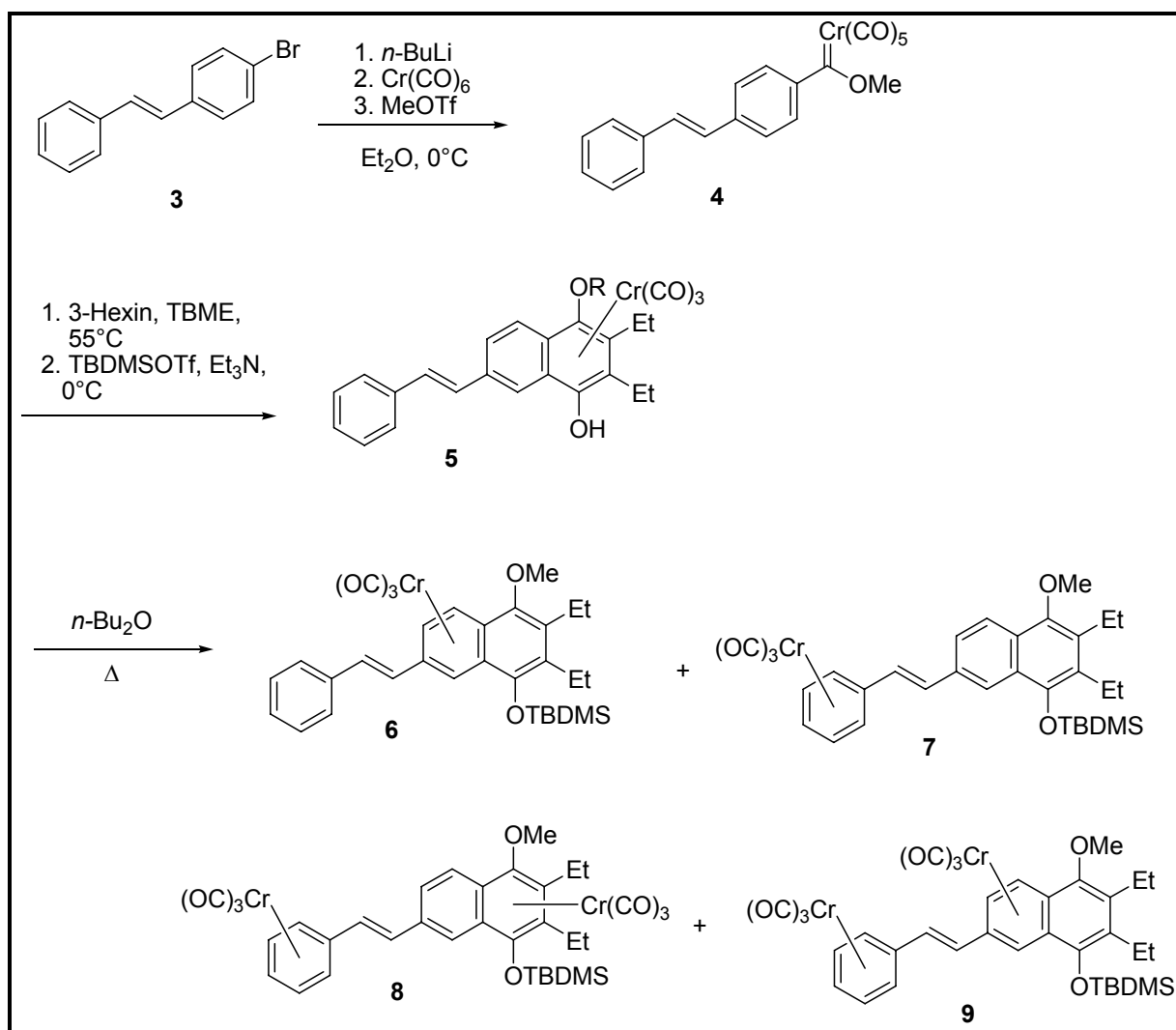


Abbildung 91: Syntheschema der Tricarbonylchrom-Komplexe mit Benzostilben-Grundgerüst

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, mittels [3+2+1]-Benzanellierung des Carbenkomplexes **4** den Tricarbonylchrom-Benzostilben-Komplex zu synthetisieren. Dieser bietet die Möglichkeit einer haptotropen Metallwanderung entlang einer acyclischen π -Brücke. Mit dem Komplex wurden Wanderungsexperimente in Di-*n*-butylether durchgeführt, die zu den Umlagerungsprodukten **5**, **6**, **7**, **8**, **9** sowie den freien Liganden **10** führten. Dabei konnten die Komplexe **4-9** mittels einer Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei

nachgewiesen und charakterisiert werden. Die Bildung der Bis-(Tricarbonylchrom)-Komplexe **8** und **9**, die bei Temperaturen oberhalb von 80°C gebildet werden, bzw. des freien Liganden **10** legt einen Reaktionsweg nahe, der einem Dekomplexierungs-Rekomplexierungs-Mechanismus folgt. Unter gegebenen Bedingungen findet ein Übertrag eines Tricarbonylchromfragmentes auf ein Molekül **5** bzw. **6** statt. Im nichtkoordinierenden Lösungsmittel Octafluortoluen in einem Temperaturfenster von 70-80°C ergaben kinetische NMR-Untersuchungen für den ersten Teilschritt der Wanderung entlang der Naphthaleneinheit eine Kinetik 1. Ordnung. Für den zweiten Teilschritt, die Wanderung entlang der π -Brücke, wie sie nach DFT-Rechnungen möglich erscheint, konnten keine experimentellen Beweise gefunden werden. Man beobachtet lediglich Dekomplexierung. Somit lässt sich unter experimentellen Bedingungen keine Wanderung entlang der acyclischen Brücke des Benzostilbenliganden verifizieren, konkurrierende Reaktionspfade lassen sich unter gegebenen Bedingungen nicht umgehen.

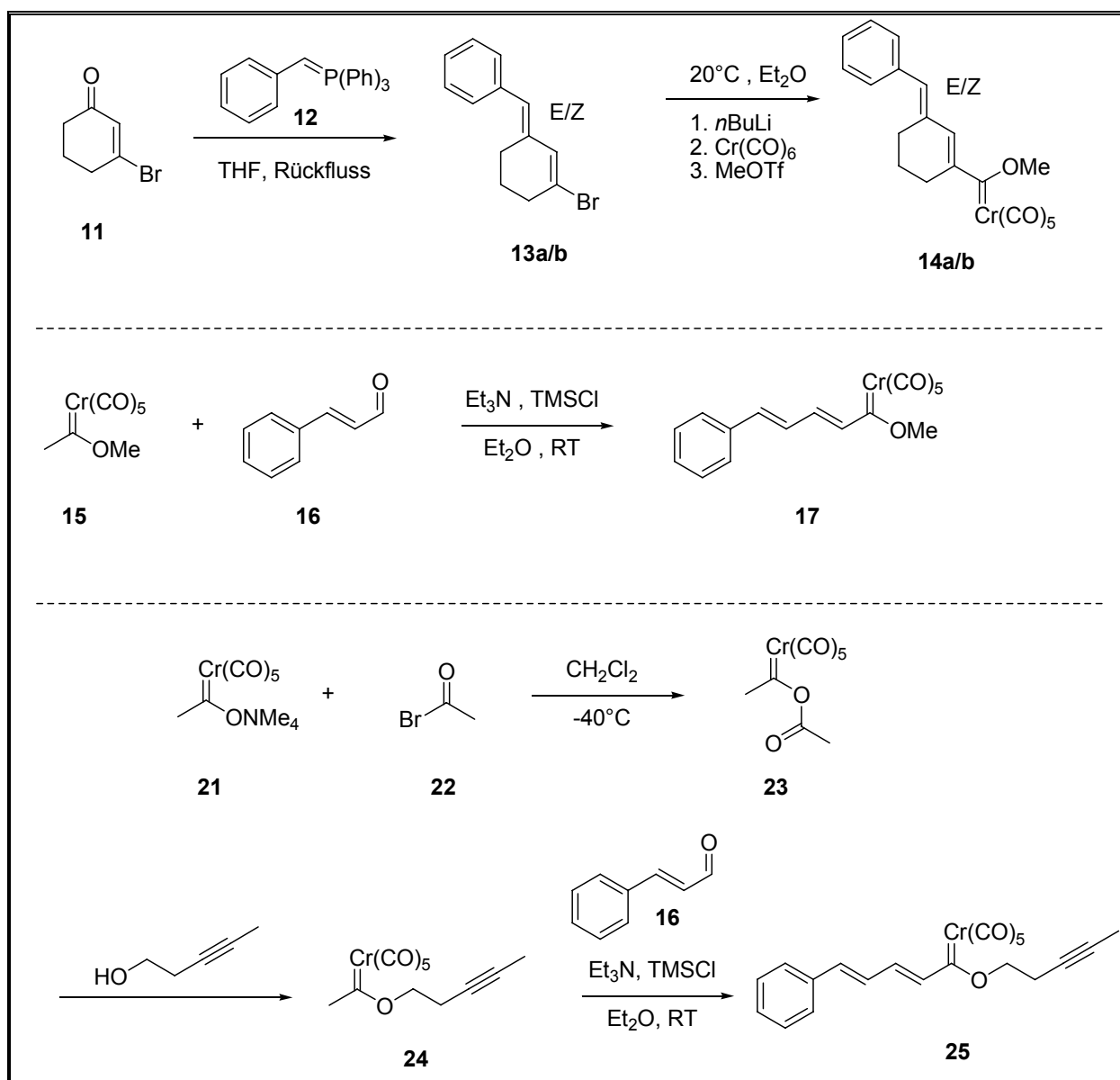


Abbildung 92: Syntheschema der Vorläufer für Tricarbonylchrom-Komplexe mit Stilben-Grundgerüst

Mit dem Ziel, einen möglichst kleinen Liganden mit einer acyclischen π -Brücke zu synthetisieren, der für eine haptotrope Umlagerung geeignet wäre, ist es in verschiedenen Ansätzen gelungen, Vorläufer bis zur Stufe der *Fischer*-Carbenkomplexe **14a/b**, **17** und **25** zu synthetisieren. Allerdings konnten keine geeigneten Bedingungen gefunden werden, um diese mittels einer Benzanellierung in Tricarbonylchrom-Komplexe zu überführen.

5.2 Polyzyklische kondensierte aromatische Systeme

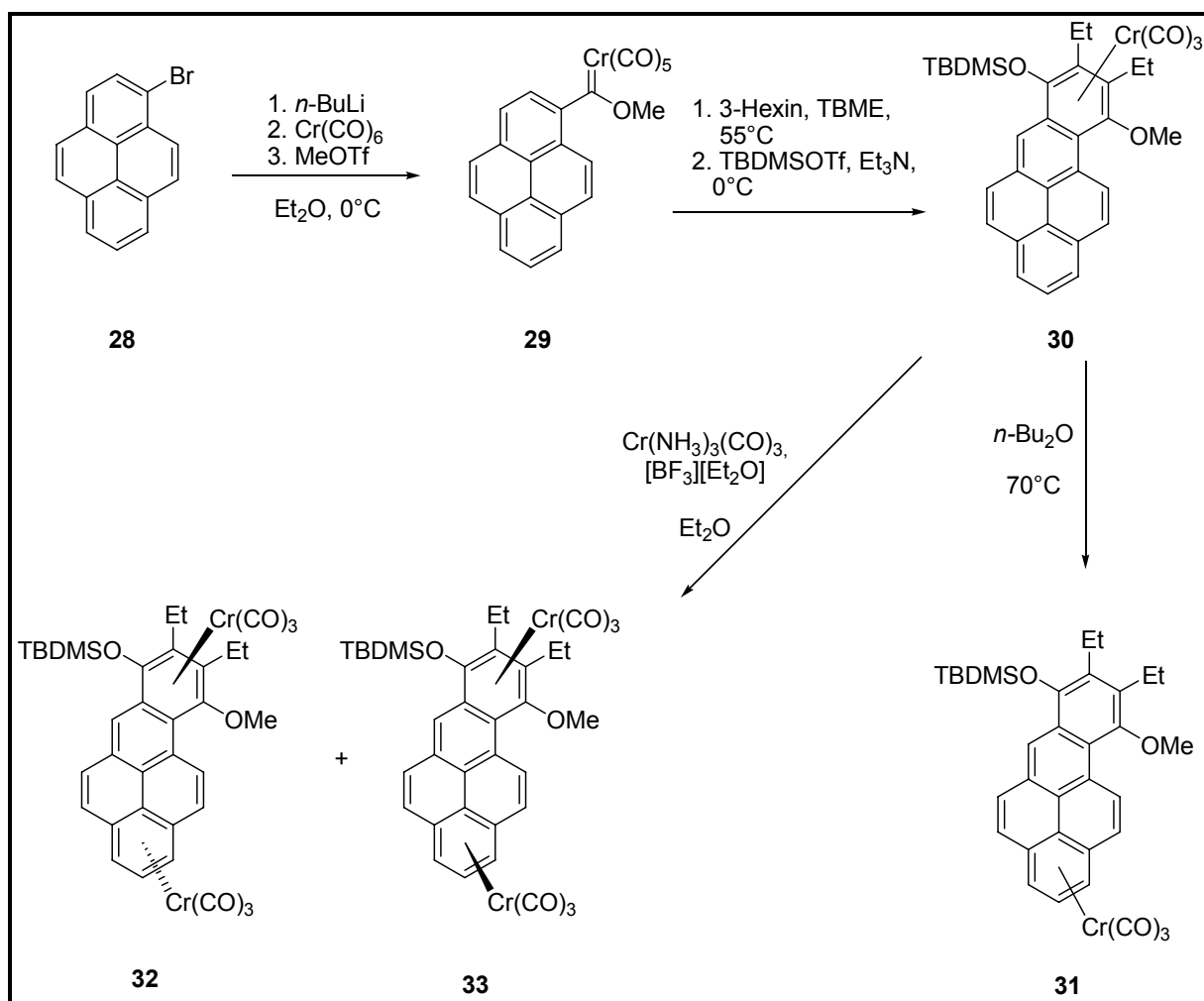


Abbildung 93: Syntheschema der Tricarbonylchrom-Komplexe mit Benzopyren-Grundgerüst

Mittels der [3+2+1]-Benzanellierung des Carbenkomplexes (**29**) ist es gelungen, den Tricarbonylchrom-Benzopyren-Komplex (**30**) zu synthetisieren. Umlagerungsexperimente führten zum Koordinationsisomer (**31**). Kinetische NMR-Experimente ergaben für diese Umlagerung ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Durch Direktkomplexierung von Komplex (**30**) konnten die binuklearen Komplexe (**32**) und (**33**) hergestellt werden, an denen allerdings keine Umlagerungsreaktionen beobachtet werden konnten. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten die Komplexe (**29**)-(b) sowie (**33**) eindeutig nachgewiesen und verifiziert werden.

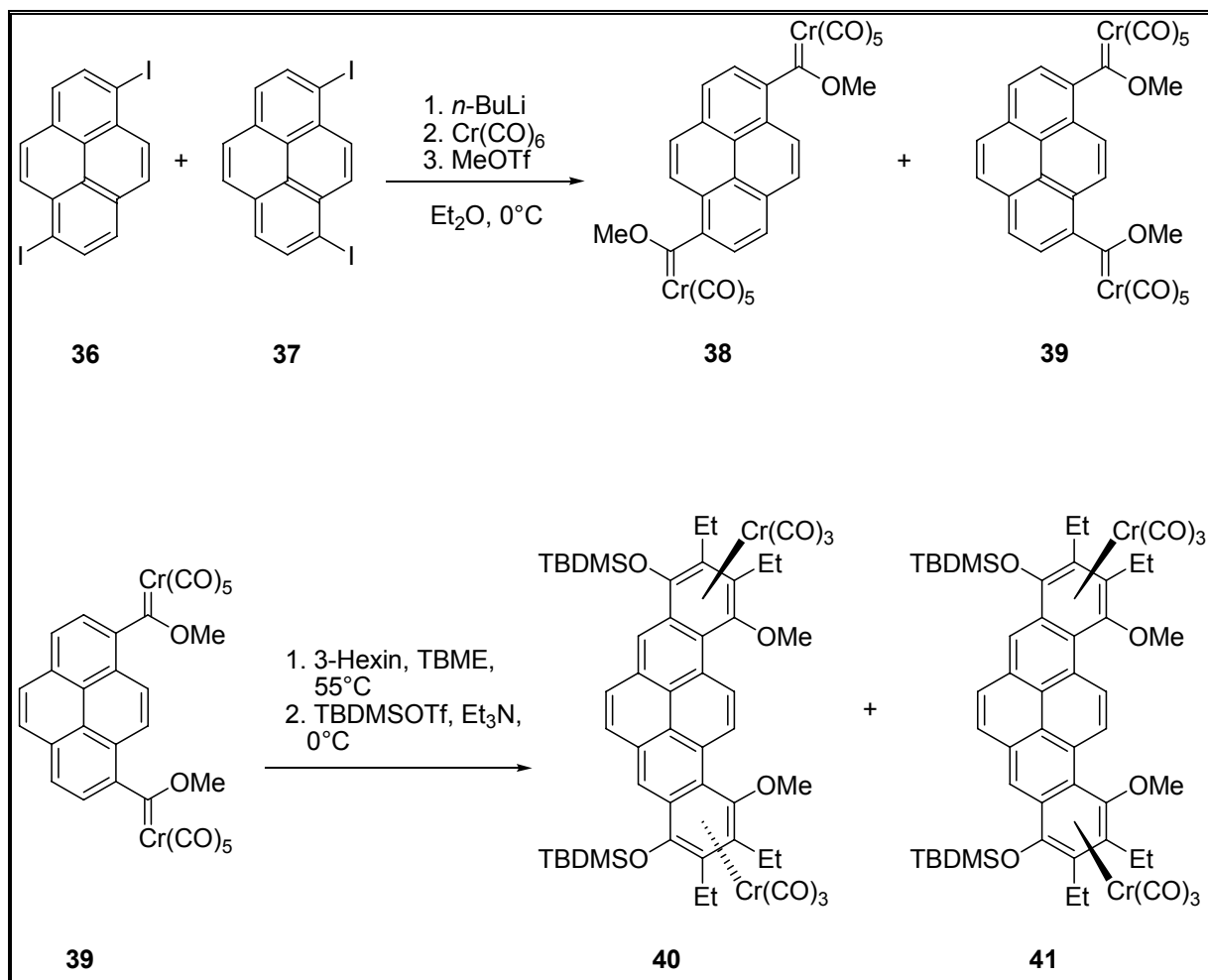


Abbildung 94: Syntheschema der Tricarbonylchrom-Komplexe mit Dibenzopyren-Grundgerüst

Durch doppelte [3+2+1]-Benzanellierung des Bis-Carbenkomplexes (**39**) können die zweikernige Komplexe (**40**) und (**41**) gewonnen werden, die sich durch hohen Substitutionsgrad, Symmetrie und Größe der Liganden auszeichnen. Komplex (**40**) ist dabei prinzipiell in der Lage, eine gekoppelte haptotrope Umlagerung durchzuführen. Allerdings war die zu diesem Zweck geplante chirale Modifizierung des Komplexes aufgrund der sterisch anspruchsvollen Natur des Pyrens nicht erfolgreich.

6 Experimenteller Teil

6.1 Vorbemerkungen

6.1.1 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 sowie deuterierte bzw. perfluorierte Lösungsmittel wurden vor Gebrauch in drei Entgasungszyklen („freeze-pump-and-thaw“) von Luftsauerstoff befreit und mit Argon gesättigt.

6.1.2 Chromatographische Verfahren

6.1.2.1 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Karten aus Kieselgel auf Aluminium der Firma *Merck* (Typ 60 F₂₅₄) verwendet.

6.1.2.2 Säulenchromatographie

Alle metallorganischen Verbindungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Argonatmosphäre und unter Kühlung bei 5° C säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Dabei wurde Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.040-0.063mm) verwendet.

6.1.2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Präparative und analytische Trennungen wurden mit Geräten der Firma *Knauer* durchgeführt.

6.1.3 Analytische Methoden

6.1.3.1 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).

6.1.3.2 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).

6.1.3.3 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Elektronenstoßionisations-Massenspektren erfolgte 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*).

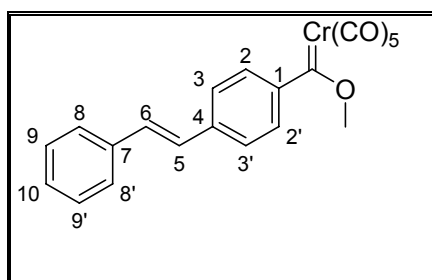
6.1.3.4 Röntgenstrukturanalyse

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

6.2 Synthese und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen

6.2.1 Tricarbonylchromkomplexe mit Benzostilben-Grundgerüst

6.2.1.1 Pentacarbonyl[methoxy(4-*(E)*-2'-phenylethenyl)phenyl]- carbenchrom(0) (**4**)



Summenformel: $C_{21}H_{14}CrO_6$

Molmasse: $414,33 \text{ g mol}^{-1}$

Es werden langsam 2,2 mL einer 2,5 molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (5,5 mmol) zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1,3 g (5 mmol) (*E*)-1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethen (**3**) in 80 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 60 Minuten gerührt, dann werden 1,54 g (7 mmol) Hexacarbonylchrom hinzugegeben und das Gemisch für weitere 90 Minuten gerührt. Dann werden 1 mL (8 mmol) Methyltrifluormethansulfonat zugetropft, und nach weiteren 15 Minuten wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braunrote Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,69 g (4,1 mmol, 82%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 2062 \text{ (m, } A_1), 1962 \text{ (sh), } 1954 \text{ (vs, E), } 1941 \text{ (sh)}$

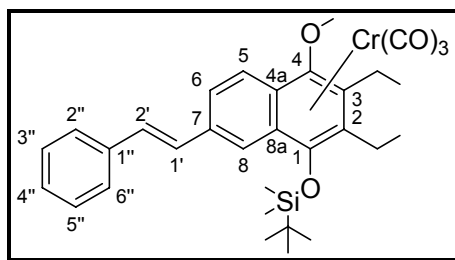
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.56 (m, 4H, H-2/2', H-3/3'), 7.50 (d, $^3J = 7.55 \text{ Hz}$, 2H, H-8/8'), 7.41 („t“, $^3J = 6.89 \text{ Hz}$, 2H, H-9/9'), 7.32 (t, $^3J = 7.08 \text{ Hz}$, 1H, H-10), 7.25 (d, $^3J = 16.52 \text{ Hz}$, 1H, C=C-H), 7.13 (d, $^3J = 16.52 \text{ Hz}$, 1H, C=C-H), 4.82 (s, 3H, OCH₃)

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3). δ . [ppm] = 346.85 ($\text{Cr}=\underline{\text{C}}$), 223.98 (*trans*-CO), 216.37 (*cis*-CO), 151.93 (C-1), 140.21, 136.75 (C-4, C-7), 131.13, 128.76, 128.23, 127.30, 126.76, 126.05, 125.33 (C-2/2', C-3/3', C-5, C-6, C-8/8', C-9/9', C-10), 67.15 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

EI-MS: m/z (%): 414.0 (8) [M^+], 386.0 (29) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 358.0 (25) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 330.0 (19) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 302.0 (4) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 274.0 (17) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 219.9 (100) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO} - \text{Cr} - \text{H}_2$]

HR-MS: ber.: 302.0399 für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{CrO}_6 - 4 \text{CO}$
gef.: 302.0405

6.2.1.2 Tricarbonyl{[η^6 -1,2,3,4,4a,8a]-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (5)



Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{CrO}_5\text{Si}$

Molmasse: $582,72 \text{ g mol}^{-1}$

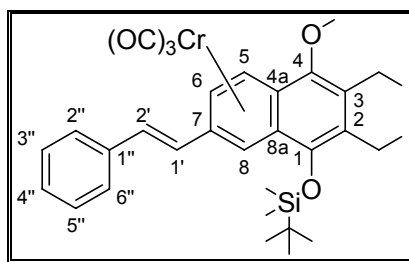
Eine dreimal entgaste und mit Argon gesättigte Lösung von 420 mg (1 mmol) Carbenkomplex (**4**) und 0,45 mL 3-Hexin (330 mg, 4 mmol) in 40 mL *tert*-Butylmethylether wird auf 55°C erhitzt und 80 Minuten lang gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -20°C gekühlt. Es werden zunächst 0,28 mL (204 mg, 2 mmol) Triethylamin zugegeben und dann vorsichtig 0,35 mL (534 mg, 2 mmol) Trifluormethylsulfonsäure-*tert*-butyldimethylsilylester zugetropft. Die Lösung wird weitere 60 Minuten lang gerührt, wobei man deren Temperatur bis auf RT ansteigen lässt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt.

- Ausbeute: 0,54 g (0,93 mmol, 92 %)
- IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 1959 (vs, A₁), 1897, 1884 (s, E)
- ¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.77 (s, 1H, H-8), 7.70 (d, ³J = 9.06 Hz, 1H, H-6), 7.62 (d, ³J = 9.06 Hz, 1H, H-5), 7.45 (d, ³J = 7.37 Hz, 2H, H-2''/6''), 7.30 („t“, ³J = 7.46 Hz, 2H, H-3''/5''), 7.21 (t, ³J = 7.08 Hz, 1H, H-4''), 7.11 (d, ³J = 16.42 Hz, 1H, C=C-H), 7.00 (d, ³J = 16.42 Hz, 1H, C=C-H), 3.90 (s, 3H, -O-CH₃), 2.50 - 2.80 (m, 4H, (-CH₂-CH₃)), 1.21 - 1.27 (m, 6H, -CH₂-CH₃), 1.06 (s, 9H, -Si-C-(CH₃)₃), 0.35 (s, 3H, -Si-CH₃), 0.30 (s, 3H, -Si-CH₃)
- ¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 234.03 (C=O), 136.68, 135.17 (C-7, C-1''), 131.10, 130.59 (C-1, C-4), 130.65, 128.77, 128.19, 127.28, 126.73, 126.32 (C-5, C-6, C-8, C-1', C-2', C-2''/6'', C-3''/5'', C-4''), 124.12, 123.99 (C=C), 109.18, 104.19, 101.56, 98.09 (C-2, C-3, C-4a, C-8a), 65.76 (-OCH₃), 28.02 (-Si-C-(CH₃)₃), 23.29 (-CH₂-CH₃), 22.19 (-CH₂-CH₃), 20.99 (-Si-C-(CH₃)₃), 18.72 (-CH₂-CH₃), 17.46 (-CH₂-CH₃), 0.00 (-Si-CH₃), -0.87 (-Si-CH₃)
- EI-MS: m/z (%): 582.1 (5) [M⁺], 526.1 (5) [M⁺ - 2 CO], 498.1 (65) [M⁺ - 3 CO], 446.2 (100) [M⁺ - 3 CO - Cr]
- HR-MS: ber.: 582.1894 für C₃₂H₃₈CrO₅Si
gef.: 582.1896

6.2.1.3 Durchführung der haptotropen Metallwanderung (allgemeine Vorschrift)

Eine dreimal entgaste Lösung von 405 mg (0.7 mmol) Komplex **(5)** in 45 mL Di-*n*-butylether wird 3 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) gereinigt. Man erhält so die Komplexe **(5)** (24 mg, 0,04 mmol, 6%); **(6)**: (85 mg, 0,15 mmol, 21%); **(7)**: (113 mg, 0,19 mmol, 28%); **(8)**: (40 mg, 0,06 mmol, 8%) und **(9)**: (35 mg, 0,05 mmol, 7%).

6.2.1.4 Tricarbonyl{[η^6 -4a,5,6,7,8,8a]-1-*tert.*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (6)



Summenformel: $C_{32}H_{38}CrO_5Si$

Molmasse: $582,72 \text{ g mol}^{-1}$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1964 \text{ (vs, } A_1), 1901, 1889 \text{ (s, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.51 (d, $^3J = 7.41 \text{ Hz}$, 2H, H-2''/6''), 7.39 („t“, $^3J = 7.41 \text{ Hz}$, 2H, H-3''/5''), 7.31 (t, $^3J = 7.41 \text{ Hz}$, 1H, H-4''), 7.09 (d, $^3J = 16.16 \text{ Hz}$, 1H, C=C-H), 6.80 (d, $^3J = 16.16 \text{ Hz}$, 1H, C=C-H), 6.50 (m, 1H, H-5), 6.49 (s, 1H, H-8), 5.74 (d, $^3J = 6.94 \text{ Hz}$, H-6), 4.00 (s, 3H, -O-CH₃), 2.84-2.92 (m, 2H, -CH₂-CH₃), 2.58-2.70 (m, 2H, -CH₂-CH₃), 1.20 (t, $^3J = 7.33 \text{ Hz}$, 3H, -CH₂-CH₃), 1.18 (s, 9H, -Si-C-(CH₃)₃), 1.06 (t, $^3J = 7.25 \text{ Hz}$, 3H, -CH₂CH₃), 0.32 (s, 3H, -Si-CH₃), 0.31 (s, 3H, -Si-CH₃)

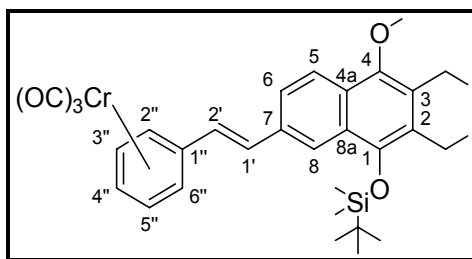
$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 232.53 (CO), 146.77, 144.06 (C-1, C-4), 135.99, 135.26, 132.01 (C-2, C-3, C-1''), 131.01, 128.78, 128.50 (C-2''/6'', C-3''/5'', C-4''), 126.89, 125.77 (C=C), 103.98 (Ar-C), 100.95, 100.04, 90.09 (C-4a, C-7, C-8a), 86.45, 84.00 (C-5, C-6, C-8), 62.03 ((-O-CH₃), 26.02 (-Si-C-(CH₃)₃), 20.50 (-CH₂-CH₃), 20.17 (-CH₂-CH₃), 18.83 (-Si-C-(CH₃)₃), 15.59 (-CH₂-CH₃), 14.33 (-CH₂-CH₃), -2.64 (-Si-CH₃), -3.22 (-Si-CH₃)

EI-MS: m/z (%): 582.2 (32) [M^+], 526.2 (14) [$M^+ - 2 \text{ CO}$], 498.2 (17) [$M^+ - 3 \text{ CO}$], 446.2 (100) [$M^+ - 3 \text{ CO} - \text{Cr}$]

HR-MS: ber.: 582.1891 für $C_{32}H_{38}CrO_5Si$

gef.: 582.1891

6.2.1.5 Tricarbonyl{[η^6 -1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (7)



Summenformel: $C_{32}H_{38}CrO_5Si$

Molmasse: $582,72 \text{ g mol}^{-1}$

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1971 \text{ (vs, } A_1), 1900 \text{ (s, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3). δ [ppm] = 8.04 (d, $^4J = 1.64 \text{ Hz}$, 1H, H-8), 7.97 (d, $^3J = 8.84 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.66 (dd, $^3J = 8.84 \text{ Hz}$, $^4J = 1.64 \text{ Hz}$, 1H, H-6), 7.10 (d, $^3J = 16.14 \text{ Hz}$, 1H, C=C-H), 6.72 (d, $^3J = 16.14 \text{ Hz}$, 1H, C=C-H), 5.59 (d, $^3J = 5.86 \text{ Hz}$, 2H, H-2''/6''), 5.47 („t“, $^3J = 6.46 \text{ Hz}$, 2H, H-3''/5''), 5.31 (t, $^3J = 6.23 \text{ Hz}$, 1H, H-4''), 3.92 (s, 3H, -O-CH₃), 2.81-2.89 (m, 4H, -CH₂-CH₃), 1.24 (m, 3H, -CH₂-CH₃), 1.15 (s, 9H, -Si-C-(CH₃)₃), 1.12 (m, 3H, -CH₂-CH₃), 0.22 (s, 6H, 2 -Si-CH₃)

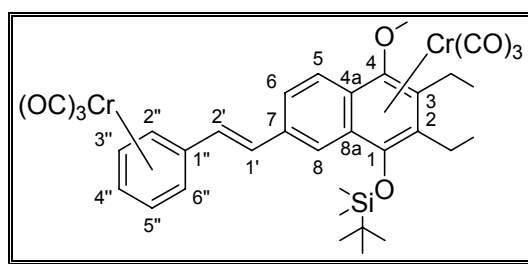
$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 232.93 (CO), 147.71, 137.51 (C-1, C-4), 131.76, 129.20, 128.69, 128.22, 127.50, 126.46, 124.27, 123.22 (C-2, C-3, C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a), 122.79, 122.31 (C=C), 106.30 (C-1''), 92.77, 91.01, 90.65 (C-2''/6'', C-3''/5'', C-4''), 62.30 (-O-CH₃), 26.17 (-Si-C-(CH₃)₃), 20.49 (-Si-C-(CH₃)₃), 15.87 (-CH₂-CH₃), 15.83 (-CH₂-CH₃), 14.83 (-CH₂-CH₃), 14.80 (-CH₂-CH₃), -3.03 (-Si-CH₃), -3.08 (-Si-CH₃)

EI-MS: m/z (%): 582.2 (1) [M^+], 498.2 (17) [$M^+ - 3 \text{ CO}$], 446.2 (100) [$M^+ - 3 \text{ CO} - \text{Cr}$]

6.2.1.6 Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (8) und (9) durch Direktkomplexierung

Eine Suspension aus 180 mg (0,31 mmol) Komplex (5), 64 mg (0,34 mmol) Trisammintricarbonylchrom(0) und 0,13 mL (145 mg, 1,02 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat in 20 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Dann entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1).

6.2.1.7 Hexacarbonyl{ η^6 -[1,2,3,4,4a,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1-tert.-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(E)-2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (8)



Summenformel: $C_{35}H_{39}Cr_2O_8Si$

Molmasse: $718,75 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 120 mg (0,17 mmol, 53,8%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1978$ (vs, A_1 , Phenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 1957 (vs, A_1 , Naphthyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 1916, 1889 (s, E, Phenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 1896, 1883 (s, E, Naphthyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.84 (s, H-8, 1H), 7.77 (d, $^3J = 9.14$ Hz, H-5/6, 1H), 7.60 (d, $^3J = 9.14$ Hz, H-5/6, 1H), 6.95 (d, $^3J = 16.24$ Hz, C=C-H, 1H), 6.68 (d, $^3J = 16.24$ Hz, C=C-H, 1H), 5.60 (d, $^3J = 6.66$ Hz, 1H, H-2''/6''), 5.54 (d, $^3J = 6.56$ Hz, 1H, H-2''/6''), 5.45-5.48 (m, 2H, H-3''/5''), 5.34 („t“, $^3J = 5.96$ Hz, 1H, H-4''), 3.98 (s, 1H, -O-CH₃), 2.88-2.56 (m, 4H,

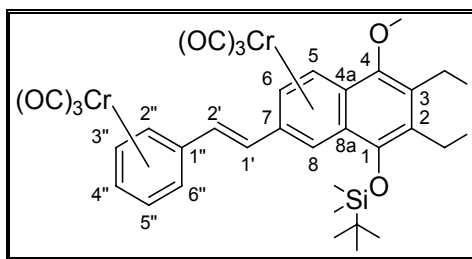
$-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.34-1.30 (m, 6H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.15 (s, 9H, $-\text{Si}-\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.42 (3H, $-\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.36 (3H, $-\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

^{13}C -NMR: (125 MHz, CDCl_3). δ . [ppm] = 233.81 (CO), 232.70 (CO), 133.26, 131.73, 130.11 (C-1, C-4, C-7), 129.65, 126.75, 126.23 (C-5, C-6, C-8), 125.43, 124.18 (C=C), 109.76, 104.64, 104.10, 102.12, 96.93, (C-2, C-3, C-4a, C-8a, C-1''), 92.40, 91.52, 90.60 (C-2''/6'', C-3''/5'', C-4''), 66.05 ($-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 26.01 ($-\text{Si}-\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 21.40 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 20.11 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 19.02 ($-\text{Si}-\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 16.89 ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 15.38 ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), -2.05 ($-\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), -2.88 ($-\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

EI-MS: m/z (%): 718.1 (9) [M^+], 634.1 (25) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 582.1 (9) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cr}$], 498.1 (100) [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{Cr}$], 446.2 (67) [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - 2\text{Cr}$]

HR-MS: ber.: 718.1146 für $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$
gef.: 718.1140

6.2.1.8 Hexacarbonyl $\{\eta^6:\eta^6$ -[4a,5,6,7,8,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1-*tert.*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]-naphthalen**\}**bischrom(0) (9)



Summenformel: $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$

Molmasse: $718,75 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 80 mg (0,11 mmol, 36%)

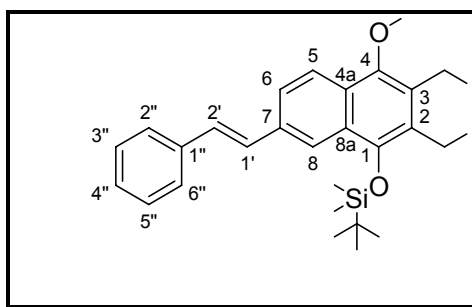
IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 1976 (vs, A_1 , Phenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 1969 (vs, A_1 , Naphthyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$)
1917, 1896 (s, E, Phenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 1909, 1886 (s, E, Naphthyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 6.68 (d, $^3\text{J} = 16.00$ Hz, 1H, C=C-H), 6.60 (d, $^3\text{J} = 16.00$ Hz, 1H, C=C-H), 6.48 (d, $^3\text{J} = 7.06$ Hz, 1H, H-5), 6.44 (d, $^4\text{J} = 1.44$ Hz, 1H, H-8), 5.68 (dd, $^3\text{J} = 7.06$ Hz, $^4\text{J} = 1.44$ Hz, 1H, H-6), 5.58 („t“, $^3\text{J} = 7.41$ Hz, 1H, H-3''/H-5''), 5.53 (d, $^3\text{J} = 6.46$ Hz, 1H, H-2''/6''), 5.47 („t“, $^3\text{J} = 7.17$ Hz, 1H, H-3''/H-5''), 5.43 (d, $^3\text{J} = 6.46$ Hz, 1H, H-2''/6''), 5.35 („t“, $\text{J} = 5.91$ Hz, 1H, H-4''), 3.99 (s, 3H, -O-CH $\underline{\text{H}}_3$), 2.80-2.88 (m, 2H, -CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 2.52-2.67 (m, 2H, -CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 1.21 (t, $^3\text{J} = 6.86$ Hz, 3H, -CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 1.18 (s, 9H, -Si-C(CH $\underline{\text{H}}_3$) $\underline{\text{H}}_3$), 1.06 (t, $^3\text{J} = 7.33$ Hz, 3H, -CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 0.32 (3H, -Si-CH $\underline{\text{H}}_3$), 0.29 (3H, -Si-CH $\underline{\text{H}}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 232.51 (CO), 232.13 (CO), 135.76, 133.86 (C-1, C-4), 132.26, 128.43 (C-2, C-3), 127.14, 124.31 (C=C), 122.65, 92.76, 92.28, 91.60, 91.50, 90.88, 90.66, 90.07, 86.21, 84.51 (C-4a, C-5, C-6, C-7, C-8, C-8a, C-1'', C-2''/6'', C-3''/5'', C-4''), 62.06 (-O-CH $\underline{\text{H}}_3$), 25.98 ((-Si-C-(CH $\underline{\text{H}}_3$) $\underline{\text{H}}_3$), 20.49 (-CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 20.21 ((-CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 18.83 (-Si-C-(CH $\underline{\text{H}}_3$) $\underline{\text{H}}_3$), 15.58 (-CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), 14.28 (-CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$), -2.74 (-Si-CH $\underline{\text{H}}_3$), -3.25 (-Si-CH $\underline{\text{H}}_3$)

EI-MS: m/z (%): 718.0 (9) [M^+], 634.1 (22) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 582.1 (11) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cr}$], 498.1 (100) [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{Cr}$], 446.2 (67) [$\text{M}^+ - 6\text{CO} - 2\text{Cr}$]

HR-MS: ber.: 718.1146 für $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{Si}$
gef.: 718.1131

6.2.1.9 1-*tert*-Butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (10)

Summenformel: $C_{29}H_{38}O_2Si$

Molmasse: $446,70 \text{ g mol}^{-1}$

Eine Lösung von 910 mg (1,56 mmol) Tricarbonylchromkomplex (**5**) in 30 mL Dichlormethan wird mit 20 mL Acetonitril versetzt und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt.

Ausbeute: 320 mg (0,72 mmol, 46 %)

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2). δ [ppm] = 8.10 (d, $^4J = 1.70 \text{ Hz}$, 1H, H-8), 7.99 (d, $^3J = 8.76 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.70 (dd, $^3J = 8.76 \text{ Hz}$, $^4J = 1.70 \text{ Hz}$, 1H, H-6), 7.58-7.61 (m, 2H, H-2''/6''), 7.38-7.42 (m, 2H, H-3''/5''), 7.27-7.31 (m, 3H, H-4'', 2 C=C-H), 3.92 (s, 3H, -O-CH₃), 2.82 - 2.89 (m, 4H, (-CH₂-CH₃)), 1.26 (t, $^3J = 7.48 \text{ Hz}$, 3H, -CH₂-CH₃), 1.16-1.18 (m, 12H, -CH₂-CH₃/-Si-C-(CH₃)₃), 0.25 (s, 6H, 2 -Si-CH₃)

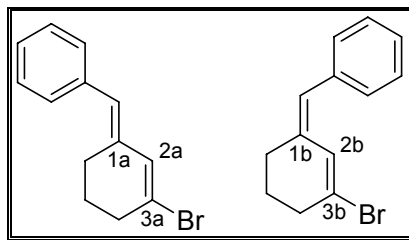
$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2). δ [ppm] = 148.33, 145.18 (C-1, C-4), 137.57, 133.31, 133.12, 130.38 (Ar-C), 129.12, 128.75, 128.28, 127.62 (Ar-CH, C=C-H), 127.61, 126.61 (Ar-C), 126.50, 122.69, 122.43, 122.39 (Ar-CH, C=C-H), 62.20 (-OCH₃), 26.03 (-Si-C-(CH₃)₃), 20.58 (-CH₂-CH₃), 20.16 (-CH₂-CH₃), 18.78 (-Si-C-(CH₃)₃), 15.73 (-CH₂-CH₃), 14.71 (-CH₂-CH₃), -3.25 (2 -Si-CH₃)

EI-MS: m/z (%): 446.3 (100) [M^+], 431.3 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$],

HR-MS: ber.: 446.2641 für $C_{29}H_{38}O_2Si$
 gef.: 446.2639

6.2.2 Tricarbonylchromkomplexe mit Stilben-Grundgerüst

6.2.2.1 (*E/Z*)-[(3-Bromcyclohex-2-enyliden)methyl]benzen (13a/b)



Summenformel: $C_{13}H_{13}Br$

Molmasse: $249,15 \text{ g mol}^{-1}$

Es werden 10 mL einer 1.6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (16 mmol) zu einer Lösung von 6,5 g Benzyltriphenylphosphoniumbromid (**1**) (15 mmol) in 30 mL Tetrahydrofuran getropft. Nachdem die Lösung für eine Stunde gerührt wird, werden 2,8 g (16 mmol) 3-Bromcyclohex-2-enon (**11**) hinzugegeben und das Gemisch für weitere vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) gereinigt. Das Produkt ist ein farbloses Öl.

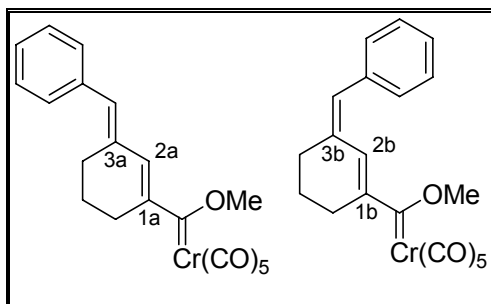
Ausbeute: 2,42 g (9.7 mmol, 65%)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.23-7.01 (m, 10H, Phenyl), 6.85, 6.46 (m, m, 2H, Benzyl-Ha/b), 6.13 (m, 2H, H-2a/b), 2.50-2.45, 1.82-1.63 (m, m, 12H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 137.55, 136.93, 136.75, 136.29, 134.81, 133.44 (6C, Ar-C, C-1a/b, C-3a/b), 128.75, 128.70, 127.97, 127.94, 127.89, 126.98, 126.33, 126.28, 125.11, 125.02 (14C, Ar-CH, Benzyl-C, C-2a/b), 35.97, 35.27, 30.72, 24.91, 24.11, 23.72 (6C, CH_2)

EI-MS: m/z (%): 250.0 (98) [C₁₃H₁₃⁸¹Br], 248.0 (100) [C₁₃H₁₃⁷⁹Br]

6.2.2.2 Pentacarbonyl(methoxy[(*E/Z*)-3-benzylidencyclohex-1-enyl])carbenchrom(0) (14a/b)



Summenformel: C₂₀H₁₆CrO₆

Molmasse: 404,33 g mol⁻¹

Es werden langsam 2,25 mL einer 1,6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (3,65 mmol) zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 830 mg (3,3 mmol) (*E/Z*)-[(3-bromcyclohex-2-enyliden)methyl]benzen (**13a/b**) in 20 mL Diethylether getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für 15 Minuten gerührt wurde, werden 730 mg (3,3 mmol) Hexacarbonylchrom hinzugegeben und das Gemisch für weitere 90 Minuten gerührt. Dann werden 0,38 mL (3,3 mmol) Methyltrifluormethansulfonat zugetropft, und nach 60 Minuten wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braungelbe Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt, man erhält ein gelbes Öl als Produkt.

Ausbeute: 0,93 g (9,7 mmol, 69%)

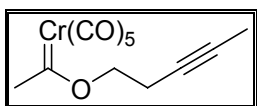
IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm⁻¹] = 2063 (m, A₁), 1961 (m, A₁), 1948 (vs, E)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.40-7.01 (m, 10H, Phenyl), 7.01, 6.63 (m, m, 2H, Benzyl-Ha/b), 6.30 (m, 2H, H-2a/b), 4.79 (s, 6H, OCH₃), 1.99-1.81, 1.57-1.32 (m, m, 12H, CH₂)

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 363.50 (Cr=C), 222.84 (*trans*-CO), 216.10 (*cis*-CO), 137.50, 136.88, 136.69, 136.25, 134.77, 133.38 (6C, Ar-C, C-1a/b, C-3a/b), 128.69, 128.64, 127.90, 127.88, 127.83, 126.93, 126.27, 126.23, 125.04, 124.95 (14C, Ar-CH, Benzyl-C, C-2a/b), 67.24 (O-CH₃), 62.51 (O-CH₃), 35.92, 35.22, 30.66, 24.86, 24.06, 23.67 (6C, CH₂)

EI-MS: m/z (%): 291.9 (8) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 263.9 (13) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$]

6.2.2.3 Pentacarbonyl[methyl(3-pentinyloxy)]carbenchrom(0) (24)



Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$

Molmasse: $302,20 \text{ g mol}^{-1}$

Zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 2,04 g (6,6 mmol) Tetramethylammonium[acetylpentacarbonylchromat(0)] (**21**) in 20 mL Dichlormethan werden langsam 0,54 mL (6,6 mmol) Acetylbromid (**22**) getropft und die rote Lösung wird für eine Stunde bei -35°C gerührt. Anschließend werden 0,92 mL (9,9 mmol) 3-Pentynol hinzugegeben und das Gemisch zunächst für weitere zwei Stunden bei -30°C gerührt und sodann eine weitere Stunde, wobei man die Temperatur auf Raumtemperatur ansteigen lässt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der orangegelbe Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt. Man erhält 0,68 g eines gelben Feststoffs als Produkt.

Ausbeute: 0,68 g (2,25 mmol, 34%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2065 (m, A₁), 1961 (m, A₁), 1948 (vs, E)

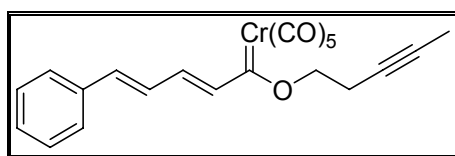
^1H -NMR: (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 4.94 (m, 2H, OCH₂), 2.98 (s, 3H, Carben-CH₃), 2.83 (m, 2H, CH₂), 1.81 (s, 3H, CH₃)

^{13}C -NMR: (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 358.81 ($\text{Cr}=\underline{\text{C}}$), 223.33 (*trans*-CO), 216.26 (*cis*-CO), 78.47, 77.21 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.40 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 19.98 (Carben- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 14.83 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.28 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

EI-MS: m/z (%): 301.9 (28) $[\text{M}]^+$, 217.9 (20) $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 189.9 (32) $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 161.9 (100) $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$

HR-MS: ber.: 301.9882 für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$
gef.: 301.9879

6.2.2.4 Pentacarbonyl[*[(1E,3E)-4-phenylbutadienyl-(3-pentinyloxy)]*]carbenchrom(0) (25)



Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CrO}_6$

Molmasse: $416,34 \text{ g mol}^{-1}$

Eine Lösung von 560 mg (1,85 mmol) Pentacarbonyl[methyl(3-pentinyloxy)]carbenchrom(0) (**24**) in 20 mL Diethylether wird mit 4,3 mL (1,85 mmol) Zimtaldehyd, 0,7 mL (5,55 mmol) Trimethylsilylchlorid und 1,04 mL (7,4 mmol) Triethylamin versetzt und für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der tiefviolette Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt. Man erhält 600 mg eines violetten Feststoffs.

Ausbeute: 600 mg (1,44 mmol, 78%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2058 (m, A_1), 1959 (sh), 1950 (vs, E)

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.53-7.34 (m, 6H, $\underline{\text{C}}\text{H}$), 7.11-7.06 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}$), 6.89-6.83 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}$), 5.04 (t, $^3\text{J} = 6.63 \text{ Hz}$, 2H, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 2.89-2.84 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 1.85 (t, $^5\text{J} = 2.42 \text{ Hz}$, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) . δ . [ppm] = 329.77 ($\text{Cr}=\underline{\text{C}}$), 224.50 (*trans*-CO), 216.72 (*cis*-CO), 145.14, 142.89 (Ar-CH, CH), 136.15 (Ar-C), 131.61, 129.62, 128.92, 127.41, 127.09 (Ar-CH, CH), 78.31 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 77.39 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 74.10 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 20.32 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3.52 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

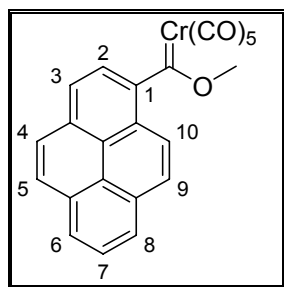
EI-MS: m/z (%): 416.0 (7) $[\text{M}]^+$, 388.0 (4) $[\text{M} - \text{CO}]^+$, 304.0 (27) $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 276.0 (56) $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$, 224.1 (7) $[\text{M} - 5\text{CO} - \text{Cr}]^+$, 51.9 (100) $[\text{Cr}]^+$

HR-MS: ber.: 416.0352 für $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{CrO}_6$

gef.: 416.0352

6.2.3 Tricarbonylchromkomplexe mit Benzopyren-Grundgerüst

6.2.3.1 (1-Pyrenyl)methoxycarbenpentacarbonylchrom(0) (29)



Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{CrO}_6$

Molmasse: $436,33 \text{ g mol}^{-1}$

Es werden langsam 1,56 ml einer 2,5-molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (3,9 mmol) zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1,00 g (3,56 mmol) 1-Brompyren (**28**) in 100 ml Diethylether getropft. Nach 15 Minuten Rühren werden 1,02 g (4,63 mmol) Hexacarbonylchrom hinzugegeben und das Gemisch für weitere 90 Minuten gerührt. Dann werden 0,62 ml (5,46 mmol) Trifluormethansulfonat zugetropft, und nach 60 Minuten wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,12 g (2,57 mmol, 72%)

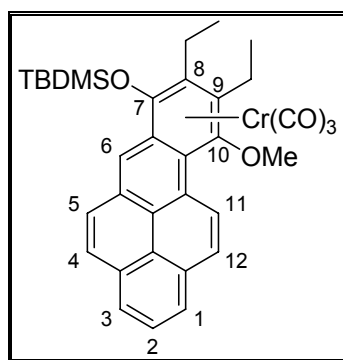
IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2065 (m, A_1), 1966 (m, A_1), 1956 (vs, E)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3). δ [ppm] = 8.27 (d, $^3J = 7.88$ Hz, 1H, H-10), 8.26-8.18, 8.11-8.03 (m, 6H, H-2, H-3, H-4/5, H-6, H-7, H-8), 7.80 (d, $^3J = 9.08$ Hz, 1H, H-4/5), 7.72 (d, $^3J = 7.88$ Hz, 1H, H-9), 4.19 (s, 3H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3) . δ . [ppm] = 358.47 ($\text{Cr}=\underline{\text{C}}$), 224.89 (*trans*-CO), 215.99 (*cis*-CO), 146.30, 131.30, 130.99, 130.58 (4 Ar-C), 128.97, 128.12, 127.05, 126.48, 126.13, 125.66 (6 Ar-CH), 124.77(Ar-C), 124.53 (Ar-CH), 124.22 (Ar-C), 122.75 (Ar-CH), 119.94 (Ar-C), 118.92 (Ar-CH), 65.94 ($\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

EI-MS: m/z (%): 435.9 (15) [M^+], 407.9 (42) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 379.9 (10) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 351.9 (7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 324.0 (23) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 296.0 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$]

6.2.3.2 Tricarbonyl{[η^6 -6a,7,8,9,10,10a]-7-*tert*-butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]tetraphenchr(0)} (30)



Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{CrO}_5\text{Si}$

Molmasse: $604,73 \text{ g mol}^{-1}$

Eine dreimal entgaste und mit Argon gesättigte Lösung von 800 mg (1,83 mmol) Carbenkomplex (**29**) und 0,82 ml 3-Hexin (590 mg, 7,33 mmol) in 80 mL *tert*-Butylmethylether wird auf 55°C erhitzt und 90 Minuten lang gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -20°C gekühlt. Nach Zugabe von 0,64 ml (466 mg, 3,66 mmol) Triethylamin werden vorsichtig 0,51 ml (778 mg, 3,66 mmol)

Trifluormethylsulfonsäure-*tert.*-butyldimethylsilylester zugetropft und die Lösung weitere 60 Minuten lang gerührt, wobei man deren Temperatur bis auf Raumtemperatur ansteigen lässt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt.

Ausbeute: 720 mg (1,2 mmol, 66%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ [cm⁻¹] = 1958 (vs, A₁), 1899, 1883 (s, E)

¹H-NMR: (400 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 9.65 (d, ³J = 9.38 Hz, 1H, H-11), 8.42 (s, 1H, H6), 8.38 (d, ³J = 9.38 Hz, 1H, H-12), 8.21 (d, ³J = 7.58 Hz, 1H, H-4/5), 7.99 (dd, ³J = 7.25 Hz, ⁴J = 1.05 Hz, 1H, H1/3), 7.95 (d, ³J = 7.58 Hz, 1H, H-4/5), 7.81-7.78 (m, 2H, H-1/3, H-2), 3.88 (s, 3H, -O-CH₃), 3.02-2.75 (m, 4H, -CH₂-CH₃), 1.46 (t, ³J = 7.44 Hz, 3H, -CH₂-CH₃), 1.45 (t, ³J = 7.50 Hz, 3H, -CH₂-CH₃), 1.24 (s, 9H, -Si-C(CH₃)₃), 0.52 (s, 3H, -Si-CH₃), 0.47 (s, 3H, -Si-CH₃)

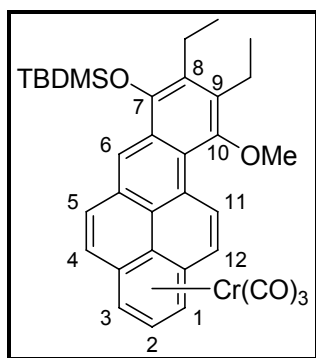
¹³C-NMR: (100 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 234.03 (CO), 134.86, 132.01, 131.94, 131.62, 130.26 (5 Ar-C), 129.67, 129.15 (2 Ar-CH), 128.36 (Ar-C), 127.88, 127.58, 126.83, 126.16, 126.12 (5 Ar-CH), 125.53, 125.13 (2 Ar-C), 120.99 (Ar-CH), 109.60, 106.21, 99.66, 95.89 (4 Ar-C), 64.52 (-OCH₃), 26.28 (-Si-C(CH₃)₃), 21.56 (-CH₂-CH₃), 21.09 (-CH₂-CH₃), 19.34 (-Si-C(CH₃)₃), 16.53 (-CH₂-CH₃), 16.51 (-CH₂-CH₃), -1.70 (-Si-CH₃), -2.93 (-Si-CH₃)

EI-MS: m/z (%): 604.0 (5) [M⁺], 548.8 (1) [M⁺ - 2CO], 520.0 (8) [M⁺ - 3CO], 468.1 (100) [M⁺ - 3CO - Cr], 453.1 (23) [M⁺ - 3CO - Cr - CH₃]

HR-MS: ber.: 520.1890 für C₃₄H₃₆CrO₅Si - 3CO

gef.: 520.1889

6.2.3.3 Tricarbonyl{[η^6 -1,2,3,3a,3b,12a]-7-*tert*-butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]tetraphenchrom(0) (31)



Summenformel: $C_{34}H_{36}CrO_5Si$

Molmasse: $604,73 \text{ g mol}^{-1}$

Eine dreimal entgaste Lösung von 510 mg (0,84 mmol) Komplex (**30**) in 40 ml Di-*n*-butylether wird 3 Stunden lang auf 70°C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/ Dichlormethan (1:1) gereinigt. Man erhält einen braunen Feststoff.

Ausbeute: 118 mg (0,2 mmol, 23%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1967 \text{ (vs, } A_1), 1911, 1901 \text{ (s, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 9.68 (d, $^3J = 9.68 \text{ Hz}$, 1H, H-11), 8.55 (s, 1H, H-6), 7.80 (d, $^3J = 9.68 \text{ Hz}$, 1H, H-12), 7.67 (d, $^3J = 9.28 \text{ Hz}$, 1H, H-4/5), 7.23 (d, $^3J = 9.28 \text{ Hz}$, 1H, H-4/5), 6.14 (dd, $^3J = 6.60 \text{ Hz}$, $^4J = 0.92 \text{ Hz}$, 1H, H-1/3), 5.85 (dd, $^3J = 6.33 \text{ Hz}$, $^4J = 0.92 \text{ Hz}$, 1H, H-1/3), 5.65 („t“, $^3J = 6.45 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 3.78 (s, 3H, -O-CH₃), 3.00 (q, 2H, $^3J = 7.45 \text{ Hz}$, -CH₂-CH₃), 2.94 (q, 2H, $^3J = 7.45 \text{ Hz}$, -CH₂-CH₃), 1.37 (t, $^3J = 7.45 \text{ Hz}$, 3H, -CH₂-CH₃), 1.23 (t, $^3J = 7.45 \text{ Hz}$, 3H, -CH₂-CH₃), 1.18 (s, 9H, -Si-C(CH₃)₃), 0.24 (s, 3H, -Si-CH₃), 0.22 (s, 3H, -Si-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 233.45 (CO), 150.30, 145.72, 136.85, 131.62 (4 Ar-C), 130.69, 129.72 (2 Ar-CH), 127.38, 127.03, 126.94 (3 Ar-C), 126.27, 126.14 (2 Ar-CH), 125.64 (Ar-C), 123.95 (Ar-CH), 121.77, 103.02,

101.83, 100.14 (4 Ar-C), 92.38, 89.71, 89.09 (3 Ar-CH), 61.05 (-OCH₃),
 26.14 (-Si-C-(CH₃)₃), 20.80 (-CH₂-CH₃), 20.58 (-CH₂-CH₃),
 18.85 (-Si-C-(CH₃)₃), 16.03 (-CH₂-CH₃), 14.78 (-CH₂-CH₃), -3.08 (-SiCH₃),
 -3.11 (-SiCH₃)

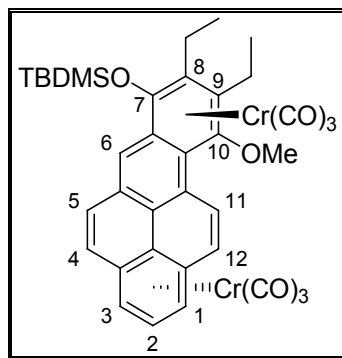
EI-MS: m/z (%): 604.1 (21) [M⁺], 548.2 (7) [M⁺ - 2CO], 520.1 (23) [M⁺ - 3CO],
 468.2 (100) [M⁺ - 3CO - Cr], 453.2 (23) [M⁺ - 3CO - Cr - CH₃]

HR-MS: ber.: 520.1890 für C₃₄H₃₆CrO₅Si - 3CO
 gef.: 520.1894

6.2.3.4 Synthese der Bis-tricarbonylchromkomplexe (32) und (33) durch Direktkomplexierung

Eine Suspension aus 260 mg (0,43 mmol) Komplex (30), 100 mg (0,53 mmol) Trisammintricarbonylchrom(0) und 0,2 ml (224 mg, 1,58 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat in 30 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur einen Tag lang gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) aufgereinigt. Als Produkte erhält man 80 mg (0,11 mmol, 25%) Komplex (33) und 75 mg (0,1 mmol, 23%) Komplex (32).

6.2.3.5 *anti*-Hexacarbonyl{[η^6 -[1,2,3,3a,3b,12a:6a,7,8,9,10,10a]-7-*tert*-butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]-tetraphen}bischrom(0) (32)



Summenformel: $C_{37}H_{36}Cr_2O_8Si$

Molmasse: $740,75 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 75 mg (0,1 mmol, 23%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1972 \text{ (s, } A_1), 1958 \text{ (vs, } A_1), 1914, 1900 \text{ (s, E), } 1906, 1889 \text{ (s, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 9.31 (d, $^3J = 9.60 \text{ Hz}$, 1H, H-11), 8.16 (s, 1H, H-6), 7.91 (d, $^3J = 9.60 \text{ Hz}$, 1H, H-12), 7.44 (d, $^3J = 9.38 \text{ Hz}$, 1H, H-4/5), 7.14 (d, $^3J = 9.38 \text{ Hz}$, 1H, H-4/5), 6.20 (dd, $^3J = 6.61 \text{ Hz}$, $^4J = 0.95 \text{ Hz}$, 1H, H-1/3), 5.80 (dd, $^3J = 6.32 \text{ Hz}$, $^4J = 0.86 \text{ Hz}$, 1H, H-1/3), 5.65 (t, $^3J = 6.45 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 3.84 (s, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.90 (q, 1H, $^3J = 7.13 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.76-2.67 (m, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.40 (t, 3H, $^3J = 7.47 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.39 (t, 3H, $^3J = 7.47 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.18 (s, 9H, $-\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.42 (s, 3H, $-\text{Si}-\text{CH}_3$), 0.39 (s, 3H, $-\text{Si}-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 232.94 (CO), 232.39 (CO), 129.12, 128.70, 128.26, 128.15, 127.87, 127.60, 127.13, 126.43, 125.78, 125.65, 124.22, 120.62, 110.10, 105.55, 103.18, 100.11, 99.35, 92.36, 90.33, 89.37 (20 Ar-C, Ar-CH), 64.92 ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 25.97 ($-\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.23 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 20.39 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 18.95 ($-\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 16.54 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 16.00 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), -2.12 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$), -3.13 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$)

EI-MS: m/z (%): 656.1 (4) $[M^+ - 3CO]$, 604.1 (7) $[M^+ - 3CO - Cr]$, 572.1 (4) $[M^+ - 6CO]$, 548.1 (6) $[M^+ - 5CO - Cr]$, 520.1 (10) $[M^+ - 6CO - Cr]$, 468.2 (100) $[M^+ - 6CO - 2Cr]$, 453.2 (39) $[M^+ - 6CO - 2Cr - CH_3]$

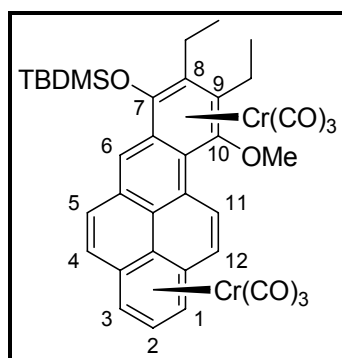
ESI-MS (Positivmodus):

m/z (%): 763.1 (4) $[M + Na]^+$, 627.2 (100) $[M + Na - 3CO - Cr]^+$

HR-MS: ber.: 627.1629 für $C_{37}H_{36}Cr_2O_8Si + Na^+ - 3CO - Cr$

gef.: 627.1630

6.2.3.6 ***syn*-Hexacarbonyl{ $[\eta^6:\eta^6$ -[1,2,3,3a,3b,12a:6a,7,8,9,10,10a]-7-*tert*-butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]-tetraphen}bischrom(0) (33)**



Summenformel: $C_{37}H_{36}Cr_2O_8Si$

Molmasse: $740,75 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 80 mg (0,11 mmol, 25%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1981 \text{ (s, } A_1\text{)}, 1956 \text{ (vs, } A_1\text{)}, 1911, 1890 \text{ (s, E)}, 1899, 1882 \text{ (s, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 9.27 (d, $^3J = 9.55 \text{ Hz}$, 1H, H-11), 8.13 (s, 1H, H-6), 7.87 (d, $^3J = 9.55 \text{ Hz}$, 1H, H-12), 7.41 (d, $^3J = 9.33 \text{ Hz}$, 1H, H-4/5), 7.11 (d, $^3J = 9.33 \text{ Hz}$, 1H, H-4/5), 6.09 (d, $^3J = 6.50 \text{ Hz}$, 1H, H-1/3), 5.77 (d, $^3J = 6.33 \text{ Hz}$, 1H, H-1/3), 5.63 (s, $^3J = 6.38 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 3.84 (s, 3H, -O- CH_3), 2.93 (q, 1H, $^3J = 7.14 \text{ Hz}$, - CH_2 -CH₃), 2.74-2.67 (m, 3H, - CH_2 -CH₃),

1.41 (m, 6H, -CH₂-CH₃), 1.18 (s, 9H, -Si-C(CH₃)₃), 0.40 (s, 3H, -Si-CH₃),
0.35 (s, 3H, -Si-CH₃)

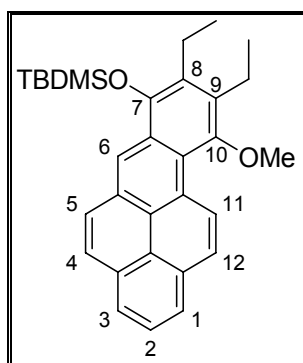
¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃) . δ . [ppm] = 232.38 (CO), 231.77 (CO), 131.83,
131.04 (2 Ar-C), 128.98 (Ar-CH), 128.73 (Ar-C), 128.42, 127.85,
127.80 (3 Ar-CH), 127.61, 127.48 (2 Ar-C), 124.61 (Ar-CH), 123.42, 110.23,
104.88, 102.93, 99.32, 98.78, 97.30 (7 Ar-C), 91.93, 90.07, 88.19 (3 Ar-CH),
65.40 (-OCH₃), 26.03 (-Si-C-(CH₃)₃), 21.43 (-CH₂-CH₃), 20.31 (-CH₂-CH₃),
18.98 (-Si-C-(CH₃)₃), 16.84 (-CH₂-CH₃), 15.81 (-CH₂-CH₃), -2.27 (-Si-CH₃),
-2.92 (-Si-CH₃)

ESI-MS (Positivmodus):

m/z (%): 763.1 (6) [M + Na]⁺, 627.2 (53) [M + Na - 3CO - Cr]⁺, 491.2 (4)
[M + Na - 6 CO - 2 Cr]⁺, 468.2 (100) [M - 6 CO - 2 Cr]⁺, 453.2 (2)
[M - 6 CO - 2 Cr - CH₃]⁺

HR-MS: ber.: 763.0882 für C₃₇H₃₆Cr₂O₈Si + Na⁺
gef.: 763.0883

6.2.3.7 7-tert.-Butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]tetraphen (34)



Summenformel: C₃₁H₃₆O₂Si

Molmasse: 468,70 g mol⁻¹

Eine Lösung von 910 mg (1,50 mmol) Tricarbonylchromkomplex **(30)** in 20 mL Dichlormethan wird mit 12 mL Acetonitril versetzt und für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt.

Ausbeute: 370 mg (0,79 mmol, 53%)

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 9.79 (d, $^3\text{J} = 9.44$ Hz, 1H, H-11), 8.67 (s, 1H, H6), 8.15 (d, $^3\text{J} = 9.44$ Hz, 1H, H-12), 8.06 (dd, $^3\text{J} = 7.78$ Hz, $^4\text{J} = 0.86$ Hz, 1H, H-1/3), 7.90 (dd, $^3\text{J} = 7.30$ Hz, $^4\text{J} = 7.82$ Hz, 1H, H-1/3), 7.79-7.85 (m, 2H, H-2, H-4/5), 7.74 (d, $^3\text{J} = 9.04$ Hz, H-4/5), 3.69 (s, 3H, -O-CH₃), 2.94 (q, $^3\text{J} = 7.46$ Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 2.88 (q, $^3\text{J} = 7.46$ Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 1.27 (t, $^3\text{J} = 7.46$ Hz, 3H, -CH₂-CH₃), 1.12 (t, $^3\text{J} = 7.46$ Hz, 3H, -CH₂-CH₃), 1.08 (s, 9H, -Si-C(CH₃)₃), 0.13 (s, 6H, 2 -Si-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 150.62, 145.49 (C-7, C-10), 135.31, 131.99, 131.16, 130.26 (4 Ar-C), 128.48 (Ar-CH), 128.38 (Ar-C), 127.28, 126.93, 126.77 (3 Ar-C), 126.53, 126.10 (2 Ar-C), 126.03 (Ar-CH), 125.25 (Ar-C), 124.92, 124.32 (2 Ar-CH), 124.01 (Ar-C), 121.14 (Ar-CH), 121.03 (Ar-C), 60.84 (-OCH₃), 26.10 (-Si-C(CH₃)₃), 20.93 (-CH₂-CH₃), 20.64 (-CH₂-CH₃), 18.88 (-Si-C(CH₃)₃), 16.07 (-CH₂-CH₃), 14.79 (-CH₂-CH₃), -3.23 (2 -Si-CH₃)

EI-MS: m/z (%): 468.3 (100) [M⁺], 453.3 (46) [M⁺ - CH₃]

HR-MS: ber.: 468.2485 für C₃₁H₃₆O₂Si

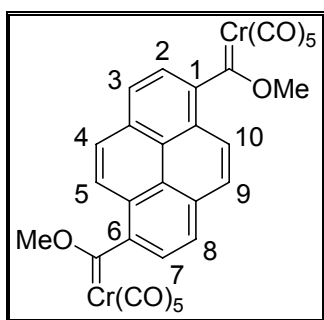
gef.: 468.2484

6.2.4 Tricarbonylchromkomplexe mit Dibenzopyren-Grundgerüst

6.2.4.1 Synthese der Bis-pentacarbonylchromkomplexe (38) und (39)

Es werden langsam 6,88 ml einer 1,6 molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (11 mmol) zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 2,27g (5 mmol) 1,6-Diiodpyren/1,8-Diiodpyren (**36**, **37**) in 100 ml Diethylether getropft. Nach einer Stunde Rühren werden 2,42 g (11 mmol) Hexacarbonylchrom hinzugegeben und das Gemisch für weitere zwei Stunden gerührt. Dann werden 2,52 ml (11 mmol) Trifluormethansulfonat zugetropft und nach 60 Minuten wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der orange Rückstand wird bei -5°C säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) gereinigt. Man erhält die Komplexe (**38**) aus der ersten und (**39**) aus der zweitens orangefarbenen Fraktion.

6.2.4.2 μ -{1,6-Pyrendiylbis(methoxycarben)}-bis-[pentacarbonylchrom(0)] (**38**)



Summenformel: $C_{30}H_{14}Cr_2O_{12}$

Molmasse: $670,42 \text{ g mol}^{-1}$

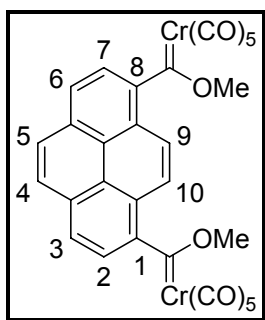
Ausbeute: 0,89 g (1,35 mmol, 27%), verunreinigt

ESI-MS (Negativmodus):

m/z (%): 668.0 (30) $[M + CN - CO]^-$, 640.0 (100) $[M + CN - 2CO]^-$, 612.0 (85) $[M + CN - 3CO]^-$, 584.0 (42) $[M + CN - 4CO]^-$

HR-MS: ber.: 667.9383 für $C_{30}H_{14}Cr_2O_{12} + CN^- - CO$

gef.: 667.9373

6.2.4.3 μ -{1,8-Pyrendiylbis(methoxycarben)}-bis-[pentacarbonylchrom(0)] (39)

Summenformel: $C_{30}H_{14}Cr_2O_{12}$

Molmasse: $670,42 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 0,6 g (0,9 mmol, 18%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 2065 \text{ (m, } A_1), 1969 \text{ (m, } A_1), 1957 \text{ (vs, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.30 (d, $^3J = 7.96 \text{ Hz}$, 2H, H-2/3, H-6/7), 8.11 (s, 2H, H-9/10), 7.74 (s, 2H, H-4/5), 7.66 (d, $^3J = 7.96 \text{ Hz}$, 2H, H-2/3, H-6/7), 4.31 (s, 6H, $-\text{O}-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 357.55 ($\text{Cr}=\underline{\text{C}}$), 224.58 (*trans*-CO), 215.78 (*cis*-CO), 131.32 (Ar-C), 127.97, 125.80 (Ar-CH), 125.42, 124.63 (Ar-C), 124.38 (Ar-CH), 123.62 (Ar-C), 119.70 (Ar-CH), 66.43 ($-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

ESI-MS (Negativmodus):

m/z (%): 695.9 (2) $[\text{M} + \text{CN}]^-$, 667.9 (23) $[\text{M} + \text{CN} - \text{CO}]^-$, 639.9 (63) $[\text{M} + \text{CN} - 2\text{CO}]^-$, 612.0 (100) $[\text{M} + \text{CN} - 3\text{CO}]^-$, 584.0 (45) $[\text{M} + \text{CN} - 4\text{CO}]^-$, 556.0 (4) $[\text{M} + \text{CN} - 5\text{CO}]^-$

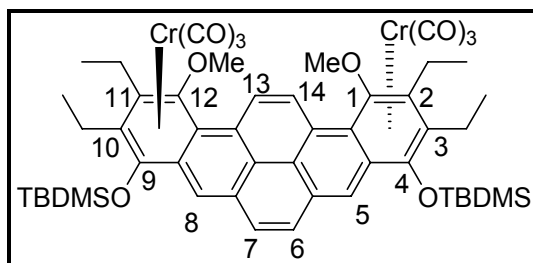
HR-MS: ber.: 695.9332 für $C_{30}H_{14}Cr_2O_{12} + \text{CN}^-$

gef.: 695.9322

6.2.4.4 Herstellung der Dibenzopyrenkomplexe (40) und (41)

Eine dreimal entgaste und mit Argon gesättigte Lösung von 970 mg (1,45 mmol) Carbenkomplex (39) und 1,14 ml 3-Hexin (1000 mg, 10 mmol) in 40 ml *tert.*-Butylmethylether wird auf 55°C erhitzt und 3 Stunden lang gerührt. Anschließend wird die Lösung auf -20°C gekühlt. Zunächst werden 0,51 ml (367 mg, 3,7 mmol) Triethylamin und dann vorsichtig 0,85 ml (978 mg, 3,7 mmol) Trifluormethylsulfonsäure-*tert.*-butyldimethylsilylester zugetropft. Die Lösung wird weitere 60 Minuten lang gerührt, wobei man deren Temperatur bis auf Raumtemperatur ansteigen lässt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) gereinigt. Man erhält 710 mg von (40) und 270 mg von (41) als graphitfarbene Feststoffe.

6.2.4.5 *anti*-Hexacarbonyl{[η^6 : η^6 -[1,2,3,4,4a,14b:8a,9,10,11,12,12a]-4,9-*tert.*-butyldimethylsilyoxy-2,3,10,11-tetraethyl-1,12-dimethoxybenzo[*rsf*]-pentaphen}bischrom(0) (40)



Summenformel: $C_{52}H_{62}Cr_2O_{10}Si_2$

Molmasse: $1007,21 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 710 mg (0,7 mmol, 48%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{CO} [\text{cm}^{-1}] = 1955 \text{ (vs, } A_1), 1900, 1886 \text{ (s, E)}$

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 9.68 (s, 2H, H-13/14), 8.04 (s, 2H, H-5/8), 7.39 (s, 2H, H-6/7), 3.92 (s, 6H, -O-CH₃), 2.97-2.76 (m, 8H, -CH₂-CH₃), 1.45 (m, 12H, -CH₂-CH₃), 1.22 (s, 18H, -Si-C(CH₃)₃), 0.46 (s, 12H, -Si-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 233.53 (CO), 136.40, 133.40, 130.69 (6 Ar-C), 128.68, 127.36 (4 Ar-CH), 125.75, 122.53 (4 Ar-C), 121.67 (2 Ar-CH), 109.94, 105.57, 96.37, 95.66 (8 Ar-C), 64.49 ($-\text{OCH}_3$), 26.05 ($-\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 21.24 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 20.41 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 18.99 ($-\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 16.73 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 16.13 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), -2.19 ($-\text{SiCH}_3$), -2.92 ($-\text{SiCH}_3$)

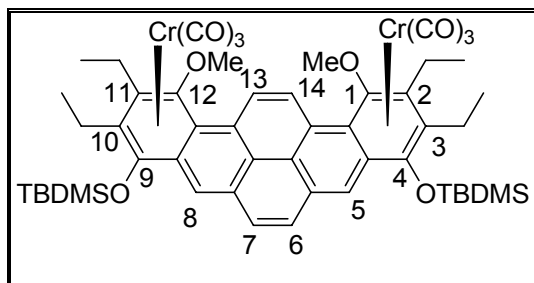
ESI-MS (Positivmodus):

m/z (%): 1030.3 (39) $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1007.3 (100) $[\text{M}]^+$

HR-MS: ber.: 1006.2692 für $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$

gef.: 1006.2689

6.2.4.6 ***syn*-Hexacarbonyl{ $[\eta^6:\eta^6$ -[1,2,3,4,4a,14b:8a,9,10,11,12,12a]-4,9-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3,10,11-tetraethyl-1,12-dimethoxybenzo[rsf]-pentaphen}bischrom(0) (41)**



Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$

Molmasse: $1007,21 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 270 mg (0,27 mmol, 18%)

IR (PE): $\bar{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 1967$ (vs, A_1), 1902, 1888 (s, E)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 9.66 (s, 2H, H-13/14), 8.03 (s, 2H, H-5/8), 7.38 (s, 2H, H-6/7), 3.90 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 2.98-2.75 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.44-1.43 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.21 (s, 18H, $-\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 0.45 (s, 1H, $-\text{Si-CH}_3$), 0.43 (s, 6H, $-\text{Si-CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 233.18 (CO), 132.98, 130.59, 130.48, 130.17 (8 Ar-C), 128.65 (2 Ar-CH), 127.96 (2 Ar-C), 127.30, 125.81 (4 Ar-CH), 121.73, 109.57, 105.13, 95.84 (8 Ar-C), 64.66 ($-\text{OCH}_3$), 26.05 ($-\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 21.28 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 20.41 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 18.99 ($-\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 16.76 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 16.04 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), -2.19 ($-\text{SiCH}_3$), -2.92 ($-\text{SiCH}_3$)

ESI-MS (Positivmodus):

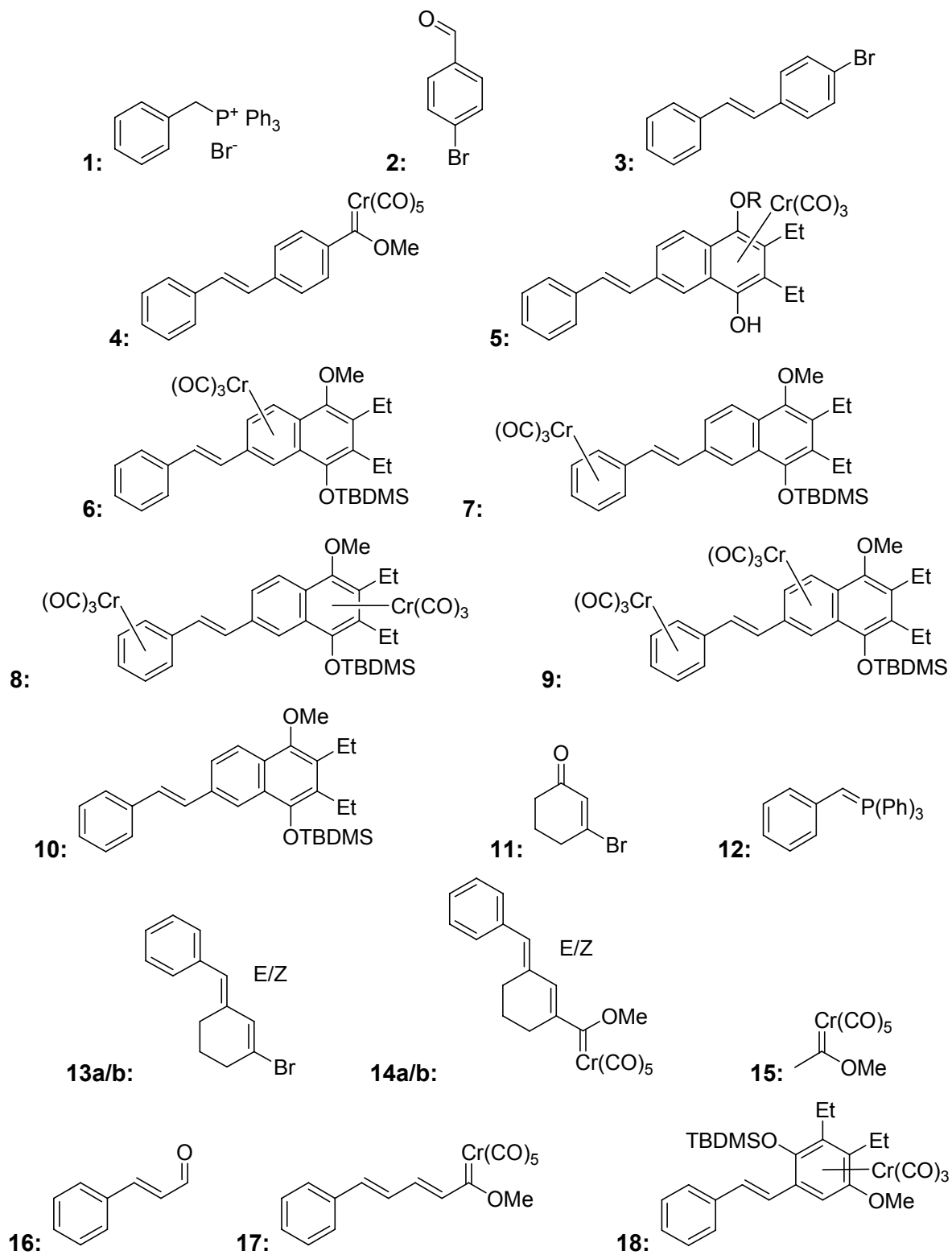
m/z (%): 1030.3 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$

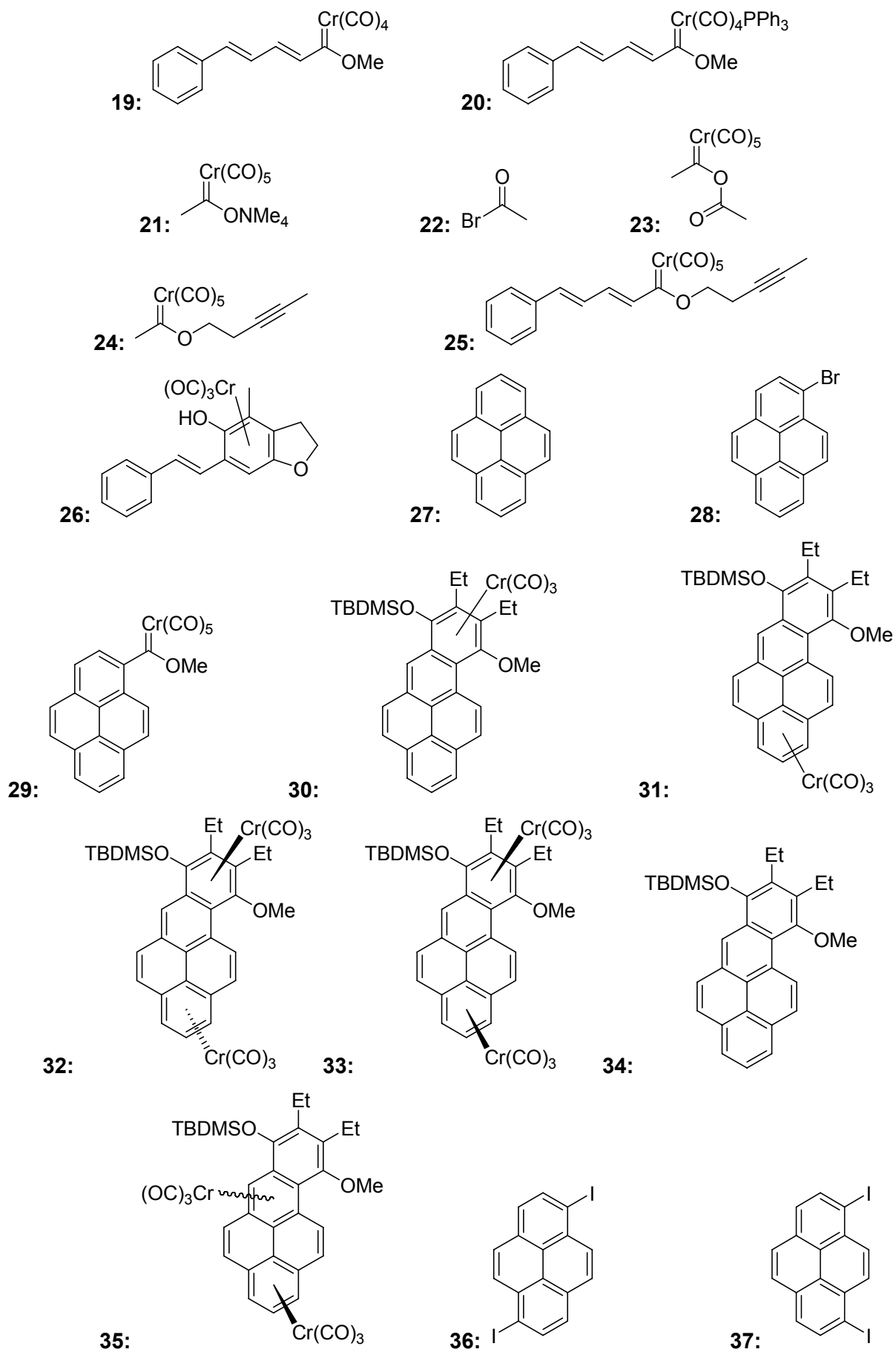
HR-MS: ber.: 1029.2584 für $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2 + \text{Na}^+$

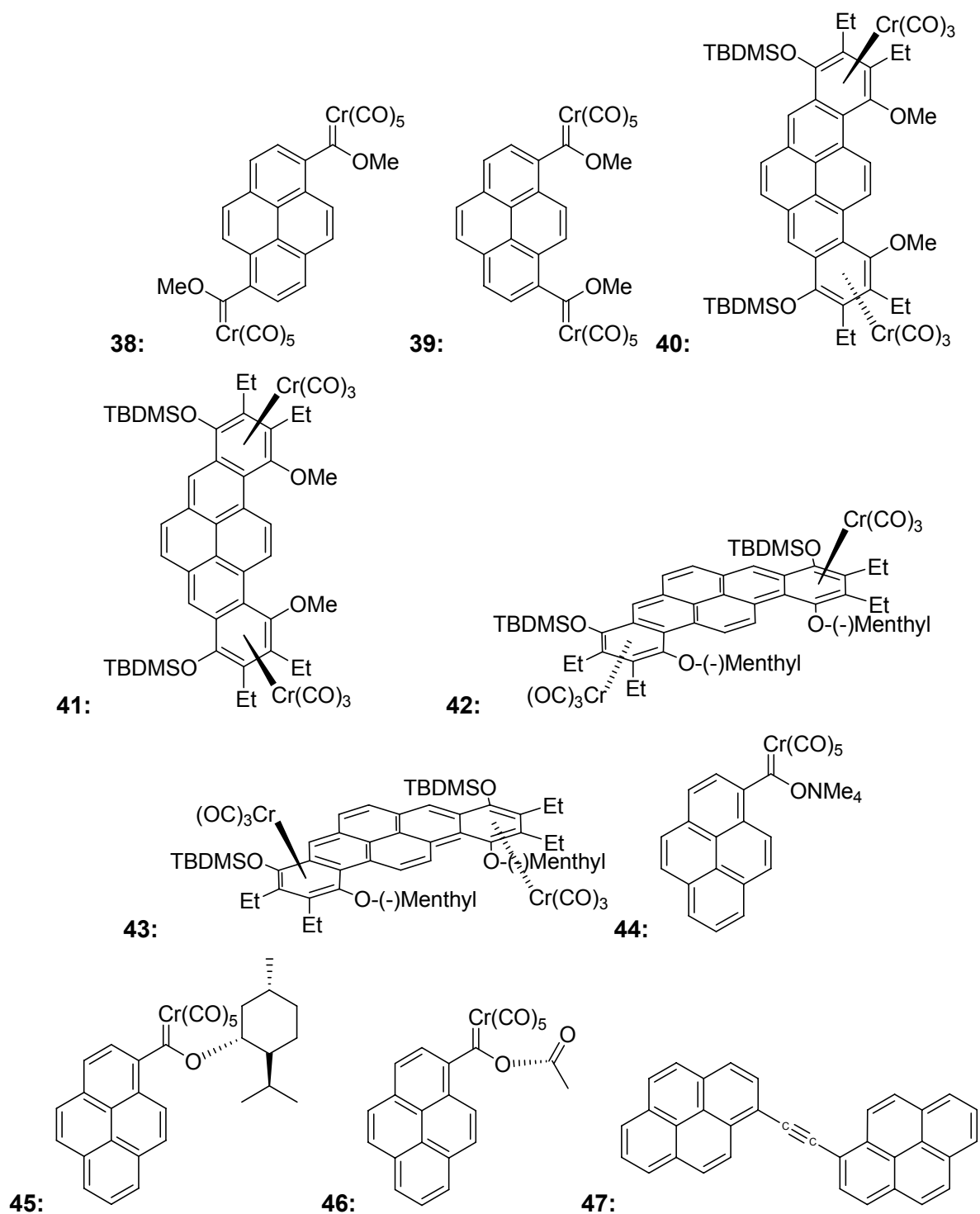
gef.: 1029.2587

7 Anhang

7.1 Liste der nummerierten Verbindungen







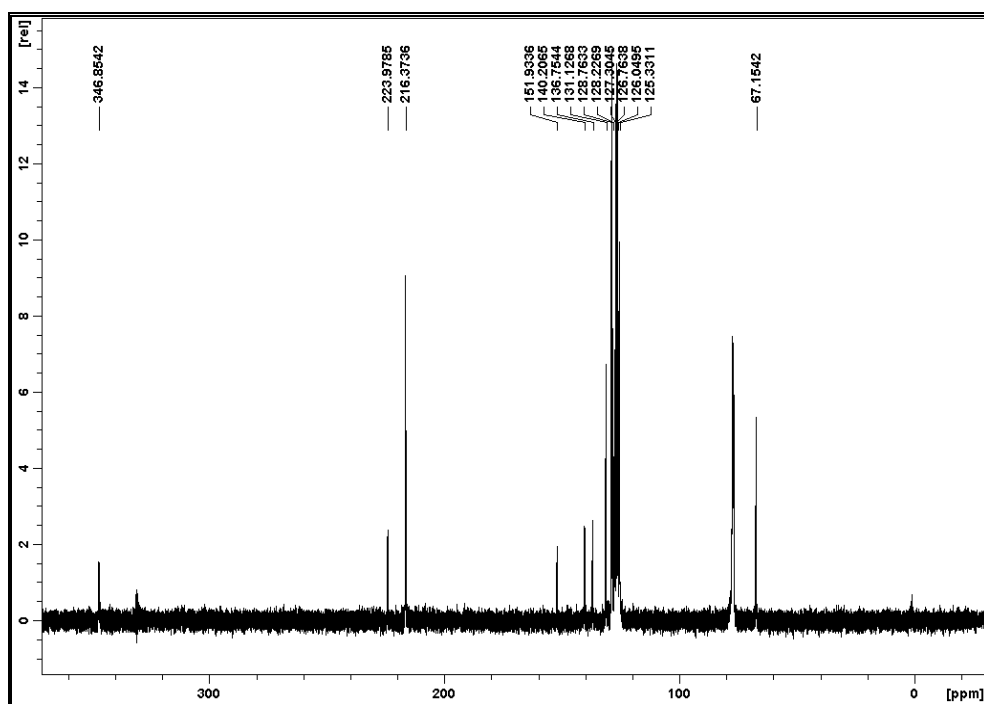
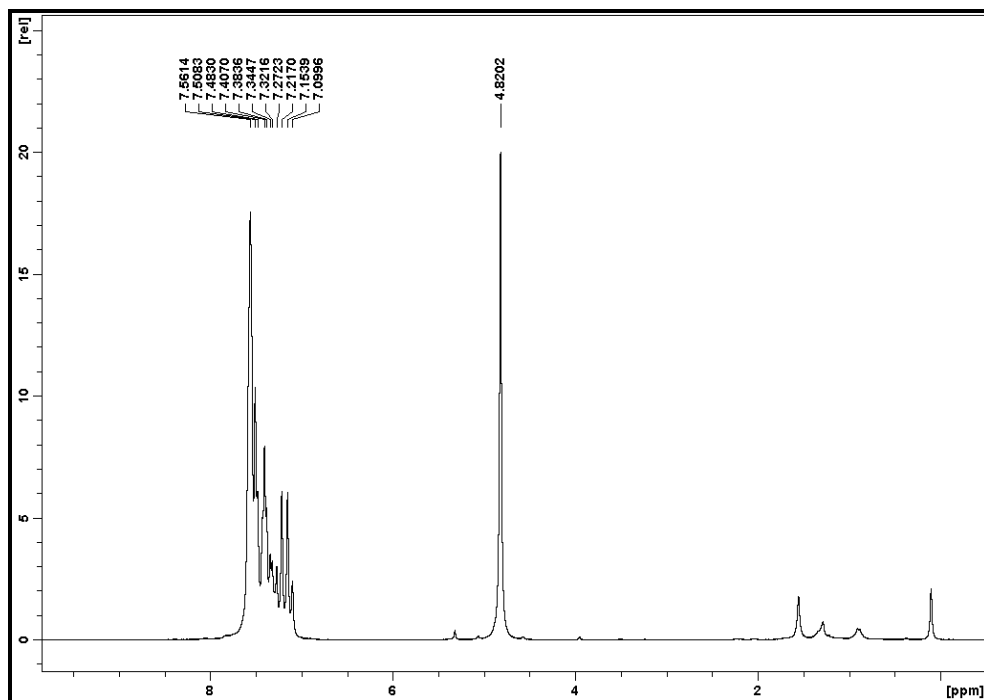
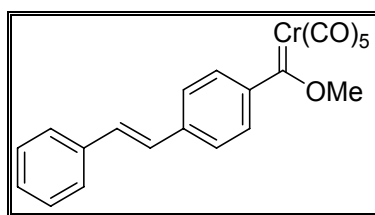
7.2 Abkürzungsverzeichnis

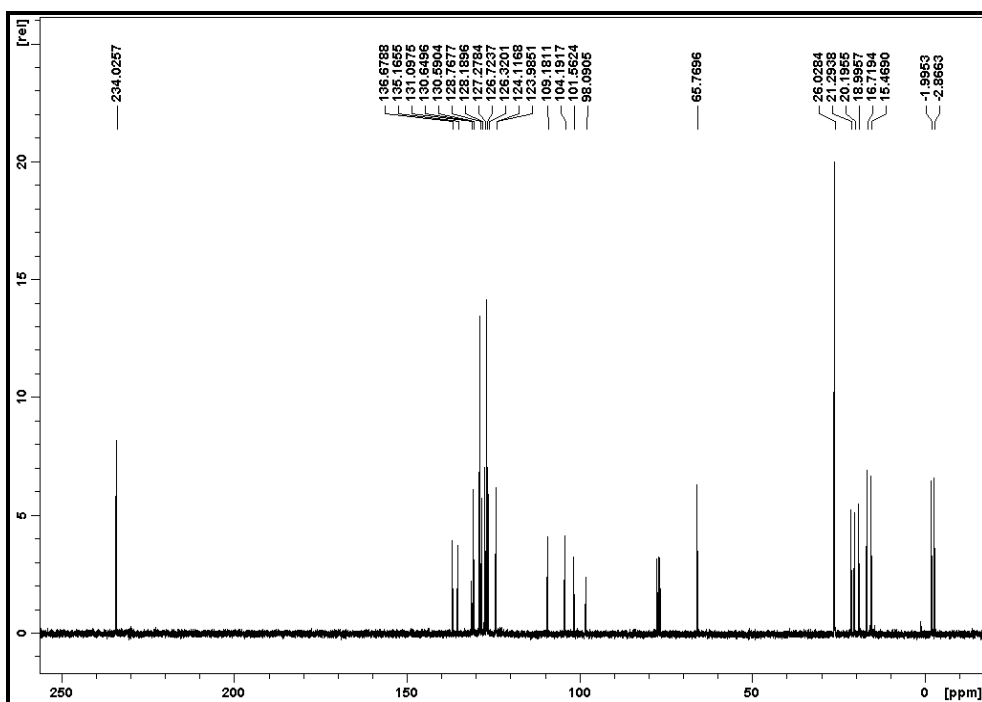
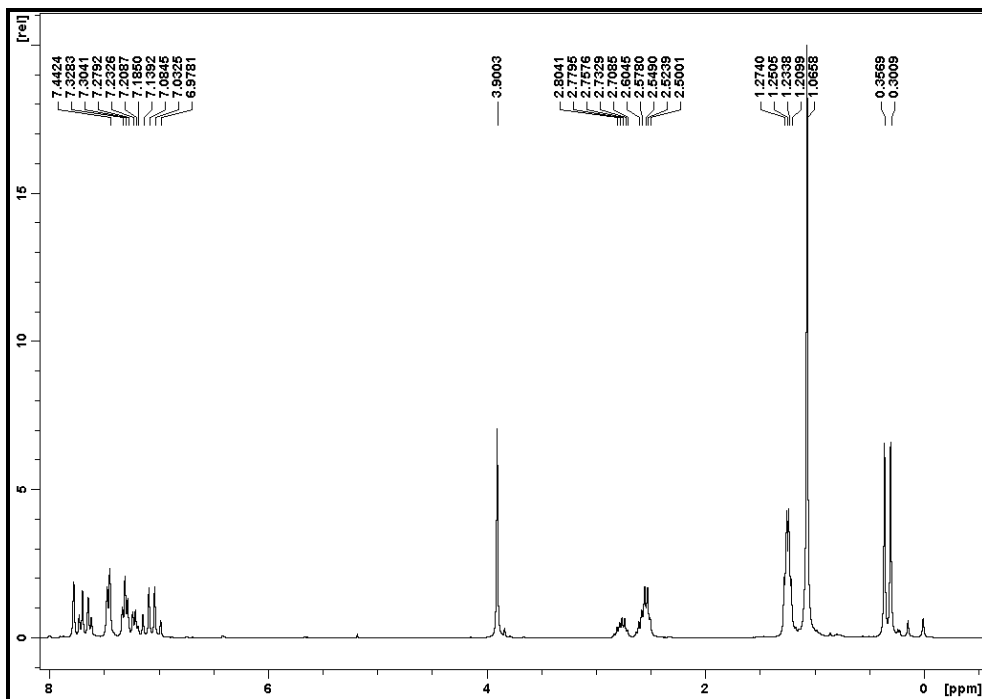
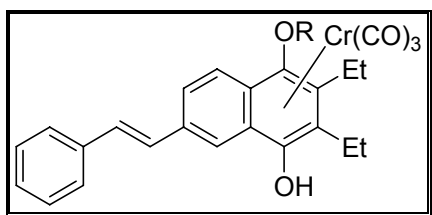
Å	Angström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
Ar	aromatischer Rest
ber.	berechnet
Bu	Butylgruppe
°C	Grad Celsius
Cp	Cyclopentadienyl
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DFT	Dichtefunktionalitätstheorie
EI-MS	Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie
ESI-MS	Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie
Et	Ethylgruppe
g	Gramm
ΔG	freie Reaktionsenthalpie
GCMS	Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektrometrie
h	Stunde
HPLC	High performance liquid chromatography
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
IR	Infrarot
${}^n J_{AB}$	Kopplungskonstante zwischen Atom A und Atom B über n Bindungen
K	Kelvin
k	Geschwindigkeitskonstante
L	Ligand
M	molare Masse
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
M^+/M^-	Molekülion
Me	Methylgruppe
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PE	Petrolether 40/60
pK_S	negativer dekadischer Logarithmus einer Säurekonstanten
ppm	parts per million

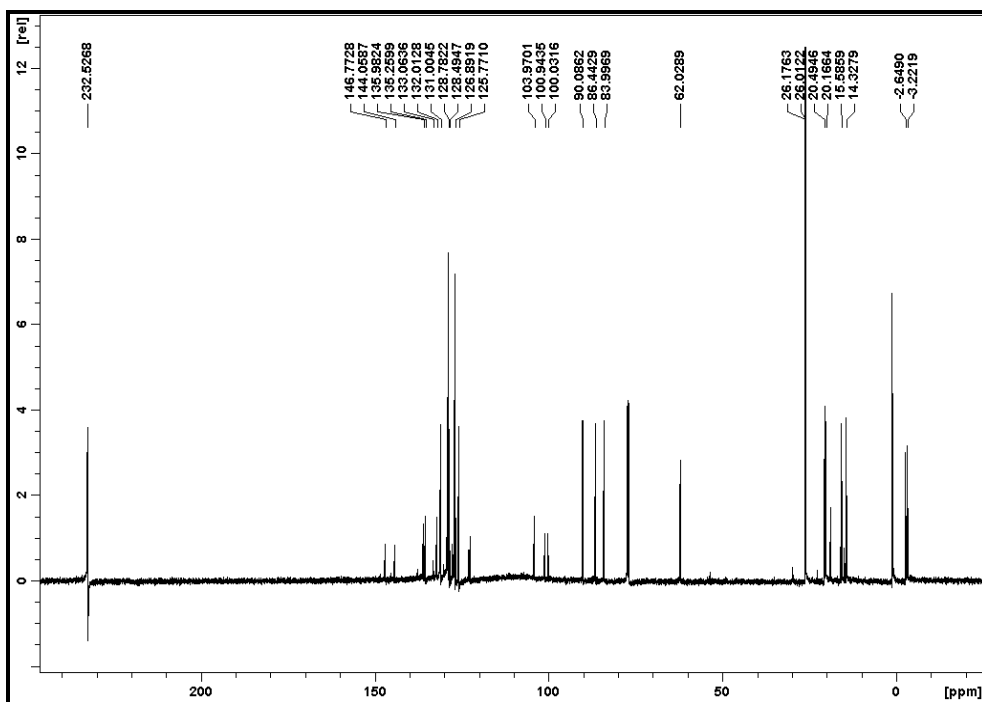
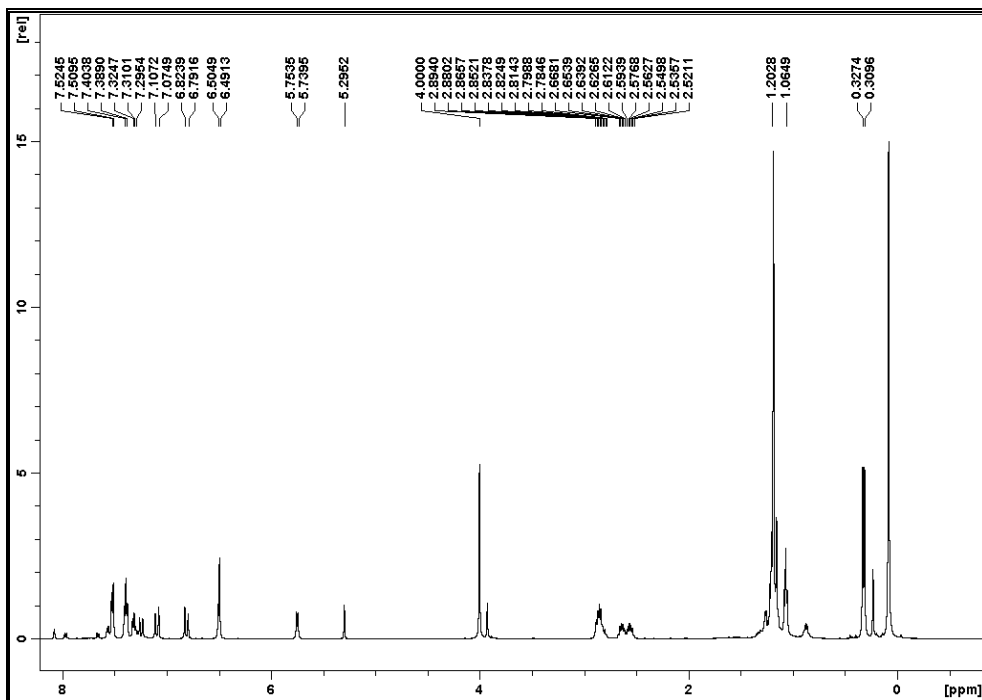
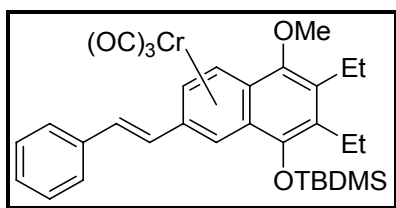
Ph	Phenyl
R, R ⁿ	organischer Substituent
RT	Raumtemperatur
Ph	Phenylgruppe
s	Sekunde
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylgruppe
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Triflat
UV	Ultraviolett
vs	versus

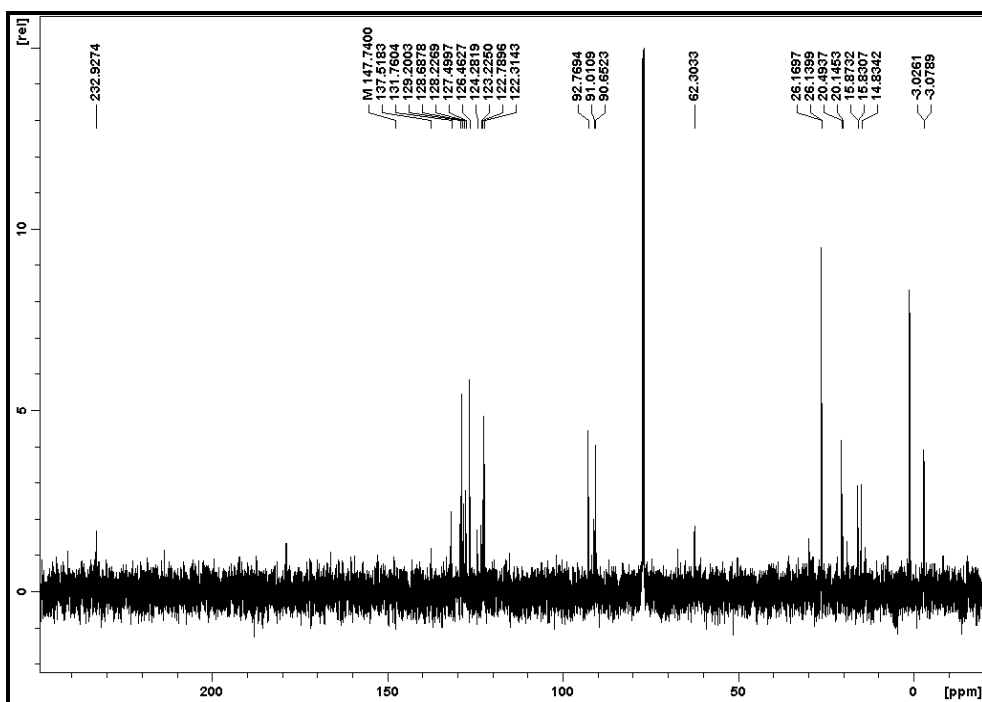
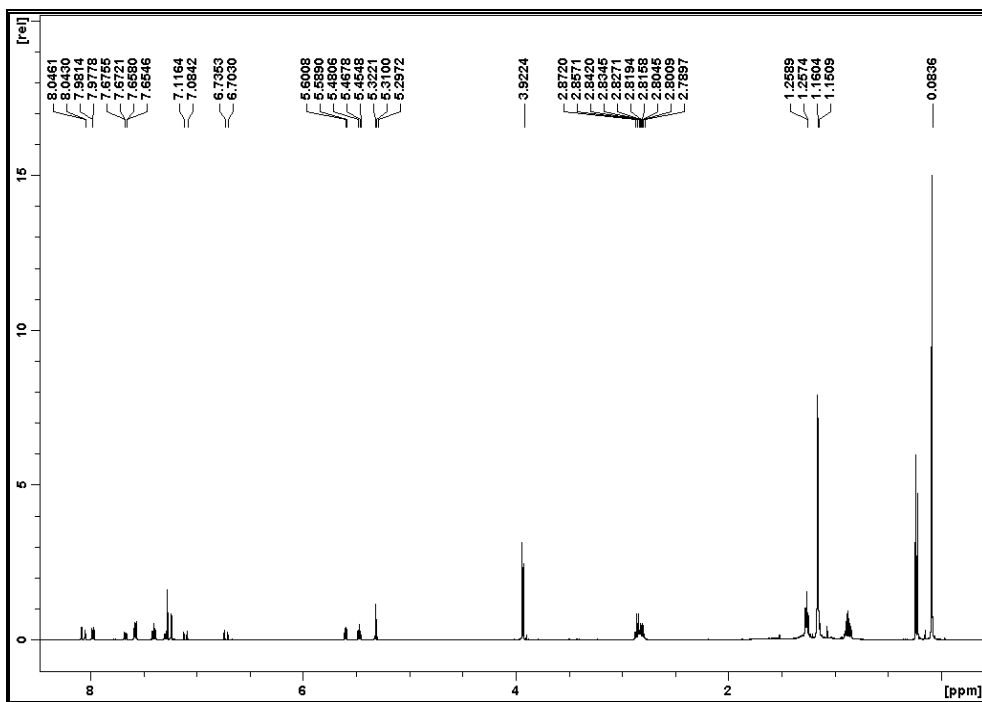
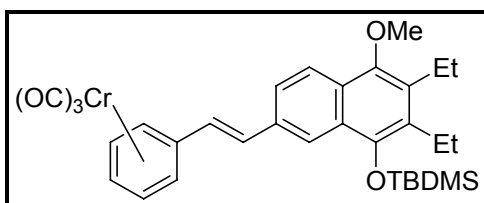
7.3 Ausgewählte NMR-Spektren

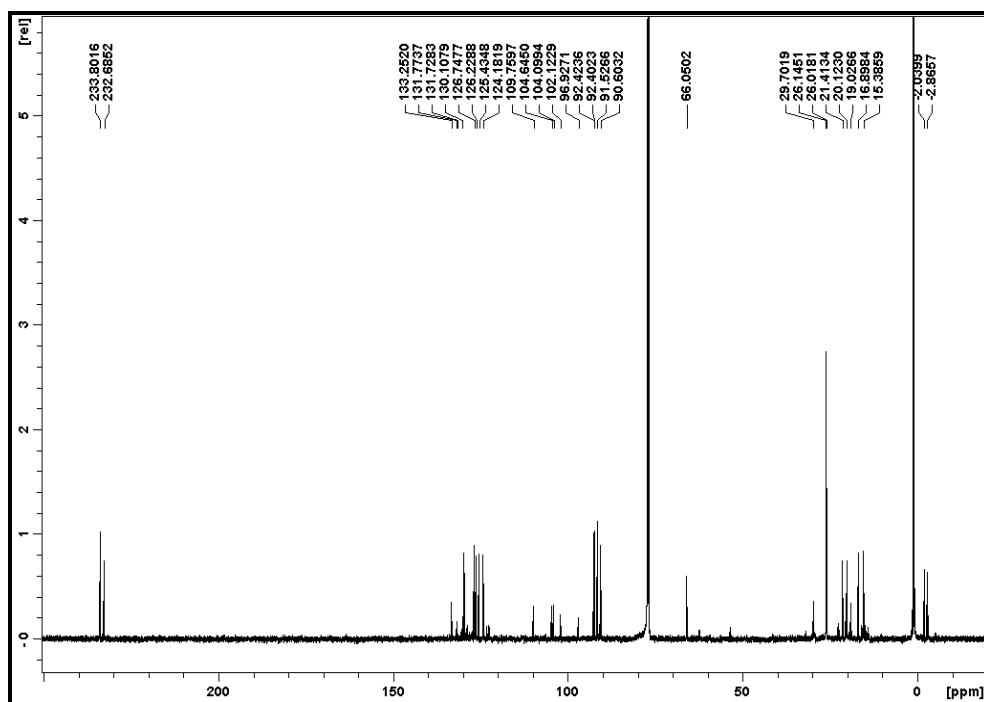
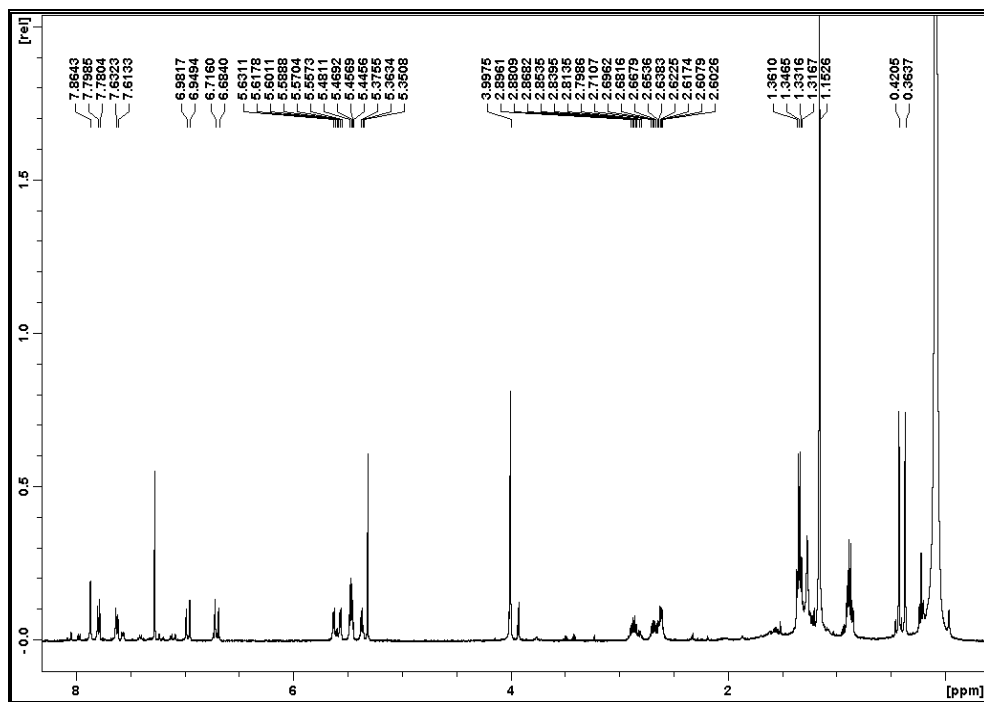
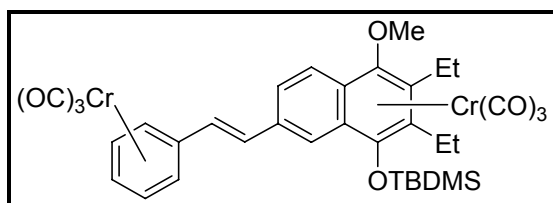
7.3.1 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 4

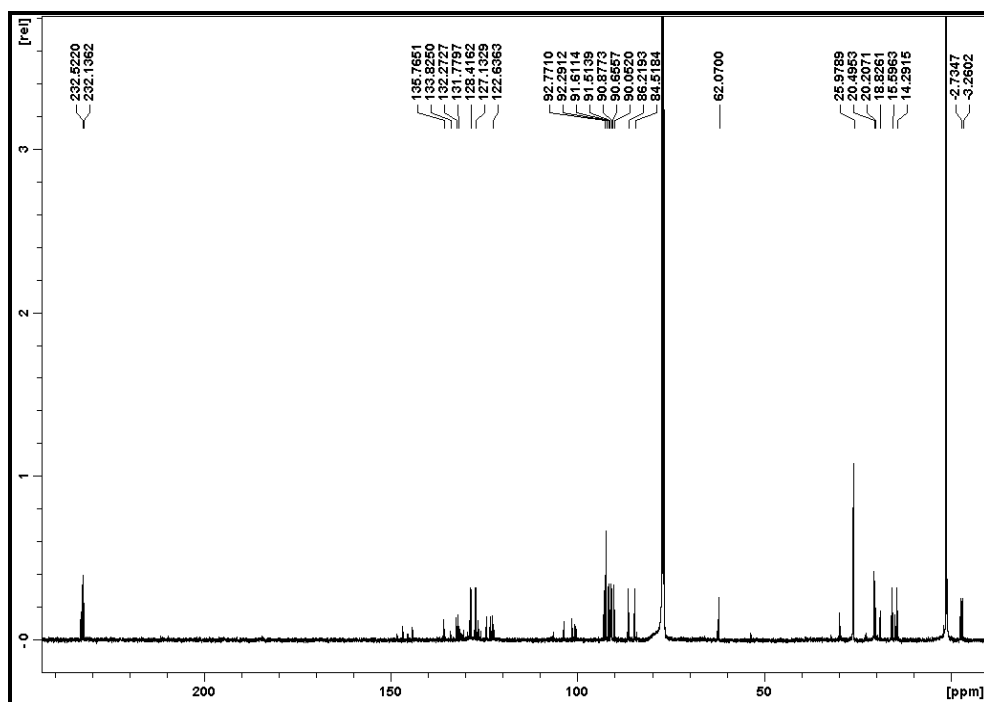
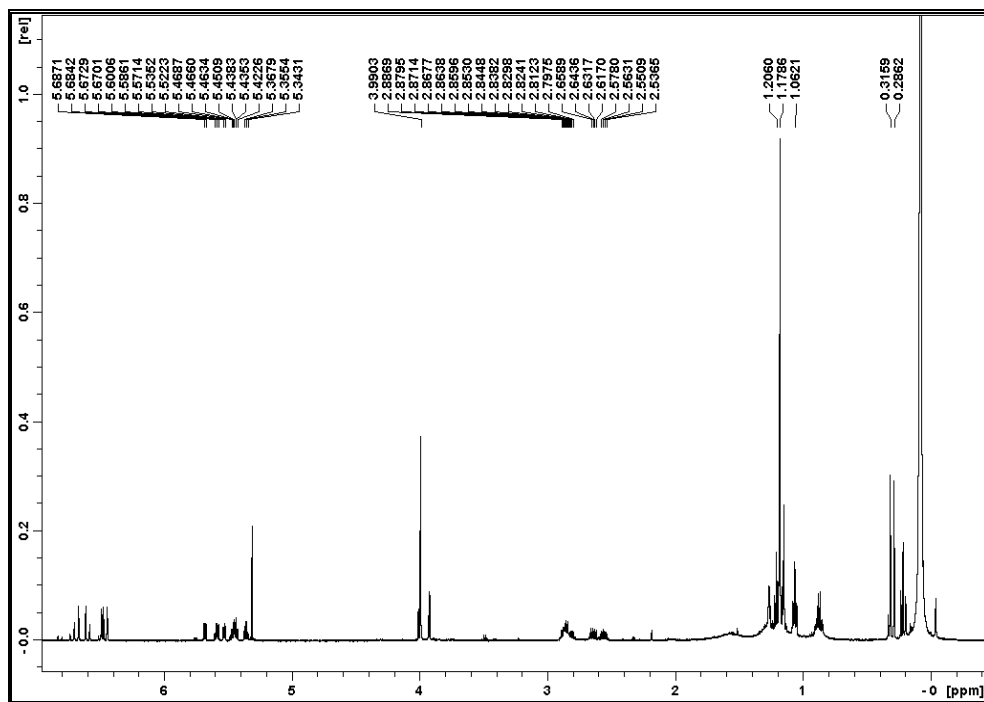
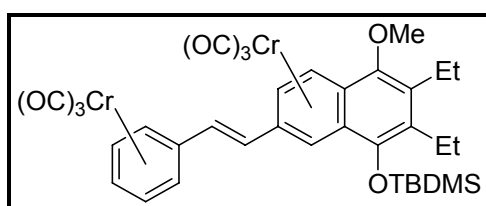


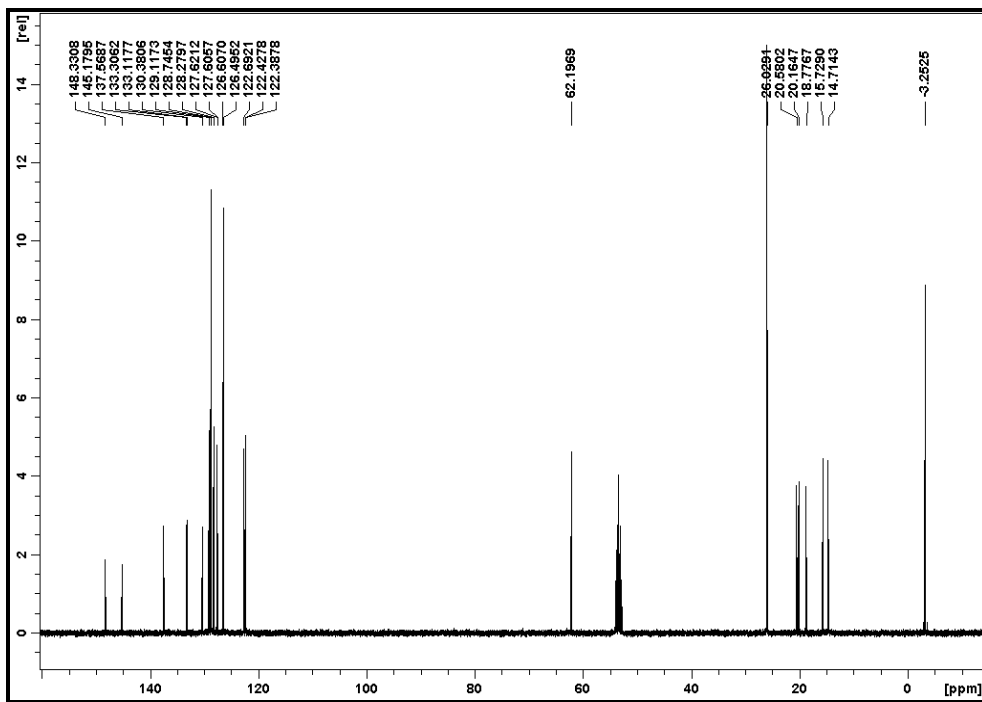
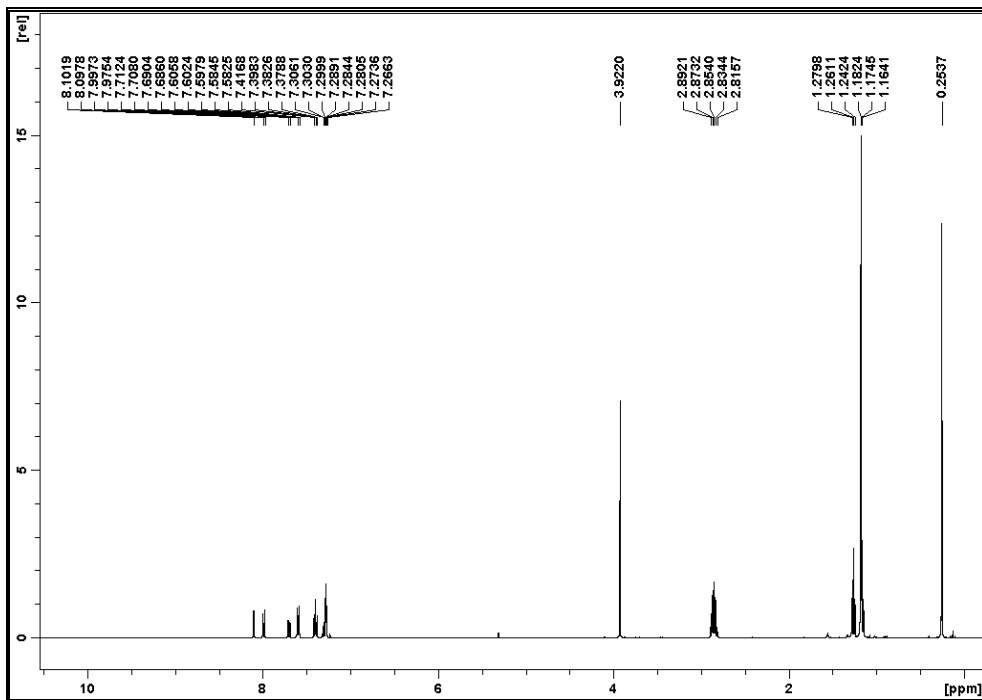
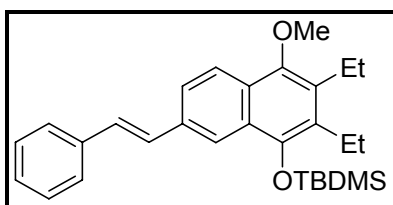
7.3.2 $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 5

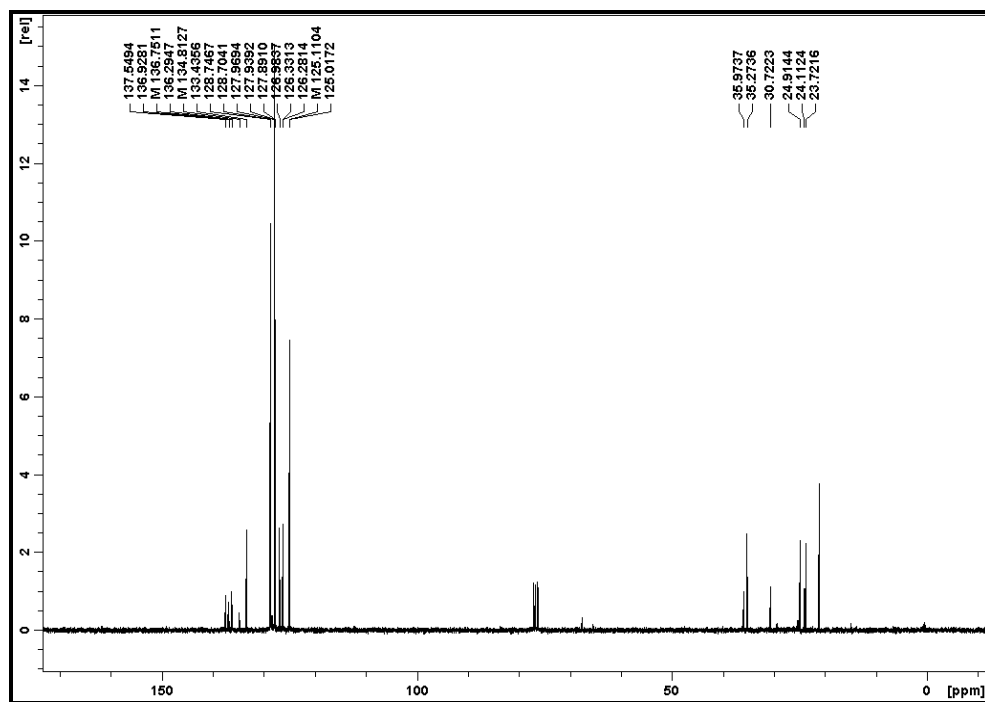
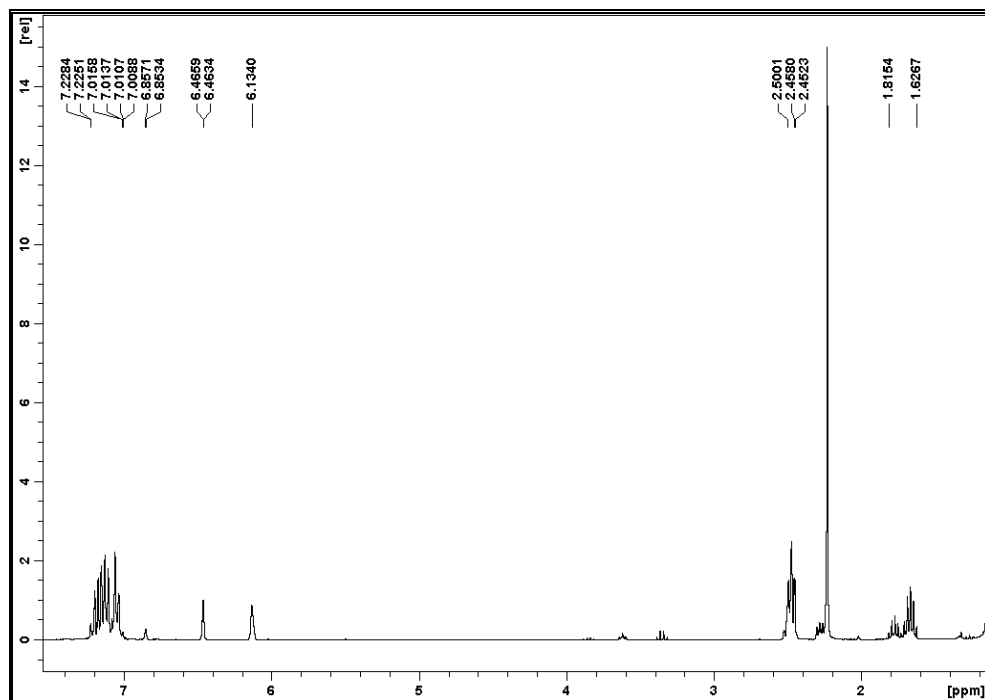
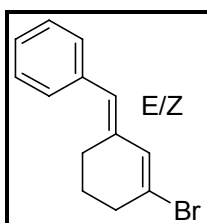
7.3.3 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 6

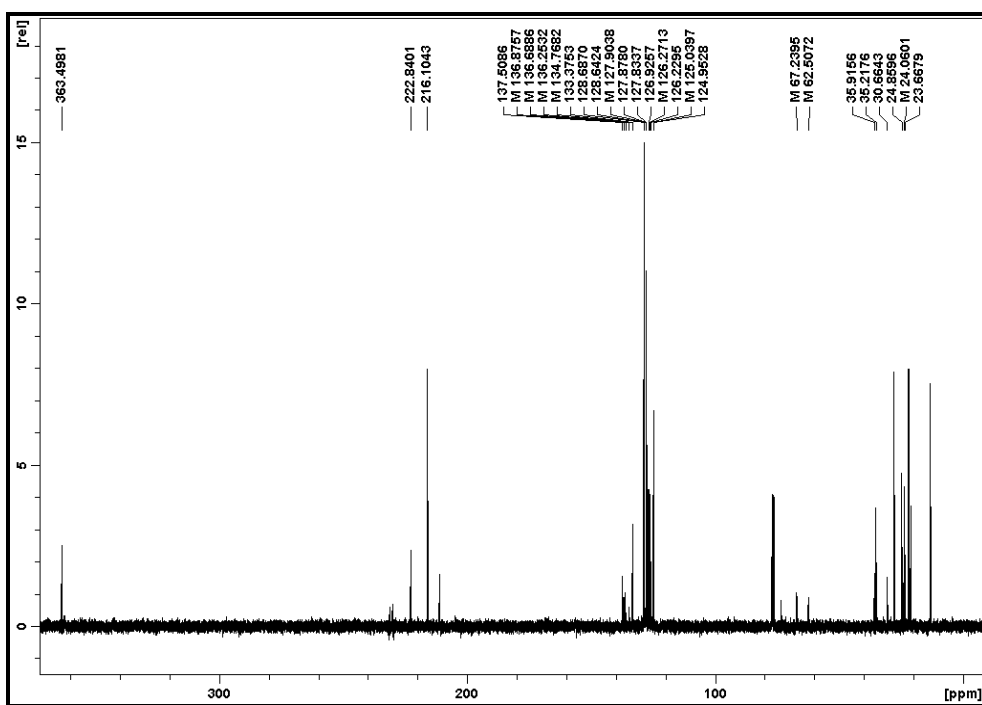
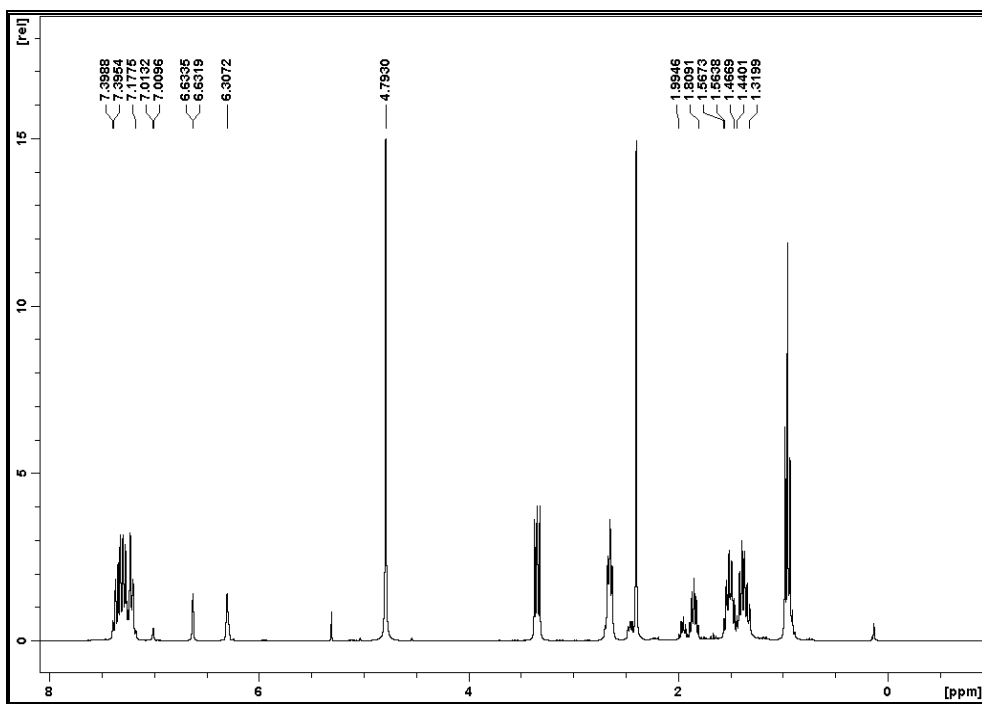
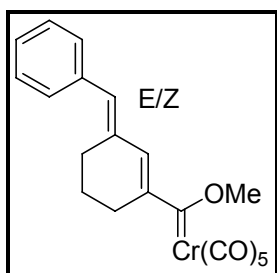
7.3.4 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 7

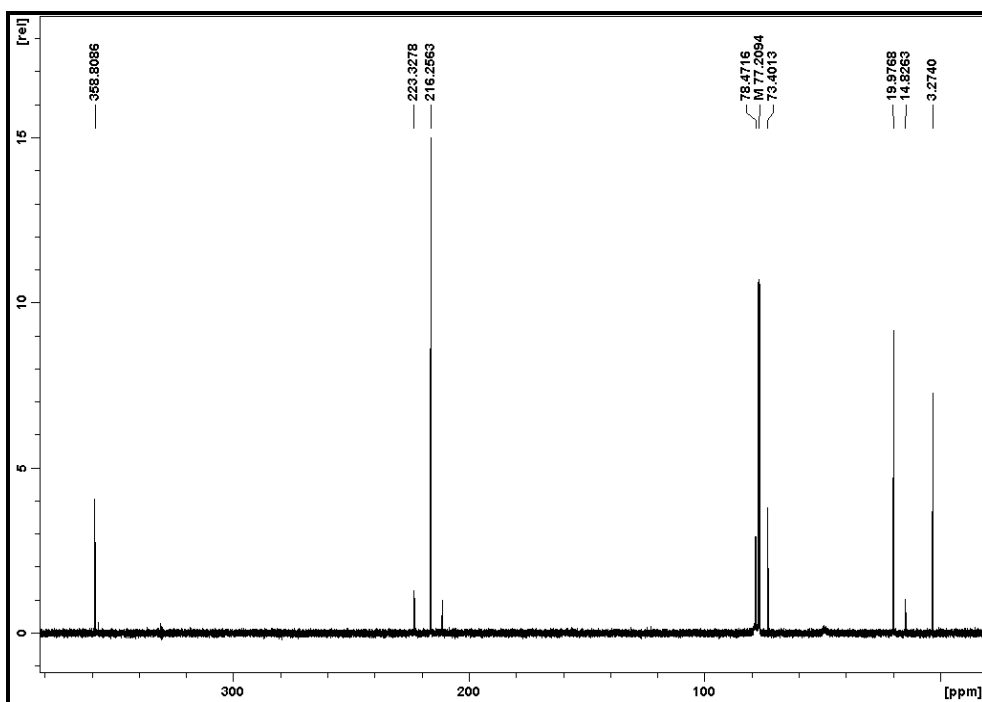
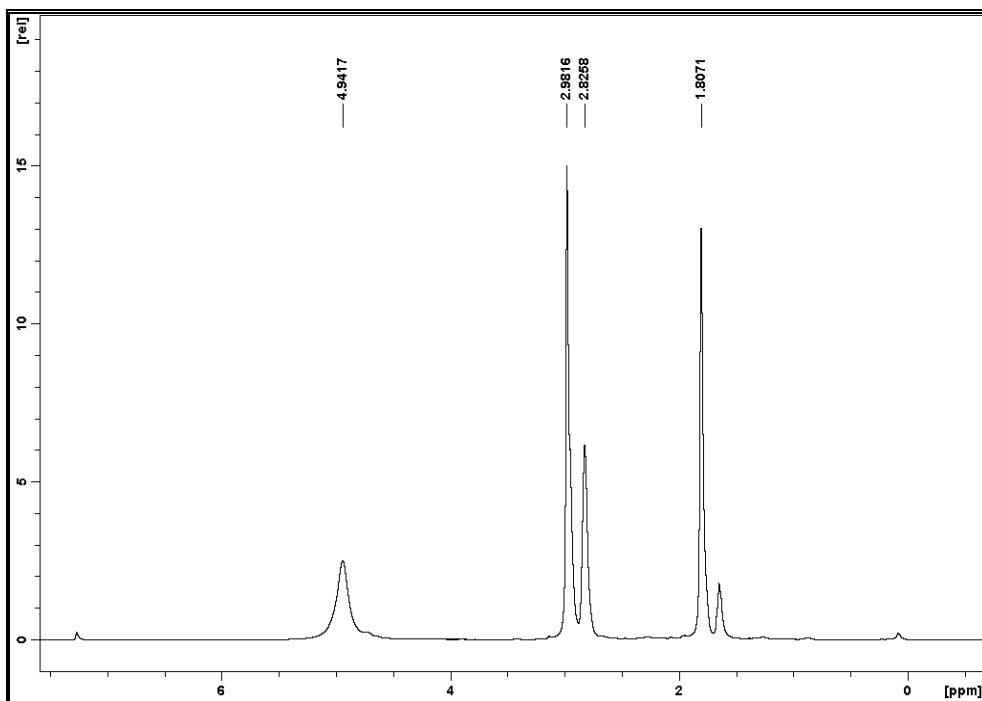
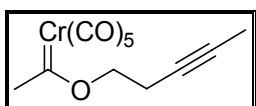
7.3.5 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 8

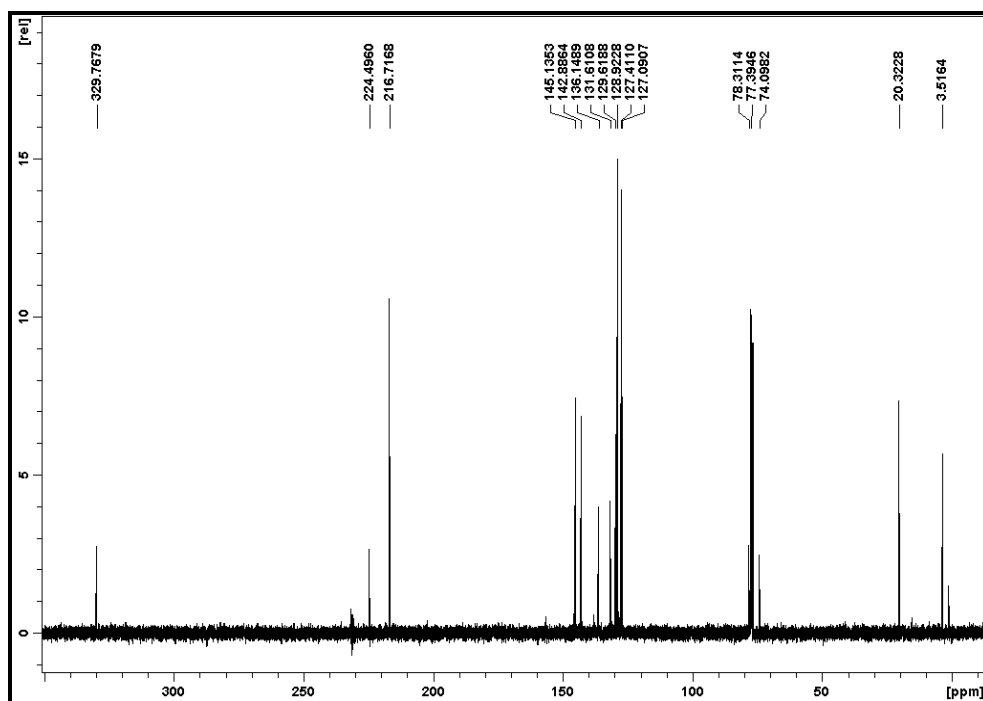
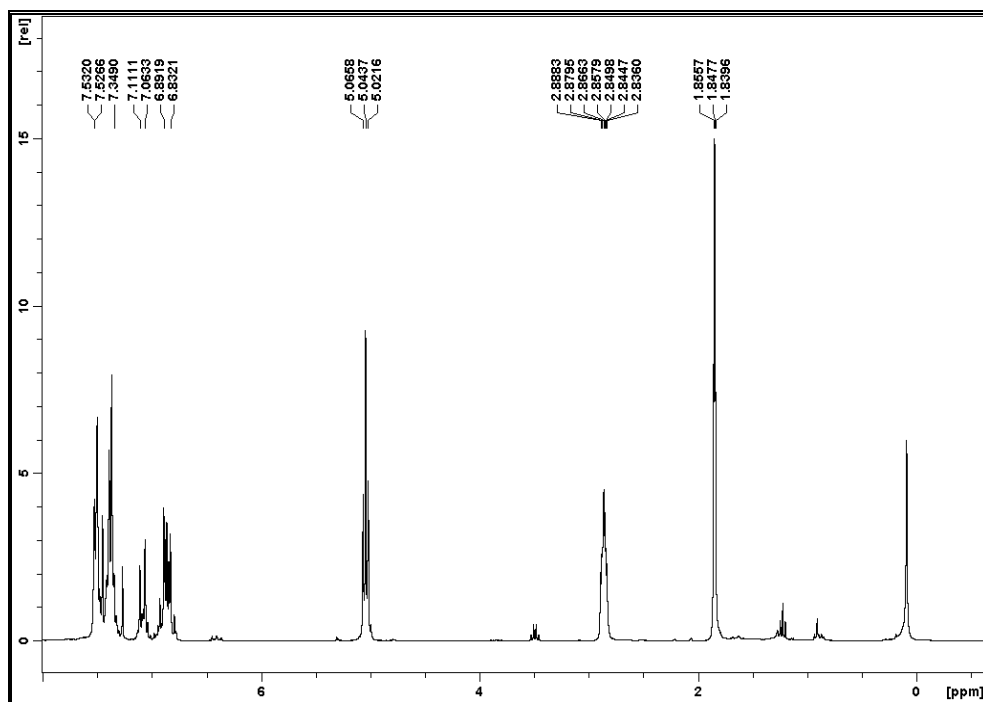
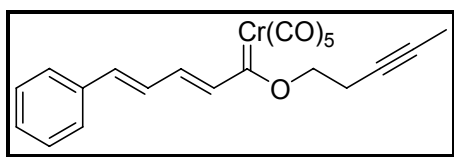
7.3.6 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 9

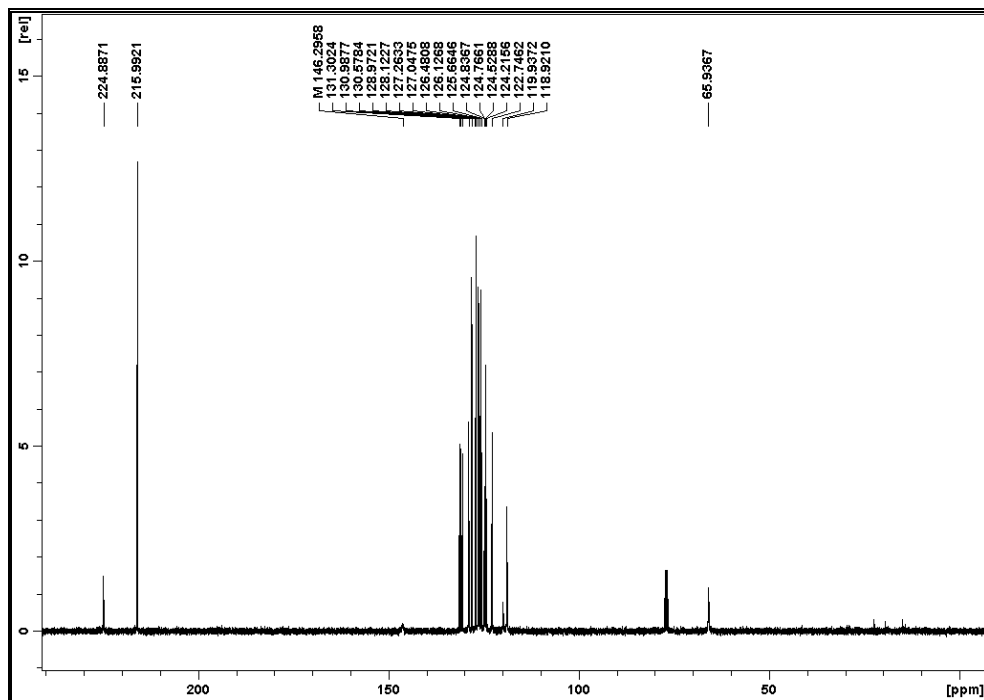
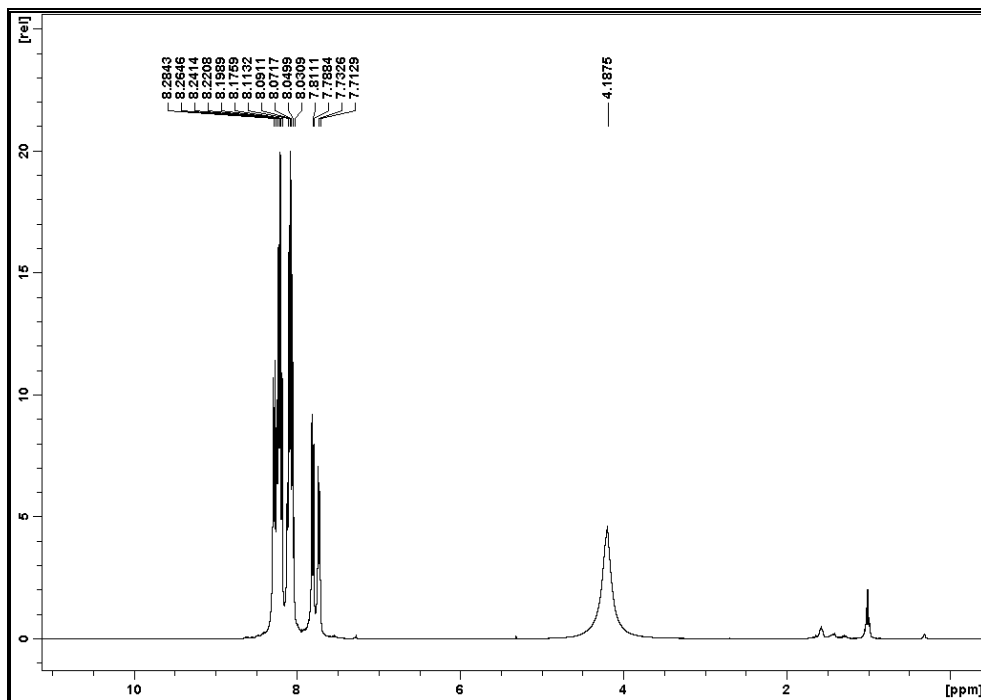
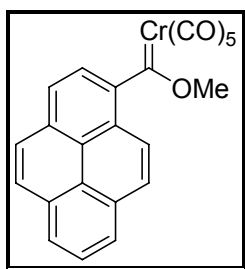
7.3.7 $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 10

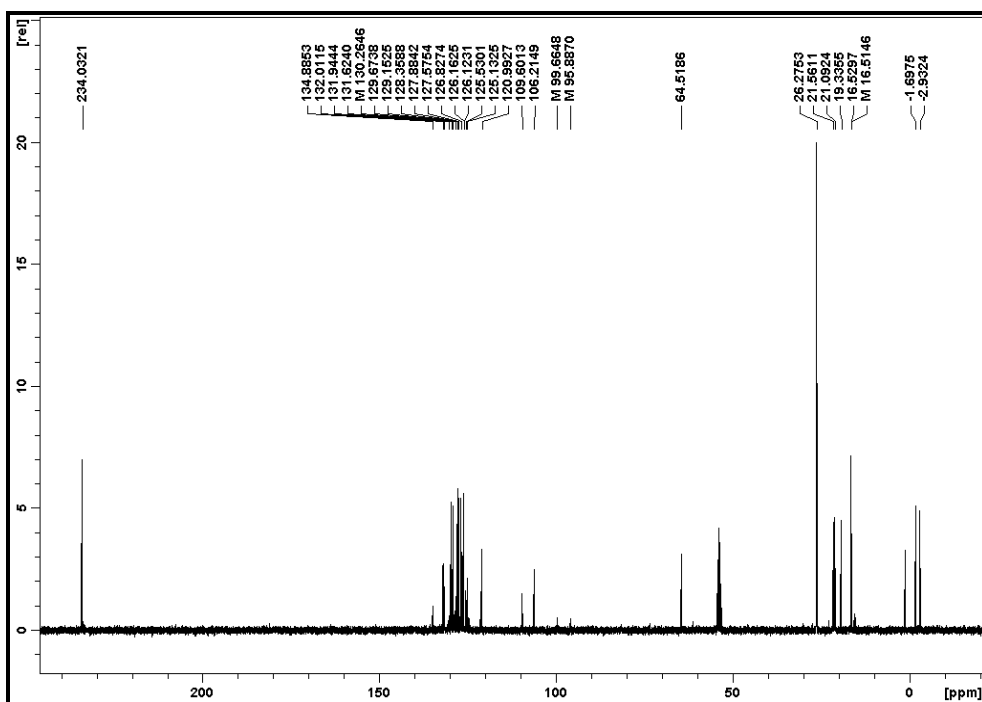
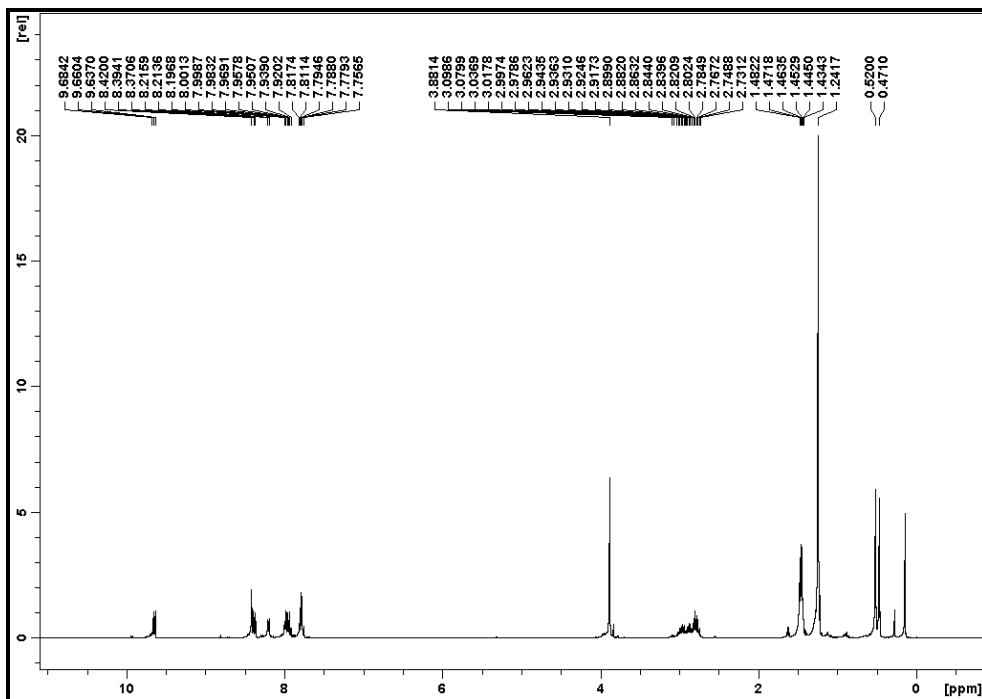
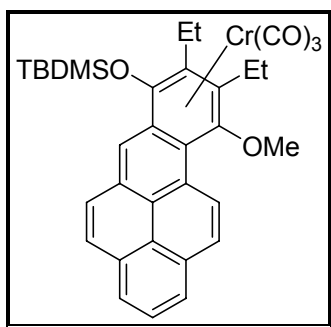
7.3.8 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 13a/b

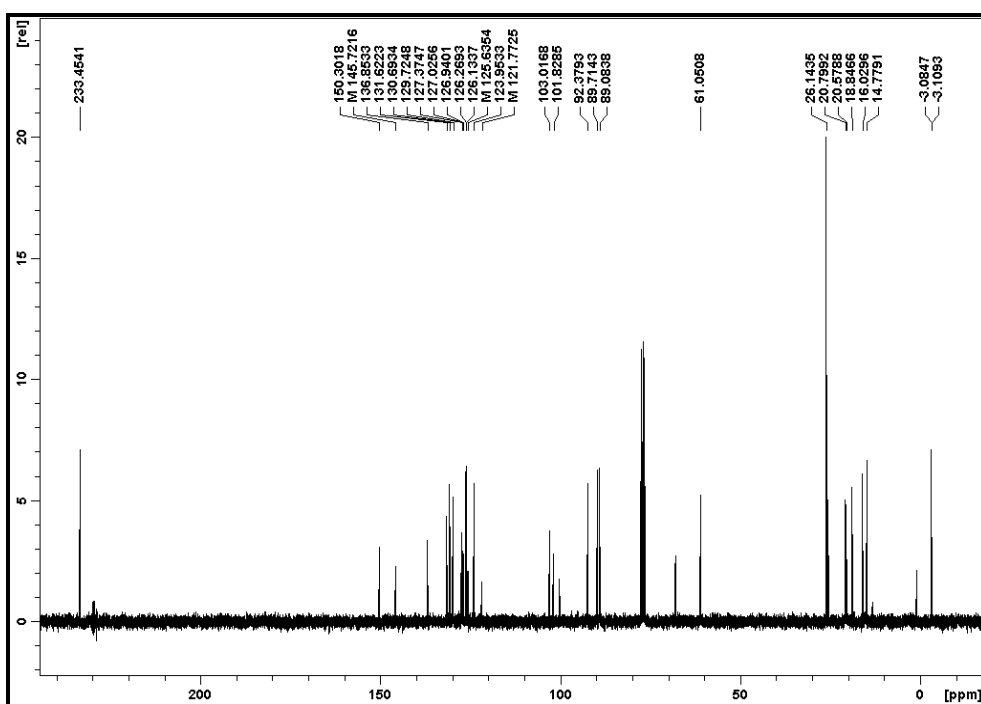
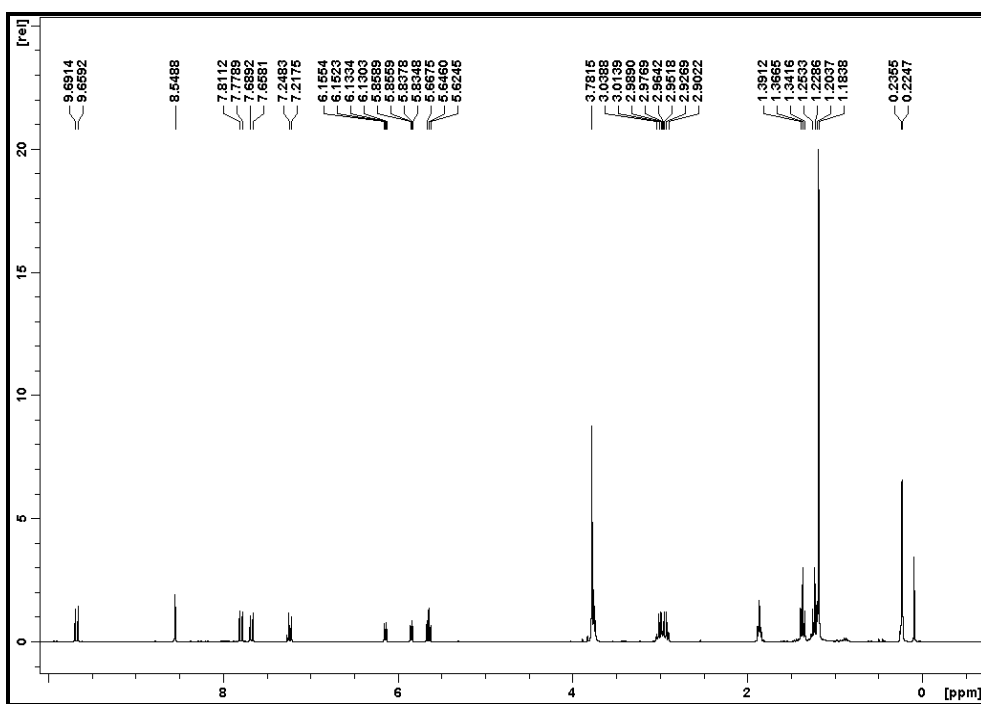
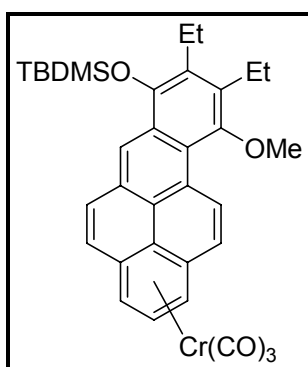
7.3.9 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 14a/b

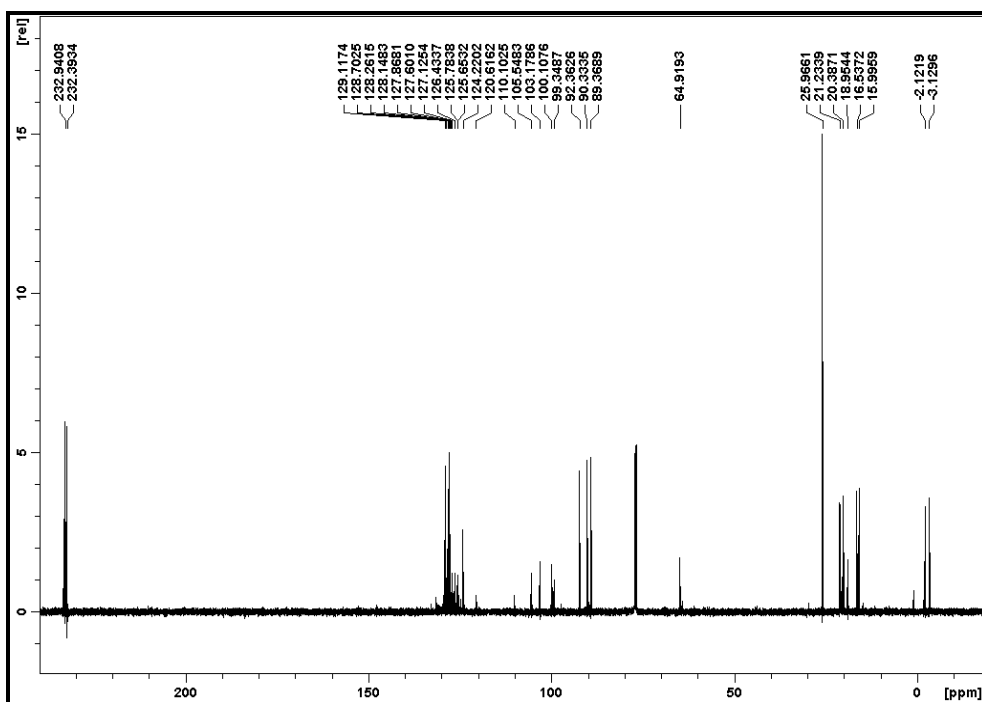
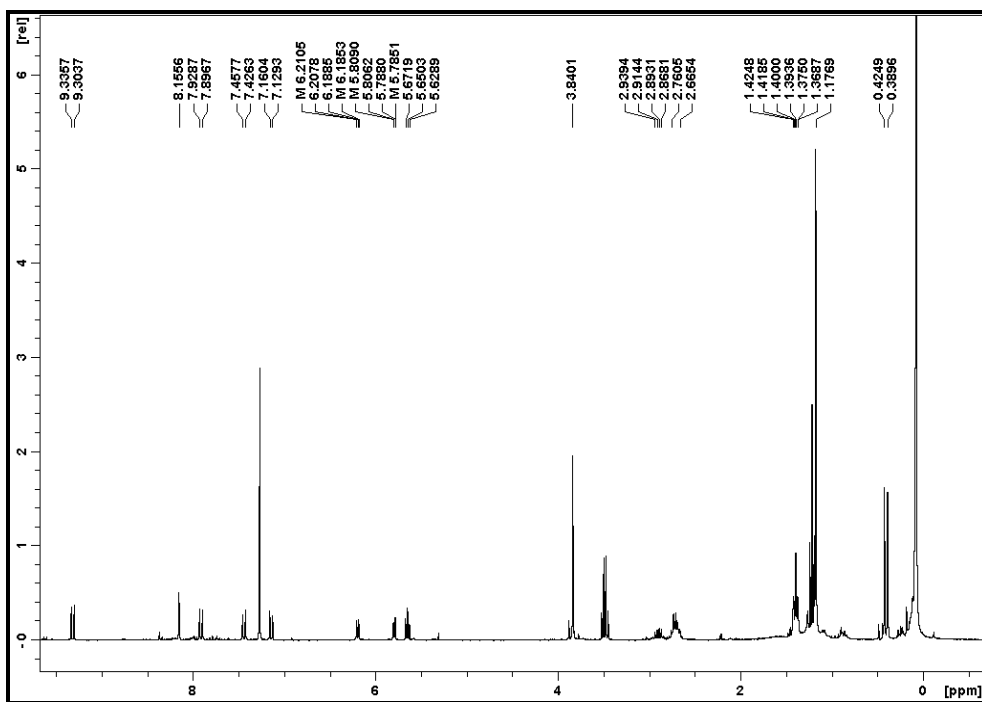
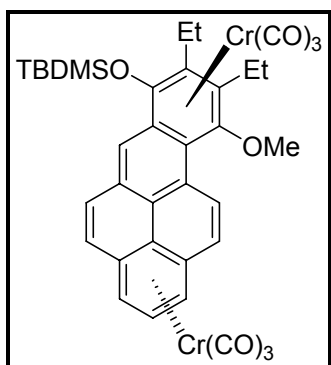
7.3.10 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 24

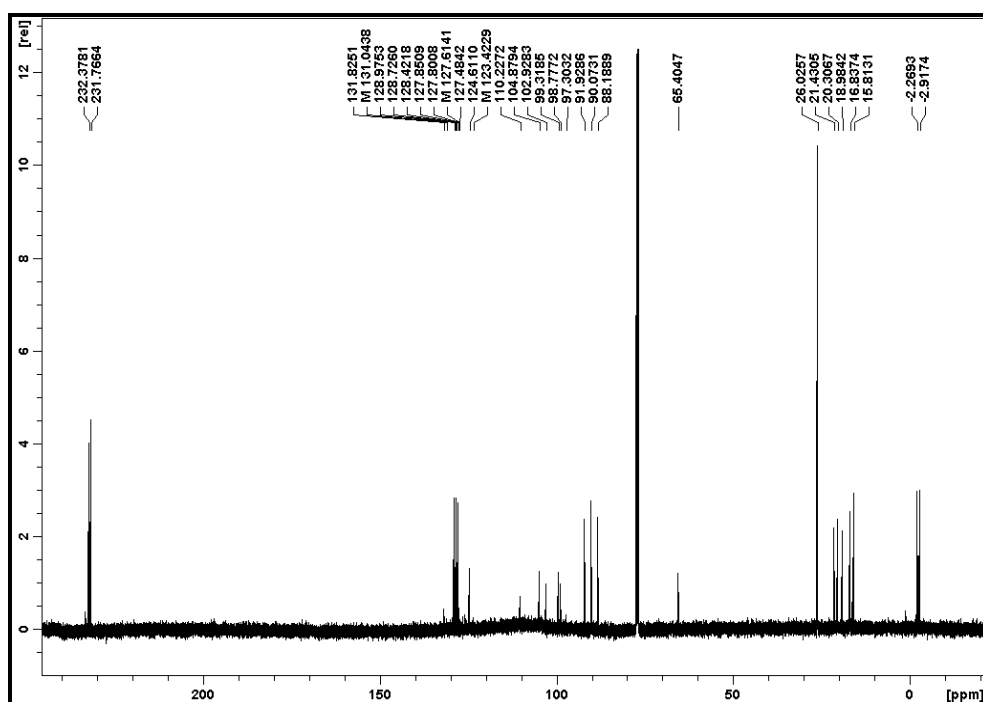
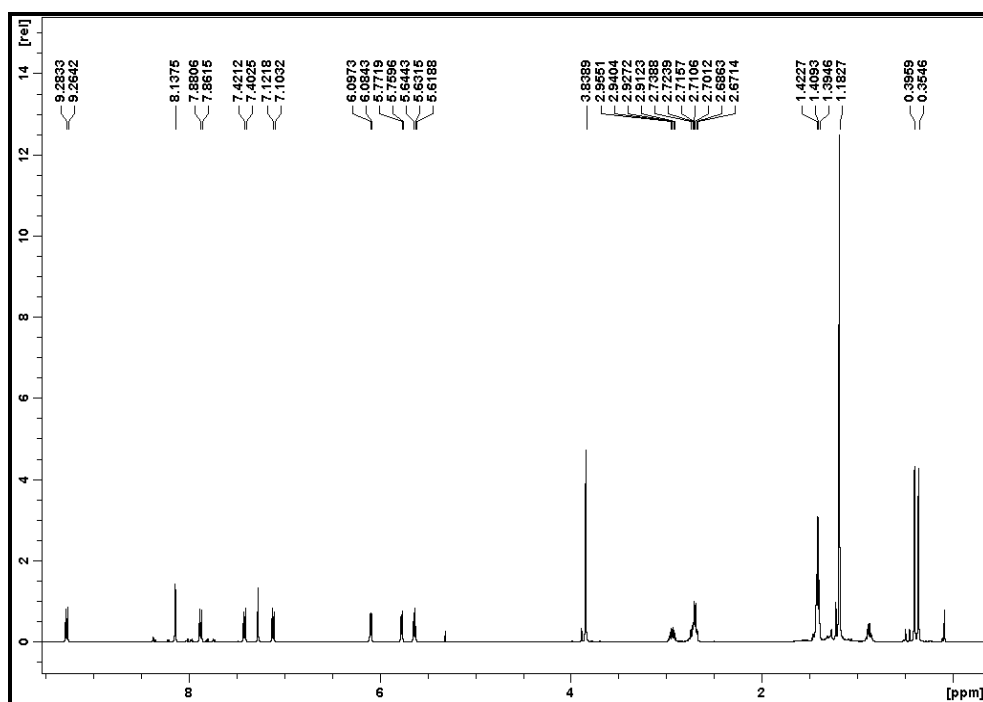
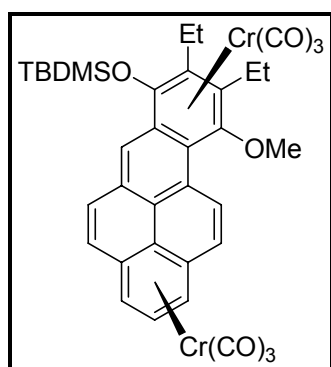
7.3.11 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 25

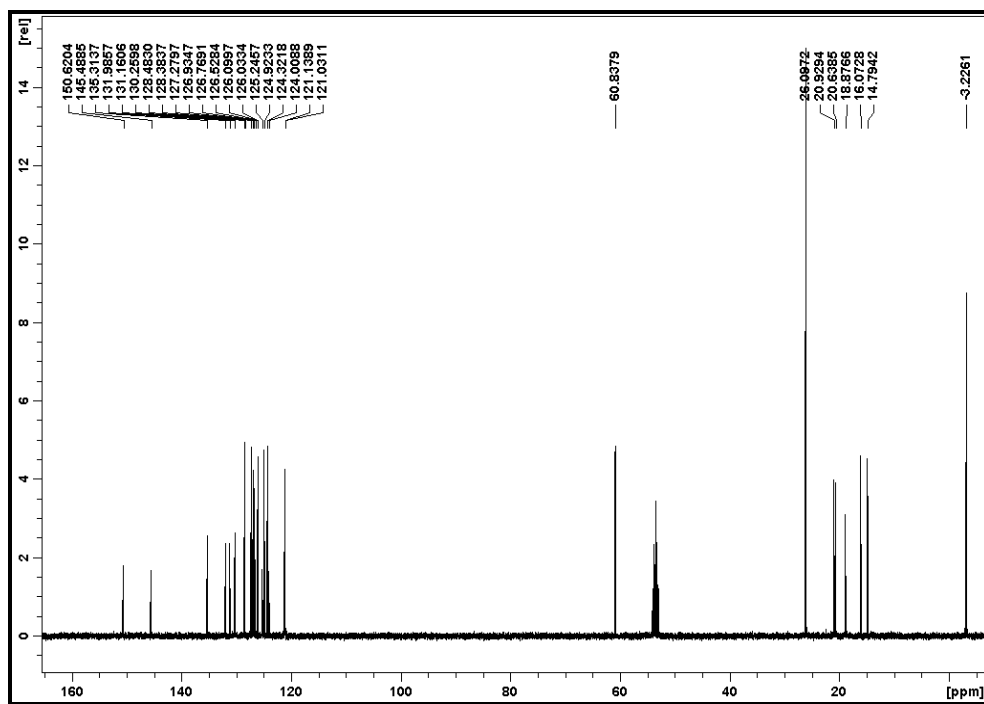
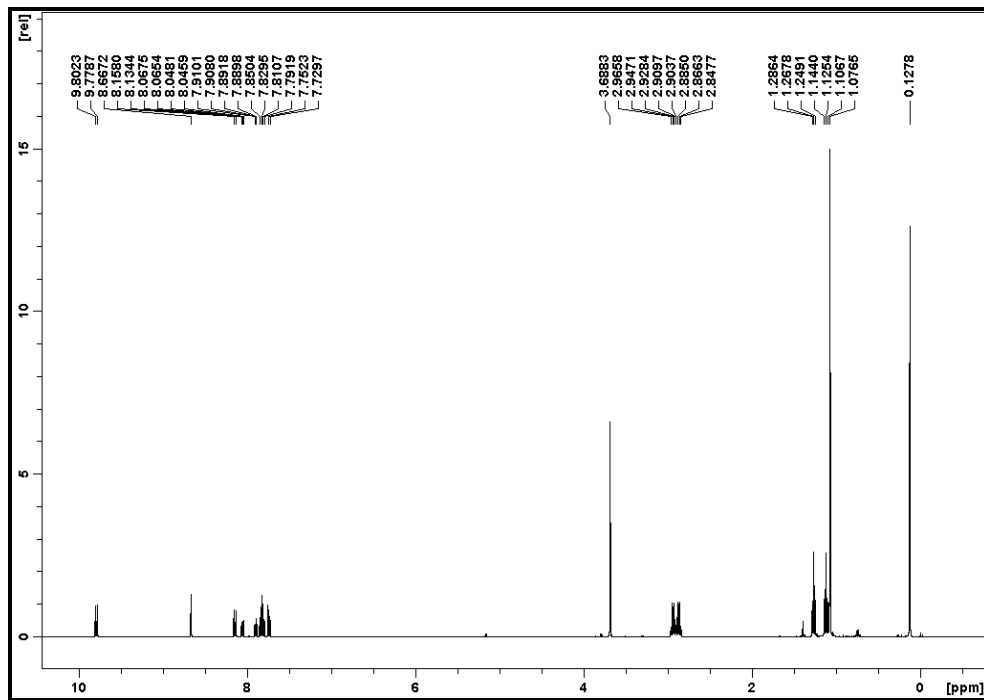
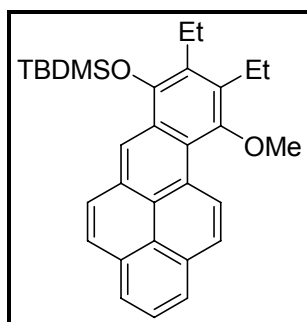
7.3.12 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 29

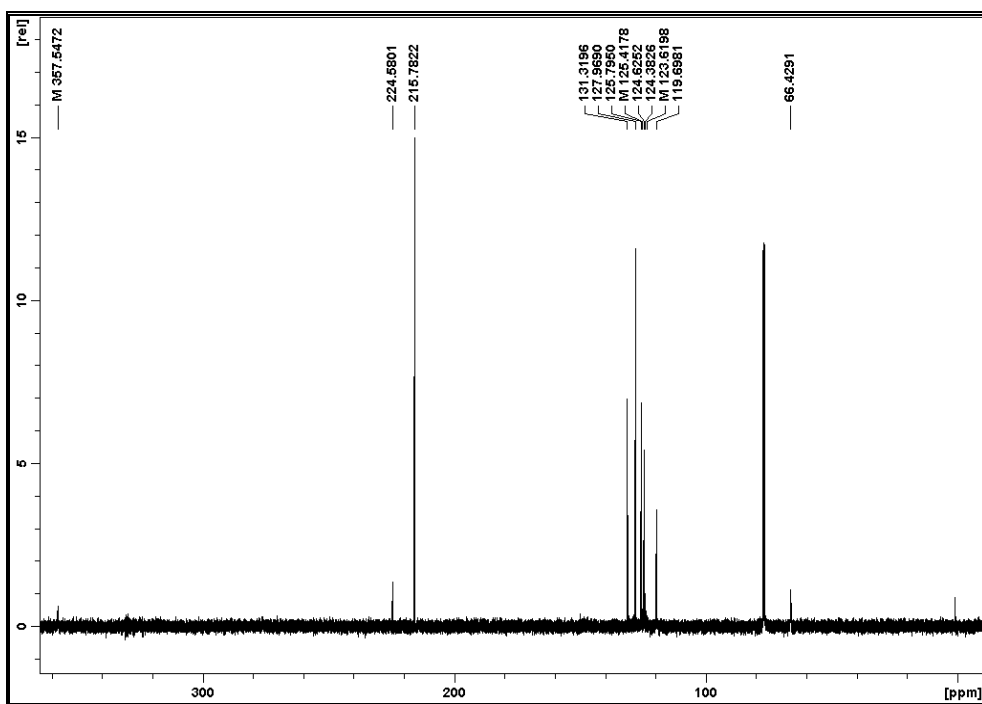
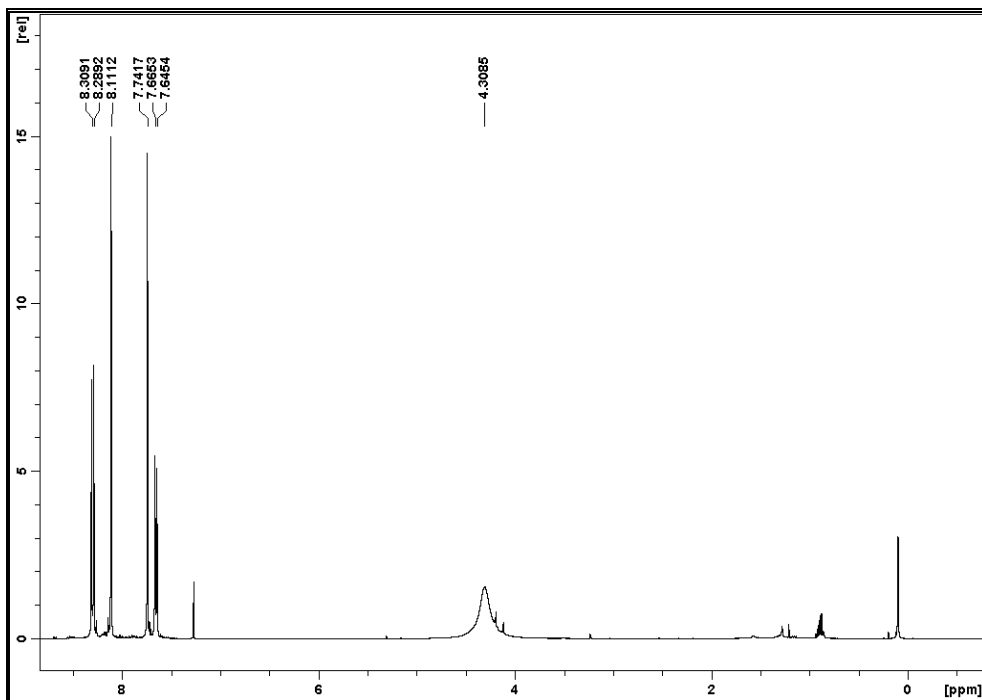
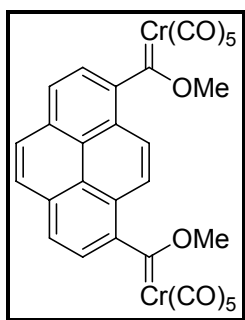
7.3.13 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 30

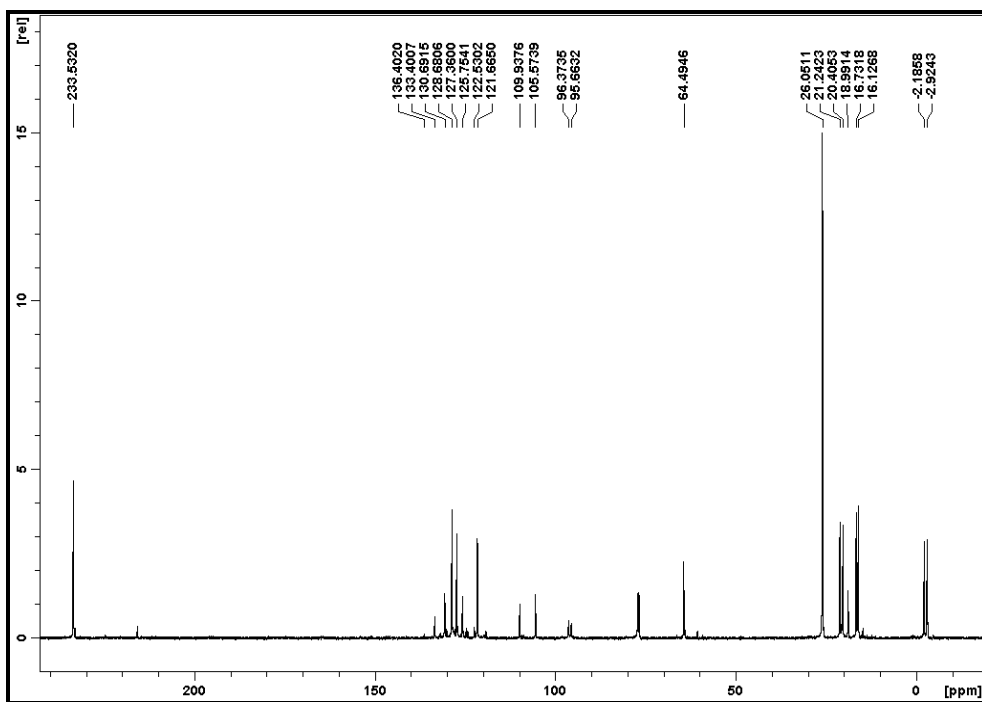
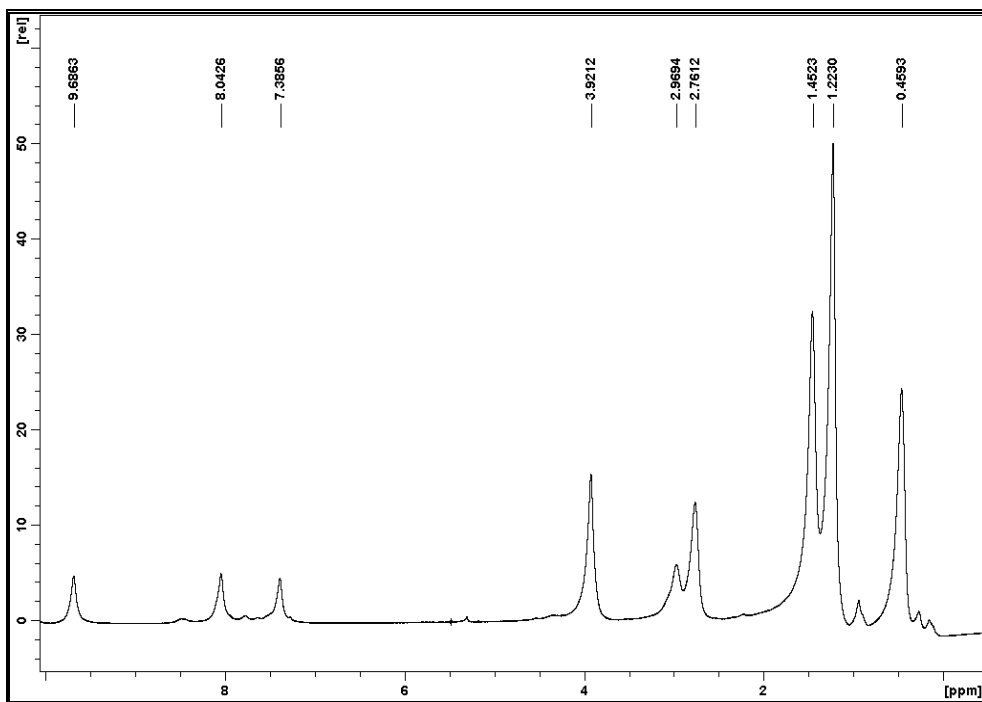
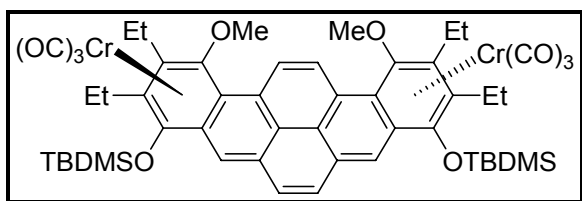
7.3.14 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 31

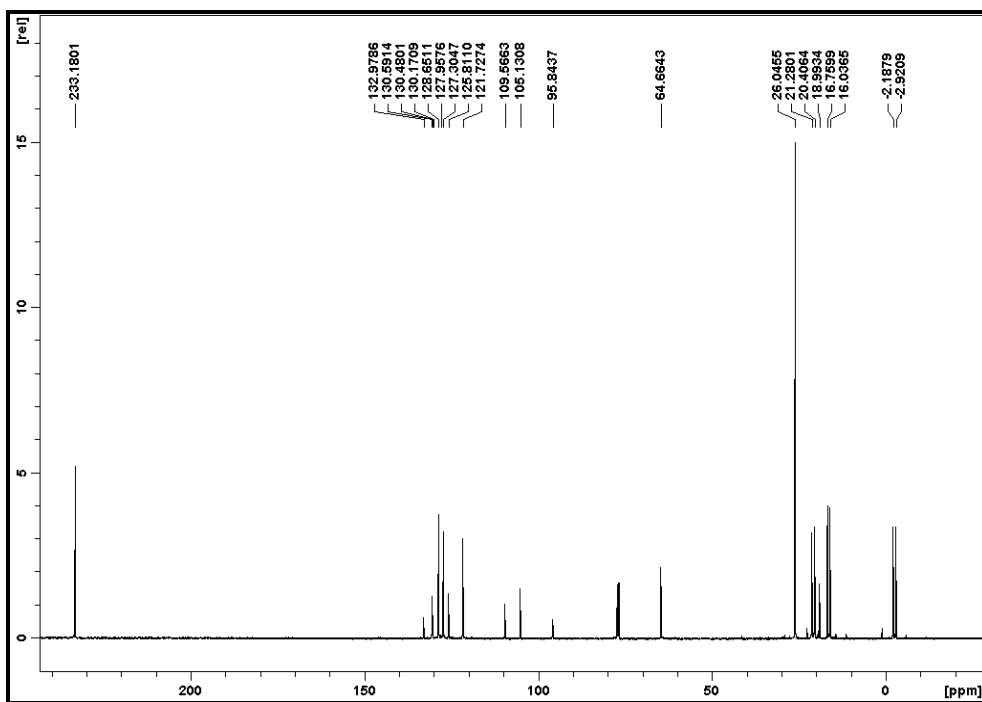
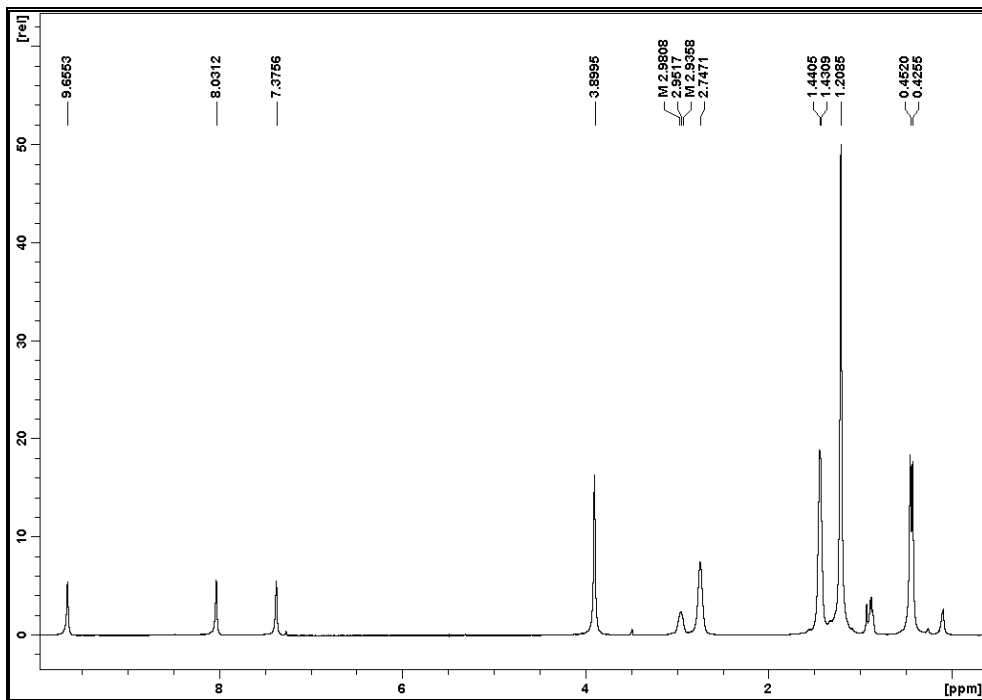
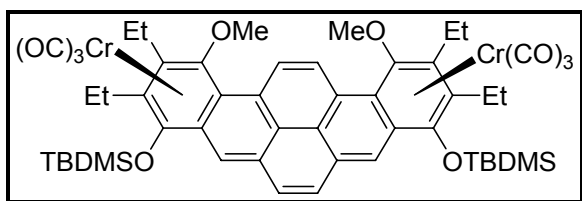
7.3.15 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 32

7.3.16 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 33

7.3.17 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 34

7.3.18 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 39

7.3.19 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 40

7.3.20 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 41

7.4 Röntgenstrukturdaten

7.4.1 Pentacarbonyl[methoxy(4-*(E)*-2'-phenylethenyl}phenyl)]carbenchrom(0) (4)

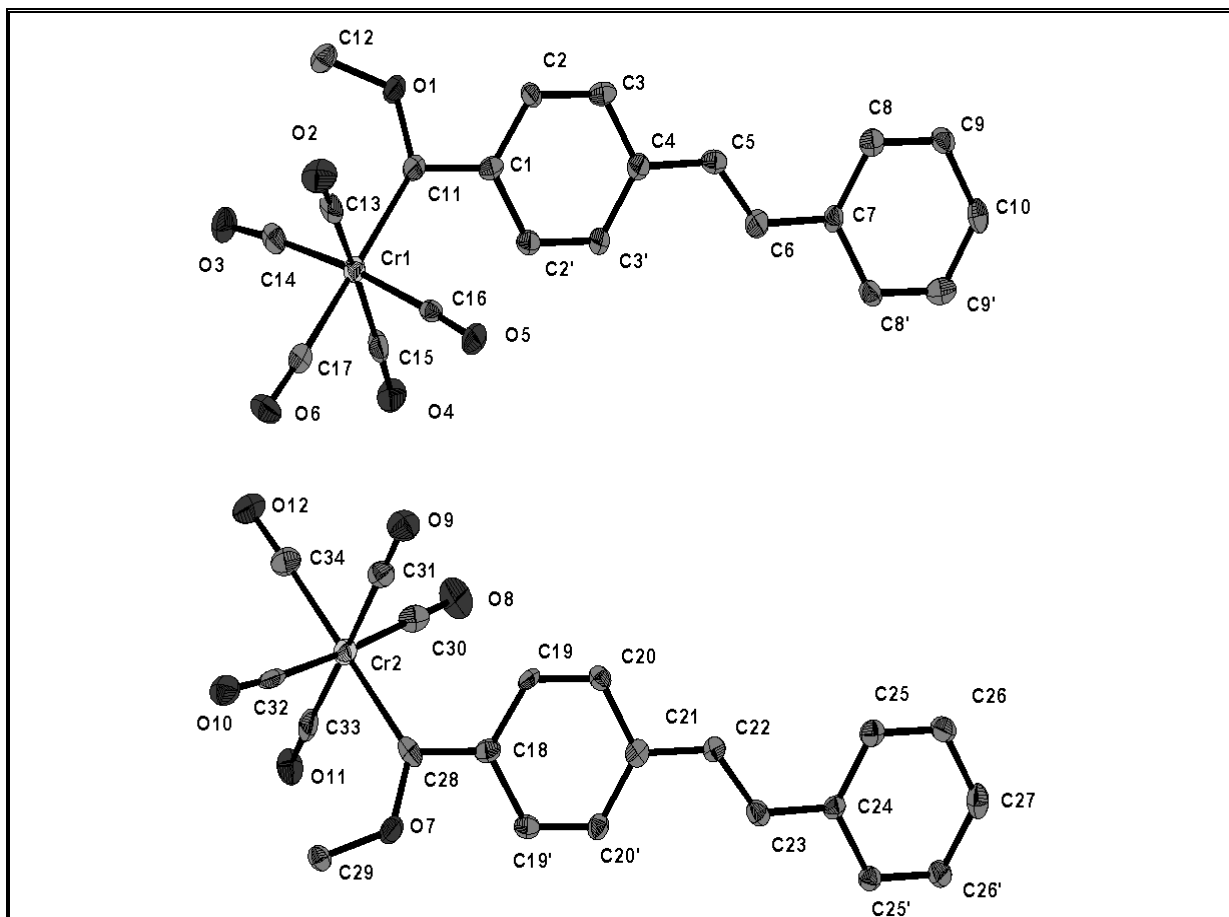


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-FCSti.

Identification code	GDOE041
Device Type	STOE IPDS 2T
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₄ Cr O ₆
Formula weight	414.32
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 7.3508(13) Å alpha = 90 deg.
	b = 11.578(5) Å beta = 90 deg.
	c = 44.049(8) Å gamma = 90 deg.
Volume	3748.9(19) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.468 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.646 mm ⁻¹
F(000)	1696
Crystal size	0.50 x 0.14 x 0.03 mm
Theta range for data collectio	n 1.85 to 28.00 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9 -15<=k<=12 -56<=l<=55
Reflections collected / unique	22481 / 8556 [R(int) = 0.2056]
Completeness to theta = 28.00	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.95328 and 0.78145
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8556 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F ²	0.757
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0657, wR2 = 0.1336
R indices (all data)	R1 = 0.1445, wR2 = 0.1532
Absolute structure parameter	-0.01(3)
Largest diff. peak and hole	0.649 and -1.286 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-FCSti. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	13225(8)	9867(6)	8885(2)	28(2)
C(2)	12340(8)	9154(6)	9090(1)	28(2)
C(3)	12241(9)	9388(6)	9395(2)	32(2)
C(4)	12960(9)	10411(6)	9513(2)	30(2)
C(5)	12791(8)	10629(6)	9837(2)	31(2)
C(6)	13349(9)	11567(6)	9990(2)	35(2)
C(7)	13158(8)	11800(6)	10317(2)	28(2)
C(8)	12158(9)	11096(6)	10515(2)	33(2)
C(9)	12040(9)	11327(6)	10818(2)	34(2)
C(10)	12893(9)	12309(6)	10933(2)	34(2)
C(2')	13970(8)	10908(6)	9008(2)	30(2)
C(3')	13823(8)	11168(6)	9311(2)	32(2)
C(8')	13981(8)	12792(6)	10441(2)	33(2)
C(9')	13856(9)	13027(6)	10741(2)	39(2)
C(11)	13340(9)	9580(6)	8558(2)	30(2)
C(12)	11593(9)	8353(7)	8217(2)	45(2)
C(13)	16032(8)	8457(8)	8208(2)	39(2)
C(14)	13885(10)	10186(6)	7924(2)	38(2)
C(15)	15212(10)	11676(7)	8320(2)	41(2)
C(16)	17168(9)	9965(6)	8585(2)	28(2)
C(17)	17413(9)	10344(6)	8002(2)	33(2)
C(18)	22695(8)	14988(6)	8627(2)	31(2)
C(19)	21902(8)	14249(6)	8837(2)	32(2)
C(20)	21957(9)	14395(6)	9142(2)	33(2)
C(21)	22835(9)	15359(6)	9267(2)	30(2)
C(22)	22774(9)	15537(6)	9597(2)	31(2)
C(23)	23471(8)	16421(6)	9754(2)	32(2)
C(24)	23282(8)	16639(6)	10081(2)	26(2)
C(25)	22474(8)	15855(7)	10278(2)	35(2)
C(26)	22252(9)	16116(7)	10580(2)	39(2)
C(27)	22860(9)	17179(7)	10692(2)	40(2)
C(19')	23624(8)	15947(6)	8759(2)	30(2)
C(20')	23659(9)	16123(6)	9065(2)	30(2)
C(25')	23862(8)	17716(6)	10197(2)	30(2)
C(26')	23633(8)	17961(6)	10496(2)	32(2)
C(28)	22616(9)	14842(6)	8294(2)	31(2)
C(29)	24514(10)	15416(6)	7867(1)	40(2)
C(30)	18865(9)	14657(6)	8350(2)	38(2)
C(31)	20666(9)	12640(7)	8254(2)	42(2)
C(32)	21988(10)	13481(7)	7740(2)	40(2)
C(33)	20188(9)	15548(7)	7850(2)	37(2)
C(34)	18505(10)	13460(6)	7833(2)	41(2)
Cr(1)	15448(1)	10031(1)	8264(1)	29(1)

Cr(2)	20484(2)	14097(1)	8053(1)	31(1)
O(1)	11961(6)	8899(4)	8506(1)	36(1)
O(2)	16542(7)	7514(5)	8181(1)	56(2)
O(3)	12990(7)	10334(5)	7710(1)	51(2)
O(4)	15178(7)	12653(4)	8348(1)	46(1)
O(5)	18278(6)	9927(5)	8764(1)	41(1)
O(6)	18600(7)	10468(4)	7838(1)	47(1)
O(7)	24075(6)	15359(4)	8184(1)	37(1)
O(8)	17855(7)	15011(6)	8531(1)	59(2)
O(9)	20708(8)	11767(4)	8378(1)	51(2)
O(10)	22788(8)	13078(5)	7541(1)	56(2)
O(11)	19905(7)	16446(4)	7745(1)	46(1)
O(12)	17332(7)	13087(5)	7695(1)	52(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for PH-FCSti.

C(1)-C(2)	1.387(9)	C(16)-Cr(1)	1.898(7)	C(32)-O(10)	1.153(9)
C(1)-C(2')	1.431(9)	C(17)-O(6)	1.143(8)	C(32)-Cr(2)	1.906(9)
C(1)-C(11)	1.481(9)	C(17)-Cr(1)	1.885(8)	C(33)-O(11)	1.158(8)
C(2)-C(3)	1.371(9)	C(18)-C(19)	1.388(9)	C(33)-Cr(2)	1.915(8)
C(2)-H(2A)	0.9300	C(18)-C(19')	1.428(9)	C(34)-O(12)	1.141(8)
C(3)-C(4)	1.397(8)	C(18)-C(28)	1.479(9)	C(34)-Cr(2)	1.898(8)
C(3)-H(3A)	0.9300	C(19)-C(20)	1.354(9)		
C(4)-C(3')	1.400(9)	C(19)-H(19A)	0.9300		
C(4)-C(5)	1.458(9)	C(20)-C(21)	1.401(9)		
C(5)-C(6)	1.341(9)	C(20)-H(20A)	0.9300		
C(5)-H(5A)	0.9300	C(21)-C(20')	1.391(9)		
C(6)-C(7)	1.474(9)	C(21)-C(22)	1.469(10)		
C(6)-H(6A)	0.9300	C(22)-C(23)	1.339(9)		
C(7)-C(8)	1.402(9)	C(22)-H(22A)	0.9300		
C(7)-C(8')	1.408(9)	C(23)-C(24)	1.469(9)		
C(8)-C(9)	1.364(9)	C(23)-H(23A)	0.9300		
C(8)-H(8A)	0.9300	C(24)-C(25)	1.389(9)		
C(9)-C(10)	1.393(10)	C(24)-C(25')	1.413(9)		
C(9)-H(9A)	0.9300	C(25)-C(26)	1.377(9)		
C(10)-C(9')	1.381(10)	C(25)-H(25A)	0.9300		
C(10)-H(10A)	0.9300	C(26)-C(27)	1.399(10)		
C(2')-C(3')	1.371(9)	C(26)-H(26A)	0.9300		
C(2')-H(2A)	0.9300	C(27)-C(26')	1.374(10)		
C(3')-H(3A)	0.9300	C(27)-H(27A)	0.9300		
C(8')-C(9')	1.355(10)	C(19')-C(20')	1.363(9)		
C(8')-H(8A)	0.9300	C(19')-H(19A)	0.9300		
C(9')-H(9A)	0.9300	C(20')-H(20A)	0.9300		
C(11)-O(1)	1.304(7)	C(25')-C(26')	1.359(9)		
C(11)-Cr(1)	2.083(7)	C(25')-H(25A)	0.9300		
C(12)-O(1)	1.445(8)	C(26')-H(26A)	0.9300		
C(12)-H(12C)	0.9600	C(28)-O(7)	1.321(7)		
C(12)-H(12B)	0.9600	C(28)-Cr(2)	2.079(7)		
C(12)-H(12A)	0.9600	C(29)-O(7)	1.435(7)		
C(13)-O(2)	1.160(8)	C(29)-H(29C)	0.9600		
C(13)-Cr(1)	1.889(9)	C(29)-H(29B)	0.9600		
C(14)-O(3)	1.160(8)	C(29)-H(29A)	0.9600		
C(14)-Cr(1)	1.899(8)	C(30)-O(8)	1.164(8)		
C(15)-O(4)	1.138(8)	C(30)-Cr(2)	1.882(8)		
C(15)-Cr(1)	1.928(8)	C(31)-O(9)	1.148(8)		
C(16)-O(5)	1.134(7)	C(31)-Cr(2)	1.909(9)		

C(2)-C(1)-C(2')	115.6(6)	C(8')-C(9')-H(9A)	119.6
C(2)-C(1)-C(11)	121.9(6)	C(10)-C(9')-H(9A)	119.6
C(2')-C(1)-C(11)	122.5(6)	O(1)-C(11)-C(1)	105.1(6)
C(3)-C(2)-C(1)	123.1(7)	O(1)-C(11)-Cr(1)	128.5(5)
C(3)-C(2)-H(2A)	118.4	C(1)-C(11)-Cr(1)	126.1(5)
C(1)-C(2)-H(2A)	118.4	O(1)-C(12)-H(12C)	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	120.8(7)	O(1)-C(12)-H(12B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	119.6	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	119.6	O(1)-C(12)-H(12A)	109.5
C(3)-C(4)-C(3')	117.8(6)	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	118.7(6)	H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5
C(3')-C(4)-C(5)	123.6(6)	O(2)-C(13)-Cr(1)	174.1(6)
C(6)-C(5)-C(4)	127.2(7)	O(3)-C(14)-Cr(1)	176.1(7)
C(6)-C(5)-H(5A)	116.4	O(4)-C(15)-Cr(1)	175.9(7)
C(4)-C(5)-H(5A)	116.4	O(5)-C(16)-Cr(1)	175.7(5)
C(5)-C(6)-C(7)	127.5(7)	O(6)-C(17)-Cr(1)	176.1(6)
C(5)-C(6)-H(6A)	116.3	C(19)-C(18)-C(19')	114.1(6)
C(7)-C(6)-H(6A)	116.3	C(19)-C(18)-C(28)	125.1(6)
C(8)-C(7)-C(8')	117.4(6)	C(19')-C(18)-C(28)	120.8(6)
C(8)-C(7)-C(6)	123.5(6)	C(20)-C(19)-C(18)	124.9(7)
C(8')-C(7)-C(6)	119.1(6)	C(20)-C(19)-H(19A)	117.6
C(9)-C(8)-C(7)	121.9(7)	C(18)-C(19)-H(19A)	117.6
C(9)-C(8)-H(8A)	119.1	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(7)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.1	C(19)-C(20)-H(20A)	119.9
C(8)-C(9)-C(10)	119.1(7)	C(21)-C(20)-H(20A)	119.9
C(8)-C(9)-H(9A)	120.5	C(20')-C(21)-C(20)	117.2(6)
C(10)-C(9)-H(9A)	120.5	C(20')-C(21)-C(22)	123.7(6)
C(9')-C(10)-C(9)	120.0(7)	C(20)-C(21)-C(22)	119.1(6)
C(9')-C(10)-H(10A)	120.0	C(23)-C(22)-C(21)	127.4(7)
C(9)-C(10)-H(10A)	120.0	C(23)-C(22)-H(22A)	116.3
C(3')-C(2')-C(1)	121.7(6)	C(21)-C(22)-H(22A)	116.3
C(3')-C(2')-H(2A)	119.2	C(22)-C(23)-C(24)	127.1(6)
C(1)-C(2')-H(2A)	119.2	C(22)-C(23)-H(23A)	116.5
C(2')-C(3')-C(4)	121.0(6)	C(24)-C(23)-H(23A)	116.5
C(2')-C(3')-H(3A)	119.5	C(25)-C(24)-C(25')	118.7(6)
C(4)-C(3')-H(3A)	119.5	C(25)-C(24)-C(23)	122.7(6)
C(9')-C(8')-C(7)	120.8(7)	C(25')-C(24)-C(23)	118.5(6)
C(9')-C(8')-H(8A)	119.6	C(26)-C(25)-C(24)	120.8(7)
C(7)-C(8')-H(8A)	119.6	C(26)-C(25)-H(25A)	119.6
C(8')-C(9')-C(10)	120.8(7)	C(24)-C(25)-H(25A)	119.6

C(25)-C(26)-C(27)	119.7(7)	C(16)-Cr(1)-C(15)	90.2(3)
C(25)-C(26)-H(26A)	120.1	C(14)-Cr(1)-C(15)	87.3(3)
C(27)-C(26)-H(26A)	120.1	C(17)-Cr(1)-C(11)	176.4(3)
C(26')-C(27)-C(26)	119.4(7)	C(13)-Cr(1)-C(11)	90.5(3)
C(26')-C(27)-H(27A)	120.3	C(16)-Cr(1)-C(11)	91.4(3)
C(26)-C(27)-H(27A)	120.3	C(14)-Cr(1)-C(11)	93.6(3)
C(20')-C(19')-C(18)	121.9(6)	C(15)-Cr(1)-C(11)	95.8(3)
C(20')-C(19')-H(19A)	119.0	C(30)-Cr(2)-C(34)	90.2(3)
C(18)-C(19')-H(19A)	119.0	C(30)-Cr(2)-C(32)	176.1(3)
C(19')-C(20')-C(21)	121.8(7)	C(34)-Cr(2)-C(32)	85.9(3)
C(19')-C(20')-H(20A)	119.1	C(30)-Cr(2)-C(31)	91.5(3)
C(21)-C(20')-H(20A)	119.1	C(34)-Cr(2)-C(31)	87.0(3)
C(26')-C(25')-C(24)	119.8(7)	C(32)-Cr(2)-C(31)	88.0(3)
C(26')-C(25')-H(25A)	120.1	C(30)-Cr(2)-C(33)	87.1(3)
C(24)-C(25')-H(25A)	120.1	C(34)-Cr(2)-C(33)	90.9(3)
C(25')-C(26')-C(27)	121.6(7)	C(32)-Cr(2)-C(33)	93.2(3)
C(25')-C(26')-H(26A)	119.2	C(31)-Cr(2)-C(33)	177.5(3)
C(27)-C(26')-H(26A)	119.2	C(30)-Cr(2)-C(28)	88.9(3)
O(7)-C(28)-C(18)	106.3(6)	C(34)-Cr(2)-C(28)	178.3(3)
O(7)-C(28)-Cr(2)	127.8(5)	C(32)-Cr(2)-C(28)	95.0(3)
C(18)-C(28)-Cr(2)	125.6(5)	C(31)-Cr(2)-C(28)	94.5(3)
O(7)-C(29)-H(29C)	109.5	C(33)-Cr(2)-C(28)	87.7(3)
O(7)-C(29)-H(29B)	109.5	C(11)-O(1)-C(12)	124.3(6)
H(29C)-C(29)-H(29B)	109.5	C(28)-O(7)-C(29)	124.1(5)
O(7)-C(29)-H(29A)	109.5		
H(29C)-C(29)-H(29A)	109.5		
H(29B)-C(29)-H(29A)	109.5		
O(8)-C(30)-Cr(2)	179.3(7)		
O(9)-C(31)-Cr(2)	177.4(7)		
O(10)-C(32)-Cr(2)	175.2(6)		
O(11)-C(33)-Cr(2)	174.5(6)		
O(12)-C(34)-Cr(2)	178.5(7)		
C(17)-Cr(1)-C(13)	86.0(3)		
C(17)-Cr(1)-C(16)	87.4(3)		
C(13)-Cr(1)-C(16)	84.7(3)		
C(17)-Cr(1)-C(14)	87.8(3)		
C(13)-Cr(1)-C(14)	97.2(3)		
C(16)-Cr(1)-C(14)	174.6(3)		
C(17)-Cr(1)-C(15)	87.6(3)		
C(13)-Cr(1)-C(15)	172.0(3)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-FCSti. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	19(3)	26(4)	39(4)	0(3)	-5(3)	1(3)
C(2)	26(3)	31(4)	25(4)	5(3)	1(3)	-2(3)
C(3)	30(4)	18(4)	49(5)	3(3)	-2(3)	1(3)
C(4)	24(3)	33(4)	32(4)	-2(3)	0(3)	1(3)
C(5)	29(4)	25(4)	40(4)	5(3)	0(3)	-1(3)
C(6)	33(4)	37(5)	35(4)	0(4)	-2(3)	-1(3)
C(7)	23(3)	36(4)	25(4)	-3(3)	-2(3)	2(3)
C(8)	27(3)	34(5)	39(5)	1(3)	-2(3)	2(3)
C(9)	38(4)	31(4)	33(4)	8(3)	1(3)	-2(3)
C(10)	36(4)	40(5)	26(4)	-3(3)	7(3)	15(3)
C(2')	27(3)	27(4)	35(4)	3(3)	0(3)	0(3)
C(3')	37(4)	32(4)	27(4)	-3(3)	1(3)	-3(3)
C(8')	33(4)	35(5)	31(4)	1(3)	9(3)	-2(3)
C(9')	28(4)	31(4)	58(5)	-1(4)	-2(4)	2(3)
C(11)	36(4)	22(4)	31(4)	4(3)	-9(3)	-1(3)
C(12)	37(4)	53(6)	44(5)	0(4)	-14(4)	-12(4)
C(13)	22(3)	64(6)	32(4)	-4(4)	16(3)	1(4)
C(14)	52(5)	27(4)	34(4)	-2(3)	14(4)	4(4)
C(15)	42(4)	59(6)	24(4)	0(4)	7(3)	-3(4)
C(16)	30(4)	20(3)	33(4)	-3(3)	9(3)	-4(3)
C(17)	32(4)	32(4)	35(4)	-3(3)	-5(4)	5(3)
C(18)	28(3)	22(4)	44(4)	-4(4)	1(3)	-1(3)
C(19)	28(4)	36(4)	32(4)	-9(3)	-3(3)	-15(3)
C(20)	36(4)	33(4)	30(4)	8(3)	-2(3)	-7(3)
C(21)	25(4)	30(4)	35(4)	0(3)	-3(3)	6(3)
C(22)	31(4)	31(4)	31(4)	0(3)	-2(3)	-5(3)
C(23)	24(3)	40(5)	31(4)	8(3)	1(3)	0(3)
C(24)	21(3)	26(4)	31(4)	2(3)	-7(3)	-1(3)
C(25)	31(4)	35(4)	38(4)	10(4)	-13(3)	-3(3)
C(26)	35(4)	43(5)	39(5)	12(4)	-4(4)	-9(4)
C(27)	38(4)	53(5)	29(4)	-1(4)	-3(4)	8(4)
C(19')	25(3)	24(4)	40(4)	3(3)	2(3)	0(3)
C(20')	35(4)	25(4)	29(4)	-3(3)	-2(3)	0(3)
C(25')	29(3)	28(4)	32(4)	4(3)	-3(3)	-2(3)
C(26')	27(3)	35(5)	34(4)	0(3)	2(3)	1(3)
C(28)	35(4)	24(4)	32(4)	7(3)	13(3)	13(3)
C(29)	39(4)	48(4)	34(4)	-11(3)	20(4)	-14(4)
C(30)	25(4)	31(4)	59(6)	6(4)	-7(4)	2(3)
C(31)	26(4)	53(5)	48(5)	-17(4)	19(4)	-10(4)
C(32)	36(4)	34(5)	48(5)	9(4)	-18(4)	-21(4)
C(33)	38(4)	45(5)	26(4)	-15(3)	0(3)	2(3)

C(34)	34(4)	32(5)	57(5)	-3(4)	-1(4)	0(4)
Cr(1)	31(1)	28(1)	29(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
Cr(2)	31(1)	30(1)	34(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
O(1)	33(3)	42(3)	34(3)	-7(2)	-4(2)	-6(2)
O(2)	62(3)	26(3)	80(5)	-11(3)	9(3)	5(3)
O(3)	56(3)	57(4)	39(3)	4(3)	-15(3)	-4(3)
O(4)	64(4)	20(3)	54(3)	-5(2)	0(3)	6(3)
O(5)	36(3)	47(3)	41(3)	-2(3)	-12(2)	-1(3)
O(6)	51(3)	33(3)	56(4)	0(3)	24(3)	-2(2)
O(7)	35(3)	39(3)	37(3)	-11(2)	-3(2)	-6(2)
O(8)	43(3)	70(4)	63(4)	13(4)	8(3)	21(3)
O(9)	64(3)	23(3)	66(4)	8(3)	-5(3)	-1(3)
O(10)	61(4)	46(4)	61(4)	-24(3)	22(3)	-15(3)
O(11)	65(4)	32(3)	40(3)	5(2)	0(3)	10(3)
O(12)	45(3)	43(3)	68(4)	0(3)	-14(3)	-8(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for PH-FCSti.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	11788	8486	9018	33
H(3A)	11689	8860	9524	39
H(5A)	12235	10053	9952	38
H(6A)	13922	12137	9876	42
H(8A)	11558	10453	10438	40
H(9A)	11399	10836	10947	41
H(10A)	12814	12481	11139	41
H(2A)	14569	11420	8880	36
H(3A)	14303	11858	9383	38
H(8A)	14619	13293	10314	39
H(9A)	14426	13679	10819	47
H(12C)	10507	7897	8233	67
H(12B)	12597	7864	8163	67
H(12A)	11432	8934	8064	67
H(19A)	21287	13607	8763	38
H(20A)	21411	13855	9269	39
H(22A)	22184	14970	9709	37
H(23A)	24148	16956	9644	38
H(25A)	22077	15146	10204	42
H(26A)	21700	15588	10710	46
H(27A)	22743	17354	10897	48
H(19A)	24223	16466	8633	36
H(20A)	24250	16771	9141	35
H(25A)	24399	18256	10069	36
H(26A)	24009	18674	10570	38
H(29C)	25633	15831	7840	60
H(29B)	23555	15807	7760	60
H(29A)	24646	14648	7787	60

Table 6. Torsion angles [deg] for PH-FCSti.

C(2')-C(1)-C(2)-C(3)	-2.9(9)	C(25)-C(26)-C(27)-C(26')	1.6(11)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	178.8(6)	C(19)-C(18)-C(19')-C(20')	-2.0(9)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3.6(10)	C(28)-C(18)-C(19')-C(20')	177.5(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(3')	-1.7(9)	C(18)-C(19')-C(20')-C(21)	1.9(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	178.9(6)	C(20)-C(21)-C(20')-C(19')	-0.2(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.1(6)	C(22)-C(21)-C(20')-C(19')	-177.5(6)
C(3')-C(4)-C(5)-C(6)	2.5(11)	C(25)-C(24)-C(25')-C(26')	0.5(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	179.0(6)	C(23)-C(24)-C(25')-C(26')	177.2(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-7.2(11)	C(24)-C(25')-C(26')-C(27)	0.6(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8')	174.2(7)	C(26)-C(27)-C(26')-C(25')	-1.6(11)
C(8')-C(7)-C(8)-C(9)	-2.7(9)	C(19)-C(18)-C(28)-O(7)	-153.6(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	178.8(7)	C(19')-C(18)-C(28)-O(7)	26.9(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	1.9(10)	C(19)-C(18)-C(28)-Cr(2)	31.3(10)
C(8)-C(9)-C(10)-C(9')	-0.6(10)	C(19')-C(18)-C(28)-Cr(2)	-148.1(5)
C(2)-C(1)-C(2')-C(3')	0.6(9)	O(6)-C(17)-Cr(1)-C(13)	17(9)
C(11)-C(1)-C(2')-C(3')	178.9(6)	O(6)-C(17)-Cr(1)-C(16)	102(9)
C(1)-C(2')-C(3')-C(4)	1.1(10)	O(6)-C(17)-Cr(1)-C(14)	-80(9)
C(3)-C(4)-C(3')-C(2')	-0.6(9)	O(6)-C(17)-Cr(1)-C(15)	-168(9)
C(5)-C(4)-C(3')-C(2')	178.8(6)	O(6)-C(17)-Cr(1)-C(11)	33(12)
C(8)-C(7)-C(8')-C(9')	2.3(10)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(17)	52(7)
C(6)-C(7)-C(8')-C(9')	-179.1(6)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(16)	-35(7)
C(7)-C(8')-C(9')-C(10)	-1.1(10)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(14)	139(7)
C(9)-C(10)-C(9')-C(8')	0.2(10)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(15)	15(8)
C(2)-C(1)-C(11)-O(1)	24.1(8)	O(2)-C(13)-Cr(1)-C(11)	-127(7)
C(2')-C(1)-C(11)-O(1)	-154.1(6)	O(5)-C(16)-Cr(1)-C(17)	-11(9)
C(2)-C(1)-C(11)-Cr(1)	-149.5(5)	O(5)-C(16)-Cr(1)-C(13)	76(9)
C(2')-C(1)-C(11)-Cr(1)	32.2(9)	O(5)-C(16)-Cr(1)-C(14)	-35(11)
C(19')-C(18)-C(19)-C(20)	0.5(10)	O(5)-C(16)-Cr(1)-C(15)	-98(9)
C(28)-C(18)-C(19)-C(20)	-179.0(7)	O(5)-C(16)-Cr(1)-C(11)	166(9)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.2(11)	O(3)-C(14)-Cr(1)-C(17)	-40(9)
C(19)-C(20)-C(21)-C(20')	-1.3(10)	O(3)-C(14)-Cr(1)-C(13)	-126(9)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	176.1(7)	O(3)-C(14)-Cr(1)-C(16)	-16(12)
C(20')-C(21)-C(22)-C(23)	-0.1(11)	O(3)-C(14)-Cr(1)-C(15)	47(9)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.4(6)	O(3)-C(14)-Cr(1)-C(11)	143(9)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	174.8(6)	O(4)-C(15)-Cr(1)-C(17)	-22(9)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	6.9(10)	O(4)-C(15)-Cr(1)-C(13)	15(11)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25')	-169.7(6)	O(4)-C(15)-Cr(1)-C(16)	66(9)
C(25')-C(24)-C(25)-C(26)	-0.5(9)	O(4)-C(15)-Cr(1)-C(14)	-109(9)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-177.1(7)	O(4)-C(15)-Cr(1)-C(11)	157(9)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.5(10)	O(1)-C(11)-Cr(1)-C(17)	-72(5)

C(1)-C(11)-Cr(1)-C(17)	101(4)	O(7)-C(28)-Cr(2)-C(31)	126.2(6)
O(1)-C(11)-Cr(1)-C(13)	-56.3(6)	C(18)-C(28)-Cr(2)-C(31)	-59.8(6)
C(1)-C(11)-Cr(1)-C(13)	115.9(6)	O(7)-C(28)-Cr(2)-C(33)	-55.1(6)
O(1)-C(11)-Cr(1)-C(16)	-141.0(6)	C(18)-C(28)-Cr(2)-C(33)	118.9(6)
C(1)-C(11)-Cr(1)-C(16)	31.2(6)	C(1)-C(11)-O(1)-C(12)	-176.5(6)
O(1)-C(11)-Cr(1)-C(14)	40.9(6)	Cr(1)-C(11)-O(1)-C(12)	-3.0(9)
C(1)-C(11)-Cr(1)-C(14)	-146.9(6)	C(18)-C(28)-O(7)-C(29)	-180.0(6)
O(1)-C(11)-Cr(1)-C(15)	128.6(6)	Cr(2)-C(28)-O(7)-C(29)	-5.1(9)
C(1)-C(11)-Cr(1)-C(15)	-59.2(6)		
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(34)	-64(72)		
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(32)	-67(73)		
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(31)	-151(100)		
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(33)	27(72)		
O(8)-C(30)-Cr(2)-C(28)	115(72)		
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(30)	134(26)		
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(32)	-46(26)		
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(31)	-134(26)		
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(33)	47(26)		
O(12)-C(34)-Cr(2)-C(28)	77(29)		
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(30)	2(12)		
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(34)	-2(8)		
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(31)	85(8)		
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(33)	-93(8)		
O(10)-C(32)-Cr(2)-C(28)	179(100)		
O(9)-C(31)-Cr(2)-C(30)	37(16)		
O(9)-C(31)-Cr(2)-C(34)	-53(16)		
O(9)-C(31)-Cr(2)-C(32)	-139(16)		
O(9)-C(31)-Cr(2)-C(33)	-21(21)		
O(9)-C(31)-Cr(2)-C(28)	126(16)		
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(30)	-5(7)		
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(34)	85(7)		
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(32)	171(7)		
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(31)	53(11)		
O(11)-C(33)-Cr(2)-C(28)	-94(7)		
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(30)	-142.3(6)		
C(18)-C(28)-Cr(2)-C(30)	31.7(6)		
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(34)	-85(10)		
C(18)-C(28)-Cr(2)-C(34)	89(10)		
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(32)	37.9(6)		
C(18)-C(28)-Cr(2)-C(32)	-148.1(6)		

7.4.2 Tricarbonyl{[η^6 -1,2,3,4,4a,8a]-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (5)

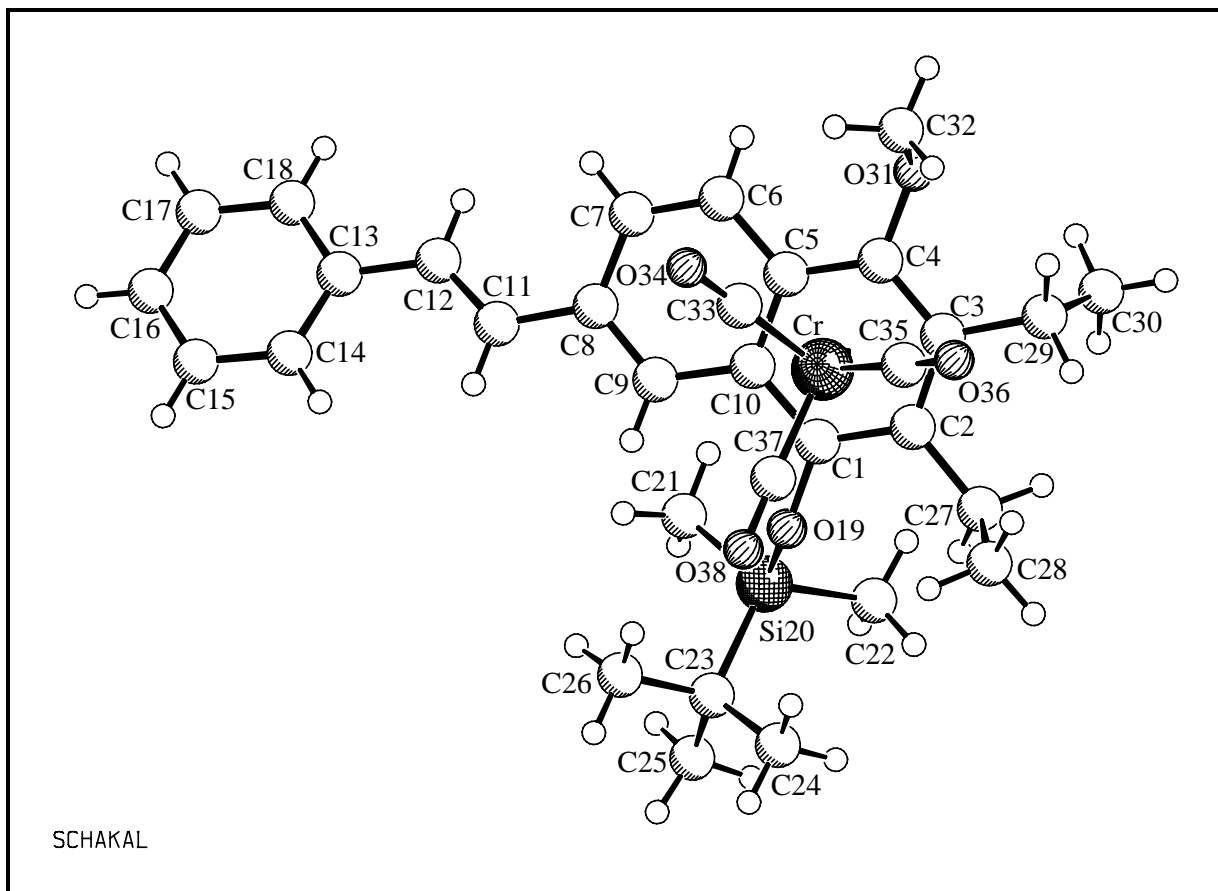


Table 1. Crystal data and structure refinement for FRO3949.

Identification code	FRO3949
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₈ Cr O ₅ Si
Formula weight	582.71
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2/c (No. 13)
Unit cell dimensions	a = 14.898(1) Å = 90°.
	b = 12.022(1) Å = 104.62(1)°.
	c = 17.710(1) Å = 90°.
Volume	3069.2(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.261 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.449 mm ⁻¹
F(000)	1232
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.69 to 30.49°.
Limiting indices	=-19<=h<=21 -17<=k<=15 -25<=l<=19
Reflections collected / unique	22032 / 9300 [R(int) = 0.0575]
Completeness to theta = 30.49	99.2 %
Max. and min. transmission	0.9565 and 0.8409
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5137 / 0 / 360
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I>2(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1118
R indices (all data)	R1 = 0.1180, wR2 = 0.1328
Largest diff. peak and hole	0.434 and -0.385 eÅ ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3949. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	2525(1)	7456(1)	4089(1)	31(1)
C(1)	2508(1)	6475(2)	5165(1)	29(1)
C(2)	1577(1)	6683(2)	4751(1)	32(1)
C(3)	1296(1)	7799(2)	4553(1)	33(1)
C(4)	1923(1)	8677(2)	4795(1)	32(1)
C(5)	2845(1)	8477(2)	5223(1)	32(1)
C(6)	3492(1)	9358(2)	5508(1)	40(1)
C(7)	4371(1)	9138(2)	5905(1)	44(1)
C(8)	4715(1)	8025(2)	6026(1)	35(1)
C(9)	4118(1)	7169(2)	5748(1)	32(1)
C(10)	3161(1)	7361(2)	5384(1)	28(1)
C(11)	5683(1)	7778(2)	6440(1)	38(1)
C(12)	6257(1)	8493(2)	6896(1)	41(1)
C(13)	7225(1)	8297(2)	7314(1)	39(1)
C(14)	7722(1)	7365(2)	7200(1)	47(1)
C(15)	8642(2)	7229(2)	7597(1)	57(1)
C(16)	9078(2)	8025(3)	8112(2)	68(1)
C(17)	8601(2)	8952(3)	8238(2)	72(1)
C(18)	7684(1)	9096(2)	7840(1)	53(1)
O(19)	2796(1)	5414(1)	5330(1)	32(1)
Si(20)	2972(1)	4664(1)	6153(1)	35(1)
C(21)	3746(2)	5397(2)	6979(1)	68(1)
C(22)	1854(2)	4427(2)	6409(2)	66(1)
C(23)	3499(2)	3363(2)	5885(1)	53(1)
C(24)	2866(2)	2837(2)	5159(2)	80(1)
C(25)	3651(3)	2540(3)	6566(2)	108(1)
C(26)	4432(2)	3634(3)	5710(2)	88(1)
C(27)	901(1)	5717(2)	4553(1)	46(1)
C(28)	838(2)	5145(2)	3782(2)	76(1)
C(29)	301(1)	8065(2)	4124(1)	42(1)
C(30)	-296(1)	8297(2)	4687(1)	56(1)
O(31)	1610(1)	9757(1)	4676(1)	41(1)
C(32)	1776(2)	10324(2)	4015(1)	55(1)
C(33)	3386(1)	8265(2)	3746(1)	44(1)
O(34)	3935(1)	8751(1)	3524(1)	70(1)
C(35)	1762(2)	7607(2)	3114(1)	53(1)
O(36)	1287(1)	7728(2)	2494(1)	89(1)
C(37)	3021(1)	6183(2)	3800(1)	41(1)
O(38)	3318(1)	5354(1)	3646(1)	61(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FRO3949.

Cr-C(35)	1.820(2)	C(27)-C(28)	1.512(3)
Cr-C(37)	1.827(2)	C(29)-C(30)	1.518(3)
Cr-C(33)	1.832(2)	O(31)-C(32)	1.430(2)
Cr-C(3)	2.2268(18)	C(33)-O(34)	1.153(2)
Cr-C(1)	2.2465(18)	C(35)-O(36)	1.157(3)
Cr-C(2)	2.2501(18)	C(37)-O(38)	1.151(2)
Cr-C(10)	2.2525(18)		
Cr-C(4)	2.2570(19)		
Cr-C(5)	2.2985(18)		
C(1)-O(19)	1.355(2)		
C(1)-C(2)	1.417(2)		
C(1)-C(10)	1.429(2)		
C(2)-C(3)	1.422(3)		
C(2)-C(27)	1.519(3)		
C(3)-C(4)	1.404(3)		
C(3)-C(29)	1.519(2)		
C(4)-O(31)	1.377(2)		
C(4)-C(5)	1.412(2)		
C(5)-C(10)	1.426(3)		
C(5)-C(6)	1.436(3)		
C(6)-C(7)	1.347(3)		
C(7)-C(8)	1.428(3)		
C(8)-C(9)	1.368(3)		
C(8)-C(11)	1.474(3)		
C(9)-C(10)	1.428(2)		
C(11)-C(12)	1.332(3)		
C(12)-C(13)	1.465(3)		
C(13)-C(14)	1.385(3)		
C(13)-C(18)	1.393(3)		
C(14)-C(15)	1.382(3)		
C(15)-C(16)	1.368(4)		
C(16)-C(17)	1.370(4)		
C(17)-C(18)	1.380(3)		
O(19)-Si(20)	1.6771(13)		
Si(20)-C(21)	1.842(2)		
Si(20)-C(22)	1.856(2)		
Si(20)-C(23)	1.864(2)		
C(23)-C(24)	1.527(4)		
C(23)-C(25)	1.532(4)		
C(23)-C(26)	1.532(3)		

C(35)-Cr-C(37)	91.04(10)	C(2)-C(1)-Cr	71.77(10)
C(35)-Cr-C(33)	87.39(11)	C(10)-C(1)-Cr	71.71(10)
C(37)-Cr-C(33)	89.13(9)	C(1)-C(2)-C(3)	118.86(16)
C(35)-Cr-C(3)	87.53(9)	C(1)-C(2)-C(27)	119.31(17)
C(37)-Cr-C(3)	133.38(8)	C(3)-C(2)-C(27)	121.79(16)
C(33)-Cr-C(3)	137.25(9)	C(1)-C(2)-Cr	71.49(10)
C(35)-Cr-C(1)	135.95(9)	C(3)-C(2)-Cr	70.59(10)
C(37)-Cr-C(1)	83.70(8)	C(27)-C(2)-Cr	131.51(14)
C(33)-Cr-C(1)	135.97(8)	C(4)-C(3)-C(2)	120.17(16)
C(3)-Cr-C(1)	66.25(7)	C(4)-C(3)-C(29)	118.94(18)
C(35)-Cr-C(2)	102.21(9)	C(2)-C(3)-C(29)	120.78(17)
C(37)-Cr-C(2)	98.72(8)	C(4)-C(3)-Cr	72.93(11)
C(33)-Cr-C(2)	167.41(8)	C(2)-C(3)-Cr	72.37(10)
C(3)-Cr-C(2)	37.04(7)	C(29)-C(3)-Cr	130.07(13)
C(1)-Cr-C(2)	36.74(6)	O(31)-C(4)-C(3)	119.25(15)
C(35)-Cr-C(10)	166.41(9)	O(31)-C(4)-C(5)	119.31(16)
C(37)-Cr-C(10)	98.44(8)	C(3)-C(4)-C(5)	121.17(17)
C(33)-Cr-C(10)	102.40(8)	O(31)-C(4)-Cr	134.00(13)
C(3)-Cr-C(10)	78.88(7)	C(3)-C(4)-Cr	70.59(11)
C(1)-Cr-C(10)	37.03(6)	C(5)-C(4)-Cr	73.56(11)
C(2)-Cr-C(10)	66.85(6)	C(4)-C(5)-C(10)	119.69(16)
C(35)-Cr-C(4)	102.73(9)	C(4)-C(5)-C(6)	122.58(18)
C(37)-Cr-C(4)	160.98(8)	C(10)-C(5)-C(6)	117.73(16)
C(33)-Cr-C(4)	104.36(9)	C(4)-C(5)-Cr	70.35(10)
C(3)-Cr-C(4)	36.48(7)	C(10)-C(5)-Cr	69.99(10)
C(1)-Cr-C(4)	77.28(7)	C(6)-C(5)-Cr	132.38(14)
C(2)-Cr-C(4)	65.83(7)	C(7)-C(6)-C(5)	121.09(19)
C(10)-Cr-C(4)	65.94(7)	C(6)-C(7)-C(8)	121.78(18)
C(35)-Cr-C(5)	135.83(9)	C(9)-C(8)-C(7)	118.34(17)
C(37)-Cr-C(5)	133.01(8)	C(9)-C(8)-C(11)	119.53(18)
C(33)-Cr-C(5)	89.89(8)	C(7)-C(8)-C(11)	122.13(17)
C(3)-Cr-C(5)	65.61(7)	C(8)-C(9)-C(10)	121.71(18)
C(1)-Cr-C(5)	65.37(7)	C(5)-C(10)-C(9)	118.92(16)
C(2)-Cr-C(5)	77.56(7)	C(5)-C(10)-C(1)	118.61(15)
C(10)-Cr-C(5)	36.51(6)	C(9)-C(10)-C(1)	122.47(16)
C(4)-Cr-C(5)	36.09(6)	C(5)-C(10)-Cr	73.50(10)
O(19)-C(1)-C(2)	119.56(15)	C(9)-C(10)-Cr	125.68(13)
O(19)-C(1)-C(10)	119.11(15)	C(1)-C(10)-Cr	71.26(10)
C(2)-C(1)-C(10)	121.28(17)	C(12)-C(11)-C(8)	124.7(2)
O(19)-C(1)-Cr	127.34(12)	C(11)-C(12)-C(13)	127.0(2)

C(14)-C(13)-C(18)	117.74(18)
C(14)-C(13)-C(12)	123.50(18)
C(18)-C(13)-C(12)	118.7(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.3(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.0(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.9(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(2)
C(17)-C(18)-C(13)	120.7(2)
C(1)-O(19)-Si(20)	131.74(12)
O(19)-Si(20)-C(21)	111.22(10)
O(19)-Si(20)-C(22)	109.91(9)
C(21)-Si(20)-C(22)	107.47(12)
O(19)-Si(20)-C(23)	102.29(9)
C(21)-Si(20)-C(23)	112.62(13)
C(22)-Si(20)-C(23)	113.32(12)
C(24)-C(23)-C(25)	109.4(2)
C(24)-C(23)-C(26)	108.4(2)
C(25)-C(23)-C(26)	109.6(2)
C(24)-C(23)-Si(20)	110.60(17)
C(25)-C(23)-Si(20)	109.2(2)
C(26)-C(23)-Si(20)	109.55(18)
C(28)-C(27)-C(2)	116.19(19)
C(30)-C(29)-C(3)	111.67(17)
C(4)-O(31)-C(32)	116.93(15)
O(34)-C(33)-Cr	178.4(2)
O(36)-C(35)-Cr	178.3(2)
O(38)-C(37)-Cr	176.63(19)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3949. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	28(1)	35(1)	29(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(1)	30(1)	29(1)	29(1)	0(1)	9(1)	-3(1)
C(2)	27(1)	36(1)	33(1)	-4(1)	7(1)	-5(1)
C(3)	27(1)	40(1)	31(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(4)	33(1)	33(1)	31(1)	-1(1)	9(1)	4(1)
C(5)	32(1)	31(1)	31(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
C(6)	40(1)	27(1)	48(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(7)	41(1)	34(1)	51(1)	-2(1)	1(1)	-10(1)
C(8)	30(1)	33(1)	39(1)	2(1)	3(1)	-6(1)
C(9)	29(1)	31(1)	34(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
C(10)	28(1)	30(1)	28(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(11)	32(1)	36(1)	43(1)	4(1)	5(1)	-6(1)
C(12)	37(1)	40(1)	43(1)	4(1)	3(1)	-5(1)
C(13)	33(1)	46(1)	34(1)	5(1)	1(1)	-11(1)
C(14)	38(1)	53(2)	45(1)	0(1)	2(1)	-9(1)
C(15)	40(1)	72(2)	55(2)	3(1)	4(1)	3(1)
C(16)	35(1)	94(2)	65(2)	-6(2)	-6(1)	-4(1)
C(17)	50(1)	87(2)	66(2)	-21(2)	-11(1)	-19(2)
C(18)	43(1)	59(2)	52(1)	-7(1)	2(1)	-5(1)
O(19)	31(1)	27(1)	36(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
Si(20)	30(1)	37(1)	38(1)	4(1)	10(1)	-4(1)
C(21)	78(2)	92(2)	31(1)	2(1)	11(1)	-35(2)
C(22)	49(1)	80(2)	74(2)	22(2)	27(1)	0(1)
C(23)	58(1)	41(1)	62(2)	13(1)	19(1)	13(1)
C(24)	98(2)	46(2)	97(2)	-19(2)	29(2)	-3(2)
C(25)	154(3)	70(2)	104(3)	44(2)	38(2)	53(2)
C(26)	58(2)	97(3)	115(3)	-1(2)	35(2)	28(2)
C(27)	32(1)	43(1)	59(1)	2(1)	2(1)	-9(1)
C(28)	60(2)	71(2)	98(2)	-44(2)	20(1)	-25(1)
C(29)	28(1)	47(1)	48(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(30)	34(1)	64(2)	70(2)	-3(1)	15(1)	6(1)
O(31)	42(1)	32(1)	48(1)	4(1)	9(1)	8(1)
C(32)	63(1)	43(1)	56(2)	18(1)	12(1)	11(1)
C(33)	45(1)	39(1)	52(1)	4(1)	18(1)	3(1)
O(34)	73(1)	54(1)	97(1)	9(1)	46(1)	-11(1)
C(35)	46(1)	71(2)	40(1)	-6(1)	7(1)	15(1)
O(36)	79(1)	137(2)	37(1)	-7(1)	-11(1)	39(1)
C(37)	46(1)	43(1)	37(1)	-2(1)	18(1)	-1(1)
O(38)	78(1)	50(1)	64(1)	-12(1)	34(1)	9(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3949.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	3299	10101	5416	48
H(7)	4769	9732	6108	52
H(9)	4344	6436	5797	38
H(11)	5911	7064	6378	45
H(12)	6015	9200	6956	50
H(14)	7429	6815	6846	56
H(15)	8967	6590	7513	68
H(16)	9705	7936	8379	81
H(17)	8899	9493	8598	87
H(18)	7367	9741	7926	64
H(21A)	4363	5444	6895	101
H(21B)	3772	4993	7458	101
H(21C)	3510	6141	7019	101
H(22A)	1537	5133	6410	98
H(22B)	1970	4092	6922	98
H(22C)	1468	3935	6027	98
H(24A)	3156	2170	5022	119
H(24B)	2764	3361	4729	119
H(24C)	2277	2646	5264	119
H(25A)	3056	2291	6630	162
H(25B)	3993	2903	7041	162
H(25C)	4001	1905	6458	162
H(26A)	4696	2961	5555	131
H(26B)	4852	3939	6173	131
H(26C)	4337	4174	5290	131
H(27A)	1076	5161	4969	55
H(27B)	282	5991	4555	55
H(28A)	641	5677	3360	115
H(28B)	392	4543	3715	115
H(28C)	1442	4849	3774	115
H(29A)	294	8717	3791	51
H(29B)	39	7437	3788	51
H(30A)	-293	7651	5016	83
H(30B)	-926	8454	4394	83
H(30C)	-49	8933	5009	83
H(32A)	2439	10365	4064	82
H(32B)	1522	11070	3988	82
H(32C)	1481	9921	3542	82

7.4.3 Tricarbonyl{[η^6 -4a,5,6,7,8,8a]-1-*tert.*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0) (6)

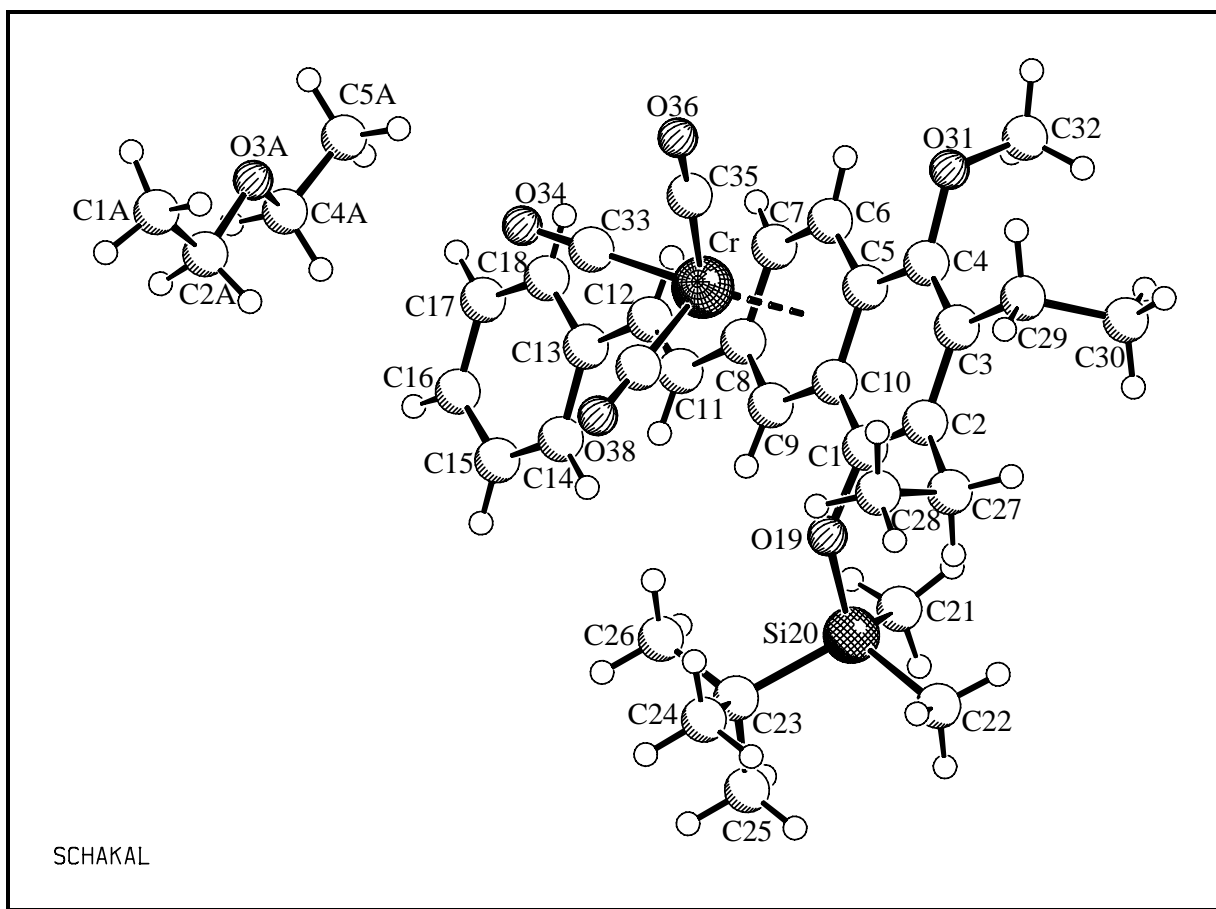


Table 1. Crystal data and structure refinement for FRO3924.

Identification code	FRO3924
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₃ Cr O _{5.50} Si
Formula weight	619.77
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21/c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 9.006(1) Å = 90°. b = 15.916(1) Å = 100.45(1)°. c = 23.474(1) Å = 90°.
Volume	3308.9(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.244 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.421 mm ⁻¹
F(000)	1316
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.55 to 27.84°.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 20 -30 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	22227 / 7812 [R(int) = 0.065]
Completeness to theta = 27.84	99.6 %
Max. and min. transmission	0.9792 and 0.9020
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4623 / 3 / 395
Goodness-of-fit on F ²	1.010
Final R indices [I > 2(I)]	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1083
R indices (all data)	R1 = 0.1305, wR2 = 0.1268
Largest diff. peak and hole	0.373 and -0.410 eÅ ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 104) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 103) for FRO3924. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	4024(1)	749(1)	3805(1)	24(1)
C(1)	2472(3)	2631(2)	3319(1)	24(1)
C(2)	3435(3)	3307(2)	3323(1)	27(1)
C(3)	4723(3)	3382(2)	3782(1)	29(1)
C(4)	4988(3)	2780(2)	4203(1)	30(1)
C(5)	4001(3)	2079(2)	4213(1)	27(1)
C(6)	4278(3)	1428(2)	4636(1)	29(1)
C(7)	3273(3)	777(2)	4652(1)	30(1)
C(8)	1959(3)	695(2)	4210(1)	27(1)
C(9)	1747(3)	1290(2)	3765(1)	25(1)
C(10)	2708(3)	2009(2)	3764(1)	25(1)
C(11)	904(3)	-7(2)	4192(1)	29(1)
C(12)	938(3)	-608(2)	4585(1)	33(1)
C(13)	-84(3)	-1322(2)	4573(1)	30(1)
C(14)	-1447(4)	-1388(2)	4184(1)	37(1)
C(15)	-2340(4)	-2093(2)	4180(2)	43(1)
C(16)	-1913(4)	-2741(2)	4555(2)	47(1)
C(17)	-581(4)	-2679(2)	4949(2)	54(1)
C(18)	307(4)	-1977(2)	4960(2)	44(1)
O(19)	1308(2)	2506(1)	2861(1)	29(1)
Si(20)	-538(1)	2712(1)	2720(1)	29(1)
C(21)	-1328(4)	2630(2)	3393(2)	52(1)
C(22)	-896(4)	3790(2)	2416(2)	52(1)
C(23)	-1334(4)	1908(2)	2159(1)	35(1)
C(24)	-658(5)	2043(3)	1616(2)	68(1)
C(25)	-3058(4)	2000(2)	2008(2)	68(1)
C(26)	-959(4)	1012(2)	2381(2)	48(1)
C(27)	3213(4)	3913(2)	2825(1)	38(1)
C(28)	3987(5)	3614(3)	2338(2)	63(1)
C(29)	5796(4)	4118(2)	3800(2)	42(1)
C(30)	5250(5)	4917(2)	4062(2)	66(1)
O(31)	6285(2)	2797(1)	4622(1)	39(1)
C(32)	6109(5)	3131(3)	5174(2)	60(1)
C(33)	4115(3)	-399(2)	3846(1)	30(1)
O(34)	4149(3)	-1122(1)	3882(1)	47(1)
C(35)	6064(4)	757(2)	3825(1)	35(1)
O(36)	7356(3)	734(2)	3828(1)	59(1)
C(37)	3754(4)	679(2)	3004(2)	37(1)
O(38)	3612(3)	630(2)	2509(1)	67(1)
C(1A)	1311(13)	-5282(9)	4218(5)	101(4)
C(2A)	-28(10)	-5081(9)	4472(4)	82(3)
O(3A)	481(6)	-5016(7)	5080(3)	78(3)
C(4A)	-782(10)	-5004(9)	5362(5)	82(3)

C(5A)	-222(14)	-4825(9)	5977(4)	101(4)
-------	----------	----------	---------	--------

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for FRO3924.

Cr-C(35)	1.830(3)	C(17)-C(18)	1.371(5)	C(32)-H(32C)	0.9700
Cr-C(33)	1.831(3)	C(17)-H(17)	0.9400	C(33)-O(34)	1.154(3)
Cr-C(37)	1.855(3)	C(18)-H(18)	0.9400	C(35)-O(36)	1.163(3)
Cr-C(6)	2.205(3)	O(19)-Si(20)	1.668(2)	C(37)-O(38)	1.149(4)
Cr-C(9)	2.209(3)	Si(20)-C(21)	1.852(4)	C(1A)-C(2A)	1.474(9)
Cr-C(7)	2.213(3)	Si(20)-C(22)	1.864(3)	C(1A)-H(1A1)	0.9700
Cr-C(8)	2.238(3)	Si(20)-C(23)	1.882(3)	C(1A)-H(1†2)	0.9700
Cr-C(10)	2.322(3)	C(21)-H(21A)	0.9700	C(1A)-H(1†3)	0.9700
Cr-C(5)	2.325(3)	C(21)-H(21B)	0.9700	C(2A)-O(3A)	1.422(8)
C(1)-O(19)	1.374(3)	C(21)-H(21C)	0.9700	C(2A)-H(2A1)	0.9800
C(1)-C(2)	1.381(4)	C(22)-H(22A)	0.9700	C(2A)-H(2†2)	0.9800
C(1)-C(10)	1.427(4)	C(22)-H(22B)	0.9700	O(3A)-C(4A)	1.416(8)
C(2)-C(3)	1.437(4)	C(22)-H(22C)	0.9700	C(4A)-C(5A)	1.468(9)
C(2)-C(27)	1.501(4)	C(23)-C(24)	1.525(5)	C(4A)-H(4A1)	0.9800
C(3)-C(4)	1.368(4)	C(23)-C(26)	1.535(4)	C(4A)-H(4†2)	0.9800
C(3)-C(29)	1.514(4)	C(23)-C(25)	1.536(5)	C(5A)-H(5A1)	0.9700
C(4)-O(31)	1.383(3)	C(24)-H(24A)	0.9700	C(5A)-H(5†2)	0.9700
C(4)-C(5)	1.428(4)	C(24)-H(24B)	0.9700	C(5A)-H(5†3)	0.9700
C(5)-C(6)	1.426(4)	C(24)-H(24C)	0.9700		
C(5)-C(10)	1.427(4)	C(25)-H(25A)	0.9700		
C(6)-C(7)	1.380(4)	C(25)-H(25B)	0.9700		
C(6)-H(6)	0.9400	C(25)-H(25C)	0.9700		
C(7)-C(8)	1.431(4)	C(26)-H(26A)	0.9700		
C(7)-H(7)	0.9400	C(26)-H(26B)	0.9700		
C(8)-C(9)	1.397(4)	C(26)-H(26C)	0.9700		
C(8)-C(11)	1.462(4)	C(27)-C(28)	1.519(5)		
C(9)-C(10)	1.435(4)	C(27)-H(27A)	0.9800		
C(9)-H(9)	0.9400	C(27)-H(27B)	0.9800		
C(11)-C(12)	1.325(4)	C(28)-H(28A)	0.9700		
C(11)-H(11)	0.9400	C(28)-H(28B)	0.9700		
C(12)-C(13)	1.459(4)	C(28)-H(28C)	0.9700		
C(12)-H(12)	0.9400	C(29)-C(30)	1.532(5)		
C(13)-C(18)	1.387(4)	C(29)-H(29A)	0.9800		
C(13)-C(14)	1.395(4)	C(29)-H(29B)	0.9800		
C(14)-C(15)	1.381(4)	C(30)-H(30A)	0.9700		
C(14)-H(14)	0.9400	C(30)-H(30B)	0.9700		
C(15)-C(16)	1.366(5)	C(30)-H(30C)	0.9700		
C(15)-H(15)	0.9400	O(31)-C(32)	1.438(4)		
C(16)-C(17)	1.379(5)	C(32)-H(32A)	0.9700		
C(16)-H(16)	0.9400	C(32)-H(32B)	0.9700		

C(35)-Cr-C(33)	88.28(13)	C(1)-C(2)-C(27)	120.0(3)
C(35)-Cr-C(37)	88.40(14)	C(3)-C(2)-C(27)	120.3(3)
C(33)-Cr-C(37)	89.40(14)	C(4)-C(3)-C(2)	119.6(3)
C(35)-Cr-C(6)	91.82(13)	C(4)-C(3)-C(29)	119.7(3)
C(33)-Cr-C(6)	116.48(12)	C(2)-C(3)-C(29)	120.7(3)
C(37)-Cr-C(6)	154.11(13)	C(3)-C(4)-O(31)	120.9(3)
C(35)-Cr-C(9)	156.68(12)	C(3)-C(4)-C(5)	122.1(3)
C(33)-Cr-C(9)	115.04(12)	O(31)-C(4)-C(5)	116.9(3)
C(37)-Cr-C(9)	91.74(12)	C(6)-C(5)-C(10)	118.3(3)
C(6)-Cr-C(9)	78.10(11)	C(6)-C(5)-C(4)	123.2(3)
C(35)-Cr-C(7)	116.50(13)	C(10)-C(5)-C(4)	118.4(3)
C(33)-Cr-C(7)	89.49(13)	C(6)-C(5)-Cr	67.14(16)
C(37)-Cr-C(7)	155.03(13)	C(10)-C(5)-Cr	71.98(15)
C(6)-Cr-C(7)	36.41(11)	C(4)-C(5)-Cr	130.7(2)
C(9)-Cr-C(7)	66.32(10)	C(7)-C(6)-C(5)	122.1(3)
C(35)-Cr-C(8)	153.81(13)	C(7)-C(6)-Cr	72.08(17)
C(33)-Cr-C(8)	88.39(12)	C(5)-C(6)-Cr	76.30(17)
C(37)-Cr-C(8)	117.53(12)	C(7)-C(6)-H(6)	119.0
C(6)-Cr-C(8)	66.68(11)	C(5)-C(6)-H(6)	119.0
C(9)-Cr-C(8)	36.62(10)	Cr-C(6)-H(6)	124.2
C(7)-Cr-C(8)	37.50(10)	C(6)-C(7)-C(8)	120.6(3)
C(35)-Cr-C(10)	119.85(12)	C(6)-C(7)-Cr	71.51(17)
C(33)-Cr-C(10)	151.86(12)	C(8)-C(7)-Cr	72.22(16)
C(37)-Cr-C(10)	92.16(12)	C(6)-C(7)-H(7)	119.7
C(6)-Cr-C(10)	65.43(10)	C(8)-C(7)-H(7)	119.7
C(9)-Cr-C(10)	36.83(10)	Cr-C(7)-H(7)	128.9
C(7)-Cr-C(10)	77.49(11)	C(9)-C(8)-C(7)	117.6(3)
C(8)-Cr-C(10)	66.07(10)	C(9)-C(8)-C(11)	119.7(3)
C(35)-Cr-C(5)	93.86(12)	C(7)-C(8)-C(11)	122.6(3)
C(33)-Cr-C(5)	152.96(12)	C(9)-C(8)-Cr	70.56(16)
C(37)-Cr-C(5)	117.59(12)	C(7)-C(8)-Cr	70.28(16)
C(6)-Cr-C(5)	36.57(10)	C(11)-C(8)-Cr	127.1(2)
C(9)-Cr-C(5)	65.53(10)	C(8)-C(9)-C(10)	122.7(3)
C(7)-Cr-C(5)	65.46(11)	C(8)-C(9)-Cr	72.82(16)
C(8)-Cr-C(5)	77.89(10)	C(10)-C(9)-Cr	75.84(16)
C(10)-Cr-C(5)	35.76(10)	C(8)-C(9)-H(9)	118.6
O(19)-C(1)-C(2)	120.5(3)	C(10)-C(9)-H(9)	118.6
O(19)-C(1)-C(10)	117.7(2)	Cr-C(9)-H(9)	124.3
C(2)-C(1)-C(10)	121.7(3)	C(5)-C(10)-C(1)	118.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.4(3)	C(5)-C(10)-C(9)	118.2(3)

C(1)-C(10)-C(9)	123.0(3)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(5)-C(10)-Cr	72.26(16)	Si(20)-C(22)-H(22A)	109.5
C(1)-C(10)-Cr	129.5(2)	Si(20)-C(22)-H(22B)	109.5
C(9)-C(10)-Cr	67.32(15)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(12)-C(11)-C(8)	126.7(3)	Si(20)-C(22)-H(22C)	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	116.6	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(8)-C(11)-H(11)	116.6	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	127.8(3)	C(24)-C(23)-C(26)	108.6(3)
C(11)-C(12)-H(12)	116.1	C(24)-C(23)-C(25)	109.5(3)
C(13)-C(12)-H(12)	116.1	C(26)-C(23)-C(25)	108.5(3)
C(18)-C(13)-C(14)	117.5(3)	C(24)-C(23)-Si(20)	109.3(2)
C(18)-C(13)-C(12)	119.3(3)	C(26)-C(23)-Si(20)	111.2(2)
C(14)-C(13)-C(12)	123.3(3)	C(25)-C(23)-Si(20)	109.8(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(3)	C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
C(15)-C(14)-H(14)	119.7	C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14)	119.7	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(3)	C(23)-C(24)-H(24C)	109.5
C(16)-C(15)-H(15)	119.5	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(14)-C(15)-H(15)	119.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(15)-C(16)-C(17)	119.1(3)	C(23)-C(25)-H(25A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16)	120.4	C(23)-C(25)-H(25B)	109.5
C(17)-C(16)-H(16)	120.4	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(18)-C(17)-C(16)	120.3(3)	C(23)-C(25)-H(25C)	109.5
C(18)-C(17)-H(17)	119.8	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(16)-C(17)-H(17)	119.8	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(17)-C(18)-C(13)	121.5(3)	C(23)-C(26)-H(26A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18)	119.2	C(23)-C(26)-H(26B)	109.5
C(13)-C(18)-H(18)	119.2	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(1)-O(19)-Si(20)	135.89(19)	C(23)-C(26)-H(26C)	109.5
O(19)-Si(20)-C(21)	109.95(14)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
O(19)-Si(20)-C(22)	110.72(14)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(21)-Si(20)-C(22)	108.99(18)	C(2)-C(27)-C(28)	111.8(3)
O(19)-Si(20)-C(23)	104.12(13)	C(2)-C(27)-H(27A)	109.3
C(21)-Si(20)-C(23)	113.14(16)	C(28)-C(27)-H(27A)	109.3
C(22)-Si(20)-C(23)	109.87(16)	C(2)-C(27)-H(27B)	109.3
Si(20)-C(21)-H(21A)	109.5	C(28)-C(27)-H(27B)	109.3
Si(20)-C(21)-H(21B)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	107.9
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
Si(20)-C(21)-H(21C)	109.5	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5

C(27)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(3)-C(29)-C(30)	113.8(3)
C(3)-C(29)-H(29A)	108.8
C(30)-C(29)-H(29A)	108.8
C(3)-C(29)-H(29B)	108.8
C(30)-C(29)-H(29B)	108.8
H(29A)-C(29)-H(29B)	107.7
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(4)-O(31)-C(32)	115.5(2)
O(31)-C(32)-H(32A)	109.5
O(31)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
O(31)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
O(34)-C(33)-Cr	178.3(3)
O(36)-C(35)-Cr	177.6(3)
O(38)-C(37)-Cr	178.8(3)
O(3A)-C(2A)-C(1A)	106.5(6)
O(3A)-C(2A)-H(2A1)	110.4
C(1A)-C(2A)-H(2A1)	110.4
O(3A)-C(2A)-H(2 ⁺ 2)	110.4
C(1A)-C(2A)-H(2 ⁺ 2)	110.4
H(2A1)-C(2A)-H(2 ⁺ 2)	108.6
C(4A)-O(3A)-C(2A)	109.2(7)
O(3A)-C(4A)-C(5A)	107.4(6)
O(3A)-C(4A)-H(4A1)	110.2
C(5A)-C(4A)-H(4A1)	110.2
O(3A)-C(4A)-H(4 ⁺ 2)	110.2
C(5A)-C(4A)-H(4 ⁺ 2)	110.2
H(4A1)-C(4A)-H(4 ⁺ 2)	108.5

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3924. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	24(1)	25(1)	24(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(1)	24(2)	24(2)	24(2)	-3(1)	1(1)	5(1)
C(2)	26(2)	22(2)	32(2)	-3(1)	4(1)	4(1)
C(3)	27(2)	24(2)	35(2)	-6(1)	5(1)	2(1)
C(4)	25(2)	31(2)	30(2)	-9(1)	-1(1)	2(1)
C(5)	27(2)	27(2)	26(2)	-5(1)	3(1)	5(1)
C(6)	29(2)	35(2)	21(2)	-4(1)	-2(1)	5(1)
C(7)	33(2)	36(2)	20(2)	2(1)	4(1)	5(2)
C(8)	27(2)	28(2)	26(2)	3(1)	7(1)	5(1)
C(9)	22(2)	28(2)	24(2)	1(1)	1(1)	4(1)
C(10)	25(2)	23(2)	26(2)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(11)	24(2)	34(2)	28(2)	4(1)	4(1)	2(1)
C(12)	34(2)	34(2)	29(2)	5(1)	2(1)	2(1)
C(13)	32(2)	31(2)	29(2)	5(1)	10(1)	3(1)
C(14)	35(2)	37(2)	39(2)	10(2)	4(2)	2(2)
C(15)	33(2)	50(2)	44(2)	6(2)	3(2)	-3(2)
C(16)	53(2)	34(2)	55(2)	0(2)	15(2)	-8(2)
C(17)	66(3)	35(2)	57(3)	21(2)	-2(2)	-4(2)
C(18)	45(2)	41(2)	43(2)	13(2)	-2(2)	-3(2)
O(19)	27(1)	28(1)	28(1)	3(1)	-4(1)	2(1)
Si(20)	27(1)	22(1)	33(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
C(21)	50(2)	56(2)	54(2)	-3(2)	17(2)	12(2)
C(22)	43(2)	31(2)	73(3)	11(2)	-12(2)	3(2)
C(23)	36(2)	26(2)	38(2)	2(1)	-6(2)	-7(1)
C(24)	101(4)	65(3)	34(2)	-8(2)	3(2)	-21(2)
C(25)	46(2)	54(2)	92(3)	-3(2)	-24(2)	-10(2)
C(26)	59(2)	26(2)	52(2)	-6(2)	-8(2)	-7(2)
C(27)	34(2)	30(2)	47(2)	11(2)	-2(2)	-5(1)
C(28)	76(3)	71(3)	41(2)	7(2)	10(2)	-14(2)
C(29)	37(2)	32(2)	53(2)	-6(2)	0(2)	-8(2)
C(30)	78(3)	30(2)	85(3)	-18(2)	4(2)	-8(2)
O(31)	30(1)	48(1)	33(1)	-7(1)	-9(1)	-4(1)
C(32)	65(3)	69(3)	38(2)	-17(2)	-10(2)	-6(2)
C(33)	30(2)	31(2)	29(2)	-2(1)	5(1)	2(1)
O(34)	55(2)	26(1)	59(2)	0(1)	9(1)	4(1)
C(35)	31(2)	29(2)	44(2)	4(2)	5(2)	1(1)
O(36)	27(1)	61(2)	88(2)	4(2)	13(1)	1(1)
C(37)	38(2)	39(2)	34(2)	2(2)	7(2)	6(2)
O(38)	87(2)	90(2)	24(1)	-5(1)	11(1)	4(2)
C(1A)	151(12)	74(5)	83(7)	-6(6)	36(8)	-42(9)
C(2A)	82(9)	64(4)	97(8)	-4(5)	9(7)	-18(6)
O(3A)	90(7)	79(4)	78(6)	8(5)	48(6)	-17(7)

C(4A)	82(9)	64(4)	97(8)	-4(5)	9(7)	-18(6)
C(5A)	151(12)	74(5)	83(7)	-6(6)	36(8)	-42(9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for FRO3924.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	5173	1442	4913	35
H(7)	3454	384	4955	36
H(9)	942	1215	3453	30
H(11)	119	-34	3868	34
H(12)	1715	-571	4910	39
H(14)	-1761	-948	3922	45
H(15)	-3255	-2128	3914	51
H(16)	-2520	-3224	4546	56
H(17)	-279	-3120	5211	65
H(18)	1200	-1939	5237	53
H(21A)	-1269	2052	3526	78
H(21B)	-2375	2809	3317	78
H(21C)	-755	2986	3689	78
H(22A)	-519	4201	2711	78
H(22B)	-1973	3870	2288	78
H(22C)	-383	3859	2089	78
H(24A)	427	1960	1708	102
H(24B)	-872	2610	1474	102
H(24C)	-1097	1644	1320	102
H(25A)	-3458	1602	1706	102
H(25B)	-3312	2567	1872	102
H(25C)	-3492	1890	2349	102
H(26A)	-1367	612	2082	71
H(26B)	-1400	914	2723	71
H(26C)	128	945	2479	71
H(27A)	3620	4463	2962	46
H(27B)	2130	3980	2677	46
H(28A)	5068	3585	2476	94
H(28B)	3776	4006	2017	94
H(28C)	3610	3062	2210	94
H(29A)	5943	4240	3405	50
H(29B)	6778	3957	4027	50
H(30A)	4301	5096	3829	99
H(30B)	5997	5357	4067	99
H(30C)	5106	4803	4454	99
H(32A)	5851	3722	5134	90
H(32B)	7047	3066	5448	90
H(32C)	5310	2830	5315	90
H(1A1)	993	-5535	3840	151
H(1†2)	1950	-5673	4469	151
H(1†3)	1871	-4772	4179	151
H(2A1)	-476	-4549	4316	98
H(2†2)	-788	-5525	4384	98

H(4A1)	-1299	-5549	5318	98
H(4+2)	-1499	-4569	5192	98
H(5A1)	530	-5241	6133	151
H(5+2)	-1054	-4847	6187	151
H(5+3)	230	-4270	6016	151

7.4.4 Tricarbonyl{[η^6 -1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]naphthalen}chrom(0)
(7)

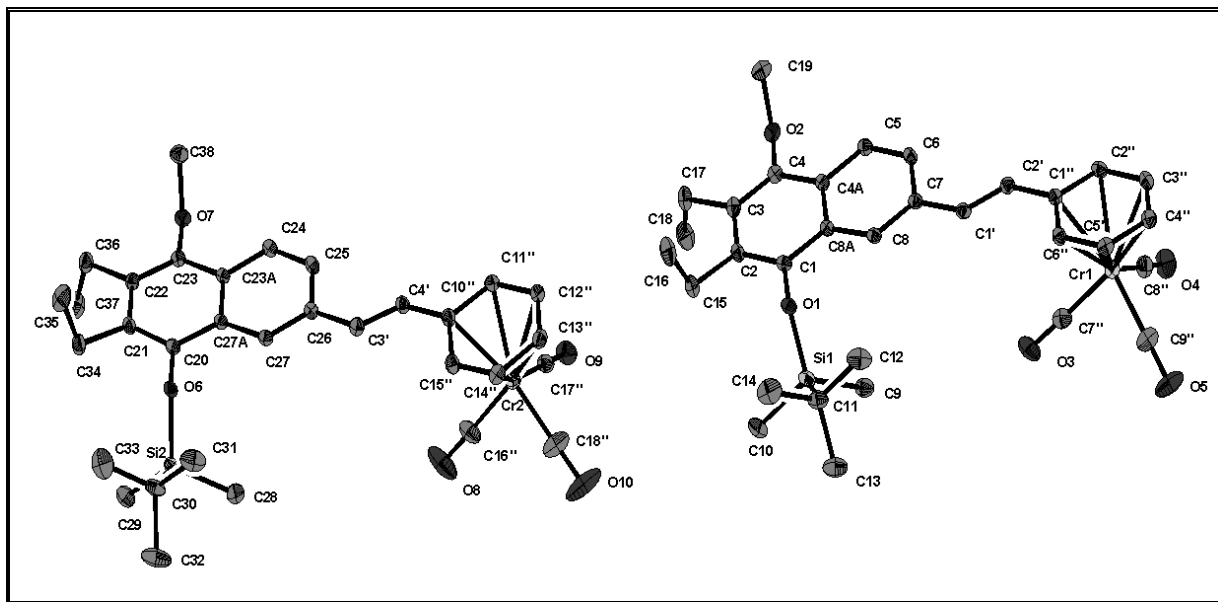


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-R3.

Identification code	GDOE038
Device Type	KappaCCD
Empirical formula	C32 H38 Cr O5 Si
Formula weight	582.71
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.5676(4) Å alpha = 88.1781(16) deg. b = 13.7999(4) Å beta = 75.4222(16) deg. c = 21.5818(7) Å gamma = 67.0976(17) deg.
Volume	3062.92(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.264 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.450 mm ⁻¹
F(000)	1232
Crystal size	0.44 x 0.40 x 0.36 mm
Theta range for data collection	1.61 to 27.50 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15 -17<=k<=17 -27<=l<=28
Reflections collected / unique	35335 / 14035 [R(int) = 0.0630]
Completeness to theta = 27.50	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.89783 and 0.84383
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14035 / 0 / 719
Goodness-of-fit on F ²	0.958
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1257
R indices (all data)	R1 = 0.0969, wR2 = 0.1407
Largest diff. peak and hole	0.759 and -0.648 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R3. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	8974(2)	3127(2)	-1963(1)	23(1)
C(2)	8619(3)	2396(2)	-2193(1)	26(1)
C(3)	7481(3)	2259(2)	-1830(1)	27(1)
C(4)	6794(2)	2834(2)	-1254(1)	25(1)
C(4A)	7181(2)	3548(2)	-998(1)	22(1)
C(5)	6504(2)	4122(2)	-392(1)	24(1)
C(6)	6898(2)	4809(2)	-158(1)	24(1)
C(7)	8026(2)	4966(2)	-510(1)	22(1)
C(8)	8695(2)	4408(2)	-1096(1)	23(1)
C(8A)	8299(2)	3706(2)	-1360(1)	21(1)
C(9)	9029(3)	5500(2)	-2507(1)	36(1)
C(10)	9975(3)	3871(2)	-3595(1)	45(1)
C(11)	11956(3)	4015(2)	-2915(1)	35(1)
C(12)	12134(3)	4262(3)	-2265(2)	48(1)
C(13)	12257(3)	4798(3)	-3389(2)	49(1)
C(14)	12915(3)	2887(3)	-3170(2)	56(1)
C(15)	9470(3)	1711(2)	-2801(1)	34(1)
C(16)	10521(3)	717(2)	-2650(2)	48(1)
C(17)	6951(3)	1557(2)	-2092(2)	37(1)
C(18)	5922(3)	2192(3)	-2428(2)	49(1)
C(19)	5781(3)	1995(2)	-438(1)	39(1)
C(1')	8479(3)	5685(2)	-261(1)	24(1)
C(2')	7863(3)	6348(2)	267(1)	25(1)
C(1'')	8332(3)	7078(2)	500(1)	26(1)
C(2'')	7556(3)	7771(2)	1044(1)	31(1)
C(3'')	7970(3)	8498(2)	1273(1)	35(1)
C(4'')	9157(3)	8536(2)	962(1)	32(1)
C(5'')	9950(3)	7850(2)	419(1)	29(1)
C(6'')	9544(2)	7137(2)	189(1)	25(1)
C(7'')	7813(3)	8412(2)	-535(2)	38(1)
C(8'')	6323(3)	9705(2)	488(1)	37(1)
C(9'')	8526(3)	9760(2)	-122(2)	41(1)
C(20)	13856(2)	-7351(2)	-6905(1)	22(1)
C(21)	13434(2)	-8116(2)	-7026(1)	24(1)
C(22)	12238(2)	-8109(2)	-6620(1)	24(1)
C(23)	11585(2)	-7386(2)	-6104(1)	22(1)
C(23A)	12067(2)	-6657(2)	-5944(1)	20(1)
C(24)	11463(2)	-5973(2)	-5380(1)	23(1)
C(25)	11946(2)	-5286(2)	-5230(1)	24(1)
C(26)	13094(2)	-5233(2)	-5635(1)	23(1)
C(27)	13699(2)	-5896(2)	-6186(1)	22(1)
C(27A)	13217(2)	-6618(2)	-6359(1)	21(1)
C(28)	14638(3)	-5282(2)	-7766(1)	42(1)

C(29)	14483(3)	-6970(2)	-8554(1)	37(1)
C(30)	17096(3)	-7335(2)	-8252(1)	34(1)
C(31)	17709(3)	-7142(3)	-7744(2)	51(1)
C(32)	17527(3)	-6821(3)	-8859(2)	63(1)
C(33)	17586(3)	-8529(3)	-8399(2)	58(1)
C(34)	14270(3)	-8999(2)	-7537(1)	36(1)
C(35)	15136(3)	-9934(2)	-7237(2)	55(1)
C(36)	11653(3)	-8850(2)	-6778(1)	32(1)
C(37)	10807(3)	-8387(3)	-7233(2)	48(1)
C(38)	10465(3)	-7964(2)	-5186(1)	34(1)
C(3')	13644(3)	-4518(2)	-5455(1)	25(1)
C(4')	13099(3)	-3820(2)	-4948(1)	25(1)
C(10")	13640(2)	-3124(2)	-4738(1)	25(1)
C(11")	13012(3)	-2555(2)	-4135(1)	27(1)
C(12")	13483(3)	-1868(2)	-3906(1)	31(1)
C(13")	14581(3)	-1748(2)	-4287(1)	31(1)
C(14")	15216(3)	-2305(2)	-4893(1)	30(1)
C(15")	14748(3)	-2975(2)	-5116(1)	28(1)
C(16")	12713(3)	-1506(3)	-5607(2)	46(1)
C(17")	11440(3)	-526(2)	-4488(1)	32(1)
C(18")	13433(3)	-228(3)	-5117(2)	53(1)
Cr(1)	8021(1)	8723(1)	250(1)	27(1)
Cr(2)	13147(1)	-1403(1)	-4854(1)	27(1)
O(1)	10091(2)	3259(1)	-2299(1)	25(1)
O(2)	5623(2)	2762(1)	-912(1)	28(1)
O(3)	7724(2)	8180(2)	-1028(1)	57(1)
O(4)	5267(2)	10323(2)	651(1)	55(1)
O(5)	8834(2)	10413(2)	-363(1)	64(1)
O(6)	15012(2)	-7348(1)	-7290(1)	23(1)
O(7)	10379(2)	-7320(1)	-5725(1)	25(1)
O(8)	12440(3)	-1596(2)	-6076(1)	83(1)
O(9)	10369(2)	24(2)	-4257(1)	46(1)
O(10)	13613(3)	517(2)	-5279(2)	92(1)
Si(1)	10236(1)	4154(1)	-2819(1)	27(1)
Si(2)	15270(1)	-6732(1)	-7957(1)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for PH-R3.

C(1)-C(2)	1.375(3)	C(15)-C(16)	1.529(4)	C(8'')-Cr(1)	1.850(3)
C(1)-O(1)	1.389(3)	C(15)-H(15A)	0.9900	C(9'')-O(5)	1.156(3)
C(1)-C(8A)	1.419(3)	C(15)-H(15B)	0.9900	C(9'')-Cr(1)	1.838(3)
C(2)-C(3)	1.432(3)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(20)-C(21)	1.379(3)
C(2)-C(15)	1.512(3)	C(16)-H(16B)	0.9800	C(20)-O(6)	1.387(3)
C(3)-C(4)	1.371(3)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(20)-C(27A)	1.418(3)
C(3)-C(17)	1.517(4)	C(17)-C(18)	1.515(4)	C(21)-C(22)	1.436(3)
C(4)-C(4A)	1.408(3)	C(17)-H(17A)	0.9900	C(21)-C(34)	1.506(3)
C(4)-O(2)	1.410(3)	C(17)-H(17B)	0.9900	C(22)-C(23)	1.366(3)
C(4A)-C(5)	1.420(3)	C(18)-H(18A)	0.9800	C(22)-C(36)	1.516(3)
C(4A)-C(8A)	1.425(3)	C(18)-H(18B)	0.9800	C(23)-O(7)	1.398(3)
C(5)-C(6)	1.358(3)	C(18)-H(18C)	0.9800	C(23)-C(23A)	1.413(3)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(19)-O(2)	1.442(3)	C(23A)-C(24)	1.413(3)
C(6)-C(7)	1.428(3)	C(19)-H(19C)	0.9800	C(23A)-C(27A)	1.424(3)
C(6)-H(6A)	0.9500	C(19)-H(19B)	0.9800	C(24)-C(25)	1.356(3)
C(7)-C(8)	1.376(3)	C(19)-H(19A)	0.9800	C(24)-H(24A)	0.9500
C(7)-C(1')	1.460(3)	C(1')-C(2')	1.339(3)	C(25)-C(26)	1.422(3)
C(8)-C(8A)	1.409(3)	C(1')-H(1')	0.9500	C(25)-H(25A)	0.9500
C(8)-H(8A)	0.9500	C(2')-C(1'')	1.467(3)	C(26)-C(27)	1.376(3)
C(9)-Si(1)	1.855(3)	C(2')-H(2')	0.9500	C(26)-C(3')	1.471(3)
C(9)-H(9A)	0.9800	C(1'')-C(2'')	1.404(3)	C(27)-C(27A)	1.416(3)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(1'')-C(6'')	1.427(3)	C(27)-H(27A)	0.9500
C(9)-H(9C)	0.9800	C(1'')-Cr(1)	2.227(2)	C(28)-Si(2)	1.863(3)
C(10)-Si(1)	1.855(3)	C(2'')-C(3'')	1.416(4)	C(28)-H(28A)	0.9800
C(10)-H(10C)	0.9800	C(2'')-Cr(1)	2.211(3)	C(28)-H(28B)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800	C(2'')-H(2A)	0.9500	C(28)-H(28C)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800	C(3'')-C(4'')	1.389(4)	C(29)-Si(2)	1.856(3)
C(11)-C(12)	1.535(4)	C(3'')-Cr(1)	2.209(3)	C(29)-H(29C)	0.9800
C(11)-C(14)	1.536(4)	C(3'')-H(3A)	0.9500	C(29)-H(29B)	0.9800
C(11)-C(13)	1.543(4)	C(4'')-C(5'')	1.401(4)	C(29)-H(29A)	0.9800
C(11)-Si(1)	1.880(3)	C(4'')-Cr(1)	2.210(3)	C(30)-C(31)	1.528(4)
C(12)-H(12A)	0.9800	C(4'')-H(4A)	0.9500	C(30)-C(33)	1.533(4)
C(12)-H(12B)	0.9800	C(5'')-C(6'')	1.394(3)	C(30)-C(32)	1.535(4)
C(12)-H(12C)	0.9800	C(5'')-Cr(1)	2.203(3)	C(30)-Si(2)	1.883(3)
C(13)-H(13A)	0.9800	C(5'')-H(5A)	0.9500	C(31)-H(31A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800	C(6'')-Cr(1)	2.194(3)	C(31)-H(31B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800	C(6'')-H(6A)	0.9500	C(31)-H(31C)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800	C(7'')-O(3)	1.161(3)	C(32)-H(32A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800	C(7'')-Cr(1)	1.856(3)	C(32)-H(32B)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800	C(8'')-O(4)	1.156(3)	C(32)-H(32C)	0.9800

C(33)-H(33C)	0.9800	C(16")-O(8)	1.158(4)
C(33)-H(33B)	0.9800	C(16")-Cr(2)	1.843(3)
C(33)-H(33A)	0.9800	C(17")-O(9)	1.158(3)
C(34)-C(35)	1.534(5)	C(17")-Cr(2)	1.845(3)
C(34)-H(34A)	0.9900	C(18")-O(10)	1.153(3)
C(34)-H(34B)	0.9900	C(18")-Cr(2)	1.823(3)
C(35)-H(35C)	0.9800	O(1)-Si(1)	1.6711(17)
C(35)-H(35B)	0.9800	O(6)-Si(2)	1.6698(17)
C(35)-H(35A)	0.9800		
C(36)-C(37)	1.512(4)		
C(36)-H(36A)	0.9900		
C(36)-H(36B)	0.9900		
C(37)-H(37A)	0.9800		
C(37)-H(37B)	0.9800		
C(37)-H(37C)	0.9800		
C(38)-O(7)	1.441(3)		
C(38)-H(38A)	0.9800		
C(38)-H(38B)	0.9800		
C(38)-H(38C)	0.9800		
C(3')-C(4')	1.331(3)		
C(3')-H(3')	0.9500		
C(4')-C(10")	1.469(3)		
C(4')-H(4')	0.9500		
C(10")-C(11")	1.408(3)		
C(10")-C(15")	1.421(3)		
C(10")-Cr(2)	2.238(2)		
C(11")-C(12")	1.416(3)		
C(11")-Cr(2)	2.208(2)		
C(11")-H(11A)	0.9500		
C(12")-C(13")	1.395(4)		
C(12")-Cr(2)	2.207(3)		
C(12")-H(12A)	0.9500		
C(13")-C(14")	1.407(4)		
C(13")-Cr(2)	2.201(3)		
C(13")-H(13A)	0.9500		
C(14")-C(15")	1.389(3)		
C(14")-Cr(2)	2.207(3)		
C(14")-H(14A)	0.9500		
C(15")-Cr(2)	2.210(3)		
C(15")-H(15A)	0.9500		

C(2)-C(1)-O(1)	120.1(2)	H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
C(2)-C(1)-C(8A)	122.4(2)	H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
O(1)-C(1)-C(8A)	117.4(2)	C(12)-C(11)-C(14)	109.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.9(2)	C(12)-C(11)-C(13)	108.6(2)
C(1)-C(2)-C(15)	119.9(2)	C(14)-C(11)-C(13)	109.1(2)
C(3)-C(2)-C(15)	121.1(2)	C(12)-C(11)-Si(1)	109.92(19)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(2)	C(14)-C(11)-Si(1)	110.5(2)
C(4)-C(3)-C(17)	118.9(2)	C(13)-C(11)-Si(1)	109.7(2)
C(2)-C(3)-C(17)	121.5(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(3)-C(4)-C(4A)	122.3(2)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(3)-C(4)-O(2)	120.1(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(4A)-C(4)-O(2)	117.5(2)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(4)-C(4A)-C(5)	122.9(2)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(4)-C(4A)-C(8A)	118.8(2)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5)-C(4A)-C(8A)	118.3(2)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(6)-C(5)-C(4A)	121.6(2)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5A)	119.2	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(4A)-C(5)-H(5A)	119.2	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	120.8(2)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	119.6	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	119.6	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	118.1(2)	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
C(8)-C(7)-C(1')	120.2(2)	H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5
C(6)-C(7)-C(1')	121.6(2)	C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(8)-C(8A)	122.6(2)	H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	118.7	H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5
C(8A)-C(8)-H(8A)	118.7	C(2)-C(15)-C(16)	110.8(2)
C(8)-C(8A)-C(1)	123.3(2)	C(2)-C(15)-H(15A)	109.5
C(8)-C(8A)-C(4A)	118.6(2)	C(16)-C(15)-H(15A)	109.5
C(1)-C(8A)-C(4A)	118.1(2)	C(2)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5	C(16)-C(15)-H(15B)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.1
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5	H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5	C(18)-C(17)-C(3)	110.9(2)
Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5	C(18)-C(17)-H(17A)	109.5

C(3)-C(17)-H(17A)	109.5	C(3")-C(4")-C(5")	119.8(2)
C(18)-C(17)-H(17B)	109.5	C(3")-C(4")-Cr(1)	71.61(17)
C(3)-C(17)-H(17B)	109.5	C(5")-C(4")-Cr(1)	71.20(16)
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.0	C(3")-C(4")-H(4A)	120.1
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(5")-C(4")-H(4A)	120.1
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	Cr(1)-C(4")-H(4A)	129.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(6")-C(5")-C(4")	120.1(2)
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	C(6")-C(5")-Cr(1)	71.16(16)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(4")-C(5")-Cr(1)	71.78(16)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(6")-C(5")-H(5A)	119.9
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5	C(4")-C(5")-H(5A)	119.9
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5	Cr(1)-C(5")-H(5A)	129.6
H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5	C(5")-C(6")-C(1")	121.3(2)
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5	C(5")-C(6")-Cr(1)	71.86(15)
H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5	C(1")-C(6")-Cr(1)	72.42(15)
H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5	C(5")-C(6")-H(6A)	119.3
C(2')-C(1')-C(7)	126.6(2)	C(1")-C(6")-H(6A)	119.3
C(2')-C(1')-H(1')	116.7	Cr(1)-C(6")-H(6A)	128.8
C(7)-C(1')-H(1')	116.7	O(3)-C(7")-Cr(1)	177.3(3)
C(1')-C(2')-C(1")	125.4(2)	O(4)-C(8")-Cr(1)	178.4(3)
C(1')-C(2')-H(2')	117.3	O(5)-C(9")-Cr(1)	179.0(3)
C(1")-C(2')-H(2')	117.3	C(21)-C(20)-O(6)	119.7(2)
C(2")-C(1")-C(6")	117.5(2)	C(21)-C(20)-C(27A)	122.4(2)
C(2")-C(1")-C(2')	119.6(2)	O(6)-C(20)-C(27A)	117.7(2)
C(6")-C(1")-C(2')	122.9(2)	C(20)-C(21)-C(22)	118.9(2)
C(2")-C(1")-Cr(1)	70.93(14)	C(20)-C(21)-C(34)	120.6(2)
C(6")-C(1")-Cr(1)	69.93(13)	C(22)-C(21)-C(34)	120.3(2)
C(2')-C(1")-Cr(1)	129.06(19)	C(23)-C(22)-C(21)	119.4(2)
C(1")-C(2")-C(3")	121.0(2)	C(23)-C(22)-C(36)	119.6(2)
C(1")-C(2")-Cr(1)	72.17(14)	C(21)-C(22)-C(36)	120.9(2)
C(3")-C(2")-Cr(1)	71.23(15)	C(22)-C(23)-O(7)	120.5(2)
C(1")-C(2")-H(2A)	119.5	C(22)-C(23)-C(23A)	122.1(2)
C(3")-C(2")-H(2A)	119.5	O(7)-C(23)-C(23A)	117.4(2)
Cr(1)-C(2")-H(2A)	129.6	C(24)-C(23A)-C(23)	122.5(2)
C(4")-C(3")-C(2")	120.3(2)	C(24)-C(23A)-C(27A)	118.4(2)
C(4")-C(3")-Cr(1)	71.75(16)	C(23)-C(23A)-C(27A)	119.1(2)
C(2")-C(3")-Cr(1)	71.39(16)	C(25)-C(24)-C(23A)	121.7(2)
C(4")-C(3")-H(3A)	119.8	C(25)-C(24)-H(24A)	119.1
C(2")-C(3")-H(3A)	119.8	C(23A)-C(24)-H(24A)	119.1
Cr(1)-C(3")-H(3A)	129.5	C(24)-C(25)-C(26)	121.0(2)

C(24)-C(25)-H(25A)	119.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(26)-C(25)-H(25A)	119.5	C(30)-C(33)-H(33C)	109.5
C(27)-C(26)-C(25)	118.1(2)	C(30)-C(33)-H(33B)	109.5
C(27)-C(26)-C(3')	121.1(2)	H(33C)-C(33)-H(33B)	109.5
C(25)-C(26)-C(3')	120.7(2)	C(30)-C(33)-H(33A)	109.5
C(26)-C(27)-C(27A)	122.3(2)	H(33C)-C(33)-H(33A)	109.5
C(26)-C(27)-H(27A)	118.8	H(33B)-C(33)-H(33A)	109.5
C(27A)-C(27)-H(27A)	118.8	C(21)-C(34)-C(35)	109.4(2)
C(27)-C(27A)-C(20)	123.7(2)	C(21)-C(34)-H(34A)	109.8
C(27)-C(27A)-C(23A)	118.4(2)	C(35)-C(34)-H(34A)	109.8
C(20)-C(27A)-C(23A)	117.8(2)	C(21)-C(34)-H(34B)	109.8
Si(2)-C(28)-H(28A)	109.5	C(35)-C(34)-H(34B)	109.8
Si(2)-C(28)-H(28B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.2
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
Si(2)-C(28)-H(28C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(35C)-C(35)-H(35B)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	109.5
Si(2)-C(29)-H(29C)	109.5	H(35C)-C(35)-H(35A)	109.5
Si(2)-C(29)-H(29B)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35A)	109.5
H(29C)-C(29)-H(29B)	109.5	C(37)-C(36)-C(22)	111.6(2)
Si(2)-C(29)-H(29A)	109.5	C(37)-C(36)-H(36A)	109.3
H(29C)-C(29)-H(29A)	109.5	C(22)-C(36)-H(36A)	109.3
H(29B)-C(29)-H(29A)	109.5	C(37)-C(36)-H(36B)	109.3
C(31)-C(30)-C(33)	108.4(3)	C(22)-C(36)-H(36B)	109.3
C(31)-C(30)-C(32)	108.1(2)	H(36A)-C(36)-H(36B)	108.0
C(33)-C(30)-C(32)	109.8(3)	C(36)-C(37)-H(37A)	109.5
C(31)-C(30)-Si(2)	110.4(2)	C(36)-C(37)-H(37B)	109.5
C(33)-C(30)-Si(2)	110.6(2)	H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5
C(32)-C(30)-Si(2)	109.4(2)	C(36)-C(37)-H(37C)	109.5
C(30)-C(31)-H(31A)	109.5	H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5	H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5	O(7)-C(38)-H(38A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5	O(7)-C(38)-H(38B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5	O(7)-C(38)-H(38C)	109.5
C(30)-C(32)-H(32A)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5
C(30)-C(32)-H(32B)	109.5	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(4')-C(3')-C(26)	125.3(2)
C(30)-C(32)-H(32C)	109.5	C(4')-C(3')-H(3')	117.4
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	C(26)-C(3')-H(3')	117.4

C(3')-C(4')-C(10")	126.9(2)	O(9)-C(17")-Cr(2)	179.8(3)
C(3')-C(4')-H(4')	116.6	O(10)-C(18")-Cr(2)	179.6(4)
C(10")-C(4')-H(4')	116.6	C(9")-Cr(1)-C(8")	89.05(13)
C(11")-C(10")-C(15")	118.1(2)	C(9")-Cr(1)-C(7")	88.16(13)
C(11")-C(10")-C(4')	118.3(2)	C(8")-Cr(1)-C(7")	90.89(13)
C(15")-C(10")-C(4')	123.6(2)	C(9")-Cr(1)-C(6")	117.12(11)
C(11")-C(10")-Cr(2)	70.38(13)	C(8")-Cr(1)-C(6")	153.83(11)
C(15")-C(10")-Cr(2)	70.30(14)	C(7")-Cr(1)-C(6")	89.65(11)
C(4')-C(10")-Cr(2)	129.68(19)	C(9")-Cr(1)-C(5")	91.31(11)
C(10")-C(11")-C(12")	121.1(2)	C(8")-Cr(1)-C(5")	152.80(12)
C(10")-C(11")-Cr(2)	72.70(14)	C(7")-Cr(1)-C(5")	116.31(12)
C(12")-C(11")-Cr(2)	71.26(14)	C(6")-Cr(1)-C(5")	36.98(9)
C(10")-C(11")-H(11A)	119.5	C(9")-Cr(1)-C(3")	118.06(12)
C(12")-C(11")-H(11A)	119.5	C(8")-Cr(1)-C(3")	89.63(12)
Cr(2)-C(11")-H(11A)	129.0	C(7")-Cr(1)-C(3")	153.77(11)
C(13")-C(12")-C(11")	119.4(2)	C(6")-Cr(1)-C(3")	78.70(10)
C(13")-C(12")-Cr(2)	71.33(16)	C(5")-Cr(1)-C(3")	66.34(11)
C(11")-C(12")-Cr(2)	71.32(15)	C(9")-Cr(1)-C(4")	91.75(12)
C(13")-C(12")-H(12A)	120.3	C(8")-Cr(1)-C(4")	115.78(12)
C(11")-C(12")-H(12A)	120.3	C(7")-Cr(1)-C(4")	153.33(12)
Cr(2)-C(12")-H(12A)	129.4	C(6")-Cr(1)-C(4")	66.75(10)
C(12")-C(13")-C(14")	120.3(2)	C(5")-Cr(1)-C(4")	37.03(10)
C(12")-C(13")-Cr(2)	71.77(16)	C(3")-Cr(1)-C(4")	36.64(10)
C(14")-C(13")-Cr(2)	71.60(16)	C(9")-Cr(1)-C(2")	155.43(13)
C(12")-C(13")-H(13A)	119.9	C(8")-Cr(1)-C(2")	89.86(12)
C(14")-C(13")-H(13A)	119.9	C(7")-Cr(1)-C(2")	116.40(11)
Cr(2)-C(13")-H(13A)	129.1	C(6")-Cr(1)-C(2")	66.65(10)
C(15")-C(14")-C(13")	120.1(2)	C(5")-Cr(1)-C(2")	78.75(10)
C(15")-C(14")-Cr(2)	71.77(16)	C(3")-Cr(1)-C(2")	37.38(9)
C(13")-C(14")-Cr(2)	71.17(16)	C(4")-Cr(1)-C(2")	66.79(10)
C(15")-C(14")-H(14A)	119.9	C(9")-Cr(1)-C(1")	154.67(12)
C(13")-C(14")-H(14A)	119.9	C(8")-Cr(1)-C(1")	116.19(11)
Cr(2)-C(14")-H(14A)	129.5	C(7")-Cr(1)-C(1")	89.22(11)
C(14")-C(15")-C(10")	121.0(2)	C(6")-Cr(1)-C(1")	37.65(9)
C(14")-C(15")-Cr(2)	71.57(15)	C(5")-Cr(1)-C(1")	67.46(9)
C(10")-C(15")-Cr(2)	72.45(14)	C(3")-Cr(1)-C(1")	67.20(9)
C(14")-C(15")-H(15A)	119.5	C(4")-Cr(1)-C(1")	79.60(10)
C(10")-C(15")-H(15A)	119.5	C(2")-Cr(1)-C(1")	36.90(9)
Cr(2)-C(15")-H(15A)	128.9	C(18")-Cr(2)-C(16")	89.22(16)
O(8)-C(16")-Cr(2)	178.2(3)	C(18")-Cr(2)-C(17")	87.69(13)

C(16")-Cr(2)-C(17")	89.14(13)	C(10)-Si(1)-C(9)	106.99(15)
C(18")-Cr(2)-C(13")	89.95(13)	O(1)-Si(1)-C(11)	102.87(11)
C(16")-Cr(2)-C(13")	151.57(12)	C(10)-Si(1)-C(11)	111.35(14)
C(17")-Cr(2)-C(13")	119.23(12)	C(9)-Si(1)-C(11)	112.55(13)
C(18")-Cr(2)-C(12")	114.68(14)	O(6)-Si(2)-C(29)	112.31(11)
C(16")-Cr(2)-C(12")	156.11(12)	O(6)-Si(2)-C(28)	110.59(11)
C(17")-Cr(2)-C(12")	91.83(12)	C(29)-Si(2)-C(28)	108.24(14)
C(13")-Cr(2)-C(12")	36.90(10)	O(6)-Si(2)-C(30)	101.90(11)
C(18")-Cr(2)-C(14")	92.30(12)	C(29)-Si(2)-C(30)	111.89(13)
C(16")-Cr(2)-C(14")	114.43(13)	C(28)-Si(2)-C(30)	111.89(14)
C(17")-Cr(2)-C(14")	156.44(12)		
C(13")-Cr(2)-C(14")	37.23(10)		
C(12")-Cr(2)-C(14")	66.82(11)		
C(18")-Cr(2)-C(11")	151.96(14)		
C(16")-Cr(2)-C(11")	118.73(12)		
C(17")-Cr(2)-C(11")	90.33(11)		
C(13")-Cr(2)-C(11")	66.80(10)		
C(12")-Cr(2)-C(11")	37.41(9)		
C(14")-Cr(2)-C(11")	78.72(10)		
C(18")-Cr(2)-C(15")	119.71(12)		
C(16")-Cr(2)-C(15")	89.32(12)		
C(17")-Cr(2)-C(15")	152.53(10)		
C(13")-Cr(2)-C(15")	66.64(10)		
C(12")-Cr(2)-C(15")	78.95(10)		
C(14")-Cr(2)-C(15")	36.66(9)		
C(11")-Cr(2)-C(15")	66.61(10)		
C(18")-Cr(2)-C(10")	156.95(12)		
C(16")-Cr(2)-C(10")	90.91(12)		
C(17")-Cr(2)-C(10")	115.36(10)		
C(13")-Cr(2)-C(10")	79.13(9)		
C(12")-Cr(2)-C(10")	67.17(9)		
C(14")-Cr(2)-C(10")	66.77(9)		
C(11")-Cr(2)-C(10")	36.93(9)		
C(15")-Cr(2)-C(10")	37.25(9)		
C(1)-O(1)-Si(1)	128.84(16)		
C(4)-O(2)-C(19)	113.8(2)		
C(20)-O(6)-Si(2)	129.52(16)		
C(23)-O(7)-C(38)	113.73(19)		
O(1)-Si(1)-C(10)	111.57(12)		
O(1)-Si(1)-C(9)	111.59(11)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R3. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18(1)	26(1)	21(1)	4(1)	-3(1)	-4(1)
C(2)	25(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	-7(1)	-4(1)
C(3)	24(1)	24(1)	31(2)	-2(1)	-11(1)	-5(1)
C(4)	20(1)	25(1)	29(1)	3(1)	-8(1)	-7(1)
C(4A)	18(1)	23(1)	21(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)
C(5)	19(1)	26(1)	24(1)	2(1)	-3(1)	-8(1)
C(6)	21(1)	26(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	-6(1)
C(7)	21(1)	23(1)	21(1)	4(1)	-7(1)	-7(1)
C(8)	21(1)	25(1)	21(1)	2(1)	-4(1)	-8(1)
C(8A)	19(1)	22(1)	20(1)	2(1)	-7(1)	-5(1)
C(9)	33(2)	35(2)	34(2)	7(1)	-6(1)	-7(1)
C(10)	58(2)	53(2)	26(2)	5(1)	-14(2)	-21(2)
C(11)	25(2)	40(2)	36(2)	11(1)	-4(1)	-11(1)
C(12)	38(2)	72(2)	45(2)	21(2)	-20(2)	-30(2)
C(13)	38(2)	64(2)	46(2)	22(2)	-8(2)	-24(2)
C(14)	27(2)	53(2)	70(2)	9(2)	1(2)	-5(2)
C(15)	35(2)	36(2)	30(2)	-8(1)	-6(1)	-14(1)
C(16)	41(2)	43(2)	47(2)	-18(2)	-10(2)	-2(2)
C(17)	36(2)	36(2)	41(2)	-12(1)	-8(2)	-15(2)
C(18)	44(2)	63(2)	48(2)	-9(2)	-19(2)	-24(2)
C(19)	40(2)	38(2)	46(2)	13(1)	-13(2)	-21(2)
C(1')	23(1)	29(1)	22(1)	4(1)	-4(1)	-13(1)
C(2')	24(1)	25(1)	26(1)	3(1)	-5(1)	-10(1)
C(1'')	29(2)	23(1)	22(1)	1(1)	-5(1)	-9(1)
C(2'')	33(2)	35(2)	23(1)	1(1)	0(1)	-17(1)
C(3'')	45(2)	36(2)	23(1)	-4(1)	-2(1)	-19(2)
C(4'')	40(2)	34(2)	28(2)	2(1)	-10(1)	-19(1)
C(5'')	25(2)	30(1)	33(2)	7(1)	-11(1)	-11(1)
C(6'')	23(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
C(7'')	32(2)	38(2)	41(2)	9(1)	-9(2)	-11(1)
C(8'')	34(2)	36(2)	40(2)	-1(1)	-7(2)	-15(2)
C(9'')	27(2)	39(2)	61(2)	15(2)	-20(2)	-14(2)
C(20)	18(1)	27(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	-8(1)
C(21)	25(1)	24(1)	21(1)	-4(1)	-1(1)	-8(1)
C(22)	24(1)	24(1)	26(1)	1(1)	-7(1)	-11(1)
C(23)	15(1)	24(1)	24(1)	3(1)	-2(1)	-7(1)
C(23A)	16(1)	21(1)	18(1)	2(1)	-3(1)	-4(1)
C(24)	15(1)	28(1)	22(1)	0(1)	-3(1)	-6(1)
C(25)	16(1)	27(1)	22(1)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
C(26)	19(1)	25(1)	23(1)	1(1)	-6(1)	-7(1)
C(27)	16(1)	25(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	-7(1)
C(27A)	18(1)	21(1)	19(1)	1(1)	-3(1)	-5(1)
C(28)	54(2)	36(2)	37(2)	7(1)	-14(2)	-17(2)

C(29)	32(2)	47(2)	30(2)	0(1)	-10(1)	-13(2)
C(30)	23(2)	52(2)	23(1)	8(1)	-2(1)	-14(1)
C(31)	37(2)	79(2)	46(2)	19(2)	-14(2)	-31(2)
C(32)	38(2)	104(3)	39(2)	27(2)	3(2)	-29(2)
C(33)	28(2)	56(2)	67(2)	-12(2)	0(2)	1(2)
C(34)	38(2)	34(2)	33(2)	-12(1)	7(1)	-20(1)
C(35)	40(2)	31(2)	70(2)	-10(2)	16(2)	-6(2)
C(36)	31(2)	31(1)	35(2)	-6(1)	-1(1)	-17(1)
C(37)	51(2)	52(2)	58(2)	-1(2)	-26(2)	-29(2)
C(38)	29(2)	41(2)	31(2)	5(1)	-1(1)	-18(1)
C(3')	20(1)	26(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	-9(1)
C(4')	22(1)	27(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	-10(1)
C(10")	23(1)	24(1)	25(1)	-3(1)	-3(1)	-8(1)
C(11")	32(2)	24(1)	24(1)	3(1)	-5(1)	-11(1)
C(12")	44(2)	28(1)	24(1)	2(1)	-11(1)	-16(1)
C(13")	36(2)	26(1)	35(2)	4(1)	-16(1)	-15(1)
C(14")	23(2)	28(1)	39(2)	3(1)	-8(1)	-9(1)
C(15")	24(2)	29(1)	28(1)	-4(1)	-4(1)	-8(1)
C(16")	37(2)	59(2)	28(2)	1(2)	-11(2)	-3(2)
C(17")	35(2)	37(2)	27(2)	3(1)	-5(1)	-19(2)
C(18")	28(2)	47(2)	90(3)	30(2)	-23(2)	-18(2)
Cr(1)	24(1)	26(1)	29(1)	2(1)	-6(1)	-10(1)
Cr(2)	24(1)	29(1)	27(1)	5(1)	-6(1)	-11(1)
O(1)	20(1)	28(1)	22(1)	1(1)	-3(1)	-6(1)
O(2)	23(1)	29(1)	35(1)	3(1)	-7(1)	-12(1)
O(3)	67(2)	75(2)	32(1)	3(1)	-23(1)	-24(1)
O(4)	34(1)	48(1)	65(2)	-8(1)	-8(1)	1(1)
O(5)	46(2)	57(1)	106(2)	44(2)	-34(2)	-32(1)
O(6)	19(1)	28(1)	19(1)	-3(1)	3(1)	-10(1)
O(7)	17(1)	32(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-12(1)
O(8)	58(2)	121(2)	38(2)	-13(2)	-20(1)	5(2)
O(9)	34(1)	47(1)	44(1)	-1(1)	0(1)	-7(1)
O(10)	54(2)	66(2)	179(3)	73(2)	-53(2)	-38(2)
Si(1)	23(1)	33(1)	22(1)	3(1)	-4(1)	-7(1)
Si(2)	23(1)	31(1)	21(1)	0(1)	-3(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for PH-R3.

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	5758	4023	-145	29
H(6A)	6416	5189	246	28
H(8A)	9453	4501	-1331	27
H(9A)	8170	5481	-2335	55
H(9B)	8997	5974	-2856	55
H(9C)	9282	5757	-2166	55
H(10C)	10644	3189	-3794	68
H(10B)	10026	4427	-3881	68
H(10A)	9115	3847	-3520	68
H(12A)	11551	4991	-2107	72
H(12B)	13036	4173	-2317	72
H(12C)	11927	3779	-1956	72
H(13A)	13152	4727	-3435	74
H(13B)	11655	5520	-3225	74
H(13C)	12156	4644	-3808	74
H(14C)	12802	2721	-3584	84
H(14B)	12747	2388	-2863	84
H(14A)	13806	2832	-3227	84
H(15A)	9884	2115	-3097	41
H(15B)	8928	1509	-3017	41
H(16C)	11014	258	-3045	72
H(16B)	10113	341	-2335	72
H(16A)	11109	914	-2475	72
H(17A)	7670	998	-2398	45
H(17B)	6572	1213	-1735	45
H(18A)	6294	2540	-2778	73
H(18B)	5193	2726	-2120	73
H(18C)	5611	1721	-2603	73
H(19C)	4924	2044	-185	59
H(19B)	6247	2132	-153	59
H(19A)	6278	1285	-653	59
H(1')	9293	5682	-497	29
H(2')	7056	6346	511	30
H(2A)	6743	7752	1261	37
H(3A)	7432	8962	1642	42
H(4A)	9431	9025	1118	39
H(5A)	10765	7872	208	34
H(6A)	10086	6681	-182	30
H(24A)	10698	-5994	-5098	27
H(25A)	11512	-4834	-4847	29
H(27A)	14468	-5868	-6461	26
H(28A)	13727	-5026	-7517	63
H(28B)	14700	-4925	-8165	63
H(28C)	15153	-5131	-7514	63

H(29C)	14989	-7681	-8764	55
H(29B)	14444	-6450	-8877	55
H(29A)	13600	-6903	-8336	55
H(31A)	17390	-6382	-7637	76
H(31B)	18657	-7432	-7911	76
H(31C)	17474	-7489	-7357	76
H(32A)	18478	-7125	-9008	94
H(32B)	17218	-6060	-8761	94
H(32C)	17161	-6950	-9196	94
H(33C)	17185	-8667	-8717	87
H(33B)	17353	-8858	-8004	87
H(33A)	18533	-8824	-8570	87
H(34A)	14818	-8754	-7880	43
H(34B)	13714	-9222	-7730	43
H(35C)	15606	-10537	-7556	83
H(35B)	14595	-10125	-6868	83
H(35A)	15760	-9736	-7095	83
H(36A)	12359	-9528	-6976	38
H(36B)	11125	-8995	-6377	38
H(37A)	11332	-8262	-7636	72
H(37B)	10102	-7719	-7037	72
H(37C)	10437	-8881	-7322	72
H(38A)	10995	-7815	-4943	51
H(38B)	10868	-8710	-5341	51
H(38C)	9592	-7804	-4907	51
H(3')	14452	-4557	-5723	31
H(4')	12272	-3766	-4694	30
H(11A)	12260	-2633	-3878	32
H(12A)	13055	-1493	-3497	37
H(13A)	14902	-1289	-4137	37
H(14A)	15966	-2223	-5149	36
H(15A)	15177	-3340	-5528	33

Table 6. Torsion angles [deg] for PH-R3.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.5(2)	C(1')-C(2')-C(1'')-C(2'')	176.8(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	3.9(4)	C(1')-C(2')-C(1'')-C(6'')	-1.9(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	2.0(4)	C(1')-C(2')-C(1'')-Cr(1)	88.1(3)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(15)	-172.6(2)	C(6'')-C(1'')-C(2'')-C(3'')	-0.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.0(4)	C(2')-C(1'')-C(2'')-C(3'')	-178.8(3)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	174.6(2)	Cr(1)-C(1'')-C(2'')-C(3'')	-54.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	173.0(3)	C(6'')-C(1'')-C(2'')-Cr(1)	53.9(2)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	-10.5(4)	C(2')-C(1'')-C(2'')-Cr(1)	-124.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.1(4)	C(1'')-C(2'')-C(3'')-C(4'')	-0.1(4)
C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	-176.2(3)	Cr(1)-C(2'')-C(3'')-C(4'')	-54.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	175.6(2)	C(1'')-C(2'')-C(3'')-Cr(1)	54.5(2)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	0.5(4)	C(2'')-C(3'')-C(4'')-C(5'')	0.0(4)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-177.8(2)	Cr(1)-C(3'')-C(4'')-C(5'')	-54.4(2)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	5.4(4)	C(2'')-C(3'')-C(4'')-Cr(1)	54.4(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	2.2(4)	C(3'')-C(4'')-C(5'')-C(6'')	0.4(4)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-174.6(2)	Cr(1)-C(4'')-C(5'')-C(6'')	-54.2(2)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-179.8(3)	C(3'')-C(4'')-C(5'')-Cr(1)	54.6(2)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	0.2(4)	C(4'')-C(5'')-C(6'')-C(1'')	-0.6(4)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.0(4)	Cr(1)-C(5'')-C(6'')-C(1'')	-55.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.5(4)	C(4'')-C(5'')-C(6'')-Cr(1)	54.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(1')	-178.8(2)	C(2'')-C(1'')-C(6'')-C(5'')	0.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.8(4)	C(2')-C(1'')-C(6'')-C(5'')	179.1(2)
C(1')-C(7)-C(8)-C(8A)	-179.9(2)	Cr(1)-C(1'')-C(6'')-C(5'')	54.9(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	179.8(2)	C(2'')-C(1'')-C(6'')-Cr(1)	-54.4(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-1.6(4)	C(2')-C(1'')-C(6'')-Cr(1)	124.2(3)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	175.8(3)	O(6)-C(20)-C(21)-C(22)	179.7(2)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	1.1(4)	C(27A)-C(20)-C(21)-C(22)	6.0(4)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-2.8(4)	O(6)-C(20)-C(21)-C(34)	5.2(4)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-177.6(2)	C(27A)-C(20)-C(21)-C(34)	-168.5(3)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-179.0(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-3.6(4)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	1.1(4)	C(34)-C(21)-C(22)-C(23)	170.9(3)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-0.3(4)	C(20)-C(21)-C(22)-C(36)	172.8(3)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	179.8(2)	C(34)-C(21)-C(22)-C(36)	-12.6(4)
C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	87.3(3)	C(21)-C(22)-C(23)-O(7)	176.0(2)
C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	-89.2(3)	C(36)-C(22)-C(23)-O(7)	-0.4(4)
C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	81.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(23A)	-1.8(4)
C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	-93.4(3)	C(36)-C(22)-C(23)-C(23A)	-178.3(2)
C(8)-C(7)-C(1')-C(2')	173.1(3)	C(22)-C(23)-C(23A)-C(24)	-174.0(2)
C(6)-C(7)-C(1')-C(2')	-7.6(4)	O(7)-C(23)-C(23A)-C(24)	8.1(4)
C(7)-C(1')-C(2')-C(1'')	-178.7(3)	C(22)-C(23)-C(23A)-C(27A)	4.9(4)

O(7)-C(23)-C(23A)-C(27A)	-173.0(2)	Cr(2)-C(13")-C(14")-C(15")	-54.6(2)
C(23)-C(23A)-C(24)-C(25)	179.2(2)	C(12")-C(13")-C(14")-Cr(2)	54.8(2)
C(27A)-C(23A)-C(24)-C(25)	0.4(4)	C(13")-C(14")-C(15")-C(10")	-0.9(4)
C(23A)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.4(4)	Cr(2)-C(14")-C(15")-C(10")	-55.1(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.2(4)	C(13")-C(14")-C(15")-Cr(2)	54.3(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(3')	-177.4(2)	C(11")-C(10")-C(15")-C(14")	1.3(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(27A)	0.1(4)	C(4')-C(10")-C(15")-C(14")	179.9(3)
C(3')-C(26)-C(27)-C(27A)	177.7(2)	Cr(2)-C(10")-C(15")-C(14")	54.7(2)
C(26)-C(27)-C(27A)-C(20)	-176.4(2)	C(11")-C(10")-C(15")-Cr(2)	-53.5(2)
C(26)-C(27)-C(27A)-C(23A)	-0.2(4)	C(4')-C(10")-C(15")-Cr(2)	125.2(3)
C(21)-C(20)-C(27A)-C(27)	173.3(3)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(8")	-67(20)
O(6)-C(20)-C(27A)-C(27)	-0.5(4)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(7")	24(20)
C(21)-C(20)-C(27A)-C(23A)	-2.9(4)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(6")	113(20)
O(6)-C(20)-C(27A)-C(23A)	-176.8(2)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(5")	140(20)
C(24)-C(23A)-C(27A)-C(27)	-0.1(4)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(3")	-156(20)
C(23)-C(23A)-C(27A)-C(27)	-178.9(2)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(4")	177(100)
C(24)-C(23A)-C(27A)-C(20)	176.4(2)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(2")	-154(19)
C(23)-C(23A)-C(27A)-C(20)	-2.5(4)	O(5)-C(9")-Cr(1)-C(1")	108(20)
C(20)-C(21)-C(34)-C(35)	90.7(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(9")	-96(9)
C(22)-C(21)-C(34)-C(35)	-83.7(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(7")	176(100)
C(23)-C(22)-C(36)-C(37)	90.2(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(6")	85(9)
C(21)-C(22)-C(36)-C(37)	-86.2(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(5")	-5(9)
C(27)-C(26)-C(3')-C(4')	177.0(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(3")	22(9)
C(25)-C(26)-C(3')-C(4')	-5.5(4)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(4")	-4(9)
C(26)-C(3')-C(4')-C(10")	177.4(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(2")	60(9)
C(3')-C(4')-C(10")-C(11")	-170.4(3)	O(4)-C(8")-Cr(1)-C(1")	86(9)
C(3')-C(4')-C(10")-C(15")	10.9(4)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(9")	112(6)
C(3')-C(4')-C(10")-Cr(2)	102.4(3)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(8")	-159(6)
C(15")-C(10")-C(11")-C(12")	-1.1(4)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(6")	-5(6)
C(4')-C(10")-C(11")-C(12")	-179.8(2)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(5")	22(6)
Cr(2)-C(10")-C(11")-C(12")	-54.5(2)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(3")	-68(6)
C(15")-C(10")-C(11")-Cr(2)	53.4(2)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(4")	22(6)
C(4')-C(10")-C(11")-Cr(2)	-125.3(2)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(2")	-68(6)
C(10")-C(11")-C(12")-C(13")	0.5(4)	O(3)-C(7")-Cr(1)-C(1")	-42(6)
Cr(2)-C(11")-C(12")-C(13")	-54.7(2)	C(5")-C(6")-Cr(1)-C(9")	50.4(2)
C(10")-C(11")-C(12")-Cr(2)	55.2(2)	C(1")-C(6")-Cr(1)-C(9")	-176.93(17)
C(11")-C(12")-C(13")-C(14")	-0.1(4)	C(5")-C(6")-Cr(1)-C(8")	-130.5(3)
Cr(2)-C(12")-C(13")-C(14")	-54.7(2)	C(1")-C(6")-Cr(1)-C(8")	2.1(3)
C(11")-C(12")-C(13")-Cr(2)	54.7(2)	C(5")-C(6")-Cr(1)-C(7")	138.15(17)
C(12")-C(13")-C(14")-C(15")	0.3(4)	C(1")-C(6")-Cr(1)-C(7")	-89.17(16)

C(1")-C(6")-Cr(1)-C(5")	132.7(2)	C(3")-C(4")-Cr(1)-C(7")	-132.2(2)
C(5")-C(6")-Cr(1)-C(3")	-65.49(16)	C(5")-C(4")-Cr(1)-C(7")	-0.5(3)
C(1")-C(6")-Cr(1)-C(3")	67.18(15)	C(3")-C(4")-Cr(1)-C(6")	-102.72(17)
C(5")-C(6")-Cr(1)-C(4")	-29.08(15)	C(5")-C(4")-Cr(1)-C(6")	29.04(14)
C(1")-C(6")-Cr(1)-C(4")	103.60(17)	C(3")-C(4")-Cr(1)-C(5")	-131.8(2)
C(5")-C(6")-Cr(1)-C(2")	-102.71(17)	C(5")-C(4")-Cr(1)-C(3")	131.8(2)
C(1")-C(6")-Cr(1)-C(2")	29.96(15)	C(3")-C(4")-Cr(1)-C(2")	-29.28(15)
C(5")-C(6")-Cr(1)-C(1")	-132.7(2)	C(5")-C(4")-Cr(1)-C(2")	102.48(16)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(9")	-136.69(18)	C(3")-C(4")-Cr(1)-C(1")	-65.58(16)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(9")	91.17(17)	C(5")-C(4")-Cr(1)-C(1")	66.18(15)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(8")	132.8(2)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(9")	-135.0(3)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(8")	0.7(3)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(9")	-2.2(4)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(7")	-48.09(18)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(8")	137.57(18)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(7")	179.77(15)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(8")	-89.57(18)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(6")	-132.1(2)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(7")	46.7(2)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(3")	103.06(16)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(7")	179.51(18)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(3")	-29.08(14)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(6")	-30.54(16)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(4")	132.1(2)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(6")	102.32(19)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(2")	65.95(15)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(5")	-67.29(17)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(2")	-66.19(15)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(5")	65.57(17)
C(6")-C(5")-Cr(1)-C(1")	29.10(14)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(3")	-132.9(3)
C(4")-C(5")-Cr(1)-C(1")	-103.04(16)	C(1")-C(2")-Cr(1)-C(4")	-104.12(18)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(9")	-48.8(2)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(4")	28.74(17)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(9")	178.98(17)	C(3")-C(2")-Cr(1)-C(1")	132.9(3)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(8")	-137.51(17)	C(2")-C(1")-Cr(1)-C(9")	136.6(3)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(8")	90.26(18)	C(6")-C(1")-Cr(1)-C(9")	6.4(3)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(7")	131.2(3)	C(2')-C(1")-Cr(1)-C(9")	-110.3(3)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(7")	-1.0(4)	C(2")-C(1")-Cr(1)-C(8")	-48.7(2)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(6")	66.06(16)	C(6")-C(1")-Cr(1)-C(8")	-178.96(16)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(6")	-66.17(17)	C(2')-C(1")-Cr(1)-C(8")	64.4(3)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(5")	29.37(15)	C(2")-C(1")-Cr(1)-C(7")	-139.35(18)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(5")	-102.87(18)	C(6")-C(1")-Cr(1)-C(7")	90.44(17)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(4")	-132.2(2)	C(2')-C(1")-Cr(1)-C(7")	-26.3(2)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(2")	132.2(2)	C(2")-C(1")-Cr(1)-C(6")	130.2(2)
C(4")-C(3")-Cr(1)-C(1")	103.71(18)	C(2')-C(1")-Cr(1)-C(6")	-116.7(3)
C(2")-C(3")-Cr(1)-C(1")	-28.52(16)	C(2")-C(1")-Cr(1)-C(5")	101.60(18)
C(3")-C(4")-Cr(1)-C(9")	138.38(18)	C(6")-C(1")-Cr(1)-C(5")	-28.61(15)
C(5")-C(4")-Cr(1)-C(9")	-89.85(17)	C(2')-C(1")-Cr(1)-C(5")	-145.3(2)
C(3")-C(4")-Cr(1)-C(8")	48.60(19)	C(2")-C(1")-Cr(1)-C(3")	28.86(17)
C(5")-C(4")-Cr(1)-C(8")	-179.64(15)	C(6")-C(1")-Cr(1)-C(3")	-101.34(17)

C(2')-C(1")-Cr(1)-C(3")	142.0(3)	C(12")-C(13")-Cr(2)-C(15")	-103.16(16)
C(2")-C(1")-Cr(1)-C(4")	64.98(17)	C(14")-C(13")-Cr(2)-C(15")	28.85(14)
C(6")-C(1")-Cr(1)-C(4")	-65.23(16)	C(12")-C(13")-Cr(2)-C(10")	-66.29(15)
C(2')-C(1")-Cr(1)-C(4")	178.1(2)	C(14")-C(13")-Cr(2)-C(10")	65.72(15)
C(6")-C(1")-Cr(1)-C(2")	-130.2(2)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(18")	-52.17(19)
C(2')-C(1")-Cr(1)-C(2")	113.1(3)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(18")	176.45(17)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(16")	155(58)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(16")	127.6(3)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(17")	66(58)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(16")	-3.8(4)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(13")	-53(58)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(17")	-140.46(16)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(12")	-25(58)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(17")	88.16(17)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(14")	-90(58)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(13")	-131.4(2)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(11")	-20(58)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(14")	29.28(14)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(15")	-116(100)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(14")	-102.11(17)
O(10)-C(18")-Cr(2)-C(10")	-114(100)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(11")	131.4(2)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(18")	172(10)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(15")	65.61(15)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(17")	-101(10)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(15")	-65.77(16)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(13")	83(10)	C(13")-C(12")-Cr(2)-C(10")	102.70(16)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(12")	-8(10)	C(11")-C(12")-Cr(2)-C(10")	-28.68(15)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(14")	80(10)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(18")	-140.99(19)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(11")	-11(10)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(18")	86.90(18)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(15")	52(10)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(16")	-50.8(2)
O(8)-C(16")-Cr(2)-C(10")	15(10)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(16")	177.08(16)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(18")	-94(100)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(17")	129.5(3)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(16")	177(100)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(17")	-2.6(3)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(13")	-5(100)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(13")	132.1(2)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(12")	21(100)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(12")	103.08(17)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(14")	-3(100)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(12")	-29.04(14)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(11")	58(100)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(11")	65.79(16)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(15")	90(100)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(11")	-66.32(15)
O(9)-C(17")-Cr(2)-C(10")	87(100)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(15")	-132.1(2)
C(12")-C(13")-Cr(2)-C(18")	134.14(18)	C(15")-C(14")-Cr(2)-C(10")	29.06(15)
C(14")-C(13")-Cr(2)-C(18")	-93.86(18)	C(13")-C(14")-Cr(2)-C(10")	-103.05(16)
C(12")-C(13")-Cr(2)-C(16")	-137.6(3)	C(10")-C(11")-Cr(2)-C(18")	-139.5(3)
C(14")-C(13")-Cr(2)-C(16")	-5.6(3)	C(12")-C(11")-Cr(2)-C(18")	-6.9(3)
C(12")-C(13")-Cr(2)-C(17")	46.81(18)	C(10")-C(11")-Cr(2)-C(16")	45.7(2)
C(14")-C(13")-Cr(2)-C(17")	178.82(15)	C(12")-C(11")-Cr(2)-C(16")	178.23(18)
C(14")-C(13")-Cr(2)-C(12")	132.0(2)	C(10")-C(11")-Cr(2)-C(17")	134.85(17)
C(12")-C(13")-Cr(2)-C(14")	-132.0(2)	C(12")-C(11")-Cr(2)-C(17")	-92.57(18)
C(12")-C(13")-Cr(2)-C(11")	-29.74(14)	C(10")-C(11")-Cr(2)-C(13")	-103.23(17)
C(14")-C(13")-Cr(2)-C(11")	102.27(15)	C(12")-C(11")-Cr(2)-C(13")	29.35(16)

C(10")-C(11")-Cr(2)-C(12")	-132.6(2)	C(11")-C(10")-Cr(2)-C(15")	131.2(2)
C(10")-C(11")-Cr(2)-C(14")	-66.16(16)	C(4')-C(10")-Cr(2)-C(15")	-117.8(3)
C(12")-C(11")-Cr(2)-C(14")	66.42(17)	C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	96.9(3)
C(10")-C(11")-Cr(2)-C(15")	-29.77(15)	C(8A)-C(1)-O(1)-Si(1)	-88.2(3)
C(12")-C(11")-Cr(2)-C(15")	102.81(18)	C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	93.9(3)
C(12")-C(11")-Cr(2)-C(10")	132.6(2)	C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	-89.2(3)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(18")	46.4(2)	C(21)-C(20)-O(6)-Si(2)	91.0(3)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(18")	178.89(19)	C(27A)-C(20)-O(6)-Si(2)	-95.0(3)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(16")	135.12(18)	C(22)-C(23)-O(7)-C(38)	91.6(3)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(16")	-92.40(18)	C(23A)-C(23)-O(7)-C(38)	-90.5(3)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(17")	-138.1(2)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(10)	-72.8(2)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(17")	-5.6(3)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(9)	46.8(2)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(13")	-29.26(15)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	167.7(2)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(13")	103.22(17)	C(12)-C(11)-Si(1)-O(1)	-60.8(2)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(12")	-65.83(16)	C(14)-C(11)-Si(1)-O(1)	59.5(2)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(12")	66.66(16)	C(13)-C(11)-Si(1)-O(1)	179.9(2)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(14")	132.5(2)	C(12)-C(11)-Si(1)-C(10)	179.6(2)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(11")	-102.96(18)	C(14)-C(11)-Si(1)-C(10)	-60.1(2)
C(10")-C(15")-Cr(2)-C(11")	29.53(15)	C(13)-C(11)-Si(1)-C(10)	60.3(2)
C(14")-C(15")-Cr(2)-C(10")	-132.5(2)	C(12)-C(11)-Si(1)-C(9)	59.5(2)
C(11")-C(10")-Cr(2)-C(18")	128.7(4)	C(14)-C(11)-Si(1)-C(9)	179.8(2)
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(18")	-2.5(4)	C(13)-C(11)-Si(1)-C(9)	-59.9(2)
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(18")	-120.3(4)	C(20)-O(6)-Si(2)-C(29)	-50.2(2)
C(11")-C(10")-Cr(2)-C(16")	-141.16(18)	C(20)-O(6)-Si(2)-C(28)	70.8(2)
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(16")	87.68(18)	C(20)-O(6)-Si(2)-C(30)	-170.07(19)
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(16")	-30.1(2)	C(31)-C(30)-Si(2)-O(6)	-58.7(2)
C(11")-C(10")-Cr(2)-C(17")	-51.68(19)	C(33)-C(30)-Si(2)-O(6)	61.3(2)
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(17")	177.16(16)	C(32)-C(30)-Si(2)-O(6)	-177.6(2)
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(17")	59.3(2)	C(31)-C(30)-Si(2)-C(29)	-178.90(19)
C(11")-C(10")-Cr(2)-C(13")	65.65(16)	C(33)-C(30)-Si(2)-C(29)	-58.9(3)
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(13")	-65.51(16)	C(32)-C(30)-Si(2)-C(29)	62.2(3)
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(13")	176.7(2)	C(31)-C(30)-Si(2)-C(28)	59.4(2)
C(11")-C(10")-Cr(2)-C(12")	29.04(16)	C(33)-C(30)-Si(2)-C(28)	179.5(2)
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(12")	-102.12(17)	C(32)-C(30)-Si(2)-C(28)	-59.4(3)
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(12")	140.0(2)		
C(11")-C(10")-Cr(2)-C(14")	102.53(18)		
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(14")	-28.63(16)		
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(14")	-146.5(2)		
C(15")-C(10")-Cr(2)-C(11")	-131.2(2)		
C(4')-C(10")-Cr(2)-C(11")	111.0(3)		

7.4.5 Hexacarbonyl{ $\eta^6:\eta^6$ -[1,2,3,4,4a,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (8)

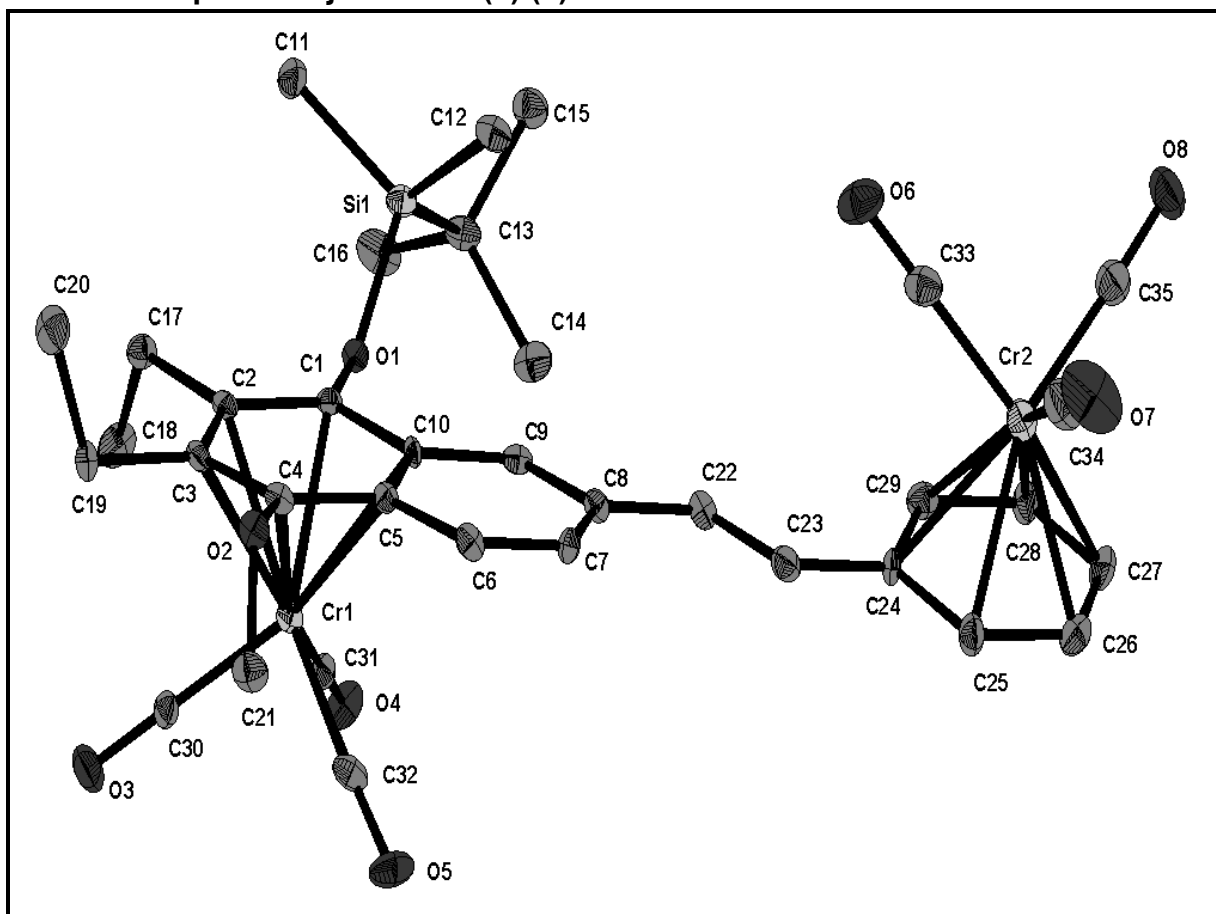


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-R4.

Identification code	GDOE011
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₈ Cr ₂ O ₈ Si
Formula weight	718.74
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.5910(2) Å alpha = 80.0285(10) deg. b = 9.8163(3) Å beta = 86.8668(10) deg. c = 20.8240(7) Å gamma = 81.2150(17) deg.
Volume	1708.59(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.397 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.721 mm ⁻¹
F(000)	748
Crystal size	0.32 x 0.24 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.62 to 28.00 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -27 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	17188 / 8213 [R(int) = 0.0558]
Completeness to theta = 28.00	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.81618 and 0.78404
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8213 / 0 / 423
Goodness-of-fit on F ²	0.902
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0511, wR2 = 0.0929
R indices (all data)	R1 = 0.1138, wR2 = 0.1157
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.754 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7848(3)	4697(3)	3394(2)	17(1)
C(2)	7813(3)	4015(3)	4038(2)	17(1)
C(3)	9196(3)	3122(3)	4300(2)	18(1)
C(4)	10567(3)	2988(3)	3898(2)	19(1)
C(5)	10614(3)	3660(3)	3240(2)	16(1)
C(6)	11993(3)	3528(3)	2816(2)	21(1)
C(7)	11954(3)	4133(3)	2183(2)	20(1)
C(8)	10551(3)	4934(3)	1894(2)	19(1)
C(9)	9235(3)	5101(3)	2298(2)	20(1)
C(10)	9219(3)	4509(3)	2964(2)	14(1)
C(17)	6321(3)	4253(3)	4454(2)	22(1)
C(18)	4982(4)	3519(4)	4300(2)	36(1)
C(11)	5273(4)	7851(3)	3797(2)	34(1)
C(12)	7839(4)	8137(3)	2771(2)	30(1)
C(13)	4513(3)	7691(3)	2395(2)	25(1)
C(14)	5004(4)	6889(3)	1819(2)	33(1)
C(15)	4298(4)	9278(3)	2134(2)	31(1)
C(16)	2943(4)	7288(4)	2696(2)	39(1)
C(19)	9234(3)	2365(3)	4997(2)	22(1)
C(20)	9714(4)	3230(4)	5472(2)	36(1)
C(21)	12468(4)	888(3)	4056(2)	30(1)
C(22)	10483(3)	5578(3)	1213(2)	23(1)
C(23)	11590(4)	5409(3)	749(2)	25(1)
C(24)	11494(4)	6069(3)	67(2)	21(1)
C(25)	12731(4)	5732(3)	-381(2)	27(1)
C(26)	12733(4)	6388(4)	-1034(2)	33(1)
C(27)	11480(4)	7393(4)	-1257(2)	33(1)
C(28)	10197(4)	7743(3)	-836(2)	26(1)
C(29)	10213(4)	7107(3)	-185(2)	26(1)
C(30)	7911(4)	895(3)	3953(2)	22(1)
C(31)	6888(3)	2436(3)	2894(2)	22(1)
C(32)	9766(3)	1138(3)	2934(2)	25(1)
C(33)	12126(4)	8664(4)	378(2)	33(1)
C(34)	14543(5)	8028(4)	-381(2)	45(1)
C(35)	12179(4)	9883(4)	-799(2)	35(1)
Cr(1)	8588(1)	2373(1)	3404(1)	17(1)
Cr(2)	12405(1)	8032(1)	-408(1)	28(1)
O(1)	6528(2)	5531(2)	3135(1)	18(1)
O(2)	11947(2)	2282(2)	4182(1)	23(1)
O(3)	7487(3)	-43(2)	4299(1)	40(1)
O(4)	5808(2)	2468(2)	2578(1)	32(1)
O(5)	10508(3)	392(2)	2621(1)	38(1)
O(6)	11900(3)	9065(3)	871(1)	49(1)

O(7)	15897(3)	8011(3)	-372(2)	78(1)
O(8)	12024(3)	11058(3)	-1022(1)	47(1)
Si(1)	6067(1)	7289(1)	3023(1)	21(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for PH-R4.

C(1)-O(1)	1.371(3)	C(13)-C(15)	1.545(4)	C(28)-H(28A)	0.9500
C(1)-C(2)	1.393(4)	C(13)-C(14)	1.552(5)	C(29)-Cr(2)	2.206(3)
C(1)-C(10)	1.448(4)	C(13)-Si(1)	1.869(3)	C(29)-H(29A)	0.9500
C(1)-Cr(1)	2.269(3)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(30)-O(3)	1.159(4)
C(2)-C(3)	1.437(4)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(30)-Cr(1)	1.833(3)
C(2)-C(17)	1.518(4)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(31)-O(4)	1.160(3)
C(2)-Cr(1)	2.258(3)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(31)-Cr(1)	1.839(3)
C(3)-C(4)	1.410(4)	C(15)-H(15B)	0.9800	C(32)-O(5)	1.160(4)
C(3)-C(19)	1.513(4)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(32)-Cr(1)	1.839(3)
C(3)-Cr(1)	2.234(3)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(33)-O(6)	1.158(4)
C(4)-O(2)	1.386(3)	C(16)-H(16B)	0.9800	C(33)-Cr(2)	1.840(4)
C(4)-C(5)	1.416(4)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(34)-O(7)	1.162(4)
C(4)-Cr(1)	2.243(3)	C(19)-C(20)	1.520(4)	C(34)-Cr(2)	1.840(4)
C(5)-C(10)	1.437(4)	C(19)-H(19A)	0.9900	C(35)-O(8)	1.157(4)
C(5)-C(6)	1.441(4)	C(19)-H(19B)	0.9900	C(35)-Cr(2)	1.844(4)
C(5)-Cr(1)	2.281(3)	C(20)-H(20A)	0.9800	O(1)-Si(1)	1.689(2)
C(6)-C(7)	1.348(4)	C(20)-H(20B)	0.9800		
C(6)-H(6A)	0.9500	C(20)-H(20C)	0.9800		
C(7)-C(8)	1.435(4)	C(21)-O(2)	1.438(3)		
C(7)-H(7A)	0.9500	C(21)-H(21C)	0.9800		
C(8)-C(9)	1.379(4)	C(21)-H(21B)	0.9800		
C(8)-C(22)	1.449(4)	C(21)-H(21A)	0.9800		
C(9)-C(10)	1.408(4)	C(22)-C(23)	1.331(4)		
C(9)-H(9A)	0.9500	C(22)-H(22)	0.9500		
C(10)-Cr(1)	2.271(3)	C(23)-C(24)	1.456(4)		
C(17)-C(18)	1.523(4)	C(23)-H(23)	0.9500		
C(17)-H(17A)	0.9900	C(24)-C(25)	1.415(4)		
C(17)-H(17B)	0.9900	C(24)-C(29)	1.435(4)		
C(18)-H(18A)	0.9800	C(24)-Cr(2)	2.241(3)		
C(18)-H(18B)	0.9800	C(25)-C(26)	1.400(5)		
C(18)-H(18C)	0.9800	C(25)-Cr(2)	2.223(3)		
C(11)-Si(1)	1.855(3)	C(25)-H(25A)	0.9500		
C(11)-H(11A)	0.9800	C(26)-C(27)	1.386(4)		
C(11)-H(11B)	0.9800	C(26)-Cr(2)	2.222(4)		
C(11)-H(11C)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9500		
C(12)-Si(1)	1.853(3)	C(27)-C(28)	1.409(5)		
C(12)-H(12C)	0.9800	C(27)-Cr(2)	2.201(3)		
C(12)-H(12B)	0.9800	C(27)-H(27A)	0.9500		
C(12)-H(12A)	0.9800	C(28)-C(29)	1.390(4)		
C(13)-C(16)	1.534(5)	C(28)-Cr(2)	2.216(3)		

O(1)-C(1)-C(2)	120.0(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	118.5
O(1)-C(1)-C(10)	117.4(3)	C(10)-C(9)-H(9A)	118.5
C(2)-C(1)-C(10)	122.5(2)	C(9)-C(10)-C(5)	119.3(3)
O(1)-C(1)-Cr(1)	128.3(2)	C(9)-C(10)-C(1)	123.3(2)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.63(16)	C(5)-C(10)-C(1)	117.4(3)
C(10)-C(1)-Cr(1)	71.49(16)	C(9)-C(10)-Cr(1)	126.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.4(3)	C(5)-C(10)-Cr(1)	71.96(16)
C(1)-C(2)-C(17)	119.3(2)	C(1)-C(10)-Cr(1)	71.33(16)
C(3)-C(2)-C(17)	121.3(3)	C(2)-C(17)-C(18)	114.9(3)
C(1)-C(2)-Cr(1)	72.52(18)	C(2)-C(17)-H(17A)	108.5
C(3)-C(2)-Cr(1)	70.44(17)	C(18)-C(17)-H(17A)	108.5
C(17)-C(2)-Cr(1)	130.0(2)	C(2)-C(17)-H(17B)	108.5
C(4)-C(3)-C(2)	118.7(3)	C(18)-C(17)-H(17B)	108.5
C(4)-C(3)-C(19)	119.4(2)	H(17A)-C(17)-H(17B)	107.5
C(2)-C(3)-C(19)	121.8(3)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(4)-C(3)-Cr(1)	72.02(19)	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
C(2)-C(3)-Cr(1)	72.25(18)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(19)-C(3)-Cr(1)	128.7(2)	C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(4)-C(3)	117.9(3)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(4)-C(5)	119.3(3)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	122.5(3)	Si(1)-C(11)-H(11A)	109.5
O(2)-C(4)-Cr(1)	135.0(2)	Si(1)-C(11)-H(11B)	109.5
C(3)-C(4)-Cr(1)	71.28(17)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(5)-C(4)-Cr(1)	73.20(17)	Si(1)-C(11)-H(11C)	109.5
C(4)-C(5)-C(10)	119.3(3)	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	123.6(3)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
C(10)-C(5)-C(6)	117.0(3)	Si(1)-C(12)-H(12C)	109.5
C(4)-C(5)-Cr(1)	70.33(17)	Si(1)-C(12)-H(12B)	109.5
C(10)-C(5)-Cr(1)	71.24(16)	H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
C(6)-C(5)-Cr(1)	129.8(2)	Si(1)-C(12)-H(12A)	109.5
C(7)-C(6)-C(5)	121.3(3)	H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
C(7)-C(6)-H(6A)	119.4	H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	119.4	C(16)-C(13)-C(15)	109.2(2)
C(6)-C(7)-C(8)	122.3(3)	C(16)-C(13)-C(14)	109.0(3)
C(6)-C(7)-H(7A)	118.8	C(15)-C(13)-C(14)	109.0(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	118.8	C(16)-C(13)-Si(1)	110.6(3)
C(9)-C(8)-C(7)	117.0(3)	C(15)-C(13)-Si(1)	108.3(2)
C(9)-C(8)-C(22)	119.9(3)	C(14)-C(13)-Si(1)	110.85(19)
C(7)-C(8)-C(22)	123.1(3)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(8)-C(9)-C(10)	123.0(3)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5

H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(25)-C(24)-C(29)	116.4(3)
C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(3)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(29)-C(24)-C(23)	123.5(3)
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(25)-C(24)-Cr(2)	70.84(19)
C(13)-C(15)-H(15A)	109.5	C(29)-C(24)-Cr(2)	69.86(18)
C(13)-C(15)-H(15B)	109.5	C(23)-C(24)-Cr(2)	127.8(2)
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(25)-C(24)	122.3(3)
C(13)-C(15)-H(15C)	109.5	C(26)-C(25)-Cr(2)	71.57(19)
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	C(24)-C(25)-Cr(2)	72.21(18)
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25A)	118.9
C(13)-C(16)-H(16C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	118.9
C(13)-C(16)-H(16B)	109.5	Cr(2)-C(25)-H(25A)	130.1
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5	C(27)-C(26)-C(25)	119.5(3)
C(13)-C(16)-H(16A)	109.5	C(27)-C(26)-Cr(2)	70.9(2)
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5	C(25)-C(26)-Cr(2)	71.7(2)
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26A)	120.2
C(3)-C(19)-C(20)	112.9(3)	C(25)-C(26)-H(26A)	120.2
C(3)-C(19)-H(19A)	109.0	Cr(2)-C(26)-H(26A)	129.5
C(20)-C(19)-H(19A)	109.0	C(26)-C(27)-C(28)	120.6(3)
C(3)-C(19)-H(19B)	109.0	C(26)-C(27)-Cr(2)	72.6(2)
C(20)-C(19)-H(19B)	109.0	C(28)-C(27)-Cr(2)	72.0(2)
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.8	C(26)-C(27)-H(27A)	119.7
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5	C(28)-C(27)-H(27A)	119.7
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5	Cr(2)-C(27)-H(27A)	127.9
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(29)-C(28)-C(27)	119.7(3)
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5	C(29)-C(28)-Cr(2)	71.32(18)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	C(27)-C(28)-Cr(2)	70.83(19)
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(29)-C(28)-H(28A)	120.2
O(2)-C(21)-H(21C)	109.5	C(27)-C(28)-H(28A)	120.2
O(2)-C(21)-H(21B)	109.5	Cr(2)-C(28)-H(28A)	130.2
H(21C)-C(21)-H(21B)	109.5	C(28)-C(29)-C(24)	121.5(3)
O(2)-C(21)-H(21A)	109.5	C(28)-C(29)-Cr(2)	72.04(19)
H(21C)-C(21)-H(21A)	109.5	C(24)-C(29)-Cr(2)	72.49(17)
H(21B)-C(21)-H(21A)	109.5	C(28)-C(29)-H(29A)	119.2
C(23)-C(22)-C(8)	127.2(3)	C(24)-C(29)-H(29A)	119.2
C(23)-C(22)-H(22)	116.4	Cr(2)-C(29)-H(29A)	128.6
C(8)-C(22)-H(22)	116.4	O(3)-C(30)-Cr(1)	179.8(4)
C(22)-C(23)-C(24)	126.2(3)	O(4)-C(31)-Cr(1)	179.3(3)
C(22)-C(23)-H(23)	116.9	O(5)-C(32)-Cr(1)	177.8(3)
C(24)-C(23)-H(23)	116.9	O(6)-C(33)-Cr(2)	177.9(3)

O(7)-C(34)-Cr(2)	178.8(4)	C(33)-Cr(2)-C(27)	151.62(14)
O(8)-C(35)-Cr(2)	177.6(4)	C(34)-Cr(2)-C(27)	118.23(17)
C(30)-Cr(1)-C(32)	89.38(14)	C(35)-Cr(2)-C(27)	92.29(15)
C(30)-Cr(1)-C(31)	88.56(14)	C(33)-Cr(2)-C(29)	88.33(15)
C(32)-Cr(1)-C(31)	90.03(14)	C(34)-Cr(2)-C(29)	154.09(14)
C(30)-Cr(1)-C(3)	86.77(13)	C(35)-Cr(2)-C(29)	116.35(13)
C(32)-Cr(1)-C(3)	129.47(12)	C(27)-Cr(2)-C(29)	66.61(13)
C(31)-Cr(1)-C(3)	140.10(12)	C(33)-Cr(2)-C(28)	114.41(14)
C(30)-Cr(1)-C(4)	106.73(13)	C(34)-Cr(2)-C(28)	155.44(17)
C(32)-Cr(1)-C(4)	98.23(12)	C(35)-Cr(2)-C(28)	91.22(14)
C(31)-Cr(1)-C(4)	162.59(12)	C(27)-Cr(2)-C(28)	37.21(12)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.70(11)	C(29)-Cr(2)-C(28)	36.64(11)
C(30)-Cr(1)-C(2)	97.41(13)	C(33)-Cr(2)-C(26)	153.97(15)
C(32)-Cr(1)-C(2)	163.96(12)	C(34)-Cr(2)-C(26)	92.05(16)
C(31)-Cr(1)-C(2)	104.59(12)	C(35)-Cr(2)-C(26)	118.95(15)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.31(10)	C(27)-Cr(2)-C(26)	36.51(11)
C(4)-Cr(1)-C(2)	65.93(10)	C(29)-Cr(2)-C(26)	78.54(13)
C(30)-Cr(1)-C(1)	128.85(13)	C(28)-Cr(2)-C(26)	66.33(12)
C(32)-Cr(1)-C(1)	141.54(14)	C(33)-Cr(2)-C(25)	117.30(15)
C(31)-Cr(1)-C(1)	87.33(12)	C(34)-Cr(2)-C(25)	91.71(14)
C(3)-Cr(1)-C(1)	65.72(10)	C(35)-Cr(2)-C(25)	155.67(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)	76.65(10)	C(27)-Cr(2)-C(25)	65.91(12)
C(2)-Cr(1)-C(1)	35.85(10)	C(29)-Cr(2)-C(25)	66.30(11)
C(30)-Cr(1)-C(10)	164.04(13)	C(28)-Cr(2)-C(25)	77.96(12)
C(32)-Cr(1)-C(10)	105.51(13)	C(26)-Cr(2)-C(25)	36.72(12)
C(31)-Cr(1)-C(10)	96.96(12)	C(33)-Cr(2)-C(24)	88.82(14)
C(3)-Cr(1)-C(10)	79.38(11)	C(34)-Cr(2)-C(24)	116.47(14)
C(4)-Cr(1)-C(10)	66.11(11)	C(35)-Cr(2)-C(24)	153.83(13)
C(2)-Cr(1)-C(10)	66.74(11)	C(27)-Cr(2)-C(24)	79.42(13)
C(1)-Cr(1)-C(10)	37.18(10)	C(29)-Cr(2)-C(24)	37.65(11)
C(30)-Cr(1)-C(5)	141.64(12)	C(28)-Cr(2)-C(24)	67.16(12)
C(32)-Cr(1)-C(5)	87.48(12)	C(26)-Cr(2)-C(24)	67.06(13)
C(31)-Cr(1)-C(5)	129.63(12)	C(25)-Cr(2)-C(24)	36.94(11)
C(3)-Cr(1)-C(5)	66.54(11)	C(1)-O(1)-Si(1)	129.47(19)
C(4)-Cr(1)-C(5)	36.47(11)	C(4)-O(2)-C(21)	117.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(5)	78.17(11)	O(1)-Si(1)-C(12)	110.74(12)
C(1)-Cr(1)-C(5)	65.61(10)	O(1)-Si(1)-C(11)	109.85(13)
C(10)-Cr(1)-C(5)	36.81(9)	C(12)-Si(1)-C(11)	107.73(17)
C(33)-Cr(2)-C(34)	90.14(17)	O(1)-Si(1)-C(13)	104.28(12)
C(33)-Cr(2)-C(35)	87.00(17)	C(12)-Si(1)-C(13)	113.71(16)
C(34)-Cr(2)-C(35)	89.38(16)	C(11)-Si(1)-C(13)	110.50(15)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R4. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	21(2)	13(2)	17(2)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
C(2)	18(2)	14(1)	20(2)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
C(3)	21(2)	15(2)	18(2)	0(1)	-2(1)	-7(1)
C(4)	15(2)	16(2)	26(2)	-3(2)	-4(1)	-2(1)
C(5)	16(2)	16(2)	18(2)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(6)	15(2)	19(2)	28(2)	0(2)	-1(1)	-3(1)
C(7)	18(2)	23(2)	17(2)	-3(2)	5(1)	-4(1)
C(8)	18(2)	17(2)	22(2)	-1(2)	1(1)	-5(1)
C(9)	18(2)	16(2)	26(2)	-6(2)	-2(1)	-1(1)
C(10)	18(2)	14(1)	10(2)	3(1)	-2(1)	-3(1)
C(17)	19(2)	22(2)	25(2)	-6(2)	1(1)	-2(1)
C(18)	24(2)	49(2)	41(3)	-20(2)	7(2)	-13(2)
C(11)	51(2)	24(2)	23(2)	-2(2)	5(2)	4(2)
C(12)	30(2)	20(2)	38(2)	-4(2)	-6(2)	-2(1)
C(13)	20(2)	20(2)	36(2)	-7(2)	-7(2)	0(1)
C(14)	36(2)	31(2)	31(2)	-9(2)	-13(2)	4(2)
C(15)	35(2)	24(2)	32(2)	-2(2)	-9(2)	1(2)
C(16)	26(2)	31(2)	60(3)	-5(2)	-7(2)	-2(2)
C(19)	22(2)	25(2)	17(2)	2(2)	1(1)	-4(1)
C(20)	41(2)	42(2)	26(2)	-2(2)	-10(2)	-10(2)
C(21)	28(2)	23(2)	35(2)	-2(2)	-6(2)	6(2)
C(22)	22(2)	21(2)	24(2)	1(2)	-2(1)	-5(1)
C(23)	24(2)	19(2)	29(2)	-2(2)	3(2)	-2(1)
C(24)	28(2)	23(2)	12(2)	-1(2)	7(1)	-7(1)
C(25)	32(2)	26(2)	20(2)	2(2)	2(2)	1(2)
C(26)	38(2)	34(2)	27(2)	-10(2)	7(2)	-2(2)
C(27)	49(2)	37(2)	14(2)	-4(2)	-1(2)	-4(2)
C(28)	32(2)	30(2)	15(2)	2(2)	-5(2)	-3(2)
C(29)	24(2)	26(2)	29(2)	-7(2)	1(2)	-4(1)
C(30)	27(2)	25(2)	16(2)	-2(2)	-2(1)	-8(2)
C(31)	23(2)	20(2)	20(2)	-3(2)	8(1)	-2(1)
C(32)	18(2)	19(2)	39(2)	-3(2)	-5(2)	-5(1)
C(33)	35(2)	27(2)	37(3)	-6(2)	-9(2)	-2(2)
C(34)	38(2)	38(2)	55(3)	-3(2)	2(2)	-2(2)
C(35)	33(2)	35(2)	35(2)	-6(2)	3(2)	-3(2)
Cr(1)	16(1)	16(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
Cr(2)	28(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
O(1)	17(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	-3(1)	1(1)
O(2)	18(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	-7(1)	1(1)
O(3)	54(2)	33(1)	34(2)	4(1)	-1(1)	-21(1)
O(4)	19(1)	50(2)	31(2)	-15(1)	-6(1)	-3(1)
O(5)	27(1)	35(1)	57(2)	-26(1)	5(1)	1(1)
O(6)	62(2)	43(2)	41(2)	-16(2)	-19(2)	9(1)

O(7)	27(2)	69(2)	132(4)	-2(2)	-3(2)	-9(2)
O(8)	55(2)	30(1)	49(2)	7(1)	10(1)	0(1)
Si(1)	20(1)	17(1)	26(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R4.

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	12948	3005	2986	26
H(7A)	12888	4025	1919	23
H(9A)	8296	5639	2119	24
H(17A)	5946	5270	4399	26
H(17B)	6584	3930	4918	26
H(18A)	5307	2505	4387	54
H(18B)	4725	3812	3839	54
H(18C)	4052	3768	4573	54
H(11A)	4911	8860	3718	51
H(11B)	6101	7634	4120	51
H(11C)	4386	7355	3961	51
H(12C)	8120	8066	2314	44
H(12B)	8717	7668	3047	44
H(12A)	7618	9124	2819	44
H(14A)	5974	7182	1608	49
H(14B)	4163	7096	1502	49
H(14C)	5186	5882	1984	49
H(15A)	3441	9519	1825	47
H(15B)	5277	9530	1914	47
H(15C)	4041	9793	2499	47
H(16C)	2557	7877	3023	59
H(16B)	3100	6305	2904	59
H(16A)	2169	7426	2354	59
H(19A)	9984	1486	5022	26
H(19B)	8176	2113	5130	26
H(20A)	8965	4094	5456	54
H(20B)	10773	3462	5351	54
H(20C)	9714	2693	5915	54
H(21C)	13398	475	4312	45
H(21B)	12737	922	3590	45
H(21A)	11622	318	4178	45
H(22)	9544	6189	1083	28
H(23)	12532	4801	875	30
H(25A)	13590	5038	-233	33
H(26A)	13587	6145	-1322	40
H(27A)	11486	7850	-1698	40
H(28A)	9326	8411	-995	32
H(29A)	9356	7364	99	31

Table 6. Torsion angles [deg] for PH-R4.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.8(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-1.7(4)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	2.0(4)	C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	179.1(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	54.5(2)	C(8)-C(9)-C(10)-Cr(1)	-90.3(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(17)	-2.4(4)	C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-175.8(3)
C(10)-C(1)-C(2)-C(17)	-179.2(3)	C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	3.3(4)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(17)	-126.6(3)	Cr(1)-C(5)-C(10)-C(9)	-122.5(3)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	124.2(3)	C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	3.5(4)
C(10)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-52.5(3)	C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	-177.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.4(4)	Cr(1)-C(5)-C(10)-C(1)	56.8(2)
C(17)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.4(3)	C(4)-C(5)-C(10)-Cr(1)	-53.2(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	57.0(3)	C(6)-C(5)-C(10)-Cr(1)	125.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(19)	179.4(3)	O(1)-C(1)-C(10)-C(9)	-2.1(4)
C(17)-C(2)-C(3)-C(19)	0.6(4)	C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	174.7(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(19)	-125.0(3)	Cr(1)-C(1)-C(10)-C(9)	122.2(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-55.5(2)	O(1)-C(1)-C(10)-C(5)	178.7(2)
C(17)-C(2)-C(3)-Cr(1)	125.7(3)	C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	-4.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	171.3(2)	Cr(1)-C(1)-C(10)-C(5)	-57.1(2)
C(19)-C(3)-C(4)-O(2)	-6.8(4)	O(1)-C(1)-C(10)-Cr(1)	-124.3(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(2)	-131.7(3)	C(2)-C(1)-C(10)-Cr(1)	52.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.3(5)	C(1)-C(2)-C(17)-C(18)	74.6(4)
C(19)-C(3)-C(4)-C(5)	179.6(3)	C(3)-C(2)-C(17)-C(18)	-106.6(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(5)	54.7(3)	Cr(1)-C(2)-C(17)-C(18)	-16.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-57.1(2)	C(4)-C(3)-C(19)-C(20)	90.0(3)
C(19)-C(3)-C(4)-Cr(1)	124.9(3)	C(2)-C(3)-C(19)-C(20)	-88.0(3)
O(2)-C(4)-C(5)-C(10)	-173.7(3)	Cr(1)-C(3)-C(19)-C(20)	179.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-0.2(4)	C(9)-C(8)-C(22)-C(23)	-173.1(3)
Cr(1)-C(4)-C(5)-C(10)	53.7(2)	C(7)-C(8)-C(22)-C(23)	8.2(5)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	7.2(4)	C(8)-C(22)-C(23)-C(24)	180.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.2(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-176.5(3)
Cr(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-125.4(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(29)	5.8(5)
O(2)-C(4)-C(5)-Cr(1)	132.6(3)	C(22)-C(23)-C(24)-Cr(2)	95.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr(1)	-53.9(3)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	1.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	176.6(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-176.7(3)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.5(4)	Cr(2)-C(24)-C(25)-C(26)	-53.5(3)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	85.0(4)	C(29)-C(24)-C(25)-Cr(2)	54.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.2(5)	C(23)-C(24)-C(25)-Cr(2)	-123.3(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.9(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.6(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(22)	-179.3(3)	Cr(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-54.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.0(5)	C(24)-C(25)-C(26)-Cr(2)	53.8(3)
C(22)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.7(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.0(5)

Cr(2)-C(26)-C(27)-C(28)	-55.8(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(32)	37.4(2)
C(25)-C(26)-C(27)-Cr(2)	54.7(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(32)	166.78(19)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	2.1(5)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(32)	-76.3(3)
Cr(2)-C(27)-C(28)-C(29)	-54.0(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(31)	-152.2(2)
C(26)-C(27)-C(28)-Cr(2)	56.0(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(31)	-22.8(3)
C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	-1.5(5)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(31)	94.1(3)
Cr(2)-C(28)-C(29)-C(24)	-55.3(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4)	129.4(3)
C(27)-C(28)-C(29)-Cr(2)	53.7(3)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(4)	-113.7(3)
C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	0.0(5)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(2)	-129.4(3)
C(23)-C(24)-C(29)-C(28)	177.8(3)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(2)	116.9(3)
Cr(2)-C(24)-C(29)-C(28)	55.1(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-100.45(19)
C(25)-C(24)-C(29)-Cr(2)	-55.1(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(1)	28.94(17)
C(23)-C(24)-C(29)-Cr(2)	122.7(3)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(1)	145.9(3)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(32)	0(94)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(10)	-64.02(17)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(31)	90(100)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(10)	65.36(17)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(3)	-130(95)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(10)	-177.7(3)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(4)	-99(95)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(5)	-27.79(16)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(2)	-166(100)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(5)	101.59(18)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(1)	175(100)	C(19)-C(3)-Cr(1)-C(5)	-141.5(3)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(10)	-159(100)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(30)	51.2(3)
O(3)-C(30)-Cr(1)-C(5)	-85(95)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(30)	-59.88(19)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(30)	156(7)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(30)	166.14(18)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(31)	68(7)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(32)	-40.6(3)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(3)	-118(7)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(32)	-151.72(18)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(4)	-97(7)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(32)	74.30(19)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(2)	-88(7)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(31)	-158.2(4)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(1)	-18(8)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(31)	90.7(5)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(10)	-30(7)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(31)	-43.3(5)
O(5)-C(32)-Cr(1)-C(5)	-62(7)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(3)	111.1(4)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(30)	21(27)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(3)	-134.0(2)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(32)	111(27)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(2)	142.0(3)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(3)	-62(27)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(2)	30.87(16)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(4)	-130(26)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(2)	-103.11(18)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(2)	-76(27)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(1)	178.2(3)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(1)	-108(27)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(1)	67.12(17)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(10)	-144(27)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-66.85(17)
O(4)-C(31)-Cr(1)-C(5)	-162(100)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(10)	-144.0(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(30)	123.93(18)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(10)	104.90(18)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(30)	-106.68(19)	C(5)-C(4)-Cr(1)-C(10)	-29.08(16)
C(19)-C(3)-Cr(1)-C(30)	10.3(3)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(5)	-114.9(4)

C(3)-C(4)-Cr(1)-C(5)	134.0(2)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(10)	110.8(3)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(30)	-154.18(18)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(10)	-135.1(2)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(30)	74.67(19)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(5)	141.8(3)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(30)	-40.3(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(5)	-104.08(18)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(32)	91.4(5)	C(10)-C(1)-Cr(1)-C(5)	31.04(16)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(32)	-39.7(5)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(30)	-151.5(4)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(32)	-154.7(4)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(30)	95.0(4)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(31)	-63.74(19)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(30)	-33.4(5)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(31)	165.11(18)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(32)	50.1(3)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(31)	50.1(3)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(32)	-63.4(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3)	131.1(3)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(32)	168.17(18)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(3)	-115.0(3)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(31)	-41.9(3)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4)	100.75(19)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(31)	-155.41(19)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-30.39(17)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(31)	76.19(19)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-145.4(3)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(3)	178.3(3)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(1)	-131.1(3)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(3)	64.82(18)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(1)	113.9(3)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(3)	-63.58(17)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(10)	27.66(16)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(4)	142.4(3)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(10)	-103.48(19)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(4)	28.83(17)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(10)	141.5(3)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(4)	-99.56(19)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(5)	64.49(17)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(2)	-144.8(3)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(5)	-66.65(17)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(2)	101.66(19)
C(17)-C(2)-Cr(1)-C(5)	178.4(3)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(2)	-26.73(16)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(30)	-80.4(3)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(1)	-118.1(3)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(30)	33.7(2)	C(5)-C(10)-Cr(1)-C(1)	128.4(3)
C(10)-C(1)-Cr(1)-C(30)	168.80(18)	C(9)-C(10)-Cr(1)-C(5)	113.5(3)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(32)	92.2(3)	C(1)-C(10)-Cr(1)-C(5)	-128.4(3)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(32)	-153.6(2)	C(4)-C(5)-Cr(1)-C(30)	-21.7(3)
C(10)-C(1)-Cr(1)-C(32)	-18.5(3)	C(10)-C(5)-Cr(1)-C(30)	-153.8(2)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(31)	5.6(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(30)	96.2(3)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(31)	119.67(19)	C(4)-C(5)-Cr(1)-C(32)	-107.50(19)
C(10)-C(1)-Cr(1)-C(31)	-105.21(19)	C(10)-C(5)-Cr(1)-C(32)	120.4(2)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-144.2(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(32)	10.4(3)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-30.05(16)	C(4)-C(5)-Cr(1)-C(31)	164.55(18)
C(10)-C(1)-Cr(1)-C(3)	105.07(18)	C(10)-C(5)-Cr(1)-C(31)	32.4(2)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4)	178.7(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(31)	-77.6(3)
C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-67.20(18)	C(4)-C(5)-Cr(1)-C(3)	27.96(16)
C(10)-C(1)-Cr(1)-C(4)	67.92(18)	C(10)-C(5)-Cr(1)-C(3)	-104.16(19)
O(1)-C(1)-Cr(1)-C(2)	-114.1(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(3)	145.8(3)
C(10)-C(1)-Cr(1)-C(2)	135.1(2)	C(10)-C(5)-Cr(1)-C(4)	-132.1(3)

C(6)-C(5)-Cr(1)-C(4)	117.9(3)	C(28)-C(27)-Cr(2)-C(29)	28.82(18)
C(4)-C(5)-Cr(1)-C(2)	65.30(17)	C(26)-C(27)-Cr(2)-C(28)	-131.5(3)
C(10)-C(5)-Cr(1)-C(2)	-66.82(18)	C(28)-C(27)-Cr(2)-C(26)	131.5(3)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(2)	-176.8(3)	C(26)-C(27)-Cr(2)-C(25)	-29.4(2)
C(4)-C(5)-Cr(1)-C(1)	100.78(19)	C(28)-C(27)-Cr(2)-C(25)	102.2(2)
C(10)-C(5)-Cr(1)-C(1)	-31.34(17)	C(26)-C(27)-Cr(2)-C(24)	-65.5(2)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(1)	-141.3(3)	C(28)-C(27)-Cr(2)-C(24)	66.0(2)
C(4)-C(5)-Cr(1)-C(10)	132.1(3)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(33)	137.0(2)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(10)	-110.0(3)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(33)	-90.2(2)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(34)	177(100)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(34)	-136.1(4)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(35)	87(9)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(34)	-3.3(5)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(27)	-2(9)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(35)	51.2(2)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(29)	-29(9)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(35)	-176.1(2)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(28)	-3(9)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(27)	-29.24(19)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(26)	-88(9)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(27)	103.5(2)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(25)	-91(9)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(28)	132.7(3)
O(6)-C(33)-Cr(2)-C(24)	-67(9)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(26)	-65.6(2)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(33)	162(22)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(26)	67.2(2)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(35)	-111(22)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(25)	-102.0(2)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(27)	-19(22)	C(24)-C(29)-Cr(2)-C(25)	30.69(19)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(29)	75(22)	C(28)-C(29)-Cr(2)-C(24)	-132.7(3)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(28)	-20(22)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(33)	-48.4(2)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(26)	7(22)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(33)	179.4(2)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(25)	44(22)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(34)	133.1(3)
O(7)-C(34)-Cr(2)-C(24)	73(22)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(34)	1.0(4)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(33)	-6(8)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(35)	-135.7(2)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(34)	-96(8)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(35)	92.2(2)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(27)	145(8)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(27)	132.1(3)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(29)	80(8)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(29)	-132.1(3)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(28)	108(8)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(26)	103.0(2)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(26)	172(8)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(26)	-29.1(2)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(25)	171(7)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(25)	66.3(2)
O(8)-C(35)-Cr(2)-C(24)	75(8)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(25)	-65.8(2)
C(26)-C(27)-Cr(2)-C(33)	-132.6(3)	C(29)-C(28)-Cr(2)-C(24)	29.14(18)
C(28)-C(27)-Cr(2)-C(33)	-1.1(4)	C(27)-C(28)-Cr(2)-C(24)	-103.0(2)
C(26)-C(27)-Cr(2)-C(34)	48.9(3)	C(27)-C(26)-Cr(2)-C(33)	127.1(3)
C(28)-C(27)-Cr(2)-C(34)	-179.5(2)	C(25)-C(26)-Cr(2)-C(33)	-4.4(4)
C(26)-C(27)-Cr(2)-C(35)	139.5(2)	C(27)-C(26)-Cr(2)-C(34)	-138.3(2)
C(28)-C(27)-Cr(2)-C(35)	-89.0(2)	C(25)-C(26)-Cr(2)-C(34)	90.1(2)
C(26)-C(27)-Cr(2)-C(29)	-102.7(2)	C(27)-C(26)-Cr(2)-C(35)	-47.9(3)

C(25)-C(26)-Cr(2)-C(35)	-179.5(2)	C(25)-C(24)-Cr(2)-C(26)	27.71(19)
C(25)-C(26)-Cr(2)-C(27)	-131.5(3)	C(29)-C(24)-Cr(2)-C(26)	-101.3(2)
C(27)-C(26)-Cr(2)-C(29)	66.0(2)	C(23)-C(24)-Cr(2)-C(26)	141.4(3)
C(25)-C(26)-Cr(2)-C(29)	-65.5(2)	C(29)-C(24)-Cr(2)-C(25)	-129.0(3)
C(27)-C(26)-Cr(2)-C(28)	29.6(2)	C(23)-C(24)-Cr(2)-C(25)	113.6(3)
C(25)-C(26)-Cr(2)-C(28)	-101.9(2)	C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	100.2(3)
C(27)-C(26)-Cr(2)-C(25)	131.5(3)	C(10)-C(1)-O(1)-Si(1)	-82.9(3)
C(27)-C(26)-Cr(2)-C(24)	103.7(2)	Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	-170.26(15)
C(25)-C(26)-Cr(2)-C(24)	-27.86(18)	C(3)-C(4)-O(2)-C(21)	104.7(3)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(33)	177.8(2)	C(5)-C(4)-O(2)-C(21)	-81.5(4)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(33)	43.6(2)	Cr(1)-C(4)-O(2)-C(21)	13.8(4)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(34)	-91.1(2)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	37.5(3)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(34)	134.6(2)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-81.4(3)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(35)	1.2(4)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	160.2(3)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(35)	-133.1(3)	C(16)-C(13)-Si(1)-O(1)	74.1(2)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(27)	29.20(19)	C(15)-C(13)-Si(1)-O(1)	-166.4(2)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(27)	-105.1(2)	C(14)-C(13)-Si(1)-O(1)	-46.9(3)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(29)	103.0(2)	C(16)-C(13)-Si(1)-C(12)	-165.2(2)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(29)	-31.24(19)	C(15)-C(13)-Si(1)-C(12)	-45.7(3)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(28)	66.4(2)	C(14)-C(13)-Si(1)-C(12)	73.9(3)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(28)	-67.9(2)	C(16)-C(13)-Si(1)-C(11)	-43.9(3)
C(24)-C(25)-Cr(2)-C(26)	-134.3(3)	C(15)-C(13)-Si(1)-C(11)	75.6(3)
C(26)-C(25)-Cr(2)-C(24)	134.3(3)	C(14)-C(13)-Si(1)-C(11)	-164.9(2)
C(25)-C(24)-Cr(2)-C(33)	-142.2(2)		
C(29)-C(24)-Cr(2)-C(33)	88.8(2)		
C(23)-C(24)-Cr(2)-C(33)	-28.6(3)		
C(25)-C(24)-Cr(2)-C(34)	-52.7(3)		
C(29)-C(24)-Cr(2)-C(34)	178.4(2)		
C(23)-C(24)-Cr(2)-C(34)	61.0(3)		
C(25)-C(24)-Cr(2)-C(35)	137.0(3)		
C(29)-C(24)-Cr(2)-C(35)	8.0(4)		
C(23)-C(24)-Cr(2)-C(35)	-109.4(4)		
C(25)-C(24)-Cr(2)-C(27)	63.7(2)		
C(29)-C(24)-Cr(2)-C(27)	-65.2(2)		
C(23)-C(24)-Cr(2)-C(27)	177.4(3)		
C(25)-C(24)-Cr(2)-C(29)	129.0(3)		
C(23)-C(24)-Cr(2)-C(29)	-117.4(4)		
C(25)-C(24)-Cr(2)-C(28)	100.6(2)		
C(29)-C(24)-Cr(2)-C(28)	-28.41(19)		
C(23)-C(24)-Cr(2)-C(28)	-145.8(3)		

7.4.6 Hexacarbonyl{ η^6 : η^6 -[4a,5,6,7,8,8a:1'',2'',3'',4'',5'',6'']-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3-diethyl-4-methoxy-7-[(*E*)-2'-phenylethenyl]-naphthalen}bischrom(0) (9)

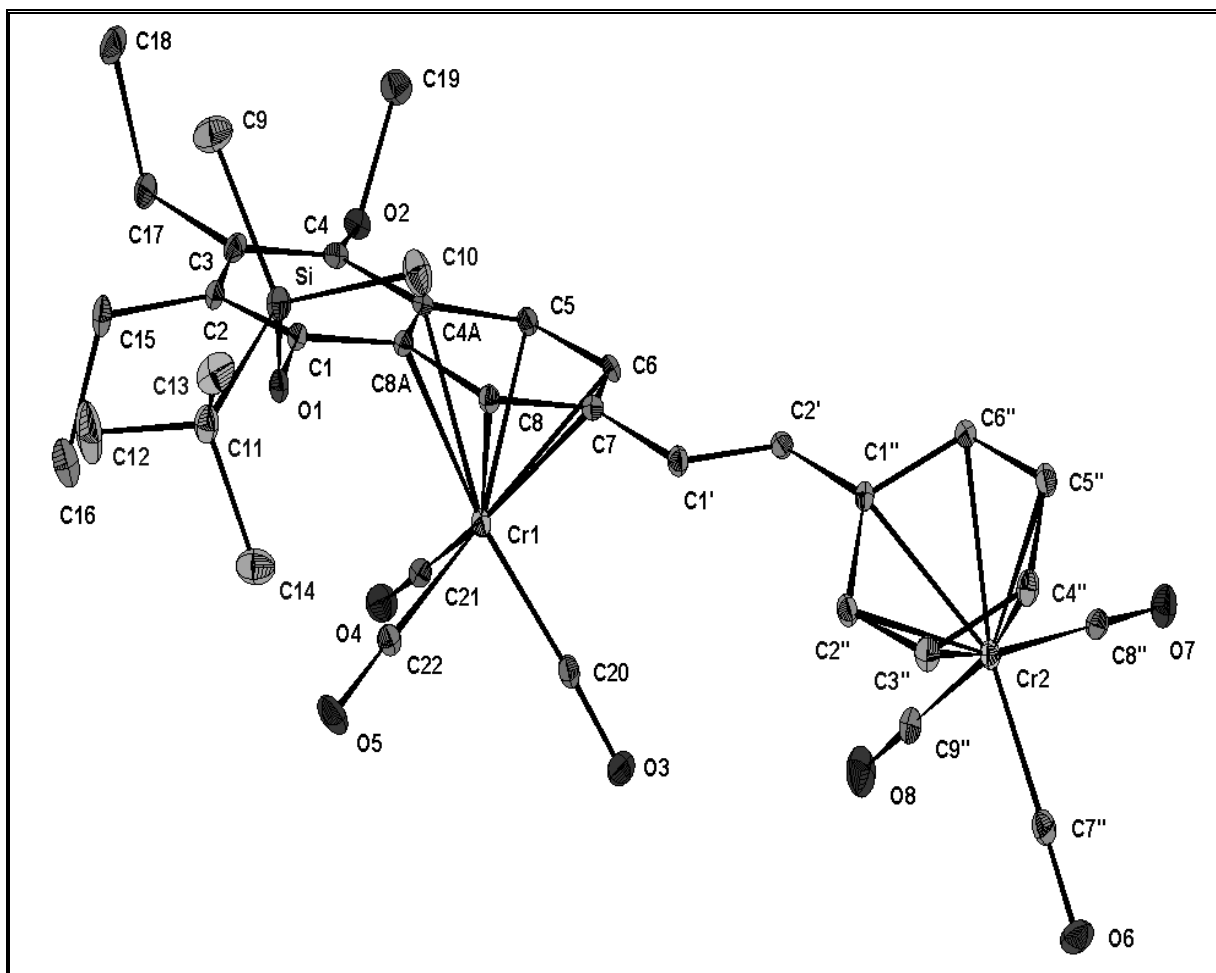


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-R5.

Identification code	GDOE034
Empirical formula	C78 H94 Cr4 O17 Si2
Formula weight	1567.71
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 15.2728(6) Å alpha = 90 deg.
	b = 11.1828(7) Å beta = 102.001(3) deg.
	c = 23.2046(11) Å gamma = 90 deg.
Volume	3876.6(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.343 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.642 mm ⁻¹
F(000)	1644
Crystal size	0.24 x 0.12 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.72 to 27.49 deg.
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 19 -13 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 30
Reflections collected / unique	21437 / 8858 [R(int) = 0.0724]
Completeness to theta = 27.49	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.95418 and 0.90327
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8858 / 57 / 496
Goodness-of-fit on F ²	0.889
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1094
R indices (all data)	R1 = 0.1336, wR2 = 0.1299
Largest diff. peak and hole	0.508 and -0.760 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R5. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	687(2)	1719(3)	1055(2)	17(1)
C(2)	-27(2)	2454(3)	1052(2)	21(1)
C(3)	-712(2)	2103(3)	1361(2)	21(1)
C(4)	-604(2)	1082(3)	1690(2)	19(1)
C(4A)	155(2)	326(3)	1724(2)	18(1)
C(5)	308(2)	-706(3)	2095(2)	19(1)
C(6)	1061(2)	-1438(3)	2108(2)	19(1)
C(7)	1716(2)	-1133(3)	1780(2)	18(1)
C(8)	1596(2)	-85(3)	1440(2)	18(1)
C(8A)	807(2)	637(3)	1389(2)	17(1)
C(9)	398(3)	1908(4)	-433(2)	41(1)
C(10)	1904(3)	215(3)	41(2)	39(1)
C(11)	2347(2)	2900(4)	-26(2)	28(1)
C(12)	1950(3)	4158(4)	-65(3)	63(2)
C(13)	2652(3)	2620(4)	-601(2)	44(1)
C(14)	3163(3)	2854(4)	482(2)	41(1)
C(15)	-26(2)	3692(3)	791(2)	28(1)
C(16)	541(3)	4548(4)	1227(2)	45(1)
C(17)	-1543(2)	2865(3)	1321(2)	25(1)
C(18)	-2207(2)	2723(4)	726(2)	33(1)
C(19)	-1869(2)	-73(4)	1770(2)	32(1)
C(20)	2432(2)	-9(3)	2959(2)	23(1)
C(21)	1024(2)	1245(3)	2886(2)	23(1)
C(22)	2203(2)	1754(4)	2275(2)	25(1)
C(1')	2526(2)	-1859(3)	1796(2)	20(1)
C(2')	2631(2)	-2993(3)	1972(2)	19(1)
C(1'')	3448(2)	-3698(3)	1960(2)	19(1)
C(2'')	4304(2)	-3159(3)	1993(2)	22(1)
C(3'')	5052(2)	-3865(3)	1971(2)	26(1)
C(4'')	4978(2)	-5127(3)	1935(2)	25(1)
C(5'')	4155(2)	-5658(3)	1920(2)	23(1)
C(6'')	3391(2)	-4957(3)	1933(2)	20(1)
C(7'')	5560(3)	-4495(4)	3197(2)	26(1)
C(8'')	4111(2)	-5689(4)	3157(2)	23(1)
C(9'')	4092(2)	-3409(4)	3208(2)	28(1)
Cr(1)	1524(1)	426(1)	2346(1)	19(1)
Cr(2)	4449(1)	-4491(1)	2705(1)	20(1)
O(1)	1363(1)	2052(2)	778(1)	20(1)
O(2)	-1204(2)	775(2)	2042(1)	23(1)
O(3)	3012(2)	-234(2)	3351(1)	32(1)
O(4)	707(2)	1758(3)	3221(1)	37(1)
O(5)	2636(2)	2582(3)	2238(1)	41(1)
O(6)	6255(2)	-4483(3)	3512(1)	39(1)

O(7)	3897(2)	-6436(3)	3446(1)	36(1)
O(8)	3873(2)	-2734(3)	3532(1)	46(1)
Si	1493(1)	1770(1)	93(1)	24(1)
O(9)	4775(7)	-304(13)	202(6)	91(3)
C(25)	4169(15)	-2302(16)	473(11)	131(4)
C(26)	4690(20)	-1700(20)	72(11)	107(3)
C(24)	4551(13)	-3558(17)	616(7)	163(5)
C(23)	4755(14)	-4214(16)	101(10)	210(6)
C(27)	5497(11)	301(15)	-79(9)	75(2)
C(28)	5289(13)	1657(14)	-170(7)	50(2)
C(29)	5952(9)	2206(10)	-501(6)	43(2)
C(30)	5911(8)	3572(10)	-413(6)	100(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for PH-R5.

C(1)-C(2)	1.365(5)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(4'')-Cr(2)	2.225(4)
C(1)-O(1)	1.376(4)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(4'')-H(4'')	0.9500
C(1)-C(8A)	1.428(5)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(5'')-C(6'')	1.412(5)
C(2)-C(3)	1.440(5)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(5'')-Cr(2)	2.209(4)
C(2)-C(15)	1.511(5)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(5'')-H(5'')	0.9500
C(3)-C(4)	1.364(5)	C(15)-C(16)	1.524(5)	C(6'')-Cr(2)	2.210(3)
C(3)-C(17)	1.515(5)	C(15)-H(15A)	0.9900	C(6'')-H(6'')	0.9500
C(4)-O(2)	1.391(4)	C(15)-H(15B)	0.9900	C(7'')-O(6)	1.156(4)
C(4)-C(4A)	1.423(5)	C(16)-H(16C)	0.9800	C(7'')-Cr(2)	1.838(4)
C(4A)-C(8A)	1.428(5)	C(16)-H(16B)	0.9800	C(8'')-O(7)	1.159(4)
C(4A)-C(5)	1.431(5)	C(16)-H(16A)	0.9800	C(8'')-Cr(2)	1.840(4)
C(4A)-Cr(1)	2.284(3)	C(17)-C(18)	1.541(5)	C(9'')-O(8)	1.162(5)
C(5)-C(6)	1.408(5)	C(17)-H(17A)	0.9900	C(9'')-Cr(2)	1.841(4)
C(5)-Cr(1)	2.224(3)	C(17)-H(17B)	0.9900	O(1)-Si	1.673(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(18)-H(18A)	0.9800	O(9)-C(27)	1.548(10)
C(6)-C(7)	1.418(5)	C(18)-H(18B)	0.9800	O(9)-C(26)	1.59(3)
C(6)-Cr(1)	2.233(4)	C(18)-H(18C)	0.9800	C(25)-C(26)	1.503(10)
C(6)-H(6)	0.9500	C(19)-O(2)	1.437(4)	C(25)-C(24)	1.531(9)
C(7)-C(8)	1.403(5)	C(19)-H(19C)	0.9800	C(25)-H(25A)	0.9900
C(7)-C(1')	1.473(5)	C(19)-H(19B)	0.9800	C(25)-H(25B)	0.9900
C(7)-Cr(1)	2.239(4)	C(19)-H(19A)	0.9800	C(26)-H(26A)	0.9900
C(8)-C(8A)	1.434(5)	C(20)-O(3)	1.158(4)	C(26)-H(26B)	0.9900
C(8)-Cr(1)	2.202(4)	C(20)-Cr(1)	1.833(4)	C(24)-C(23)	1.490(10)
C(8)-H(8)	0.9500	C(21)-O(4)	1.150(4)	C(24)-H(24A)	0.9900
C(8A)-Cr(1)	2.275(3)	C(21)-Cr(1)	1.841(4)	C(24)-H(24B)	0.9900
C(9)-Si	1.860(4)	C(22)-O(5)	1.151(4)	C(23)-H(23A)	0.9800
C(9)-H(9A)	0.9800	C(22)-Cr(1)	1.838(4)	C(23)-H(23B)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(1')-C(2')	1.332(5)	C(23)-H(23C)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800	C(1')-H(1')	0.9500	C(27)-C(28)	1.55(2)
C(10)-Si	1.862(4)	C(2')-C(1'')	1.480(5)	C(27)-H(27A)	0.9900
C(10)-H(10C)	0.9800	C(2')-H(2')	0.9500	C(27)-H(27B)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9800	C(1'')-C(6'')	1.411(5)	C(28)-C(29)	1.523(8)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(1'')-C(2'')	1.427(5)	C(28)-H(28A)	0.9900
C(11)-C(12)	1.528(5)	C(1'')-Cr(2)	2.238(3)	C(28)-H(28B)	0.9900
C(11)-C(14)	1.528(5)	C(2'')-C(3'')	1.399(5)	C(29)-C(30)	1.543(9)
C(11)-C(13)	1.535(6)	C(2'')-Cr(2)	2.200(4)	C(29)-H(29A)	0.9900
C(11)-Si	1.878(4)	C(2'')-H(2'')	0.9500	C(29)-H(29B)	0.9900
C(12)-H(12A)	0.9800	C(3'')-C(4'')	1.417(5)	C(30)-H(30A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800	C(3'')-Cr(2)	2.211(4)	C(30)-H(30B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800	C(3'')-H(3'')	0.9500	C(30)-H(30C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800	C(4'')-C(5'')	1.384(5)		

C(2)-C(1)-O(1)	120.7(3)	C(8A)-C(8)-H(8)	119.1
C(2)-C(1)-C(8A)	121.7(3)	Cr(1)-C(8)-H(8)	125.6
O(1)-C(1)-C(8A)	117.3(3)	C(1)-C(8A)-C(4A)	118.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(3)	C(1)-C(8A)-C(8)	122.2(3)
C(1)-C(2)-C(15)	119.1(3)	C(4A)-C(8A)-C(8)	119.1(3)
C(3)-C(2)-C(15)	120.7(3)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	126.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(3)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	72.1(2)
C(4)-C(3)-C(17)	120.5(3)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	68.6(2)
C(2)-C(3)-C(17)	120.1(3)	Si-C(9)-H(9A)	109.5
C(3)-C(4)-O(2)	121.2(3)	Si-C(9)-H(9B)	109.5
C(3)-C(4)-C(4A)	122.0(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
O(2)-C(4)-C(4A)	116.7(3)	Si-C(9)-H(9C)	109.5
C(4)-C(4A)-C(8A)	118.5(3)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(4)-C(4A)-C(5)	122.8(3)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(8A)-C(4A)-C(5)	118.6(3)	Si-C(10)-H(10C)	109.5
C(4)-C(4A)-Cr(1)	129.3(3)	Si-C(10)-H(10B)	109.5
C(8A)-C(4A)-Cr(1)	71.41(19)	H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5
C(5)-C(4A)-Cr(1)	69.21(18)	Si-C(10)-H(10A)	109.5
C(6)-C(5)-C(4A)	120.8(3)	H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
C(6)-C(5)-Cr(1)	72.0(2)	H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
C(4A)-C(5)-Cr(1)	73.80(19)	C(12)-C(11)-C(14)	109.1(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6	C(12)-C(11)-C(13)	109.0(4)
C(4A)-C(5)-H(5)	119.6	C(14)-C(11)-C(13)	108.5(3)
Cr(1)-C(5)-H(5)	126.5	C(12)-C(11)-Si	110.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)	C(14)-C(11)-Si	110.2(3)
C(5)-C(6)-Cr(1)	71.2(2)	C(13)-C(11)-Si	109.7(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)	71.7(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	119.5	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
C(7)-C(6)-H(6)	119.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
Cr(1)-C(6)-H(6)	130.1	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	118.5(3)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(8)-C(7)-C(1')	119.1(3)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(6)-C(7)-C(1')	122.4(3)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(8)-C(7)-Cr(1)	70.2(2)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.3(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(1')-C(7)-Cr(1)	128.7(2)	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(8)-C(8A)	121.8(3)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(7)-C(8)-Cr(1)	73.0(2)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(8A)-C(8)-Cr(1)	74.1(2)	C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(7)-C(8)-H(8)	119.1	C(11)-C(14)-H(14B)	109.5

H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5	C(1')-C(2')-C(1'')	123.4(3)
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(1')-C(2')-H(2')	118.3
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5	C(1'')-C(2')-H(2')	118.3
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5	C(6'')-C(1'')-C(2'')	118.1(3)
C(2)-C(15)-C(16)	110.9(3)	C(6'')-C(1'')-C(2'')	119.2(3)
C(2)-C(15)-H(15A)	109.5	C(2'')-C(1'')-C(2'')	122.7(3)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.5	C(6'')-C(1'')-Cr(2)	70.4(2)
C(2)-C(15)-H(15B)	109.5	C(2'')-C(1'')-Cr(2)	69.8(2)
C(16)-C(15)-H(15B)	109.5	C(2')-C(1'')-Cr(2)	129.8(3)
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.0	C(3'')-C(2'')-C(1'')	120.4(3)
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(3'')-C(2'')-Cr(2)	71.9(2)
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(1'')-C(2'')-Cr(2)	72.7(2)
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5	C(3'')-C(2'')-H(2'')	119.8
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(1'')-C(2'')-H(2'')	119.8
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5	Cr(2)-C(2'')-H(2'')	127.7
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5	C(2'')-C(3'')-C(4'')	120.6(4)
C(3)-C(17)-C(18)	112.6(3)	C(2'')-C(3'')-Cr(2)	71.1(2)
C(3)-C(17)-H(17A)	109.1	C(4'')-C(3'')-Cr(2)	71.9(2)
C(18)-C(17)-H(17A)	109.1	C(2'')-C(3'')-H(3'')	119.7
C(3)-C(17)-H(17B)	109.1	C(4'')-C(3'')-H(3'')	119.7
C(18)-C(17)-H(17B)	109.1	Cr(2)-C(3'')-H(3'')	129.8
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.8	C(5'')-C(4'')-C(3'')	119.4(4)
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(5'')-C(4'')-Cr(2)	71.2(2)
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	C(3'')-C(4'')-Cr(2)	70.8(2)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(5'')-C(4'')-H(4'')	120.3
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	C(3'')-C(4'')-H(4'')	120.3
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	Cr(2)-C(4'')-H(4'')	130.1
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(4'')-C(5'')-C(6'')	120.8(4)
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5	C(4'')-C(5'')-Cr(2)	72.4(2)
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5	C(6'')-C(5'')-Cr(2)	71.4(2)
H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5	C(4'')-C(5'')-H(5'')	119.6
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5	C(6'')-C(5'')-H(5'')	119.6
H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5	Cr(2)-C(5'')-H(5'')	128.9
H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5	C(1'')-C(6'')-C(5'')	120.7(3)
O(3)-C(20)-Cr(1)	177.1(3)	C(1'')-C(6'')-Cr(2)	72.6(2)
O(4)-C(21)-Cr(1)	179.6(4)	C(5'')-C(6'')-Cr(2)	71.3(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)	179.0(4)	C(1'')-C(6'')-H(6'')	119.6
C(2')-C(1')-C(7)	125.5(3)	C(5'')-C(6'')-H(6'')	119.6
C(2')-C(1')-H(1')	117.3	Cr(2)-C(6'')-H(6'')	128.8
C(7)-C(1')-H(1')	117.3	O(6)-C(7'')-Cr(2)	178.9(4)

O(7)-C(8 ^{''})-Cr(2)	179.4(4)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(9 ^{''})	87.81(17)
O(8)-C(9 ^{''})-Cr(2)	179.1(4)	C(7 ^{''})-Cr(2)-C(2 ^{''})	113.79(16)
C(20)-Cr(1)-C(22)	86.26(16)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(2 ^{''})	157.56(14)
C(20)-Cr(1)-C(21)	87.59(16)	C(9 ^{''})-Cr(2)-C(2 ^{''})	91.95(16)
C(22)-Cr(1)-C(21)	88.93(17)	C(7 ^{''})-Cr(2)-C(5 ^{''})	120.92(15)
C(20)-Cr(1)-C(8)	119.46(15)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(5 ^{''})	90.39(16)
C(22)-Cr(1)-C(8)	89.01(15)	C(9 ^{''})-Cr(2)-C(5 ^{''})	151.05(15)
C(21)-Cr(1)-C(8)	152.67(14)	C(2 ^{''})-Cr(2)-C(5 ^{''})	79.06(14)
C(20)-Cr(1)-C(5)	120.51(15)	C(7 ^{''})-Cr(2)-C(6 ^{''})	158.12(16)
C(22)-Cr(1)-C(5)	153.21(15)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(6 ^{''})	92.63(15)
C(21)-Cr(1)-C(5)	91.07(15)	C(9 ^{''})-Cr(2)-C(6 ^{''})	113.93(15)
C(8)-Cr(1)-C(5)	78.89(13)	C(2 ^{''})-Cr(2)-C(6 ^{''})	67.02(13)
C(20)-Cr(1)-C(6)	95.37(15)	C(5 ^{''})-Cr(2)-C(6 ^{''})	37.28(13)
C(22)-Cr(1)-C(6)	152.51(16)	C(7 ^{''})-Cr(2)-C(3 ^{''})	90.01(16)
C(21)-Cr(1)-C(6)	118.54(15)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(3 ^{''})	151.70(16)
C(8)-Cr(1)-C(6)	66.27(13)	C(9 ^{''})-Cr(2)-C(3 ^{''})	120.39(17)
C(5)-Cr(1)-C(6)	36.83(12)	C(2 ^{''})-Cr(2)-C(3 ^{''})	36.98(13)
C(20)-Cr(1)-C(7)	94.50(15)	C(5 ^{''})-Cr(2)-C(3 ^{''})	66.32(14)
C(22)-Cr(1)-C(7)	115.54(16)	C(6 ^{''})-Cr(2)-C(3 ^{''})	78.63(14)
C(21)-Cr(1)-C(7)	155.52(15)	C(7 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	93.19(15)
C(8)-Cr(1)-C(7)	36.81(12)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	114.63(16)
C(5)-Cr(1)-C(7)	66.88(13)	C(9 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	157.55(17)
C(6)-Cr(1)-C(7)	36.98(12)	C(2 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	67.09(14)
C(20)-Cr(1)-C(8A)	156.58(15)	C(5 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	36.37(13)
C(22)-Cr(1)-C(8A)	89.67(15)	C(6 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	66.47(14)
C(21)-Cr(1)-C(8A)	115.41(14)	C(3 ^{''})-Cr(2)-C(4 ^{''})	37.25(13)
C(8)-Cr(1)-C(8A)	37.32(12)	C(7 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	151.01(16)
C(5)-Cr(1)-C(8A)	66.25(13)	C(8 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	120.07(14)
C(6)-Cr(1)-C(8A)	77.98(13)	C(9 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	89.11(15)
C(7)-Cr(1)-C(8A)	66.61(13)	C(2 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	37.51(12)
C(20)-Cr(1)-C(4A)	157.35(15)	C(5 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	66.98(13)
C(22)-Cr(1)-C(4A)	116.22(15)	C(6 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	36.98(13)
C(21)-Cr(1)-C(4A)	89.98(14)	C(3 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	66.90(13)
C(8)-Cr(1)-C(4A)	66.70(13)	C(4 ^{''})-Cr(2)-C(1 ^{''})	79.09(14)
C(5)-Cr(1)-C(4A)	36.99(12)	C(1)-O(1)-Si	129.9(2)
C(6)-Cr(1)-C(4A)	66.22(13)	C(4)-O(2)-C(19)	113.4(3)
C(7)-Cr(1)-C(4A)	78.77(12)	O(1)-Si-C(9)	109.91(17)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)	36.50(12)	O(1)-Si-C(10)	110.26(16)
C(7 ^{''})-Cr(2)-C(8 ^{''})	88.63(17)	C(9)-Si-C(10)	107.7(2)
C(7 ^{''})-Cr(2)-C(9 ^{''})	87.94(17)	O(1)-Si-C(11)	103.66(16)

C(9)-Si-C(11)	113.89(19)	C(28)-C(29)-H(29A)	110.4
C(10)-Si-C(11)	111.37(18)	C(30)-C(29)-H(29A)	110.4
C(27)-O(9)-C(26)	112.7(11)	C(28)-C(29)-H(29B)	110.4
C(26)-C(25)-C(24)	108.5(9)	C(30)-C(29)-H(29B)	110.4
C(26)-C(25)-H(25A)	110.0	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.6
C(24)-C(25)-H(25A)	110.0	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(26)-C(25)-H(25B)	110.0	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	110.0	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.4	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
C(25)-C(26)-O(9)	110.7(19)	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
C(25)-C(26)-H(26A)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
O(9)-C(26)-H(26A)	109.5		
C(25)-C(26)-H(26B)	109.5		
O(9)-C(26)-H(26B)	109.5		
H(26A)-C(26)-H(26B)	108.1		
C(23)-C(24)-C(25)	114.2(9)		
C(23)-C(24)-H(24A)	108.7		
C(25)-C(24)-H(24A)	108.7		
C(23)-C(24)-H(24B)	108.7		
C(25)-C(24)-H(24B)	108.7		
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.6		
C(24)-C(23)-H(23A)	109.5		
C(24)-C(23)-H(23B)	109.5		
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5		
C(24)-C(23)-H(23C)	109.5		
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5		
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5		
C(28)-C(27)-O(9)	109.9(11)		
C(28)-C(27)-H(27A)	109.7		
O(9)-C(27)-H(27A)	109.7		
C(28)-C(27)-H(27B)	109.7		
O(9)-C(27)-H(27B)	109.7		
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.2		
C(29)-C(28)-C(27)	108.9(13)		
C(29)-C(28)-H(28A)	109.9		
C(27)-C(28)-H(28A)	109.9		
C(29)-C(28)-H(28B)	109.9		
C(27)-C(28)-H(28B)	109.9		
H(28A)-C(28)-H(28B)	108.3		
C(28)-C(29)-C(30)	106.5(7)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for PH-R5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18(2)	16(2)	17(2)	1(2)	2(2)	1(2)
C(2)	21(2)	16(2)	21(2)	1(2)	-1(2)	5(2)
C(3)	17(2)	23(2)	20(2)	-2(2)	2(2)	7(2)
C(4)	16(2)	22(2)	19(2)	-5(2)	4(2)	-1(2)
C(4A)	16(2)	15(2)	20(2)	-2(2)	-2(2)	-2(2)
C(5)	21(2)	15(2)	20(2)	1(2)	4(2)	-2(2)
C(6)	23(2)	10(2)	23(2)	1(2)	2(2)	-4(2)
C(7)	17(2)	18(2)	20(2)	-1(2)	1(2)	-1(2)
C(8)	17(2)	18(2)	20(2)	1(2)	5(2)	0(2)
C(8A)	17(2)	16(2)	18(2)	-1(2)	1(2)	2(2)
C(9)	35(2)	61(3)	26(3)	1(2)	4(2)	-6(2)
C(10)	59(3)	28(3)	34(3)	-2(2)	20(2)	0(2)
C(11)	28(2)	25(2)	32(3)	7(2)	10(2)	2(2)
C(12)	56(3)	28(3)	114(5)	24(3)	38(3)	0(2)
C(13)	36(2)	62(3)	34(3)	14(3)	9(2)	-7(2)
C(14)	35(2)	55(3)	35(3)	-2(2)	8(2)	-14(2)
C(15)	29(2)	19(2)	38(3)	8(2)	10(2)	10(2)
C(16)	56(3)	24(3)	59(3)	3(3)	18(2)	1(2)
C(17)	22(2)	24(2)	28(2)	1(2)	6(2)	8(2)
C(18)	25(2)	34(3)	37(3)	1(2)	2(2)	13(2)
C(19)	22(2)	35(3)	40(3)	0(2)	9(2)	-6(2)
C(20)	21(2)	16(2)	31(3)	1(2)	8(2)	1(2)
C(21)	22(2)	20(2)	24(2)	-1(2)	0(2)	2(2)
C(22)	29(2)	21(2)	25(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
C(1')	21(2)	16(2)	24(2)	3(2)	5(2)	0(2)
C(2')	15(2)	18(2)	23(2)	-1(2)	3(2)	0(2)
C(1'')	20(2)	15(2)	22(2)	3(2)	2(2)	2(2)
C(2'')	23(2)	15(2)	29(2)	3(2)	6(2)	-1(2)
C(3'')	21(2)	25(2)	34(3)	4(2)	10(2)	0(2)
C(4'')	24(2)	23(2)	30(2)	2(2)	10(2)	8(2)
C(5'')	29(2)	17(2)	25(2)	1(2)	6(2)	2(2)
C(6'')	19(2)	17(2)	24(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(7'')	28(2)	20(2)	33(3)	-3(2)	10(2)	3(2)
C(8'')	18(2)	21(2)	29(2)	-3(2)	2(2)	6(2)
C(9'')	28(2)	22(2)	33(3)	2(2)	3(2)	6(2)
Cr(1)	19(1)	14(1)	22(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
Cr(2)	17(1)	15(1)	29(1)	1(1)	5(1)	2(1)
O(1)	21(1)	16(1)	24(2)	5(1)	8(1)	2(1)
O(2)	20(1)	25(2)	25(2)	-5(1)	8(1)	-2(1)
O(3)	26(2)	32(2)	34(2)	5(1)	1(1)	1(1)
O(4)	36(2)	37(2)	37(2)	-10(2)	6(1)	4(1)
O(5)	49(2)	24(2)	50(2)	0(2)	7(2)	-17(2)
O(6)	23(2)	45(2)	45(2)	-7(2)	-3(1)	6(2)

O(7)	38(2)	30(2)	41(2)	11(2)	11(1)	3(1)
O(8)	60(2)	35(2)	47(2)	-7(2)	16(2)	18(2)
Si	27(1)	23(1)	23(1)	3(1)	8(1)	0(1)
O(9)	74(5)	118(5)	80(5)	10(4)	11(4)	3(4)
C(25)	118(7)	142(7)	120(8)	7(7)	0(7)	-4(7)
C(26)	92(6)	127(6)	98(7)	10(6)	7(5)	1(6)
C(24)	150(8)	177(9)	150(9)	0(8)	3(8)	-6(8)
C(23)	195(11)	226(12)	203(12)	-17(11)	29(11)	-7(11)
C(27)	69(5)	99(4)	57(5)	4(4)	12(4)	-3(4)
C(28)	48(4)	74(5)	26(4)	2(4)	6(4)	-5(4)
C(29)	45(4)	65(5)	12(4)	1(4)	-9(3)	-14(4)
C(30)	90(7)	142(9)	47(7)	12(7)	-32(6)	-15(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-R5.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	-104	-900	2337	22
H(6)	1133	-2146	2339	23
H(8)	2049	154	1239	22
H(9A)	-25	1328	-330	62
H(9B)	480	1749	-834	62
H(9C)	163	2718	-413	62
H(10C)	2482	117	314	58
H(10B)	1977	61	-363	58
H(10A)	1471	-351	143	58
H(12A)	1438	4201	-398	94
H(12B)	2405	4738	-122	94
H(12C)	1751	4342	301	94
H(13A)	3107	3202	-658	66
H(13B)	2138	2667	-933	66
H(13C)	2907	1813	-580	66
H(14C)	3428	2053	504	62
H(14B)	2980	3036	853	62
H(14A)	3606	3444	415	62
H(15A)	-648	3996	685	34
H(15B)	215	3653	427	34
H(16C)	526	5346	1051	68
H(16B)	1160	4259	1324	68
H(16A)	302	4588	1587	68
H(17A)	-1364	3715	1376	29
H(17B)	-1846	2639	1643	29
H(18A)	-2390	1884	670	49
H(18B)	-1918	2973	406	49
H(18C)	-2735	3223	724	49
H(19C)	-2266	-258	2040	48
H(19B)	-1575	-808	1679	48
H(19A)	-2220	267	1405	48
H(1')	3014	-1486	1671	24
H(2')	2158	-3370	2111	23
H(2'')	4366	-2316	2030	27
H(3'')	5615	-3496	1981	31
H(4'')	5488	-5604	1921	30
H(5'')	4104	-6505	1901	28
H(6'')	2831	-5337	1924	24
H(25A)	3529	-2352	277	157
H(25B)	4218	-1833	840	157
H(26A)	4387	-1834	-343	129
H(26B)	5297	-2058	131	129
H(24A)	5107	-3495	923	196
H(24B)	4116	-4032	783	196

H(23A)	5010	-4998	228	315
H(23B)	5186	-3754	-69	315
H(23C)	4202	-4322	-197	315
H(27A)	6093	194	181	90
H(27B)	5506	-78	-463	90
H(28A)	4670	1768	-398	60
H(28B)	5339	2055	217	60
H(29A)	5786	2003	-925	51
H(29B)	6564	1904	-342	51
H(30A)	6325	3967	-623	150
H(30B)	6083	3759	8	150
H(30C)	5301	3856	-568	150

Table 6. Torsion angles [deg] for PH-R5.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.0(3)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-87.8(4)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-4.1(6)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	86.3(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	-5.8(5)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	2.6(5)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(15)	168.1(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-175.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	5.0(6)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-122.8(3)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	-167.1(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	177.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	-175.1(3)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-0.6(5)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	12.8(5)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	51.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	173.4(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	125.3(3)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-6.4(5)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-52.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-2.1(6)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	178.6(3)
C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	178.1(3)	Cr(1)-C(8)-C(8A)-C(1)	120.9(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-1.7(5)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	4.4(5)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-177.4(3)	Cr(1)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-53.4(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	175.9(3)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	57.7(3)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	0.2(5)	C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	-80.0(5)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	87.0(4)	C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	92.2(4)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-88.7(4)	C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	-104.6(4)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	179.1(3)	C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	75.5(5)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-3.3(5)	C(8)-C(7)-C(1')-C(2')	-162.5(4)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	-56.8(3)	C(6)-C(7)-C(1')-C(2')	19.2(6)
C(4)-C(4A)-C(5)-Cr(1)	-124.2(3)	Cr(1)-C(7)-C(1')-C(2')	110.4(4)
C(8A)-C(4A)-C(5)-Cr(1)	53.4(3)	C(7)-C(1')-C(2')-C(1'')	177.8(3)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	3.8(5)	C(1')-C(2')-C(1'')-C(6'')	-156.0(4)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-53.9(3)	C(1')-C(2')-C(1'')-C(2'')	25.9(6)
C(4A)-C(5)-C(6)-Cr(1)	57.6(3)	C(1')-C(2')-C(1'')-Cr(2)	115.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.1(5)	C(6'')-C(1'')-C(2'')-C(3'')	2.9(6)
Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-53.7(3)	C(2'')-C(1'')-C(2'')-C(3'')	-178.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(1')	178.1(3)	Cr(2)-C(1'')-C(2'')-C(3'')	56.0(3)
Cr(1)-C(6)-C(7)-C(1')	124.5(3)	C(6'')-C(1'')-C(2'')-Cr(2)	-53.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	53.6(3)	C(2'')-C(1'')-C(2'')-Cr(2)	125.1(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-4.0(5)	C(1'')-C(2'')-C(3'')-C(4'')	-2.0(6)
C(1')-C(7)-C(8)-C(8A)	177.7(3)	Cr(2)-C(2'')-C(3'')-C(4'')	54.3(4)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(8A)	-58.2(3)	C(1'')-C(2'')-C(3'')-Cr(2)	-56.3(3)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	54.3(3)	C(2'')-C(3'')-C(4'')-C(5'')	0.1(6)
C(1')-C(7)-C(8)-Cr(1)	-124.1(3)	Cr(2)-C(3'')-C(4'')-C(5'')	54.0(3)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	0.3(5)	C(2'')-C(3'')-C(4'')-Cr(2)	-53.9(3)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	174.4(3)	C(3'')-C(4'')-C(5'')-C(6'')	0.9(6)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-174.0(3)	Cr(2)-C(4'')-C(5'')-C(6'')	54.7(3)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	0.1(5)	C(3'')-C(4'')-C(5'')-Cr(2)	-53.9(3)

C(2'')-C(1'')-C(6'')-C(5'')	-2.0(6)	C(7)-C(8)-Cr(1)-C(6)	-29.67(19)
C(2')-C(1')-C(6')-C(5')	179.8(3)	C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(6)	101.6(2)
Cr(2)-C(1'')-C(6'')-C(5'')	-54.7(3)	C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(7)	131.3(3)
C(2'')-C(1'')-C(6'')-Cr(2)	52.8(3)	C(7)-C(8)-Cr(1)-C(8A)	-131.3(3)
C(2')-C(1')-C(6')-Cr(2)	-125.5(3)	C(7)-C(8)-Cr(1)-C(4A)	-102.8(2)
C(4'')-C(5'')-C(6'')-C(1'')	0.1(6)	C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(4A)	28.5(2)
Cr(2)-C(5'')-C(6'')-C(1'')	55.3(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(20)	-52.7(3)
C(4'')-C(5'')-C(6'')-Cr(2)	-55.2(3)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(20)	176.4(2)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(22)	32(7)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(22)	129.7(4)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(21)	-57(7)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(22)	-1.2(4)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(8)	119(7)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(21)	-140.6(2)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(5)	-146(7)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(21)	88.5(2)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(6)	-175(100)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(8)	65.0(2)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(7)	148(7)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(8)	-65.9(2)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(8A)	113(7)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(6)	-130.9(3)
O(3)-C(20)-Cr(1)-C(4A)	-141(7)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(7)	28.5(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(20)	-13(24)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(7)	-102.4(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(21)	74(24)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(8A)	102.0(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(8)	-133(24)	C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(8A)	-28.9(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(5)	165(100)	C(6)-C(5)-Cr(1)-C(4A)	130.9(3)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(6)	-108(24)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(20)	136.5(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(7)	-106(24)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(20)	-90.3(2)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(8A)	-170(100)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(22)	-131.3(3)
O(5)-C(22)-Cr(1)-C(4A)	164(100)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(22)	1.9(4)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(20)	-176(100)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(21)	46.3(3)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(22)	97(61)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(21)	179.5(2)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(8)	11(61)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(8)	-103.6(2)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(5)	-56(61)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(8)	29.5(2)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(6)	-82(61)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(5)	133.2(3)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(7)	-81(61)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(7)	-133.2(3)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(8A)	8(61)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(8A)	-66.3(2)
O(4)-C(21)-Cr(1)-C(4A)	-19(61)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(8A)	66.9(2)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(20)	52.8(2)	C(5)-C(6)-Cr(1)-C(4A)	-29.8(2)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(20)	-175.9(2)	C(7)-C(6)-Cr(1)-C(4A)	103.4(2)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(22)	138.0(2)	C(8)-C(7)-Cr(1)-C(20)	-135.9(2)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(22)	-90.7(2)	C(6)-C(7)-Cr(1)-C(20)	93.0(2)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(21)	-136.3(3)	C(1')-C(7)-Cr(1)-C(20)	-24.0(4)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(21)	-5.0(4)	C(8)-C(7)-Cr(1)-C(22)	-47.9(2)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(5)	-66.1(2)	C(6)-C(7)-Cr(1)-C(22)	-179.0(2)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(5)	65.2(2)	C(1')-C(7)-Cr(1)-C(22)	64.0(4)

C(8)-C(7)-Cr(1)-C(21)	130.0(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(20)	-8.1(5)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(21)	-1.1(5)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(22)	-64.7(4)
C(1')-C(7)-Cr(1)-C(21)	-118.1(4)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(22)	47.4(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(8)	-131.1(3)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(22)	179.4(2)
C(1')-C(7)-Cr(1)-C(8)	111.9(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(21)	24.1(4)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(5)	102.8(2)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(21)	136.2(2)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(5)	-28.4(2)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(21)	-91.8(2)
C(1')-C(7)-Cr(1)-C(5)	-145.3(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(8)	-141.2(4)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(6)	131.1(3)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(8)	-29.1(2)
C(1')-C(7)-Cr(1)-C(6)	-116.9(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(8)	102.9(2)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(8A)	29.76(19)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(5)	115.9(4)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(8A)	-101.4(2)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(5)	-132.0(3)
C(1')-C(7)-Cr(1)-C(8A)	141.7(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(6)	145.6(4)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(4A)	65.9(2)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(6)	-102.3(2)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(4A)	-65.2(2)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(6)	29.7(2)
C(1')-C(7)-Cr(1)-C(4A)	177.9(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(7)	-177.8(4)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(20)	-106.0(4)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(7)	-65.7(2)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(20)	141.6(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(7)	66.3(2)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(20)	9.0(5)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(8A)	-112.1(4)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(22)	-26.2(3)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(8A)	132.0(3)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(22)	-138.6(2)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(8'')	-92(23)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(22)	88.8(2)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(9'')	-4(23)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(21)	62.5(3)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(2'')	87(23)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(21)	-50.0(3)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(5'')	178(100)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(21)	177.5(2)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(6'')	174(100)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(8)	-115.0(4)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(3'')	116(23)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(8)	132.5(3)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(4'')	153(23)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(5)	141.7(3)	O(6)-C(7'')-Cr(2)-C(1'')	80(23)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(5)	29.3(2)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(7'')	83(36)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(5)	-103.3(2)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(9'')	-5(36)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(6)	178.6(3)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(2'')	-95(37)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(6)	66.1(2)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(5'')	-156(100)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(6)	-66.5(2)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(6'')	-119(36)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(7)	-144.3(3)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(3'')	171(100)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(7)	103.2(2)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(4'')	176(100)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(7)	-29.4(2)	O(7)-C(8'')-Cr(2)-C(1'')	-92(37)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(4A)	112.5(4)	O(8)-C(9'')-Cr(2)-C(7'')	-41(27)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(4A)	-132.5(3)	O(8)-C(9'')-Cr(2)-C(8'')	48(27)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(20)	107.8(5)	O(8)-C(9'')-Cr(2)-C(2'')	-155(27)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(20)	-140.1(4)	O(8)-C(9'')-Cr(2)-C(5'')	135(27)

O(8)-C(9")-Cr(2)-C(6")	140(27)	C(1")-C(6")-Cr(2)-C(5")	-132.2(3)
O(8)-C(9")-Cr(2)-C(3")	-130(27)	C(1")-C(6")-Cr(2)-C(3")	-66.5(2)
O(8)-C(9")-Cr(2)-C(4")	-134(27)	C(5")-C(6")-Cr(2)-C(3")	65.7(2)
O(8)-C(9")-Cr(2)-C(1")	168(100)	C(1")-C(6")-Cr(2)-C(4")	-103.6(2)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(7")	54.2(3)	C(5")-C(6")-Cr(2)-C(4")	28.6(2)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(7")	-174.6(2)	C(5")-C(6")-Cr(2)-C(1")	132.2(3)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(8")	-128.2(4)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(7")	-132.1(2)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(8")	3.0(5)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(7")	95.3(2)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(9")	142.8(2)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(8")	140.8(3)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(9")	-86.0(2)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(8")	8.2(4)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(5")	-64.9(2)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(9")	-44.5(3)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(5")	66.3(2)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(9")	-177.1(2)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(6")	-102.0(3)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(2")	-132.6(3)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(6")	29.3(2)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(5")	103.8(2)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(3")	131.2(3)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(5")	-28.9(2)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(4")	-28.9(2)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(6")	66.7(2)
C(1")-C(2")-Cr(2)-C(4")	102.3(2)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(6")	-65.9(2)
C(3")-C(2")-Cr(2)-C(1")	-131.2(3)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(4")	132.6(3)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(7")	-45.3(3)	C(2")-C(3")-Cr(2)-C(1")	29.9(2)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(7")	-177.5(2)	C(4")-C(3")-Cr(2)-C(1")	-102.8(2)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(8")	-133.9(2)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(7")	142.4(2)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(8")	93.8(2)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(7")	-85.8(2)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(9")	139.9(3)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(8")	52.4(3)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(9")	7.6(4)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(8")	-175.8(2)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(2")	66.0(2)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(9")	-125.3(4)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(2")	-66.2(2)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(9")	6.5(5)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(6")	132.3(3)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(2")	-103.1(2)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(3")	29.5(2)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(2")	28.7(2)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(3")	-102.8(2)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(5")	131.8(3)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(4")	-132.3(3)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(6")	-29.3(2)
C(4")-C(5")-Cr(2)-C(1")	103.3(2)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(6")	102.6(2)
C(6")-C(5")-Cr(2)-C(1")	-29.0(2)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(3")	-131.8(3)
C(1")-C(6")-Cr(2)-C(7")	-126.5(4)	C(5")-C(4")-Cr(2)-C(1")	-65.8(2)
C(5")-C(6")-Cr(2)-C(7")	5.7(5)	C(3")-C(4")-Cr(2)-C(1")	66.0(2)
C(1")-C(6")-Cr(2)-C(8")	140.6(2)	C(6")-C(1")-Cr(2)-C(7")	141.8(3)
C(5")-C(6")-Cr(2)-C(8")	-87.2(2)	C(2")-C(1")-Cr(2)-C(7")	10.2(4)
C(1")-C(6")-Cr(2)-C(9")	51.9(3)	C(2')-C(1")-Cr(2)-C(7")	-106.0(4)
C(5")-C(6")-Cr(2)-C(9")	-176.0(2)	C(6")-C(1")-Cr(2)-C(8")	-47.1(3)
C(1")-C(6")-Cr(2)-C(2")	-29.7(2)	C(2")-C(1")-Cr(2)-C(8")	-178.7(2)
C(5")-C(6")-Cr(2)-C(2")	102.5(2)	C(2')-C(1")-Cr(2)-C(8")	65.1(4)

C(6'')-C(1'')-Cr(2)-C(9'')	-134.0(2)
C(2'')-C(1'')-Cr(2)-C(9'')	94.4(2)
C(2')-C(1'')-Cr(2)-C(9'')	-21.9(3)
C(6'')-C(1'')-Cr(2)-C(2'')	131.6(3)
C(2')-C(1'')-Cr(2)-C(2'')	-116.2(4)
C(6'')-C(1'')-Cr(2)-C(5'')	29.2(2)
C(2'')-C(1'')-Cr(2)-C(5'')	-102.4(2)
C(2')-C(1'')-Cr(2)-C(5'')	141.3(4)
C(2'')-C(1'')-Cr(2)-C(6'')	-131.6(3)
C(2')-C(1'')-Cr(2)-C(6'')	112.2(4)
C(6'')-C(1'')-Cr(2)-C(3'')	102.1(2)
C(2'')-C(1'')-Cr(2)-C(3'')	-29.5(2)
C(2')-C(1'')-Cr(2)-C(3'')	-145.7(4)
C(6'')-C(1'')-Cr(2)-C(4'')	65.2(2)
C(2'')-C(1'')-Cr(2)-C(4'')	-66.4(2)
C(2')-C(1'')-Cr(2)-C(4'')	177.3(4)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	-92.9(4)
C(8A)-C(1)-O(1)-Si	92.9(4)
C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	97.9(4)
C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	-86.3(4)
C(1)-O(1)-Si-C(9)	40.5(3)
C(1)-O(1)-Si-C(10)	-78.1(3)
C(1)-O(1)-Si-C(11)	162.6(3)
C(12)-C(11)-Si-O(1)	-69.2(3)
C(14)-C(11)-Si-O(1)	51.4(3)
C(13)-C(11)-Si-O(1)	170.7(3)
C(12)-C(11)-Si-C(9)	50.2(4)
C(14)-C(11)-Si-C(9)	170.8(3)
C(13)-C(11)-Si-C(9)	-69.8(3)
C(12)-C(11)-Si-C(10)	172.3(3)
C(14)-C(11)-Si-C(10)	-67.2(3)
C(13)-C(11)-Si-C(10)	52.2(3)
C(24)-C(25)-C(26)-O(9)	-146.1(19)
C(27)-O(9)-C(26)-C(25)	165.4(17)
C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	-43(3)
C(26)-O(9)-C(27)-C(28)	156(2)
O(9)-C(27)-C(28)-C(29)	-174.4(10)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-163.1(13)

7.4.7 (1-Pyrenyl)methoxycarbenpentacarbonylchrom(0) (29)

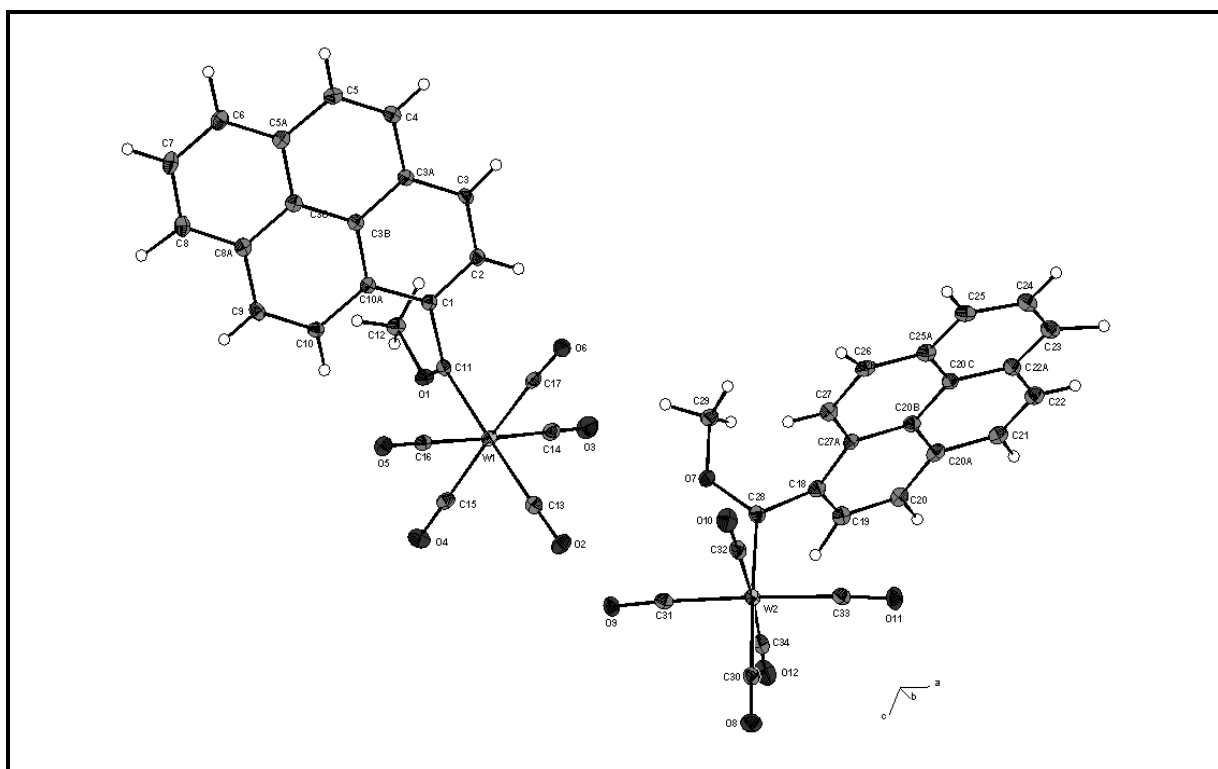


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-S3FC1.

Identification code	joerg95/GDOE062
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₂ Cr O ₆
Formula weight	436.33
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.7682(4) Å alpha = 106.360(2) deg.
	b = 12.8231(5) Å beta = 100.154(3) deg.
	c = 16.1812(6) Å gamma = 91.542(2) deg.
Volume	1908.01(13) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.519 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.639 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.28 x 0.16 x 0.13 mm
Theta range for data collection	2.71 to 27.51 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	35231 / 8604 [R(int) = 0.0943]
Completeness to theta = 27.51	98.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9204 and 0.8409
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8604 / 0 / 629
Goodness-of-fit on F ²	0.955
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1212
R indices (all data)	R1 = 0.0806, wR2 = 0.1343
Largest diff. peak and hole	0.715 and -0.588 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg95. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	-12(1)	1629(1)	3411(1)	24(1)
O(1)	-651(2)	-664(1)	3146(1)	31(1)
O(2)	1226(2)	3938(2)	4397(1)	39(1)
O(3)	2834(2)	704(2)	3608(2)	52(1)
O(4)	-432(2)	1206(2)	5123(1)	41(1)
O(5)	-2956(2)	2372(2)	3216(1)	35(1)
O(6)	439(2)	2246(2)	1794(1)	35(1)
C(1)	-1528(3)	-271(2)	1804(2)	25(1)
C(2)	-759(3)	-355(2)	1141(2)	28(1)
C(3)	-1398(3)	-713(2)	267(2)	27(1)
C(3A)	-2831(3)	-990(2)	15(2)	25(1)
C(3B)	-3637(3)	-912(2)	682(2)	24(1)
C(3C)	-5084(3)	-1247(2)	443(2)	25(1)
C(4)	-3520(3)	-1378(2)	-884(2)	29(1)
C(5)	-4889(3)	-1710(2)	-1112(2)	30(1)
C(5A)	-5727(3)	-1673(2)	-458(2)	28(1)
C(6)	-7136(3)	-2059(2)	-682(2)	35(1)
C(7)	-7914(3)	-2021(2)	-36(2)	38(1)
C(8)	-7306(3)	-1577(2)	849(2)	34(1)
C(8A)	-5899(3)	-1194(2)	1098(2)	28(1)
C(9)	-5220(3)	-764(2)	2001(2)	29(1)
C(10)	-3840(3)	-453(2)	2235(2)	26(1)
C(10A)	-2981(3)	-538(2)	1581(2)	24(1)
C(11)	-783(3)	103(2)	2746(2)	25(1)
C(12)	-1069(4)	-1819(2)	2688(2)	32(1)
C(13)	763(3)	3066(2)	4042(2)	30(1)
C(14)	1774(3)	1065(2)	3535(2)	35(1)
C(15)	-257(3)	1346(2)	4485(2)	30(1)
C(16)	-1852(3)	2094(2)	3282(2)	27(1)
C(17)	244(3)	1974(2)	2386(2)	29(1)
W(2)	4139(1)	7235(1)	4284(1)	27(1)
O(7)	3319(2)	5070(1)	3056(1)	30(1)
O(8)	3895(2)	9431(2)	5579(1)	44(1)
O(9)	1458(2)	6334(2)	4634(1)	36(1)
O(10)	2353(2)	7893(2)	2804(2)	48(1)
O(11)	6914(2)	8195(2)	4076(2)	46(1)
O(12)	5695(2)	6450(2)	5771(2)	54(1)
C(18)	5737(3)	5545(2)	3140(2)	30(1)
C(19)	6794(3)	5226(2)	3698(2)	33(1)
C(20)	8101(3)	5056(2)	3488(2)	33(1)
C(20A)	8422(3)	5231(2)	2743(2)	31(1)

C(20B)	7358(3)	5560(2)	2151(2)	29(1)
C(20C)	7699(3)	5795(2)	1408(2)	29(1)
C(21)	9801(3)	5142(2)	2529(2)	34(1)
C(22)	10118(3)	5393(2)	1833(2)	36(1)
C(22A)	9063(3)	5754(2)	1233(2)	32(1)
C(23)	9396(3)	6083(2)	543(2)	37(1)
C(24)	8362(3)	6416(2)	-16(2)	36(1)
C(25)	6988(3)	6418(2)	116(2)	34(1)
C(25A)	6626(3)	6141(2)	818(2)	32(1)
C(26)	5279(3)	6212(2)	1007(2)	31(1)
C(27)	4952(3)	6027(2)	1742(2)	32(1)
C(27A)	5993(3)	5696(2)	2352(2)	23(1)
C(28)	4369(3)	5822(2)	3417(2)	29(1)
C(29)	3472(4)	4029(2)	2425(2)	33(1)
C(30)	3987(3)	8607(2)	5098(2)	31(1)
C(31)	2455(3)	6645(2)	4482(2)	30(1)
C(32)	3050(3)	7668(2)	3361(2)	34(1)
C(33)	5865(3)	7832(2)	4128(2)	33(1)
C(34)	5129(3)	6748(2)	5211(2)	35(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for joerg95.

W(1)-C(17)	1.886(3)	C(10)-C(10A)	1.446(3)	C(25)-C(25A)	1.379(4)
W(1)-C(13)	1.899(3)	C(10)-H(10)	0.92(2)	C(25)-H(25)	1.05(3)
W(1)-C(16)	1.904(3)	C(12)-H(12A)	0.89(3)	C(25A)-C(26)	1.402(4)
W(1)-C(14)	1.906(3)	C(12)-H(12B)	1.01(3)	C(26)-C(27)	1.365(4)
W(1)-C(15)	1.926(3)	C(12)-H(12C)	1.02(3)	C(26)-H(26)	0.88(3)
W(1)-C(11)	2.001(3)	W(2)-C(32)	1.899(3)	C(27)-C(27A)	1.446(4)
O(1)-C(11)	1.318(3)	W(2)-C(34)	1.903(3)	C(27)-H(27)	0.9500
O(1)-C(12)	1.467(3)	W(2)-C(30)	1.906(3)	C(29)-H(29A)	0.99(3)
O(2)-C(13)	1.142(3)	W(2)-C(31)	1.908(3)	C(29)-H(29B)	0.91(3)
O(3)-C(14)	1.146(3)	W(2)-C(33)	1.919(3)	C(29)-H(29C)	0.85(4)
O(4)-C(15)	1.136(3)	W(2)-C(28)	2.000(3)		
O(5)-C(16)	1.141(3)	O(7)-C(28)	1.320(3)		
O(6)-C(17)	1.151(3)	O(7)-C(29)	1.464(3)		
C(1)-C(2)	1.397(4)	O(8)-C(30)	1.139(3)		
C(1)-C(10A)	1.408(4)	O(9)-C(31)	1.134(3)		
C(1)-C(11)	1.503(4)	O(10)-C(32)	1.140(3)		
C(2)-C(3)	1.380(4)	O(11)-C(33)	1.140(3)		
C(2)-H(2)	0.96(3)	O(12)-C(34)	1.142(3)		
C(3)-C(3A)	1.394(4)	C(18)-C(19)	1.397(4)		
C(3)-H(3)	0.93(3)	C(18)-C(27A)	1.404(4)		
C(3A)-C(3B)	1.427(3)	C(18)-C(28)	1.503(4)		
C(3A)-C(4)	1.430(4)	C(19)-C(20)	1.385(4)		
C(3B)-C(3C)	1.419(4)	C(19)-H(19)	1.12(3)		
C(3B)-C(10A)	1.420(4)	C(20)-C(20A)	1.373(4)		
C(3C)-C(8A)	1.423(4)	C(20)-H(20)	0.98(3)		
C(3C)-C(5A)	1.424(4)	C(20A)-C(20B)	1.441(4)		
C(4)-C(5)	1.347(4)	C(20A)-C(21)	1.448(4)		
C(4)-H(4)	0.94(3)	C(20B)-C(20C)	1.410(4)		
C(5)-C(5A)	1.439(4)	C(20B)-C(27A)	1.431(4)		
C(5)-H(5)	0.94(3)	C(20C)-C(22A)	1.409(4)		
C(5A)-C(6)	1.399(4)	C(20C)-C(25A)	1.456(4)		
C(6)-C(7)	1.387(4)	C(21)-C(22)	1.338(4)		
C(6)-H(6)	1.03(3)	C(21)-H(21)	0.95(3)		
C(7)-C(8)	1.397(4)	C(22)-C(22A)	1.463(4)		
C(7)-H(7)	0.97(3)	C(22)-H(22)	0.9500		
C(8)-C(8A)	1.396(4)	C(22A)-C(23)	1.385(4)		
C(8)-H(8)	1.07(3)	C(23)-C(24)	1.393(4)		
C(8A)-C(9)	1.436(4)	C(23)-H(23)	1.20(3)		
C(9)-C(10)	1.351(4)	C(24)-C(25)	1.396(4)		
C(9)-H(9)	0.92(3)	C(24)-H(24)	1.11(4)		

C(17)-W(1)-C(13)	86.82(11)	C(6)-C(5A)-C(3C)	119.5(2)
C(17)-W(1)-C(16)	90.56(11)	C(6)-C(5A)-C(5)	122.0(3)
C(13)-W(1)-C(16)	91.74(11)	C(3C)-C(5A)-C(5)	118.4(2)
C(17)-W(1)-C(14)	91.50(12)	C(7)-C(6)-C(5A)	120.7(3)
C(13)-W(1)-C(14)	91.80(11)	C(7)-C(6)-H(6)	118.2(16)
C(16)-W(1)-C(14)	176.00(11)	C(5A)-C(6)-H(6)	120.6(16)
C(17)-W(1)-C(15)	177.40(11)	C(6)-C(7)-C(8)	120.4(3)
C(13)-W(1)-C(15)	90.64(11)	C(6)-C(7)-H(7)	119.9(16)
C(16)-W(1)-C(15)	88.96(11)	C(8)-C(7)-H(7)	119.6(16)
C(14)-W(1)-C(15)	89.14(12)	C(8A)-C(8)-C(7)	120.6(3)
C(17)-W(1)-C(11)	93.08(10)	C(8A)-C(8)-H(8)	123.5(15)
C(13)-W(1)-C(11)	178.63(10)	C(7)-C(8)-H(8)	115.9(15)
C(16)-W(1)-C(11)	89.63(10)	C(8)-C(8A)-C(3C)	119.6(3)
C(14)-W(1)-C(11)	86.84(11)	C(8)-C(8A)-C(9)	122.5(2)
C(15)-W(1)-C(11)	89.47(10)	C(3C)-C(8A)-C(9)	118.0(2)
C(11)-O(1)-C(12)	122.8(2)	C(10)-C(9)-C(8A)	121.9(2)
C(2)-C(1)-C(10A)	119.6(2)	C(10)-C(9)-H(9)	121.0(18)
C(2)-C(1)-C(11)	119.1(2)	C(8A)-C(9)-H(9)	117.0(18)
C(10A)-C(1)-C(11)	121.3(2)	C(9)-C(10)-C(10A)	121.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(3)	C(9)-C(10)-H(10)	122.1(13)
C(3)-C(2)-H(2)	120.0(15)	C(10A)-C(10)-H(10)	116.7(13)
C(1)-C(2)-H(2)	118.9(15)	C(1)-C(10A)-C(3B)	119.4(2)
C(2)-C(3)-C(3A)	121.4(2)	C(1)-C(10A)-C(10)	122.4(2)
C(2)-C(3)-H(3)	122.3(17)	C(3B)-C(10A)-C(10)	118.2(2)
C(3A)-C(3)-H(3)	116.2(17)	O(1)-C(11)-C(1)	115.2(2)
C(3)-C(3A)-C(3B)	118.6(2)	O(1)-C(11)-W(1)	119.22(18)
C(3)-C(3A)-C(4)	122.7(2)	C(1)-C(11)-W(1)	125.61(17)
C(3B)-C(3A)-C(4)	118.7(2)	O(1)-C(12)-H(12A)	105.6(19)
C(3C)-C(3B)-C(10A)	120.3(2)	O(1)-C(12)-H(12B)	112.3(16)
C(3C)-C(3B)-C(3A)	119.7(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109(2)
C(10A)-C(3B)-C(3A)	120.0(2)	O(1)-C(12)-H(12C)	105.6(16)
C(3B)-C(3C)-C(8A)	120.5(2)	H(12A)-C(12)-H(12C)	111(2)
C(3B)-C(3C)-C(5A)	120.2(2)	H(12B)-C(12)-H(12C)	113(2)
C(8A)-C(3C)-C(5A)	119.2(2)	O(2)-C(13)-W(1)	177.8(2)
C(5)-C(4)-C(3A)	121.6(3)	O(3)-C(14)-W(1)	178.4(3)
C(5)-C(4)-H(4)	118.8(16)	O(4)-C(15)-W(1)	177.6(2)
C(3A)-C(4)-H(4)	119.6(16)	O(5)-C(16)-W(1)	179.1(2)
C(4)-C(5)-C(5A)	121.2(3)	O(6)-C(17)-W(1)	175.8(2)
C(4)-C(5)-H(5)	120.0(16)	C(32)-W(2)-C(34)	176.39(12)
C(5A)-C(5)-H(5)	118.7(16)	C(32)-W(2)-C(30)	90.54(12)

C(34)-W(2)-C(30)	90.16(12)	C(20C)-C(22A)-C(22)	117.2(3)
C(32)-W(2)-C(31)	88.21(12)	C(22A)-C(23)-C(24)	120.1(3)
C(34)-W(2)-C(31)	88.23(12)	C(22A)-C(23)-H(23)	116.8(15)
C(30)-W(2)-C(31)	91.16(11)	C(24)-C(23)-H(23)	122.8(15)
C(32)-W(2)-C(33)	93.76(12)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(3)
C(34)-W(2)-C(33)	89.81(12)	C(23)-C(24)-H(24)	122.1(18)
C(30)-W(2)-C(33)	87.94(11)	C(25)-C(24)-H(24)	117.7(18)
C(31)-W(2)-C(33)	177.84(12)	C(25A)-C(25)-C(24)	121.5(3)
C(32)-W(2)-C(28)	89.32(11)	C(25A)-C(25)-H(25)	118.4(15)
C(34)-W(2)-C(28)	90.14(12)	C(24)-C(25)-H(25)	120.0(15)
C(30)-W(2)-C(28)	177.59(11)	C(25)-C(25A)-C(26)	123.0(3)
C(31)-W(2)-C(28)	91.23(11)	C(25)-C(25A)-C(20C)	118.7(3)
C(33)-W(2)-C(28)	89.68(11)	C(26)-C(25A)-C(20C)	118.2(2)
C(28)-O(7)-C(29)	122.3(2)	C(27)-C(26)-C(25A)	122.9(3)
C(19)-C(18)-C(27A)	119.9(2)	C(27)-C(26)-H(26)	105.7(18)
C(19)-C(18)-C(28)	120.1(2)	C(25A)-C(26)-H(26)	131.4(18)
C(27A)-C(18)-C(28)	119.8(2)	C(26)-C(27)-C(27A)	120.5(3)
C(20)-C(19)-C(18)	120.9(3)	C(26)-C(27)-H(27)	119.7
C(20)-C(19)-H(19)	119.0(18)	C(27A)-C(27)-H(27)	119.7
C(18)-C(19)-H(19)	119.9(18)	C(18)-C(27A)-C(20B)	119.1(2)
C(20A)-C(20)-C(19)	121.5(3)	C(18)-C(27A)-C(27)	123.1(2)
C(20A)-C(20)-H(20)	118.2(17)	C(20B)-C(27A)-C(27)	117.8(2)
C(19)-C(20)-H(20)	119.6(17)	O(7)-C(28)-C(18)	115.8(2)
C(20)-C(20A)-C(20B)	119.1(3)	O(7)-C(28)-W(2)	121.58(19)
C(20)-C(20A)-C(21)	123.5(3)	C(18)-C(28)-W(2)	122.59(19)
C(20B)-C(20A)-C(21)	117.4(3)	O(7)-C(29)-H(29A)	106.8(18)
C(20C)-C(20B)-C(27A)	121.1(2)	O(7)-C(29)-H(29B)	110(2)
C(20C)-C(20B)-C(20A)	119.4(3)	H(29A)-C(29)-H(29B)	109(3)
C(27A)-C(20B)-C(20A)	119.4(2)	O(7)-C(29)-H(29C)	110(2)
C(22A)-C(20C)-C(20B)	122.3(3)	H(29A)-C(29)-H(29C)	113(3)
C(22A)-C(20C)-C(25A)	118.4(2)	H(29B)-C(29)-H(29C)	108(3)
C(20B)-C(20C)-C(25A)	119.3(2)	O(8)-C(30)-W(2)	179.5(2)
C(22)-C(21)-C(20A)	122.5(3)	O(9)-C(31)-W(2)	176.9(2)
C(22)-C(21)-H(21)	120.8(19)	O(10)-C(32)-W(2)	177.0(3)
C(20A)-C(21)-H(21)	116.4(19)	O(11)-C(33)-W(2)	176.9(3)
C(21)-C(22)-C(22A)	121.1(3)	O(12)-C(34)-W(2)	178.5(3)
C(21)-C(22)-H(22)	119.5		
C(22A)-C(22)-H(22)	119.5		
C(23)-C(22A)-C(20C)	121.1(3)		
C(23)-C(22A)-C(22)	121.7(3)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg95. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W(1)	27(1)	20(1)	25(1)	6(1)	3(1)	0(1)
O(1)	44(1)	19(1)	27(1)	8(1)	2(1)	-1(1)
O(2)	39(1)	23(1)	47(1)	5(1)	0(1)	-1(1)
O(3)	38(1)	51(1)	60(2)	5(1)	2(1)	13(1)
O(4)	56(1)	39(1)	32(1)	18(1)	11(1)	11(1)
O(5)	31(1)	33(1)	40(1)	11(1)	4(1)	5(1)
O(6)	40(1)	37(1)	32(1)	13(1)	8(1)	-4(1)
C(1)	31(1)	18(1)	26(1)	7(1)	6(1)	0(1)
C(2)	29(2)	24(1)	32(2)	7(1)	9(1)	-1(1)
C(3)	33(2)	26(1)	26(1)	8(1)	13(1)	1(1)
C(3A)	33(1)	19(1)	27(1)	9(1)	9(1)	3(1)
C(3B)	30(1)	16(1)	29(1)	8(1)	7(1)	3(1)
C(3C)	33(1)	15(1)	31(1)	11(1)	7(1)	5(1)
C(4)	37(2)	25(1)	29(1)	11(1)	9(1)	5(1)
C(5)	39(2)	24(1)	25(1)	9(1)	1(1)	5(1)
C(5A)	31(1)	22(1)	34(1)	13(1)	3(1)	5(1)
C(6)	31(2)	33(2)	39(2)	15(1)	-2(1)	0(1)
C(7)	25(2)	42(2)	49(2)	21(2)	2(1)	-1(1)
C(8)	30(2)	35(2)	43(2)	20(1)	9(1)	4(1)
C(8A)	33(2)	20(1)	34(2)	12(1)	8(1)	5(1)
C(9)	35(2)	25(1)	34(2)	14(1)	16(1)	6(1)
C(10)	33(2)	22(1)	24(1)	7(1)	5(1)	0(1)
C(10A)	31(1)	14(1)	28(1)	9(1)	7(1)	1(1)
C(11)	25(1)	24(1)	28(1)	9(1)	10(1)	3(1)
C(12)	44(2)	18(1)	33(2)	8(1)	7(1)	-1(1)
C(13)	29(1)	32(2)	31(1)	11(1)	5(1)	7(1)
C(14)	36(2)	27(1)	36(2)	4(1)	5(1)	-1(1)
C(15)	33(2)	21(1)	32(2)	5(1)	1(1)	3(1)
C(16)	36(2)	19(1)	24(1)	8(1)	3(1)	-1(1)
C(17)	26(1)	24(1)	32(2)	3(1)	2(1)	-3(1)
W(2)	32(1)	21(1)	29(1)	8(1)	10(1)	0(1)
O(7)	31(1)	24(1)	32(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
O(8)	55(1)	30(1)	43(1)	3(1)	15(1)	4(1)
O(9)	38(1)	28(1)	45(1)	8(1)	18(1)	-2(1)
O(10)	49(1)	56(1)	48(1)	32(1)	5(1)	2(1)
O(11)	44(1)	33(1)	63(2)	10(1)	24(1)	-6(1)
O(12)	50(1)	72(2)	52(1)	36(1)	13(1)	16(1)
C(18)	34(2)	24(1)	31(1)	8(1)	4(1)	0(1)
C(19)	37(2)	27(1)	35(2)	12(1)	6(1)	4(1)
C(20)	32(2)	28(1)	38(2)	11(1)	1(1)	4(1)
C(20A)	31(2)	20(1)	37(2)	5(1)	-2(1)	5(1)
C(20B)	36(2)	20(1)	30(1)	5(1)	5(1)	1(1)
C(20C)	35(2)	17(1)	34(2)	2(1)	11(1)	-1(1)

C(21)	37(2)	28(1)	35(2)	9(1)	1(1)	4(1)
C(22)	37(2)	29(1)	38(2)	5(1)	6(1)	5(1)
C(22A)	41(2)	20(1)	37(2)	4(1)	14(1)	-1(1)
C(23)	48(2)	27(1)	37(2)	6(1)	14(1)	1(1)
C(24)	48(2)	27(1)	37(2)	10(1)	15(1)	4(1)
C(25)	51(2)	21(1)	30(2)	7(1)	7(1)	4(1)
C(25A)	42(2)	21(1)	34(2)	8(1)	6(1)	3(1)
C(26)	44(2)	20(1)	27(1)	9(1)	1(1)	1(1)
C(27)	34(2)	27(1)	35(2)	11(1)	5(1)	3(1)
C(27A)	27(1)	16(1)	26(1)	7(1)	2(1)	0(1)
C(28)	35(2)	29(1)	28(1)	12(1)	9(1)	0(1)
C(29)	38(2)	26(1)	33(2)	5(1)	7(1)	-1(1)
C(30)	33(2)	30(2)	32(1)	11(1)	9(1)	2(1)
C(31)	40(2)	20(1)	29(1)	6(1)	9(1)	6(1)
C(32)	39(2)	31(2)	37(2)	13(1)	13(1)	-1(1)
C(33)	45(2)	24(1)	32(2)	7(1)	13(1)	2(1)
C(34)	34(2)	38(2)	38(2)	14(1)	14(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg95.

	x	y	z	U(eq)
H(22)	11043	5336	1726	43
H(27)	4033	6116	1854	38
H(2)	230(30)	-170(20)	1299(16)	20(6)
H(3)	-900(30)	-820(20)	-183(18)	25(7)
H(4)	-3000(30)	-1430(20)	-1327(17)	21(6)
H(5)	-5310(30)	-1970(20)	-1705(18)	21(6)
H(6)	-7580(30)	-2470(20)	-1320(20)	33(7)
H(7)	-8890(30)	-2270(20)	-199(18)	28(7)
H(8)	-7970(30)	-1590(20)	1309(18)	29(7)
H(9)	-5770(30)	-680(20)	2415(19)	30(7)
H(10)	-3390(20)	-198(17)	2815(15)	5(5)
H(12A)	-1990(30)	-1880(20)	2603(19)	29(8)
H(12B)	-770(30)	-2060(20)	2100(20)	34(8)
H(12C)	-650(30)	-2240(20)	3115(18)	28(7)
H(19)	6610(40)	5160(30)	4340(20)	58(10)
H(20)	8860(30)	4920(20)	3920(20)	39(8)
H(21)	10510(30)	4970(20)	2950(20)	42(8)
H(23)	10610(30)	6160(30)	510(20)	50(9)
H(24)	8590(40)	6700(30)	-570(20)	62(10)
H(25)	6210(30)	6660(20)	-314(18)	32(7)
H(26)	4490(30)	6340(20)	708(18)	25(7)
H(29A)	2620(30)	3550(30)	2350(20)	39(8)
H(29B)	3540(30)	4140(30)	1900(20)	42(9)
H(29C)	4210(40)	3760(30)	2610(20)	53(11)

Table 6. Torsion angles [deg] for joerg95.

C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.0(4)	C(3A)-C(3B)-C(10A)-C(1)	-1.5(3)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	178.9(2)	C(3C)-C(3B)-C(10A)-C(10)	-3.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	0.7(4)	C(3A)-C(3B)-C(10A)-C(10)	178.9(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(3B)	-0.8(4)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(1)	-176.8(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	-179.1(2)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(3B)	2.8(3)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	-176.5(2)	C(12)-O(1)-C(11)-C(1)	6.0(3)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	1.8(3)	C(12)-O(1)-C(11)-W(1)	-174.23(19)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(10A)	1.2(3)	C(2)-C(1)-C(11)-O(1)	-107.1(3)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(10A)	179.6(2)	C(10A)-C(1)-C(11)-O(1)	72.8(3)
C(10A)-C(3B)-C(3C)-C(8A)	1.1(3)	C(2)-C(1)-C(11)-W(1)	73.1(3)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(8A)	178.8(2)	C(10A)-C(1)-C(11)-W(1)	-107.0(2)
C(10A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	-176.9(2)	C(17)-W(1)-C(11)-O(1)	153.27(19)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	0.9(3)	C(13)-W(1)-C(11)-O(1)	67(4)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	175.5(2)	C(16)-W(1)-C(11)-O(1)	-116.19(19)
C(3B)-C(3A)-C(4)-C(5)	-2.8(4)	C(14)-W(1)-C(11)-O(1)	61.9(2)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(5A)	1.0(4)	C(15)-W(1)-C(11)-O(1)	-27.2(2)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	176.2(2)	C(17)-W(1)-C(11)-C(1)	-27.0(2)
C(8A)-C(3C)-C(5A)-C(6)	-1.7(3)	C(13)-W(1)-C(11)-C(1)	-113(4)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	-2.6(3)	C(16)-W(1)-C(11)-C(1)	63.6(2)
C(8A)-C(3C)-C(5A)-C(5)	179.4(2)	C(14)-W(1)-C(11)-C(1)	-118.3(2)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(6)	-177.1(2)	C(15)-W(1)-C(11)-C(1)	152.5(2)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(3C)	1.7(4)	C(17)-W(1)-C(13)-O(2)	10(6)
C(3C)-C(5A)-C(6)-C(7)	0.7(4)	C(16)-W(1)-C(13)-O(2)	-80(6)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	179.4(2)	C(14)-W(1)-C(13)-O(2)	102(6)
C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(4)	C(15)-W(1)-C(13)-O(2)	-169(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.7(4)	C(11)-W(1)-C(13)-O(2)	96(7)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(3C)	0.6(4)	C(17)-W(1)-C(14)-O(3)	-120(10)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(9)	-178.0(2)	C(13)-W(1)-C(14)-O(3)	153(10)
C(3B)-C(3C)-C(8A)-C(8)	-176.9(2)	C(16)-W(1)-C(14)-O(3)	1(11)
C(5A)-C(3C)-C(8A)-C(8)	1.1(3)	C(15)-W(1)-C(14)-O(3)	63(10)
C(3B)-C(3C)-C(8A)-C(9)	1.8(3)	C(11)-W(1)-C(14)-O(3)	-27(10)
C(5A)-C(3C)-C(8A)-C(9)	179.8(2)	C(17)-W(1)-C(15)-O(4)	50(8)
C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	176.2(2)	C(13)-W(1)-C(15)-O(4)	62(6)
C(3C)-C(8A)-C(9)-C(10)	-2.4(4)	C(16)-W(1)-C(15)-O(4)	-29(6)
C(8A)-C(9)-C(10)-C(10A)	0.1(4)	C(14)-W(1)-C(15)-O(4)	154(6)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(3B)	1.4(3)	C(11)-W(1)-C(15)-O(4)	-119(6)
C(11)-C(1)-C(10A)-C(3B)	-178.5(2)	C(17)-W(1)-C(16)-O(5)	-170(100)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-179.1(2)	C(13)-W(1)-C(16)-O(5)	-83(14)
C(11)-C(1)-C(10A)-C(10)	1.0(3)	C(14)-W(1)-C(16)-O(5)	69(15)
C(3C)-C(3B)-C(10A)-C(1)	176.2(2)	C(15)-W(1)-C(16)-O(5)	7(14)

C(11)-W(1)-C(16)-O(5)	97(14)	C(25A)-C(26)-C(27)-C(27A)	-2.7(4)
C(13)-W(1)-C(17)-O(6)	4(3)	C(19)-C(18)-C(27A)-C(20B)	-2.4(4)
C(16)-W(1)-C(17)-O(6)	96(3)	C(28)-C(18)-C(27A)-C(20B)	172.2(2)
C(14)-W(1)-C(17)-O(6)	-88(3)	C(19)-C(18)-C(27A)-C(27)	-179.9(2)
C(15)-W(1)-C(17)-O(6)	17(5)	C(28)-C(18)-C(27A)-C(27)	-5.3(4)
C(11)-W(1)-C(17)-O(6)	-175(3)	C(20C)-C(20B)-C(27A)-C(18)	-174.4(2)
C(27A)-C(18)-C(19)-C(20)	0.1(4)	C(20A)-C(20B)-C(27A)-C(18)	2.3(4)
C(28)-C(18)-C(19)-C(20)	-174.5(3)	C(20C)-C(20B)-C(27A)-C(27)	3.2(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(20A)	2.3(4)	C(20A)-C(20B)-C(27A)-C(27)	-180.0(2)
C(19)-C(20)-C(20A)-C(20B)	-2.3(4)	C(26)-C(27)-C(27A)-C(18)	176.8(2)
C(19)-C(20)-C(20A)-C(21)	175.4(3)	C(26)-C(27)-C(27A)-C(20B)	-0.7(4)
C(20)-C(20A)-C(20B)-C(20C)	176.8(2)	C(29)-O(7)-C(28)-C(18)	0.1(3)
C(21)-C(20A)-C(20B)-C(20C)	-1.0(4)	C(29)-O(7)-C(28)-W(2)	-179.54(19)
C(20)-C(20A)-C(20B)-C(27A)	0.0(4)	C(19)-C(18)-C(28)-O(7)	-103.1(3)
C(21)-C(20A)-C(20B)-C(27A)	-177.9(2)	C(27A)-C(18)-C(28)-O(7)	82.3(3)
C(27A)-C(20B)-C(20C)-C(22A)	174.7(2)	C(19)-C(18)-C(28)-W(2)	76.5(3)
C(20A)-C(20B)-C(20C)-C(22A)	-2.1(4)	C(27A)-C(18)-C(28)-W(2)	-98.1(3)
C(27A)-C(20B)-C(20C)-C(25A)	-2.4(4)	C(32)-W(2)-C(28)-O(7)	-70.7(2)
C(20A)-C(20B)-C(20C)-C(25A)	-179.1(2)	C(34)-W(2)-C(28)-O(7)	105.7(2)
C(20)-C(20A)-C(21)-C(22)	-175.0(3)	C(30)-W(2)-C(28)-O(7)	-157(3)
C(20B)-C(20A)-C(21)-C(22)	2.8(4)	C(31)-W(2)-C(28)-O(7)	17.5(2)
C(20A)-C(21)-C(22)-C(22A)	-1.4(4)	C(33)-W(2)-C(28)-O(7)	-164.5(2)
C(20B)-C(20C)-C(22A)-C(23)	-174.1(2)	C(32)-W(2)-C(28)-C(18)	109.7(2)
C(25A)-C(20C)-C(22A)-C(23)	3.0(4)	C(34)-W(2)-C(28)-C(18)	-73.9(2)
C(20B)-C(20C)-C(22A)-C(22)	3.4(4)	C(30)-W(2)-C(28)-C(18)	23(3)
C(25A)-C(20C)-C(22A)-C(22)	-179.5(2)	C(31)-W(2)-C(28)-C(18)	-162.1(2)
C(21)-C(22)-C(22A)-C(23)	175.8(3)	C(33)-W(2)-C(28)-C(18)	15.9(2)
C(21)-C(22)-C(22A)-C(20C)	-1.7(4)	C(32)-W(2)-C(30)-O(8)	-31(27)
C(20C)-C(22A)-C(23)-C(24)	-2.8(4)	C(34)-W(2)-C(30)-O(8)	152(27)
C(22)-C(22A)-C(23)-C(24)	179.7(3)	C(31)-W(2)-C(30)-O(8)	-120(27)
C(22A)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.1(4)	C(33)-W(2)-C(30)-O(8)	62(27)
C(23)-C(24)-C(25)-C(25A)	2.9(4)	C(28)-W(2)-C(30)-O(8)	55(29)
C(24)-C(25)-C(25A)-C(26)	175.1(3)	C(32)-W(2)-C(31)-O(9)	-105(4)
C(24)-C(25)-C(25A)-C(20C)	-2.7(4)	C(34)-W(2)-C(31)-O(9)	75(4)
C(22A)-C(20C)-C(25A)-C(25)	-0.2(4)	C(30)-W(2)-C(31)-O(9)	-15(4)
C(20B)-C(20C)-C(25A)-C(25)	177.0(2)	C(33)-W(2)-C(31)-O(9)	50(6)
C(22A)-C(20C)-C(25A)-C(26)	-178.2(2)	C(28)-W(2)-C(31)-O(9)	165(4)
C(20B)-C(20C)-C(25A)-C(26)	-1.0(4)	C(34)-W(2)-C(32)-O(10)	-16(6)
C(25)-C(25A)-C(26)-C(27)	-174.3(3)	C(30)-W(2)-C(32)-O(10)	-117(5)
C(20C)-C(25A)-C(26)-C(27)	3.6(4)	C(31)-W(2)-C(32)-O(10)	-26(5)

C(33)-W(2)-C(32)-O(10)	155(5)
C(28)-W(2)-C(32)-O(10)	65(5)
C(32)-W(2)-C(33)-O(11)	151(4)
C(34)-W(2)-C(33)-O(11)	-30(4)
C(30)-W(2)-C(33)-O(11)	60(4)
C(31)-W(2)-C(33)-O(11)	-5(6)
C(28)-W(2)-C(33)-O(11)	-120(4)
C(32)-W(2)-C(34)-O(12)	-15(12)
C(30)-W(2)-C(34)-O(12)	86(11)
C(31)-W(2)-C(34)-O(12)	-5(11)
C(33)-W(2)-C(34)-O(12)	174(100)
C(28)-W(2)-C(34)-O(12)	-96(11)

7.4.8 Tricarbonyl{ $[\eta^6$ -6a,7,8,9,10,10a]-7-*tert*-butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]tetraphenchr(0)} (30)

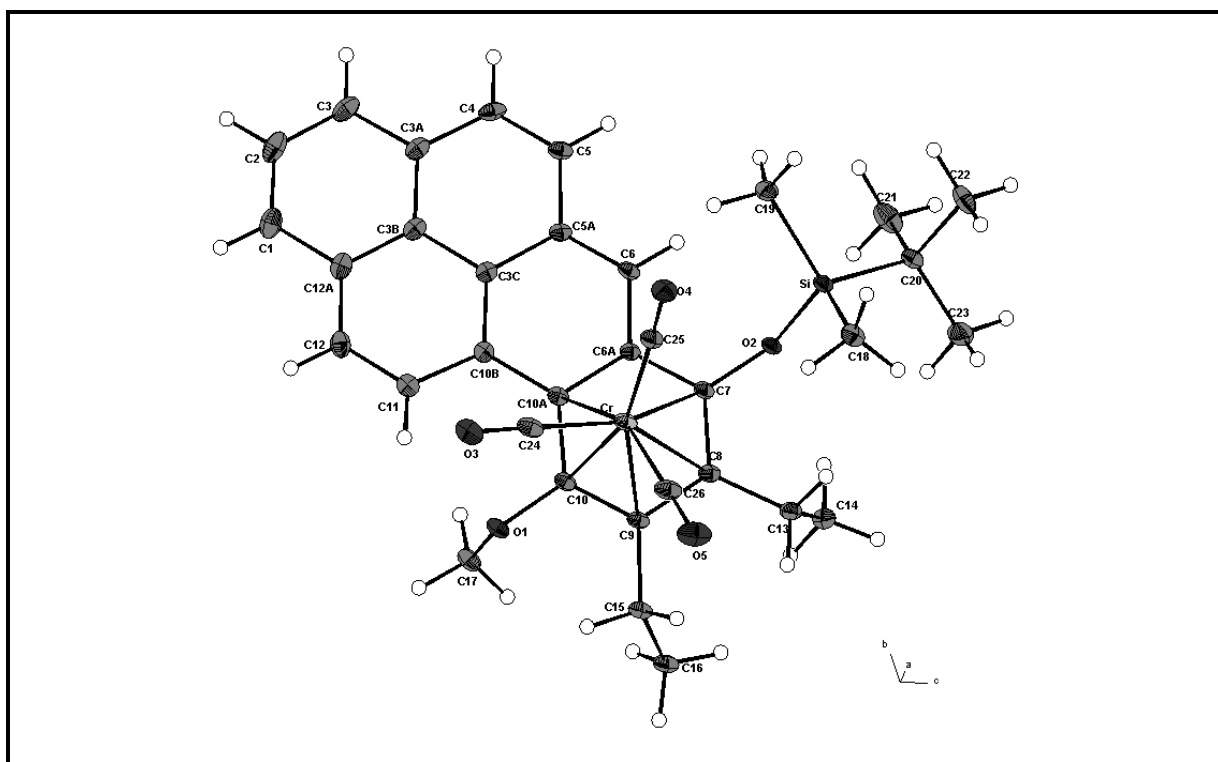


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-S3R1.

Identification code	joerg92/GDOE061
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ Cr O ₅ Si
Formula weight	604.72
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.1517(3) Å alpha = 98.930(2) deg. b = 13.4436(6) Å beta = 104.836(2) deg. c = 14.2032(6) Å gamma = 94.680(2) deg.
Volume	1474.33(11) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.362 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.470 mm ⁻¹
F(000)	636
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.86 to 27.49 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	31484 / 6725 [R(int) = 0.0471]
Completeness to theta = 27.49	99.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9545 and 0.9118
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6725 / 0 / 378
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1238
R indices (all data)	R1 = 0.0710, wR2 = 0.1335
Largest diff. peak and hole	1.666 and -0.502 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg92. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr	2721(1)	6899(1)	2209(1)	26(1)
Si	6800(1)	7961(1)	4715(1)	24(1)
O(1)	2028(2)	5447(1)	111(1)	28(1)
O(2)	6694(2)	7051(1)	3739(1)	25(1)
O(3)	-142(2)	7391(1)	621(2)	43(1)
O(4)	2454(2)	8889(1)	3409(1)	39(1)
O(5)	178(3)	6016(2)	3132(2)	54(1)
C(1)	4539(4)	8987(2)	-2046(2)	42(1)
C(2)	5846(4)	9738(2)	-1903(2)	46(1)
C(3)	7077(4)	10017(2)	-1006(2)	38(1)
C(3A)	7031(3)	9514(2)	-213(2)	31(1)
C(3B)	5678(3)	8716(2)	-354(2)	29(1)
C(3C)	5601(3)	8173(2)	435(2)	25(1)
C(4)	8292(3)	9776(2)	723(2)	34(1)
C(5)	8251(3)	9279(2)	1471(2)	31(1)
C(5A)	6900(3)	8461(2)	1361(2)	26(1)
C(6)	6814(3)	7985(2)	2132(2)	26(1)
C(6A)	5535(3)	7163(2)	2029(2)	23(1)
C(7)	5507(3)	6675(2)	2855(2)	24(1)
C(8)	4482(3)	5752(2)	2746(2)	25(1)
C(9)	3313(3)	5333(2)	1797(2)	24(1)
C(10)	3219(3)	5853(2)	1001(2)	24(1)
C(10A)	4311(3)	6790(2)	1085(2)	24(1)
C(10B)	4286(3)	7370(2)	291(2)	25(1)
C(11)	2974(3)	7176(2)	-631(2)	32(1)
C(12)	3055(3)	7695(2)	-1368(2)	35(1)
C(12A)	4415(3)	8458(2)	-1267(2)	34(1)
C(13)	4778(3)	5199(2)	3612(2)	32(1)
C(14)	6406(3)	4680(2)	3696(2)	38(1)
C(15)	2097(3)	4362(2)	1650(2)	29(1)
C(16)	2936(3)	3386(2)	1570(2)	35(1)
C(17)	2694(3)	4789(2)	-566(2)	34(1)
C(18)	4969(3)	7730(2)	5245(2)	35(1)
C(19)	6853(4)	9242(2)	4372(2)	35(1)
C(20)	8872(3)	7841(2)	5621(2)	29(1)
C(21)	10370(3)	8008(3)	5177(2)	52(1)
C(22)	9142(4)	8662(2)	6551(2)	45(1)
C(23)	8851(4)	6800(2)	5922(3)	54(1)
C(24)	942(3)	7215(2)	1249(2)	33(1)
C(25)	2658(3)	8130(2)	2967(2)	30(1)
C(26)	1167(3)	6369(2)	2783(2)	36(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for joerg92.

Cr-C(26)	1.827(3)	C(6A)-C(10A)	1.438(3)	C(22)-H(22A)	0.9800
Cr-C(25)	1.841(2)	C(7)-C(8)	1.402(3)	C(22)-H(22B)	0.9800
Cr-C(24)	1.847(3)	C(8)-C(9)	1.435(3)	C(22)-H(22C)	0.9800
Cr-C(10)	2.188(2)	C(8)-C(13)	1.512(3)	C(23)-H(23A)	0.9800
Cr-C(9)	2.221(2)	C(9)-C(10)	1.409(3)	C(23)-H(23B)	0.9800
Cr-C(8)	2.277(2)	C(9)-C(15)	1.526(3)	C(23)-H(23C)	0.9800
Cr-C(7)	2.285(2)	C(10)-C(10A)	1.452(3)		
Cr-C(10A)	2.295(2)	C(10A)-C(10B)	1.464(3)		
Cr-C(6A)	2.377(2)	C(10B)-C(11)	1.434(3)		
Si-O(2)	1.6784(15)	C(11)-C(12)	1.357(4)		
Si-C(18)	1.861(2)	C(11)-H(11)	0.9500		
Si-C(19)	1.861(3)	C(12)-C(12A)	1.411(4)		
Si-C(20)	1.879(3)	C(12)-H(12)	0.9500		
O(1)-C(10)	1.382(3)	C(13)-C(14)	1.536(4)		
O(1)-C(17)	1.444(3)	C(13)-H(13A)	0.9900		
O(2)-C(7)	1.367(3)	C(13)-H(13B)	0.9900		
O(3)-C(24)	1.152(3)	C(14)-H(14A)	0.9800		
O(4)-C(25)	1.161(3)	C(14)-H(14B)	0.9800		
O(5)-C(26)	1.156(3)	C(14)-H(14C)	0.9800		
C(1)-C(2)	1.358(4)	C(15)-C(16)	1.530(3)		
C(1)-C(12A)	1.425(4)	C(15)-H(15A)	0.9900		
C(1)-H(1)	0.9500	C(15)-H(15B)	0.9900		
C(2)-C(3)	1.381(4)	C(16)-H(16A)	0.9800		
C(2)-H(2)	0.9500	C(16)-H(16B)	0.9800		
C(3)-C(3A)	1.407(4)	C(16)-H(16C)	0.9800		
C(3)-H(3)	0.9500	C(17)-H(17A)	0.9800		
C(3A)-C(3B)	1.426(3)	C(17)-H(17B)	0.9800		
C(3A)-C(4)	1.430(4)	C(17)-H(17C)	0.9800		
C(3B)-C(12A)	1.407(4)	C(18)-H(18A)	0.9800		
C(3B)-C(3C)	1.441(3)	C(18)-H(18B)	0.9800		
C(3C)-C(10B)	1.410(3)	C(18)-H(18C)	0.9800		
C(3C)-C(5A)	1.436(3)	C(19)-H(19A)	0.9800		
C(4)-C(5)	1.345(4)	C(19)-H(19B)	0.9800		
C(4)-H(4)	0.9500	C(19)-H(19C)	0.9800		
C(5)-C(5A)	1.452(3)	C(20)-C(23)	1.525(4)		
C(5)-H(5)	0.9500	C(20)-C(21)	1.527(4)		
C(5A)-C(6)	1.365(3)	C(20)-C(22)	1.540(3)		
C(6)-C(6A)	1.419(3)	C(21)-H(21A)	0.9800		
C(6)-H(6)	0.9500	C(21)-H(21B)	0.9800		
C(6A)-C(7)	1.435(3)	C(21)-H(21C)	0.9800		

C(26)-Cr-C(25)	86.56(10)	C(18)-Si-C(20)	110.59(12)
C(26)-Cr-C(24)	89.35(12)	C(19)-Si-C(20)	110.57(12)
C(25)-Cr-C(24)	87.14(11)	C(10)-O(1)-C(17)	113.83(17)
C(26)-Cr-C(10)	114.97(10)	C(7)-O(2)-Si	135.02(15)
C(25)-Cr-C(10)	157.23(10)	C(2)-C(1)-C(12A)	120.3(3)
C(24)-Cr-C(10)	85.85(9)	C(2)-C(1)-H(1)	119.8
C(26)-Cr-C(9)	88.12(10)	C(12A)-C(1)-H(1)	119.8
C(25)-Cr-C(9)	160.32(10)	C(1)-C(2)-C(3)	121.5(3)
C(24)-Cr-C(9)	111.74(10)	C(1)-C(2)-H(2)	119.2
C(10)-Cr-C(9)	37.26(9)	C(3)-C(2)-H(2)	119.2
C(26)-Cr-C(8)	89.28(11)	C(2)-C(3)-C(3A)	120.7(3)
C(25)-Cr-C(8)	123.73(10)	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(24)-Cr-C(8)	148.94(9)	C(3A)-C(3)-H(3)	119.7
C(10)-Cr-C(8)	66.78(8)	C(3)-C(3A)-C(3B)	118.6(2)
C(9)-Cr-C(8)	37.20(8)	C(3)-C(3A)-C(4)	122.2(2)
C(26)-Cr-C(7)	116.31(11)	C(3B)-C(3A)-C(4)	119.2(2)
C(25)-Cr-C(7)	100.05(9)	C(12A)-C(3B)-C(3A)	119.9(2)
C(24)-Cr-C(7)	153.54(10)	C(12A)-C(3B)-C(3C)	119.9(2)
C(10)-Cr-C(7)	77.72(8)	C(3A)-C(3B)-C(3C)	120.2(2)
C(9)-Cr-C(7)	65.64(8)	C(10B)-C(3C)-C(5A)	121.1(2)
C(8)-Cr-C(7)	35.81(8)	C(10B)-C(3C)-C(3B)	120.3(2)
C(26)-Cr-C(10A)	152.67(10)	C(5A)-C(3C)-C(3B)	118.6(2)
C(25)-Cr-C(10A)	120.53(9)	C(5)-C(4)-C(3A)	121.7(2)
C(24)-Cr-C(10A)	88.57(10)	C(5)-C(4)-H(4)	119.1
C(10)-Cr-C(10A)	37.71(8)	C(3A)-C(4)-H(4)	119.1
C(9)-Cr-C(10A)	67.50(8)	C(4)-C(5)-C(5A)	121.0(2)
C(8)-Cr-C(10A)	78.78(8)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(7)-Cr-C(10A)	65.77(8)	C(5A)-C(5)-H(5)	119.5
C(26)-Cr-C(6A)	151.96(11)	C(6)-C(5A)-C(3C)	119.6(2)
C(25)-Cr-C(6A)	99.76(9)	C(6)-C(5A)-C(5)	121.1(2)
C(24)-Cr-C(6A)	118.07(10)	C(3C)-C(5A)-C(5)	119.3(2)
C(10)-Cr-C(6A)	65.03(8)	C(5A)-C(6)-C(6A)	121.8(2)
C(9)-Cr-C(6A)	76.75(8)	C(5A)-C(6)-H(6)	119.1
C(8)-Cr-C(6A)	64.41(8)	C(6A)-C(6)-H(6)	119.1
C(7)-Cr-C(6A)	35.80(8)	C(6)-C(6A)-C(7)	120.0(2)
C(10A)-Cr-C(6A)	35.80(8)	C(6)-C(6A)-C(10A)	120.1(2)
O(2)-Si-C(18)	111.04(10)	C(7)-C(6A)-C(10A)	119.87(19)
O(2)-Si-C(19)	111.34(10)	C(6)-C(6A)-Cr	138.58(16)
C(18)-Si-C(19)	109.81(12)	C(7)-C(6A)-Cr	68.60(12)
O(2)-Si-C(20)	103.34(10)	C(10A)-C(6A)-Cr	69.00(12)

O(2)-C(7)-C(8)	119.2(2)	C(3B)-C(12A)-C(1)	119.0(2)
O(2)-C(7)-C(6A)	118.15(18)	C(12)-C(12A)-C(1)	122.5(2)
C(8)-C(7)-C(6A)	122.0(2)	C(8)-C(13)-C(14)	110.2(2)
O(2)-C(7)-Cr	133.66(15)	C(8)-C(13)-H(13A)	109.6
C(8)-C(7)-Cr	71.78(14)	C(14)-C(13)-H(13A)	109.6
C(6A)-C(7)-Cr	75.60(13)	C(8)-C(13)-H(13B)	109.6
C(7)-C(8)-C(9)	118.8(2)	C(14)-C(13)-H(13B)	109.6
C(7)-C(8)-C(13)	118.0(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.1
C(9)-C(8)-C(13)	122.9(2)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(7)-C(8)-Cr	72.41(14)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
C(9)-C(8)-Cr	69.29(13)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-C(8)-Cr	134.97(16)	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(9)-C(8)	119.63(19)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(10)-C(9)-C(15)	119.2(2)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(8)-C(9)-C(15)	121.1(2)	C(9)-C(15)-C(16)	114.50(19)
C(10)-C(9)-Cr	70.11(12)	C(9)-C(15)-H(15A)	108.6
C(8)-C(9)-Cr	73.52(12)	C(16)-C(15)-H(15A)	108.6
C(15)-C(9)-Cr	125.44(15)	C(9)-C(15)-H(15B)	108.6
O(1)-C(10)-C(9)	117.91(19)	C(16)-C(15)-H(15B)	108.6
O(1)-C(10)-C(10A)	119.5(2)	H(15A)-C(15)-H(15B)	107.6
C(9)-C(10)-C(10A)	122.6(2)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
O(1)-C(10)-Cr	124.94(15)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(9)-C(10)-Cr	72.63(12)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(10A)-C(10)-Cr	75.14(12)	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(6A)-C(10A)-C(10)	116.6(2)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(6A)-C(10A)-C(10B)	117.79(19)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(10)-C(10A)-C(10B)	125.6(2)	O(1)-C(17)-H(17A)	109.5
C(6A)-C(10A)-Cr	75.20(12)	O(1)-C(17)-H(17B)	109.5
C(10)-C(10A)-Cr	67.16(12)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(10B)-C(10A)-Cr	128.88(15)	O(1)-C(17)-H(17C)	109.5
C(3C)-C(10B)-C(11)	117.5(2)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(3C)-C(10B)-C(10A)	118.9(2)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(11)-C(10B)-C(10A)	123.5(2)	Si-C(18)-H(18A)	109.5
C(12)-C(11)-C(10B)	121.5(2)	Si-C(18)-H(18B)	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	119.3	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(10B)-C(11)-H(11)	119.3	Si-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(12)-C(12A)	122.0(2)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.0	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(12A)-C(12)-H(12)	119.0	Si-C(19)-H(19A)	109.5
C(3B)-C(12A)-C(12)	118.5(2)	Si-C(19)-H(19B)	109.5

H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
Si-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(23)-C(20)-C(21)	108.9(2)
C(23)-C(20)-C(22)	108.9(2)
C(21)-C(20)-C(22)	108.5(2)
C(23)-C(20)-Si	111.51(17)
C(21)-C(20)-Si	110.57(19)
C(22)-C(20)-Si	108.40(17)
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-C(22)-H(22A)	109.5
C(20)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(20)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(20)-C(23)-H(23A)	109.5
C(20)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(20)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(3)-C(24)-Cr	177.2(2)
O(4)-C(25)-Cr	173.6(2)
O(5)-C(26)-Cr	178.6(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg92. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	27(1)	21(1)	30(1)	-5(1)	14(1)	0(1)
Si	27(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
O(1)	23(1)	27(1)	28(1)	-7(1)	6(1)	1(1)
O(2)	29(1)	21(1)	22(1)	-4(1)	7(1)	-2(1)
O(3)	32(1)	40(1)	50(1)	-3(1)	7(1)	11(1)
O(4)	54(1)	26(1)	38(1)	-4(1)	18(1)	8(1)
O(5)	57(1)	46(1)	67(1)	-5(1)	42(1)	-7(1)
C(1)	40(2)	56(2)	42(2)	21(1)	17(1)	23(1)
C(2)	49(2)	55(2)	50(2)	29(2)	27(2)	26(1)
C(3)	44(2)	33(1)	54(2)	20(1)	30(1)	17(1)
C(3A)	37(1)	25(1)	40(1)	10(1)	21(1)	13(1)
C(3B)	34(1)	25(1)	35(1)	7(1)	20(1)	14(1)
C(3C)	27(1)	23(1)	30(1)	2(1)	14(1)	9(1)
C(4)	40(1)	19(1)	50(2)	3(1)	27(1)	3(1)
C(5)	33(1)	23(1)	36(1)	-3(1)	15(1)	-1(1)
C(5A)	32(1)	18(1)	30(1)	-2(1)	17(1)	4(1)
C(6)	26(1)	22(1)	26(1)	-5(1)	9(1)	-1(1)
C(6A)	26(1)	19(1)	24(1)	-2(1)	11(1)	2(1)
C(7)	28(1)	20(1)	24(1)	-4(1)	9(1)	0(1)
C(8)	29(1)	20(1)	28(1)	-1(1)	15(1)	0(1)
C(9)	26(1)	19(1)	29(1)	-5(1)	13(1)	1(1)
C(10)	22(1)	22(1)	26(1)	-5(1)	9(1)	2(1)
C(10A)	23(1)	21(1)	26(1)	-2(1)	11(1)	4(1)
C(10B)	28(1)	25(1)	26(1)	1(1)	13(1)	9(1)
C(11)	28(1)	33(1)	33(1)	2(1)	9(1)	7(1)
C(12)	34(1)	44(2)	29(1)	7(1)	6(1)	14(1)
C(12A)	34(1)	40(1)	36(1)	13(1)	15(1)	18(1)
C(13)	41(1)	24(1)	29(1)	-1(1)	14(1)	-6(1)
C(14)	47(2)	28(1)	38(2)	6(1)	10(1)	0(1)
C(15)	28(1)	22(1)	35(1)	-5(1)	13(1)	-4(1)
C(16)	40(1)	20(1)	41(2)	-5(1)	14(1)	-2(1)
C(17)	35(1)	32(1)	29(1)	-9(1)	7(1)	3(1)
C(18)	33(1)	38(1)	32(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
C(19)	47(2)	23(1)	31(1)	-2(1)	12(1)	2(1)
C(20)	29(1)	26(1)	29(1)	-5(1)	7(1)	0(1)
C(21)	28(1)	74(2)	46(2)	-7(2)	12(1)	-3(1)
C(22)	43(2)	51(2)	30(1)	-12(1)	-2(1)	13(1)
C(23)	54(2)	37(2)	57(2)	10(1)	-11(2)	1(1)
C(24)	31(1)	25(1)	41(2)	-9(1)	16(1)	2(1)
C(25)	32(1)	26(1)	32(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
C(26)	39(1)	25(1)	44(2)	-7(1)	21(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg92.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3704	8813	-2669	51
H(2)	5915	10079	-2432	55
H(3)	7963	10554	-922	46
H(4)	9182	10315	819	41
H(5)	9120	9466	2080	37
H(6)	7634	8211	2755	31
H(11)	2028	6673	-728	38
H(12)	2167	7539	-1971	43
H(13A)	3784	4683	3519	38
H(13B)	4894	5686	4232	38
H(14A)	6254	4162	3103	57
H(14B)	6625	4360	4283	57
H(14C)	7378	5187	3755	57
H(15A)	1160	4324	1038	35
H(15B)	1581	4402	2212	35
H(16A)	3543	3368	1056	52
H(16B)	2054	2797	1397	52
H(16C)	3749	3368	2207	52
H(17A)	3697	5156	-677	51
H(17B)	1813	4574	-1198	51
H(17C)	3025	4191	-283	51
H(18A)	3919	7504	4706	52
H(18B)	4839	8359	5655	52
H(18C)	5186	7204	5653	52
H(19A)	7936	9416	4220	52
H(19B)	6752	9744	4926	52
H(19C)	5898	9240	3789	52
H(21A)	10430	8689	5013	78
H(21B)	10203	7500	4575	78
H(21C)	11438	7942	5658	78
H(22A)	8196	8560	6849	68
H(22B)	9177	9334	6366	68
H(22C)	10223	8614	7030	68
H(23A)	9943	6764	6398	81
H(23B)	8682	6272	5334	81
H(23C)	7916	6694	6227	81

Table 6. Torsion angles [deg] for joerg92.

C(18)-Si-O(2)-C(7)	56.8(2)	C(10)-Cr-C(6A)-C(7)	-104.15(14)
C(19)-Si-O(2)-C(7)	-65.9(2)	C(9)-Cr-C(6A)-C(7)	-66.55(13)
C(20)-Si-O(2)-C(7)	175.4(2)	C(8)-Cr-C(6A)-C(7)	-29.17(12)
C(12A)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.5(4)	C(10A)-Cr-C(6A)-C(7)	-136.33(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	1.3(4)	C(26)-Cr-C(6A)-C(10A)	128.9(2)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(3B)	-0.6(4)	C(25)-Cr-C(6A)-C(10A)	-129.99(14)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	179.4(2)	C(24)-Cr-C(6A)-C(10A)	-38.02(16)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	-0.9(3)	C(10)-Cr-C(6A)-C(10A)	32.18(13)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	179.1(2)	C(9)-Cr-C(6A)-C(10A)	69.78(13)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	179.1(2)	C(8)-Cr-C(6A)-C(10A)	107.16(14)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	-0.9(3)	C(7)-Cr-C(6A)-C(10A)	136.33(19)
C(12A)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	1.3(3)	Si-O(2)-C(7)-C(8)	-102.0(2)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	-178.7(2)	Si-O(2)-C(7)-C(6A)	87.1(2)
C(12A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	-179.4(2)	Si-O(2)-C(7)-Cr	-9.8(3)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	0.6(3)	C(6)-C(6A)-C(7)-O(2)	2.6(3)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	-179.0(2)	C(10A)-C(6A)-C(7)-O(2)	179.84(19)
C(3B)-C(3A)-C(4)-C(5)	1.0(4)	Cr-C(6A)-C(7)-O(2)	-132.1(2)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(5A)	-1.0(4)	C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	-168.0(2)
C(10B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	-3.3(3)	C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	9.2(3)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	177.4(2)	Cr-C(6A)-C(7)-C(8)	57.3(2)
C(10B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	178.7(2)	C(6)-C(6A)-C(7)-Cr	134.7(2)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	-0.6(3)	C(10A)-C(6A)-C(7)-Cr	-48.02(18)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(6)	-177.2(2)	C(26)-Cr-C(7)-O(2)	-68.6(2)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(3C)	0.7(3)	C(25)-Cr-C(7)-O(2)	22.6(2)
C(3C)-C(5A)-C(6)-C(6A)	4.2(3)	C(24)-Cr-C(7)-O(2)	126.6(2)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(6A)	-177.9(2)	C(10)-Cr-C(7)-O(2)	179.5(2)
C(5A)-C(6)-C(6A)-C(7)	179.1(2)	C(9)-Cr-C(7)-O(2)	-143.2(2)
C(5A)-C(6)-C(6A)-C(10A)	1.8(3)	C(8)-Cr-C(7)-O(2)	-113.3(3)
C(5A)-C(6)-C(6A)-Cr	-89.9(3)	C(10A)-Cr-C(7)-O(2)	141.6(2)
C(26)-Cr-C(6A)-C(6)	-119.0(3)	C(6A)-Cr-C(7)-O(2)	115.4(3)
C(25)-Cr-C(6A)-C(6)	-17.9(3)	C(26)-Cr-C(7)-C(8)	44.79(16)
C(24)-Cr-C(6A)-C(6)	74.1(3)	C(25)-Cr-C(7)-C(8)	135.92(14)
C(10)-Cr-C(6A)-C(6)	144.3(3)	C(24)-Cr-C(7)-C(8)	-120.1(2)
C(9)-Cr-C(6A)-C(6)	-178.1(3)	C(10)-Cr-C(7)-C(8)	-67.18(13)
C(8)-Cr-C(6A)-C(6)	-140.7(3)	C(9)-Cr-C(7)-C(8)	-29.90(12)
C(7)-Cr-C(6A)-C(6)	-111.5(3)	C(10A)-Cr-C(7)-C(8)	-105.01(14)
C(10A)-Cr-C(6A)-C(6)	112.1(3)	C(6A)-Cr-C(7)-C(8)	-131.30(18)
C(26)-Cr-C(6A)-C(7)	-7.5(2)	C(26)-Cr-C(7)-C(6A)	176.09(13)
C(25)-Cr-C(6A)-C(7)	93.68(14)	C(25)-Cr-C(7)-C(6A)	-92.79(14)
C(24)-Cr-C(6A)-C(7)	-174.35(13)	C(24)-Cr-C(7)-C(6A)	11.2(3)

C(10)-Cr-C(7)-C(6A)	64.11(13)	C(7)-C(8)-C(9)-Cr	-54.79(19)
C(9)-Cr-C(7)-C(6A)	101.40(13)	C(13)-C(8)-C(9)-Cr	130.9(2)
C(8)-Cr-C(7)-C(6A)	131.30(18)	C(26)-Cr-C(9)-C(10)	137.79(15)
C(10A)-Cr-C(7)-C(6A)	26.29(12)	C(25)-Cr-C(9)-C(10)	-147.9(3)
O(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-176.26(19)	C(24)-Cr-C(9)-C(10)	49.24(15)
C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	-5.8(3)	C(8)-Cr-C(9)-C(10)	-130.94(18)
Cr-C(7)-C(8)-C(9)	53.30(18)	C(7)-Cr-C(9)-C(10)	-102.10(14)
O(2)-C(7)-C(8)-C(13)	-1.7(3)	C(10A)-Cr-C(9)-C(10)	-29.55(12)
C(6A)-C(7)-C(8)-C(13)	168.8(2)	C(6A)-Cr-C(9)-C(10)	-66.01(13)
Cr-C(7)-C(8)-C(13)	-132.2(2)	C(26)-Cr-C(9)-C(8)	-91.27(15)
O(2)-C(7)-C(8)-Cr	130.4(2)	C(25)-Cr-C(9)-C(8)	-16.9(3)
C(6A)-C(7)-C(8)-Cr	-59.1(2)	C(24)-Cr-C(9)-C(8)	-179.82(13)
C(26)-Cr-C(8)-C(7)	-140.83(14)	C(10)-Cr-C(9)-C(8)	130.94(18)
C(25)-Cr-C(8)-C(7)	-55.46(16)	C(7)-Cr-C(9)-C(8)	28.84(12)
C(24)-Cr-C(8)-C(7)	131.63(19)	C(10A)-Cr-C(9)-C(8)	101.39(13)
C(10)-Cr-C(8)-C(7)	101.47(14)	C(6A)-Cr-C(9)-C(8)	64.93(12)
C(9)-Cr-C(8)-C(7)	131.31(18)	C(26)-Cr-C(9)-C(15)	25.5(2)
C(10A)-Cr-C(8)-C(7)	63.90(13)	C(25)-Cr-C(9)-C(15)	99.9(3)
C(6A)-Cr-C(8)-C(7)	29.16(12)	C(24)-Cr-C(9)-C(15)	-63.0(2)
C(26)-Cr-C(8)-C(9)	87.85(14)	C(10)-Cr-C(9)-C(15)	-112.3(3)
C(25)-Cr-C(8)-C(9)	173.23(13)	C(8)-Cr-C(9)-C(15)	116.8(2)
C(24)-Cr-C(8)-C(9)	0.3(2)	C(7)-Cr-C(9)-C(15)	145.6(2)
C(10)-Cr-C(8)-C(9)	-29.84(12)	C(10A)-Cr-C(9)-C(15)	-141.8(2)
C(7)-Cr-C(8)-C(9)	-131.31(18)	C(6A)-Cr-C(9)-C(15)	-178.3(2)
C(10A)-Cr-C(8)-C(9)	-67.42(13)	C(17)-O(1)-C(10)-C(9)	-93.3(2)
C(6A)-Cr-C(8)-C(9)	-102.15(13)	C(17)-O(1)-C(10)-C(10A)	87.0(3)
C(26)-Cr-C(8)-C(13)	-28.5(2)	C(17)-O(1)-C(10)-Cr	179.08(17)
C(25)-Cr-C(8)-C(13)	56.9(2)	C(8)-C(9)-C(10)-O(1)	-177.33(19)
C(24)-Cr-C(8)-C(13)	-116.0(3)	C(15)-C(9)-C(10)-O(1)	-0.6(3)
C(10)-Cr-C(8)-C(13)	-146.2(2)	Cr-C(9)-C(10)-O(1)	-120.89(18)
C(9)-Cr-C(8)-C(13)	-116.3(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	2.3(3)
C(7)-Cr-C(8)-C(13)	112.4(3)	C(15)-C(9)-C(10)-C(10A)	179.0(2)
C(10A)-Cr-C(8)-C(13)	176.3(2)	Cr-C(9)-C(10)-C(10A)	58.73(19)
C(6A)-Cr-C(8)-C(13)	141.5(2)	C(8)-C(9)-C(10)-Cr	-56.44(18)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.0(3)	C(15)-C(9)-C(10)-Cr	120.28(19)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-174.3(2)	C(26)-Cr-C(10)-O(1)	64.5(2)
Cr-C(8)-C(9)-C(10)	54.80(18)	C(25)-Cr-C(10)-O(1)	-95.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(15)	-176.6(2)	C(24)-Cr-C(10)-O(1)	-22.82(19)
C(13)-C(8)-C(9)-C(15)	9.1(3)	C(9)-Cr-C(10)-O(1)	112.3(2)
Cr-C(8)-C(9)-C(15)	-121.9(2)	C(8)-Cr-C(10)-O(1)	142.1(2)

C(7)-Cr-C(10)-O(1)	178.0(2)	C(26)-Cr-C(10A)-C(10)	0.7(3)
C(10A)-Cr-C(10)-O(1)	-115.8(3)	C(25)-Cr-C(10A)-C(10)	-170.91(14)
C(6A)-Cr-C(10)-O(1)	-146.5(2)	C(24)-Cr-C(10A)-C(10)	-85.07(15)
C(26)-Cr-C(10)-C(9)	-47.79(17)	C(9)-Cr-C(10A)-C(10)	29.22(13)
C(25)-Cr-C(10)-C(9)	152.4(2)	C(8)-Cr-C(10A)-C(10)	66.40(14)
C(24)-Cr-C(10)-C(9)	-135.14(14)	C(7)-Cr-C(10A)-C(10)	101.58(15)
C(8)-Cr-C(10)-C(9)	29.80(12)	C(6A)-Cr-C(10A)-C(10)	127.9(2)
C(7)-Cr-C(10)-C(9)	65.73(13)	C(26)-Cr-C(10A)-C(10B)	118.9(3)
C(10A)-Cr-C(10)-C(9)	131.8(2)	C(25)-Cr-C(10A)-C(10B)	-52.8(2)
C(6A)-Cr-C(10)-C(9)	101.21(14)	C(24)-Cr-C(10A)-C(10B)	33.1(2)
C(26)-Cr-C(10)-C(10A)	-179.63(15)	C(10)-Cr-C(10A)-C(10B)	118.1(3)
C(25)-Cr-C(10)-C(10A)	20.6(3)	C(9)-Cr-C(10A)-C(10B)	147.4(2)
C(24)-Cr-C(10)-C(10A)	93.03(15)	C(8)-Cr-C(10A)-C(10B)	-175.5(2)
C(9)-Cr-C(10)-C(10A)	-131.8(2)	C(7)-Cr-C(10A)-C(10B)	-140.3(2)
C(8)-Cr-C(10)-C(10A)	-102.04(14)	C(6A)-Cr-C(10A)-C(10B)	-114.0(2)
C(7)-Cr-C(10)-C(10A)	-66.11(14)	C(5A)-C(3C)-C(10B)-C(11)	175.8(2)
C(6A)-Cr-C(10)-C(10A)	-30.62(13)	C(3B)-C(3C)-C(10B)-C(11)	-4.9(3)
C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	170.6(2)	C(5A)-C(3C)-C(10B)-C(10A)	-3.4(3)
C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-6.6(3)	C(3B)-C(3C)-C(10B)-C(10A)	175.89(19)
Cr-C(6A)-C(10A)-C(10)	-54.45(17)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	9.1(3)
C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-8.4(3)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	-169.9(2)
C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	174.34(19)	Cr-C(10A)-C(10B)-C(3C)	102.2(2)
Cr-C(6A)-C(10A)-C(10B)	126.49(19)	C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(11)	-170.1(2)
C(6)-C(6A)-C(10A)-Cr	-134.9(2)	C(10)-C(10A)-C(10B)-C(11)	10.9(3)
C(7)-C(6A)-C(10A)-Cr	47.85(18)	Cr-C(10A)-C(10B)-C(11)	-77.0(3)
O(1)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-179.34(18)	C(3C)-C(10B)-C(11)-C(12)	4.6(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	1.0(3)	C(10A)-C(10B)-C(11)-C(12)	-176.2(2)
Cr-C(10)-C(10A)-C(6A)	58.61(18)	C(10B)-C(11)-C(12)-C(12A)	-0.7(4)
O(1)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-0.4(3)	C(3A)-C(3B)-C(12A)-C(12)	-177.3(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-180.0(2)	C(3C)-C(3B)-C(12A)-C(12)	2.7(3)
Cr-C(10)-C(10A)-C(10B)	-122.4(2)	C(3A)-C(3B)-C(12A)-C(1)	1.6(3)
O(1)-C(10)-C(10A)-Cr	122.05(19)	C(3C)-C(3B)-C(12A)-C(1)	-178.4(2)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr	-57.57(19)	C(11)-C(12)-C(12A)-C(3B)	-3.0(4)
C(26)-Cr-C(10A)-C(6A)	-127.1(2)	C(11)-C(12)-C(12A)-C(1)	178.1(2)
C(25)-Cr-C(10A)-C(6A)	61.23(16)	C(2)-C(1)-C(12A)-C(3B)	-0.9(4)
C(24)-Cr-C(10A)-C(6A)	147.06(14)	C(2)-C(1)-C(12A)-C(12)	178.0(3)
C(10)-Cr-C(10A)-C(6A)	-127.9(2)	C(7)-C(8)-C(13)-C(14)	-75.7(3)
C(9)-Cr-C(10A)-C(6A)	-98.64(14)	C(9)-C(8)-C(13)-C(14)	98.6(3)
C(8)-Cr-C(10A)-C(6A)	-61.47(13)	Cr-C(8)-C(13)-C(14)	-168.44(17)
C(7)-Cr-C(10A)-C(6A)	-26.29(12)	C(10)-C(9)-C(15)-C(16)	106.1(3)

C(8)-C(9)-C(15)-C(16)	-77.2(3)
Cr-C(9)-C(15)-C(16)	-168.54(17)
O(2)-Si-C(20)-C(23)	-61.4(2)
C(18)-Si-C(20)-C(23)	57.5(2)
C(19)-Si-C(20)-C(23)	179.4(2)
O(2)-Si-C(20)-C(21)	59.9(2)
C(18)-Si-C(20)-C(21)	178.79(19)
C(19)-Si-C(20)-C(21)	-59.4(2)
O(2)-Si-C(20)-C(22)	178.70(18)
C(18)-Si-C(20)-C(22)	-62.4(2)
C(19)-Si-C(20)-C(22)	59.5(2)
C(26)-Cr-C(24)-O(3)	-125(5)
C(25)-Cr-C(24)-O(3)	148(5)
C(10)-Cr-C(24)-O(3)	-10(5)
C(9)-Cr-C(24)-O(3)	-38(5)
C(8)-Cr-C(24)-O(3)	-38(5)
C(7)-Cr-C(24)-O(3)	41(5)
C(10A)-Cr-C(24)-O(3)	27(5)
C(6A)-Cr-C(24)-O(3)	49(5)
C(26)-Cr-C(25)-O(4)	-52(2)
C(24)-Cr-C(25)-O(4)	37(2)
C(10)-Cr-C(25)-O(4)	109.3(19)
C(9)-Cr-C(25)-O(4)	-127.0(19)
C(8)-Cr-C(25)-O(4)	-139.2(19)
C(7)-Cr-C(25)-O(4)	-168(2)
C(10A)-Cr-C(25)-O(4)	123.8(19)
C(6A)-Cr-C(25)-O(4)	155(2)
C(25)-Cr-C(26)-O(5)	167(12)
C(24)-Cr-C(26)-O(5)	79(12)
C(10)-Cr-C(26)-O(5)	-6(12)
C(9)-Cr-C(26)-O(5)	-32(12)
C(8)-Cr-C(26)-O(5)	-70(12)
C(7)-Cr-C(26)-O(5)	-94(12)
C(10A)-Cr-C(26)-O(5)	-6(12)
C(6A)-Cr-C(26)-O(5)	-89(12)

Table 1. Crystal data and structure refinement for joerg117.

Identification code	GDOE066/PH-S3R4
Empirical formula	C34 H36 Cr O5 Si
Formula weight	604.72
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/n
Unit cell dimensions	a = 12.0022(4) Å alpha = 90 deg.
	b = 12.6071(4) Å beta = 92.554(2) deg.
	c = 20.5402(7) Å gamma = 90 deg.
Volume	3104.91(18) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.294 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.447 mm ⁻¹
F(000)	1272
Crystal size	0.26 x 0.23 x 0.13 mm
Theta range for data collection	2.58 to 27.49 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15 -16<=k<=16 -23<=l<=26
Reflections collected / unique	31344 / 7066 [R(int) = 0.0571]
Completeness to theta = 27.49	98.9 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9442 and 0.8939
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7066 / 0 / 378
Goodness-of-fit on F ²	0.945
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0863
R indices (all data)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.0966
Largest diff. peak and hole	0.313 and -0.451 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg117. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr	13848(1)	1774(1)	4024(1)	18(1)
Si	10762(1)	6124(1)	6419(1)	24(1)
O(1)	11714(1)	6799(1)	6018(1)	18(1)
O(2)	12112(1)	6987(1)	3342(1)	20(1)
O(3)	14117(1)	-518(1)	4351(1)	34(1)
O(4)	12128(1)	1967(1)	5033(1)	33(1)
O(5)	12086(1)	920(1)	3087(1)	36(1)
C(1)	14855(2)	2520(1)	3267(1)	23(1)
C(2)	15564(2)	1916(2)	3674(1)	24(1)
C(3)	15599(2)	2075(1)	4353(1)	21(1)
C(3A)	14938(2)	2859(1)	4634(1)	18(1)
C(3B)	14265(2)	3547(1)	4210(1)	17(1)
C(3C)	13636(2)	4393(1)	4485(1)	16(1)
C(4)	14913(2)	3004(1)	5329(1)	19(1)
C(5)	14305(2)	3775(1)	5583(1)	19(1)
C(5A)	13645(2)	4504(1)	5176(1)	17(1)
C(6)	13018(2)	5287(1)	5443(1)	17(1)
C(6A)	12418(2)	6035(1)	5050(1)	17(1)
C(7)	11795(2)	6847(1)	5354(1)	17(1)
C(8)	11340(2)	7685(1)	5002(1)	19(1)
C(9)	11487(2)	7720(1)	4320(1)	20(1)
C(10)	12024(2)	6901(1)	4014(1)	18(1)
C(10A)	12490(2)	6014(1)	4360(1)	16(1)
C(10B)	13049(2)	5120(1)	4070(1)	16(1)
C(11)	13026(2)	4916(1)	3384(1)	19(1)
C(12)	13569(2)	4082(1)	3124(1)	19(1)
C(12A)	14235(2)	3379(1)	3526(1)	18(1)
C(13)	10613(2)	4740(2)	6112(1)	42(1)
C(14)	9379(2)	6765(2)	6310(2)	53(1)
C(15)	11303(2)	6179(2)	7287(1)	40(1)
C(16)	12411(2)	5575(3)	7376(1)	62(1)
C(17)	10451(3)	5662(2)	7725(1)	60(1)
C(18)	11469(4)	7335(2)	7503(2)	85(1)
C(19)	10799(2)	8592(1)	5352(1)	22(1)
C(20)	11660(2)	9431(2)	5564(1)	35(1)
C(21)	11010(2)	8619(2)	3906(1)	26(1)
C(22)	9869(2)	8325(2)	3591(1)	32(1)
C(23)	13151(2)	7454(2)	3170(1)	24(1)
C(24)	14024(2)	376(2)	4230(1)	23(1)
C(25)	12778(2)	1880(1)	4640(1)	22(1)
C(26)	12771(2)	1293(2)	3434(1)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for joerg117.

Cr-C(24)	1.823(2)	C(6A)-C(7)	1.427(3)	C(22)-H(22A)	0.9800
Cr-C(26)	1.834(2)	C(7)-C(8)	1.379(3)	C(22)-H(22B)	0.9800
Cr-C(25)	1.847(2)	C(8)-C(9)	1.420(3)	C(22)-H(22C)	0.9800
Cr-C(3)	2.212(2)	C(8)-C(19)	1.513(3)	C(23)-H(23A)	0.9800
Cr-C(2)	2.219(2)	C(9)-C(10)	1.384(3)	C(23)-H(23B)	0.9800
Cr-C(1)	2.221(2)	C(9)-C(21)	1.514(3)	C(23)-H(23C)	0.9800
Cr-C(3A)	2.2380(19)	C(10)-C(10A)	1.426(2)		
Cr-C(3B)	2.3182(17)	C(10A)-C(10B)	1.453(3)		
Cr-C(12A)	2.3241(18)	C(10B)-C(11)	1.431(3)		
Si-O(1)	1.6724(13)	C(11)-C(12)	1.359(3)		
Si-C(14)	1.851(2)	C(11)-H(11)	0.9500		
Si-C(13)	1.861(2)	C(12)-C(12A)	1.430(3)		
Si-C(15)	1.872(3)	C(12)-H(12)	0.9500		
O(1)-C(7)	1.373(2)	C(13)-H(13A)	0.9800		
O(2)-C(10)	1.394(2)	C(13)-H(13B)	0.9800		
O(2)-C(23)	1.438(2)	C(13)-H(13C)	0.9800		
O(3)-C(24)	1.158(2)	C(14)-H(14A)	0.9800		
O(4)-C(25)	1.153(2)	C(14)-H(14B)	0.9800		
O(5)-C(26)	1.163(2)	C(14)-H(14C)	0.9800		
C(1)-C(2)	1.393(3)	C(15)-C(18)	1.535(4)		
C(1)-C(12A)	1.431(3)	C(15)-C(16)	1.536(4)		
C(1)-H(1)	0.9500	C(15)-C(17)	1.537(3)		
C(2)-C(3)	1.407(3)	C(16)-H(16A)	0.9800		
C(2)-H(2)	0.9500	C(16)-H(16B)	0.9800		
C(3)-C(3A)	1.407(3)	C(16)-H(16C)	0.9800		
C(3)-H(3)	0.9500	C(17)-H(17A)	0.9800		
C(3A)-C(4)	1.442(3)	C(17)-H(17B)	0.9800		
C(3A)-C(3B)	1.450(3)	C(17)-H(17C)	0.9800		
C(3B)-C(12A)	1.418(3)	C(18)-H(18A)	0.9800		
C(3B)-C(3C)	1.438(3)	C(18)-H(18B)	0.9800		
C(3C)-C(10B)	1.417(3)	C(18)-H(18C)	0.9800		
C(3C)-C(5A)	1.426(3)	C(19)-C(20)	1.528(3)		
C(4)-C(5)	1.335(3)	C(19)-H(19A)	0.9900		
C(4)-H(4)	0.9500	C(19)-H(19B)	0.9900		
C(5)-C(5A)	1.454(3)	C(20)-H(20A)	0.9800		
C(5)-H(5)	0.9500	C(20)-H(20B)	0.9800		
C(5A)-C(6)	1.370(3)	C(20)-H(20C)	0.9800		
C(6)-C(6A)	1.417(3)	C(21)-C(22)	1.533(3)		
C(6)-H(6)	0.9500	C(21)-H(21A)	0.9900		
C(6A)-C(10A)	1.424(3)	C(21)-H(21B)	0.9900		

C(24)-Cr-C(26)	84.57(9)	C(14)-Si-C(15)	111.75(13)
C(24)-Cr-C(25)	89.28(8)	C(13)-Si-C(15)	112.42(11)
C(26)-Cr-C(25)	89.19(9)	C(7)-O(1)-Si	126.27(12)
C(24)-Cr-C(3)	89.78(8)	C(10)-O(2)-C(23)	112.31(14)
C(26)-Cr-C(3)	152.91(8)	C(2)-C(1)-C(12A)	120.27(19)
C(25)-Cr-C(3)	117.28(8)	C(2)-C(1)-Cr	71.63(11)
C(24)-Cr-C(2)	93.06(8)	C(12A)-C(1)-Cr	75.61(11)
C(26)-Cr-C(2)	116.72(9)	C(2)-C(1)-H(1)	119.9
C(25)-Cr-C(2)	154.09(8)	C(12A)-C(1)-H(1)	119.9
C(3)-Cr-C(2)	37.03(7)	Cr-C(1)-H(1)	124.5
C(24)-Cr-C(1)	120.74(8)	C(1)-C(2)-C(3)	120.48(18)
C(26)-Cr-C(1)	93.83(9)	C(1)-C(2)-Cr	71.79(11)
C(25)-Cr-C(1)	149.98(7)	C(3)-C(2)-Cr	71.23(11)
C(3)-Cr-C(1)	66.51(8)	C(1)-C(2)-H(2)	119.8
C(2)-Cr-C(1)	36.57(7)	C(3)-C(2)-H(2)	119.8
C(24)-Cr-C(3A)	113.67(8)	Cr-C(2)-H(2)	129.7
C(26)-Cr-C(3A)	161.61(8)	C(3A)-C(3)-C(2)	120.99(18)
C(25)-Cr-C(3A)	88.81(8)	C(3A)-C(3)-Cr	72.58(11)
C(3)-Cr-C(3A)	36.84(7)	C(2)-C(3)-Cr	71.74(11)
C(2)-Cr-C(3A)	66.65(7)	C(3A)-C(3)-H(3)	119.5
C(1)-Cr-C(3A)	79.06(7)	C(2)-C(3)-H(3)	119.5
C(24)-Cr-C(3B)	150.66(8)	Cr-C(3)-H(3)	128.5
C(26)-Cr-C(3B)	124.60(8)	C(3)-C(3A)-C(4)	122.24(18)
C(25)-Cr-C(3B)	88.23(7)	C(3)-C(3A)-C(3B)	118.84(18)
C(3)-Cr-C(3B)	65.70(7)	C(4)-C(3A)-C(3B)	118.92(16)
C(2)-Cr-C(3B)	77.22(7)	C(3)-C(3A)-Cr	70.58(11)
C(1)-Cr-C(3B)	65.59(7)	C(4)-C(3A)-Cr	126.50(13)
C(3A)-Cr-C(3B)	37.06(7)	C(3B)-C(3A)-Cr	74.48(11)
C(24)-Cr-C(12A)	157.08(8)	C(12A)-C(3B)-C(3C)	120.59(17)
C(26)-Cr-C(12A)	98.40(8)	C(12A)-C(3B)-C(3A)	119.67(16)
C(25)-Cr-C(12A)	113.40(7)	C(3C)-C(3B)-C(3A)	119.74(17)
C(3)-Cr-C(12A)	77.20(7)	C(12A)-C(3B)-Cr	72.43(10)
C(2)-Cr-C(12A)	65.20(7)	C(3C)-C(3B)-Cr	131.84(13)
C(1)-Cr-C(12A)	36.62(6)	C(3A)-C(3B)-Cr	68.46(10)
C(3A)-Cr-C(12A)	65.83(7)	C(10B)-C(3C)-C(5A)	121.14(16)
C(3B)-Cr-C(12A)	35.58(7)	C(10B)-C(3C)-C(3B)	119.94(17)
O(1)-Si-C(14)	110.30(9)	C(5A)-C(3C)-C(3B)	118.89(16)
O(1)-Si-C(13)	111.58(9)	C(5)-C(4)-C(3A)	121.05(17)
C(14)-Si-C(13)	107.25(13)	C(5)-C(4)-H(4)	119.5
O(1)-Si-C(15)	103.60(9)	C(3A)-C(4)-H(4)	119.5

C(4)-C(5)-C(5A)	121.93(18)	C(12)-C(12A)-Cr	132.48(13)
C(4)-C(5)-H(5)	119.0	C(1)-C(12A)-Cr	67.77(10)
C(5A)-C(5)-H(5)	119.0	Si-C(13)-H(13A)	109.5
C(6)-C(5A)-C(3C)	119.24(17)	Si-C(13)-H(13B)	109.5
C(6)-C(5A)-C(5)	121.36(18)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(3C)-C(5A)-C(5)	119.39(16)	Si-C(13)-H(13C)	109.5
C(5A)-C(6)-C(6A)	121.76(18)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
C(5A)-C(6)-H(6)	119.1	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(6A)-C(6)-H(6)	119.1	Si-C(14)-H(14A)	109.5
C(6)-C(6A)-C(10A)	120.12(16)	Si-C(14)-H(14B)	109.5
C(6)-C(6A)-C(7)	119.46(17)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(10A)-C(6A)-C(7)	120.32(16)	Si-C(14)-H(14C)	109.5
O(1)-C(7)-C(8)	120.69(16)	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
O(1)-C(7)-C(6A)	117.66(16)	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(8)-C(7)-C(6A)	121.55(18)	C(18)-C(15)-C(16)	109.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)	118.47(17)	C(18)-C(15)-C(17)	108.4(2)
C(7)-C(8)-C(19)	119.92(18)	C(16)-C(15)-C(17)	108.4(2)
C(9)-C(8)-C(19)	121.34(17)	C(18)-C(15)-Si	110.23(18)
C(10)-C(9)-C(8)	120.45(17)	C(16)-C(15)-Si	110.88(18)
C(10)-C(9)-C(21)	118.38(18)	C(17)-C(15)-Si	109.29(19)
C(8)-C(9)-C(21)	121.09(17)	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
C(9)-C(10)-O(2)	116.74(16)	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
C(9)-C(10)-C(10A)	122.56(18)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
O(2)-C(10)-C(10A)	120.69(16)	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(6A)-C(10A)-C(10)	116.23(16)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(6A)-C(10A)-C(10B)	118.20(16)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(10)-C(10A)-C(10B)	125.55(18)	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5
C(3C)-C(10B)-C(11)	117.59(16)	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5
C(3C)-C(10B)-C(10A)	118.75(17)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(11)-C(10B)-C(10A)	123.65(17)	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
C(12)-C(11)-C(10B)	122.50(18)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	118.8	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(10B)-C(11)-H(11)	118.8	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(11)-C(12)-C(12A)	121.18(19)	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.4	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(12A)-C(12)-H(12)	119.4	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3B)-C(12A)-C(12)	117.91(16)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(3B)-C(12A)-C(1)	119.37(17)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(12)-C(12A)-C(1)	122.72(18)	C(8)-C(19)-C(20)	111.04(16)
C(3B)-C(12A)-Cr	71.99(10)	C(8)-C(19)-H(19A)	109.4

C(20)-C(19)-H(19A)	109.4
C(8)-C(19)-H(19B)	109.4
C(20)-C(19)-H(19B)	109.4
H(19A)-C(19)-H(19B)	108.0
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(9)-C(21)-C(22)	111.38(17)
C(9)-C(21)-H(21A)	109.4
C(22)-C(21)-H(21A)	109.4
C(9)-C(21)-H(21B)	109.4
C(22)-C(21)-H(21B)	109.4
H(21A)-C(21)-H(21B)	108.0
C(21)-C(22)-H(22A)	109.5
C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(21)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
O(2)-C(23)-H(23A)	109.5
O(2)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
O(2)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
O(3)-C(24)-Cr	178.4(2)
O(4)-C(25)-Cr	178.15(18)
O(5)-C(26)-Cr	174.94(17)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg117. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	22(1)	14(1)	18(1)	0(1)	1(1)	1(1)
Si	21(1)	22(1)	29(1)	7(1)	6(1)	2(1)
O(1)	20(1)	17(1)	17(1)	1(1)	3(1)	1(1)
O(2)	23(1)	20(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
O(3)	49(1)	16(1)	37(1)	3(1)	0(1)	4(1)
O(4)	32(1)	36(1)	33(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
O(5)	47(1)	32(1)	26(1)	0(1)	-9(1)	-10(1)
C(1)	26(1)	19(1)	24(1)	1(1)	8(1)	0(1)
C(2)	23(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	4(1)
C(3)	18(1)	19(1)	26(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(3A)	16(1)	14(1)	25(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(3B)	16(1)	13(1)	21(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(3C)	16(1)	14(1)	18(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(4)	21(1)	15(1)	21(1)	3(1)	-6(1)	-1(1)
C(5)	21(1)	17(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(5A)	17(1)	14(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
C(6)	20(1)	16(1)	15(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(6A)	16(1)	13(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(7)	17(1)	17(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(8)	17(1)	17(1)	23(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(9)	21(1)	16(1)	22(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(10)	19(1)	18(1)	17(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(10A)	15(1)	15(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(10B)	16(1)	13(1)	20(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(11)	21(1)	16(1)	19(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(12)	23(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(12A)	18(1)	15(1)	20(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(13)	41(1)	30(1)	55(2)	3(1)	6(1)	-11(1)
C(14)	25(1)	50(2)	87(2)	33(2)	14(1)	4(1)
C(15)	53(2)	40(1)	28(1)	6(1)	12(1)	-2(1)
C(16)	48(2)	101(2)	35(2)	15(2)	-12(1)	-4(2)
C(17)	70(2)	69(2)	44(2)	25(2)	26(2)	11(2)
C(18)	163(4)	63(2)	30(2)	-12(2)	22(2)	-33(2)
C(19)	25(1)	18(1)	24(1)	1(1)	4(1)	6(1)
C(20)	33(1)	24(1)	47(2)	-12(1)	3(1)	6(1)
C(21)	37(1)	19(1)	22(1)	4(1)	3(1)	11(1)
C(22)	35(1)	36(1)	25(1)	1(1)	-2(1)	16(1)
C(23)	30(1)	20(1)	21(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(24)	27(1)	23(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	2(1)
C(25)	24(1)	16(1)	26(1)	1(1)	-4(1)	-3(1)
C(26)	35(1)	20(1)	21(1)	4(1)	2(1)	2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg117.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	14783	2360	2815	27
H(2)	16027	1392	3492	29
H(3)	16076	1648	4625	26
H(4)	15335	2544	5611	23
H(5)	14304	3849	6043	23
H(6)	12985	5329	5903	20
H(11)	12616	5382	3100	23
H(12)	13505	3963	2667	23
H(13A)	10465	4751	5639	63
H(13B)	9993	4393	6322	63
H(13C)	11304	4348	6214	63
H(14A)	9413	7481	6496	80
H(14B)	8822	6345	6532	80
H(14C)	9168	6809	5844	80
H(16A)	12654	5575	7838	92
H(16B)	12978	5922	7121	92
H(16C)	12308	4842	7225	92
H(17A)	10346	4917	7600	91
H(17B)	9737	6038	7674	91
H(17C)	10725	5701	8181	91
H(18A)	11744	7354	7960	128
H(18B)	10757	7714	7458	128
H(18C)	12014	7677	7230	128
H(19A)	10432	8317	5740	26
H(19B)	10219	8920	5059	26
H(20A)	12200	9121	5881	52
H(20B)	11283	10030	5763	52
H(20C)	12049	9679	5183	52
H(21A)	11530	8791	3561	31
H(21B)	10931	9257	4181	31
H(22A)	9943	7685	3326	48
H(22B)	9595	8910	3315	48
H(22C)	9342	8191	3933	48
H(23A)	13283	8104	3424	35
H(23B)	13119	7627	2704	35
H(23C)	13760	6952	3264	35

Table 6. Torsion angles [deg] for joerg117.

C(14)-Si-O(1)-C(7)	-71.29(18)	C(2)-Cr-C(3)-C(3A)	132.20(17)
C(13)-Si-O(1)-C(7)	47.81(17)	C(1)-Cr-C(3)-C(3A)	103.59(12)
C(15)-Si-O(1)-C(7)	168.98(15)	C(3B)-Cr-C(3)-C(3A)	30.94(11)
C(24)-Cr-C(1)-C(2)	-45.79(15)	C(12A)-Cr-C(3)-C(3A)	66.60(11)
C(26)-Cr-C(1)-C(2)	-131.75(12)	C(24)-Cr-C(3)-C(2)	95.37(12)
C(25)-Cr-C(1)-C(2)	133.22(17)	C(26)-Cr-C(3)-C(2)	17.8(2)
C(3)-Cr-C(1)-C(2)	28.94(11)	C(25)-Cr-C(3)-C(2)	-175.55(11)
C(3A)-Cr-C(1)-C(2)	65.36(12)	C(1)-Cr-C(3)-C(2)	-28.61(11)
C(3B)-Cr-C(1)-C(2)	101.76(13)	C(3A)-Cr-C(3)-C(2)	-132.20(17)
C(12A)-Cr-C(1)-C(2)	129.31(18)	C(3B)-Cr-C(3)-C(2)	-101.26(12)
C(24)-Cr-C(1)-C(12A)	-175.10(12)	C(12A)-Cr-C(3)-C(2)	-65.60(11)
C(26)-Cr-C(1)-C(12A)	98.94(12)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	176.70(17)
C(25)-Cr-C(1)-C(12A)	3.9(2)	Cr-C(3)-C(3A)-C(4)	121.55(17)
C(3)-Cr-C(1)-C(12A)	-100.36(12)	C(2)-C(3)-C(3A)-C(3B)	-3.7(3)
C(2)-Cr-C(1)-C(12A)	-129.31(18)	Cr-C(3)-C(3A)-C(3B)	-58.80(15)
C(3A)-Cr-C(1)-C(12A)	-63.95(12)	C(2)-C(3)-C(3A)-Cr	55.15(16)
C(3B)-Cr-C(1)-C(12A)	-27.55(11)	C(24)-Cr-C(3A)-C(3)	53.70(14)
C(12A)-C(1)-C(2)-C(3)	6.1(3)	C(26)-Cr-C(3A)-C(3)	-133.8(3)
Cr-C(1)-C(2)-C(3)	-54.07(16)	C(25)-Cr-C(3A)-C(3)	142.39(12)
C(12A)-C(1)-C(2)-Cr	60.21(16)	C(2)-Cr-C(3A)-C(3)	-29.07(11)
C(24)-Cr-C(2)-C(1)	141.90(13)	C(1)-Cr-C(3A)-C(3)	-65.22(12)
C(26)-Cr-C(2)-C(1)	56.44(14)	C(3B)-Cr-C(3A)-C(3)	-128.96(16)
C(25)-Cr-C(2)-C(1)	-123.44(18)	C(12A)-Cr-C(3A)-C(3)	-101.19(12)
C(3)-Cr-C(2)-C(1)	-132.52(17)	C(24)-Cr-C(3A)-C(4)	-62.57(18)
C(3A)-Cr-C(2)-C(1)	-103.59(12)	C(26)-Cr-C(3A)-C(4)	110.0(3)
C(3B)-Cr-C(2)-C(1)	-66.09(12)	C(25)-Cr-C(3A)-C(4)	26.12(16)
C(12A)-Cr-C(2)-C(1)	-30.56(11)	C(3)-Cr-C(3A)-C(4)	-116.3(2)
C(24)-Cr-C(2)-C(3)	-85.58(12)	C(2)-Cr-C(3A)-C(4)	-145.35(18)
C(26)-Cr-C(2)-C(3)	-171.04(11)	C(1)-Cr-C(3A)-C(4)	178.50(17)
C(25)-Cr-C(2)-C(3)	9.1(2)	C(3B)-Cr-C(3A)-C(4)	114.8(2)
C(1)-Cr-C(2)-C(3)	132.52(17)	C(12A)-Cr-C(3A)-C(4)	142.53(18)
C(3A)-Cr-C(2)-C(3)	28.93(11)	C(24)-Cr-C(3A)-C(3B)	-177.34(11)
C(3B)-Cr-C(2)-C(3)	66.43(11)	C(26)-Cr-C(3A)-C(3B)	-4.8(3)
C(12A)-Cr-C(2)-C(3)	101.96(12)	C(25)-Cr-C(3A)-C(3B)	-88.65(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	-1.2(3)	C(3)-Cr-C(3A)-C(3B)	128.96(16)
Cr-C(2)-C(3)-C(3A)	-55.53(16)	C(2)-Cr-C(3A)-C(3B)	99.89(12)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr	54.33(17)	C(1)-Cr-C(3A)-C(3B)	63.73(11)
C(24)-Cr-C(3)-C(3A)	-132.42(13)	C(12A)-Cr-C(3A)-C(3B)	27.76(10)
C(26)-Cr-C(3)-C(3A)	149.99(16)	C(3)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	3.6(3)
C(25)-Cr-C(3)-C(3A)	-43.35(14)	C(4)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	-176.75(16)

Cr-C(3A)-C(3B)-C(12A)	-53.26(15)	C(10B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	-176.80(16)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	-176.26(16)	C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	1.2(3)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	3.4(2)	C(4)-C(5)-C(5A)-C(6)	179.50(18)
Cr-C(3A)-C(3B)-C(3C)	126.90(16)	C(4)-C(5)-C(5A)-C(3C)	0.5(3)
C(3)-C(3A)-C(3B)-Cr	56.85(15)	C(3C)-C(5A)-C(6)-C(6A)	-4.3(3)
C(4)-C(3A)-C(3B)-Cr	-123.49(16)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(6A)	176.68(17)
C(24)-Cr-C(3B)-C(12A)	138.06(16)	C(5A)-C(6)-C(6A)-C(10A)	-2.5(3)
C(26)-Cr-C(3B)-C(12A)	-48.76(14)	C(5A)-C(6)-C(6A)-C(7)	-178.84(17)
C(25)-Cr-C(3B)-C(12A)	-136.55(12)	Si-O(1)-C(7)-C(8)	96.93(19)
C(3)-Cr-C(3B)-C(12A)	102.32(12)	Si-O(1)-C(7)-C(6A)	-86.71(19)
C(2)-Cr-C(3B)-C(12A)	65.04(11)	C(6)-C(6A)-C(7)-O(1)	-6.4(2)
C(1)-Cr-C(3B)-C(12A)	28.30(11)	C(10A)-C(6A)-C(7)-O(1)	177.20(16)
C(3A)-Cr-C(3B)-C(12A)	133.09(16)	C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	169.88(17)
C(24)-Cr-C(3B)-C(3C)	-106.3(2)	C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	-6.5(3)
C(26)-Cr-C(3B)-C(3C)	66.9(2)	O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	177.32(16)
C(25)-Cr-C(3B)-C(3C)	-20.89(19)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	1.1(3)
C(3)-Cr-C(3B)-C(3C)	-142.0(2)	O(1)-C(7)-C(8)-C(19)	3.2(3)
C(2)-Cr-C(3B)-C(3C)	-179.3(2)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(19)	-173.05(17)
C(1)-Cr-C(3B)-C(3C)	144.0(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	3.4(3)
C(3A)-Cr-C(3B)-C(3C)	-111.3(2)	C(19)-C(8)-C(9)-C(10)	177.43(17)
C(12A)-Cr-C(3B)-C(3C)	115.7(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(21)	-179.99(17)
C(24)-Cr-C(3B)-C(3A)	5.0(2)	C(19)-C(8)-C(9)-C(21)	-5.9(3)
C(26)-Cr-C(3B)-C(3A)	178.16(12)	C(8)-C(9)-C(10)-O(2)	178.64(16)
C(25)-Cr-C(3B)-C(3A)	90.36(12)	C(21)-C(9)-C(10)-O(2)	1.9(3)
C(3)-Cr-C(3B)-C(3A)	-30.77(11)	C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	-2.6(3)
C(2)-Cr-C(3B)-C(3A)	-68.05(11)	C(21)-C(9)-C(10)-C(10A)	-179.29(17)
C(1)-Cr-C(3B)-C(3A)	-104.79(12)	C(23)-O(2)-C(10)-C(9)	94.25(19)
C(12A)-Cr-C(3B)-C(3A)	-133.09(16)	C(23)-O(2)-C(10)-C(10A)	-84.6(2)
C(12A)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	-4.9(3)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-169.30(16)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	174.92(16)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	7.0(3)
Cr-C(3B)-C(3C)-C(10B)	-98.3(2)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	9.2(3)
C(12A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	177.03(16)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-174.51(16)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	-3.1(3)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-2.7(3)
Cr-C(3B)-C(3C)-C(5A)	83.7(2)	O(2)-C(10)-C(10A)-C(6A)	176.10(16)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	177.89(18)	C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	179.00(17)
C(3B)-C(3A)-C(4)-C(5)	-1.8(3)	O(2)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-2.2(3)
Cr-C(3A)-C(4)-C(5)	-93.4(2)	C(5A)-C(3C)-C(10B)-C(11)	-176.36(16)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(5A)	-0.2(3)	C(3B)-C(3C)-C(10B)-C(11)	5.6(2)
C(10B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	4.1(3)	C(5A)-C(3C)-C(10B)-C(10A)	2.6(3)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	-177.84(16)	C(3B)-C(3C)-C(10B)-C(10A)	-175.36(16)

C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	-9.1(3)	C(3)-Cr-C(12A)-C(1)	67.69(12)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	169.17(17)	C(2)-Cr-C(12A)-C(1)	30.52(12)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(11)	169.79(17)	C(3A)-Cr-C(12A)-C(1)	104.79(13)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(11)	-11.9(3)	C(3B)-Cr-C(12A)-C(1)	133.63(17)
C(3C)-C(10B)-C(11)-C(12)	-2.0(3)	O(1)-Si-C(15)-C(18)	56.3(2)
C(10A)-C(10B)-C(11)-C(12)	179.03(17)	C(14)-Si-C(15)-C(18)	-62.4(2)
C(10B)-C(11)-C(12)-C(12A)	-2.5(3)	C(13)-Si-C(15)-C(18)	176.9(2)
C(3C)-C(3B)-C(12A)-C(12)	0.4(2)	O(1)-Si-C(15)-C(16)	-65.25(19)
C(3A)-C(3B)-C(12A)-C(12)	-179.42(16)	C(14)-Si-C(15)-C(16)	176.01(18)
Cr-C(3B)-C(12A)-C(12)	129.16(16)	C(13)-Si-C(15)-C(16)	55.4(2)
C(3C)-C(3B)-C(12A)-C(1)	-178.97(17)	O(1)-Si-C(15)-C(17)	175.31(16)
C(3A)-C(3B)-C(12A)-C(1)	1.2(3)	C(14)-Si-C(15)-C(17)	56.6(2)
Cr-C(3B)-C(12A)-C(1)	-50.24(15)	C(13)-Si-C(15)-C(17)	-64.1(2)
C(3C)-C(3B)-C(12A)-Cr	-128.73(16)	C(7)-C(8)-C(19)-C(20)	86.8(2)
C(3A)-C(3B)-C(12A)-Cr	51.43(14)	C(9)-C(8)-C(19)-C(20)	-87.2(2)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(3B)	3.3(3)	C(10)-C(9)-C(21)-C(22)	81.5(2)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(1)	-177.35(17)	C(8)-C(9)-C(21)-C(22)	-95.2(2)
C(11)-C(12)-C(12A)-Cr	93.9(2)	C(26)-Cr-C(24)-O(3)	0(7)
C(2)-C(1)-C(12A)-C(3B)	-6.1(3)	C(25)-Cr-C(24)-O(3)	89(7)
Cr-C(1)-C(12A)-C(3B)	52.17(15)	C(3)-Cr-C(24)-O(3)	-154(7)
C(2)-C(1)-C(12A)-C(12)	174.56(17)	C(2)-Cr-C(24)-O(3)	-117(7)
Cr-C(1)-C(12A)-C(12)	-127.20(17)	C(1)-Cr-C(24)-O(3)	-91(7)
C(2)-C(1)-C(12A)-Cr	-58.24(16)	C(3A)-Cr-C(24)-O(3)	178(100)
C(24)-Cr-C(12A)-C(3B)	-122.8(2)	C(3B)-Cr-C(24)-O(3)	174(100)
C(26)-Cr-C(12A)-C(3B)	141.27(12)	C(12A)-Cr-C(24)-O(3)	-99(7)
C(25)-Cr-C(12A)-C(3B)	48.50(13)	C(24)-Cr-C(25)-O(4)	121(6)
C(3)-Cr-C(12A)-C(3B)	-65.94(11)	C(26)-Cr-C(25)-O(4)	-155(6)
C(2)-Cr-C(12A)-C(3B)	-103.11(12)	C(3)-Cr-C(25)-O(4)	31(6)
C(1)-Cr-C(12A)-C(3B)	-133.63(17)	C(2)-Cr-C(25)-O(4)	25(6)
C(3A)-Cr-C(12A)-C(3B)	-28.84(10)	C(1)-Cr-C(25)-O(4)	-58(6)
C(24)-Cr-C(12A)-C(12)	125.5(2)	C(3A)-Cr-C(25)-O(4)	7(6)
C(26)-Cr-C(12A)-C(12)	29.58(19)	C(3B)-Cr-C(25)-O(4)	-30(6)
C(25)-Cr-C(12A)-C(12)	-63.2(2)	C(12A)-Cr-C(25)-O(4)	-56(6)
C(3)-Cr-C(12A)-C(12)	-177.64(19)	C(24)-Cr-C(26)-O(5)	20(2)
C(2)-Cr-C(12A)-C(12)	145.2(2)	C(25)-Cr-C(26)-O(5)	-70(2)
C(1)-Cr-C(12A)-C(12)	114.7(2)	C(3)-Cr-C(26)-O(5)	99(2)
C(3A)-Cr-C(12A)-C(12)	-140.5(2)	C(2)-Cr-C(26)-O(5)	110(2)
C(3B)-Cr-C(12A)-C(12)	-111.7(2)	C(1)-Cr-C(26)-O(5)	140(2)
C(24)-Cr-C(12A)-C(1)	10.9(3)	C(3A)-Cr-C(26)-O(5)	-153(2)
C(26)-Cr-C(12A)-C(1)	-85.09(13)	C(3B)-Cr-C(26)-O(5)	-157(2)
C(25)-Cr-C(12A)-C(1)	-177.87(12)	C(12A)-Cr-C(26)-O(5)	177(2)

7.4.10 *syn*-Hexacarbonyl{[η^6 : η^6 -[1,2,3,3a,3b,12a:6a,7,8,9,10,10a]-7-*tert*-butyldimethylsiloxy-8,9-diethyl-10-methoxybenzo[*pqr*]tetraphen}bischrom(0) (33)

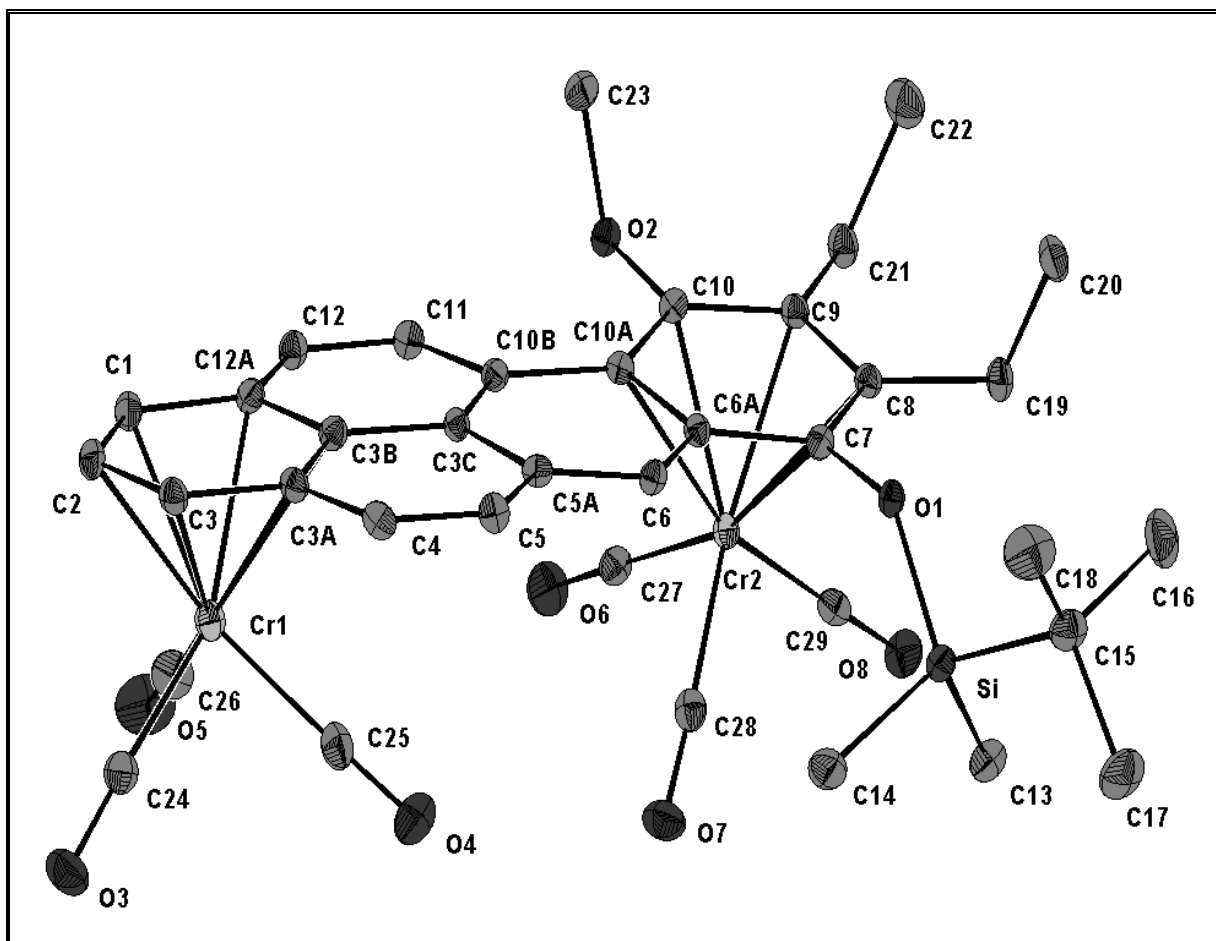


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-S32R14.

Identification code	GDOE073, Greg488
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C37 H36 Cr2 O8 Si
Formula weight	740.75
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 10.9360(6) Å alpha = 71.696(3) deg. b = 11.2317(4) Å beta = 70.613(2) deg. c = 15.9733(7) Å gamma = 73.313(2) deg.
Volume	1720.08(14) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.430 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.718 mm ⁻¹
F(000)	768
Crystal size	0.34 x 0.19 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.50 to 28.00 deg.
Limiting indices	-14<=h<=14 -14<=k<=14 -21<=l<=21
Reflections collected / unique	27096 / 8079 [R(int) = 0.0642]
Completeness to theta = 28.00	97.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96523 and 0.83745
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8079 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F ²	0.963
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.1038
R indices (all data)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1131
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.754 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-S32R14. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1370(2)	8700(2)	5627(2)	22(1)
C(2)	1932(3)	9767(2)	5415(2)	23(1)
C(3)	2276(2)	10490(2)	4511(2)	21(1)
C(3A)	2055(2)	10169(2)	3796(2)	19(1)
C(3B)	1459(2)	9082(2)	4006(2)	19(1)
C(3C)	1258(2)	8718(2)	3278(2)	16(1)
C(4)	2385(2)	10907(2)	2866(2)	22(1)
C(5)	2206(2)	10569(2)	2187(2)	20(1)
C(5A)	1689(2)	9434(2)	2357(2)	18(1)
C(6)	1635(2)	9035(2)	1651(2)	17(1)
C(6A)	1077(2)	7958(2)	1810(2)	16(1)
C(7)	1067(2)	7549(2)	1044(2)	18(1)
C(8)	380(2)	6597(2)	1173(2)	19(1)
C(9)	-267(2)	5980(2)	2073(2)	18(1)
C(10)	-203(2)	6328(2)	2831(2)	17(1)
C(10A)	497(2)	7309(2)	2726(2)	16(1)
C(10B)	681(2)	7652(2)	3481(2)	17(1)
C(11)	358(2)	6935(2)	4410(2)	20(1)
C(12)	564(2)	7254(2)	5093(2)	20(1)
C(12A)	1111(2)	8359(2)	4919(2)	19(1)
C(13)	3854(3)	6390(2)	-630(2)	29(1)
C(14)	4232(3)	8755(3)	-275(2)	34(1)
C(15)	2774(3)	9085(2)	-1696(2)	29(1)
C(16)	1805(4)	8583(3)	-1947(2)	50(1)
C(17)	4086(3)	9030(3)	-2445(2)	45(1)
C(18)	2179(4)	10475(3)	-1655(2)	50(1)
C(19)	253(3)	6326(2)	337(2)	23(1)
C(20)	-847(3)	7329(2)	-32(2)	30(1)
C(21)	-999(3)	4916(2)	2251(2)	25(1)
C(22)	-2350(3)	5352(3)	2061(2)	36(1)
C(23)	-2147(3)	6456(2)	4020(2)	28(1)
C(24)	4775(3)	8648(2)	4717(2)	29(1)
C(25)	4317(3)	8005(2)	3475(2)	30(1)
C(26)	3669(3)	6753(3)	5222(2)	36(1)
C(27)	2158(3)	4607(2)	3081(2)	24(1)
C(28)	3564(3)	5974(2)	1730(2)	24(1)
C(29)	2373(2)	4410(2)	1493(2)	22(1)
Cr(1)	3264(1)	8441(1)	4568(1)	23(1)
Cr(2)	1838(1)	5753(1)	2033(1)	17(1)
O(1)	1598(2)	8216(1)	179(1)	19(1)
O(2)	-846(2)	5722(1)	3686(1)	20(1)
O(3)	5757(2)	8729(2)	4799(2)	43(1)
O(4)	4926(2)	7788(2)	2801(2)	47(1)

O(5)	3893(2)	5740(2)	5652(2)	57(1)
O(6)	2364(2)	3859(2)	3736(1)	40(1)
O(7)	4631(2)	6097(2)	1579(1)	35(1)
O(8)	2691(2)	3558(2)	1151(1)	31(1)
Si	3104(1)	8087(1)	-574(1)	20(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for PH-S32R14.

C(1)-C(2)	1.399(3)	C(10A)-C(10B)	1.463(3)	C(22)-H(22A)	0.9800
C(1)-C(12A)	1.432(3)	C(10A)-Cr(2)	2.258(2)	C(23)-O(2)	1.444(3)
C(1)-Cr(1)	2.208(3)	C(10B)-C(11)	1.430(3)	C(23)-H(23A)	0.9800
C(1)-H(1A)	0.9500	C(11)-C(12)	1.351(3)	C(23)-H(23B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.401(3)	C(11)-H(11A)	0.9500	C(23)-H(23C)	0.9800
C(2)-Cr(1)	2.209(2)	C(12)-C(12A)	1.441(3)	C(24)-O(3)	1.156(3)
C(2)-H(2A)	0.9500	C(12)-H(12A)	0.9500	C(24)-Cr(1)	1.833(3)
C(3)-C(3A)	1.409(3)	C(12A)-Cr(1)	2.253(2)	C(25)-O(4)	1.121(3)
C(3)-Cr(1)	2.232(2)	C(13)-Si	1.864(2)	C(25)-Cr(1)	1.869(3)
C(3)-H(3A)	0.9500	C(13)-H(13A)	0.9800	C(26)-O(5)	1.135(3)
C(3A)-C(4)	1.438(3)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(26)-Cr(1)	1.860(3)
C(3A)-C(3B)	1.444(3)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(27)-O(6)	1.159(3)
C(3A)-Cr(1)	2.267(2)	C(14)-Si	1.860(2)	C(27)-Cr(2)	1.834(3)
C(3B)-C(12A)	1.413(3)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(28)-O(7)	1.150(3)
C(3B)-C(3C)	1.445(3)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(28)-Cr(2)	1.857(3)
C(3B)-Cr(1)	2.274(2)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(29)-O(8)	1.159(3)
C(3C)-C(10B)	1.410(3)	C(15)-C(18)	1.523(4)	C(29)-Cr(2)	1.827(2)
C(3C)-C(5A)	1.431(3)	C(15)-C(17)	1.533(4)	O(1)-Si	1.6848(18)
C(4)-C(5)	1.342(3)	C(15)-C(16)	1.539(4)		
C(4)-H(4A)	0.9500	C(15)-Si	1.880(3)		
C(5)-C(5A)	1.453(3)	C(16)-H(16A)	0.9800		
C(5)-H(5A)	0.9500	C(16)-H(16B)	0.9800		
C(5A)-C(6)	1.362(3)	C(16)-H(16C)	0.9800		
C(6)-C(6A)	1.424(3)	C(17)-H(17A)	0.9800		
C(6)-H(6A)	0.9500	C(17)-H(17B)	0.9800		
C(6A)-C(10A)	1.432(3)	C(17)-H(17C)	0.9800		
C(6A)-C(7)	1.440(3)	C(18)-H(18C)	0.9800		
C(6A)-Cr(2)	2.326(2)	C(18)-H(18B)	0.9800		
C(7)-O(1)	1.368(3)	C(18)-H(18A)	0.9800		
C(7)-C(8)	1.403(3)	C(19)-C(20)	1.529(3)		
C(7)-Cr(2)	2.276(2)	C(19)-H(19A)	0.9900		
C(8)-C(9)	1.425(3)	C(19)-H(19B)	0.9900		
C(8)-C(19)	1.516(3)	C(20)-H(20C)	0.9800		
C(8)-Cr(2)	2.257(2)	C(20)-H(20B)	0.9800		
C(9)-C(10)	1.412(3)	C(20)-H(20A)	0.9800		
C(9)-C(21)	1.528(3)	C(21)-C(22)	1.518(4)		
C(9)-Cr(2)	2.223(2)	C(21)-H(21A)	0.9900		
C(10)-O(2)	1.370(3)	C(21)-H(21B)	0.9900		
C(10)-C(10A)	1.453(3)	C(22)-H(22C)	0.9800		
C(10)-Cr(2)	2.196(2)	C(22)-H(22B)	0.9800		

C(2)-C(1)-C(12A)	119.8(2)	C(6)-C(5A)-C(5)	120.8(2)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.59(15)	C(3C)-C(5A)-C(5)	119.3(2)
C(12A)-C(1)-Cr(1)	73.01(14)	C(5A)-C(6)-C(6A)	121.3(2)
C(2)-C(1)-H(1A)	120.1	C(5A)-C(6)-H(6A)	119.4
C(12A)-C(1)-H(1A)	120.1	C(6A)-C(6)-H(6A)	119.4
Cr(1)-C(1)-H(1A)	127.3	C(6)-C(6A)-C(10A)	120.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	120.7(2)	C(6)-C(6A)-C(7)	119.5(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)	71.48(14)	C(10A)-C(6A)-C(7)	120.38(19)
C(3)-C(2)-Cr(1)	72.48(14)	C(6)-C(6A)-Cr(2)	136.13(17)
C(1)-C(2)-H(2A)	119.7	C(10A)-C(6A)-Cr(2)	69.22(12)
C(3)-C(2)-H(2A)	119.7	C(7)-C(6A)-Cr(2)	69.89(12)
Cr(1)-C(2)-H(2A)	128.7	O(1)-C(7)-C(8)	120.14(19)
C(2)-C(3)-C(3A)	120.9(2)	O(1)-C(7)-C(6A)	118.61(19)
C(2)-C(3)-Cr(1)	70.73(13)	C(8)-C(7)-C(6A)	120.7(2)
C(3A)-C(3)-Cr(1)	73.14(13)	O(1)-C(7)-Cr(2)	134.78(16)
C(2)-C(3)-H(3A)	119.5	C(8)-C(7)-Cr(2)	71.22(13)
C(3A)-C(3)-H(3A)	119.5	C(6A)-C(7)-Cr(2)	73.66(12)
Cr(1)-C(3)-H(3A)	129.0	C(7)-C(8)-C(9)	120.1(2)
C(3)-C(3A)-C(4)	121.8(2)	C(7)-C(8)-C(19)	118.5(2)
C(3)-C(3A)-C(3B)	119.0(2)	C(9)-C(8)-C(19)	121.24(19)
C(4)-C(3A)-C(3B)	119.1(2)	C(7)-C(8)-Cr(2)	72.71(13)
C(3)-C(3A)-Cr(1)	70.37(13)	C(9)-C(8)-Cr(2)	70.19(13)
C(4)-C(3A)-Cr(1)	130.72(18)	C(19)-C(8)-Cr(2)	133.89(16)
C(3B)-C(3A)-Cr(1)	71.74(13)	C(10)-C(9)-C(8)	119.42(19)
C(12A)-C(3B)-C(3A)	119.7(2)	C(10)-C(9)-C(21)	118.5(2)
C(12A)-C(3B)-C(3C)	120.50(19)	C(8)-C(9)-C(21)	122.0(2)
C(3A)-C(3B)-C(3C)	119.8(2)	C(10)-C(9)-Cr(2)	70.34(13)
C(12A)-C(3B)-Cr(1)	71.00(13)	C(8)-C(9)-Cr(2)	72.73(13)
C(3A)-C(3B)-Cr(1)	71.20(13)	C(21)-C(9)-Cr(2)	127.18(16)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)	128.55(17)	O(2)-C(10)-C(9)	117.85(19)
C(10B)-C(3C)-C(5A)	121.36(19)	O(2)-C(10)-C(10A)	120.00(19)
C(10B)-C(3C)-C(3B)	119.9(2)	C(9)-C(10)-C(10A)	122.1(2)
C(5A)-C(3C)-C(3B)	118.71(19)	O(2)-C(10)-Cr(2)	128.51(15)
C(5)-C(4)-C(3A)	121.2(2)	C(9)-C(10)-Cr(2)	72.41(14)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.4	C(10A)-C(10)-Cr(2)	73.26(13)
C(3A)-C(4)-H(4A)	119.4	C(6A)-C(10A)-C(10)	116.92(19)
C(4)-C(5)-C(5A)	121.6(2)	C(6A)-C(10A)-C(10B)	118.15(19)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.2	C(10)-C(10A)-C(10B)	124.9(2)
C(5A)-C(5)-H(5A)	119.2	C(6A)-C(10A)-Cr(2)	74.40(13)
C(6)-C(5A)-C(3C)	119.88(19)	C(10)-C(10A)-Cr(2)	68.69(12)

C(10B)-C(10A)-Cr(2)	125.87(16)	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5
C(3C)-C(10B)-C(11)	117.99(19)	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5
C(3C)-C(10B)-C(10A)	118.4(2)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(11)-C(10B)-C(10A)	123.55(19)	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
C(12)-C(11)-C(10B)	122.5(2)	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(12)-C(11)-H(11A)	118.7	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(10B)-C(11)-H(11A)	118.7	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(11)-C(12)-C(12A)	121.2(2)	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12A)	119.4	H(18C)-C(18)-H(18B)	109.5
C(12A)-C(12)-H(12A)	119.4	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(3B)-C(12A)-C(1)	119.8(2)	H(18C)-C(18)-H(18A)	109.5
C(3B)-C(12A)-C(12)	117.8(2)	H(18B)-C(18)-H(18A)	109.5
C(1)-C(12A)-C(12)	122.3(2)	C(8)-C(19)-C(20)	110.6(2)
C(3B)-C(12A)-Cr(1)	72.64(14)	C(8)-C(19)-H(19A)	109.5
C(1)-C(12A)-Cr(1)	69.55(14)	C(20)-C(19)-H(19A)	109.5
C(12)-C(12A)-Cr(1)	127.50(17)	C(8)-C(19)-H(19B)	109.5
Si-C(13)-H(13A)	109.5	C(20)-C(19)-H(19B)	109.5
Si-C(13)-H(13B)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.1
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
Si-C(13)-H(13C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	H(20C)-C(20)-H(20B)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
Si-C(14)-H(14C)	109.5	H(20C)-C(20)-H(20A)	109.5
Si-C(14)-H(14B)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20A)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5	C(22)-C(21)-C(9)	115.6(2)
Si-C(14)-H(14A)	109.5	C(22)-C(21)-H(21A)	108.4
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5	C(9)-C(21)-H(21A)	108.4
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5	C(22)-C(21)-H(21B)	108.4
C(18)-C(15)-C(17)	108.8(2)	C(9)-C(21)-H(21B)	108.4
C(18)-C(15)-C(16)	108.2(3)	H(21A)-C(21)-H(21B)	107.4
C(17)-C(15)-C(16)	109.1(2)	C(21)-C(22)-H(22C)	109.5
C(18)-C(15)-Si	110.8(2)	C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
C(17)-C(15)-Si	108.79(19)	H(22C)-C(22)-H(22B)	109.5
C(16)-C(15)-Si	111.09(19)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	H(22C)-C(22)-H(22A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22A)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	O(2)-C(23)-H(23A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	O(2)-C(23)-H(23B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	O(2)-C(23)-H(23C)	109.5

H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	C(2)-Cr(1)-C(3B)	78.28(9)
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(3)-Cr(1)-C(3B)	66.12(8)
O(3)-C(24)-Cr(1)	177.0(2)	C(12A)-Cr(1)-C(3B)	36.37(8)
O(4)-C(25)-Cr(1)	177.3(3)	C(3A)-Cr(1)-C(3B)	37.06(8)
O(5)-C(26)-Cr(1)	177.3(3)	C(29)-Cr(2)-C(27)	88.01(10)
O(6)-C(27)-Cr(2)	178.4(2)	C(29)-Cr(2)-C(28)	91.69(11)
O(7)-C(28)-Cr(2)	177.3(2)	C(27)-Cr(2)-C(28)	87.01(11)
O(8)-C(29)-Cr(2)	178.8(2)	C(29)-Cr(2)-C(10)	123.21(10)
C(24)-Cr(1)-C(26)	86.40(12)	C(27)-Cr(2)-C(10)	87.92(10)
C(24)-Cr(1)-C(25)	86.84(12)	C(28)-Cr(2)-C(10)	144.51(9)
C(26)-Cr(1)-C(25)	90.89(12)	C(29)-Cr(2)-C(9)	92.48(9)
C(24)-Cr(1)-C(1)	120.30(10)	C(27)-Cr(2)-C(9)	108.78(10)
C(26)-Cr(1)-C(1)	88.87(11)	C(28)-Cr(2)-C(9)	163.79(10)
C(25)-Cr(1)-C(1)	152.77(10)	C(10)-Cr(2)-C(9)	37.25(8)
C(24)-Cr(1)-C(2)	94.11(10)	C(29)-Cr(2)-C(8)	86.48(9)
C(26)-Cr(1)-C(2)	114.35(11)	C(27)-Cr(2)-C(8)	144.91(10)
C(25)-Cr(1)-C(2)	154.76(10)	C(28)-Cr(2)-C(8)	127.75(10)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.93(8)	C(10)-Cr(2)-C(8)	66.73(9)
C(24)-Cr(1)-C(3)	93.08(10)	C(9)-Cr(2)-C(8)	37.08(8)
C(26)-Cr(1)-C(3)	151.08(12)	C(29)-Cr(2)-C(10A)	160.36(10)
C(25)-Cr(1)-C(3)	117.98(10)	C(27)-Cr(2)-C(10A)	95.63(10)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.49(9)	C(28)-Cr(2)-C(10A)	107.75(9)
C(2)-Cr(1)-C(3)	36.79(9)	C(10)-Cr(2)-C(10A)	38.05(8)
C(24)-Cr(1)-C(12A)	157.72(11)	C(9)-Cr(2)-C(10A)	68.05(8)
C(26)-Cr(1)-C(12A)	91.54(11)	C(8)-Cr(2)-C(10A)	79.45(8)
C(25)-Cr(1)-C(12A)	115.39(10)	C(29)-Cr(2)-C(7)	108.72(9)
C(1)-Cr(1)-C(12A)	37.43(8)	C(27)-Cr(2)-C(7)	162.32(10)
C(2)-Cr(1)-C(12A)	66.59(8)	C(28)-Cr(2)-C(7)	97.85(10)
C(3)-Cr(1)-C(12A)	78.16(8)	C(10)-Cr(2)-C(7)	78.23(9)
C(24)-Cr(1)-C(3A)	117.50(10)	C(9)-Cr(2)-C(7)	65.99(8)
C(26)-Cr(1)-C(3A)	156.09(11)	C(8)-Cr(2)-C(7)	36.07(8)
C(25)-Cr(1)-C(3A)	91.00(10)	C(10A)-Cr(2)-C(7)	66.69(8)
C(1)-Cr(1)-C(3A)	78.76(9)	C(29)-Cr(2)-C(6A)	144.83(9)
C(2)-Cr(1)-C(3A)	66.19(9)	C(27)-Cr(2)-C(6A)	127.16(9)
C(3)-Cr(1)-C(3A)	36.49(8)	C(28)-Cr(2)-C(6A)	89.95(9)
C(12A)-Cr(1)-C(3A)	66.24(8)	C(10)-Cr(2)-C(6A)	65.82(8)
C(24)-Cr(1)-C(3B)	154.36(10)	C(9)-Cr(2)-C(6A)	77.70(8)
C(26)-Cr(1)-C(3B)	119.11(10)	C(8)-Cr(2)-C(6A)	65.26(7)
C(25)-Cr(1)-C(3B)	90.02(10)	C(10A)-Cr(2)-C(6A)	36.38(8)
C(1)-Cr(1)-C(3B)	66.60(9)	C(7)-Cr(2)-C(6A)	36.45(8)

C(7)-O(1)-Si	135.05(14)
C(10)-O(2)-C(23)	112.27(18)
O(1)-Si-C(14)	110.88(11)
O(1)-Si-C(13)	111.39(11)
C(14)-Si-C(13)	109.76(13)
O(1)-Si-C(15)	104.01(11)
C(14)-Si-C(15)	109.83(12)
C(13)-Si-C(15)	110.86(12)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-S32R14.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	24(2)	25(1)	18(1)	-7(1)	-6(1)	-6(1)
C(2)	26(2)	26(1)	22(1)	-12(1)	-7(1)	-7(1)
C(3)	22(1)	22(1)	24(1)	-8(1)	-8(1)	-6(1)
C(3A)	19(1)	17(1)	23(1)	-8(1)	-7(1)	-4(1)
C(3B)	20(1)	18(1)	18(1)	-6(1)	-4(1)	-5(1)
C(3C)	18(1)	15(1)	17(1)	-5(1)	-6(1)	-3(1)
C(4)	22(1)	17(1)	26(2)	-2(1)	-8(1)	-8(1)
C(5)	25(1)	16(1)	19(1)	0(1)	-6(1)	-8(1)
C(5A)	16(1)	15(1)	21(1)	-4(1)	-4(1)	-4(1)
C(6)	20(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
C(6A)	17(1)	16(1)	17(1)	-4(1)	-6(1)	-3(1)
C(7)	20(1)	15(1)	17(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)
C(8)	18(1)	19(1)	22(1)	-9(1)	-8(1)	-2(1)
C(9)	18(1)	18(1)	18(1)	-5(1)	-5(1)	-5(1)
C(10)	19(1)	14(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	-5(1)
C(10A)	17(1)	14(1)	18(1)	-3(1)	-5(1)	-3(1)
C(10B)	17(1)	16(1)	17(1)	-5(1)	-5(1)	-3(1)
C(11)	23(1)	18(1)	20(1)	-3(1)	-4(1)	-9(1)
C(12)	23(1)	21(1)	15(1)	-2(1)	-3(1)	-9(1)
C(12A)	20(1)	20(1)	17(1)	-5(1)	-3(1)	-5(1)
C(13)	29(2)	29(1)	27(2)	-10(1)	-3(1)	-3(1)
C(14)	25(2)	43(2)	38(2)	-16(1)	-4(1)	-13(1)
C(15)	27(2)	31(1)	22(2)	1(1)	-3(1)	-6(1)
C(16)	52(2)	80(2)	23(2)	-3(2)	-14(2)	-26(2)
C(17)	40(2)	57(2)	23(2)	0(1)	3(1)	-10(2)
C(18)	49(2)	38(2)	44(2)	6(1)	-15(2)	3(1)
C(19)	30(2)	23(1)	21(1)	-8(1)	-8(1)	-9(1)
C(20)	33(2)	37(1)	26(2)	-8(1)	-15(1)	-7(1)
C(21)	29(2)	26(1)	24(2)	-7(1)	-8(1)	-12(1)
C(22)	36(2)	40(2)	41(2)	-11(1)	-11(1)	-17(1)
C(23)	24(2)	37(1)	22(2)	-8(1)	-1(1)	-10(1)
C(24)	29(2)	30(1)	32(2)	-13(1)	-8(1)	-5(1)
C(25)	34(2)	30(1)	31(2)	-10(1)	-14(1)	-7(1)
C(26)	36(2)	32(2)	36(2)	-3(1)	-9(1)	-10(1)
C(27)	25(2)	23(1)	23(2)	-7(1)	-5(1)	-4(1)
C(28)	29(2)	18(1)	26(2)	-7(1)	-9(1)	-3(1)
C(29)	21(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-7(1)	-6(1)
Cr(1)	25(1)	23(1)	24(1)	-6(1)	-8(1)	-7(1)
Cr(2)	20(1)	15(1)	17(1)	-4(1)	-6(1)	-4(1)
O(1)	22(1)	19(1)	14(1)	-3(1)	-4(1)	-6(1)
O(2)	23(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	-10(1)
O(3)	32(1)	47(1)	62(2)	-26(1)	-20(1)	-5(1)
O(4)	43(1)	57(1)	41(1)	-26(1)	-3(1)	-6(1)
O(5)	59(2)	32(1)	63(2)	6(1)	-13(1)	-4(1)

O(6)	47(1)	36(1)	29(1)	4(1)	-15(1)	-5(1)
O(7)	23(1)	38(1)	48(1)	-15(1)	-9(1)	-7(1)
O(8)	37(1)	22(1)	38(1)	-15(1)	-8(1)	-5(1)
Si	21(1)	21(1)	18(1)	-5(1)	-3(1)	-5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-S32R14.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1160	8203	6239	26
H(2A)	2083	10002	5888	27
H(3A)	2663	11207	4379	25
H(4A)	2737	11648	2729	26
H(5A)	2422	11084	1581	24
H(6A)	1975	9484	1040	20
H(11A)	-16	6206	4553	24
H(12A)	345	6740	5700	24
H(13A)	3841	5854	-11	44
H(13B)	4771	6330	-1009	44
H(13C)	3344	6092	-898	44
H(14C)	3870	9666	-297	50
H(14B)	5106	8653	-714	50
H(14A)	4315	8296	342	50
H(16A)	2180	7694	-1992	74
H(16B)	1656	9113	-2536	74
H(16C)	961	8621	-1473	74
H(17A)	3920	9516	-3038	68
H(17B)	4491	8137	-2465	68
H(17C)	4686	9404	-2311	68
H(18C)	2794	10820	-1512	75
H(18B)	1339	10521	-1178	75
H(18A)	2023	10979	-2247	75
H(19A)	52	5464	501	27
H(19B)	1103	6336	-143	27
H(20C)	-896	7154	-582	45
H(20B)	-654	8184	-184	45
H(20A)	-1695	7292	434	45
H(21A)	-437	4314	1868	29
H(21B)	-1108	4435	2898	29
H(22C)	-2838	4655	2350	54
H(22B)	-2241	5587	1400	54
H(22A)	-2844	6097	2313	54
H(23A)	-2693	6575	3611	42
H(23B)	-2068	7293	4040	42
H(23C)	-2562	5996	4636	42

Table 6. Torsion angles [deg] for PH-S32R14.

C(12A)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.5(4)	C(6)-C(6A)-C(7)-O(1)	-0.1(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	55.4(2)	C(10A)-C(6A)-C(7)-O(1)	178.2(2)
C(12A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-56.9(2)	Cr(2)-C(6A)-C(7)-O(1)	-132.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	0.5(4)	C(6)-C(6A)-C(7)-C(8)	-171.9(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	55.4(2)	C(10A)-C(6A)-C(7)-C(8)	6.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.9(2)	Cr(2)-C(6A)-C(7)-C(8)	55.61(19)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(4)	179.3(2)	C(6)-C(6A)-C(7)-Cr(2)	132.4(2)
Cr(1)-C(3)-C(3A)-C(4)	-126.4(2)	C(10A)-C(6A)-C(7)-Cr(2)	-49.27(19)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(3B)	0.3(4)	O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-174.7(2)
Cr(1)-C(3)-C(3A)-C(3B)	54.6(2)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(9)	-3.0(3)
C(2)-C(3)-C(3A)-Cr(1)	-54.3(2)	Cr(2)-C(7)-C(8)-C(9)	53.80(19)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	-0.1(3)	O(1)-C(7)-C(8)-C(19)	0.4(3)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	-179.1(2)	C(6A)-C(7)-C(8)-C(19)	172.1(2)
Cr(1)-C(3A)-C(3B)-C(12A)	53.8(2)	Cr(2)-C(7)-C(8)-C(19)	-131.1(2)
C(3)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	-178.3(2)	O(1)-C(7)-C(8)-Cr(2)	131.5(2)
C(4)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	2.7(3)	C(6A)-C(7)-C(8)-Cr(2)	-56.77(19)
Cr(1)-C(3A)-C(3B)-C(3C)	-124.3(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.4(3)
C(3)-C(3A)-C(3B)-Cr(1)	-54.0(2)	C(19)-C(8)-C(9)-C(10)	-175.4(2)
C(4)-C(3A)-C(3B)-Cr(1)	127.1(2)	Cr(2)-C(8)-C(9)-C(10)	54.56(19)
C(12A)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	1.6(3)	C(7)-C(8)-C(9)-C(21)	-178.5(2)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	179.7(2)	C(19)-C(8)-C(9)-C(21)	6.5(3)
Cr(1)-C(3B)-C(3C)-C(10B)	90.8(3)	Cr(2)-C(8)-C(9)-C(21)	-123.5(2)
C(12A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	-176.6(2)	C(7)-C(8)-C(9)-Cr(2)	-55.0(2)
C(3A)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	1.5(3)	C(19)-C(8)-C(9)-Cr(2)	130.0(2)
Cr(1)-C(3B)-C(3C)-C(5A)	-87.4(2)	C(8)-C(9)-C(10)-O(2)	179.46(19)
C(3)-C(3A)-C(4)-C(5)	178.0(2)	C(21)-C(9)-C(10)-O(2)	-2.4(3)
C(3B)-C(3A)-C(4)-C(5)	-3.1(4)	Cr(2)-C(9)-C(10)-O(2)	-124.83(19)
Cr(1)-C(3A)-C(4)-C(5)	87.3(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(10A)	0.5(3)
C(3A)-C(4)-C(5)-C(5A)	-0.9(4)	C(21)-C(9)-C(10)-C(10A)	178.6(2)
C(10B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	-4.8(3)	Cr(2)-C(9)-C(10)-C(10A)	56.2(2)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(6)	173.4(2)	C(8)-C(9)-C(10)-Cr(2)	-55.7(2)
C(10B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	176.4(2)	C(21)-C(9)-C(10)-Cr(2)	122.4(2)
C(3B)-C(3C)-C(5A)-C(5)	-5.4(3)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10)	172.2(2)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(6)	-173.5(2)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-6.0(3)
C(4)-C(5)-C(5A)-C(3C)	5.3(4)	Cr(2)-C(6A)-C(10A)-C(10)	-55.60(17)
C(3C)-C(5A)-C(6)-C(6A)	4.0(3)	C(6)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	-9.4(3)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(6A)	-177.2(2)	C(7)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	172.3(2)
C(5A)-C(6)-C(6A)-C(10A)	3.2(3)	Cr(2)-C(6A)-C(10A)-C(10B)	122.7(2)
C(5A)-C(6)-C(6A)-C(7)	-178.5(2)	C(6)-C(6A)-C(10A)-Cr(2)	-132.2(2)
C(5A)-C(6)-C(6A)-Cr(2)	-87.5(3)	C(7)-C(6A)-C(10A)-Cr(2)	49.56(19)

O(2)-C(10)-C(10A)-C(6A)	-176.2(2)	C(10)-C(9)-C(21)-C(22)	105.1(3)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(6A)	2.7(3)	C(8)-C(9)-C(21)-C(22)	-76.8(3)
Cr(2)-C(10)-C(10A)-C(6A)	58.54(18)	Cr(2)-C(9)-C(21)-C(22)	-168.80(18)
O(2)-C(10)-C(10A)-C(10B)	5.6(3)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(26)	47(5)
C(9)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-175.5(2)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(25)	-44(5)
Cr(2)-C(10)-C(10A)-C(10B)	-119.7(2)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(1)	134(5)
O(2)-C(10)-C(10A)-Cr(2)	125.2(2)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(2)	161(5)
C(9)-C(10)-C(10A)-Cr(2)	-55.8(2)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(3)	-162(5)
C(5A)-C(3C)-C(10B)-C(11)	175.9(2)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(12A)	133(5)
C(3B)-C(3C)-C(10B)-C(11)	-2.3(3)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(3A)	-133(5)
C(5A)-C(3C)-C(10B)-C(10A)	-1.6(3)	O(3)-C(24)-Cr(1)-C(3B)	-127(5)
C(3B)-C(3C)-C(10B)-C(10A)	-179.8(2)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(24)	83(6)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	8.6(3)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(25)	170(6)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	-173.3(2)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(1)	-37(6)
Cr(2)-C(10A)-C(10B)-C(3C)	99.2(2)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(2)	-10(6)
C(6A)-C(10A)-C(10B)-C(11)	-168.8(2)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(3)	-7(6)
C(10)-C(10A)-C(10B)-C(11)	9.4(4)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(12A)	-74(6)
Cr(2)-C(10A)-C(10B)-C(11)	-78.2(3)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(3A)	-95(6)
C(3C)-C(10B)-C(11)-C(12)	1.1(4)	O(5)-C(26)-Cr(1)-C(3B)	-99(6)
C(10A)-C(10B)-C(11)-C(12)	178.5(2)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(24)	-110(5)
C(10B)-C(11)-C(12)-C(12A)	0.9(4)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(26)	164(5)
C(3A)-C(3B)-C(12A)-C(1)	-0.9(3)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(1)	75(5)
C(3C)-C(3B)-C(12A)-C(1)	177.3(2)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(2)	-17(6)
Cr(1)-C(3B)-C(12A)-C(1)	53.1(2)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(3)	-18(5)
C(3A)-C(3B)-C(12A)-C(12)	-177.7(2)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(12A)	72(5)
C(3C)-C(3B)-C(12A)-C(12)	0.4(3)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(3A)	8(5)
Cr(1)-C(3B)-C(12A)-C(12)	-123.8(2)	O(4)-C(25)-Cr(1)-C(3B)	45(5)
C(3A)-C(3B)-C(12A)-Cr(1)	-53.9(2)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(24)	50.27(18)
C(3C)-C(3B)-C(12A)-Cr(1)	124.2(2)	C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(24)	-179.18(14)
C(2)-C(1)-C(12A)-C(3B)	1.7(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(26)	135.44(16)
Cr(1)-C(1)-C(12A)-C(3B)	-54.5(2)	C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(26)	-94.01(15)
C(2)-C(1)-C(12A)-C(12)	178.4(2)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(25)	-134.8(2)
Cr(1)-C(1)-C(12A)-C(12)	122.2(2)	C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(25)	-4.3(3)
C(2)-C(1)-C(12A)-Cr(1)	56.2(2)	C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(2)	130.5(2)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(3B)	-1.6(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-28.99(13)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(1)	-178.4(2)	C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(3)	101.56(14)
C(11)-C(12)-C(12A)-Cr(1)	-90.5(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(12A)	-130.5(2)
C(7)-C(8)-C(19)-C(20)	-79.6(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3A)	-65.14(14)
C(9)-C(8)-C(19)-C(20)	95.5(3)	C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(3A)	65.41(13)
Cr(2)-C(8)-C(19)-C(20)	-172.57(18)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3B)	-101.96(15)

C(12A)-C(1)-Cr(1)-C(3B)	28.58(12)	C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(2)	102.39(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(24)	-138.26(16)	C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(2)	-29.84(13)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(24)	89.65(15)	C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(2)	-145.5(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(26)	-50.35(18)	C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(3)	65.61(13)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(26)	177.56(15)	C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(3)	-66.62(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(25)	130.4(2)	C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(3)	177.8(2)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(25)	-1.7(3)	C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(3A)	29.25(12)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(1)	-132.1(2)	C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(3A)	-102.98(14)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3)	132.1(2)	C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(3A)	141.4(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(12A)	30.22(14)	C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(3B)	-132.23(19)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(12A)	-101.87(15)	C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(3B)	112.1(3)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3A)	103.42(15)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(24)	-52.99(18)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(3A)	-28.67(13)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(24)	62.6(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3B)	66.48(14)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(24)	175.67(15)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(3B)	-65.61(14)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(26)	125.6(3)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(24)	-92.74(15)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(26)	-118.8(3)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(24)	134.82(16)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(26)	-5.7(3)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(26)	-4.6(3)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(25)	-139.95(16)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(26)	-137.0(2)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(25)	-24.4(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(25)	179.20(15)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(25)	88.71(15)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(25)	46.76(18)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(1)	65.46(15)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(1)	29.10(14)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(1)	-178.9(2)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-103.34(16)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(1)	-65.88(14)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(2)	-132.4(2)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(2)	28.89(14)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(12A)	66.57(14)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(2)	144.5(2)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(12A)	-65.86(15)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(2)	-102.46(15)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(3A)	132.4(2)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(3)	115.6(3)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(3B)	102.77(15)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(3)	-131.3(2)
C(3A)-C(3)-Cr(1)-C(3B)	-29.66(14)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(12A)	102.61(16)
C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(24)	134.1(3)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(12A)	-141.8(2)
C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(24)	1.9(3)	C(3B)-C(3A)-Cr(1)-C(12A)	-28.73(13)
C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(24)	-113.8(3)	C(3)-C(3A)-Cr(1)-C(3B)	131.3(2)
C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(26)	-141.64(15)	C(4)-C(3A)-Cr(1)-C(3B)	-113.1(2)
C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(26)	86.13(15)	C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(24)	-141.0(2)
C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(26)	-29.5(2)	C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(24)	-8.9(3)
C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(25)	-49.93(16)	C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(24)	104.7(3)
C(1)-C(12A)-Cr(1)-C(25)	177.84(14)	C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(26)	45.24(17)
C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(25)	62.2(2)	C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(26)	177.34(16)
C(3B)-C(12A)-Cr(1)-C(1)	132.23(19)	C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(26)	-69.1(2)
C(12)-C(12A)-Cr(1)-C(1)	-115.6(3)	C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(25)	136.26(14)

C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(25)	-91.63(15)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(29)	-39.17(17)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(25)	21.9(2)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(29)	-171.88(13)
C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(1)	-29.37(12)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(27)	-13.48(19)
C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(1)	102.74(15)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(27)	-125.44(14)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(1)	-143.7(2)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(27)	101.86(14)
C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(2)	-66.26(13)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(28)	-95.4(2)
C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(2)	65.84(14)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(28)	152.65(17)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(2)	179.4(2)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(28)	19.9(2)
C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(3)	-102.88(14)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(9)	112.0(2)
C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(3)	29.23(14)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(9)	-132.71(19)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(3)	142.8(2)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(8)	141.6(2)
C(3A)-C(3B)-Cr(1)-C(12A)	132.1(2)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(8)	29.64(12)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(12A)	-114.3(2)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(8)	-103.06(14)
C(12A)-C(3B)-Cr(1)-C(3A)	-132.1(2)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(10A)	-115.3(2)
C(3C)-C(3B)-Cr(1)-C(3A)	113.6(3)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(10A)	132.71(19)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(27)	107(11)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(7)	177.59(19)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(28)	-166(11)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(7)	65.63(13)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(10)	21(11)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(7)	-67.08(13)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(9)	-2(11)	O(2)-C(10)-Cr(2)-C(6A)	-146.2(2)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(8)	-38(11)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(6A)	101.81(14)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(10A)	6(11)	C(10A)-C(10)-Cr(2)-C(6A)	-30.89(12)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(7)	-67(11)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(29)	148.06(14)
O(8)-C(29)-Cr(2)-C(6A)	-74(11)	C(8)-C(9)-Cr(2)-C(29)	-80.84(14)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(29)	-11(9)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(29)	36.6(2)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(28)	-103(9)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(27)	59.32(15)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(10)	112(9)	C(8)-C(9)-Cr(2)-C(27)	-169.58(13)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(9)	81(9)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(27)	-52.1(2)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(8)	70(9)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(28)	-107.2(3)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(10A)	149(9)	C(8)-C(9)-Cr(2)-C(28)	23.9(4)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(7)	150(9)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(28)	141.4(3)
O(6)-C(27)-Cr(2)-C(6A)	169(9)	C(8)-C(9)-Cr(2)-C(10)	131.10(18)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(29)	-115(4)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(10)	-111.4(3)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(27)	-27(4)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(8)	-131.10(18)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(10)	55(4)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(8)	117.5(3)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(9)	140(4)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(10A)	-29.23(12)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(8)	158(4)	C(8)-C(9)-Cr(2)-C(10A)	101.87(13)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(10A)	68(4)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(10A)	-140.6(2)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(7)	136(4)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(7)	-102.52(14)
O(7)-C(28)-Cr(2)-C(6A)	100(4)	C(8)-C(9)-Cr(2)-C(7)	28.57(12)
O(2)-C(10)-Cr(2)-C(29)	72.8(2)	C(21)-C(9)-Cr(2)-C(7)	146.1(2)

C(10)-C(9)-Cr(2)-C(6A)	-66.05(13)	C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(8)	65.54(13)
C(8)-C(9)-Cr(2)-C(6A)	65.05(12)	C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(8)	-176.0(2)
C(21)-C(9)-Cr(2)-C(6A)	-177.5(2)	C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(7)	-26.89(12)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(29)	-129.09(15)	C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(7)	100.96(14)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(29)	98.81(14)	C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(7)	-140.6(2)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(29)	-15.9(2)	C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(6A)	127.85(19)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(27)	149.42(17)	C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(6A)	-113.7(2)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(27)	17.3(2)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(29)	-59.3(2)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(27)	-97.4(3)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(29)	54.88(16)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(28)	-39.68(18)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(29)	-173.64(14)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(28)	-171.77(13)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(27)	140.2(3)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(28)	73.5(2)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(27)	-105.6(3)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(10)	102.32(14)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(27)	25.9(4)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(10)	-29.77(12)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(28)	35.2(2)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(10)	-144.5(2)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(28)	149.36(15)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(9)	132.09(19)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(28)	-79.15(15)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(9)	-114.7(3)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(10)	179.4(2)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(10A)	64.67(14)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(10)	-66.46(14)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(10A)	-67.42(13)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(10)	65.03(14)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(10A)	177.9(2)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(9)	-143.5(2)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(7)	-132.09(19)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(9)	-29.33(13)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(7)	113.2(3)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(9)	102.16(15)
C(7)-C(8)-Cr(2)-C(6A)	29.34(13)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(8)	-114.2(3)
C(9)-C(8)-Cr(2)-C(6A)	-102.75(14)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(8)	131.5(2)
C(19)-C(8)-Cr(2)-C(6A)	142.5(3)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(10A)	141.2(2)
C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(29)	-107.3(3)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(10A)	-104.64(15)
C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(29)	20.6(3)	C(6A)-C(7)-Cr(2)-C(10A)	26.85(13)
C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(29)	139.0(3)	O(1)-C(7)-Cr(2)-C(6A)	114.3(3)
C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(27)	152.81(14)	C(8)-C(7)-Cr(2)-C(6A)	-131.5(2)
C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(27)	-79.34(14)	C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(29)	-101.5(3)
C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(27)	39.1(2)	C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(29)	146.13(17)
C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(28)	64.15(15)	C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(29)	10.5(2)
C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(28)	-168.00(14)	C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(27)	77.5(3)
C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(28)	-49.6(2)	C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(27)	-34.79(18)
C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(10)	-127.85(19)	C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(27)	-170.43(15)
C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(10)	118.4(2)	C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(28)	-8.7(2)
C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(9)	-99.19(14)	C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(28)	-121.00(14)
C(10)-C(10A)-Cr(2)-C(9)	28.66(13)	C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(28)	103.36(15)
C(10B)-C(10A)-Cr(2)-C(9)	147.1(2)	C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(10)	144.6(3)
C(6A)-C(10A)-Cr(2)-C(8)	-62.31(13)	C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(10)	32.24(13)

C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(10)	-103.39(15)
C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(9)	-178.1(3)
C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(9)	69.58(13)
C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(9)	-66.06(14)
C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(8)	-141.1(3)
C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(8)	106.58(14)
C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(8)	-29.06(14)
C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(10A)	112.3(3)
C(7)-C(6A)-Cr(2)-C(10A)	-135.6(2)
C(6)-C(6A)-Cr(2)-C(7)	-112.0(3)
C(10A)-C(6A)-Cr(2)-C(7)	135.6(2)
C(8)-C(7)-O(1)-Si	-96.3(2)
C(6A)-C(7)-O(1)-Si	91.8(2)
Cr(2)-C(7)-O(1)-Si	-3.4(3)
C(9)-C(10)-O(2)-C(23)	-96.3(2)
C(10A)-C(10)-O(2)-C(23)	82.7(2)
Cr(2)-C(10)-O(2)-C(23)	174.65(16)
C(7)-O(1)-Si-C(14)	-79.0(2)
C(7)-O(1)-Si-C(13)	43.6(2)
C(7)-O(1)-Si-C(15)	163.03(19)
C(18)-C(15)-Si-O(1)	61.0(2)
C(17)-C(15)-Si-O(1)	-179.48(18)
C(16)-C(15)-Si-O(1)	-59.4(2)
C(18)-C(15)-Si-C(14)	-57.7(2)
C(17)-C(15)-Si-C(14)	61.8(2)
C(16)-C(15)-Si-C(14)	-178.1(2)
C(18)-C(15)-Si-C(13)	-179.2(2)
C(17)-C(15)-Si-C(13)	-59.7(2)
C(16)-C(15)-Si-C(13)	60.4(2)

7.4.11 μ -{1,6-Pyrendiylbis(methoxycarben)}-bis-[pentacarbonylchrom(0)]

(37)

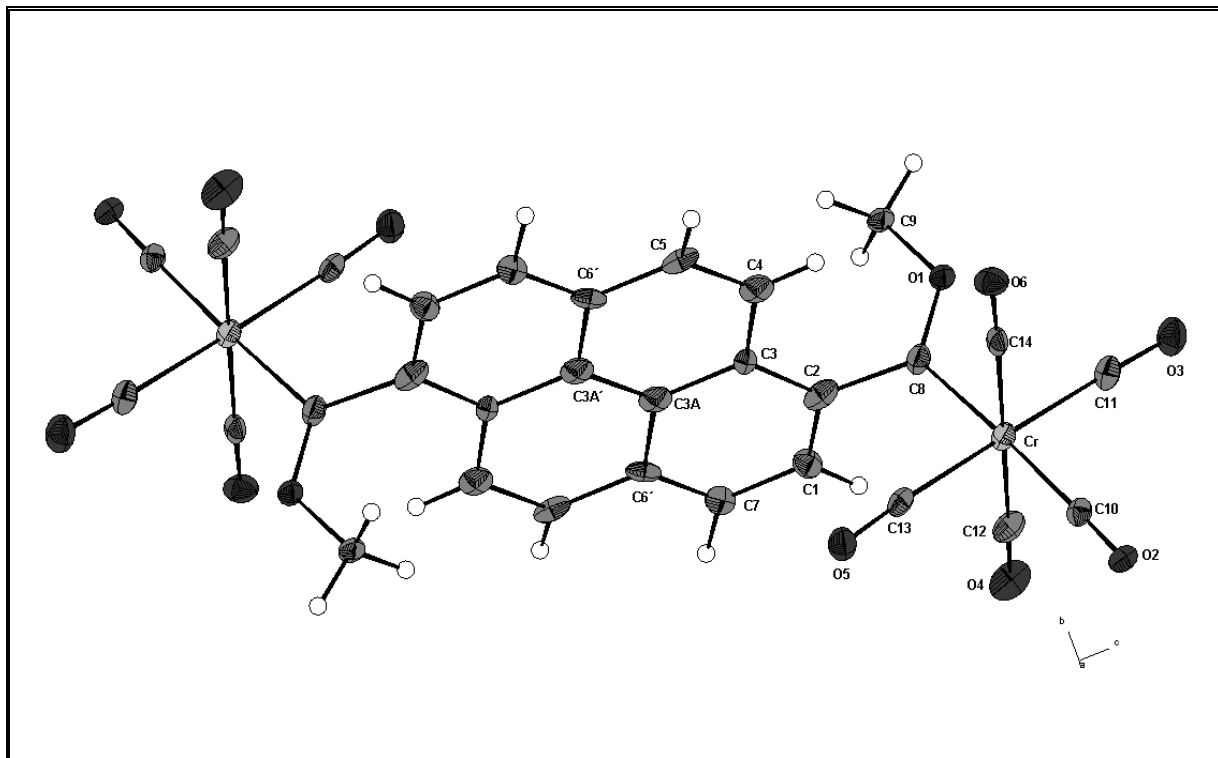


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-S3FC2.

Identification code	joerg93/GDOE059
Empirical formula	C15 H7 Cr O6
Formula weight	335.21
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions	a = 6.4451(8) Å alpha = 90 deg.
	b = 16.173(3) Å beta = 93.564(11) deg.
	c = 13.449(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1399.2(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.591 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.844 mm ⁻¹
F(000)	676
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.04 to 25.04 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7 -18 ≤ k ≤ 19 -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	8293 / 2309 [R(int) = 0.1538]
Completeness to theta = 25.04	93.4 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9590 and 0.9356
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2309 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	0.840
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0899
R indices (all data)	R1 = 0.1497, wR2 = 0.1125
Largest diff. peak and hole	0.505 and -0.314 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg93. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr	5184(1)	8295(1)	3687(1)	35(1)
O(1)	6890(5)	9961(2)	3688(3)	34(1)
O(2)	3167(5)	6715(3)	4404(3)	39(1)
O(3)	7043(6)	8715(3)	5770(4)	60(1)
O(4)	9205(6)	7418(3)	3253(4)	65(2)
O(5)	3292(6)	7788(3)	1647(3)	52(1)
O(6)	1336(6)	9299(3)	4107(3)	52(1)
C(1)	8545(9)	9005(4)	1658(5)	42(2)
C(2)	6848(8)	9389(4)	2034(5)	45(2)
C(3)	5403(7)	9797(3)	1384(4)	25(1)
C(4)	3536(9)	10205(4)	1752(5)	47(2)
C(5)	2195(9)	10582(4)	1080(6)	41(2)
C(6)	2475(9)	10598(4)	26(5)	36(2)
C(7)	8860(9)	9019(4)	649(5)	39(2)
C(3A)	5675(9)	9807(4)	346(5)	44(2)
C(8)	6376(9)	9317(4)	3137(5)	39(2)
C(9)	7802(9)	10717(4)	3299(4)	39(2)
C(10)	3961(8)	7314(4)	4151(5)	34(2)
C(11)	6347(9)	8571(4)	4981(5)	44(2)
C(12)	7669(9)	7737(4)	3426(5)	46(2)
C(13)	4014(8)	7999(4)	2395(5)	37(2)
C(14)	2774(9)	8904(4)	3957(4)	36(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for joerg93.

Cr-C(12)	1.890(7)
Cr-C(14)	1.893(7)
Cr-C(10)	1.894(7)
Cr-C(11)	1.904(7)
Cr-C(13)	1.912(7)
Cr-C(8)	1.985(6)
O(1)-C(8)	1.309(7)
O(1)-C(9)	1.467(6)
O(2)-C(10)	1.157(6)
O(3)-C(11)	1.150(7)
O(4)-C(12)	1.153(6)
O(5)-C(13)	1.135(7)
O(6)-C(14)	1.153(6)
C(1)-C(2)	1.380(8)
C(1)-C(7)	1.384(8)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.402(7)
C(2)-C(8)	1.537(9)
C(3)-C(3A)	1.418(8)
C(3)-C(4)	1.484(8)
C(4)-C(5)	1.356(8)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.440(9)
C(5)-H(5)	0.93(4)
C(6)-C(7)#1	1.360(8)
C(6)-C(3A)#1	1.475(8)
C(7)-C(6)#1	1.360(8)
C(7)-H(7)	1.07(5)
C(3A)-C(3A)#1	1.383(12)
C(3A)-C(6)#1	1.475(8)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800

C(12)-Cr-C(14)	177.1(3)	O(1)-C(8)-C(2)	115.4(5)
C(12)-Cr-C(10)	92.1(2)	O(1)-C(8)-Cr	122.8(4)
C(14)-Cr-C(10)	90.6(2)	C(2)-C(8)-Cr	121.8(5)
C(12)-Cr-C(11)	89.5(3)	O(1)-C(9)-H(9A)	109.5
C(14)-Cr-C(11)	89.1(3)	O(1)-C(9)-H(9B)	109.5
C(10)-Cr-C(11)	92.5(3)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(12)-Cr-C(13)	90.1(3)	O(1)-C(9)-H(9C)	109.5
C(14)-Cr-C(13)	91.3(2)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
C(10)-Cr-C(13)	86.6(3)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(11)-Cr-C(13)	179.1(3)	O(2)-C(10)-Cr	177.5(5)
C(12)-Cr-C(8)	88.7(3)	O(3)-C(11)-Cr	178.1(6)
C(14)-Cr-C(8)	88.8(3)	O(4)-C(12)-Cr	177.9(6)
C(10)-Cr-C(8)	177.1(3)	O(5)-C(13)-Cr	176.7(6)
C(11)-Cr-C(8)	90.3(3)	O(6)-C(14)-Cr	177.7(6)
C(13)-Cr-C(8)	90.5(3)		
C(8)-O(1)-C(9)	123.6(5)		
C(2)-C(1)-C(7)	121.3(6)		
C(2)-C(1)-H(1)	119.3		
C(7)-C(1)-H(1)	119.3		
C(1)-C(2)-C(3)	119.6(6)		
C(1)-C(2)-C(8)	121.9(6)		
C(3)-C(2)-C(8)	118.2(5)		
C(2)-C(3)-C(3A)	120.1(5)		
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(6)		
C(3A)-C(3)-C(4)	118.4(5)		
C(5)-C(4)-C(3)	118.3(6)		
C(5)-C(4)-H(4)	120.8		
C(3)-C(4)-H(4)	120.8		
C(4)-C(5)-C(6)	123.4(6)		
C(4)-C(5)-H(5)	115(3)		
C(6)-C(5)-H(5)	121(3)		
C(7)#1-C(6)-C(5)	123.5(6)		
C(7)#1-C(6)-C(3A)#1	117.8(6)		
C(5)-C(6)-C(3A)#1	118.7(6)		
C(6)#1-C(7)-C(1)	122.4(6)		
C(6)#1-C(7)-H(7)	114(3)		
C(1)-C(7)-H(7)	124(3)		
C(3A)#1-C(3A)-C(3)	123.9(8)		
C(3A)#1-C(3A)-C(6)#1	117.4(8)		
C(3)-C(3A)-C(6)#1	118.7(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg93. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr	37(1)	32(1)	36(1)	6(1)	-4(1)	-3(1)
O(1)	41(2)	27(3)	34(3)	0(2)	-1(2)	-5(2)
O(2)	39(2)	29(3)	48(3)	6(3)	6(2)	3(2)
O(3)	65(3)	63(4)	49(3)	9(3)	-13(3)	-8(3)
O(4)	32(2)	62(4)	103(4)	19(3)	19(3)	-2(2)
O(5)	66(3)	46(3)	42(3)	4(3)	-4(3)	-14(2)
O(6)	47(3)	47(3)	61(3)	-10(3)	-9(2)	15(2)
C(1)	40(4)	45(5)	41(5)	-2(4)	8(3)	0(3)
C(2)	31(4)	31(4)	71(5)	9(4)	-10(4)	-7(3)
C(3)	20(3)	25(4)	29(4)	4(3)	0(3)	-8(2)
C(4)	49(4)	30(4)	61(5)	-6(4)	-9(4)	-14(3)
C(5)	17(3)	25(4)	78(6)	1(4)	-11(4)	2(3)
C(6)	28(3)	24(4)	58(5)	-17(4)	15(3)	-14(3)
C(7)	33(4)	40(4)	45(5)	-2(4)	12(4)	-8(3)
C(3A)	48(4)	25(4)	56(6)	-6(4)	-6(3)	-15(3)
C(8)	45(4)	37(4)	35(4)	10(4)	0(3)	-4(3)
C(9)	56(4)	22(4)	38(4)	-1(3)	-6(3)	-7(3)
C(10)	27(3)	39(4)	36(4)	5(4)	0(3)	7(3)
C(11)	43(4)	48(5)	42(5)	14(4)	1(4)	-5(3)
C(12)	38(4)	35(4)	64(5)	12(4)	4(4)	-7(3)
C(13)	36(3)	30(4)	45(5)	13(3)	8(3)	-1(3)
C(14)	45(4)	39(4)	23(4)	1(3)	-12(3)	-7(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg93.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	9516	8726	2100	50
H(4)	3286	10202	2440	56
H(9A)	9069	10577	2969	59
H(9B)	8143	11100	3849	59
H(9C)	6802	10978	2818	59
H(5)	980(70)	10780(30)	1340(30)	22(15)
H(7)	10150(80)	8730(30)	320(40)	55(19)

Table 6. Torsion angles [deg] for joerg93.

C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	0.4(9)	C(13)-Cr-C(11)-O(3)	-5(29)
C(7)-C(1)-C(2)-C(8)	174.7(6)	C(8)-Cr-C(11)-O(3)	-162(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3A)	0.6(8)	C(14)-Cr-C(12)-O(4)	-33(21)
C(8)-C(2)-C(3)-C(3A)	-173.9(5)	C(10)-Cr-C(12)-O(4)	173(100)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178.9(5)	C(11)-Cr-C(12)-O(4)	-94(18)
C(8)-C(2)-C(3)-C(4)	4.4(8)	C(13)-Cr-C(12)-O(4)	87(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.5(5)	C(8)-Cr-C(12)-O(4)	-4(18)
C(3A)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.2(8)	C(12)-Cr-C(13)-O(5)	85(9)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(9)	C(14)-Cr-C(13)-O(5)	-98(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)#1	-179.5(6)	C(10)-Cr-C(13)-O(5)	-7(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(3A)#1	-0.7(9)	C(11)-Cr-C(13)-O(5)	17(22)
C(2)-C(1)-C(7)-C(6)#1	-0.5(10)	C(8)-Cr-C(13)-O(5)	173(9)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(3A)#1	179.9(7)	C(12)-Cr-C(14)-O(6)	31(17)
C(4)-C(3)-C(3A)-C(3A)#1	1.5(10)	C(10)-Cr-C(14)-O(6)	-175(100)
C(2)-C(3)-C(3A)-C(6)#1	-1.5(8)	C(11)-Cr-C(14)-O(6)	92(13)
C(4)-C(3)-C(3A)-C(6)#1	-179.9(5)	C(13)-Cr-C(14)-O(6)	-89(13)
C(9)-O(1)-C(8)-C(2)	1.7(7)	C(8)-Cr-C(14)-O(6)	2(13)
C(9)-O(1)-C(8)-Cr	179.0(4)		
C(1)-C(2)-C(8)-O(1)	102.1(7)		
C(3)-C(2)-C(8)-O(1)	-83.6(7)		
C(1)-C(2)-C(8)-Cr	-75.3(7)		
C(3)-C(2)-C(8)-Cr	99.0(6)		
C(12)-Cr-C(8)-O(1)	-111.7(5)		
C(14)-Cr-C(8)-O(1)	66.9(5)		
C(10)-Cr-C(8)-O(1)	144(5)		
C(11)-Cr-C(8)-O(1)	-22.2(5)		
C(13)-Cr-C(8)-O(1)	158.2(5)		
C(12)-Cr-C(8)-C(2)	65.5(5)		
C(14)-Cr-C(8)-C(2)	-115.9(5)		
C(10)-Cr-C(8)-C(2)	-39(5)		
C(11)-Cr-C(8)-C(2)	155.0(5)		
C(13)-Cr-C(8)-C(2)	-24.6(5)		
C(12)-Cr-C(10)-O(2)	-109(13)		
C(14)-Cr-C(10)-O(2)	72(13)		
C(11)-Cr-C(10)-O(2)	161(13)		
C(13)-Cr-C(10)-O(2)	-19(13)		
C(8)-Cr-C(10)-O(2)	-5(16)		
C(12)-Cr-C(11)-O(3)	-73(17)		
C(14)-Cr-C(11)-O(3)	109(17)		
C(10)-Cr-C(11)-O(3)	19(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z

7.4.12 *syn*-Hexacarbonyl{[$\eta^6:\eta^6$ -[1,2,3,4,4a,14b:8a,9,10,11,12,12a]-4,9-*tert*-butyldimethylsiloxy-2,3,10,11-tetraethyl-1,12-dimethoxybenzo[*rsf*]pentaphen}bischrom(0) (40)

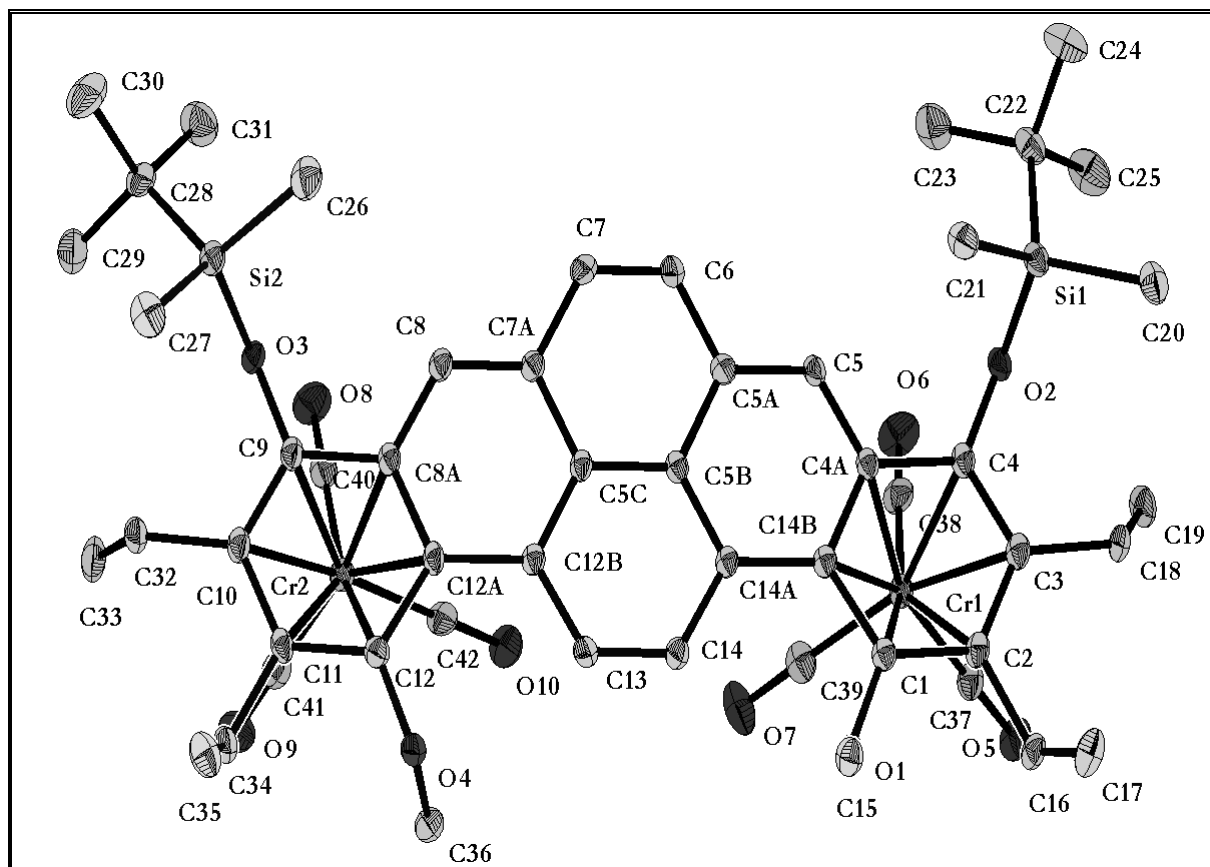


Table 1. Crystal data and structure refinement for PH-S42R15.

Identification code	GDOE074, Greg492
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₅₂ H ₆₂ Cr ₂ O ₁₀ Si ₂ (+ Solvent)
Formula weight	1007.20
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 12.3116(6) Å alpha = 67.252(3) deg. b = 14.5949(8) Å beta = 72.307(3) deg. c = 16.8570(10) Å gamma = 86.135(3) deg.
Volume	2656.9(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.259 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.507 mm ⁻¹
F(000)	1060
Crystal size	0.25 x 0.18 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.61 to 27.50 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	11630 / 11630 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 27.50	95.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99348 and 0.89784
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11630 / 0 / 612
Goodness-of-fit on F ²	0.921
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0672, wR2 = 0.1579
R indices (all data)	R1 = 0.1149, wR2 = 0.1718
Largest diff. peak and hole	0.812 and -0.865 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-S42R15. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	882(3)	1955(3)	4760(3)	25(1)
C(2)	211(3)	2769(3)	4813(3)	27(1)
C(3)	-338(3)	3285(3)	4141(3)	29(1)
C(4)	-219(3)	2936(3)	3454(3)	27(1)
C(4A)	497(3)	2143(3)	3362(3)	24(1)
C(5)	652(3)	1876(3)	2614(3)	24(1)
C(5A)	1324(3)	1128(3)	2491(3)	25(1)
C(5B)	1952(3)	606(2)	3117(2)	23(1)
C(5C)	2704(3)	-130(3)	2951(2)	23(1)
C(6)	1421(3)	851(3)	1741(3)	29(1)
C(7)	2107(3)	158(3)	1588(3)	30(1)
C(7A)	2811(3)	-345(3)	2160(3)	26(1)
C(8)	3575(3)	-1004(3)	1962(3)	28(1)
C(8A)	4286(3)	-1501(3)	2511(3)	25(1)
C(9)	5126(3)	-2144(3)	2234(3)	27(1)
C(10)	5922(3)	-2559(3)	2692(3)	29(1)
C(11)	5848(3)	-2394(3)	3487(3)	28(1)
C(12)	5011(3)	-1797(3)	3786(3)	26(1)
C(12A)	4200(3)	-1329(3)	3304(3)	25(1)
C(12B)	3347(3)	-640(3)	3539(3)	24(1)
C(13)	3151(3)	-429(3)	4317(3)	28(1)
C(14)	2439(3)	283(3)	4473(3)	27(1)
C(14A)	1821(3)	844(2)	3880(3)	23(1)
C(14B)	1074(3)	1628(3)	4017(3)	24(1)
C(15)	636(3)	623(3)	6141(3)	34(1)
C(16)	77(3)	3067(3)	5608(3)	32(1)
C(17)	-1068(4)	2707(3)	6330(3)	46(1)
C(18)	-1096(3)	4151(3)	4193(3)	37(1)
C(19)	-714(4)	5139(3)	3380(3)	44(1)
C(20)	-3206(3)	3568(3)	3380(3)	41(1)
C(21)	-2215(3)	1729(3)	3111(3)	36(1)
C(22)	-1785(3)	3765(3)	1470(3)	38(1)
C(23)	-766(4)	3400(4)	897(3)	54(1)
C(24)	-2878(4)	3607(4)	1261(3)	55(1)
C(25)	-1550(4)	4879(3)	1204(4)	56(1)
C(26)	3105(3)	-2885(3)	1306(4)	48(1)
C(27)	4671(4)	-4384(3)	2068(3)	45(1)
C(28)	5521(3)	-2911(3)	63(3)	36(1)
C(29)	6794(3)	-2948(3)	-13(3)	47(1)
C(30)	5221(5)	-3752(4)	-189(4)	65(2)
C(31)	5335(4)	-1895(4)	-614(3)	54(1)
C(32)	6815(3)	-3213(3)	2354(3)	35(1)
C(33)	7985(3)	-2709(3)	1776(3)	46(1)

C(34)	6620(3)	-2934(3)	4058(3)	36(1)
C(35)	6055(4)	-3948(3)	4757(3)	49(1)
C(36)	5656(3)	-1014(3)	4592(3)	37(1)
C(37)	1851(3)	4350(3)	3703(3)	33(1)
C(38)	1892(3)	4072(3)	2273(3)	37(1)
C(39)	3054(3)	2982(3)	3361(3)	37(1)
C(40)	6366(3)	-302(3)	1131(3)	35(1)
C(41)	7487(3)	-760(3)	2306(3)	38(1)
C(42)	5802(3)	332(3)	2422(3)	32(1)
Cr(1)	1542(1)	3277(1)	3483(1)	26(1)
Cr(2)	5992(1)	-907(1)	2365(1)	28(1)
O(1)	1363(2)	1472(2)	5437(2)	27(1)
O(2)	-757(2)	3389(2)	2812(2)	29(1)
O(3)	5186(2)	-2261(2)	1461(2)	29(1)
O(4)	4926(2)	-1745(2)	4601(2)	30(1)
O(5)	2032(2)	5026(2)	3858(2)	45(1)
O(6)	2080(3)	4579(2)	1518(2)	54(1)
O(7)	3994(2)	2803(2)	3296(2)	55(1)
O(8)	6592(3)	74(2)	352(2)	51(1)
O(9)	8426(2)	-656(3)	2279(2)	55(1)
O(10)	5664(2)	1100(2)	2472(2)	46(1)
Si(1)	-1988(1)	3104(1)	2701(1)	29(1)
Si(2)	4618(1)	-3115(1)	1235(1)	30(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for PH-S42R15.

C(1)-O(1)	1.373(4)	C(11)-C(12)	1.407(5)	C(22)-C(23)	1.536(6)
C(1)-C(2)	1.417(5)	C(11)-C(34)	1.523(5)	C(22)-C(24)	1.544(5)
C(1)-C(14B)	1.456(5)	C(11)-Cr(2)	2.234(4)	C(22)-Si(1)	1.863(4)
C(1)-Cr(1)	2.226(4)	C(12)-O(4)	1.376(4)	C(23)-H(23A)	0.9800
C(2)-C(3)	1.431(5)	C(12)-C(12A)	1.447(5)	C(23)-H(23B)	0.9800
C(2)-C(16)	1.522(5)	C(12)-Cr(2)	2.221(4)	C(23)-H(23C)	0.9800
C(2)-Cr(1)	2.216(4)	C(12A)-C(12B)	1.477(5)	C(24)-H(24A)	0.9800
C(3)-C(4)	1.402(5)	C(12A)-Cr(2)	2.250(4)	C(24)-H(24B)	0.9800
C(3)-C(18)	1.534(5)	C(12B)-C(13)	1.408(5)	C(24)-H(24C)	0.9800
C(3)-Cr(1)	2.244(4)	C(13)-C(14)	1.367(5)	C(25)-H(25A)	0.9800
C(4)-O(2)	1.367(4)	C(13)-H(13A)	0.9500	C(25)-H(25B)	0.9800
C(4)-C(4A)	1.435(5)	C(14)-C(14A)	1.413(5)	C(25)-H(25C)	0.9800
C(4)-Cr(1)	2.276(3)	C(14)-H(14A)	0.9500	C(26)-Si(2)	1.846(4)
C(4A)-C(5)	1.414(5)	C(14A)-C(14B)	1.464(5)	C(26)-H(26A)	0.9800
C(4A)-C(14B)	1.433(5)	C(14B)-Cr(1)	2.266(3)	C(26)-H(26B)	0.9800
C(4A)-Cr(1)	2.268(3)	C(15)-O(1)	1.453(5)	C(26)-H(26C)	0.9800
C(5)-C(5A)	1.366(5)	C(15)-H(15C)	0.9800	C(27)-Si(2)	1.854(4)
C(5)-H(5A)	0.9500	C(15)-H(15B)	0.9800	C(27)-H(27C)	0.9800
C(5A)-C(6)	1.440(5)	C(15)-H(15A)	0.9800	C(27)-H(27B)	0.9800
C(5A)-C(5B)	1.446(5)	C(16)-C(17)	1.518(6)	C(27)-H(27A)	0.9800
C(5B)-C(14A)	1.417(5)	C(16)-H(16A)	0.9900	C(28)-C(29)	1.532(5)
C(5B)-C(5C)	1.426(5)	C(16)-H(16B)	0.9900	C(28)-C(31)	1.536(6)
C(5C)-C(12B)	1.411(5)	C(17)-H(17C)	0.9800	C(28)-C(30)	1.544(5)
C(5C)-C(7A)	1.451(5)	C(17)-H(17B)	0.9800	C(28)-Si(2)	1.866(4)
C(6)-C(7)	1.326(5)	C(17)-H(17A)	0.9800	C(29)-H(29A)	0.9800
C(6)-H(6A)	0.9500	C(18)-C(19)	1.533(6)	C(29)-H(29B)	0.9800
C(7)-C(7A)	1.447(5)	C(18)-H(18A)	0.9900	C(29)-H(29C)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9500	C(18)-H(18B)	0.9900	C(30)-H(30A)	0.9800
C(7A)-C(8)	1.362(5)	C(19)-H(19A)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
C(8)-C(8A)	1.427(5)	C(19)-H(19B)	0.9800	C(30)-H(30C)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9500	C(19)-H(19C)	0.9800	C(31)-H(31C)	0.9800
C(8A)-C(12A)	1.425(5)	C(20)-Si(1)	1.854(4)	C(31)-H(31B)	0.9800
C(8A)-C(9)	1.443(5)	C(20)-H(20A)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9800
C(8A)-Cr(2)	2.235(3)	C(20)-H(20B)	0.9800	C(32)-C(33)	1.518(6)
C(9)-O(3)	1.357(4)	C(20)-H(20C)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9900
C(9)-C(10)	1.394(5)	C(21)-Si(1)	1.862(4)	C(32)-H(32B)	0.9900
C(9)-Cr(2)	2.271(3)	C(21)-H(21C)	0.9800	C(33)-H(33C)	0.9800
C(10)-C(11)	1.426(5)	C(21)-H(21B)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9800
C(10)-C(32)	1.530(5)	C(21)-H(21A)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9800
C(10)-Cr(2)	2.257(4)	C(22)-C(25)	1.533(6)	C(34)-C(35)	1.535(6)

C(34)-H(34A)	0.9900
C(34)-H(34B)	0.9900
C(35)-H(35A)	0.9800
C(35)-H(35B)	0.9800
C(35)-H(35C)	0.9800
C(36)-O(4)	1.434(4)
C(36)-H(36A)	0.9800
C(36)-H(36B)	0.9800
C(36)-H(36C)	0.9800
C(37)-O(5)	1.164(4)
C(37)-Cr(1)	1.831(4)
C(38)-O(6)	1.157(5)
C(38)-Cr(1)	1.842(5)
C(39)-O(7)	1.151(4)
C(39)-Cr(1)	1.850(4)
C(40)-O(8)	1.159(5)
C(40)-Cr(2)	1.836(5)
C(41)-O(9)	1.160(4)
C(41)-Cr(2)	1.835(4)
C(42)-O(10)	1.154(4)
C(42)-Cr(2)	1.844(4)
O(2)-Si(1)	1.681(2)
O(3)-Si(2)	1.684(2)

O(1)-C(1)-C(2)	117.8(3)	C(12B)-C(5C)-C(7A)	120.0(3)
O(1)-C(1)-C(14B)	119.9(3)	C(5B)-C(5C)-C(7A)	119.1(3)
C(2)-C(1)-C(14B)	122.3(3)	C(7)-C(6)-C(5A)	121.8(3)
O(1)-C(1)-Cr(1)	130.1(2)	C(7)-C(6)-H(6A)	119.1
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.0(2)	C(5A)-C(6)-H(6A)	119.1
C(14B)-C(1)-Cr(1)	72.6(2)	C(6)-C(7)-C(7A)	121.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)	C(6)-C(7)-H(7A)	119.3
C(1)-C(2)-C(16)	118.4(3)	C(7A)-C(7)-H(7A)	119.3
C(3)-C(2)-C(16)	121.2(3)	C(8)-C(7A)-C(7)	121.2(3)
C(1)-C(2)-Cr(1)	71.8(2)	C(8)-C(7A)-C(5C)	119.8(3)
C(3)-C(2)-Cr(1)	72.4(2)	C(7)-C(7A)-C(5C)	118.9(3)
C(16)-C(2)-Cr(1)	129.1(2)	C(7A)-C(8)-C(8A)	122.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	117.8(3)	C(7A)-C(8)-H(8A)	118.9
C(4)-C(3)-C(18)	120.4(3)	C(8A)-C(8)-H(8A)	118.9
C(2)-C(3)-C(18)	121.7(3)	C(12A)-C(8A)-C(8)	120.2(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)	73.2(2)	C(12A)-C(8A)-C(9)	120.4(3)
C(2)-C(3)-Cr(1)	70.2(2)	C(8)-C(8A)-C(9)	119.3(3)
C(18)-C(3)-Cr(1)	130.6(3)	C(12A)-C(8A)-Cr(2)	72.04(19)
O(2)-C(4)-C(3)	119.7(3)	C(8)-C(8A)-Cr(2)	125.1(3)
O(2)-C(4)-C(4A)	117.5(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)	72.67(18)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.8(3)	O(3)-C(9)-C(10)	120.5(3)
O(2)-C(4)-Cr(1)	130.0(3)	O(3)-C(9)-C(8A)	117.7(3)
C(3)-C(4)-Cr(1)	70.7(2)	C(10)-C(9)-C(8A)	121.5(3)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	71.30(18)	O(3)-C(9)-Cr(2)	127.2(3)
C(5)-C(4A)-C(14B)	119.6(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)	71.56(19)
C(5)-C(4A)-C(4)	120.1(3)	C(8A)-C(9)-Cr(2)	69.96(18)
C(14B)-C(4A)-C(4)	120.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)	118.7(3)
C(5)-C(4A)-Cr(1)	128.2(3)	C(9)-C(10)-C(32)	119.3(3)
C(14B)-C(4A)-Cr(1)	71.50(18)	C(11)-C(10)-C(32)	122.0(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	71.88(18)	C(9)-C(10)-Cr(2)	72.6(2)
C(5A)-C(5)-C(4A)	122.7(3)	C(11)-C(10)-Cr(2)	70.6(2)
C(5A)-C(5)-H(5A)	118.6	C(32)-C(10)-Cr(2)	130.6(3)
C(4A)-C(5)-H(5A)	118.6	C(12)-C(11)-C(10)	120.7(3)
C(5)-C(5A)-C(6)	121.0(3)	C(12)-C(11)-C(34)	119.5(3)
C(5)-C(5A)-C(5B)	119.9(3)	C(10)-C(11)-C(34)	119.7(3)
C(6)-C(5A)-C(5B)	119.1(3)	C(12)-C(11)-Cr(2)	71.1(2)
C(14A)-C(5B)-C(5C)	121.2(3)	C(10)-C(11)-Cr(2)	72.4(2)
C(14A)-C(5B)-C(5A)	119.5(3)	C(34)-C(11)-Cr(2)	133.5(3)
C(5C)-C(5B)-C(5A)	119.4(3)	O(4)-C(12)-C(11)	117.2(3)
C(12B)-C(5C)-C(5B)	120.9(3)	O(4)-C(12)-C(12A)	120.9(3)

C(11)-C(12)-C(12A)	121.7(3)	C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
O(4)-C(12)-Cr(2)	133.9(2)	C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
C(11)-C(12)-Cr(2)	72.1(2)	H(17C)-C(17)-H(17B)	109.5
C(12A)-C(12)-Cr(2)	72.2(2)	C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(8A)-C(12A)-C(12)	117.0(3)	H(17C)-C(17)-H(17A)	109.5
C(8A)-C(12A)-C(12B)	117.9(3)	H(17B)-C(17)-H(17A)	109.5
C(12)-C(12A)-C(12B)	125.0(3)	C(19)-C(18)-C(3)	115.0(3)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)	70.9(2)	C(19)-C(18)-H(18A)	108.5
C(12)-C(12A)-Cr(2)	70.0(2)	C(3)-C(18)-H(18A)	108.5
C(12B)-C(12A)-Cr(2)	126.4(2)	C(19)-C(18)-H(18B)	108.5
C(13)-C(12B)-C(5C)	116.7(3)	C(3)-C(18)-H(18B)	108.5
C(13)-C(12B)-C(12A)	123.6(3)	H(18A)-C(18)-H(18B)	107.5
C(5C)-C(12B)-C(12A)	119.7(3)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(14)-C(13)-C(12B)	122.5(3)	C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
C(14)-C(13)-H(13A)	118.8	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(12B)-C(13)-H(13A)	118.8	C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-C(14)-C(14A)	122.5(3)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	118.7	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(14A)-C(14)-H(14A)	118.7	Si(1)-C(20)-H(20A)	109.5
C(14)-C(14A)-C(5B)	116.1(3)	Si(1)-C(20)-H(20B)	109.5
C(14)-C(14A)-C(14B)	123.8(3)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(5B)-C(14A)-C(14B)	120.0(3)	Si(1)-C(20)-H(20C)	109.5
C(4A)-C(14B)-C(1)	116.2(3)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(4A)-C(14B)-C(14A)	118.3(3)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(1)-C(14B)-C(14A)	125.5(3)	Si(1)-C(21)-H(21C)	109.5
C(4A)-C(14B)-Cr(1)	71.66(19)	Si(1)-C(21)-H(21B)	109.5
C(1)-C(14B)-Cr(1)	69.60(19)	H(21C)-C(21)-H(21B)	109.5
C(14A)-C(14B)-Cr(1)	127.5(2)	Si(1)-C(21)-H(21A)	109.5
O(1)-C(15)-H(15C)	109.5	H(21C)-C(21)-H(21A)	109.5
O(1)-C(15)-H(15B)	109.5	H(21B)-C(21)-H(21A)	109.5
H(15C)-C(15)-H(15B)	109.5	C(25)-C(22)-C(23)	107.6(4)
O(1)-C(15)-H(15A)	109.5	C(25)-C(22)-C(24)	109.4(3)
H(15C)-C(15)-H(15A)	109.5	C(23)-C(22)-C(24)	109.2(4)
H(15B)-C(15)-H(15A)	109.5	C(25)-C(22)-Si(1)	109.0(3)
C(17)-C(16)-C(2)	112.8(3)	C(23)-C(22)-Si(1)	112.1(3)
C(17)-C(16)-H(16A)	109.0	C(24)-C(22)-Si(1)	109.5(3)
C(2)-C(16)-H(16A)	109.0	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(17)-C(16)-H(16B)	109.0	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
C(2)-C(16)-H(16B)	109.0	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	107.8	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5

H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(28)-C(30)-H(30C)	109.5
C(22)-C(24)-H(24A)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
C(22)-C(24)-H(24B)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(28)-C(31)-H(31C)	109.5
C(22)-C(24)-H(24C)	109.5	C(28)-C(31)-H(31B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	H(31C)-C(31)-H(31B)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(28)-C(31)-H(31A)	109.5
C(22)-C(25)-H(25A)	109.5	H(31C)-C(31)-H(31A)	109.5
C(22)-C(25)-H(25B)	109.5	H(31B)-C(31)-H(31A)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5	C(33)-C(32)-C(10)	116.0(3)
C(22)-C(25)-H(25C)	109.5	C(33)-C(32)-H(32A)	108.3
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5	C(10)-C(32)-H(32A)	108.3
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5	C(33)-C(32)-H(32B)	108.3
Si(2)-C(26)-H(26A)	109.5	C(10)-C(32)-H(32B)	108.3
Si(2)-C(26)-H(26B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	107.4
H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5	C(32)-C(33)-H(33C)	109.5
Si(2)-C(26)-H(26C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5	H(33C)-C(33)-H(33B)	109.5
H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
Si(2)-C(27)-H(27C)	109.5	H(33C)-C(33)-H(33A)	109.5
Si(2)-C(27)-H(27B)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33A)	109.5
H(27C)-C(27)-H(27B)	109.5	C(11)-C(34)-C(35)	110.3(3)
Si(2)-C(27)-H(27A)	109.5	C(11)-C(34)-H(34A)	109.6
H(27C)-C(27)-H(27A)	109.5	C(35)-C(34)-H(34A)	109.6
H(27B)-C(27)-H(27A)	109.5	C(11)-C(34)-H(34B)	109.6
C(29)-C(28)-C(31)	107.8(4)	C(35)-C(34)-H(34B)	109.6
C(29)-C(28)-C(30)	107.4(3)	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.1
C(31)-C(28)-C(30)	110.0(4)	C(34)-C(35)-H(35A)	109.5
C(29)-C(28)-Si(2)	111.5(3)	C(34)-C(35)-H(35B)	109.5
C(31)-C(28)-Si(2)	111.2(3)	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(30)-C(28)-Si(2)	108.9(3)	C(34)-C(35)-H(35C)	109.5
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	O(4)-C(36)-H(36A)	109.5
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5	O(4)-C(36)-H(36B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	O(4)-C(36)-H(36C)	109.5
C(28)-C(30)-H(30A)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
C(28)-C(30)-H(30B)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5

O(5)-C(37)-Cr(1)	178.7(4)	C(14B)-Cr(1)-C(4)	66.42(12)
O(6)-C(38)-Cr(1)	178.0(4)	C(4A)-Cr(1)-C(4)	36.82(11)
O(7)-C(39)-Cr(1)	178.9(4)	C(41)-Cr(2)-C(40)	90.39(18)
O(8)-C(40)-Cr(2)	179.2(4)	C(41)-Cr(2)-C(42)	87.15(16)
O(9)-C(41)-Cr(2)	178.7(3)	C(40)-Cr(2)-C(42)	88.78(17)
O(10)-C(42)-Cr(2)	178.6(4)	C(41)-Cr(2)-C(12)	108.55(16)
C(37)-Cr(1)-C(38)	89.26(18)	C(40)-Cr(2)-C(12)	160.22(14)
C(37)-Cr(1)-C(39)	87.53(16)	C(42)-Cr(2)-C(12)	97.61(16)
C(38)-Cr(1)-C(39)	91.29(18)	C(41)-Cr(2)-C(11)	89.33(16)
C(37)-Cr(1)-C(2)	87.39(15)	C(40)-Cr(2)-C(11)	142.21(15)
C(38)-Cr(1)-C(2)	146.18(15)	C(42)-Cr(2)-C(11)	128.93(16)
C(39)-Cr(1)-C(2)	122.14(17)	C(12)-Cr(2)-C(11)	36.81(13)
C(37)-Cr(1)-C(1)	111.30(16)	C(41)-Cr(2)-C(8A)	164.97(16)
C(38)-Cr(1)-C(1)	158.97(14)	C(40)-Cr(2)-C(8A)	93.54(15)
C(39)-Cr(1)-C(1)	93.89(16)	C(42)-Cr(2)-C(8A)	107.41(14)
C(2)-Cr(1)-C(1)	37.20(12)	C(12)-Cr(2)-C(8A)	66.69(13)
C(37)-Cr(1)-C(3)	92.17(14)	C(11)-Cr(2)-C(8A)	78.70(13)
C(38)-Cr(1)-C(3)	109.23(16)	C(41)-Cr(2)-C(12A)	144.29(16)
C(39)-Cr(1)-C(3)	159.48(18)	C(40)-Cr(2)-C(12A)	124.69(14)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.42(13)	C(42)-Cr(2)-C(12A)	87.18(15)
C(1)-Cr(1)-C(3)	67.12(13)	C(12)-Cr(2)-C(12A)	37.77(12)
C(37)-Cr(1)-C(14B)	148.51(16)	C(11)-Cr(2)-C(12A)	67.54(12)
C(38)-Cr(1)-C(14B)	122.11(14)	C(8A)-Cr(2)-C(12A)	37.07(13)
C(39)-Cr(1)-C(14B)	88.91(14)	C(41)-Cr(2)-C(10)	98.10(15)
C(2)-Cr(1)-C(14B)	68.30(12)	C(40)-Cr(2)-C(10)	105.90(15)
C(1)-Cr(1)-C(14B)	37.82(12)	C(42)-Cr(2)-C(10)	164.29(16)
C(3)-Cr(1)-C(14B)	80.66(12)	C(12)-Cr(2)-C(10)	66.69(13)
C(37)-Cr(1)-C(4A)	158.62(14)	C(11)-Cr(2)-C(10)	37.03(13)
C(38)-Cr(1)-C(4A)	93.12(15)	C(8A)-Cr(2)-C(10)	66.87(12)
C(39)-Cr(1)-C(4A)	113.62(14)	C(12A)-Cr(2)-C(10)	79.90(13)
C(2)-Cr(1)-C(4A)	78.85(12)	C(41)-Cr(2)-C(9)	128.76(15)
C(1)-Cr(1)-C(4A)	66.15(13)	C(40)-Cr(2)-C(9)	86.21(15)
C(3)-Cr(1)-C(4A)	66.99(12)	C(42)-Cr(2)-C(9)	143.71(14)
C(14B)-Cr(1)-C(4A)	36.84(12)	C(12)-Cr(2)-C(9)	77.55(13)
C(37)-Cr(1)-C(4)	122.16(14)	C(11)-Cr(2)-C(9)	65.17(13)
C(38)-Cr(1)-C(4)	88.53(15)	C(8A)-Cr(2)-C(9)	37.36(12)
C(39)-Cr(1)-C(4)	150.29(14)	C(12A)-Cr(2)-C(9)	66.84(12)
C(2)-Cr(1)-C(4)	65.35(13)	C(10)-Cr(2)-C(9)	35.85(12)
C(1)-Cr(1)-C(4)	76.97(13)	C(1)-O(1)-C(15)	111.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.12(13)	C(4)-O(2)-Si(1)	132.2(2)

C(9)-O(3)-Si(2)	133.8(3)
C(12)-O(4)-C(36)	117.3(3)
O(2)-Si(1)-C(20)	110.17(15)
O(2)-Si(1)-C(21)	110.11(15)
C(20)-Si(1)-C(21)	108.2(2)
O(2)-Si(1)-C(22)	103.09(16)
C(20)-Si(1)-C(22)	111.50(19)
C(21)-Si(1)-C(22)	113.68(19)
O(3)-Si(2)-C(26)	110.00(15)
O(3)-Si(2)-C(27)	110.62(17)
C(26)-Si(2)-C(27)	107.7(2)
O(3)-Si(2)-C(28)	102.81(15)
C(26)-Si(2)-C(28)	112.2(2)
C(27)-Si(2)-C(28)	113.47(19)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-S42R15. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	26(2)	17(2)	34(2)	-11(2)	-9(2)	1(1)
C(2)	28(2)	17(2)	36(2)	-13(2)	-7(2)	0(2)
C(3)	31(2)	17(2)	41(3)	-14(2)	-10(2)	3(2)
C(4)	28(2)	15(2)	38(2)	-11(2)	-11(2)	3(2)
C(4A)	22(2)	17(2)	34(2)	-12(2)	-10(2)	3(1)
C(5)	26(2)	18(2)	32(2)	-10(2)	-13(2)	7(2)
C(5A)	24(2)	21(2)	31(2)	-10(2)	-10(2)	0(1)
C(5B)	25(2)	14(2)	31(2)	-8(2)	-9(2)	2(1)
C(5C)	23(2)	18(2)	31(2)	-13(2)	-7(2)	2(1)
C(6)	32(2)	25(2)	37(2)	-15(2)	-17(2)	10(2)
C(7)	36(2)	28(2)	33(2)	-17(2)	-15(2)	5(2)
C(7A)	28(2)	21(2)	37(2)	-17(2)	-14(2)	4(2)
C(8)	28(2)	23(2)	41(2)	-20(2)	-12(2)	3(2)
C(8A)	26(2)	16(2)	39(2)	-15(2)	-12(2)	3(1)
C(9)	26(2)	22(2)	35(2)	-16(2)	-9(2)	5(2)
C(10)	29(2)	21(2)	40(2)	-16(2)	-11(2)	5(2)
C(11)	25(2)	18(2)	45(3)	-15(2)	-14(2)	5(2)
C(12)	29(2)	21(2)	31(2)	-11(2)	-11(2)	3(2)
C(12A)	26(2)	15(2)	36(2)	-12(2)	-11(2)	6(1)
C(12B)	23(2)	19(2)	32(2)	-13(2)	-8(2)	1(1)
C(13)	30(2)	26(2)	34(2)	-14(2)	-15(2)	8(2)
C(14)	30(2)	22(2)	35(2)	-15(2)	-12(2)	5(2)
C(14A)	25(2)	15(2)	35(2)	-13(2)	-10(2)	1(1)
C(14B)	24(2)	17(2)	33(2)	-11(2)	-9(2)	0(1)
C(15)	39(2)	23(2)	37(3)	-10(2)	-10(2)	4(2)
C(16)	37(2)	24(2)	44(3)	-22(2)	-13(2)	6(2)
C(17)	53(3)	33(2)	46(3)	-20(2)	0(2)	2(2)
C(18)	42(2)	32(2)	50(3)	-29(2)	-20(2)	18(2)
C(19)	52(3)	23(2)	69(3)	-24(2)	-31(2)	17(2)
C(20)	34(2)	32(2)	60(3)	-19(2)	-17(2)	7(2)
C(21)	43(2)	21(2)	48(3)	-12(2)	-21(2)	3(2)
C(22)	38(2)	30(2)	42(3)	-7(2)	-19(2)	7(2)
C(23)	57(3)	56(3)	35(3)	-5(3)	-12(2)	13(2)
C(24)	53(3)	57(3)	55(3)	-9(3)	-31(2)	-1(2)
C(25)	62(3)	33(3)	60(4)	2(2)	-27(3)	-2(2)
C(26)	40(2)	43(3)	75(4)	-37(3)	-18(2)	2(2)
C(27)	41(2)	27(2)	60(3)	-11(2)	-14(2)	-6(2)
C(28)	49(2)	25(2)	45(3)	-20(2)	-21(2)	5(2)
C(29)	48(3)	43(3)	46(3)	-20(2)	-11(2)	13(2)
C(30)	84(4)	57(3)	76(4)	-46(3)	-28(3)	2(3)
C(31)	59(3)	49(3)	49(3)	-11(3)	-21(2)	10(2)
C(32)	35(2)	30(2)	50(3)	-24(2)	-19(2)	14(2)
C(33)	36(2)	47(3)	62(3)	-35(3)	-10(2)	15(2)

C(34)	36(2)	29(2)	49(3)	-21(2)	-19(2)	14(2)
C(35)	50(3)	36(3)	58(3)	-13(3)	-22(2)	14(2)
C(36)	41(2)	33(2)	50(3)	-25(2)	-20(2)	6(2)
C(37)	34(2)	25(2)	41(3)	-15(2)	-10(2)	4(2)
C(38)	39(2)	32(2)	46(3)	-23(2)	-13(2)	0(2)
C(39)	39(2)	19(2)	53(3)	-12(2)	-14(2)	-1(2)
C(40)	30(2)	29(2)	57(3)	-25(2)	-17(2)	4(2)
C(41)	41(2)	37(3)	45(3)	-23(2)	-14(2)	5(2)
C(42)	36(2)	26(2)	37(3)	-13(2)	-13(2)	-2(2)
Cr(1)	29(1)	16(1)	38(1)	-13(1)	-11(1)	3(1)
Cr(2)	29(1)	22(1)	38(1)	-16(1)	-12(1)	4(1)
O(1)	33(1)	21(1)	33(2)	-15(1)	-13(1)	4(1)
O(2)	32(1)	21(1)	41(2)	-14(1)	-18(1)	9(1)
O(3)	30(1)	26(1)	40(2)	-22(1)	-14(1)	7(1)
O(4)	31(1)	26(2)	35(2)	-14(1)	-13(1)	7(1)
O(5)	52(2)	26(2)	64(2)	-25(2)	-18(2)	0(1)
O(6)	74(2)	42(2)	39(2)	-10(2)	-12(2)	-5(2)
O(7)	33(2)	35(2)	93(3)	-20(2)	-20(2)	5(1)
O(8)	61(2)	51(2)	35(2)	-15(2)	-9(2)	0(2)
O(9)	33(2)	74(2)	73(3)	-40(2)	-19(2)	2(2)
O(10)	60(2)	22(2)	66(2)	-22(2)	-26(2)	3(1)
Si(1)	30(1)	20(1)	39(1)	-10(1)	-14(1)	5(1)
Si(2)	32(1)	22(1)	45(1)	-19(1)	-14(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for PH-S42R15.

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	274	2231	2180	29
H(6A)	981	1173	1345	35
H(7A)	2137	-12	1092	36
H(8A)	3637	-1137	1442	33
H(13A)	3528	-796	4749	34
H(14A)	2357	407	5002	33
H(15C)	1019	271	6597	51
H(15B)	485	172	5877	51
H(15A)	-88	854	6424	51
H(16A)	695	2789	5879	39
H(16B)	160	3801	5386	39
H(17C)	-1112	2924	6821	69
H(17B)	-1145	1979	6567	69
H(17A)	-1684	2986	6068	69
H(18A)	-1884	3959	4257	44
H(18B)	-1117	4255	4744	44
H(19A)	-751	5062	2836	66
H(19B)	72	5331	3299	66
H(19C)	-1219	5656	3484	66
H(20A)	-3278	3218	4022	62
H(20B)	-3911	3448	3270	62
H(20C)	-3074	4284	3206	62
H(21C)	-1716	1493	2661	54
H(21B)	-3014	1560	3205	54
H(21A)	-2036	1410	3681	54
H(23A)	-749	3703	263	81
H(23B)	-844	2674	1107	81
H(23C)	-56	3591	957	81
H(24A)	-3021	2896	1420	83
H(24B)	-2780	3971	616	83
H(24C)	-3528	3853	1613	83
H(25A)	-1435	5231	555	83
H(25B)	-863	4979	1345	83
H(25C)	-2203	5139	1541	83
H(26A)	2672	-2961	1923	72
H(26B)	2792	-3363	1143	72
H(26C)	3048	-2207	889	72
H(27C)	5463	-4580	1963	67
H(27B)	4205	-4853	2003	67
H(27A)	4373	-4390	2680	67
H(29A)	7241	-2880	-625	70
H(29B)	6934	-3585	423	70
H(29C)	7022	-2402	115	70

H(30A)	5350	-4397	242	97
H(30B)	5705	-3661	-798	97
H(30C)	4417	-3732	-171	97
H(31C)	4536	-1870	-610	81
H(31B)	5833	-1800	-1220	81
H(31A)	5517	-1367	-444	81
H(32A)	6906	-3785	2884	42
H(32B)	6515	-3482	2000	42
H(33C)	8482	-3184	1581	69
H(33B)	8318	-2476	2129	69
H(33A)	7913	-2141	1246	69
H(34A)	6768	-2526	4370	43
H(34B)	7361	-3031	3664	43
H(35A)	5912	-4352	4447	73
H(35B)	5330	-3850	5155	73
H(35C)	6563	-4290	5117	73
H(36A)	5381	-351	4335	55
H(36B)	6436	-1041	4225	55
H(36C)	5649	-1150	5210	55

Table 6. Torsion angles [deg] for PH-S42R15.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.2(3)	C(6)-C(5A)-C(5B)-C(5C)	3.7(5)
C(14B)-C(1)-C(2)-C(3)	2.0(5)	C(14A)-C(5B)-C(5C)-C(12B)	-0.4(5)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	55.7(3)	C(5A)-C(5B)-C(5C)-C(12B)	178.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(16)	0.7(5)	C(14A)-C(5B)-C(5C)-C(7A)	-179.8(3)
C(14B)-C(1)-C(2)-C(16)	-179.0(3)	C(5A)-C(5B)-C(5C)-C(7A)	-0.6(5)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(16)	-125.3(3)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	176.9(4)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	126.0(3)	C(5B)-C(5A)-C(6)-C(7)	-2.9(6)
C(14B)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-53.7(3)	C(5A)-C(6)-C(7)-C(7A)	-1.1(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.0(5)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(8)	-175.2(4)
C(16)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.9(3)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(5C)	4.1(6)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	57.5(3)	C(12B)-C(5C)-C(7A)-C(8)	-3.2(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(18)	178.3(3)	C(5B)-C(5C)-C(7A)-C(8)	176.2(3)
C(16)-C(2)-C(3)-C(18)	-0.6(6)	C(12B)-C(5C)-C(7A)-C(7)	177.4(3)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(18)	-126.2(3)	C(5B)-C(5C)-C(7A)-C(7)	-3.2(5)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-55.5(3)	C(7)-C(7A)-C(8)-C(8A)	179.4(3)
C(16)-C(2)-C(3)-Cr(1)	125.6(3)	C(5C)-C(7A)-C(8)-C(8A)	0.1(6)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	178.2(3)	C(7A)-C(8)-C(8A)-C(12A)	1.0(6)
C(18)-C(3)-C(4)-O(2)	1.8(5)	C(7A)-C(8)-C(8A)-C(9)	-176.2(3)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(2)	-125.8(3)	C(7A)-C(8)-C(8A)-Cr(2)	-87.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-5.0(6)	C(12A)-C(8A)-C(9)-O(3)	-178.4(3)
C(18)-C(3)-C(4)-C(4A)	178.6(3)	C(8)-C(8A)-C(9)-O(3)	-1.3(5)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	51.0(3)	Cr(2)-C(8A)-C(9)-O(3)	-122.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-56.0(3)	C(12A)-C(8A)-C(9)-C(10)	-4.3(6)
C(18)-C(3)-C(4)-Cr(1)	127.6(4)	C(8)-C(8A)-C(9)-C(10)	172.9(3)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	1.9(5)	Cr(2)-C(8A)-C(9)-C(10)	51.8(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-175.0(4)	C(12A)-C(8A)-C(9)-Cr(2)	-56.1(3)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-124.3(3)	C(8)-C(8A)-C(9)-Cr(2)	121.1(3)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(14B)	-179.2(3)	O(3)-C(9)-C(10)-C(11)	178.2(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(14B)	3.9(5)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(11)	4.2(6)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(14B)	54.7(3)	Cr(2)-C(9)-C(10)-C(11)	55.3(3)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	126.1(3)	O(3)-C(9)-C(10)-C(32)	-4.4(6)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-50.8(3)	C(8A)-C(9)-C(10)-C(32)	-178.4(3)
C(14B)-C(4A)-C(5)-C(5A)	1.0(5)	Cr(2)-C(9)-C(10)-C(32)	-127.3(4)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	180.0(3)	O(3)-C(9)-C(10)-Cr(2)	122.9(3)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	90.0(4)	C(8A)-C(9)-C(10)-Cr(2)	-51.1(3)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	177.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-2.0(6)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(5B)	-2.9(5)	C(32)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.3(3)
C(5)-C(5A)-C(5B)-C(14A)	3.0(5)	Cr(2)-C(10)-C(11)-C(12)	54.3(3)
C(6)-C(5A)-C(5B)-C(14A)	-177.2(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(34)	173.1(3)
C(5)-C(5A)-C(5B)-C(5C)	-176.2(3)	C(32)-C(10)-C(11)-C(34)	-4.2(6)

Cr(2)-C(10)-C(11)-C(34)	-130.6(3)	C(13)-C(14)-C(14A)-C(5B)	1.8(5)
C(9)-C(10)-C(11)-Cr(2)	-56.3(3)	C(13)-C(14)-C(14A)-C(14B)	-178.5(3)
C(32)-C(10)-C(11)-Cr(2)	126.4(4)	C(5C)-C(5B)-C(14A)-C(14)	-2.5(5)
C(10)-C(11)-C(12)-O(4)	174.3(3)	C(5A)-C(5B)-C(14A)-C(14)	178.4(3)
C(34)-C(11)-C(12)-O(4)	-0.9(5)	C(5C)-C(5B)-C(14A)-C(14B)	177.9(3)
Cr(2)-C(11)-C(12)-O(4)	-130.8(3)	C(5A)-C(5B)-C(14A)-C(14B)	-1.3(5)
C(10)-C(11)-C(12)-C(12A)	-0.1(6)	C(5)-C(4A)-C(14B)-C(1)	179.2(3)
C(34)-C(11)-C(12)-C(12A)	-175.3(3)	C(4)-C(4A)-C(14B)-C(1)	0.2(5)
Cr(2)-C(11)-C(12)-C(12A)	54.8(3)	Cr(1)-C(4A)-C(14B)-C(1)	55.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)-Cr(2)	-54.9(3)	C(5)-C(4A)-C(14B)-C(14A)	0.7(5)
C(34)-C(11)-C(12)-Cr(2)	130.0(3)	C(4)-C(4A)-C(14B)-C(14A)	-178.2(3)
C(8)-C(8A)-C(12A)-C(12)	-175.2(3)	Cr(1)-C(4A)-C(14B)-C(14A)	-123.4(3)
C(9)-C(8A)-C(12A)-C(12)	2.0(5)	C(5)-C(4A)-C(14B)-Cr(1)	124.1(3)
Cr(2)-C(8A)-C(12A)-C(12)	-54.4(3)	C(4)-C(4A)-C(14B)-Cr(1)	-54.8(3)
C(8)-C(8A)-C(12A)-C(12B)	1.0(5)	O(1)-C(1)-C(14B)-C(4A)	177.2(3)
C(9)-C(8A)-C(12A)-C(12B)	178.2(3)	C(2)-C(1)-C(14B)-C(4A)	-3.1(5)
Cr(2)-C(8A)-C(12A)-C(12B)	121.8(3)	Cr(1)-C(1)-C(14B)-C(4A)	-56.1(3)
C(8)-C(8A)-C(12A)-Cr(2)	-120.7(3)	O(1)-C(1)-C(14B)-C(14A)	-4.5(5)
C(9)-C(8A)-C(12A)-Cr(2)	56.4(3)	C(2)-C(1)-C(14B)-C(14A)	175.2(3)
O(4)-C(12)-C(12A)-C(8A)	-174.1(3)	Cr(1)-C(1)-C(14B)-C(14A)	122.2(3)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(8A)	0.1(5)	O(1)-C(1)-C(14B)-Cr(1)	-126.7(3)
Cr(2)-C(12)-C(12A)-C(8A)	54.9(3)	C(2)-C(1)-C(14B)-Cr(1)	53.0(3)
O(4)-C(12)-C(12A)-C(12B)	10.0(6)	C(14)-C(14A)-C(14B)-C(4A)	179.8(3)
C(11)-C(12)-C(12A)-C(12B)	-175.8(3)	C(5B)-C(14A)-C(14B)-C(4A)	-0.5(5)
Cr(2)-C(12)-C(12A)-C(12B)	-121.0(4)	C(14)-C(14A)-C(14B)-C(1)	1.5(6)
O(4)-C(12)-C(12A)-Cr(2)	131.1(3)	C(5B)-C(14A)-C(14B)-C(1)	-178.8(3)
C(11)-C(12)-C(12A)-Cr(2)	-54.7(3)	C(14)-C(14A)-C(14B)-Cr(1)	92.0(4)
C(5B)-C(5C)-C(12B)-C(13)	3.9(5)	C(5B)-C(14A)-C(14B)-Cr(1)	-88.4(4)
C(7A)-C(5C)-C(12B)-C(13)	-176.7(3)	C(1)-C(2)-C(16)-C(17)	-102.1(4)
C(5B)-C(5C)-C(12B)-C(12A)	-174.2(3)	C(3)-C(2)-C(16)-C(17)	76.9(5)
C(7A)-C(5C)-C(12B)-C(12A)	5.2(5)	Cr(1)-C(2)-C(16)-C(17)	169.0(3)
C(8A)-C(12A)-C(12B)-C(13)	178.0(3)	C(4)-C(3)-C(18)-C(19)	-62.4(5)
C(12)-C(12A)-C(12B)-C(13)	-6.2(6)	C(2)-C(3)-C(18)-C(19)	121.4(4)
Cr(2)-C(12A)-C(12B)-C(13)	-96.0(4)	Cr(1)-C(3)-C(18)-C(19)	31.1(5)
C(8A)-C(12A)-C(12B)-C(5C)	-4.1(5)	C(9)-C(10)-C(32)-C(33)	98.6(4)
C(12)-C(12A)-C(12B)-C(5C)	171.7(3)	C(11)-C(10)-C(32)-C(33)	-84.2(5)
Cr(2)-C(12A)-C(12B)-C(5C)	81.9(4)	Cr(2)-C(10)-C(32)-C(33)	6.9(5)
C(5C)-C(12B)-C(13)-C(14)	-4.6(5)	C(12)-C(11)-C(34)-C(35)	87.3(4)
C(12A)-C(12B)-C(13)-C(14)	173.3(3)	C(10)-C(11)-C(34)-C(35)	-87.9(4)
C(12B)-C(13)-C(14)-C(14A)	1.8(6)	Cr(2)-C(11)-C(34)-C(35)	178.6(3)

O(5)-C(37)-Cr(1)-C(38)	142(17)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	65.04(19)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(39)	-126(17)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	-66.54(19)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(2)	-4(17)	C(16)-C(2)-Cr(1)-C(4A)	177.3(3)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(1)	-33(17)	C(1)-C(2)-Cr(1)-C(4)	101.2(2)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(3)	33(17)	C(3)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-30.37(19)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(14B)	-42(17)	C(16)-C(2)-Cr(1)-C(4)	-146.6(3)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(4A)	46(17)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(37)	-57.3(3)
O(5)-C(37)-Cr(1)-C(4)	55(17)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(37)	53.5(2)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(37)	-88(10)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(37)	-172.05(19)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(39)	-176(100)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(38)	135.4(4)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(2)	-4(10)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(38)	-113.7(4)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(1)	80(10)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(38)	20.7(5)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(3)	4(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(39)	31.6(3)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(14B)	95(10)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(39)	142.4(2)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(4A)	71(10)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(39)	-83.2(2)
O(6)-C(38)-Cr(1)-C(4)	34(10)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(2)	-110.8(4)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(37)	40(22)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(2)	134.4(3)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(38)	130(22)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-140.4(3)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(2)	-45(22)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(3)	-29.56(18)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(1)	-71(22)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(3)	104.9(2)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(3)	-49(22)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(14B)	114.7(4)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(14B)	-108(22)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(14B)	-134.4(3)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(4A)	-136(22)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	145.7(3)
O(7)-C(39)-Cr(1)-C(4)	-141(22)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	-103.5(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(37)	-131.4(2)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(4A)	30.96(17)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(37)	97.0(2)	O(1)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-177.1(3)
C(16)-C(2)-Cr(1)-C(37)	-19.2(3)	C(2)-C(1)-Cr(1)-C(4)	-66.22(19)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(38)	143.8(3)	C(14B)-C(1)-Cr(1)-C(4)	68.20(19)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(38)	12.3(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(37)	148.4(2)
C(16)-C(2)-Cr(1)-C(38)	-103.9(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(37)	-82.8(2)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(39)	-46.0(2)	C(18)-C(3)-Cr(1)-C(37)	32.4(4)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(39)	-177.5(2)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(38)	58.4(2)
C(16)-C(2)-Cr(1)-C(39)	66.3(4)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(38)	-172.8(2)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(1)	-131.6(3)	C(18)-C(3)-Cr(1)-C(38)	-57.6(4)
C(16)-C(2)-Cr(1)-C(1)	112.2(4)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(39)	-122.9(4)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(3)	131.6(3)	C(2)-C(3)-Cr(1)-C(39)	5.9(5)
C(16)-C(2)-Cr(1)-C(3)	-116.2(4)	C(18)-C(3)-Cr(1)-C(39)	121.2(5)
C(1)-C(2)-Cr(1)-C(14B)	28.12(18)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(2)	-128.8(3)
C(3)-C(2)-Cr(1)-C(14B)	-103.5(2)	C(18)-C(3)-Cr(1)-C(2)	115.2(4)
C(16)-C(2)-Cr(1)-C(14B)	140.3(3)	C(4)-C(3)-Cr(1)-C(1)	-99.4(2)

C(2)-C(3)-Cr(1)-C(1)	29.40(19)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(39)	-176.1(2)
C(18)-C(3)-Cr(1)-C(1)	144.6(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	178.0(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(14B)	-62.5(2)	C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	-68.6(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(14B)	66.3(2)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(2)	63.5(2)
C(18)-C(3)-Cr(1)-C(14B)	-178.4(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	-145.2(3)
C(4)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	-26.7(2)	C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	-31.7(2)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	102.1(2)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(1)	100.3(2)
C(18)-C(3)-Cr(1)-C(4A)	-142.7(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	140.7(3)
C(2)-C(3)-Cr(1)-C(4)	128.8(3)	C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	-105.8(2)
C(18)-C(3)-Cr(1)-C(4)	-116.0(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(3)	26.2(2)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(37)	142.6(3)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(14B)	-113.5(4)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(37)	14.3(4)	C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(14B)	132.1(3)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(37)	-105.4(4)	C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	114.5(4)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(38)	-43.1(3)	C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(4)	-132.1(3)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(38)	-171.4(2)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(37)	74.8(3)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(38)	68.9(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(37)	-38.2(3)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(39)	-133.9(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(37)	-174.6(2)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(39)	97.8(2)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(38)	-13.4(3)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(39)	-21.9(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(38)	-126.4(2)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(2)	100.6(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(38)	97.2(2)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(2)	-27.69(18)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(39)	-103.4(4)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(2)	-147.4(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(39)	143.5(3)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(1)	128.3(3)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(39)	7.2(4)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(1)	-119.7(4)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(2)	144.4(3)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(3)	63.8(2)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(2)	31.4(2)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(3)	-64.5(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(2)	-105.0(2)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(3)	175.8(3)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-178.1(3)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(4A)	-128.3(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(1)	68.9(2)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(4A)	112.0(4)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(1)	-67.5(2)
C(4A)-C(14B)-Cr(1)-C(4)	29.0(2)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(3)	113.0(4)
C(1)-C(14B)-Cr(1)-C(4)	-99.3(2)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(3)	-136.4(3)
C(14A)-C(14B)-Cr(1)-C(4)	141.0(3)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(14B)	-139.7(3)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(37)	127.1(5)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(14B)	107.3(2)
C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(37)	-119.5(4)	C(4A)-C(4)-Cr(1)-C(14B)	-29.1(2)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(37)	12.6(5)	O(2)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	-110.6(4)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(38)	31.1(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)-C(4A)	136.4(3)
C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(38)	144.6(2)	O(9)-C(41)-Cr(2)-C(40)	123(21)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(38)	-83.4(2)	O(9)-C(41)-Cr(2)-C(42)	35(21)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(39)	-61.7(3)	O(9)-C(41)-Cr(2)-C(12)	-62(21)
C(14B)-C(4A)-Cr(1)-C(39)	51.8(3)	O(9)-C(41)-Cr(2)-C(11)	-94(21)

O(9)-C(41)-Cr(2)-C(8A)	-131(21)	C(11)-C(12)-Cr(2)-C(9)	64.99(19)
O(9)-C(41)-Cr(2)-C(12A)	-46(21)	C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(9)	-68.12(19)
O(9)-C(41)-Cr(2)-C(10)	-130(21)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(41)	123.1(2)
O(9)-C(41)-Cr(2)-C(9)	-151(21)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(41)	-104.5(2)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(41)	154(30)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(41)	10.0(4)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(42)	-119(30)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(40)	-147.1(2)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(12)	-10(30)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(40)	-14.7(3)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(11)	64(30)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(40)	99.8(4)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(8A)	-12(30)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(42)	37.3(3)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(12A)	-34(30)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(42)	169.8(2)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(10)	55(30)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(42)	-75.8(4)
O(8)-C(40)-Cr(2)-C(9)	25(30)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(12)	132.4(3)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(41)	-131(15)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(12)	-113.1(4)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(40)	139(15)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(8A)	-66.01(19)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(12)	-23(15)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(8A)	66.4(2)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(11)	-44(15)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(8A)	-179.1(4)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(8A)	45(15)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(12A)	-28.94(18)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(12A)	14(15)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(12A)	103.5(2)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(10)	-21(15)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(12A)	-142.0(4)
O(10)-C(42)-Cr(2)-C(9)	57(15)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(10)	-132.4(3)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(41)	48.8(3)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(10)	114.5(4)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(41)	-62.0(2)	C(12)-C(11)-Cr(2)-C(9)	-102.8(2)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(41)	164.9(2)	C(10)-C(11)-Cr(2)-C(9)	29.59(19)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(40)	-148.6(4)	C(34)-C(11)-Cr(2)-C(9)	144.1(4)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(40)	100.5(4)	C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(41)	105.3(6)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(40)	-32.6(5)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(41)	-139.9(6)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(42)	-40.7(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(41)	-25.8(7)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(42)	-151.6(2)	C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(40)	-149.8(2)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(42)	75.3(2)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(40)	-35.0(3)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(11)	110.9(4)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(40)	79.0(2)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(11)	-133.1(3)	C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(42)	-60.0(2)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(8A)	-146.4(3)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(42)	54.8(3)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(8A)	102.7(2)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(42)	168.9(2)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(8A)	-30.41(18)	C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(12)	30.96(19)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(12A)	-116.0(4)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(12)	145.7(3)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(12A)	133.1(3)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(12)	-100.2(2)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(10)	139.8(3)	C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(11)	67.5(2)
C(11)-C(12)-Cr(2)-C(10)	28.96(19)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(11)	-177.7(3)
C(12A)-C(12)-Cr(2)-C(10)	-104.1(2)	C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(11)	-63.6(2)
O(4)-C(12)-Cr(2)-C(9)	175.9(3)	C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(12A)	114.7(4)

C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(12A)	-131.2(3)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(11)	130.1(3)
C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(10)	104.4(2)	C(32)-C(10)-Cr(2)-C(11)	-115.9(4)
C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(10)	-140.8(3)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(8A)	27.8(2)
C(9)-C(8A)-Cr(2)-C(10)	-26.8(2)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(8A)	-102.3(2)
C(12A)-C(8A)-Cr(2)-C(9)	131.2(3)	C(32)-C(10)-Cr(2)-C(8A)	141.8(4)
C(8)-C(8A)-Cr(2)-C(9)	-114.1(4)	C(9)-C(10)-Cr(2)-C(12A)	64.2(2)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(41)	-154.6(3)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(12A)	-65.9(2)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(41)	-25.1(3)	C(32)-C(10)-Cr(2)-C(12A)	178.2(3)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(41)	94.3(4)	C(11)-C(10)-Cr(2)-C(9)	-130.1(3)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(40)	37.7(3)	C(32)-C(10)-Cr(2)-C(9)	114.0(4)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(40)	167.2(2)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(41)	-78.1(3)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(40)	-73.5(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(41)	36.7(3)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(42)	124.2(2)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(41)	171.7(2)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(42)	-106.3(2)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(40)	9.3(3)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(42)	13.1(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(40)	124.1(2)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(12)	-129.5(3)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(40)	-100.9(2)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(12)	119.4(4)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(42)	92.1(4)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(11)	-101.3(2)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(42)	-153.2(3)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(11)	28.26(19)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(42)	-18.1(4)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(11)	147.6(3)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(12)	178.0(3)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(8A)	129.5(3)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(12)	-67.3(2)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(8A)	-111.1(4)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(12)	67.7(2)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(10)	-64.8(2)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(11)	-145.3(3)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(10)	64.8(2)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(11)	-30.5(2)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(10)	-175.9(3)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(11)	104.5(2)
C(8A)-C(12A)-Cr(2)-C(9)	-29.8(2)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(8A)	110.2(4)
C(12)-C(12A)-Cr(2)-C(9)	99.7(2)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(8A)	-135.0(3)
C(12B)-C(12A)-Cr(2)-C(9)	-140.9(3)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(12A)	139.8(3)
C(9)-C(10)-Cr(2)-C(41)	-152.0(2)	C(10)-C(9)-Cr(2)-C(12A)	-105.5(2)
C(11)-C(10)-Cr(2)-C(41)	78.0(2)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(12A)	29.6(2)
C(32)-C(10)-Cr(2)-C(41)	-38.0(4)	O(3)-C(9)-Cr(2)-C(10)	-114.8(4)
C(9)-C(10)-Cr(2)-C(40)	-59.2(2)	C(8A)-C(9)-Cr(2)-C(10)	135.0(3)
C(11)-C(10)-Cr(2)-C(40)	170.7(2)	C(2)-C(1)-O(1)-C(15)	93.4(4)
C(32)-C(10)-Cr(2)-C(40)	54.8(4)	C(14B)-C(1)-O(1)-C(15)	-86.9(4)
C(9)-C(10)-Cr(2)-C(42)	99.3(5)	Cr(1)-C(1)-O(1)-C(15)	-178.7(2)
C(11)-C(10)-Cr(2)-C(42)	-30.7(6)	C(3)-C(4)-O(2)-Si(1)	-98.3(4)
C(32)-C(10)-Cr(2)-C(42)	-146.7(5)	C(4A)-C(4)-O(2)-Si(1)	84.7(4)
C(9)-C(10)-Cr(2)-C(12)	101.3(2)	Cr(1)-C(4)-O(2)-Si(1)	172.70(16)
C(11)-C(10)-Cr(2)-C(12)	-28.80(19)	C(10)-C(9)-O(3)-Si(2)	90.6(4)
C(32)-C(10)-Cr(2)-C(12)	-144.7(4)	C(8A)-C(9)-O(3)-Si(2)	-95.2(4)

Cr(2)-C(9)-O(3)-Si(2)	179.78(15)
C(11)-C(12)-O(4)-C(36)	86.3(4)
C(12A)-C(12)-O(4)-C(36)	-99.2(4)
Cr(2)-C(12)-O(4)-C(36)	-4.6(4)
C(4)-O(2)-Si(1)-C(20)	83.2(3)
C(4)-O(2)-Si(1)-C(21)	-36.1(3)
C(4)-O(2)-Si(1)-C(22)	-157.7(3)
C(25)-C(22)-Si(1)-O(2)	-58.2(3)
C(23)-C(22)-Si(1)-O(2)	60.9(3)
C(24)-C(22)-Si(1)-O(2)	-177.8(3)
C(25)-C(22)-Si(1)-C(20)	60.0(3)
C(23)-C(22)-Si(1)-C(20)	179.0(3)
C(24)-C(22)-Si(1)-C(20)	-59.6(3)
C(25)-C(22)-Si(1)-C(21)	-177.3(3)
C(23)-C(22)-Si(1)-C(21)	-58.3(4)
C(24)-C(22)-Si(1)-C(21)	63.0(3)
C(9)-O(3)-Si(2)-C(26)	77.9(3)
C(9)-O(3)-Si(2)-C(27)	-40.9(3)
C(9)-O(3)-Si(2)-C(28)	-162.4(3)
C(29)-C(28)-Si(2)-O(3)	53.1(3)
C(31)-C(28)-Si(2)-O(3)	-67.3(3)
C(30)-C(28)-Si(2)-O(3)	171.4(3)
C(29)-C(28)-Si(2)-C(26)	171.3(3)
C(31)-C(28)-Si(2)-C(26)	50.9(3)
C(30)-C(28)-Si(2)-C(26)	-70.4(3)
C(29)-C(28)-Si(2)-C(27)	-66.4(3)
C(31)-C(28)-Si(2)-C(27)	173.2(3)
C(30)-C(28)-Si(2)-C(27)	51.9(3)

7.5 Publikationsliste

7.5.1 Zeitschriftenbeiträge

- “*Hydroquinoid Chromium Complexes Bearing an Acyclic Conjugated Bridge: Chromium-Templated Synthesis, Molecular Structure, and Haptotropic Metal Migration*“, P. Hegele, B. Santhamma, G. Schnakenburg, R. Fröhlich, O. Kataeva, M. Nieger, K. Kotsis, F. Neese, K. H. Dötz, *Organometallics* **2010**, 29, 6172.

7.5.2 Posterbeiträge

- “*Controlled Haptotropic Migrations in Arene Chromium Complexes*“, D. Breitbach, B. Santhamma, P. Hegele, D. Möhring, K. H. Dötz, *Symposium des SFB 624 „Complex Molecular Architectures on Surfaces“*, Oktober **2006**, Bonn.
- “*Coligand-Controlled Haptotropic Migrations of Metal templates*“, D. Breitbach, P. Hegele, D. Möhring, K. H. Dötz, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis*, Juni **2007**, Heidelberg.
- „*Controlled Haptotropic Migration of Metal Templates*“, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, P. Hegele, O. Joistgen, K. H. Dötz, *Symposium des SFB 624 „Templates in Chemistry and Beyond“*, September **2007**, Bonn.
- “*Metall- und Ligand-templatgesteuerte haptotrope Metallwanderung in Arene-(Di)Metall-Komplexen*“, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, P. Hegele, C. Rang, M. Nieger, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, B. Lanova, H. Baltruschat, A. Pflutschinger, M. Dolg, F. Neese, K. H. Dötz, *Doktorandenworkshop des SFB 624*, September **2008**, Bad Honnef.
- “*Metal and Ligand Template-Controlled Haptotropic Metal Migration in Arene-(Di)Metal Complexes*“, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, P. Hegele, O. Joistgen, K. H. Dötz, *Mini-Symposium des IRTG Münster-Nagoya*, Oktober **2008**, Münster.

- *“Metall- und Ligand-templatgesteuerte haptotrope Metallwanderung in Arene-(Di)Metall-Komplexen”*, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, P. Hegele, C. Rang, M. Nieger, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, B. Lanova, H. Baltruschat, A. Pfletschinger, M. Dolg, F. Neese, K. H. Dötz, *Begutachtung des SFB 624*, Januar **2009**, Bonn.
- *„Haptotrope Metallwanderung des Cr(CO)₃-Fragments an Stilben- und Azobenzenderivaten“*, K. Kotsis, P. Hegele, K. H. Dötz, F. Neese, *Begutachtung des SFB 624*, Januar **2009**, Bonn.
- *„Metal and Ligand Template-Controlled Haptotropic Metal Migration in Arene-(Di)Metal Complexes”*, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, P. Hegele, C. Rang, J. Stendel jr., M. Nieger, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, B. Lanova, H. Baltruschat, M. Stewart, W. E. Geiger, A. Pfletschinger, M. Dolg, F. Neese, K. H. Dötz, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis*, November **2009**, Heidelberg.
- *„Metal and Ligand Template-Controlled Haptotropic Metal Migration in Arene-(Di)Metal Complexes”*, P. Hegele, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, C. Rang, M. Nieger, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, M. Stewart, W. E. Geiger, F. Neese, K. H. Dötz, *CarLa Winter School with BASF*, März **2010**, Heidelberg.

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 _____

(Peter Hegele)