

**Tricarbonylchrom-
und
Dicarbonylchrom-Phosphan-Komplexe
des
Naphthochinons in [4+2]-Cycloadditionen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Daniel Möhring

aus

Solingen

Bonn 2007

Die vorliegende Arbeit wurde von März 2002 bis April 2002 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz angefertigt.

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

1. Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz

2. Referent: Prof. Dr. F. Vögtle

Tag der Promotion: 11.05.2007

Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. H. Dötz danke ich für die hochinteressante Aufgabenstellung auf einem faszinierenden Forschungsgebiet, die wertvollen Diskussionen und Anregungen, aber auch die Freiheiten, die er mir bei der Ausgestaltung und Entwicklung des Themas gewährte.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke allen Angehörigen des Arbeitskreises für das freundliche Arbeitsklima und das stete Interesse und die rege Diskussionsbereitschaft zu allgemeinen und konkreten Fragestellungen.

Mein besonderer Dank gilt Oliver Joistgen und Alexander Koch für die Korrektur des Manuskripts, die konstruktiven Diskussionen und nicht zuletzt für das hervorragende Laborklima in einer angenehmen und heiteren Atmosphäre. Ebenso möchte ich besonders Daisy Breitbach, Jan Bennewitz und Romain Germaneau für die ihre Hilfsbereitschaft und ihren erfrischenden Humor und ihre Freundschaft danken.

Herrn Dr. Jochen Möllmann danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und für seine allzeitige Einsatzbereitschaft für jedwede Probleme.

Bei Frau Ulrike Weynand, Herrn C. Schmidt und Frau H. Spitz bedanke ich mich für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, die hilfreichen Ratschläge und die vielen zeitnahen Termine und außerplanmäßigen Messungen.

Frau Dr. Marianne Engeser, Frau C. Sondag und Herrn Rainer Hovorka danke ich für die Messung der Massenspektren und die wertvollen Diskussionen.

Herrn Dr. B. Lewall danke ich für die Aufzeichnung und Auswertung der Cyclovoltammogramme.

Mein größter Dank geht jedoch an meine Familie für ihre Liebe und Geduld und für ihre uneingeschränkte Unterstützung während der langen Zeit der Ausbildung.

I	EINLEITUNG.....	1
II	ALLGEMEINER TEIL	2
II.1	[3+2+1]-BENZANELLIERUNG.....	2
II.1.1	Mechanismus	3
II.1.2	Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten	5
II.1.3	Synthesepotential	6
II.2	TRICARBONYLCHROM-AREN-KOMPLEXE.....	7
II.2.1	Synthesepotential von Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen	8
II.3	PHOSPHAN- UND PHOSPHIT-AREN-CHROM-KOMPLEXE.....	11
II.3.1	Anwendungen	12
II.4	HAPTOTROPE KOMPLEXUMLAGERUNGEN	15
II.4.1	Mechanismus der haptotropen Umlagerung	16
II.4.2	Untersuchungen der Wanderungsparameter	18
II.5	[4+2]-CYCLOADDITIONEN	19
II.5.1	Selektivitäten und Steuerung.....	19
II.5.2	Steuerung der Stereoselektivität der [4+2]-Cycloaddition durch ein Cr(CO) ₃ -Fragment ...	20
II.6	ZIELSETZUNG DER ARBEIT	23
III	SPEZIELLER TEIL.....	24
III.1	CHINON-KOMPLEXE VIA BENZANELLIERUNG	24
III.1.1	Vorbemerkungen	24
III.1.2	Carbenkomplex-Synthese	25
III.1.2.1	Präparative Ergebnisse.....	25
III.1.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	27
III.1.2.2.1	IR-Spektroskopie.....	27
III.1.2.2.2	NMR-Spektroskopie	28
III.1.2.2.3	Massenspektrometrie.....	28
III.1.3	[3+2+1]-Benzanellierung	29
III.1.3.1	Präparative Ergebnisse.....	29
III.1.3.2	Spektroskopische Untersuchungen	29
III.1.3.2.1	IR-Spektroskopie.....	29
III.1.3.2.2	NMR-Spektroskopie	30
III.1.3.2.3	Massenspektrometrie.....	30
III.1.4	Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung	31
III.1.4.1	Präparative Ergebnisse.....	31
III.1.4.2	Spektroskopische Untersuchungen	31
III.1.4.2.1	IR-Spektroskopie.....	31
III.1.4.2.2	NMR-Spektroskopie	32
III.1.4.2.3	Massenspektrometrie.....	32
III.1.5	Oxidation unter Erhalt der Tricarbonylchrom-Einheit	33
III.1.5.1	Präparative Ergebnisse.....	33

III.1.6	Diskussion.....	33
III.2	CHINON-KOMPLEXE DURCH DIREKTE KOMPLEXIERUNG	35
III.2.1	Vorbemerkungen	35
III.2.2	Direktkomplexierung geeigneter Naphthohydrochinone.....	36
III.2.2.1	Präparative Ergebnisse.....	36
III.2.2.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	39
III.2.2.2.1	IR-Spektroskopie.....	39
III.2.2.2.2	NMR-Spektroskopie	40
III.2.2.2.3	Massenspektrometrie.....	41
III.2.2.2.4	Röntgenstrukturanalyse von [8B].....	42
III.2.3	Entschützung und Oxidation von [8].....	43
III.2.3.1	Präparative Ergebnisse.....	43
III.2.3.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	44
III.2.3.2.1	IR-Spektroskopie.....	44
III.2.3.2.2	NMR-Spektroskopie	44
III.2.3.2.3	Massenspektrometrie.....	45
III.2.3.2.4	Cyclische Voltammetrie.....	45
III.2.4	Diskussion.....	49
III.3	TRICARBONYLCHROM-KOMPLEXIERTES NAPHTHOCHINON IN DIELS-ALDER-REAKTIONEN.....	50
III.3.1	Vorbemerkungen	50
III.3.2	Präparative Ergebnisse	50
III.3.2.1	Unkatalysierte Reaktionen	50
III.3.2.2	Untersuchungen zur katalytischen Aktivierung mit Lewis-Säuren	52
III.3.3	Spektroskopische Ergebnisse	54
III.3.3.1	IR-Spektroskopie.....	54
III.3.3.2	NMR-Spektroskopie	55
III.3.3.3	Massenspektrometrie.....	56
III.3.3.4	Röntgenstrukturanalyse	59
III.3.4	Kinetische Untersuchungen	63
III.3.5	Zusammenfassung und Diskussion	66
III.4	DERIVATISIERUNG DES [4+2]-CYCLOADDITIONSPRODUKTES [10]	68
III.4.1	Vorbemerkungen	68
III.4.2	Präparative Ergebnisse	68
III.4.3	Spektroskopische Untersuchungen	69
III.4.3.1	IR-Spektroskopie.....	69
III.4.3.2	NMR-Spektroskopie	69
III.4.3.3	Massenspektrometrie.....	70
III.4.4	Diskussion.....	70
III.5	ANWENDUNG DER SYNTHESESEQUENZ AUF IN DER LIGANDENSPHÄRE MODIFIZIERTE CHROM-KOMPLEXE.....	72
III.5.1	Vorbemerkungen	72

III.5.2	Austausch eines Carbonyl-Liganden	72
III.5.2.1	Austausch gegen PR ₃ -Liganden, Präparative Ergebnisse	72
III.5.2.2	Austausch gegen Liganden, die mit einem Dien substituiert werden können	77
III.5.2.2.1	Vorbemerkungen	77
III.5.2.2.2	Präparative Ergebnisse des Austauschs mit einem Phosphinit-Ligand	78
III.5.2.2.3	Präparative Ergebnisse des Austauschs mit einem Arduengo-Carben	80
III.5.2.3	Thermisch induzierte Umlagerung von [18b] in [18a]	81
III.5.2.3.1	Vorbemerkungen	81
III.5.2.3.2	Präparative Ergebnisse	81
III.5.3	Spektroskopische Untersuchungen	82
III.5.3.1	Spektroskopische Befunde des Pyridin-Komplexes [23]	82
III.5.3.2	Spektroskopische Untersuchungen der Phosphan- Komplexe	83
III.5.3.2.1	IR-Spektroskopie	83
III.5.3.2.2	NMR-Spektroskopie	85
	Die thermodynamisch weniger stabilen Komplexe [18b], [19b], [20b] und [22b]	85
	Die thermodynamisch stabileren Komplexe [18a], [19a], [20a], [21] und [22a]	88
III.5.3.2.3	Massenspektrometrie	90
	Massenspektrometrie der Triphenylphosphan-Komplexe [18a] und [18b]	90
	Massenspektrometrie der Trimethylphosphit-Komplexe [19a] und [19b]	90
	Massenspektrometrie der Triphenylphosphit-Komplexe [20a] und [20b]	91
	Massenspektrometrie der Komplexe [22a] und [22b]	91
	Massenspektrometrie des Tributylphosphan-Komplexes [21]	92
III.5.3.2.4	Röntgenstrukturanalyse	92
III.5.4	Dicarbonylchrom-Phosphan-Komplexe des Naphthochinons	95
III.5.4.1	Präparative Ergebnisse	95
III.5.4.2	Spektroskopische Untersuchungen	96
III.5.4.2.1	IR-Spektroskopie	96
III.5.4.2.2	NMR-Spektroskopie	96
III.5.4.2.3	Massenspektrometrie	98
III.5.5	Dicarbonyl-Phosphan-Chinon-Komplexe des Chroms in Diels-Alder-Reaktionen	99
III.5.5.1	Vorbemerkungen	99
III.5.5.2	Präparative Ergebnisse	100
III.5.5.3	Spektroskopische Ergebnisse	101
III.5.5.3.1	IR-Spektroskopie	101
III.5.5.3.2	NMR-Spektroskopie	102
III.5.5.3.3	Massenspektrometrie	104
III.5.5.3.4	Röntgenstrukturanalyse der Cycloadditionsprodukte [28] bis [31]	105
III.5.6	Zusammenfassung & Diskussion	109
III.6	DIEN-FUNKTIONALISIERTE LIGANDEN, SYNTHESE UND EINSATZ IN DIE SYNTHESEROUTE	111
III.6.1	Vorbemerkungen	111
III.6.2	Synthese von 5-Methylenhept-6-en-1-oxy-diphenylphosphan [34]	114

III.6.2.1	Präparative Ergebnisse.....	114
III.6.2.2	Spektroskopischer Charakterisierung von [32] – [34].....	116
III.6.3	Synthese von 4-(Cyclopenta-1,2-dienyl)butan-1-oxy-diphenylphosphan und 4-(Cyclopenta-1,3-dienyl)butan-1-oxy-diphenylphosphan [37].....	118
III.6.3.1	Präparative Ergebnisse.....	118
III.6.3.2	Spektroskopische Ergebnisse.....	119
III.6.4	Photochemisch induzierter Ligandenaustausch mit den diensubstituierten Phosphan-Liganden [34] und [37].....	121
III.6.4.1	Präparative Ergebnisse.....	121
III.6.4.2	Spektroskopische Untersuchungen.....	123
III.6.4.2.1	IR-Spektroskopie.....	123
III.6.4.2.2	NMR-Spektroskopie.....	124
III.6.4.2.3	Massenspektrometrie der Komplexe.....	127
III.6.4.3	Diskussion.....	128
III.6.5	Chinone.....	129
III.6.5.1	Präparative Ergebnisse.....	129
III.6.5.2	Spektroskopische Untersuchung von [40].....	130
III.6.5.3	Diskussion.....	132
III.6.6	[4+2]-Cycloadditionsreaktion des bifunktionalen Komplexes [40].....	133
III.6.6.1	Vorbemerkungen.....	133
III.6.6.2	Präparative Ergebnisse der intramolekularen Reaktionsführung.....	134
III.6.6.2.1	Spektroskopische Untersuchungen des Produktes der intramolekularen Umsetzung..	135
III.6.6.2.2	Diskussion.....	136
III.6.6.3	Präparative Ergebnisse der intermolekularen Reaktionsführung.....	137
III.6.6.4	Spektroskopische Ergebnisse.....	138
III.6.6.5	Diskussion.....	143
IV	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	145
V	EXPERIMENTELLER TEIL.....	155
V.1	ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN.....	155
V.2	CHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN.....	155
V.3	ANALYTIK.....	156
V.3.1	IR-Spektroskopie.....	156
V.3.2	NMR-Spektroskopie.....	156
V.3.3	Massenspektrometrie.....	157
V.3.4	Röntgenstrukturanalyse.....	157
V.3.5	Cyclische Voltammetrie.....	157
V.4	DARSTELLUNG LITERATURBEKANNTER VERBINDUNGEN.....	157
V.5	SYNTHEVORSCHRIFTEN UND CHARAKTERISIERUNG DER BESCHRIEBENEN VERBINDUNGEN	159
V.5.1	Chinon-Komplexe über die [3+2+1]-Benzanellierung.....	159
V.5.1.1	Pentacarbonyl(benzyloxyphenylcarben)chrom(0) [1]:.....	159

V.5.1.2	Tricarbonyl[(1,2,3,4,4a,8a- η^6)-4-benzyloxy-2,3-diethyl-1-naphthol]chrom(0) [2]:	160
V.5.1.3	Tricarbonyl[(4a,5,6,7,8,8a- η^6)-4-benzyloxy-2,3-diethyl-1-naphthol]chrom(0) [3]:	161
V.5.1.4	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-6,7-diethyl-5,8-naphthochinon]chrom(0) [4]:	162
V.5.2	Chinon-Komplexe über direkte Komplexierung.....	163
V.5.2.1	Darstellung des silylgesützten Hydrochinon-Liganden: 1,4-Bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen [7]:	163
V.5.2.2	Direkte Komplexierung	164
V.5.2.2.1	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)-dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8]:	164
V.5.2.2.2	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1-methoxy-4-[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8A]:	165
V.5.2.2.3	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,2-bis[(dimethylethyl)-dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8B]:	166
V.5.2.3	Entschützung der Hydroxylgruppen	167
V.5.2.3.1	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthohydrochinon]-chrom(0) [6]:	167
V.5.2.4	Oxidation	168
V.5.2.4.1	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) [9]:	168
V.5.3	Cycloadditionsreaktionen mit Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinon [9]	170
V.5.3.1	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [10]:	170
V.5.3.2	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6,7-dimethyl-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [11]:	171
V.5.3.3	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-ethano-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [12]:	172
V.5.3.4	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8-ethano-5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [13]:	173
V.5.3.5	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [14]:	174
V.5.3.6	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6,7-dimethoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [15]:	176
V.5.3.7	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6-chlor-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [16]:	177
V.5.4	Derivatisierung von [10]	178
V.5.4.1	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,-dihydro-5,8-methano-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [17]:	178
V.5.5	Phosphan- und Phosphit-Dicarbonyl-Chrom-Komplexe	180
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der (Aren)Cr(CO) ₂ PR ₃ -Komplexe		180
V.5.5.1	Triphenylphosphan-Komplexe [18a] und [18b]	180
V.5.5.1.1	Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [18b]:	181

V.5.5.1.2	Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [18a]:	182
V.5.5.2	Trimethylphosphit-Komplexe [19a] und [19b]	183
V.5.5.2.1	Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [19b]:	183
V.5.5.2.2	Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [19a]:	184
V.5.5.3	Triphenylphosphit-Komplexe [20a] und [20b]	185
V.5.5.3.1	Dicarbonyl-triphenylphosphit-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [20b]:	186
V.5.5.3.2	Dicarbonyl-triphenylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [20a]:	187
V.5.5.4	Tributylphosphan-Komplex [21].....	188
V.5.5.4.1	Dicarbonyl-tributylphosphan-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [21]:.....	188
V.5.5.5	Butoxydiphenylphosphan-Komplexe [22a] und [22b] und Pyridin-Komplex [23].....	189
V.5.5.5.1	Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 - 1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [22b]:	190
V.5.5.5.2	Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 - 4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [22a]:	191
V.5.5.5.3	Dicarbonyl-pyridin-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4- bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [23]:	193
V.5.5.6	Butadien-Phosphinit-Komplex [39]	194
V.5.5.6.1	Dicarbonyl-(5-Methylenhept-6-en-1-oxy- diphenylphosphan)-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [39]:.....	194
V.5.5.7	Cp-substituierte Phosphinit-Komplexe [38a] und [38b].....	196
V.5.5.7.1	Dicarbonyl-(4-(cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butoxy- diphenylphosphan)-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4- bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [38a]:	196
V.5.5.7.2	Dicarbonyl-(4-(cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butoxy- diphenylphosphan)-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4- bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]- chrom(0) [38b]:	198
V.5.6	Synthese der Phosphinit-Liganden	200
V.5.6.1	Vorstufen zum Butadien-Ligand [34]	200
V.5.6.1.1	(5-Methylenhept-6-enyloxy)trimethylsilan [32].....	200
V.5.6.1.2	5-Methylenhept-6-en-1-ol [33].....	201
V.5.6.2	Vorstufen zum Cp-Liganden [37]	202
V.5.6.2.1	(4-(Cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butoxy)trimethylsilan [35].....	202
V.5.6.3	4-(Cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butanol [36].....	203
V.5.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphinite	204
V.5.7.1	Butoxy-diphenylphosphan	204
V.5.7.2	5-Methylenhept-6-en-1-oxy-diphenylphosphan [34]	205
V.5.7.3	4-(Cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butan1-oxy- diphenylphosphan [37]	206

V.5.8	Dicarbonylchrom-Phosphan-komplexierte Chinone	207
V.5.8.1	Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4- naphthochinon]-chrom(0) [24]:.....	208
V.5.8.2	Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4- naphthochinon]-chrom(0) [25]:	209
V.5.8.3	Dicarbonyl-triphenylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4- naphthochinon]-chrom(0) [26]:	210
V.5.8.4	Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 - 4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) [27]:	212
V.5.8.5	Dicarbonyl-(5-Methylenehept-6-en-1-oxy- diphenylphosphan)-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4- naphthochinon-chrom(0) [40]:.....	213
V.5.9	[4+2]-Cycloadditionen der Phosphan-substituierten Chinon-Komplexe.....	215
V.5.9.1	Dicarbonyl-triphenylphosphan-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)- (5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8- methanoanthracen-9,10- dion)chrom(0) [28]:	215
V.5.9.2	Dicarbonyl-trimethylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)- (5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8- methanoanthracen-9,10- dion)chrom(0) [29]:	216
V.5.9.3	Dicarbonyl-triphenylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)- (5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8- methanoanthracen-9,10- dion)chrom(0) [30]:	218
V.5.9.4	Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-(η^6 - 1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8- methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [31]:	219
V.5.9.5	Produkt [41].....	221
VI	ANHANG	223
VI.1	LISTE DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN	223
VI.2	AUSGEWÄHLTE SPEKTREN	225
VI.2.1	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [1]:.....	225
VI.2.2	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [2]:.....	226
VI.2.3	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [3]:.....	227
VI.2.4	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [8]:.....	228
VI.2.5	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [8A]:	229
VI.2.6	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [8B]:	230
VI.2.7	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [9]:.....	231
VI.2.8	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [10]:.....	232
VI.2.9	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [11]:.....	233
VI.2.10	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [12]:.....	234
VI.2.11	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [13]:.....	235
VI.2.12	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [14]:.....	236
VI.2.13	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [15]:.....	237
VI.2.14	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [16]:.....	238
VI.2.15	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [17]:.....	239
VI.2.16	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [18a]:	240
VI.2.17	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [18b]:	241
VI.2.18	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [19a]:	242
VI.2.19	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [19b]:	243

VI.2.20	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [20a]:	244
VI.2.21	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [20b]:	245
VI.2.22	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [22a]:	246
VI.2.23	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [22b]:	247
VI.2.24	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [23]:	248
VI.2.25	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [24]:	249
VI.2.26	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [25]:	250
VI.2.27	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [25]:	251
VI.2.28	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [26]:	252
VI.2.29	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [27]:	253
VI.2.30	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [28]:	254
VI.2.31	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [29]:	255
VI.2.32	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [30]:	256
VI.2.33	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [31]:	257
VI.2.34	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [38a]:	258
VI.2.35	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [38b]:	259
VI.2.36	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [39]:	260
VI.2.37	^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [40]:	261
VI.2.38	^1H -NMR-Spektrum von [41]:	262
VI.3	RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	263
VI.3.1	Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,2-bis[(dimethylethyl)-dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8B]:	263
VI.3.2	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [10]:	270
VI.3.3	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6,7-dimethyl-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [11]:	275
VI.3.4	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-ethano-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [12]:	282
VI.3.5	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8-ethano-5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [13]:	289
VI.3.6	Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [14]:	296
VI.3.7	Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [18b]:	303
VI.3.8	Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [19a]:	312
VI.3.9	Dicarbonyl-triphenylphosphan-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [28]:	320
VI.3.10	Dicarbonyl-trimethylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [29]:	329

VI.3.11	Dicarbonyl-triphenylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [30]:.....	342
VI.3.12	Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [31]:.....	351

I Einleitung

Der Begriff „metallorganisch“ wurde erstmals von Edward Frankland im Zusammenhang mit der Entdeckung von Diethylzink (1849) eingeführt und war als Überschneidung der beiden bis dato klar voneinander abgegrenzten Gebiete der Organischen und der Anorganischen Chemie zu verstehen. Heutzutage ist die Metallorganische Chemie jedoch als eigenständiges Fachgebiet aufzufassen, das nahezu alle Metalle des Periodensystems einbezieht.

Ein wichtiger Aspekt der Metallorganischen Chemie war seit jeher die Entdeckung und Entwicklung neuer Reagenzien und Reaktionen. So wurde V. Grignard *„für das von ihm aufgefundene sogenannte Grignard'sche Reagenz, das in den letzten Jahren in hohem Grad den Fortschritt der organischen Chemie gefördert hat“* 1912 als erster mit einem Nobelpreis für eine Arbeit auf dem Gebiet der Metallorganischen Chemie geehrt. Seither haben die Entwicklungen in der Metallorganischen Chemie auf nahezu alle Teilbereiche der Chemie Einfluss genommen. Eine dieser wegweisenden Entdeckungen war die Entwicklung und Anwendung metallorganischer Katalysatoren in der Polymerchemie, für die K. Ziegler und G. Natta 1963 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. Für ihre *„bahnbrechenden Arbeiten über die Chemie der metallorganischen so genannten Sandwich-Verbindungen“* wurden 1973 E. O. Fischer und G. Wilkinson mit dem Nobelpreis bedacht.

Die Nobelpreis-Ehrungen von 2001 für W. S. Knowles, R. Noyori und K. B. Sharpless für ihre Arbeiten an chiral katalysierten Oxidation-/Reduktionsreaktionen sowie von 2005 für Y. Chauvin, R. H. Grubbs und R. R. Schrock für die Entwicklung der Metathese-Methode in der Organischen Chemie belegen eindrucksvoll die anhaltende Weiterentwicklung metallorganischer Reagenzien hin zu leistungsfähigen effizienten Werkzeugen für die moderne Präparativen Chemie. Diese hier vorliegende Arbeit will einen Beitrag zur Metallorganischen Chemie in der Darstellung und Untersuchung metallorganisch modifizierter Chinone sowie deren Anwendung in organischen Reaktionen leisten.

II Allgemeiner Teil

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

Die [3+2+1]-Benzanellierung¹ ist nur eine von zahlreichen Reaktionen, zu denen α,β -ungesättigte *Fischer*-Carben-Komplexe² in der Lage sind, dabei zeichnet sie sich durch einen hohen synthetischen Nutzen zum Aufbau hydrochinoider Systeme sowie von Tricarbonylchrom-Komplexen aus. Die milden Reaktionsbedingungen und die Toleranz gegenüber vielen verschiedenen funktionellen Gruppen einerseits ebenso wie der kontrollierte Aufbau eines hochfunktionalisierten, hydrochinoiden Ringes in nur einem Reaktionsschritt andererseits machen diese erstmals 1975 an Chromcarben-Komplexen beschriebene Reaktion³ zu einem wertvollen Werkzeug in der chemischen Synthese.

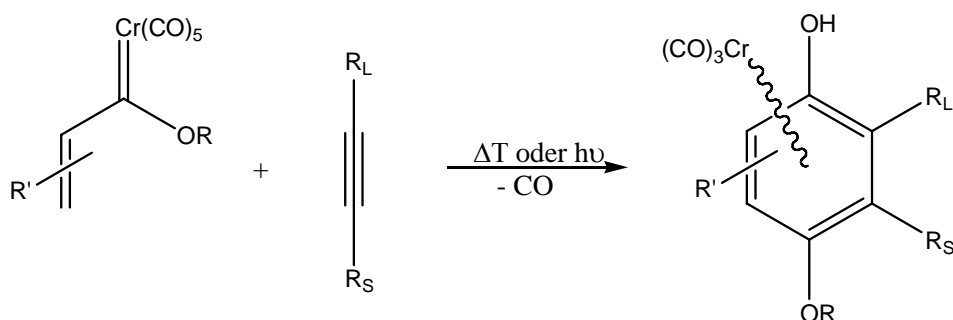


Abbildung 1: α,β -Ungesättigte *Fischer*-Carben-Komplexe als Bausteine für die [3+2+1]-Benzanellierung.

¹ Übersichten und Monographien: 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 (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 250; c) A. Minatti, K. H. Dötz in *Topics in Organometallic Chemistry*, K. H. Dötz (Ed.), Springer, Heidelberg, **2004**, 123.

² Übersichten zur Chemie von Fischer-Carbenkomplexen: a) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 4124; b) K. H. Dötz, H. C. Jahr in *Carbene Chemistry*, G. Bertrand (Ed.), FontisMedia, Lausanne, Marcel Dekker, New York, **2002**, 231; c) A. Minatti, K. H. Dötz in *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller, C. Bolm (Eds.), Wiley VCH, Weinheim, **2004**, 123; d) Y.-T. Wu, A. de Meijere, *Topics in Organometallic Chemistry*, K. H. Dötz (Ed.), Springer, Heidelberg, **2004**, 21; e) J. Barluenga, F. Rodriguez, F. J. Fañanás, J. Flórez, *Topics in Organometallic Chemistry*, K. H. Dötz (Ed.), Springer, Heidelberg, **2004**, 59; J. Baluenga, S. Martínez, A. L. Suárez-Sobrinó, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5696.

³ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672.

Durch die gleichzeitige Koordination des α,β -ungesättigten Carben-Liganden (C3-Baustein), des Alkins (C2-Baustein) und eines Kohlenmonoxid-Liganden (C1-Baustein) wirkt das Chromfragment als effizientes Templat und bleibt auch nach der Reaktion an den gebildeten Ring koordiniert (Abbildung 2).

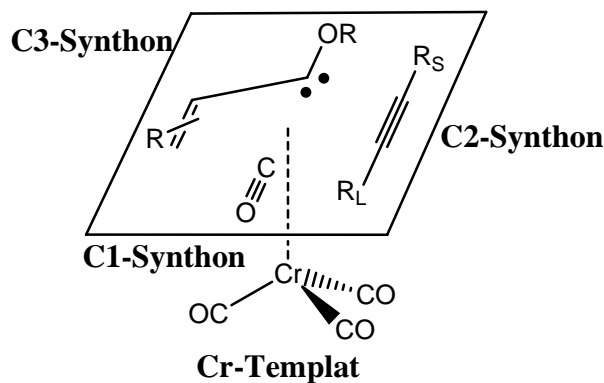


Abbildung 2: Die Rolle des $Cr(CO)_3$ -Fragments als Templat in der [3+2+1]-Benzanellierung.

Die [3+2+1]-Benzanellierung gelingt auch mit anderen Metallen in der Rolle des Templatzenrums. Es sind vereinzelt Reaktionen mit Eisen-⁴, Mangan-⁵ oder Rutheniumcarben-Komplexen⁶ beschrieben worden, trotzdem bleibt die [3+2+1]-Benzanellierung den Carben-Komplexen des Chroms als allgemein anwendbare, präparative Methode vorbehalten.

II.1.1 Mechanismus

Der Mechanismus der Benzanellierung, der aus einem schrittweisen Aufbau des aromatischen Ringes besteht, konnte anhand isolierter Intermediate aufgeklärt werden. Weiterhin stützen auch theoretische Berechnungen die postulierten Reaktionsschritte.⁷ Der geschwindigkeitsbestimmende erste Schritt ist demnach die thermisch oder photochemisch induzierte Dissoziation eines *cis*-ständigem CO-Liganden aus dem Pentacarbonylchrom-Komplex **A** (Abbildung 3).⁸ Die

⁴ A. Rehman, W. F. K. Schnatter, N. Manolache, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9848.

⁵ 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.

⁶ K. E. Stockmann, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8733.

⁷ a) M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10551; b) P. Hofmann, P. Hämmerle, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 940.

⁸ a) K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 1555; b) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 1355.

vakante Koordinationsstelle im Tetracarbonylchrom-Komplex **B** wird von dem Alkin unter Bildung eines η^2 -Alkin-Carben-Komplexes **C** eingenommen.⁹ Das Alkin inseriert dann in die Metall-Carben-Bindung und es entsteht der η^3 -Allyliden-Carben-Komplex **D**.¹⁰ Durch nachfolgende Insertion eines CO-Ligand in die Chrom-Carben-Bindung bildet sich der η^4 -Vinyl-Keten-Komplex **E**.¹¹ Durch elektrozyclischen Ringschluss bildet sich das η^4 -Cyclohexadienon **F**,¹² das durch Tautomerisierung in das η^6 -koordinierte *para*-Alkoxyphenol **G** übergeht.

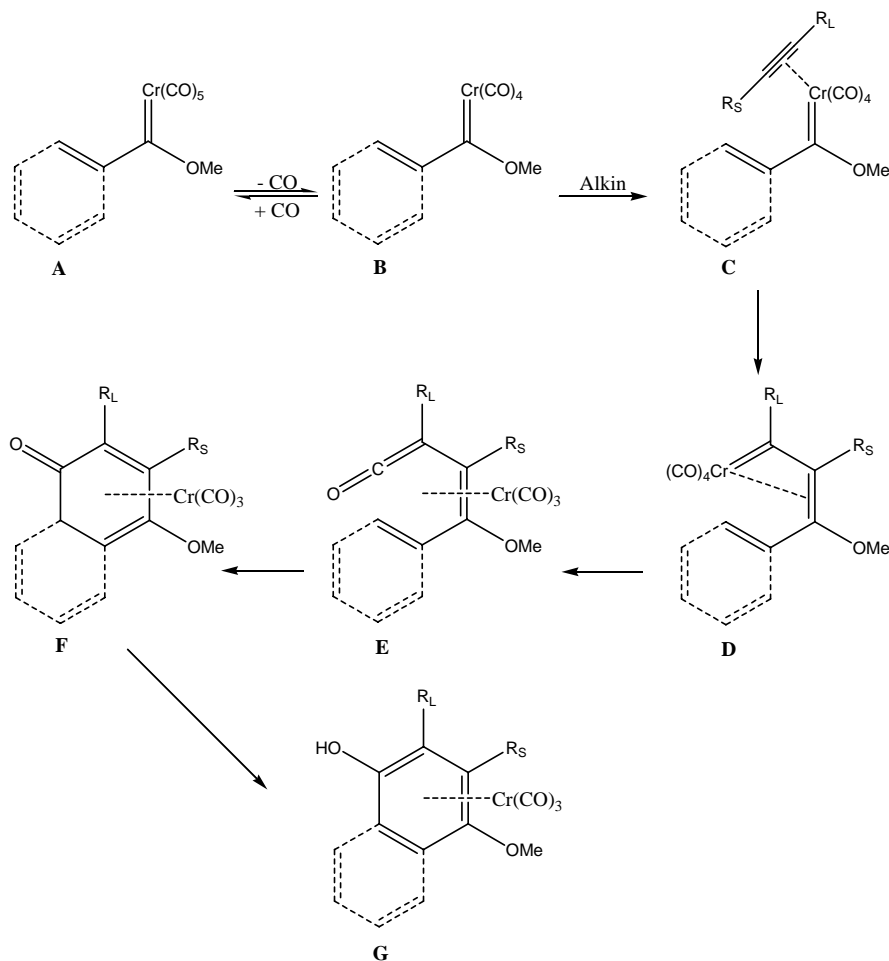


Abbildung 3: Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung.

⁹ K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.*, **1992**, *104*, 1257.

¹⁰ J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, E. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11191.

¹¹ a) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8615; b) E. Chelain, A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *419*, C5; c) Keten als Endprodukt: K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 1449.

¹² Zwischenstufe **F** konnte für Mo als Zentralatom nachgewiesen werden: 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.

II.1.2 Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten

Die [3+2+1]-Benzanellierung von α,β -ungesättigten Pentacarbonylchromcarben-Komplexen verläuft in der Regel glatt, nur in einigen Fällen beobachtet man Inden- oder Furanderivate als Nebenprodukte. Die [3+2]-Cyclopentanellierung zu den fünfgliedrigen Produkten geht dabei aus der Vinyl-Carben-Zwischenstufe **D** (Abbildung 3) hervor. Der Einbau des Carbonyl-Liganden kann durch verschiedene Faktoren unterdrückt werden. So ist die [3+2]-Cyclopentanellierung in stark polaren oder stark koordinierenden Lösungsmitteln favorisiert.¹³ Auch bei Aminocarben-Komplexen¹⁴ des Chroms und den Alkoxy-carben-Komplexen der höheren Homologen Molybdän^{15,12} und Wolfram^{12,15a,16} wird eine geringere Tendenz zur Carbonylinsertion beobachtet.

Neben der hohen Chemoselektivität kommt auch der Regioselektivität bei der Verwendung unsymmetrischer Alkine eine große Bedeutung zu. Im Allgemeinen sind sterische Einflüsse für einen Einbau des kleineren Restes in *ortho*-Position zum Alkoxy-Substituenten verantwortlich (Abbildung 3).¹⁷ Während man bei terminalen Alkinen eine fast vollständige Kontrolle der Regioselektivität beobachtet, ist diese bei sterisch ähnlich anspruchsvollen Resten weniger ausgeprägt.¹⁸ Eine inverse Regioselektivität lässt sich durch die Verwendung von Stannyl-,¹⁹ Silyl-²⁰ oder Bor-Alkinen²¹ oder auch durch eine intramolekulare Reaktionsführung²² herbeiführen.

Die in der [3+2+1]-Benzanellierung gebildeten η^6 -koordinierten Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe besitzen in der Regel ein unsymmetrisches Substitutionsmuster am aromatischen Grundgerüst und sind daher planar-chiral. Ohne eine chirale

¹³ K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Heydahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 334, 9.

¹⁴ a) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 5915; b) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett*, **1991**, 381.

¹⁵ a) T. A. Brandvold, W. D. Wulff, A. D. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1645; b) K. H. Dötz, H. Larbig, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 405, C38; c) D. F. Harvey, E. M. Grenzer, P. K. Ganzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6719.

¹⁶ N. H. T. Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 344, 303.

¹⁷ K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhoff, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 2033.

¹⁸ a) W. D. Wulff, P.-C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7677; b) K. H. Dötz, J. Mühlheimer, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 247, 187; c) A. Yamashita, A. Toy, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 3471.

¹⁹ S. Chamberlain, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3113.

²⁰ J. C. Anderson, R. M. Denton, H. G. Hickin, C. Wilson, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 2327.

²¹ M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 3525.

²² M. F. Gross, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10921.

Induktion werden racemische Gemische beider Enantiomere gebildet. Diastereomenüberschüsse lassen sich in einer asymmetrischen Benzanellierung sowohl mit chiral modifizierten Alkinen²³ als auch durch Einführung von Chiralitätszentren in der Kohlenstoff-²⁴ bzw. Alkoxy-Funktion²⁵ des Carben-Komplexes herbeiführen.

II.1.3 Synthesepotential

Die Toleranz einer Vielzahl an funktionellen Gruppen sowie der chemo- und regioselektive Einbau der Alkin-Komponente unter milden Bedingungen machen die [3+2]-Benzanellierung zu einer wertvollen Reaktion in der Naturstoffsynthese. So wurde die Benzanellierung als Schlüsselschritt in der Synthese von Vitaminen,²⁶ Steroiden²⁷ und Antibiotika²⁸ benutzt. Ein neueres Beispiel zeigt die elegante Synthese des Sesquiterpen-Antibiotikums (-) Curcochinon (Abbildung 4).²⁹

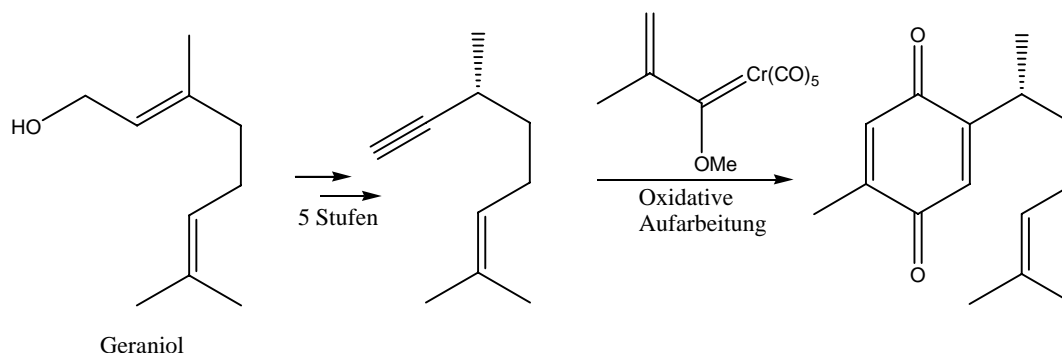


Abbildung 4: Benzanellierung in der Synthese von (-) Curcochinon.

²³ R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449.

²⁴ a) R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challener, *Synthesis*, **1996**, 773; b) R. L. Beddoes, J. D. King, P. Quayle, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3027.

²⁵ C. Stinner, K. H. Dötz, *Tetrahedron Asymmetry*, **1997**, *8*, 1751.

²⁶ a) K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, *28*, 1384; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *209*, C4.

²⁷ a) J. Bao, W. D. Wulff, V. Dragisich, S. Wenglowsky, R. G. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7616; b) J. J. Caldwell, R. Collman, W. J. Kerr, E. J. Magennis, *Synlett*, **2001**, *9*, 1428.

²⁸ a) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, 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; c) D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiaya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11839.

²⁹ A. Minatti, K. H. Dötz, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 3745.

Es gibt viele weitere Anwendungsbeispiele wie die Synthese von Heterohelicenen,³⁰ Cyclophanen³¹ oder Biphenylen.³² Darüber hinaus ist die Benzanellierung ein Verfahren, das sowohl einen aromatischen Ring als auch ein Tricarbonylchrom-Fragment erzeugt. Unter den milden Reaktionsbedingungen bleibt auch in mehrkernigen aromatischen Systemen die Cr(CO)₃-Einheit an den neu gebildeten Ring komplexiert und erlaubt damit Untersuchungen über haptotrope Komplexumlagerungen (Kapitel II.4).

II.2 Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe

Die Synthese von Tricarbonylchrom-Komplexen gelang *E.O. Fischer* und *K. Öfele* erstmals anhand der Umsetzung von Dibenzolchrom mit Hexacarbonylchrom in Benzol zum η^6 -Benzoltricarbonylchrom.³³ Die vereinfachte Darstellung solcher *Halbsandwich*-Komplexe erfolgt üblicherweise durch photochemische³⁴ oder thermische³⁵ Decarbonylierung von Hexacarbonylchrom und Ligandenaustausch in Gegenwart geeigneter Aromaten. Alternativ erfolgt die Komplexbildung durch Verwendung von Cr(CO)₃-Transferreagenzien. Hier sind bereits drei der Carbonyl-Liganden durch andere Liganden (Acetonitril,³⁶ Ammoniak,³⁷ Pyridin³⁸) ersetzt, wodurch die Darstellung der Komplexe unter wesentlich mildereren Bedingungen auch aus empfindlichen Substraten³⁹ gelingt. Darüber hinaus ist auch der

³⁰ a) A. V. Vorogushin, W. D. Wulff, H.-J. Hansen, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2641; b) J. F. Schneider, M. Nieger, K. Nättinen, B. Lewall, E. Niecke, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 1541.

³¹ a) K. H. Dötz, A. Gerhardt, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 578, 223; b) K. H. Dötz, S. Mittenzwey, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 39.

³² L. Fogel, R. P. Hsung, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5580.

³³ E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 2532.

³⁴ a) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr., Sect. B.*, **1978**, 34, 2840; b) K. Deckelmann, H. Werner, *Helv. Chim. Acta.*, **1979**, 53, 139.

³⁵ a) E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch.*, **1958**, 13b, 458; b) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 2763; c) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 154; d) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 136.

³⁶ a) D. B. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 433; b) R. B. King, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 8, 139.

³⁷ G. A. Mose, M. D. Rausch, *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, **1974**, 4, 38.

³⁸ a) K. Öfele, *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 1732; b) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 1787; c) G. Carganico, P. Del Buttero, S. Maiorana, G. Riccardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 989.

³⁹ N. Nakata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 119.

Austausch der aromatischen Liganden möglich.⁴⁰ In diesem Zusammenhang hat sich η^6 -Naphthalentricarbonylchrom („Kündigs Reagenz“) bewährt.⁴¹

Neben Komplexierungen bereits bestehender aromatischer Systeme bietet sich auch der templatvermittelte Aufbau eines aromatischen Ringes unter Erhalt der Tricarbonylchrom-Einheit an (Kapitel II.1). Neben dem großen Synthesepotential, hochfunktionalisierte Aromaten aufzubauen, bietet die [3+2+1]-Benzanellierung auch die einzige Möglichkeit, in mehrkernigen Aromaten das thermodynamisch weniger stabile Koordinationsisomer gezielt zu erhalten. Dies ist besonders in der Untersuchung der haptotropen Komplexumlagerung von entscheidender Bedeutung (Kapitel II.4) und führte zur Entwicklung eines molekularen Schalters.⁴²

II.2.1 Synthesepotential von Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen

Durch die Chromkomplexierung erfährt der aromatische Ring einige grundlegende Veränderungen in seiner Reaktivität (Abbildung 5).⁴³ Während der freie Aromat fast ausschließlich von Elektrophilen angegriffen wird, ist bei komplexierten Aromaten der Angriff von Nucleophilen (S_NAr) erleichtert.⁴⁴ Die Komplexierung führt also zu einer Umpolung der Reaktivität des Aromaten. Der starke Elektronenzug des $Cr(CO)_3$ -Fragments äußert sich weiterhin in einer erhöhten Acidität der Wasserstoffatome des komplexierten Rings⁴⁵ und benzylicher H-Atome.⁴⁶ Komplexierte Phenole⁴⁷ und Benzoesäuren sind daher stärkere Säuren⁴⁸

⁴⁰ C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. (M)*, **1979**, 1752.

⁴¹ E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichler, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 286, 183.

⁴² a) H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Comm.*, **2003**, 2866; b) H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5333; c) K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem. Rec.*, **2004**, 4, 61.

⁴³ 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**, vol. 12, 979, 1017; b) M. Uemura in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds* (Ed.: P. Zanello), Elsevier, Amsterdam, **1994**, vol. 5, 507; c) H. G. Schmalz, F. Dehmel, *Transition Metals for Organic Synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, vol. 1, 601; d) 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**, vol. 7.

⁴⁴ F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1269.

⁴⁵ A. Berger, J.-P. Djukic, C. Michon, *Coordination Chem. Rev.*, **2002**, 225, 215.

⁴⁶ a) S. G. Davies, T. D. McCarthy, *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, **1995**, vol. 12, 1039; b) H. G. Schmalz, J. Hollander, M. Arnold G. Dürner, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 6259.

⁴⁷ A. Wu, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1972**, 449.

als ihre unkomplexierten Analoga.⁴⁹ Darüber hinaus ist das Chromatom in der Lage, auch positive Ladungen in der Seitenkette zu stabilisieren. So sind beispielsweise nucleophile Substitutionen α -ständiger Abgangsgruppen über S_N1 -Reaktionen erleichtert.⁵⁰

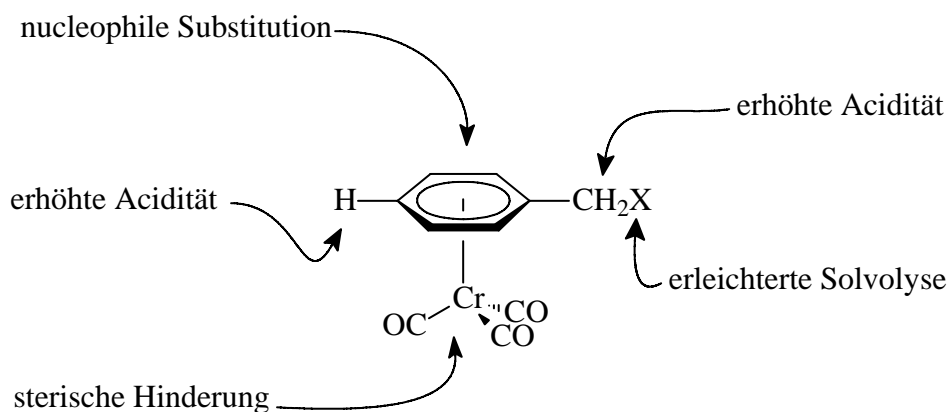


Abbildung 5: Reaktionsverhalten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierter Aromaten.

Ungeachtet der Aktivierung des komplexierten Aromaten ist durch die sterisch anspruchsvolle Tricarbonylchromgruppe eine Seite des Aromaten für jedweden Angriff abgeschirmt, wodurch stereokontrollierte Reaktionen möglich werden.⁵¹ Als Beispiel sei hier die Palladium-katalysierte asymmetrische Suzuki-Reaktion aufgeführt, die auch in der Synthese von axial-chiralen Naturstoffen, wie beispielsweise dem anti-Malaria-aktiven Korupensamin A,⁵² eingesetzt wurde (Abbildung 6).⁵³ Interessanterweise kann das entstandene Chrom-komplexierte Biaryl thermisch vollständig in das Atropisomer überführt werden, wodurch der Zugang zur enantiomeren Verbindung möglich wird.⁵⁴

⁴⁸ 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.

⁴⁹ a) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 2763; b) B. Nicholls, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551.

⁵⁰ a) J. D. Holmes, D. A. K. Jones, A. Pettit, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 4, 324; b) S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *Tetrahedron Asymmetry*, **1990**, 1, 33.

⁵¹ a) A. Solladié-Cavallo in *Advances in Metal Organic Chemistry* (Ed.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, vol. 2, 99; b) F. Rose-Munch, E. Rose, *Modern Arene Chemistry* (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 368; c) S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Comm.* **2002**, 21, 2465.

⁵² Y. F. Hallock, K. P. Manfredi, J. W. Blunt, J. H. Cardellina, M. Schäfer, K. P. Gulden, G. Brightmann, J. Clardy, G. François, M. R. Boyd, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6349.

⁵³ K. Kamikawa, T. Watanabe, M. Uemura, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **2001**, 59 (11), 1078.

⁵⁴ Zur Untersuchung der Rotationsbarriere: K. Kamikawa, T. Sakamoto, Y. Tanaka, M. Uemura, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9356.

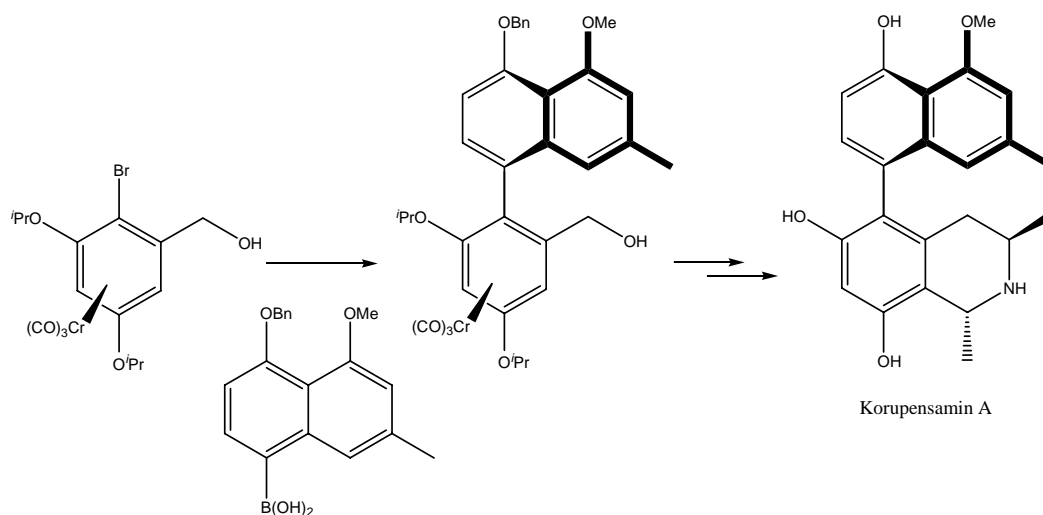


Abbildung 6: Asymmetrische Arylkupplung zur Darstellung eines Naturstoffs.

Die planare Chiralität als grundlegende Eigenschaft unsymmetrisch substituierter Tricarbonylchrom-Komplexe macht diese Substanzklasse auch als potentielle Liganden in der asymmetrischen Katalyse interessant.⁵⁵ In der Synthese dieser Liganden wird dabei bereits der stereodifferenzierende Effekt der Cr(CO)₃-Gruppe ausgenutzt, indem durch chirale Basen der aromatische Ring,⁵⁶ die Seitenkette⁵⁷ oder beide Stellen⁵⁸ des prochiralen Komplexes modifiziert werden.

⁵⁵ S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Comm.*, **2002**, 2465.

⁵⁶ a) R. A. Ewin, A. M. MacLeod, D. A. Price, N. S. Simpkins, A. P. Watt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1997**, 401; b) C. Bolm, K. Muñoz, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 51.

⁵⁷ M. P. Castaldi, S. E. Gibson, M. Rudd, A. J. P. White, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, 3498.

⁵⁸ S. E. Gibson, H. Ibrahim, C. Pasquier, V. M. Swamy, *Tetrahedron Asymmetry*, **2003**, 14, 1455.

II.3 Phosphan- und Phosphit-Aren-Chrom-Komplexe

Die photochemische Decarbonylierung von Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen in Gegenwart geeigneter Liganden zur Synthese ligandenmodifizierter η^6 -Arenchrom-Komplexe verläuft im Allgemeinen glatt unter Bildung einfach substituierter $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Aren-Komplexe.⁵⁹ Nur bei bidentaten,⁶⁰ intramolekular gebundenen⁶¹ oder auch weniger basischen Liganden^{60b,62} ist bei längerer Belichtungsdauer oder großer Ligandenüberschüsse auch der entsprechende zweifache CO-Austausch zu beobachten. Eine andere Methode nutzt die Möglichkeit, die Dicarbonyl-Spezies während der Belichtung mit einem zur Koordination befähigten Lösungsmittel (THF⁶³) oder einem Additiv (Cycloocten⁶⁴) zu stabilisieren und diesen Dummy-Liganden erst im Anschluss gegen den gewünschten Liganden auszutauschen. Auch wurde gezeigt, dass ein Ligandenaustausch elektrochemisch in Gegenwart eines Phosphit-Liganden herbeigeführt werden kann. Im beschriebenen Beispiel konnte nach einem Oxidations-Reduktions-Zyklus sowohl der Dicarbonylchromphosphit- als auch der entsprechende Diphosphit-Komplex nachgewiesen werden.⁶⁵

Neben einer Reihe stickstoff- und schwefelhaltiger Liganden nehmen phosphorhaltigen Liganden in Aren-Komplexen der Art $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ eine besondere Stellung ein, da die resultierenden Komplexe die stabilsten und am besten untersuchten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind.^{59,63} Die Stabilität der Komplexe wird anhand einer erhöhten Rückbindung vom Metall zum Aromaten⁶⁶

⁵⁹ W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 2859.

⁶⁰ a) V. I. Losilkina, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *Koord. Khim.*, **1979**, 5 (12), 1816; E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunningham Jr., D. Pons, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 421.

⁶¹ a) A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivykh, G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 164, 167; b) A. N. Nesmeyanov, Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, V. V. Krivykh, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 166, 211; c) A. N. Nesmeyanov, Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, V. V. Krivykh, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 164, 51.

⁶² G. Jaouen, R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, C36.

⁶³ a) W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 3609; b) M. Cais, M. Kaftory, D. H. Kohn, D. Tatarsky, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 184, 103.

⁶⁴ G. Jaouen, G. Simmoneaux, *Inorg. Synth.*, **1979**, 19, 197.

⁶⁵ M. G. Peterleitner, M. V. Tolstaya, V. V. Krivykh, L. I. Denisovitch, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 254, 313.

⁶⁶ a) M. F. Semmelhack, W. Seufert, L. Keller, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 226, 183; b) H. W. Choi, M. S. Sollberger, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 243, C39.

sowie durch sterische Effekte⁶⁷ erklärt. Generell sind diese Komplexe aber gegenüber einer Oxidation am Chromatom empfindlicher als die entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplexe, was anhand von Redoxuntersuchungen gezeigt werden konnte.⁶⁸

II.3.1 Anwendungen

Der große sterische Anspruch der Phosphan-Liganden drückt sich unter anderem in einer verminderten katalytischen Aktivität in der Hydrierung von Dienen im Vergleich mit den analogen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen aus.⁶⁹ Trotz der relativen Größe der Liganden ist eine eingeschränkte Rotation des Metall-Fragments um die Arenachse nur bei tiefen Temperaturen und der Gegenwart raumerfüllender Substituenten an der Arenplattform zu beobachten. So konnte in Tieftemperatur-NMR-Messungen am entsprechend komplexierten 1,4-Di^tbutylbenzol die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation des $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Fragments mit einem Triphenylphosphan-Liganden auf ca. 30 KJ/mol bestimmt werden.⁷⁰

Phosphan-Liganden bieten im Gegensatz zu Carbonyl-Liganden die Möglichkeit, weitere Funktionalitäten in den Komplex einzubringen. So wurden Polymergebundene Phosphan-Liganden zur Fixierung von Aren-haltigen Substraten in der Kombinatorischen Chemie als „traceless-Linker“ für Chrom-Aren-Komplexe eingesetzt.⁷¹

Zusätzlich zur Immobilisierung des Substrats durch Fixierung des Komplexes lässt sich die Umpolung des Aromaten durch das Chrom-Fragment in $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen ausnutzen (Abbildung 7). Aufgrund der erhöhten Rückbindung vom Metall zum Aromaten ist die $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktion in Phosphan-haltigen Chrom-Aren-Komplexen im Vergleich zu den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten analogen Verbindungen stark verlangsamt. Nur besonders elektronenarme Liganden sind für diese Reaktion

⁶⁷ I. S. Butler, A. A. Ismail, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3910.

⁶⁸ a) M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, J. A. Connor, E. M. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1768; b) N. G. Connelly, Z. Demidowicz, R. L. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2335.

⁶⁹ R. Dabard, G. Jaouen, G. Simonneaux, M. Cais, A. Lapid, D. Tatrasky, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 184, 89.

⁷⁰ J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *Organometallics*, **1993**, 12, 1694.

⁷¹ a) J. H. Rigby, M. A. Konratenko, *Org. Lett.*, **2001**, 3 (23), 3683; b) A. C. Comely, S. E. Gibson, N. J. Hales, N. A. Peplow, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, **2001**, 2526.

geeignet, wie am Beispiel eines potentiellen Linker-Liganden durch Liganden-Screening gezeigt werden konnte.⁷²

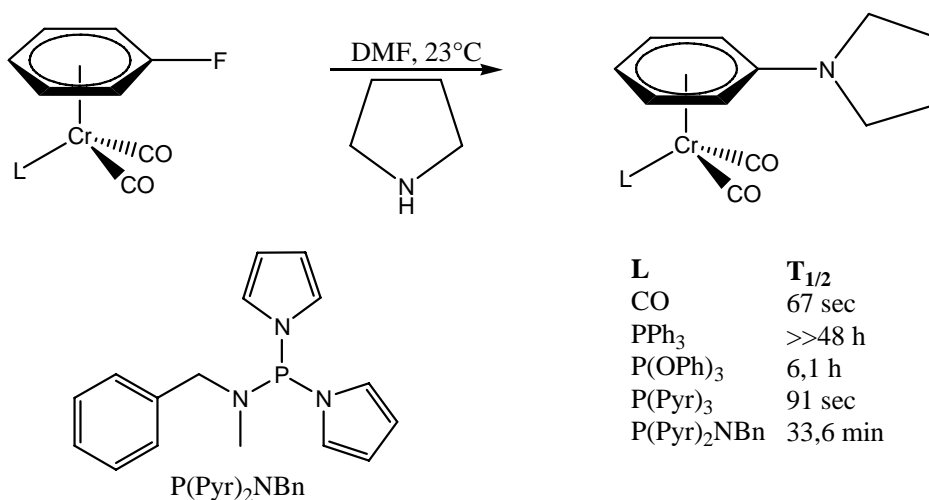


Abbildung 7: Liganden-Tuning am Beispiel einer nucleophilen Substitution am Aromaten (S_NAr) zur Entwicklung einer Fest-Phasen-Synthese.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz stellt der beschleunigte intermolekulare Aren-Liganden-Austausch durch Verwendung Donor-substituierter Liganden dar.⁷³ Auch hier bieten Phosphan-Liganden vielfältige Möglichkeiten des „Fine-Tunings“ über die Steuerung der Basizität des Liganden sowie die Anbindung unterschiedlicher Donor-Substituenten. Der postulierte Mechanismus (Abbildung 8) verläuft über eine vorübergehende Koordination des Donors am Zentralmetall, was eine η^4 -Koordination des Aren-Liganden zu Folge hat. Dieses elektronisch abgesättigte Intermediat geht dann in einen 16-Elektronen η^2 -Aren-Komplex über, der sich durch die η^2 -Anlagerung des zum Austausch bestimmten Arens stabilisiert. Die Dissoziation des ursprünglichen Aren-Liganden liefert den η^6 -koordinierten Komplex an dem das Metall-Fragment an das ausgetauschte Aren koordiniert ist.⁷⁴ Durch diesen beschleunigten Austausch eines Aren-Liganden in Chrom-Aren-Komplexen ist erstmals ein Zugang zur Entwicklung katalytischer Verfahren zur S_NAr-Reaktionen eröffnet.

⁷² M. F. Semmelhack, G. Hilt, J. H. Colley, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7683.

⁷³ a) E. P. Kündig, M. Kondratenko, M. Romanens, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 3146; b) E. P. Kündig, F. Robvieux, M. Kondratenko, *Synthesis*, **2002**, 2053.

⁷⁴ M. F. Semmelhack, A. Chlenov, D. M. Ho, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7759.

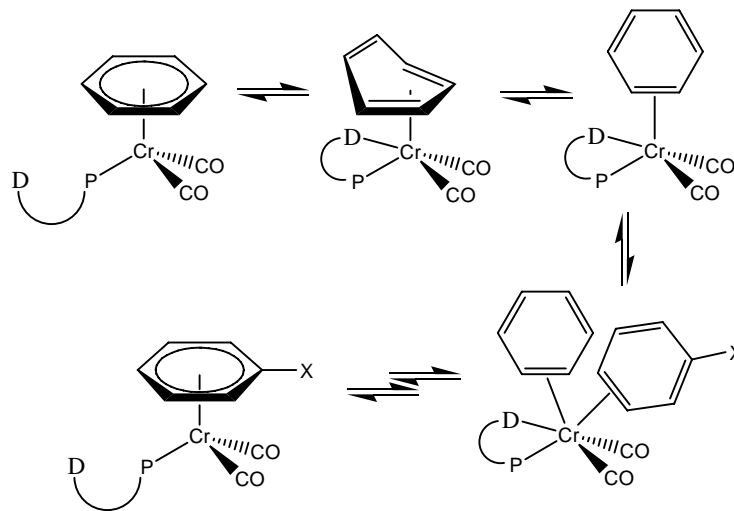


Abbildung 8: Postulierter Mechanismus des intermolekularen Aren-Austauschs durch Verwendung Donor-substituierter Phosphan-Liganden.

II.4 Haptotrope Komplexumlagerungen⁷⁵

Unter einer haptotropen Umlagerung versteht man die Änderung der Koordinationstelle eines Metall-Fragmentes an einem Liganden mit mehreren Bindungsmöglichkeiten unter Erhalt der Elektronenanzahl.⁷⁶ Diese Definition schließt damit sowohl sigmatrope Umlagerungen, die beispielsweise von Grignardverbindungen bekannt sind,⁷⁷ als auch σ,π - und π,π -Umlagerungen ein.^{75,76a} Von großem Interesse sind π,π -Metallwanderungen, die sowohl in acyclischen⁷⁸ und cyclisch konjugierten⁷⁹ Verbindungen sowie besonders in mehrkernigen Aromaten studiert worden sind.⁸⁰ Diese Art des sogenannten „*inter-ring haptotropic rearrangement*“ ist für eine Reihe von Übergangsmetallen bekannt.^{76a} Unter den Halbsandwich-Komplexen sind die Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, der vergleichbar hohen Stabilität und der leichten Handhabbarkeit die bei weitem am besten untersuchte Gruppe. Grundlegende Voraussetzungen für den spektroskopischen Nachweis einer haptotropen Umlagerung ist die Unterscheidbarkeit der beiden Bindungsstellen.⁸¹ Für die Einstellung des Gleichgewichts ist die thermodynamische Stabilität der beiden Koordinationsisomere entscheidend. Eine vollständige Umlagerung erfolgt nur, wenn sich die thermodynamischen Stabilitäten der Haptotropomere deutlich unterscheiden. Die haptotrope Umlagerung an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen wurde erstmals durch die Produktverteilung koordinations-isomerer Tricarbonylchrom-Komplexe nach thermischer Komplexierung unsymmetrisch substituierter Naphthalene beobachtet⁸² und untersucht (Abbildung 9).⁸³

⁷⁵ Übersicht zur Haptotropen Komplexumlagerung von Chrom-Aren-Komplexen: K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr, *Topics in Curr. Chemistry*, **2004**, 248, 63.

⁷⁶ a) Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69, 683; b) K. Matsubara, T. Oda, H. Nagashima, *Organometallics*, **2001**, 20, 881; c) N. T. Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 110.

⁷⁷ a) J. E. Nordlander, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 84, 1769; b) S. Nunomoto, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44 (29), 4788.

⁷⁸ a) B. Foxman, D. Mareten, A. Rosan, S. Raghu, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2160; b) F. A. Cotton, D. L. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1413.

⁷⁹ M. J. Hails, B. E. Mann, C. M. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 693.

⁸⁰ a) T. A. Albright, P. Hoffman, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3396; b) 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.

⁸¹ a) R. U. Kirss, P. M. Treichel jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 853; b) E. P. Kündig, V. Desobry, C. Rivet, B. Rudolph, S. Spichler, *Organometallics*, **1987**, 6, 1173.

⁸² B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7, 289.

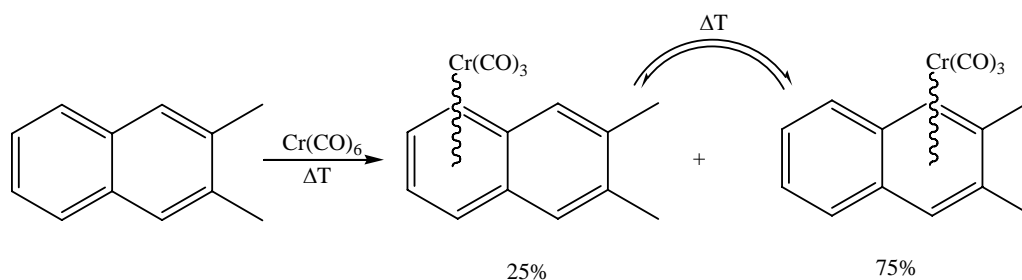


Abbildung 9: Dynamisches Gleichgewicht am Beispiel zweier Koordinationsisomere.

Ein weiterer Aspekt für die Untersuchung der Umlagerung liegt in der Aktivierungsenergie, denn nur wenn das thermodynamisch weniger stabile Koordinationsisomer gezielt hergestellt und/oder isoliert werden kann und beide Komplexe unter den Bedingungen der Umlagerung gegen Zersetzung stabil sind, ist eine genauere Untersuchung der Parameter möglich. Haptotrope Umlagerungen bei polyaromatischen Tricarbonylchrom-Komplexen erfolgen typischerweise zwischen 50°C und 100°C. Unter diesen Bedingungen ist sowohl die Isolierung der thermodynamisch weniger stabilen Form als auch die zersetzungsfreie Umlagerung möglich.

II.4.1 Mechanismus der haptotropen Umlagerung

Der Koordinationswechsel einer Umlagerung kann prinzipiell über einen intramolekularen oder einen intermolekularen Mechanismus ablaufen. Der intramolekulare Verlauf –auch haptotrope Umlagerung genannt– liegt vor, wenn während der Metallverschiebung der π -Ligand an das Metallfragment gebunden bleibt. Bei Arenkomplexen mit planarer Chiralität verläuft dieser Prozess racemisierungsfrei.^{25,84,42a} Für den intermolekularen Verlauf sind wiederum mehrere Wege möglich. Ein dissoziativer Mechanismus, bei dem das Metallfragment vorübergehend durch das Lösungsmittel stabilisiert wird, bevor es wieder auf den π -Liganden übertragen wird, ist nur in koordinierenden

⁸³ B. Deubzer, *Dissertation*, TH München, 1966.

⁸⁴ a) Y. F. Oprunenko, S. Malyugina, P. Netsterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 597, 42; b) K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2535.

Lösungsmitteln möglich.⁸⁵ Alternativ kann in einer bimolekularen Reaktion zwischen zwei komplexierten oder einem komplexierten und einem freien Aren-Liganden das Metallfragment ausgetauscht werden. Dieser Verlauf ist jedoch erst bei hohen Temperaturen bevorzugt.

Die intramolekulare Variante der haptotropen Umlagerung ist aus chemischer Sicht bei weitem die interessanteste. Aufgrund des unimolekularen Verlaufs der Umlagerung ist unter kontrollierten Bedingungen nicht mit Nebenreaktionen, wie z.B. Zweitkomplexierung mehrkerniger Aromaten, zu rechnen. Unter thermodynamischer Kontrolle kann somit eine bestimmte Stelle des Moleküls für eine chemische Transformation aktiviert werden (Kaptitel II.2.1). Weiterhin ist eine gesteuerte Umlagerung für die Entwicklung molekularer Schalter von großem Interesse.

Für Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe konnte anhand mehrerer Beispiele der intramolekulare Verlauf sowohl in nicht-kordinierenden unpolaren als auch in koordinierenden Lösungsmitteln nachgewiesen werden. Für kinetische Untersuchungen sind hier insbesondere dynamische NMR-Studien geeignet, die eine Reaktion erster Ordnung belegen. Eine andere Möglichkeit zum Nachweis des intramolekularen Verlaufs bieten sich durch Verwendung enantiomerenreiner Komplexe^{84a} oder von Diastereomeren^{25,84b,42a} an, die racemisierungsfrei umlagern.

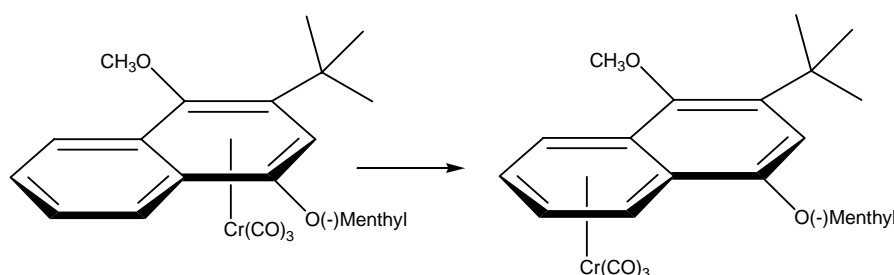


Abbildung 10: Intramolekulare Umlagerung eines diastereomerenreinen [3+2+1]-Benzanellierungsproduktes.

Der Metallshift entlang der Peripherie der anellierten Ringe über eine Trimethylenmethan-artiger Übergangszustand wurde aufgrund theoretischer Studien vorgeschlagen.^{80,86} Der spektroskopische Nachweis dieses

⁸⁵ S. D. Cunningham, K. Öfele, B. R. Willeford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3724.

⁸⁶ K. H. Dötz, J. Stendel jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics*, **2005**, 24, 3219.

Übergangszustandes gelang bisher aber nicht, da nur ein kleines relatives energetisches Minimum durchlaufen wird.

II.4.2 Untersuchungen der Wanderungsparameter

Der Einfluss der Substituenten an den aromatischen Ringen auf die Parameter der haptotropen Umlagerung wurde eingehend untersucht. Hierzu eignen sich besonders die durch die [3+2+1]-Benzanellierung unter thermodynamischer Kontrolle synthetisierten Naphthalen-⁸⁷ und Phenanthren-Komplexe⁸⁶ des Chroms. Auch der Effekt der partiellen Ligandensubstitution eines CO-Liganden gegen einen Phosphan-Liganden auf die Umlagerung ist Gegenstand der Forschung.^{42,88} Die genaue Untersuchung der Wanderungsparameter und der Ligandensubstitution führten zur Entwicklung eines reversibel schaltbaren Moleküls.^{42a} Das über kinetische Kontrolle zugängliche Produkt der Benzanellierung kann zunächst durch haptotrope Wanderung gezielt in das thermodynamisch stabilere Produkt überführt werden. Wird dann durch Belichtung ein Carbonyl-Ligand gegen ein koordinierendes Additiv L ausgetauscht, liefert dieses Intermediat durch erneuten Ligandenaustausch mit Kohlenmonoxid schließlich (teilweise) das thermodynamisch weniger stabile Produkt zurück (Abbildung 11).

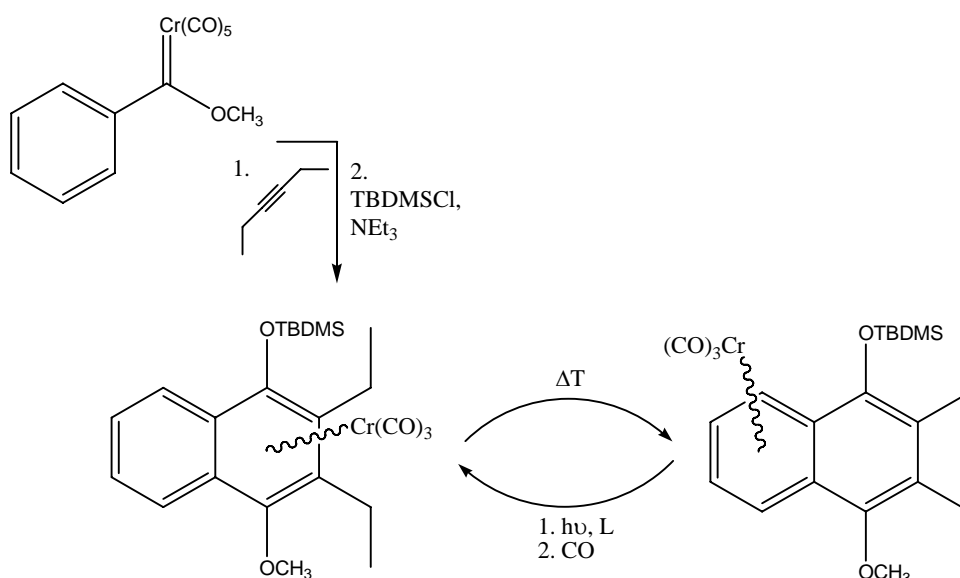


Abbildung 11: Molekularer Schalter auf der Basis eines reversibel und kontrolliert adressierbaren haptotropomeren Tricarbonylchrom-Naphthalen-Komplexes.

⁸⁷ K. H. Dötz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nättinen, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 671, 58.

⁸⁸ D. Adinegara, Diplomarbeit, Bonn, **2004**.

II.5 [4+2]-Cycloadditionen

Die [4+2]-Cycloadditionen wurden erstmals von Otto Diels und seinem Schüler Kurt Alder durch die Analyse der Produkte der Umsetzung von Cyclopentadien mit *p*-Benzochinon entdeckt.⁸⁹ Zu Ehren der beiden Entdecker, die für ihre Erkenntnisse 1950 mit dem Nobel-Preis ausgezeichnet wurden, trägt die [4+2]-Cycloaddition seither ihre Namen.

Die *Diels-Alder-Reaktion*, die nach den *Woodward-Hoffmann-Regeln*⁹⁰ thermisch erlaubte Cycloaddition eines konjugierten Diens mit einer Doppel- oder Dreifachbindung unter Bildung von Cyclohexen- bzw. Cyclohexadien-Derivaten, stellt mittlerweile eine der bedeutendsten Reaktionen in der Organischen Chemie dar. Nichtzuletzt fußt diese Tatsache auf einer beachtlichen Regioselektivität, der Umkehrbarkeit der Reaktion und der Toleranz von Heteroatomen in den beteiligten π -Bindungen. Die Stereoselektivität der Reaktion ermöglicht die kontrollierte Bildung von bis zu vier Stereozentren in einem Reaktionsschritt. Weiterhin genügt die [4+2]-Cycloaddition unter Erhalt aller an der Reaktion beteiligten Atome dem Konzept der Atomökonomie.⁹¹

II.5.1 Selektivitäten und Steuerung

Sowohl die Stereochemie der [4+2]-Cycloaddition, bekannt als Alders *endo*-Regel,⁹² als auch die Regiochemie des Produktes können aus der Kenntnis der Orbitalkoeffizienten⁹³ oftmals vorhergesagt werden. Es besteht aber weiterhin ein großes Interesse in der Kontrolle der absoluten Konfiguration bei einer Reaktionsführung mit unsymmetrisch konfigurierten Dienen und Dienophilen. Der Einsatz von Lewis-Säure-Katalysatoren, die die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO der beiden Komponenten reduzieren, führt neben der Absenkung der Aktivierungsenergie auch zu einer weiteren Erhöhung der

⁸⁹ O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1928**, 460, 98.

⁹⁰ R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, VCH, Weinheim, **1970**.

⁹¹ B. M. Trost, *Science*, **1991**, 254, 1471.

⁹² K. Alder, G. Stein, F. von Buddenbrock, W. Eckardt, W. Frercks, S. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1934**, 514, 1.

⁹³ I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Chichester, **1978**, 87-181.

Selektivitäten.⁹⁴ Die Entwicklung chiraler Lewis-Säuren und deren Anwendung in der [4+2]-Cycloaddition demonstriert auf beeindruckende Weise die Möglichkeiten der Steuerung der Reaktion bis hin zur Umkehr der ansonsten zu beobachtenden Stereoselektivitäten.⁹⁵ Die intramolekulare Reaktionsführung erlaubt die Kontrolle der Regioselektivität bereits durch die Anordnung der beiden reaktiven Stellen im Substrat zueinander und wurde daher in zahlreichen Naturstoffsynthesen zum Aufbau komplexer Ringstrukturen eingesetzt.⁹⁶ Diastereoselektive Reaktionen werden durch die Verwendung von an Dien-⁹⁷ oder an Dienophil-Komponente⁹⁸ gebundener chiraler Auxilliare möglich.

II.5.2 Steuerung der Stereoselektivität der [4+2]-Cycloaddition durch ein Cr(CO)₃-Fragment

Eine diastereomere Induktion ist auch in planar chiralen Chrom-Aren-Komplexen möglich, wie bereits in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen an Benzaldehyden,⁹⁹ Benzyliminen¹⁰⁰ und Indantrion¹⁰¹ gezeigt werden konnte, bei denen das Hetero-Dienophil die chirale Information trägt.¹⁰² So verläuft beispielsweise die Zink-katalysierte Reaktion von enantiomerenreinen *ortho*-substituierten

⁹⁴ W. Oppolzer: *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5, (Eds. B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Parquette), Pergamon, Oxford, **1991**, 339-345.

⁹⁵ a) B. H. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 1007; b) E. J. Corey, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 1724.

⁹⁶ a) A. G. Fallis, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 464; b) K. Takao, R. Munakata, K. Tadano, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4779.

⁹⁷ J. Barluenga, A. Suárez-Sobrino, L. A. Lopez, *Aldrichim. Acta*, **1999**, 32, 4.

⁹⁸ W. Oppolzer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 876.

⁹⁹ C. Baldoli, S. Maiorana, E. Licandro, G. Zinzalla, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Tetrahedron Asymmetry*, **2001**, 12, 2159.

¹⁰⁰ a) C. Baldoli, P. Del Buttero, M. Di Ciolo, S. Maiorana, A. Papagni, *Synlett*, **1996**, 258; b) E. P. Kündig, L. H. Xu, P. Romanens, G. Bernardinelli, *Synlett*, **1996**, 270; c) H. Ratni, B. Crousse, E. P. Kündig, *Synlett*, **1999**, 626.

¹⁰¹ D. Leinweber, R. Wartchow, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 167.

¹⁰² Die erste [4+2]-Cycloaddition an Cr(CO)₃-Komplexen (ohne diast. Induktion) wurde an komplexiertem Styrol durchgeführt: G. R. Knox, D. G. Leppard, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 34, 347.

Tricarbonylchrom-Benzaldehyd-Komplexen mit elektronenreichen Dienen diastereoselektiv (Abbildung 12).

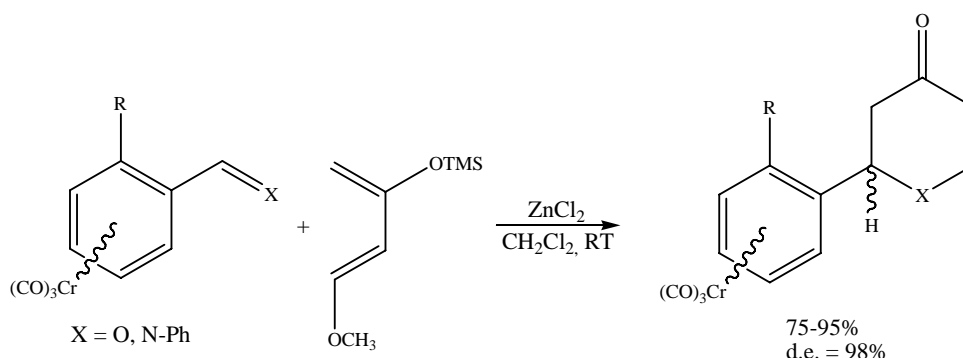


Abbildung 12: Stereokontrollierte Hetero-[4+2]-Cycloaddition an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Dienophilen.

Auch die intramolekulare Variante der [4+2]-Cycloaddition ist am Beispiel eines enantiomerenreinen Benzylimins beschrieben worden. Das Dienophil ist im Edukt über eine Etherfunktion im Molekül fixiert. Der intramolekulare Ringschluss erfolgt unter Stereokontrolle des Metallfragments in einer hohen Ausbeute, lediglich die endo-/exo-Selektivität der Reaktion ist nicht sehr ausgeprägt (Abbildung 13).

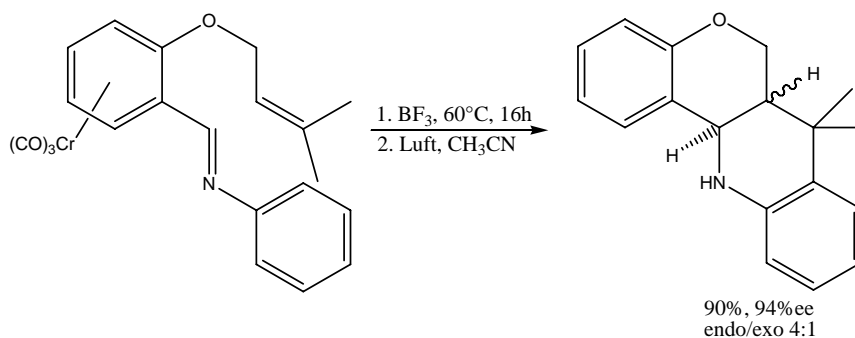


Abbildung 13: Stereokontrollierte intramolekulare Hetero-[4+2]-Cycloaddition.

Umgekehrt ist eine Seitendifferenzierung auch über das Dien möglich.¹⁰³ In beiden Fällen führt die Blockierung einer Seite der reaktiven Stelle durch das Chrom-Fragment zu einer Seitendiskriminierung. Ein interessantes Beispiel aus der Arbeitsgruppe von *Kündig* bedient sich der baseninduzierten Ringöffnung von

¹⁰³ a) E. P. Kündig, J. Leresche, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5599; b) J. W. Hull, jr., W.L. Gladfelder, *Organometallics* **1982**, 1, 264.

Chrom-komplexiertem Hydroxycyclobutabenzol unter intermediärer Bildung eines chiralen *ortho*-Chinodimethans, welches im Anschluss eine stereoselektive Cycloaddition mit Dienophilen eingeht (Abbildung 14).^{103a}

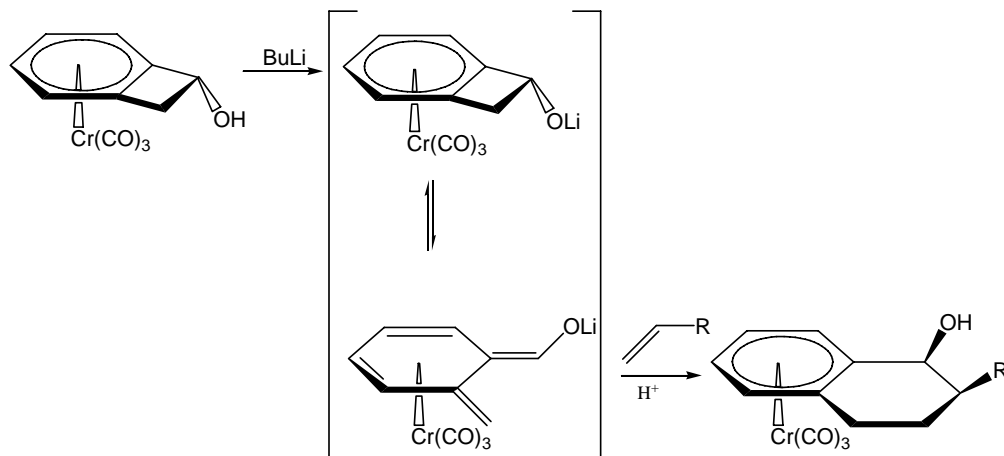


Abbildung 14: Stereokontrollierte [4+2]-Cycloaddition an Chrom-komplexiertem *ortho*-Chinodimethan.

II.6 Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Doktorarbeit soll vor dem Hintergrund der bereits existierenden, aber noch wenig effizienten Synthese von Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinonen über die bereits existierende Synthesesequenz [3+2+1]-Benzanellierung, haptotrope Umlagerung und nachfolgende Oxidation unter Erhalt der Tricarbonylchrom-Einheit, ein effektiverer Zugang zu dieser Substanzklasse gefunden werden. Im Anschluss soll am Beispiel von [4+2]-Cycloadditionen der strukturdirigierende Effekt des Tricarbonylchrom-Fragmentes untersucht werden.

Im Fokus der weiteren Untersuchungen steht die Modifikation der Ligandensphäre des Zentralatoms durch photochemische Decarbonylierung und Einführung eines Phosphan-Liganden auf einer geeigneten Stufe der Naphthochinon-Synthese. Auch bei diesen neuartigen Komplexen soll der seitendiskriminierende Effekt des Chrom-Fragments in Diels-Alder-Reaktionen untersucht werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, ermöglicht die Modifikation der Ligandensphäre eines Chrom-Aren-Komplexes eine weitere Funktionalität in das Molekül einzubringen. Zu diesem Zweck soll zunächst ein Ligand entwickelt werden, der eine Dien-Einheit trägt. Dieser kann anschließend über die Ligandenaustausch-Reaktion im Molekül fixiert werden. Die Befähigung dieses bifunktionalen Moleküls zur Teilnahme an intra- oder intermolekularen [4+2]-Cycloadditionen soll anhand eines Beispiels untersucht werden.

III Spezieller Teil

III.1 Chinon-Komplexe *via* Benzanellierung

III.1.1 Vorbemerkungen

Tricarbonylchrom-komplexierte Naphthochinone wurden als Nebenprodukte der Oxidation von haptotrop umgelagerten [3+2+1]-Benzanellierungsprodukten entdeckt.¹⁰⁴ Folglich wurden diese Chinon-Komplexe erstmals gezielt ebenfalls über die Reaktionssequenz der templatgesteuerten [3+2+1]-Benzanellierung von Pentacarbonylchromcarben-Komplexen, anschließender haptotroper Umlagerung und nachfolgender Oxidation unter Erhalt des Tricarbonylchrom-Fragmentes dargestellt (Abbildung 15).²⁵

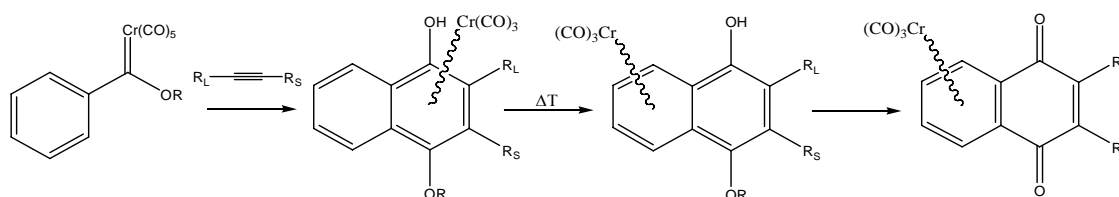


Abbildung 15: Synthesesequenz: Benzanellierung, haptotrope Umlagerung und Oxidation.

Während die [3+2+1]-Benzanellierung und die anschließende haptotrope Umlagerung meist in sehr guten Ausbeuten gelingen, stellt die Oxidation unter Erhalt des Tricarbonylchrom-Fragments noch ein Problem dar. Eine Verbesserung der allgemein mäßigen Ausbeuten von zumeist unter 20% bei diesem letzten Schritt konnten auch nicht durch Änderung der Oxidationsmethode erreicht werden.¹⁰⁵ Als Grund wurde die schlechte Abspaltbarkeit der Methylgruppe (R = CH₃) der Methoxy-Funktion¹⁰⁶ als wenig stabiles Methylkation im letzten Oxidationsschritt diskutiert (Abbildung 16).

¹⁰⁴ K. H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2876.

¹⁰⁵ D. Möhring, *Diplomarbeit*, Bonn, **2002**.

¹⁰⁶ Methyl- bzw. Ethylgruppen sind die am häufigsten verwendeten Substituenten an Chrom-Carben-Komplexen, da diese in der *Fischer-Synthese*^{a,b} der Carbenkomplexe durch Alkylierung mit *Meerwein-Salz*^c besonders leicht eingeführt werden können: a) E. O. Fischer,

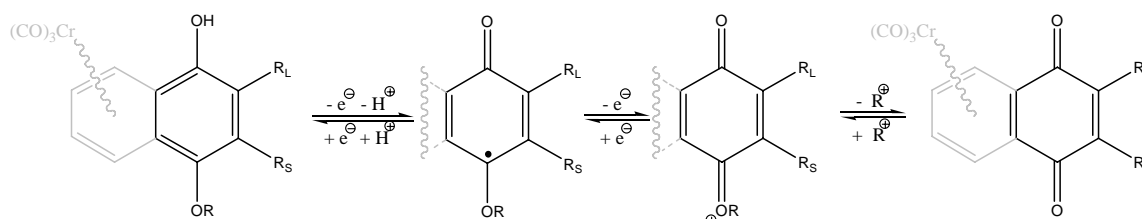


Abbildung 16: Oxidationschritte des umgelagerten Benzannellierungsproduktes zum Chinon.

Unterstützt wird diese Vermutung durch die leicht gesteigerte Ausbeute des Oxidationsproduktes im einzigen bisher beschriebenen Beispiel, in dem der über den Sauerstoff gebundene Substituent keine Methylgruppe, sondern die als chirales Auxilliar eingeführte Menthylgruppe ist.²⁵

Um eine Steigerung der Ausbeute der Oxidation zu erzielen, sind Schutzgruppen als Substituenten interessant, da diese vor der Oxidation abspalten werden können. In diesem Fall liegt nach Abspaltung ein Hydrochinon vor, das besonders leicht zu oxidieren ist. Interessant sind auch Substituenten, die stabilere Kationen bilden und daher während der Oxidation leichter abgespalten werden können. Zu beachten ist, dass der Substituent über die Synthese des Carbenkomplexes eingeführt werden muss. Die Einführung des abspaltbaren Restes sollte folglich mit den Bedingungen der Carben-Komplex-Synthese kompatibel sein. Auch sollte der Substituent unter den Reaktionsbedingungen der [3+2+1]-Benzannellierung und der haptotropen Wanderung stabil sein.

III.1.2 Carbenkomplex-Synthese

III.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Alternativ zur Synthese-Route von *Fischer*, die auf harte Alkylierungsmittel angewiesen ist,¹⁰⁶ kann die Einführung eines Alkoxy-Substituenten in einen Carben-Komplex über Acyloxycarben-Komplexe erfolgen.^{25,107} Auch von

A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed Engl.*, **1964**, 3, 580; b) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 2445; c) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, *J. Prakt. Chem.*, **1936**, 147, 257.

¹⁰⁷ a) B. C. Söderberg, M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4354; b) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1392; c) E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622, 251.

Acyloxycarben-Komplexen sind Umsetzungen in einer [3+2+1]-Benzanellierung anhand weniger Beispiele beschrieben, diese finden bereits bei Raumtemperatur statt.¹⁰⁸ Die Abspaltung des Acetyl-Substituenten aus dem Benzanellierungsprodukt unter Erhalt des Metall-Fragments sollte leicht möglich sein. Die in der Literatur beschriebenen Produkte sind oxidativ aufgearbeitet und daher ohne Metallfragment erhalten worden. Eine entsprechende Reaktionsführung unter Erhalt der Tricarbonyl-Chrom-Einheit im Produkt gelingt jedoch nicht (A in Abbildung 17).

Ein weiterer Substituent, der unter milden Bedingungen entfernt werden kann, findet sich in der Silylgruppe. Sowohl die Darstellung¹⁰⁹ von Siloxycarben-Komplexen des Chroms als auch deren Einsatz in der [3+2+1]-Benzanellierung²² sind bekannt, doch sind diese Komplexe ebenso wie deren Benzanellierungsprodukte wenig stabil. Der Grund für die Instabilität liegt in der leichten hydrolytischen Abspaltung der verwendeten Trimethylsilylgruppe begründet. Die Einführung der gegenüber Hydrolyse stabileren *tert.*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe gelingt weder unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen bei Temperaturen von -20°C noch bei Raumtemperatur (B in Abbildung 17).

Unter den Resten, die sich während der Oxidation als Kationen leicht abspalten lassen, sind besonders der *tert.*-Butyl- und der Benzylrest interessant. Die Alkoholyse des Acyloxycarbenkomplexes mit *tert.*-Butanol liefert jedoch nicht das gewünschte Produkt. Ebenso kann der entsprechende Butoxy-Carbenkomplex nicht durch nucleophile Substitution mit Kalium-*tert.*-butoxyat am Pentacarbonyl-[(methoxy)phenylcarben]chrom-Komplex erhalten werden.

¹⁰⁸ M. Yamashita, T. Ohishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1187.

¹⁰⁹ E. O. Fischer, T. Selmayer, F. R. Kreißl, U. Schubert, *Chem. Ber.*, **1977**, 110, 2574.

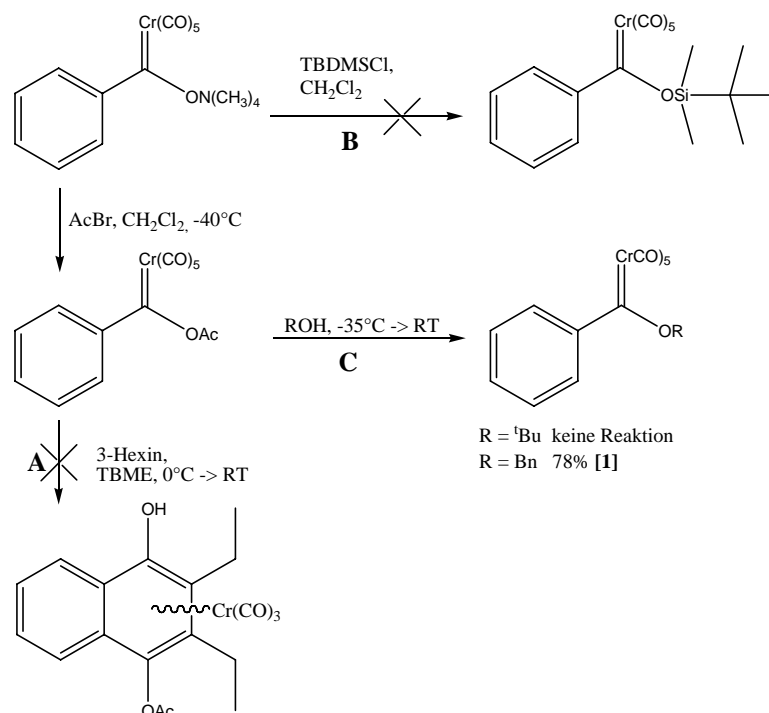


Abbildung 17: Modifikation der sauerstoffgebundenen Substituenten in Phenylchromcarben-Komplexen.

Analog der Synthese des literaturbekannten Methyl(benzyloxy)carben-Komplexes gelingt die Darstellung des Phenyl(benzyloxy)carben-Komplexes **[1]** durch Alkohololyse des entsprechenden Acyloxy-carbenkomplexes mit Benzylalkohol in 78 % Ausbeute.¹¹⁰ Der orangefarbene Feststoff ist bei Temperaturen unterhalb von -35°C längere Zeit haltbar.

III.1.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

III.1.2.2.1 IR-Spektroskopie

Allgemein besitzt die Cr(CO)_5 -Gruppe in Pentacarbonylchrom-Komplexen die lokale Symmetrie C_{4v} . Somit sind nach der Gruppentheorie die IR-aktiven Valenzschwingungen der Carbonyl-Liganden den Rassen A_1 und E zugewiesen. Das IR-Spektrum einer Lösung des Carbenkomplexes **[1]** in Petrolether zeigt eine A_1 -Bande mittlerer Intensität bei $\nu = 2063\text{ cm}^{-1}$. Eine zweite A_1 -Bande findet sich

¹¹⁰ A. Hafner, L. S. Hegedus, G. deWeck, B. Hawkins, K. H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8413.

bei $\nu = 1964 \text{ cm}^{-1}$. Die E-Bande befindet sich bei $\nu = 1954 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $\nu = 1942 \text{ cm}^{-1}$; diese ist auf die Aufhebung der Entartung dieser Schwingung zurückzuführen.

III.1.2.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Wasserstoffatome bei einer Verschiebung zwischen $\delta = 7,3$ und $\delta = 7,5$ ppm. Da hier die Signale des Benzyl-Rings mit denen des Phenyl-Rings zusammenfallen, ist eine genaue Zuordnung nicht möglich, zumal auch keine Kopplungsmuster erkennbar sind. Einzig das Signal der CH_2 -Gruppe der Benzylgruppe mit einer Verschiebung von $\delta = 5,8$ ppm ist eindeutig zuzuordnen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **[1]** findet sich das Signal des Carbenkohlenstoffatoms mit einer starken Tieffeldverschiebung bei $\delta = 349,5$ ppm. Die Signale des *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden finden sich bei $\delta = 224,2$, die der *cis*-ständigen CO-Liganden bei $\delta = 216,1$ ppm. Die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe zeigen die acht erwarteten Signale in einem Bereich zwischen $\delta = 153,4$ und $\delta = 122,8$ ppm. Auch hier ist die genaue Zuordnung zu den jeweiligen Positionen nicht möglich. Das Signal der CH_2 -Gruppe der Benzyloxygruppe erscheint bei $82,3$ ppm.

III.1.2.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum des Carbenkomplexes **[1]** tritt der Peak des Molekülions ($m/z = 388$) mit einer Intensität von 2% auf. Die sukzessive Abspaltung der Carbonyl-Liganden führt zu Fragmenten der Massen 360 (2%), 304 (12%), 276 (5%) und 248 (10%). Der Basispeak des Spektrums bei $m/z = 105$ ist dem Fragment $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ aus der Abspaltung der Benzyloxygruppe zuzuordnen.

Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie des Molekülionenpeaks kann die Summenformel zu $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrO}_6$ bestimmt werden.

III.1.3 [3+2+1]-Benzanellierung

III.1.3.1 Präparative Ergebnisse

Die [3+2+1]-Benzanellierung des Benzyl-substituierten Carbenkomplexes **[1]** mit 3-Hexin zum mono-benzylgeschützten Naphthohydrochinon **[2]** verläuft mit 93 % in sehr guter Ausbeute. Da die Reaktion bei 55°C mit TBME als Solvens durchgeführt wird, ist nur die Bildung des kinetischen Produktes zu beobachten, in dem das Tricarbonylchrom-Fragment an den neu gebildeten aromatischen Ring η^6 -koordiniert ist. Das Produkt ist ein rotes Öl, das nach einigen Stunden partiell an der Kolbenwand erstarrt. Da die Hydroxyfunktion am komplexierten Ring ungeschützt bleibt, ist die Verbindung empfindlich gegen oxidative Dekomplexierung und sollte daher bald weiterverarbeitet werden.

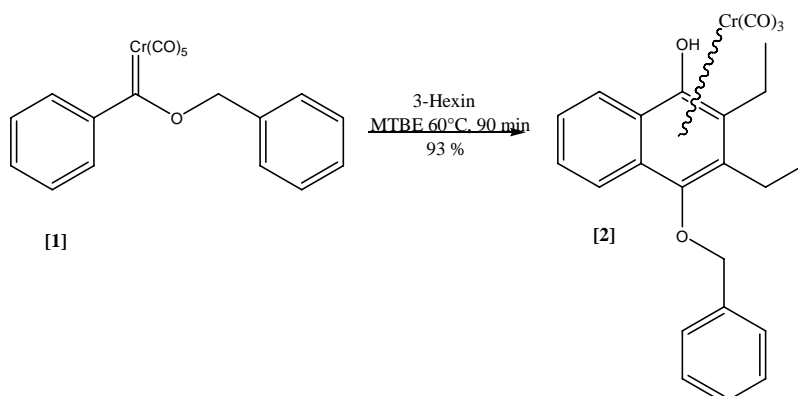


Abbildung 18: [3+2+1]-Benzanellierung unter thermodynamischer Kontrolle.

III.1.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

III.1.3.2.1 IR-Spektroskopie

Aufgrund der lokalen C_{3v} -Symmetrie der $Cr(CO)_3$ -Gruppe sind Schwingungen der Rassen A_1 und E zu erwarten, wobei letztere doppelt entartet ist.¹¹¹ Das Spektrum einer Lösung von Komplex **[2]** in Petrolether zeigt die A_1 -Bande bei $\nu = 1956\text{ cm}^{-1}$. Die E -Bande ist bei $\nu = 1885\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten und besitzt zwei Schultern bei $\nu = 1876\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1897\text{ cm}^{-1}$.

¹¹¹ L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, **1962**, , 25.

III.1.3.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **[2]** erscheinen die Protonensignale der aromatischen Ringe zwischen $\delta = 7,4$ und $\delta = 8,0$ ppm, wobei nur zwei Resonanzen bei $\delta = 7,9$ und $\delta = 8,0$ ppm von den anderen getrennt sind. Beide Signale erscheinen als Dubletts mit Kopplungskonstanten von $J = 8,7$ bzw. $J = 8,8$ Hz und sind damit den Protonen in 5- bzw. 8-Position des Naphthalengerüsts zuzuordnen. Die Resonanzsignale der diastereotopen benzyllischen Protonen erscheinen bei $\delta = 5,3$ und $\delta = 5,1$ ppm, deutlich ist die geminale $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von $J = 11,4$ Hz zu erkennen. Bei $\delta = 4,9$ ppm findet sich das breite Signal der OH-Gruppe. Die Resonanzen der Alkylprotonen liegen zwischen $\delta = 2,8$ und $\delta = 3,0$ ppm für die CH_2 -Protonen und bei $\delta = 1,4$ bzw. $\delta = 1,3$ für die CH_3 -Gruppen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich das Resonanzsignal der Carbonyl-Liganden bei $\delta = 233,5$ ppm. Zwischen $\delta = 136,5$ und $\delta = 95,5$ ppm finden sich 14 Signale, die den aromatische Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Aufgrund ihrer Hochfeldverschiebung sind die Signale des Tricarbonylchrom-komplexierten Ringes von den Signalen der übrigen aromatischen Kohlenstoffatomen zu unterscheiden. Die Resonanzen der benzyllischen CH_2 -Gruppe erscheint bei $\delta = 80,8$, die der alkyllischen CH_2 -Gruppen bei $\delta = 31,5$ bzw. $\delta = 20,5$ und die der CH_3 -Gruppen bei $\delta = 15,4$ bzw. $\delta = 15,3$ ppm.

III.1.3.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum des Tricarbonylchrom-Komplexes **[2]** findet sich der Molekülionenpeak mit einer Intensität von 15%. Der Peak des durch den Verlust der drei Carbonyl-Liganden hervorgegangenen Fragmentes $m/z = 358$ erreicht 50% Intensität. Den Peak des freien Naphthalen-Liganden findet man bei $m/z = 306$ (13%). Das Fragment der Masse $m/z = 266$ (62%) ist aus der Abspaltung der drei Carbonyl-Liganden sowie der Benzylgruppe hervorgegangen. Den Basispeak liefert das Ion der Masse $m/z = 215$ und ist dem Naphthalen-Liganden nach Verlust der Benzylgruppe zuzuordnen.

III.1.4 Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung

III.1.4.1 Präparative Ergebnisse

Die Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Produkt **[3]**, bei dem die Tricarbonylchrom-Einheit an dem unsubstituierten Ring des Naphthalens koordiniert ist, gelingt durch Erwärmen einer Lösung von **[2]** in Dibutylether über mehrere Stunden auf 90°C mit 92% isolierter Ausbeute nach chromatographischer Reinigung sehr gut.

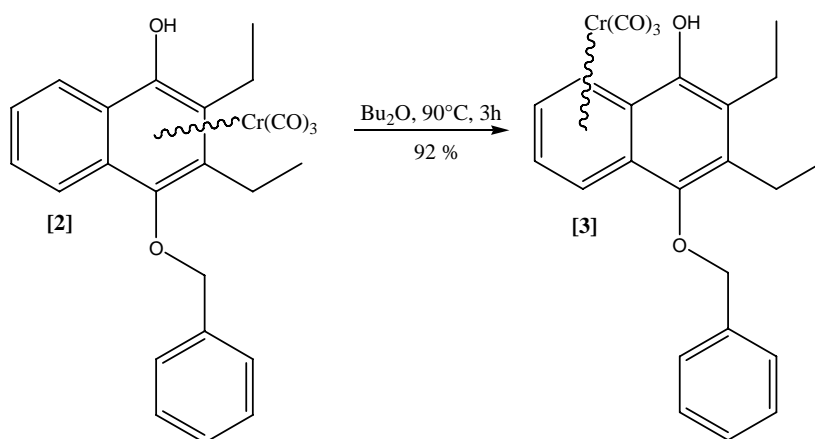


Abbildung 19: Thermisch induzierte Umlagerung des Tricarbonyl-Chrom-Komplexes **[2]**.

III.1.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

III.1.4.2.1 IR-Spektroskopie

Die Lage der Absorptionsbanden der CO-Valenzschwingung ist eine empfindliche Sonde zur Bestimmung der Position der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in Koordinationsisomeren.^{8a} Im IR-Spektrum einer Lösung von Verbindung **[3]** in Petrolether findet sich die A_1 -Bande bei $\nu = 1971\text{ cm}^{-1}$ und die E-Banden bei $\nu = 1907\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1898\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich mit dem kinetischen Benzanellierungsprodukt **[2]** ist die A_1 -Bande hier also um 15 Wellenzahlen, die E-Banden um 20 Wellenzahlen hypsochrom verschoben. Diese Verschiebung ist durch die Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den elektronenärmeren Ring und die damit einhergehende geringere Metall-CO-Rückbindung bedingt.

III.1.4.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des Umlagerungsproduktes **[3]** sind die Protonensignale des aromatischen Teils der Benzylgruppe zwischen $\delta = 7,4$ und $\delta = 7,6$ ppm zu finden. Die Resonanzen der Naphthalenprotonen sind durch die Koordination mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe nach hohem Feld verschoben und finden sich zwischen $\delta = 6,4$ und $\delta = 5,5$ ppm. Der OH-Gruppe ist ein Signal bei $\delta = 5,3$ ppm zuzuordnen. Die benzyliche CH_2 -Gruppe bildet zwei Resonanzsignale mit Verschiebungen von $\delta = 5,2$ und $\delta = 5,0$ ppm und ist durch die Geminalkopplung von $J = 11,6$ Hz charakterisiert. Die Signale der Alkylprotonen erscheinen zwischen $\delta = 2,7$ und $\delta = 2,8$ (CH_2) sowie bei $\delta = 1,2$ und $\delta = 1,2$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **[3]** tritt das Resonanzsignal der Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 232,6$ ppm auf. Im Gegensatz zum Benzanellierungsprodukt **[2]** lassen sich hier die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome eindeutig ihrer Position im Aren-Liganden oder der Benzylgruppe zuordnen. So gehören die Resonanzen bei $\delta = 145,3$ bzw. $\delta = 144,3$ ppm zu den Kohlenstoffatomen C-1- bzw. C-4 und die bei $\delta = 137,2$ bzw. $\delta = 135,7$ ppm zu C-2 und C-3. Die C-Atome des aromatischen Teils des Benzylrestes zeigen vier Resonanzen zwischen $\delta = 128,7$ und $\delta = 123,7$ ppm. Durch die Koordination mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe erfahren die Signale des komplexierten Ringes einen deutlichen Hochfeldshift und treten zwischen $\delta = 102,0$ und $\delta = 86,0$ ppm auf. Die restlichen fünf Resonanzen lassen sich dem benzylichen Kohlenstoffatom ($\delta = 75,6$ ppm) und den beiden Ethylgruppen ($\delta = 20,5$ bis $\delta = 14,1$ ppm) zuordnen.

III.1.4.2.3 Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum des Tricarbonylchrom-Komplexes **[3]** ähnelt dem des Benzanellierungsproduktes **[2]**. Da lediglich die Position des Tricarbonylchrom-Fragmentes anders ist, zeigt das Spektrum das gleiche Fragmentierungsmuster, allerdings variieren die gemessenen Intensitäten der einzelnen Fragmentationpeaks. Zusätzlich konnte vom Moleküllonenpeak ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen werden. Die gefundene Masse wird der Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CrO}_5$ zugeordnet.

III.1.5 Oxidation unter Erhalt der Tricarbonylchrom-Einheit

III.1.5.1 Präparative Ergebnisse

Nach der Oxidation des Umlagerungsproduktes **[3]** in TBME mit Silber(I)-oxid¹¹² bei Raumtemperatur erhält man den bereits bekannten Tricarbonylchrom-Chinonkomplex **[4]**^{105,113} in 46 % Ausbeute als schwarzvioletten pulverförmigen Feststoff.

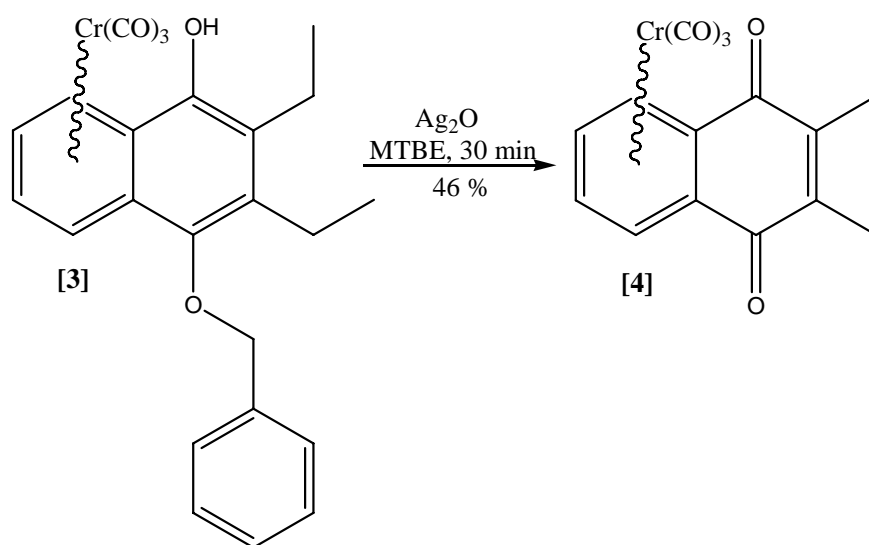


Abbildung 20: Oxidation des Tricarbonylchrom-Komplexes **[3]** unter Erhalt des Metall-Fragments.

III.1.6 Diskussion

Durch die Verwendung des Benzylrestes an Stelle der üblicherweise benutzten Methyl- oder Ethylsubstituenten in der Synthese von Alkoxy-Carben-Komplexen, konnte eine erhebliche Verbesserung bei der Oxidation des umgelagerten Benzanellierungsproduktes zum Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinon erzielt werden. Der Benzylsubstituent ist darüber hinaus mit den Bedingungen der [3+2+1]-Benzanellierung und der thermischen Umlagerung kompatibel. Sein geringer sterischer Anspruch führt auch im Vergleich zu den Methyl- bzw.

¹¹² Silber(I)-oxid als Oxidationsmittel für aromatische Alkohole: a) D. Manegold in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, (Ed.: E. Müller) Bd. IV/b, Thieme Verlag, Stuttgart **1975**, 69; b) V. Balogh, M. Fetizon, M. Golfier, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 1339.

¹¹³ a) I. Pruskil, *Dissertation*, TU München, **1980**; b) D. Möhring, M. Nieger, L. Lewall, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 2620.

Ethylsubstituenten nicht zu Einbußen bei den Ausbeuten in den durchgeführten Reaktionen.

Die [3+2+1]-Benzanellierung hat ihre Stärken in der Synthese hochfunktionalisierter, hochsubstituierter Arenringe und dem Einbringen eines Tricarbonylchrom-Fragments. Diese komplexierten monogeschützten 1,4-Hydrochinone besitzen in der Regel Substituenten in 2- und 3-Position, da diese Gruppen mit dem Alkin durch die Anellierungsreaktion in das Molekül eingebracht werden. In der nachfolgenden Oxidation wird dadurch ein (komplexiertes) Chinon mit substituierter chinoider Doppelbindung erhalten. Im hier vorliegenden Komplex **[4]** sind es zwei Ethylgruppen. Dieser hohe Substitutionsgrad der Doppelbindung wirkt sich nachteilig auf den Einsatz der Komplexe in [4+2]-Cycloadditionen aus.

Wie bereits im Rahmen der Diplomarbeit gezeigt werden konnte, reagiert das diethylsubstituierte Chinon **[4]** selbst mit dem hochreaktiven Cyclopentadien nicht. Monosubstituierte Chinone, die durch die Verwendung von terminalen Alkinen in der Benzanellierung erhalten werden, reagieren ebenfalls nur mäßig. So konnte das Produkt der [4+2]-Cycloaddition zwischen Cyclopentadien und Chrom-komplexiertem 2-Propyl-naphthochinon nur in einer Ausbeute von 29% isoliert werden (Abbildung 21).^{105,113a} Für weitere Untersuchungen des stereodifferenzierenden Effekts der Tricarbonylchrom-Einheit auf die [4+2]-Cycloaddition bedarf es daher eines alternativen Zugangs, der die Synthese Tricarbonylchrom-komplexierter Naphthochinone ohne Substituenten an der Doppelbindung erlaubt.

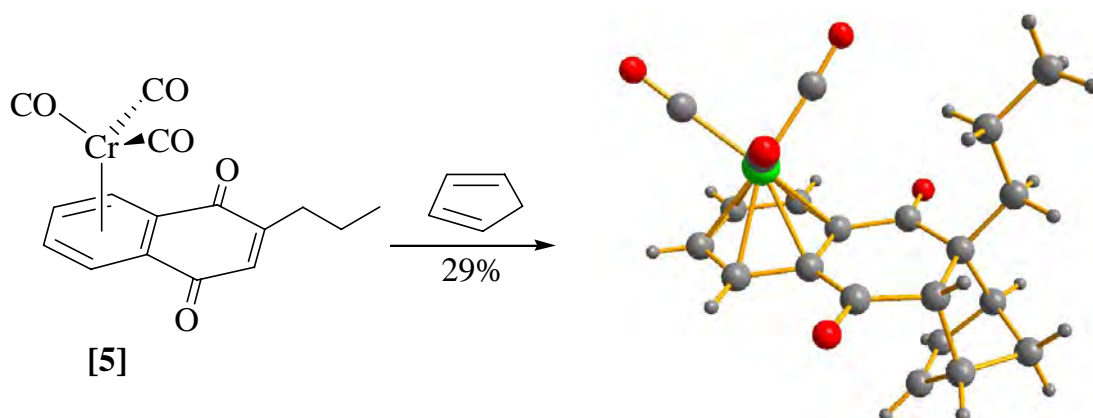


Abbildung 21: Diastereospezifische [4+2]-Cycloaddition an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexiertem 2-Propyl-naphthochinon.

III.2 Chinon-Komplexe durch direkte Komplexierung

III.2.1 Vorbemerkungen

Neben der [3+2+1]-Benzanellierung bietet die direkte Komplexierung einen wichtigen Zugang zu Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen. Hierzu wird der zu komplexierende Aren-Ligand mit Hexacarbonylchrom¹¹⁴ oder einem entsprechenden Tricarbonylchrom-Transferreagenz umgesetzt (Kapitel II.2). Die entsprechende Reaktion mit Naphthochinon zu dem gewünschten Tricarbonylchromchinon-Komplex gelingt aber nicht.¹¹⁵ Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich am relativ elektronenarmen Charakter des nicht-chinoiden Arenringes. Auch das Oxidationspotential des Chinons könnte während der Komplexierung ein Problem darstellen. So findet man in der thermischen Reaktion von 1,2-Chinonen mit Hexacarbonylchrom sauerstoffgebundene Chelate und beobachtet oxidative Decarbonylierung am Metallzentrum.¹¹⁶ Es ist daher nötig, das Chinon erst nach erfolgter Komplexierung zu erzeugen. Besonders geeignet erscheint daher die Verwendung von Naphthohydrochinon bzw. OH-geschützter Analoga, da deren Oxidation eine gut untersuchte Reaktion darstellt.

Sowohl die direkte Komplexierung von Phenol^{35b} als auch von ungeschütztem 1,4-Hydrochinon¹¹⁷ sind literaturbekannt. Daraus kann geschlossen werden, dass die ungeschützte OH-Funktion am Aromaten eine Komplexierung nicht beeinträchtigt, und daher sollte auch die direkte Komplexierung von Naphthohydrochinon möglich sein. Da komplexiertes 1,4-Hydrochinon gegenüber Oxidation sehr empfindlich ist, wurde in der Synthese von 1,4- bzw. 1,2-Dihydroxyaren-Komplexen erfolgreich eine Schutzgruppenstrategie mit Trimethylsilylgruppen angewendet.¹¹⁸

Die Regioselektivität von Komplexierungsreaktionen mehrkerniger Aromaten ist in der Überlegung zum hier vorliegenden Fall von besonderer Bedeutung, da von zwei möglichen isomeren Komplexen nur derjenige gebildet werden soll, bei dem das Chrom-Fragment am nicht-hydrochinoiden Ring platziert ist. Einen ersten Hinweis bietet die Tatsache, dass in der haptotropen Wanderung in [3+2+1]-

¹¹⁴ C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154.

¹¹⁵ Die Reaktion von 1,4-Chinonen mit Mo(CO)₆ und W(CO)₆ in siedendem Toluol liefert Tris-[1,4-Chinon]-Mo bzw. W-Komplexe: F. Calderazzo, R. Henzi, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *10*, 483.

¹¹⁶ C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *38*, 45.

¹¹⁷ M. E. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *376*, 353.

¹¹⁸ H. Schumann, A. M. Arif, T. G. Richmond, *Polyhedron*, **1990**, *9* (14), 1677.

Benzanellierungsprodukten das Chrom-Fragment (fast) immer den hydrochinoiden Ring verlässt. Das thermodynamisch stabilere Produkt hat folglich die hier gewünschte Koordination. Die Regioselektivität bei der direkten Komplexierung an 1,4-Methoxynaphthalen⁸² oder elektronisch vergleichbarer Systeme¹¹⁸ zeigt ebenfalls die Bildung nur eines Produktes, in dem das Chrom-Fragment am unsubstituierten Ring koordiniert ist.

Kürzlich wurde die Synthese von Tricarbonylchrom-komplexiertem Naphthochinon in 82 % Gesamtausbeute über Triflat-substituiertes Naphthohydrochinon mittels eines Transferreagenzes und nachfolgenden Entschützungs- und Oxidations-Sequenz beschrieben.¹¹⁹ Anschließend wurde der Naphthochinon-Komplex unter verschiedenen Bedingungen reduziert. Röntgenstrukturen des Naphthochinon-Komplexes und deren Folgeprodukte sind ebenfalls in der Literatur beschrieben, wie auch Untersuchungen zur stereokontrollierten Acylierung oder Keto-Enol-Tautomerisierung.^{119,120}

III.2.2 Direktkomplexierung geeigneter Naphthohydrochinone

III.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Hexacarbonylchrom wird zusammen mit 1,5 Äquivalenten Naphthohydrochinon unter Argonatmosphäre in einem *n*-Butylether/THF-Gemisch (5:1) über einen Zeitraum von zwei Tagen auf 120°C erhitzt. Zwischen dem wassergekühlten Rückflusskühler und dem Reaktionsgefäß wird ein luftgekühlter Dimroth-Kühler aufgesteckt, da sich ansonsten das sublimierte Hexacarbonylchrom im Rückflusskühler ansammelt und dadurch nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung steht. Die Lösung färbt sich im Verlauf der Reaktion orange. Die Bildung des Tricarbonylchrom-Komplexes kann IR-spektroskopisch am Auftreten der für die thermodynamisch stabileren Komplexe typischen Banden der Carbonyl-Liganden von $\nu = 1965$, $\nu = 1900$ und $\nu = 1884 \text{ cm}^{-1}$ (in Et₂O) verfolgt werden. Nach chromatographischer Aufarbeitung werden 55 % (bezogen auf Cr(CO)₆) an komplexiertem Naphthohydrochinon **[6]** erhalten. Dieser Komplex ist stark luftempfindlich und wird schon durch Spuren von Sauerstoff in das entsprechende Chinon umgewandelt. Dabei ändert sich die Farbe des anfangs gelb/orangen

¹¹⁹ E. P. Kündig, T. Lomberger, R. Bragg, C. Poulard, G. Bernardinelli, *Chem. Comm.*, **2004**, 1548.

¹²⁰ E. P. Kündig, A. E. Garcia, T. Lomberger, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 104.

Produkts in ein dunkles Braun. Eine dünnschicht-chromatographische Untersuchung des gealterten Produktes zeigt, dass neben dem Hydrochinon-Komplex **[6]** bereits der tief violette Tricarbonylchrom-Naphthochinon-Komplex **[9]** vorliegt. Aus diesem Grund wird Komplex **[6]** ohne weitere spektroskopische Untersuchungen direkt in der nachfolgenden Oxidation umgesetzt.

Als Alternative zur Komplexierung des „freien“ Hydrochinons bietet sich die vorherige Schützung der OH-Gruppen an. In einem ersten Versuch wird unter den oben beschriebenen Bedingungen die Komplexierung von 1,4-Acetoxy-naphthalen durchgeführt. Die Bildung eines Komplexes ist zwar an der farblichen Änderung der Reaktionslösung zu erkennen, die Isolierung scheitert jedoch an der Instabilität des Komplexes. IR-spektroskopische Untersuchungen aus der Reaktionslösung zeigen Banden, die sich einem Tricarbonylchrom-Aren-Komplex zuordnen lassen bei $\nu = 1972$ (A_1) und $\nu = 1910$ (E) cm^{-1} . Die geringe Stabilität dieses Komplexes führte in der bereits angesprochenen Synthese aus der Arbeitsgruppe von *Kündig* zur Verwendung des Triflat-geschützten Hydrochinons.¹¹⁹

Silylschutzgruppen haben sich bereits in der von *Richmond et. al.* beschriebenen Synthese von 1,2- und 1,4-Dihydroxyaren-Komplexen des Chroms bewährt.¹¹⁸ Im Unterschied zu der dort verwendeten Trimethylsilylgruppe wird in der Komplexierung des Naphthohydrochinon-Vorläufers die *tert.*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe gewählt, da sie vor dem Oxidationsschritt mit einer Fluoridquelle leicht abgespalten werden kann. Im Gegensatz zum Trimethylsilyl-geschützten Naphthalen¹²¹ ist die analoge *tert.*-Butyldimethylsilyl-Verbindung gut an Kieselgel chromatographierbar, wodurch auch die durch die Komplexierung resultierende Verbindung leichter gereinigt werden kann.¹²² 1,4-Bis-*tert.*-butyldimethylsilyloxynaphthalen **[7]** ist durch Silylierung von Naphthohydrochinon unter Standardbedingungen¹²³ leicht zugänglich (80 %).

¹²¹ H. Matsumoto, S. Koike, I. Matsubara, T. Nakano, Y. Nagai, *Chemistry Lett.* **1982**, 533.

¹²² P. Boudjouk, J. Ho So, *Synth. Comm.* **1986**, 16 (7), 775.

¹²³ a) D. G. Hangauer, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27 (48), 5799; b) D. A. Evans, C. R. Illig, J. C. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2478.

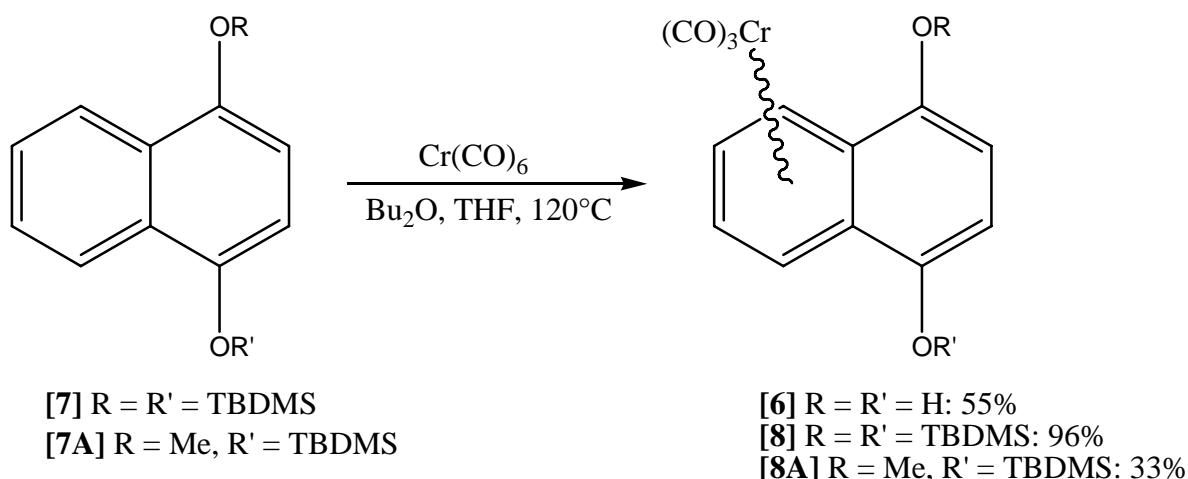


Abbildung 22: Regioselektive direkte Komplexierung von Naphthohydrochinonen.

Die Komplexierung des TBDMS-geschützten 1,4-Naphthohydrochinons **[7]** wird nach der oben beschriebenen Methode durchgeführt. Die Bildung des gewünschten Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** kann auch hier durch Rotfärbung der Reaktionslösung sowie durch IR-Kontrolle beobachtet werden. Die Ausbeute liegt nach 36 Stunden Reaktionszeit ebenfalls bei 55 %, lässt sich aber durch eine Verlängerung der Reaktionszeit um einen weiteren Tag auf 96 % steigern. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man die gewünschte Verbindung als orange gefärbten Feststoff. Im Gegensatz zum ungeschützten Hydrochinon-Komplex **[6]** ist der TBDMS-geschützte Komplex **[8]** unter Schutzgas problemlos lagerbar (> zwei Jahre bei -38°C).

Ebenso wie der Komplex **[8]** können auch aus den unsymmetrisch substituierten Naphthalen-Liganden **[7A]**¹²⁴ und **[7B]**¹²⁵ die Tricarbonylchrom-Komplexe **[8A]** und **[8B]** durch direkte Komplexierung als orangefarbene Feststoffe erhalten werden. Die Ausbeute für **[8A]** liegt nach 37 Stunden bei 33%, die für **[8B]** nach 46 Stunden bei 35%. Der Tricarbonylchrom-Komplex **[8A]** entspricht in seiner Struktur einem geschützten, umgelagerten Benzanellierungsprodukt aus Acetylen und Pentacarbonyl[phenyl(methoxy)carben]chrom. Der Komplex **[8B]** stellt einen Vorläufer für ein komplexiertes 1,2-Naphthochinon dar. Dieses Substitutionsmuster ist nicht durch eine [3+2+1]-Benzanellierungs-Reaktion zu gewinnen.

¹²⁴ Durch Silylierung nach Standardmethode (76%) aus Naphthohydrochinonmonomethylether: H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 140.

¹²⁵ C. Cavallotti, F. Orsini, G. Sello, P. Di Gennaro, E. Galli, G. Bestetti, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 4467.

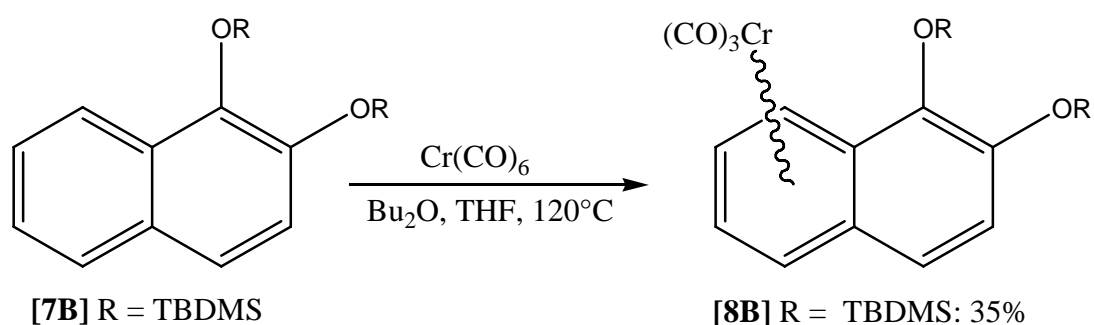


Abbildung 23: Regioselektive direkte Komplexierung von 1,2-Naphthohydrochinonen.

III.2.2.2 Spektroskopische Ergebnisse

III.2.2.2.1 IR-Spektroskopie

Eine IR-spektroskopische Untersuchung der silylgeschützten Komplexe [8], [8A] und [8B] in Petrolether zeigt die für Tricarbonylchrom-Verbindungen typischen Schwingungsbanden der Carbonyl-Liganden. Aus der Lage der Banden (Tabelle 1) lässt sich zudem die Position des Tricarbonylchrom-Fragments als an den unsubstituierten aromatischen Ring koordiniert zweifelsfrei zuordnen. Die im Vergleich zu [8] etwas verschobene Lage der Schwingungsbanden des Komplexes [6] (Kapitel III.2.2) lässt sich unter anderem auf die Verwendung eines polareren Lösungsmittels (Diethylether) zurückführen. Eine Messung von [6] in Petrolether zeigt die Banden bei $\nu = 1969$ (A_1), $\nu = 1905$ (E) und $\nu = 1892$ (E) cm^{-1} , so dass aufgrund der Bandenlagen auch für diesen Komplex die Koordination des Metall-Fragments an den unsubstituierten Ring anzunehmen ist.

	<i>LM</i>	νA_1 [cm^{-1}]	νE [cm^{-1}]
[6]	Et ₂ O	1965	1900, 1884
	PE 40/60	1969	1905, 1892
[8]	PE 40/60	1972	1909, 1900
[8A]	PE 40/60	1975	1911, 1900
[8B]	PE 40/60	1973	1911, 1898

Tabelle 1: CO-Valenzschwingungen der Komplexe [6], [8], [8A] und [8B].

III.2.2.2 NMR-Spektroskopie

Auch anhand der NMR-Untersuchungen ist die Position des Metallfragments jeweils deutlich zu erkennen. So findet man im ^1H -NMR-Spektrum von **[8]** die Resonanzsignale der Wasserstoffatome des komplexierten Rings mit der typischen Hochfeldverschiebung bei $\delta = 5,5$ bzw. $\delta = 6,4$ ppm. Im Gegensatz dazu treten die entsprechenden Protonenresonanzen im unkomplexierten Naphthalen-Liganden **[7]** bei $\delta = 7,5$ bzw. $\delta = 8,2$ ppm auf. Das Signal der beiden Protonen am unkomplexierten Ring des Komplexes bei $\delta = 6,5$ ppm ist dagegen im Vergleich mit dem des freien Liganden ($\delta = 6,8$ ppm) kaum verschoben.

In den unsymmetrisch substituierten Komplexen **[8A]** und **[8B]** treten die Signale der Protonen des komplexierten Ringes zwischen $\delta = 5,4$ und $\delta = 6,6$ ppm auf. Die Protonenresonanzen des unkomplexierten Ringes treten im Spektrum von **[8A]** in einer mit **[8]** vergleichbaren Verschiebung zu Tage; im Spektrum von **[8B]** erscheinen die Signale der Protonen H-3 und H-4 kaum voneinander getrennt bei $\delta = 7,0$ ppm.

	H-2, H-3 bzw. H-3, H-4	H-5, H-8	H-6, H-7
[7]	6,75	8,16	7,49
[8]	6,52	6,41	5,48
[8A]	6,49 und 6,57	6,43 und 6,63	5,48
[8B]	7,01	6,08 und 6,41	5,44 und 5,49

Tabelle 2: Vergleich der ^1H -NMR-Shifts (CDCl_3) der Verbindungen **[7]**, **[8]**, **[8A]** und **[8B]**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **[8]** sind im Vergleich mit **[7]** die Signale der Kohlenstoffatome des komplexierten Rings ebenfalls nach hohem Feld verschoben, die des nicht-koordinierten Ringes jedoch nur unwesentlich. In allen drei Komplexen **[8]**, **[8A]** und **[8B]** erscheinen die Kohlenstoffsignale des komplexierten Ringes zwischen $\delta = 84$ bzw. $\delta = 92$ ppm für die Positionen C-5 bis C-8 und zwischen $\delta = 99$ bzw. $\delta = 105$ ppm für die quartären Kohlenstoffatome. Die Kohlenstoffresonanzen der Sauerstoff-funktionalisierten Positionen C-1/C-4 in **[8]** und **[8A]** bzw. C-1/C-2 in **[8B]** treten zwischen $\delta = 139$ und $\delta = 148$ ppm auf. Den Kohlenstoffatomen C-2/C-3 in **[8]** und **[8A]** lassen sich Resonanzsignale bei $\delta = 111$ bzw. $\delta = 104/111$ ppm zuordnen. Im Gegensatz dazu treten die

Resonanzen der vergleichbaren Positionen C-3/C-4 in **[8B]** bei $\delta = 122$ bzw. $\delta = 127$ ppm auf. Das Signal der drei Carbonyl-Liganden des Chrom-Fragments erscheint in den Spektren aller drei Komplexe bei einer Verschiebung von $\delta = 232$ ppm.

	C-1, C-4/ C-1, C-2	C-2, C-3/ C-3, C-4	C-4a, C-8a	C-5, C-8	C-6, C-7	Cr(CO) ₃
[7]	145,7	112,2	122,6	125,4	128,8	
[8]	144,7	111,1	101,2	86,0	91,6	232,1
[8A]	144,4/148,7	104,0/110,8	99,0/100,8	84,6/86,1	91,6/91,7	232,2
[8B]	139,1/143,2	122,2/126,9	102,0/105,0	85,1/90,8	91,1/91,6	232,4

Tabelle 3: Vergleich der ¹³C-NMR-Shifts (CDCl₃) der Verbindungen **[7]**, **[8]**, **[8A]** und **[8B]**.

III.2.2.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum der Komplex-Verbindung **[8]** sind sowohl der Molekülionenpeak bei $m/z = 524$ (8 %) als auch die Peaks der durch zwei- bzw. dreifachen CO-Verlust entstandenen Fragmentionen zu erkennen, wobei letzterer den Basispeak bildet. Das Ion der Masse $m/z = 388$ kann dem freien Liganden zugeordnet werden, ist also durch den Verlust des Tricarbonylchrom-Fragments entstanden, und hat eine Intensität von 40 %. Hochaufgelöste Massenspektrometrie des Molekülionenpeaks belegt die Richtigkeit der Summenformel C₂₅H₃₆CrO₅Si₂.

Das EI-Massenspektrum von **[8A]** zeigt den Molekülionenpeak in einer Intensität von 12%. Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie kann die entsprechende Summenformel bestätigt werden. Wie im Spektrum von **[8]** so zeigen sich auch im Massenspektrum von **[8A]** die Ionen die aus der Abspaltung von zwei (9%) sowie von drei Carbonyl-Liganden (100%) hervorgehen. Das Fragmention der Masse $m/z = 288$ (34%) lässt sich dem Naphthalen-Liganden, das Ion $m/z = 231$ dem daraus durch Abspaltung einer Butylgruppe aus der Silylschutzgruppe zuweisen.

Aufgrund der gleichen Summenformel und der einzigen Abweichung in der Substitution einer der Siloxygruppen an Position C-2 statt C-4 ähneln sich die Spektren von **[8]** und **[8B]** im Fragmentierungsmuster, wobei lediglich die

Intensitäten der Ionenpeaks unterschiedlich sind. Die Summenformel kann auch hier durch hochaufgelöste Massenspektrometrie des Ionenpeaks bestätigt werden.

III.2.2.2.4 Röntgenstrukturanalyse von [8B]

Aus einer etherischen Lösung von [8B] konnte durch langsames Etweichen des Lösungsmittels rote monokline Kristalle erhalten werden. In der Molekülstruktur ist zu erkennen, dass die Carbonyl-Liganden gestaffelt bezüglich des anellierten Ringes angeordnet sind. Das Chromatom liegt nicht zentral über dem komplexierten Ring, vielmehr sind die Atomabstände zu den Kohlenstoffatomen C-5 bis C-8 mit 2,20 – 2,22 Å deutlich kürzer als die zu den quartären Atomen C-4a und C-8a mit ca. 2,31 Å.

Die Silylschutzgruppe des Sauerstoffes in der 1-Position nimmt eine räumlich günstige Stellung *anti* zum Metallfragment ein, während die der 2-Position dadurch auf die *syn*-Seite gedrängt wird.

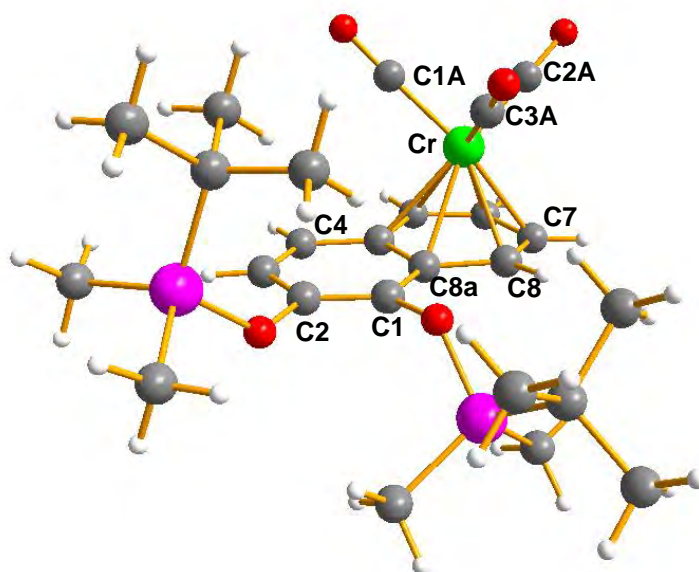


Abbildung 24: Molekülstruktur von [8B] im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen: Cr-C(1B) 1.820(3), Cr-C(1A) 1.831(3), Cr-C(1C) 1.839(3), Cr-C(8) 2.195(3), Cr-C(7) 2.209(3), Cr-C(6) 2.224(3), Cr-C(5) 2.227(2), Cr-C(8a) 2.305(3), Cr-C(4a) 2.312(2), Cr-Z(Ar) 1.747(2), C(1A)-O(1A) 1.170(3), C(1B)-O(1B) 1.170(3), C(1C)-O(1C) 1.160(3).

III.2.3 Entschützung und Oxidation von [8]

III.2.3.1 Präparative Ergebnisse

Vor der Oxidation zum Naphthochinon müssen im Komplex [8] erst die beiden Silylgruppen abgespalten werden. Dazu wird [8] in TBME gelöst und mit 3 Äquivalenten (1,5 Äquivalente pro Silylgruppe) einer 1M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF umgesetzt. Die Lösung wird trüb und dunkelbraun. Nach ca. 30 Minuten hat sich an der Kolbenwand ein rotbraunes Öl abgeschieden. Durch Hydrolyse (wässrige NH_4Cl -Lösung) des Ammoniumsalzes erhält man das Tricarbonylchrom-komplexierte Naphthohydrochinon [6]. Zur Vermeidung einer vorzeitigen Oxidation kann der Hydrolyselösung eine geringe Menge Natriumdithionit zugegeben werden. Die rot gefärbte organische Phase wird abgetrennt und kann unverändert der Oxidation zugeführt werden. Eine IR-spektroskopische Untersuchung des Hydrolyseproduktes (in PE aufgenommen) zeigt in Übereinstimmung mit [6] die A_1 -Bande bei $\nu = 1969$ und die E-Banden bei $\nu = 1905$ und $\nu = 1892 \text{ cm}^{-1}$.

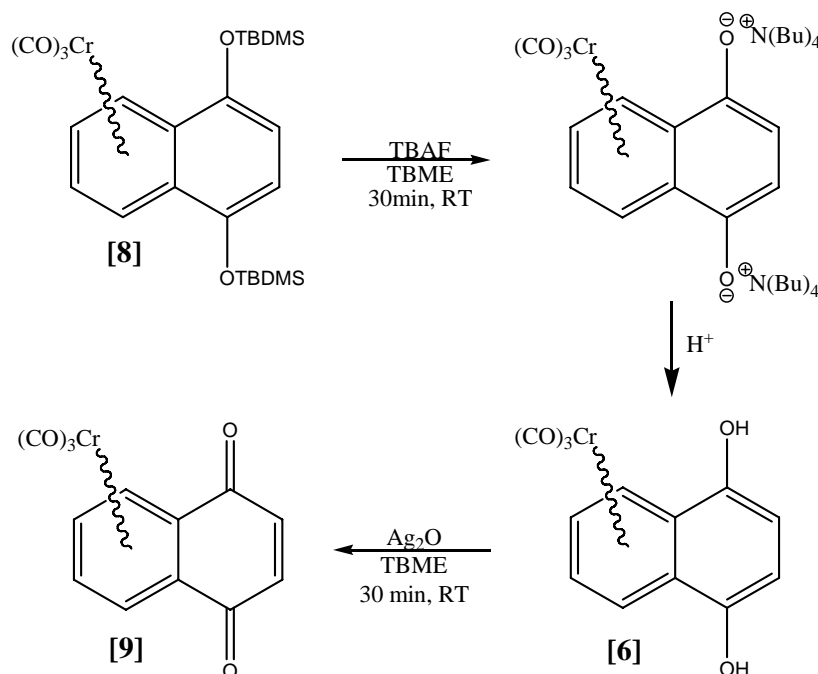


Abbildung 25: Entschützung und Oxidation von [8] zum Naphthochinon-Komplex [9].

Die Oxidation wird mit Silber(I)-oxid als Oxidationsmittel durchgeführt. Der Oxidation wird entweder die organische Phase aus der Desilylierung von Verbindung [8] oder eine entsprechende Lösung des Komplexes [6] zugeführt. Die Lösung wird unter starkem Rühren mit Magnesiumsulfat und 1,5 Äquivalenten Silberoxid versetzt. Die Suspension färbt sich innerhalb kurzer Zeit stark violett. Nach einer halben Stunde werden die festen Bestandteile durch Filtration entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung werden 86 % (ausgehend von [8]) des Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinons [9] als violett-schwarzer feinpulvriger Feststoff erhalten.

III.2.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

III.2.3.2.1 IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum einer Lösung des Tricarbonylchrom-Komplex [9] in PE zeigen sich zwei Schwingungsbanden für die Carbonyl-Liganden bei $\nu = 2002 \text{ cm}^{-1}$ (A₁-Bande) und $\nu = 1950 \text{ cm}^{-1}$ (E-Bande). Auffällig ist die große hypsochrome Verschiebung der Banden gegenüber denen der Edukte [6] und [8] von über 30 Wellenzahlen. Durch den starken Elektronenzug der Chinon-Einheit in Nachbarschaft zum koordinierten Ring wird die Elektronendichte am Chromatom deutlich herabgesetzt und somit die Metall-CO-Rückbindung geschwächt.¹²⁶

Im Vergleich mit den bisher bekannten Tricarbonylchrom-Naphthochinon-Komplexen sind die Banden nochmals um fast zehn Wellenzahlen verschoben, was mit dem Fehlen der an die Chinon-Doppelbindung gebundenen Alkyl-Substituenten (+I-Effekt) erklärt werden kann.

III.2.3.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex [9] finden sich nur drei Resonanzsignale, da wegen der internen Spiegelebene jeweils zwei Protonen chemisch äquivalent sind. Die Protonen des komplexierten Aren-Rings zeigen Signale bei $\delta = 5,7$ und $\delta = 6,2$ ppm und sind gegenüber dem unkomplexierten Naphthochinon um etwa 2 ppm nach hohem Feld verschoben. In der Feinstruktur der Signale sind die ³J_{HH'} und

¹²⁶ R. D. Fischer, *Chem. Ber.*, **1960**, *93*, 165.

⁴J_{HH}-Kopplungen von $J = 4,9$ bzw. $J = 2,8$ Hz aufgelöst. Das Signal bei $\delta = 6,9$ ppm erscheint als Singulett und lässt sich der Doppelbindung des Chinons zuordnen.

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum ist aufgrund der Molekül-Symmetrie nur der halbe Signalsatz vorhanden. Die Signale der Kohlenstoffatome des komplexierten Rings sind mit $\delta = 90$ bis $\delta = 92$ ppm gegenüber denen des unkomplexierten Chinons um etwa 40 ppm zu hohem Feld hin verschoben. Das Signal der Doppelbindung erscheint bei $\delta = 138,5$ ppm, die Resonanz der chinoiden Carbonylkohlenstoffatome liegt bei $\delta = 187,5$ ppm. Bemerkenswert ist die starke Entschirmung der Carbonyl-Liganden, was zu Signalen bei $\delta = 229,5$ ppm führt. Auch hier drückt sich die durch den starken Elektronenzug des Chinons ausgelöste geschwächte Metall-CO-Rückbindung aus. Vergleichbare Verschiebungswerte finden sich ansonsten nur bei sehr elektronenarmen zwei- bzw. dreifach Akzeptor-substituierten Tricarbonylchrom-Komplexen.^{101,127}

III.2.3.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von **[9]** findet man den Molekülionenpeak der Masse $m/z = 294$ mit einer Intensität von 24 %. Die Ionen bei $m/z = 238$ (11 %) bzw. $m/z = 210$ (62 %) lassen sich durch den Verlust von zwei bzw. drei CO-Liganden erklären. Der Basispeak resultiert aus dem Ion der Masse $m/z = 158$, das dem unkomplexierten Chinon zugeordnet werden kann, also durch den Verlust der Tricarbonylchrom-Einheit entsteht. Die Abspaltung zweier weiterer CO-Gruppen (Ionenpeaks bei $m/z = 130$ und $m/z = 102$, jeweils 38 %) ist für Chinone typisch. Hochaufgelöste Massenspektrometrie des Molekülionenpeaks bestätigt die Summenformel C₁₃H₆CrO₅.

III.2.3.2.4 Cyclische Voltammetrie¹²⁸

Zur Untersuchung von Redoxpotentialen ist die cyclische Voltammetrie die Methode der Wahl. Dies ist besonders für eine mögliche Optimierung der Oxidationsbedingungen der durch die [3+2+1]-Benzanellierung hergestellten

¹²⁷ A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *Organometallics*, **1992**, 11, 2251.

¹²⁸ J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, 69, 823.

teilgeschützten Tricarbonylchrom-substituierten Naphthohydrochinone interessant. Durch die Kenntnis der Redoxpotentiale der Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinone kann man Rückschlüsse bezüglich der Toleranz gegenüber den zu ihrer Darstellung eingesetzten Oxidationsmitteln ziehen. Darüber hinaus kann durch die Kenntnis der Lage der Redoxpotentiale auch auf den Elektronenhaushalt der Chinone und damit auf deren Reaktivität (z.B. in *Diels-Alder* Reaktionen) zurückgeschlossen werden.

Neben dem an der Doppelbindung unsubstituierten Naphthochinon-Komplex [9] wird auch der durch die Benzanellierung mit 1-Pentin hergestellte Komplex [5] untersucht, der an der Doppelbindung einen Propylrest trägt. Beide Verbindungen werden in Dichlormethan unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz und einer Glaskohlenstoff-Elektrode bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten vermessen. Als Referenz-Elektrode wird in der Messung des Redoxpotentials von Komplex [5] Kalomel benutzt, bei der von Verbindung [9] wird gegen Decamethylferrocen gemessen.

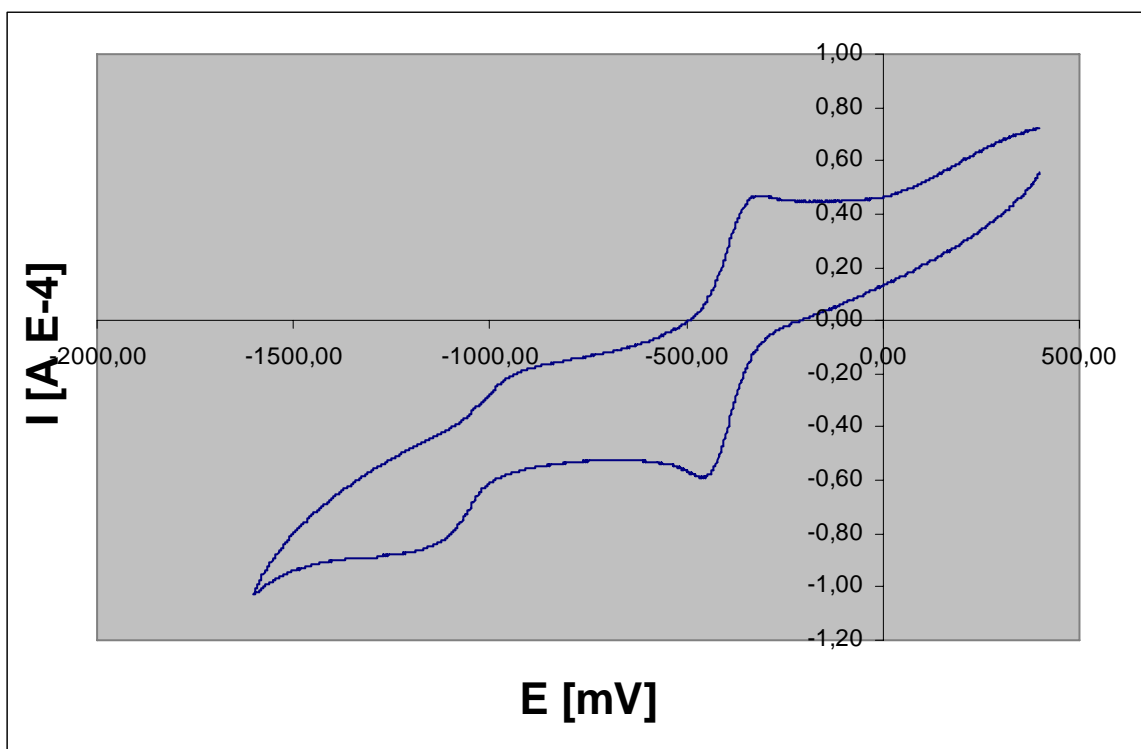


Abbildung 26: Cyclovoltammogram von Komplex [9] ($c = 3 \text{ mmol/L}$) in CH_2Cl_2 gegen Decamethylferrocen. (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s , Leitsalz Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol/L}$, Glaskohlenstoffelektrode $\varnothing 3 \text{ mm}$).

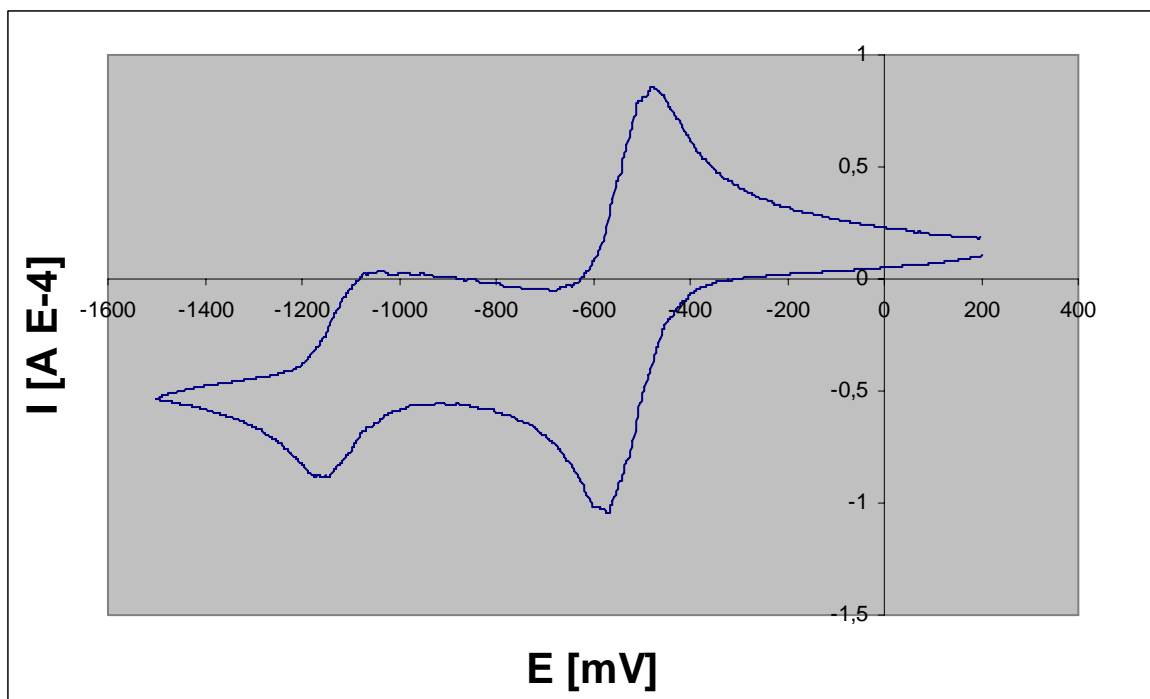


Abbildung 27: Cyclovoltammogram von Komplex [5]. ($c = 6 \text{ mmol/L}$) in CH_2Cl_2 gegen Kalomel. (Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s , Leitsalz Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol/L}$, Glaskohlenstoffelektrode $\varnothing 3 \text{ mm}$).

Im Cyclovoltammogram von [9] (Abbildung 26) sind, wie zu erwarten, zwei Elektronenübergänge bei $E_{1/2}(1) = -390 \text{ mV}$ und $E_{1/2}(2) = -980 \text{ mV}$ zu erkennen. Beide Elektronenübergänge verlaufen reversibel, was beim ersten Elektronenübergang anhand der Potentialdifferenz $\Delta E_{1/2}(1)$ von 60 mV zu sehen ist. Die Potentialdifferenz für den zweiten Übergang ist mit $\Delta E_{1/2}(2) = 75 \text{ mV}$ zwar verhältnismäßig groß, doch die Aufzeichnung von zehn Cyclen in einem Diagramm zeigt keine Veränderung der Peakpotentiale oder ein Abfallen des Peakstroms, wie es für einen nicht vollständig reversiblen Redoxprozess zu erwarten wäre.

Auch im Cyclovoltammogram von [5] (Abbildung 27) sind zwei Elektronenübergänge zu sehen. Sie liegen bei einem Potential von $E_{1/2}(1) = -520 \text{ mV}$ und $E_{1/2}(2) = -1100 \text{ mV}$. Hier liegen die Potentialdifferenzen beider Elektronenübergänge bei 72 mV . Die Aufzeichnung mehrerer Cyclen zeigt auch hier den reversiblen Verlauf des Prozesses. Eine genauere Betrachtung der Elektronenübergänge durch Integration („Convolution Method“), zeigt, dass jeder der beiden Elektronentransferschritte aus zwei Elektronenübergängen besteht, die

jeweils nur etwa 40 mV auseinander liegen. Der Grund für eine Aufspaltung der Potentiale könnte die unsymmetrische Substitution des Chinons an der Doppelbindung sein, welche zu geringen Unterschieden in den Redoxpotentialen der jeweiligen chinoiden Carbonylgruppe führt.

Für einen Vergleich der beiden Spektren von **[5]** und **[9]** (Abbildung 26 und Abbildung 27) untereinander müssen die unterschiedlichen Referenzelektroden beachtet werden. Die Potentialdifferenz der Decamethylferrocen-Elektrode zu der Kalomel-Elektrode beträgt ca. 90 mV. Zwischen den Redoxpotentialen der beiden Verbindungen zeigt sich also nur ein geringer Unterschied von 30 bis 40 mV. Auf der anderen Seite zeigen beide Verbindungen bis +950 mV (nicht in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt) keinen Oxidationsschritt, wie er bei der Oxidation des Chrom-Fragments auftreten würde. Dies ist typisch für Tricarbonylchrom-Komplexe aus elektronenarmen Arenen. Die Elektronendichte am Chrom-Atom wird durch die elektronenziehenden Substituenten an der Arenplattform herabgesetzt, so dass eine Oxidation erschwert wird.¹²⁷

Die Redoxpotentiale des unkomplexierten 2-Methylnaphthochinons liegen bei -770 mV und -1280 mV, die des unsubstituierten 1,4-Naphthochinons bei -710 mV und -1250 mV (beide in Acetonitril gegen Kalomel).¹²⁹ Ein direkter Vergleich mit den Messergebnissen der beiden Komplexe **[5]** und **[9]** ist nicht zulässig, da die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel zu einer Verschiebung der Redoxpotentiale führen könnte. Die Redoxpotentiale der Komplexe sind im Vergleich mit denen der unkomplexierten Chinone um etwa 250 mV für den ersten und um ca. 200 mV für den zweiten Elektronenübergang angehoben. Die Komplexierung des dem Chinon benachbarten Arenringes durch ein Tricarbonylchrom-Fragment senkt die Elektronendichte im Chinon tatsächlich ab, der Effekt ist allerdings nicht besonders stark und die Redoxpotentiale sind direkt vergleichbar mit denen von 1,4-Benzochinon oder des durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke leicht aktivierten 5-Hydroxy-1,4-naphthochinons.¹²⁹ Somit ist auch eine Aktivierung der chinoiden Doppelbindung durch einen zusätzlichen Elektronenzug des Tricarbonylchrom-Fragments in der Umsetzung der komplexierten Chinone in *Diels-Alder*-Reaktionen nur bedingt zu erwarten.

¹²⁹ M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540.

III.2.4 Diskussion

Die direkte Komplexierung von 1,4-Naphthohydrochinon gelingt in brauchbaren Ausbeuten, doch durch die Verwendung von Silyl-Schutzgruppen kann die Ausbeute der Komplexierung erheblich gesteigert werden. Zudem erhält man ein lagerfähiges Edukt für die nachfolgende Oxidation oder für Derivatisierungen in der Ligandesphäre (III.5). Die Komplexe **[8A]** und **[8B]** stellen interessante Edukte zur Darstellung unsymmetrischer Naphthochinon-Komplexe dar (Kapitel IV) und konnten in einer noch nicht optimierten Synthese in halbwegs akzeptablen Ausbeuten gewonnen werden.

Die Darstellung von Tricarbonylchrom-komplexiertem 1,4-Naphthochinon **[9]** über eine aus direkter Komplexierung von **[7]**, anschließender Abspaltung der Schutzgruppen und Oxidation bestehende Synthesesequenz gelingt in einer Gesamtausbeute von 82 %. Da die komplexierten Chinone in *Diels-Alder*-Reaktionen eingesetzt werden sollen, bietet dieser Syntheseweg, gegenüber der [3+2+1]-Benzanellierungs-Route den Vorteil, dass Komplexe ohne Substituenten an der chinoiden Doppelbindung erhalten werden können. Untersuchungen der Elektronendichte des Chinon-Anteils mittels cyclischer Voltammetrie zeigen einen geringen elektronenziehenden Effekt der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Auf der anderen Seite führt der elektronenziehende Charakter des Chinonrings zu einer Anhebung des Oxidationspotentials des Chromatoms. Ohne elektronenziehende Substituenten am Aren-Liganden liegt das Potential des ersten Oxidationschrittes des Chromatoms unterhalb der des Oxidationspotentials von 1,4-Naphthochinon. Die Umwandlung des komplexierten Hydrochinons **[6]** in ein potientes Oxidationsmittel führt also zu einer gegenüber Oxidation stabilisierten Tricarbonylchrom-Gruppe.

III.3 Tricarbonylchrom-komplexiertes Naphthochinon in Diels-Alder-Reaktionen

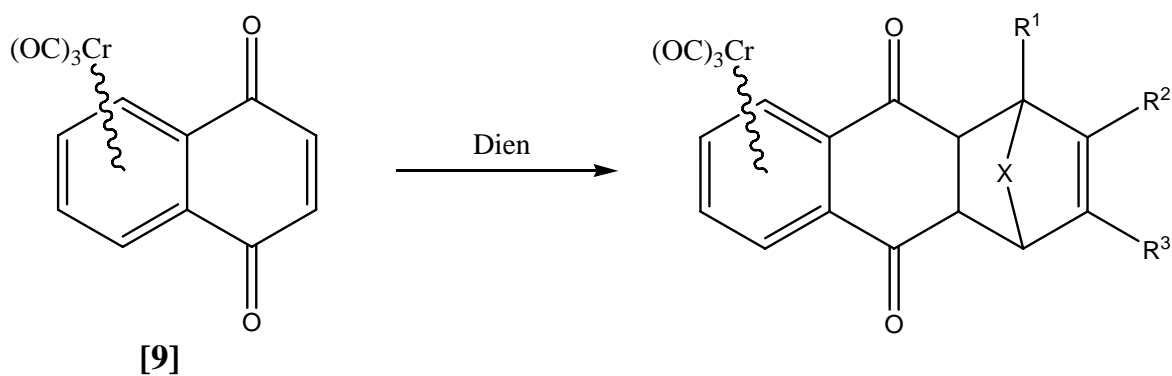
III.3.1 Vorbemerkungen

Die Fähigkeit von Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinonen, mit Dienen eine *Diels-Alder*-Reaktion einzugehen, konnte bereits am Beispiel des 2-Propyl-substituierten Komplexes [5] gezeigt werden.¹⁰⁵ Während dieser Komplex an der chinoiden Doppelbindung einen Substituenten trägt und daher lediglich mit dem in [4+2]-Cycloadditionen hochreaktiven Dien Cyclopentadien zur Reaktion gebracht werden konnte, liegt nun mit Verbindung [9] ein Komplex vor, der diese Einschränkung nicht besitzt. Dieser Komplex sollte aufgrund der geringeren sterischen Hinderung an der chinoiden Doppelbindung mit einer Vielzahl von Dienen in *Diels-Alder*-Reaktionen umsetzbar sein. Im Vordergrund der Untersuchungen steht dabei der dirigierende Einfluss des Tricarbonylchrom-Fragmentes auf die Produktverteilung. Aufgrund der Abschirmung einer der beiden π -Seiten des Chinons sollte der Angriff des Diens in einer [4+2]-Cycloaddition von der entgegengesetzten Seite, also *anti* zum Tricarbonylchrom-Fragment, erfolgen. Diese Seitendiskriminierung soll spektroskopisch untersucht werden.

III.3.2 Präparative Ergebnisse

III.3.2.1 Unkatalysierte Reaktionen

Die Reaktion des Naphthochinon-Komplexes [9] mit den eingesetzten Dienen gelingt am besten ohne die Zugabe eines weiteren Lösungsmittels. Die genauen Bedingungen sind jeweils der Tabelle 4 zu entnehmen. Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie ist wegen der geringen Lösungs-/Reaktionsmittelmenge (teilweise nur 0,1 ml) nicht praktikabel. Die vollständige Umsetzung des Komplexes ist hingegen gut an einer Farbänderung der Reaktionslösung von violett nach rot zu erkennen. Da die violette Farbe des Chinon-Komplexes so intensiv ist, kann der Farbumschlag erst gegen Ende der Reaktion beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion wird überschüssiges Dien im Vakuum entfernt und das Produkt chromatographisch an Kieselgel gereinigt.



R1	R2	R3	X	Produkt
H	H	H	CH ₂	[10]
H	CH ₃	CH ₃	/	[11]
H	H	H	CH ₂ CH ₂	[12]
OCH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂	[13]
OCH ₃	H	H	/	[14]
H	OCH ₃	OCH ₃	/	[15]
H	Cl	H	/	[16]

Abbildung 28: Reaktionsschema der Cycloaddition von [9] mit verschiedenen Dienen.

Dien	Produkt	Bedingungen	Ausbeute
	[10]	neat, 20 °C, 4h	77%
	[11]	neat, 65 °C, 4.5 h	93%
	[12]	neat, 65 °C, 4.5 h	88%
	[13]	neat, 50 °C, 25 min	88%
	[14]	neat, 60° C, 30 min	82%
	[15]	neat, 60°C, 2.5 h	64%
	[16]	neat, 60°C, 6h	13%

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen der Umsetzung des Naphthochinon-Komplexes [9] mit verschiedenen Dienen.

In der Wahl der Reaktionstemperatur ist man aufgrund des Siedepunktes des Diens eingeschränkt. Auf der anderen Seite führt eine Temperatur von über 90°C zu einer beginnenden Zersetzung des Tricarbonylchrom-Komplexes [9]. Mit einer Reihe von sterisch anspruchsvollen oder unreaktiven Dienen wie Furan, 1,3-Cyclooctadien, Anthracen¹³⁰ oder 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien ist bei einer Temperatur von 60°C auch nach zwei Tagen keine Umsetzung zu beobachten.

III.3.2.2 Untersuchungen zur katalytischen Aktivierung mit Lewis-Säuren

Eine Möglichkeit der Aktivierung von [4+2]-Cycloadditionen besteht in der Zugabe von Lewis-Säuren. In einer Testreihe wird die Reaktion des Naphthochinon-Komplexes [9] mit dem verhältnismäßig unreaktiven 2,3-Dimethylbutadien (vgl. Tabelle 4) unter Verwendung verschiedener Lewis-Säuren untersucht. Dazu wird der Tricarbonylchrom-Komplex mit drei Äquivalenten des Diens in jeweils gleichen Konzentrationen (33 mmol/l) in Dichlormethan gelöst und mit katalytischen Mengen (ca. 10-25 mol%) verschiedener Lewis-Säuren versetzt (Tabelle 5).

Zur Bestimmung der Ausbeute wird die Lewis-Säure sofort nach Beendigung der Reaktion von der Reaktionslösung mittels einer kurzen Filtriersäule (Kieselgel) abgetrennt. Die Ausbeute wird anschließend aus dem Filtrat säulenchromatographisch bestimmt.

¹³⁰ *Diels-Alder-Reaktionen mit Anthracen*: a) H. K. Patney, *Synthesis*, **1991**, 694. b) D.H. Hua, M. Tamura, X. Huang, H. A. Stephany, B. A. Helfrich, E. M. Perchellet, B. J. Spersflag, J-P. Perchellet, S. Jiang, D. E. Kyle, P. K. Chiang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2907.

Lewis-Säure	Reaktionszeit bei RT	Ausbeute
ohne	5 d	23 %
SnCl₄	2 min	3 %
BF₃	2-3 min	9 %
ZnCl₂	4 h	12 %
AlCl₃	< 1 min	0 %
Al(CH₃)₂Cl	2-3 min	1 %
TiCl₄	2 min	0 %
Cp₂TiCl₂	5 d	56 %
FeCl₃	5 d	25 %
CeCl₃	5 d	34 %

Tabelle 5: Ergebnisse der Lewis-Säure katalysierten Umsetzung von Komplex [9] mit 2,3-Dimethylbutadien in Dichlormethan.

Wie dem ersten Eintrag der (Tabelle 5) zu entnehmen ist, führt die Reaktion unter verdünnten Bedingungen gegenüber der unverdünnten Variante (vgl. Tabelle 4) zu einer Verringerung der Ausbeute und deutlichen Verlängerung der Reaktionszeit. Da es sich um einen bimolekularen Reaktionsmechanismus handelt, ist dieses Ergebnis zu erwarten. Generell werden aber auch durch den Einsatz von Lewis-Säuren nicht die ohnehin schon hohen Ausbeuten erreicht, die sich mit der Reaktionsführung ohne Lösungsmittelzusätze erzielen lassen. Stattdessen beobachtet man in großem Umfang die Zersetzung der Tricarbonylchrom-Komplexe. Gerade bei der Verwendung von in *Diels-Alder*-Reaktionen gut etablierten Lewis-Säuren sind bereits wenige Minuten nach deren Zugabe zur Reaktionslösung lediglich wenige Prozent des komplexierten Cycloadditions-Produktes nachweisbar. Die besten Ergebnisse lassen sich durch die Verwendung von Titanocendichlorid und Cerchlorid erzielen, die nach fünftägiger Reaktionszeit 56% bzw. 34% Ausbeute an Cycloadditionsprodukt **[11]** liefern. Im durchgeführten Screening der Lewis-Säuren sind dies die einzigen Einträge, bei denen sich die Ausbeute gegenüber dem unkatalysierten Fall (erster Eintrag in der Tabelle 5) steigern lassen.

III.3.3 Spektroskopische Ergebnisse

III.3.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Daten der Komplexe **[10]** bis **[16]** werden wegen ihrer großen Ähnlichkeit im Bereich der Valenzschwingungen der Carbonyl-Liganden an dieser Stelle gemeinsam besprochen. In allen Spektren stellt die A_1 -Bande ein scharfes Signal dar, das meist bei $\nu \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist. Nur bei Komplex **[14]** liegt diese Bande mit $\nu = 1994 \text{ cm}^{-1}$ bei etwas niedrigeren Wellenzahlen. Die E-Banden sind im Vergleich mit der A_1 -Bande jeweils von geringerer Intensität sowie etwas verbreitert. Eine Aufspaltung der E-Bande ist außer bei den unsymmetrischen Komplexen **[14]** und **[16]** nur an einer Verbreiterung zu erkennen, die Werte sind in der Tabelle in Klammern gesetzt. Die E-Banden der Komplexe liegen zwischen $\nu = 1940$ und $\nu = 1950 \text{ cm}^{-1}$. Nur bei Komplex **[14]** liegen diese Banden mit $\nu = 1932$ und $\nu = 1942 \text{ cm}^{-1}$ erneut leicht darunter.

Die Lagen der Banden der CO-Schwingungen der Cycloadditionsprodukte **[10]** bis **[16]** liegen im gleichen Bereich wie die des Eduktes **[9]**. Allgemein ist die Lage der A_1 - und E-Banden durch die starken π -Akzeptor Wechselwirkungen der α -ständigen Carbonylgruppen, im Vergleich zu anderen Tricarbonylchrom-Komplexen, stark hypsochrom verschoben.

	Dien	$\nu A_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\nu E [\text{cm}^{-1}]$
[9]		2002	1950
[10]	Cyclopentadien	2000	1946
[11]	2,3-Dimethylbutadien	2000	1944 (1948/ 1939)
[12]	1,3-Cyclohexadien	1998	1943 (1949/ 1937)
[13]	1-Methoxy-1,3-cyclohexadien	2000	1945
[14]	1-Methoxybutadien	1994	1942/1932
[15]	2,3-Dimethoxybutadien	2000	1945 (1950/ 1941)
[16]	2-Chlorbutadien	2001	1951/ 1942

Tabelle 6: Lage der CO-Valenzschwingungen der Komplexe **[10]** bis **[16]** in PE 40/60; das Edukt **[9]** dient als Referenz.

III.3.3.2 NMR-Spektroskopie

In den ^1H -NMR-Spektren der Cycloadditionsprodukte **[10]** bis **[16]** erscheinen die Resonanzsignale der Protonen des komplexierten Rings mit der typischen Hochfeldverschiebung. Auffällig ist, dass sich die Verschiebungswerte für die Protonenpaare H-1 und H-4 sowie H-2 und H-3 in allen Spektren nur wenig voneinander unterscheiden. Die genauen Werte können der Tabelle 7 entnommen werden. Die Signale zwischen $\delta = 5,8$ und $\delta = 6,3$ ppm bei den Komplexen **[10]**, **[12]** bis **[14]** und **[16]** sind den Protonen der Doppelbindung, die im Verlauf der [4+2]-Cycloaddition entstanden ist, zuzuordnen. In allen Spektren erscheinen die Signale der vormals chinoiden Doppelbindungsprotonen jetzt zwischen ca. $\delta = 3,2$ und $\delta = 4,0$ ppm.

Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **[16]**, dem Cycloadditionsprodukt aus Chloropren und Komplex **[9]**, ist, dass die Signale der Protonen H-1 / H-4 und H-2 / H-3 des komplexierten Ringes zusammenfallen. Offenbar ist der Einfluss des Chloratoms an C-6 auf die chemische Verschiebung der Aromaten-Protonen geringer als der des Methoxy-Substituenten an C-5 in den Komplexen **[13]** und **[14]**.

	H-8a /H-10a	H-1 / H-4	H-2 / H-3	H-6 / H-7
[10]	3,66	5,93	5,60	6,12
[11]	3,35	5,97	5,61	
[12]	3,34	5,95	5,60	6,25
[13]	3,16 / 3,45	5,90 / 5,99	5,53 / 5,58	6,12 / 6,14
[14]	3,29 / 3,99	5,91 / 6,01	5,58 / 5,62	6,01 / 6,05
[15]	3,40	5,98	5,65	
[16]	3,36 / 3,52	5,99	5,65	5,84

Tabelle 7: ^1H -NMR-Verschiebungswerte (CDCl_3) der Komplexe **[10]** bis **[16]**.

In den ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome des Tricarbonylchrom-koordinierten Arenrings zwischen $\delta = 88$ und $\delta = 98$ ppm. Ein Vergleich der Spektren untereinander zeigt auch hier lediglich geringe Unterschiede von wenigen ppm (Tabelle 8). Auch die Signale der Carbonylgruppen des ehemaligen chinoiden Ringes und der Tricarbonylchrom-

Liganden zeigen untereinander nur geringe Abweichungen. Die Resonanzen der Carbonyl-Liganden sind durch den Elektronenzug der beiden α -ständigen Carbonyl-Gruppen wie schon im Naphthochinon-Komplex **[9]** nach hohem Feld hin verschoben. Signale im Bereich von $\delta = 123$ bis $\delta = 136$ ppm zeigen die Bildung einer Doppelbindung durch die [4+2]-Cycloaddition an. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **[16]** sind die Unterschiede der Verschiebungen der Signale der Ringkohlenstoffatome C-1 / C-4, C-2 / C-3 und C-4a / C-9a sehr gering. Der Grund dafür dürfte der bereit in der Besprechung des ^1H -NMR-Spektrums diskutierte Positionsunterschied des Substituenten an C-6 statt an C-5 sein.

	C-1 bis C-4	C-4a, C-9a	C-6, C-7	C-9, C-10	Cr(CO) ₃
[10]	88,9/ 92,6	96,0	135,9	196,3	228,9
[11]	89,1/ 92,5	94,3	123,4	197,4	229,2
[12]	88,9/ 92,6	95,8	134,0	196,3	228,9
[13]	88,8/ 90,1/ 92,2/ 92,3	94,7/ 96,7	131,5/ 136,5	192,4/ 195,8	229,0
[14]	88,2/ 89,1/ 92,1/ 92,7	97,4/ 97,9	123,5/ 131,0	195,2/ 197,6	229,7
[15]	89,2/ 92,5	93,8	135,5	196,1	229,0
[16]	89,1/ 89,2/ 92,5/ 92,5	93,6/ 93,7	121,7/ 129,2	195,5/ 196,4	228,9

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Verschiebungen (CDCl_3) der Komplexe **[10]** bis **[16]**.

Das Auftreten jeweils nur eines Produktes kann zwar als Hinweis auf eine Selektivität der Reaktion gewertet werden, doch aus den NMR-Daten allein lässt sich die *anti*-Selektivität des Dien-Angriffs an die chinoide Doppelbindung zum Tricarbonylchrom-Fragments nicht nachweisen.

III.3.3.3 Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren aller Komplexe **[10]** bis **[16]** tritt ein Peak auf, der dem Molekülion zugewiesen werden kann. Die hochaufgelösten Massenspektren der Molekülionenpeaks der Komplexe **[10]** bis **[15]** bestätigen in allen Fällen die Richtigkeit der Summenformel. Weitere Peaks lassen sich den Fragmentionen aus zweifachem bzw. dreifachem CO-Verlust zuordnen. Für die Komplexe **[12]** und **[14]** bis **[16]** ist der aus letzterem entstandene Peak gleichzeitig der Basispeak.

Für die Verbindung **[16]** ist dieser Ionenpeak für die hochauflösende Massenspektrometrie ausgewählt worden. Die gefundene Masse stimmt auch in diesem Fall mit der entsprechenden Summenformel überein. Der für Tricarbonylchrom-Komplexe charakteristische Verlust des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments lässt sich dagegen nicht in allen EI-Massenspektren detektieren.

Interessant ist das Ion der Masse 210, dessen Peak nur in den Spektren der Verbindungen **[11]** und **[14]** nicht auftaucht. Es geht durch den Verlust von drei CO-Liganden sowie der Abspaltung des Diens gemäß einer Retro-*Diels-Alder*-Reaktion hervor. Dieser Fragmentationenpeak des Chrom-komplexierten Chinons besitzt jeweils eine vergleichsweise starke Intensität und stellt im Falle von **[10]** sogar den Basispeak dar.

Zur Übersicht sind die besprochenen Ionenpeaks mit den dazugehörigen Intensitäten relativ zum Basispeak in der Tabelle 9 zusammengefasst.

	M^+	$\text{M}^+ - 2\text{CO}$	$\text{M}^+ - 3\text{CO}$	$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{M}^+ - 3\text{CO}/\text{Retro}$
[10]	24	20	38	12	100
[11]	4	3	11	16	
[12]	21	18	100	8	72
[13]	4	3	18		53
[14]	48	10	100		
[15]	40	1	100	7	16
[16]	23	9	100		23

Tabelle 9: Übersicht der charakteristischen Ionenpeaks der EI-Massenspektren der Komplexe [10] bis [16].

Neben den bereits vorgestellten Ionenpeaks finden sich in einigen Spektren auch solche, die um zwei bzw. vier Masseneinheiten von den erwarteten Massen der Fragmentationen abweichen. So ist bei Komplex **[10]** das Fragmentation der Masse $m/z = 274$ mit einer Differenz von zwei Masseneinheiten zum Ionenpeak [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$] der drittgrößte Peak des Spektrums. Dies ist mit einer Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen, einer formalen Oxidation zum entsprechenden Chinon, erklärbar. In den Spektren von **[11]** und **[16]** findet man bei [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$] neben dieser Differenz von zwei auch die von vier Masseneinheiten. Diese Verbindungen können, im Gegensatz zu **[10]** mit seiner überbrückenden Methylengruppe, den

durch die *Diels-Alder*-Reaktion gebildeten Ring aromatisieren und so das entsprechende Anthrachinon-Ion bilden. Für [11] ist das auch für das Ion $[M^+ - Cr(CO)_3]$ zu beobachten, wobei der Peak der unkomplexierte Anthrachinon-Ions den Basispeak bildet.

Im EI-Massenspektrum von [14] finden sich Ionenpeaks, die auf eine ganze Reihe solcher Oxidations- und Aromatisierungsschritte schließen lassen. Zusätzlich kommt es hier durch Abspaltung von Methanol besonders leicht zur Aromatisierung des ungesättigten Rings. Die Fragmentierungsschritte sind mit den Angaben der Ionenmassen und den Intensitäten der Ionenpeaks in Abbildung 29 zusammengefasst.

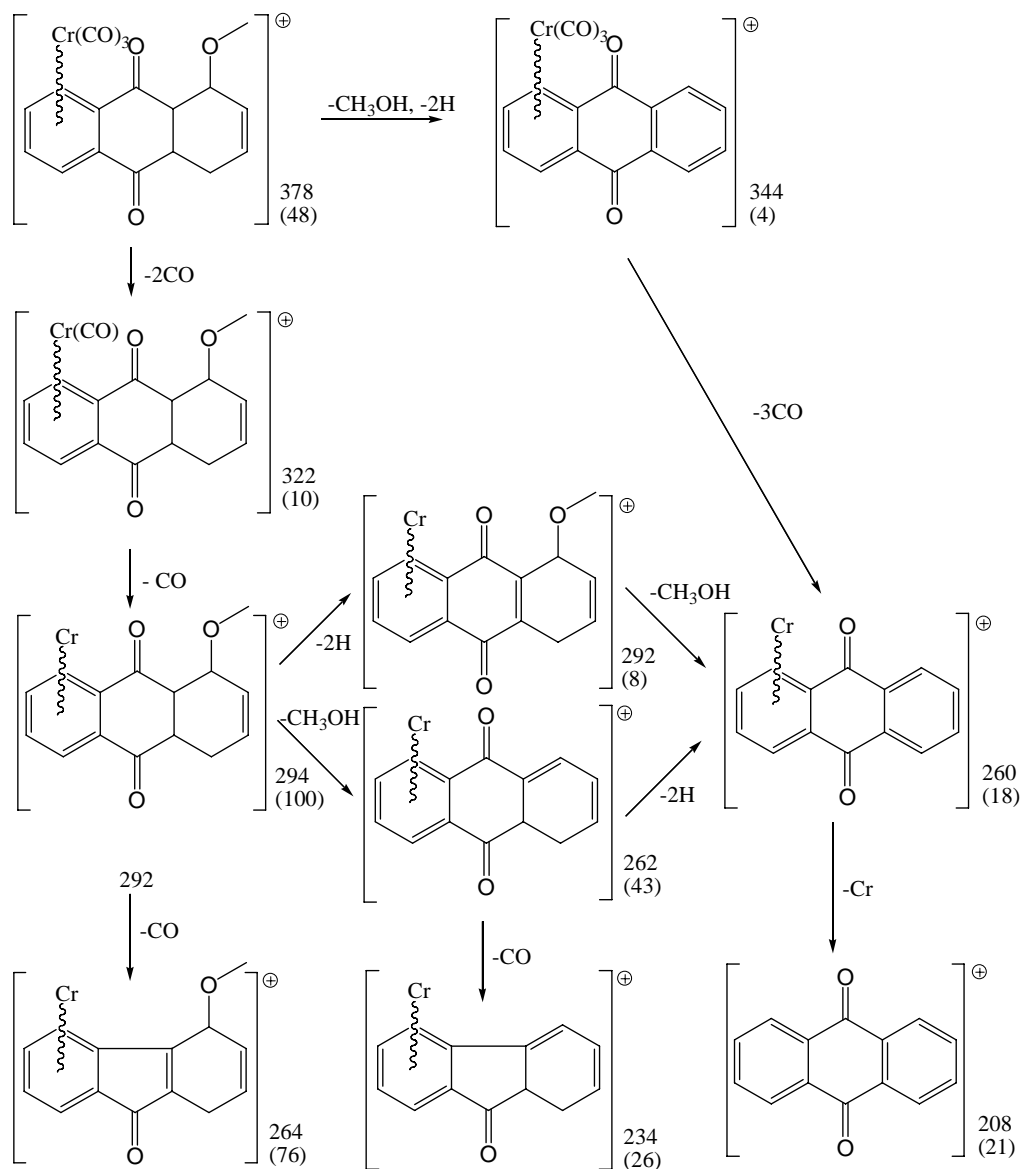
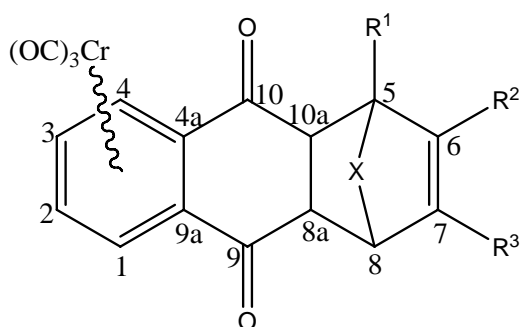


Abbildung 29: Massenspektrometrisches Zerfallsschema von [14].

III.3.3.4 Röntgenstrukturanalyse

Um die erwartete sterische Abschirmung des Diens in der *Diels-Alder*-Reaktion durch das Tricarbonylchrom-Fragment zu belegen, wurden von den Cycloadditionsprodukten [10] bis [14] Kristalle angefertigt und röntgenographisch untersucht. Kristalle konnten durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus einer Lösung der jeweiligen Komplexe in Diethylether erhalten werden. In Tabelle 10 sind die wichtigsten Atomabstände in den Komplexen zusammengefasst.



R1	R2	R3	X	Produkt
H	H	H	CH ₂	[10]
H	CH ₃	CH ₃	/	[11]
H	H	H	CH ₂ CH ₂	[12]
OCH ₃	H	H	CH ₂ CH ₂	[13]
OCH ₃	H	H	/	[14]

	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]
Cr-CO1	1,884(2)	1,859(3)	1,8589(16)	1,8565(15)	1,868(3)
Cr-CO2	1,8580(14)	1,856(3)	1,8526(16)	1,8603(16)	1,824(3)
Cr-CO3	1,8580(14)	1,861(3)	1,8602(16)	1,8678(16)	1,846(3)
CrC-O1	1,141(2)	1,150(3)	1,1458(19)	1,1502(18)	1,145(3)
CrC-O2	1,1464(17)	1,147(3)	1,1444(19)	1,1451(19)	1,147(3)
CrC-O3	1,1464(17)	1,152(3)	1,147(2)	1,1474(19)	1,158(3)
Cr-C1	2,2125(13)	2,200(2)	2,2218(14)	2,1956(16)	2,203(2)
Cr-C4	2,2125(13)	2,207(2)	2,2231(14)	2,2017(15)	2,218(2)
Cr-C2	2,2273(13)	2,207(2)	2,2225(15)	2,2108(16)	2,2117(3)
Cr-C3	2,2273(13)	2,213(2)	2,2287(15)	2,2112(15)	2,220(2)
Cr-C4a	2,1753(12)	2,178(2)	2,1794(14)	2,1924(16)	2,184(2)
Cr-C9a	2,1753(12)	2,183(2)	2,1995(14)	2,1863(16)	2,184(2)
Cr-Z(Ar)	1,692(2)	1,687(2)	1,702(2)	1,685(1)	
Krst.Sys.	Orthorhomb.	Monoclin	Triclin	Monoclin	Orthorhomb.
Raum- gruppe	Pbcm (Nr. 57)	P2/n (Nr. 13)	P-1 (Nr. 2)	P2 (1)/c (Nr. 14)	Pbca (Nr. 61)

Tabelle 10: Wichtige Bindungsabstände und kristallographische Daten aus der Röntgenstrukturanalyse der Komplexe [10] bis [14].

In allen Fällen ist die Anordnung des neu gebildeten Ringes ausschließlich *anti* bezüglich der Tricarbonylchrom-Einheit und *endo* hinsichtlich des Dienophils. Ersteres zeigt die hervorragende Stereokontrolle durch das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment in der *Diels-Alder*-Reaktion. Den Röntgenstrukturen gemeinsam ist die gestaffelte Ausrichtung der Carbonyl-Liganden hinsichtlich des anellierten Ringes. Je zwei Carbonyl-Liganden schließen diesen ein, während der dritte CO-Ligand entlang der Molekülachse vom Kohlenstoffgerüst wegzeigt. Die Abstände des Chrom-Atoms zur Ebene des komplexierten Ringes liegen zwischen 1,685 und 1,702 Å. Der im Vergleich mit anderen Tricarbonylchrom-Komplexen sehr kleine Abstand ist auf die π -Akzeptorwirkung der beiden Carbonylgruppen zurückzuführen.¹³¹ Auch die relativ großen Cr-CO Bindungslängen von $\sim 1,86$ Å sind typisch für Azeptor-substituierte Tricarbonylchrom-Komplexe und belegt die bereits in der Diskussion der IR-Daten angesprochene herabgesetzte Elektronendichte am Chrom-Atom und die daraus resultierende geringere Rückbindung zu den CO-Liganden. Das Chrom-Atom liegt nicht zentral über der Mitte des komplexierten Ringes, sondern ist zum anellierten Ring hin verschoben. So sind die Abstände des Metallatoms zu den Kohlenstoffatomen C-4a und C-9a in den untersuchten Komplexen **[10]** bis **[14]** jeweils die kürzesten zu den C-Atomen des Arenringes. Auch dieser Befund ist für π -Akzeptor-substituierte Tricarbonylchrom-Komplexe typisch und wird mit einer möglichen mesomeren Grenzstruktur erklärt.¹³¹

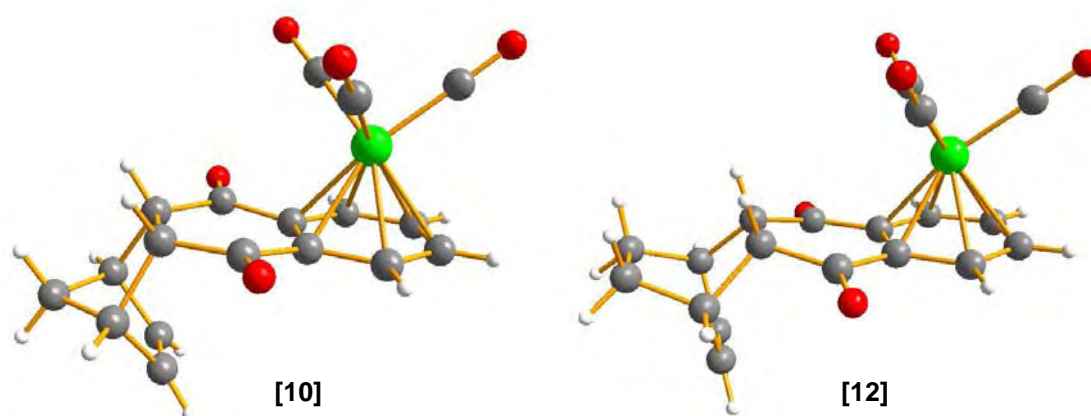


Abbildung 30: Molekülstrukturen von **[10]** und **[12]** im Kristall.

Im Cycloadditionsprodukt **[10]** (Abbildung 30) des Chinons **[9]** mit Cyclopentadien ist der ehemalige chinoide Ring nahezu planar und auch die Carbonylsauerstoff-

¹³¹ A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. J. Zaworotko, *Organometallics*, **1992**, 11, 1550.

Atome liegen fast in dieser Ringebene, was anhand des Torsionswinkels¹³² von $0,77^\circ$ zwischen dem komplexierten Ring und den Sauerstoffatomen zu erkennen ist. Auch findet man einen perfekten Tetraederwinkel von $109,7^\circ$ an den Kohlenstoffatomen der vormals chinoiden Doppelbindung.

In der Röntgenstruktur von Komplex **[12]** (Abbildung 30), dem Additionsprodukt von **[9]** mit Cyclohexadien, zeigen die beiden Carbonylsauerstoff-Atome vom $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment weg. Die Torsionswinkel betragen $13,7^\circ$ bzw. $9,1^\circ$. Dies führt dazu, dass der Ring eine leichte Bootkonformation einnimmt. In der Festkörperstruktur sind mehrere Wasserstoffbrücken des Typs $\text{C-H}\cdots\text{O}$ zu finden, welche einen zusätzlichen Beitrag zu der Deformation in der Festkörperstruktur beisteuern können. Aufgrund des Wasserstoff-Akzeptorabstandes und des Winkels C-H-O ist abzulesen, dass diese H-Brücken für den Typ $\text{C-H}\cdots\text{O}$ noch in einem Bereich relativ starker Wechselwirkung liegen.¹³³ Dies kann durch die erhöhten Acidität der H-Atome des Arenringes, bedingt durch die Komplexbildung mit dem Metallfragment erklärt werden.

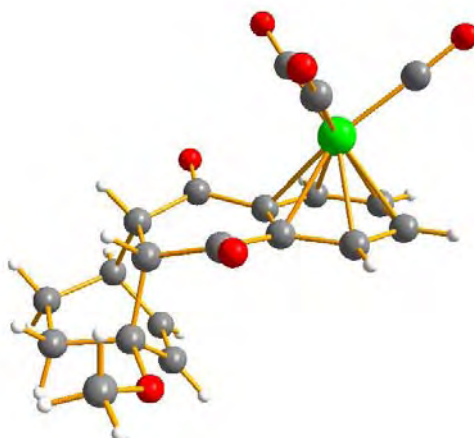


Abbildung 31: Molekülstrukturen von **[13]** im Kristall.

In Komplex **[13]**, der im Unterschied zu **[12]** eine Methoxygruppe in 5-Position trägt, sind die Carbonylsauerstoffatome des Ringsystems zur $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit hingebogen, wobei die Torsionswinkel $15,4^\circ$ und $11,6^\circ$ betragen (Abbildung 31). In diesem Fall finden sich keine Wasserstoffbrücken zu diesen Sauerstoffatomen, so

¹³² Die Torsionswinkel der Carbonylsauerstoffatome, die in der Diskussion besprochen werden, beziehen sich jeweils auf die Winkel, die von der Carbonyl-Bindung zu den Bindungen der quartären C-Atome des komplexierten Ringes eingeschlossen werden.

¹³³ Zu $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Bindungen: G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 441.

dass ausschließlich Packungseffekte für diesen strukturellen Befund verantwortlich sind.

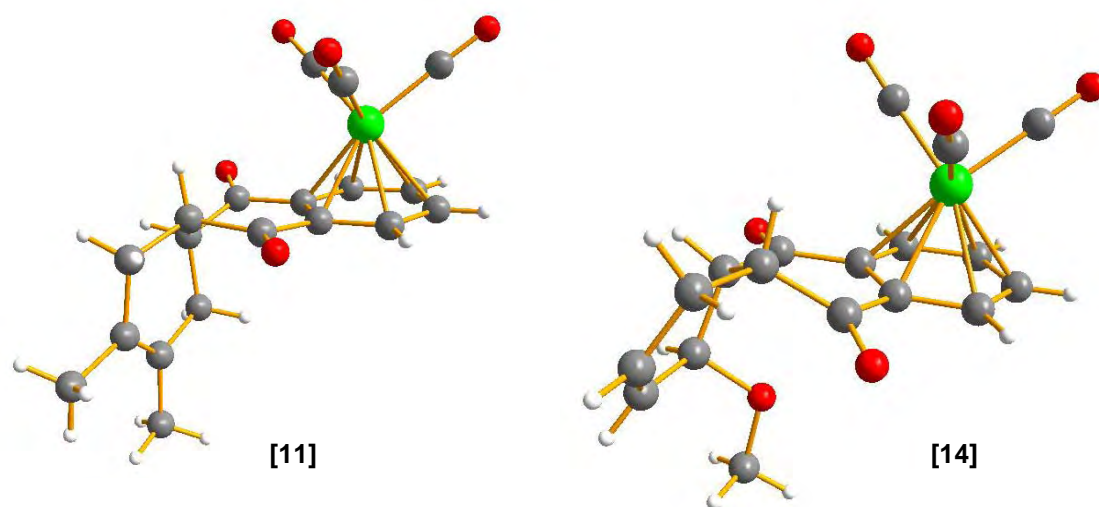


Abbildung 32: Molekülstrukturen von [11] und [14] im Kristall.

In der Röntgenstrukturen der beiden Verbindungen **[11]** und **[14]** (Abbildung 32) findet man die ehemals chinoide CC-Doppelbindung und den durch die [4+2]-Reaktion mit dieser Bindung neugebildeten Cyclohexenring gegenüber der Ebene des komplexierten Ringes verdreht. Die Torsionswinkel zwischen dieser Bindung und derjenigen zwischen den beiden quartären Kohlenstoffatomen des komplexierten Ringes betragen $26,3^\circ$ in der Struktur von **[14]** bzw. $28,6^\circ$ in der von **[11]**. Diese Verdrehung kann ebenfalls anhand der Torsionswinkel zum jeweils einen vom $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment wegweisenden Sauerstoffatom der Ringcarbonylfunktionen abgelesen werden. Während eine der Carbonylgruppen in der Röntgenstruktur von **[11]** genau in der Ebene des komplexierten Ringes liegt und ebenfalls eine der Gruppen in der Struktur des Komplexes **[14]** mit einem Winkel von $4,3^\circ$ noch beinahe in dieser liegt, so ragt die jeweils andere Carbonylgruppe mit $18,7^\circ$ **[11]** bzw. $15,3^\circ$ **[14]** stark aus dieser Ebene hinaus. Ein Grund ist sicher die fehlende zusätzliche Überbrückung des Cyclohexenringes, die aus der Reaktion mit cyclischen Dienen hervorgeht (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31) und zu einer konformativen Fixierung dieses Ringes führt. Einen weiteren Beitrag zu der beobachteten Struktur bilden sicher auch die vorhandenen Wasserstoffbrücken zu benachbarten Molekülen, wie anhand der Struktur des Komplexes **[14]** (Abbildung 33) deutlich wird. Auch hier (vgl. **[12]**) sind besonders

eines großen Überschusses (ca. 10 bis 15 Äquivalente) der Dien-Komponente beobachtet man stattdessen eine Reaktion *pseudo*-erster Ordnung. Das NMR-Experiment wird bei 60° C durchgeführt, in regelmäßigen Abständen werden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen.

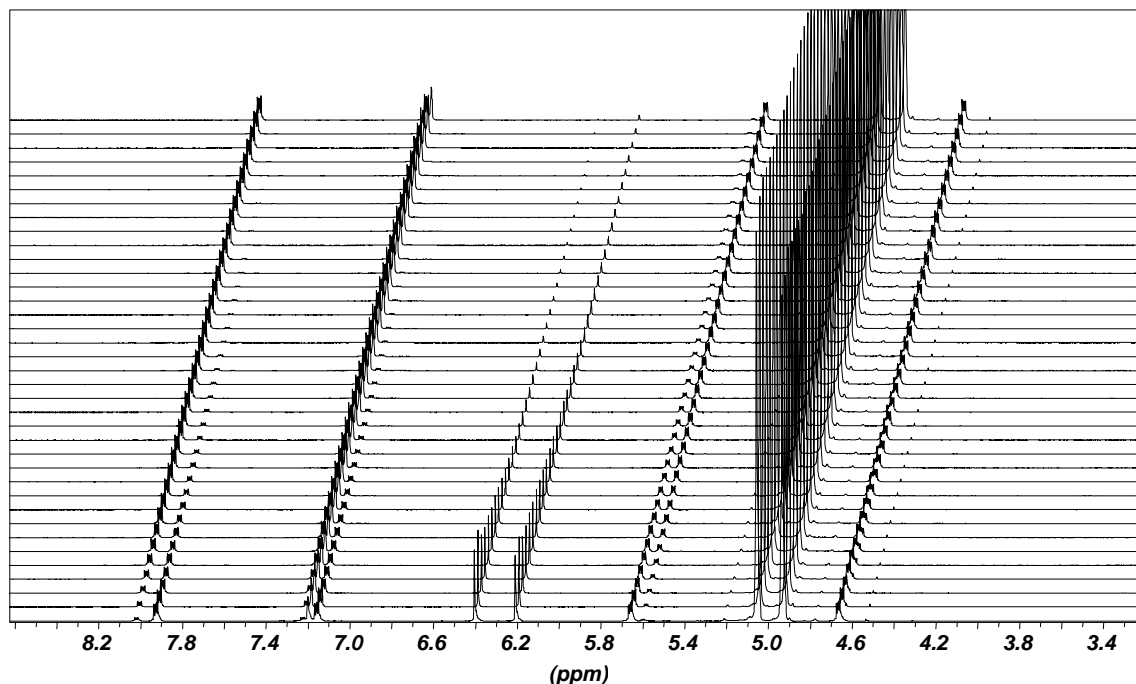


Abbildung 34: Kinetik ¹H-NMR-Experiment über 19 h bei 60°C in C₆D₆, aufgetragen sind Spektren halbstündiger Messintervalle.

In den ¹H-NMR-Spektren sind alle Signale, bis auf die der Methylenprotonen, des unkomplexierten Chinons sowie Cycloadditions-Produktes deutlich von denen der komplexierten Analoga zu unterscheiden. Die genauen Verschiebungswerte sind der Abbildung 35 zu entnehmen.

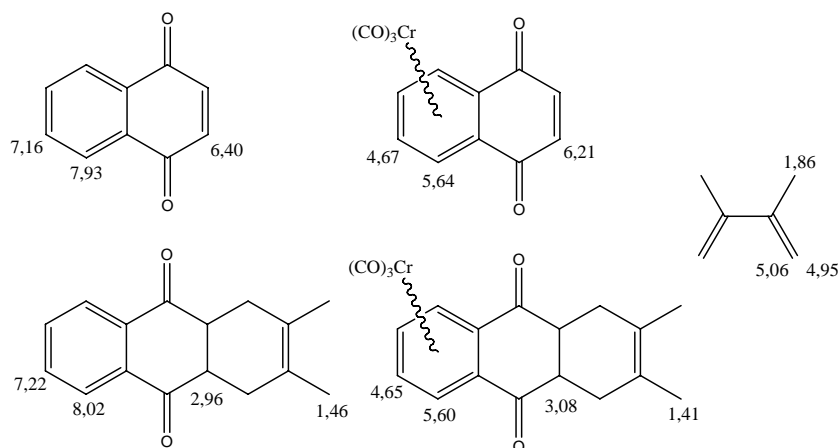


Abbildung 35: ¹H-NMR-Verschiebungswerte [C₆D₆/60°C] der Edukte und Produkte.

Zur Bestimmung des Fortschritts der Reaktion werden jeweils die Edukt-/Produkt-Verhältnisse in den Spektren durch Integration ermittelt. Prinzipiell kann jedes der je drei Edukt-Protonensignale für die Bestimmung benutzt werden. Das Signal des Protons in der 6- bzw. 7-Position des unkomplexierten Chinons bzw. des Additionsproduktes überlagert jedoch mit dem Lösungsmittelsignal ($\delta = 7,20$ ppm). Für Komplex **[9]** ebenso wie für das Reaktionsprodukt **[11]** fallen die entsprechenden Protonenresonanzsignale dieser Positionen zusammen und lassen sich daher für eine Bestimmung der Integralverhältnisse nicht verwenden. Daher werden für die Verhältnisbestimmung durch Integration sowohl für die Edukte als auch für deren Cycloadditions-Produkte jeweils die Signale der Protonen in 5- und 8-Position (bzw. die 1- und 4-Position in Cycloadditions-Komplex) benutzt.

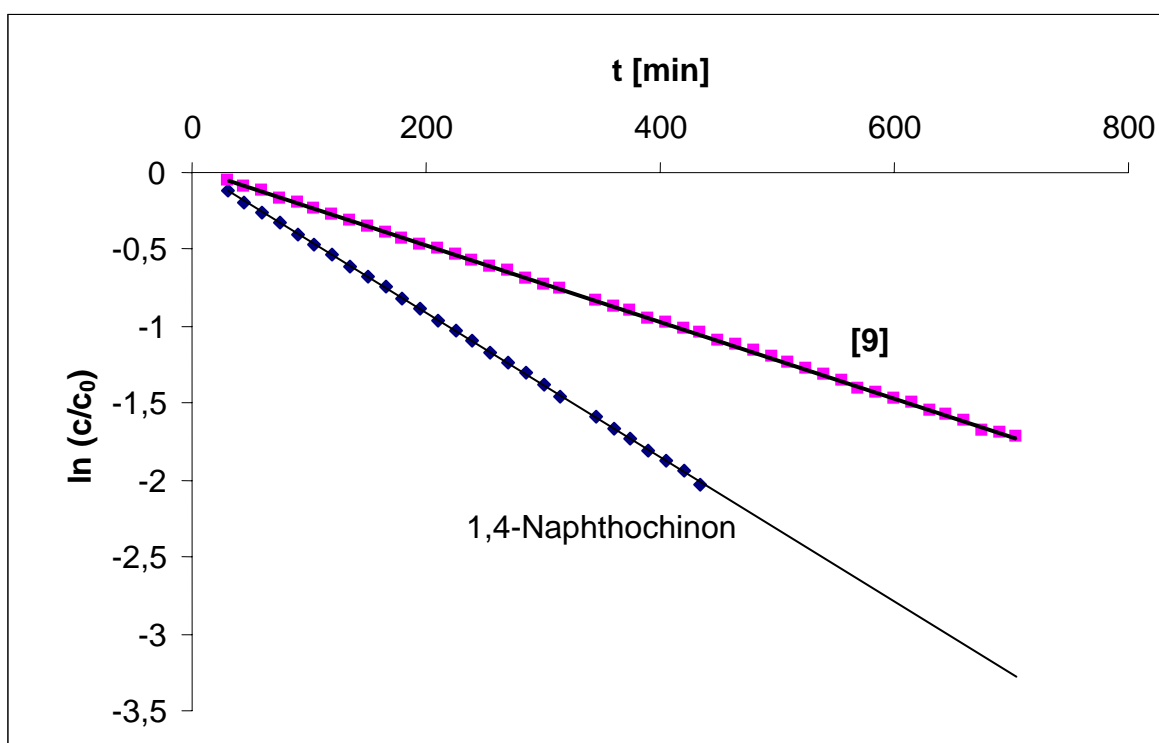


Abbildung 36: Konzentrationsprofil der [4+2]-Cycloaddition von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien an Naphthochinon und dessen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **[9]**.

Eine graphische Auftragung des Logarithmus des durch die Integration gewonnenen Molenbruchs gegen die Zeit liefert in beiden Fällen innerhalb des untersuchten Zeitintervalls eine Gerade (Abbildung 36). Die Reaktion verläuft also nach einem Geschwindigkeitsgesetz (*pseudo*-)erster Ordnung. Aus den Steigungen

der Geraden können die für diese Temperatur gültigen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante liegt für die Reaktion des unkomplexierten Chinons mit $k = 7,83 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ fast doppelt so hoch wie die für die Reaktion von Komplex **[9]** zu **[11]** mit $k = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$. Dieser Befund lässt sich durch die vollständige Abschirmung einer Seite der chinoiden Doppelbindung in **[9]** durch das Tricarbonylchrom-Fragment erklären. Daher kann ein Angriff des Diens lediglich von einer statt von zwei Seiten erfolgen. Die Geschwindigkeitskonstante k ist für das unkomplexierte Chinon jedoch nicht ganz doppelt so groß. Berücksichtigt man die Anzahl der Reaktionsseiten in beiden Fällen, so ergibt sich eine etwas höhere Geschwindigkeit der Reaktion des Tricarbonylchrom-Komplexes **[9]** mit einem Unterschied von etwa 6 % zum unkomplexierten Chinon.

III.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Reaktion des Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinons **[9]** mit einer Reihe von Dienen verläuft ohne Zusatz eines Lösungsmittels in präparativ guten Ausbeuten. Lediglich mit Chloropren sind die Ausbeuten nicht zufriedenstellend. Wenig reaktive Diene (Furan, Anthracen) oder Diene, bei denen die zur Reaktion notwendige *cis*-Stellung der Doppelbindungen erschwert ist, reagieren unter den gegebenen Bedingungen nicht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf über 90° C ist nicht möglich, da dies zu einer Zersetzung des Eduktes **[9]** führt. Für fünf der sieben Produkte kann der seitendiskriminierende Effekt des Tricarbonylchrom-Fragments auf den Angriff des Diens anhand der Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

Die Cycloaddition eines Diens an den Naphthochinon-Komplex **[9]** gelingt auch in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie im Kontrollexperiment zur Aktivierung durch Lewis-Säuren und in der Bestimmung der Kinetik mittels dynamischer NMR-Messung gezeigt werden konnte. Allerdings verlaufen die Reaktionen dann um ein Vielfaches langsamer.

Im Vergleich der im Kinetikexperiment bestimmten Geschwindigkeitskonstante des Komplexes **[9]** mit der des unkomplexierten Naphthochinons zeigt sich eine Deaktivierung, die auf der vollständigen Blockierung einer Reaktionsseite durch

das Tricarbonylchrom-Fragment beruht. Rechnet man diesen Nachteil heraus, zeigt sich eine leichte Aktivierung bezüglich der Reaktion des Komplexes **[9]**.

Eine Untersuchung des Einflusses von Lewis-Säuren auf die Reaktion des Komplexes **[9]** am Beispiel der wenig reaktiven Dienkomponente 2,3-Dimethylbutadien verläuft nicht zufriedenstellend. Der Zusatz katalytischer Mengen an Lewis-Säure führt in den meisten Fällen zu einer raschen Zersetzung der metallorganischen Komplexe.¹³⁴ Nur zwei Beispiele (Tabelle 5) führen zu einer Steigerung der Ausbeute gegenüber der entsprechenden Umsetzung ohne Zugabe eines Katalysators. Da im Allgemeinen Tricarbonylchrom-Komplexe (unter Luftausschluss) gegenüber Lewis-Säuren stabil sind, muss die Instabilität von **[9]** an der besonderen Situation –Stabilisierung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments gegen Oxidation durch die Einführung der elektronenziehenden, aber oxidativ wirksamen Chinon-Einheit– im Molekül liegen. Lewis-Säuren führen offensichtlich zu einer Störung des empfindlichen Gleichgewichts der Oxidations-Reduktions-Potentiale im Edukt-Komplex **[9]** (vgl. III.2.4).

¹³⁴ In den meisten Fällen kann das Produkt **[11]** isoliert werden, wohingegen das Edukt **[9]** nicht (mehr) gefunden wird. Der Effekt von Lewis-Säuren auf **[11]** wurde nicht gesondert untersucht.

III.4 Derivatisierung des [4+2]-Cycloadditionsproduktes [10]

III.4.1 Vorbemerkungen

In einigen Proben, deren etherische Lösungen zur Gewinnung von Kristallen infolge langsamen Entweichens des Lösungsmittels eintrockneten, fanden sich neben den orangeroten Kristallen auch geringe Mengen eines schwarzvioletten Pulvers. Eine Massenanalyse der entstandenen Verunreinigung aus dem Kristallisationsansatz von [10] ergab eine Abweichung von zwei Masseneinheiten des Molekülionenpeaks zum Edukt-Komplex [10]. Da diese neue Verbindung aus der ursprünglich reinen Substanz entstanden sein muss, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der zur Verunreinigung führenden Reaktion um eine Oxidation des *Diels-Alder*-Produktes zu einem Chinon handeln könnte. Auch das IR-Spektrums, das die A_1 -Schwingungsbande der Carbonyl-Liganden bei $\nu = 1998 \text{ cm}^{-1}$ zeigt, legt diese Vermutung nahe. Um die These zu stützen, wurde versucht, das entsprechende Produkt gezielt herzustellen.

III.4.2 Präparative Ergebnisse

Ausgehend von dem [4+2]-Cycloadditionsprodukt [10] wird versucht, den die beiden Carbonylgruppen tragenden zentralen Ring mit Silberoxid analog der Reaktionsbedingungen der Darstellung von [9] zu oxidieren. Jedoch ist auch nach einer Reaktionszeit von mehreren Stunden weder an der Farbe der Lösung noch über Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie die Bildung eines weiteren Produktes zu detektieren. Die direkte Oxidation des 9,10-Diketons zum Chinon gelingt somit auf diese Weise nicht. Eine alternative Route eröffnet sich jedoch als Folge einer möglichen zweifachen Keto-Enol-Tautomerisierung des cyclischen Diketons, die zum Hydrochinon führt. Starke Basen beschleunigen die Bildung der aufgrund der Aromatizität stabileren Form.¹³⁵ Behandelt man eine Lösung von [10] in Ether mit Kalium-*tert.*-butylat, so fällt das entsprechende Kaliumsalz des Hydrochinons aus. Nach Reprotonierung des Salzes mit HCl kann das Hydrochinon mit Silber(I)-oxid nach der Standardmethode (vgl. III.1.5 und III.2.3) zum Chinon [17] oxidiert werden. Die Gesamtausbeute beträgt 89%.

¹³⁵ R.G.F.Gilles, G.H.P.Roos, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1976**, 1632.

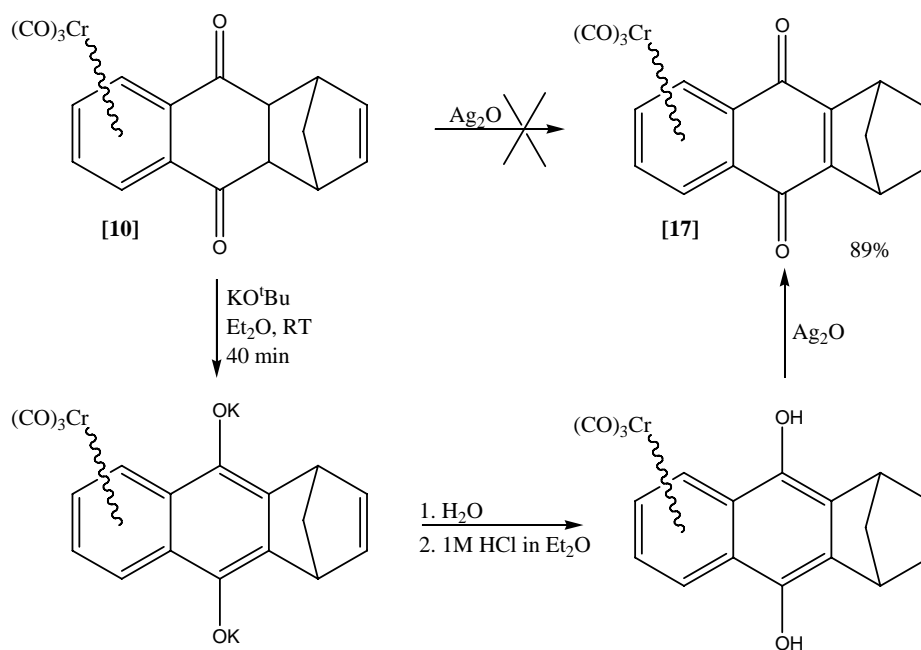


Abbildung 37: Derivatisierung des [4+2]-Cycloadditions-Produktes [10] zum Komplex [17].

III.4.3 Spektroskopische Untersuchungen

III.4.3.1 IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von [17] findet sich die A₁-Bande bei $\nu = 1998 \text{ cm}^{-1}$ und die E-Bande bei $\nu = 1944 \text{ cm}^{-1}$. Das IR-Spektrum, das aus dem Rückstand der Kristallisation von [10] erhalten wurde, zeigt die gleichen Wellenzahlen für diese Banden. Die Lage der Banden ist charakteristisch für akzeptorsubstituierte Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe. Die im Vergleich zu dem Naphthochinon-Komplex [9] bei etwas niedrigeren Wellenzahlen erscheinende Lage der Banden ist auf die Substituenten der Doppelbindung zurückzuführen, die einen +I-Effekt ausüben (vgl. III.2.3.2.1).

III.4.3.2 NMR-Spektroskopie

Im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes [17] finden sich die Protonenresonanzsignale des komplexierten Ringes bei $\delta = 5,70$ und $\delta = 6,22$ ppm. Die Protonen der Doppelbindung erscheinen in einem Signal bei $\delta = 6,87$ ppm. Die Resonanzen der Protonen der Methylenbrücke zeigen die geminale Kopplung von $^2J_{HH} = 10,0 \text{ Hz}$ (δ

= 2,37 und $\delta = 2,40$ ppm). Das Signal bei $\delta = 4,20$ ppm ist den Protonen der tertiären Brückenkopf-Kohlenstoffatome zuzuordnen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome des Chromkoordinierenden Ringes zwischen $\delta = 90,2$ und $\delta = 94,1$ ppm. Die C-Atome der beiden Doppelbindungen zeigen Signale bei $\delta = 142,3$ und $\delta = 163,3$ ppm, wobei Letzteres der chinoiden Doppelbindung zugeordnet werden kann. Die Carbonylgruppen des Chinons treten in einem Signal bei $\delta = 180,9$ zu Tage, die Carbonyl-Liganden in einer Resonanz bei $\delta = 230,3$ ppm. Die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome zeigen zwei Resonanzen bei $\delta = 73,5$ und $\delta = 48,9$ ppm, wobei Letzteres der Methylenbrücke zugeordnet wird.

III.4.3.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum findet sich der Molekülionenpeak in einer Intensität von 13%. Die Abspaltung von zwei bzw. drei Carbonyl-Liganden führt zu den Fragmentationen der Massen $m/z = 302$ und $m/z = 274$. Durch den vollständigen Verlust des Chromfragments resultiert das Ion der Masse $m/z = 222$.

III.4.4 Diskussion

Eine Übereinstimmung der spektroskopischen Daten des Komplexes **[17]** mit denen aus dem Rückstand der Kristallisation des [4+2]-Cycloadditionsproduktes **[10]** belegt die gleiche Identität der Moleküle in beiden Proben. Dadurch wird die anhand der spektroskopischen Daten geäußerte Vermutung einer Oxidation des Eduktes **[10]** unter Bildung von **[17]** bestätigt.

In der Syntheseroute der präparativ durchgeführten Oxidation des [4+2]-Cycloadditionsproduktes ist einleitend eine baseninduzierte Keto-Enol-Tautomerisierung des cyclischen Diketons zum Hydrochinon erforderlich. Das Auftreten des Produktes **[17]** bei der Präparation der Kristalle von **[10]** deutet auch hier auf eine vorgelagerte Keto-Enol-Tautomerisierung hin. Da die Kristallisationen der [4+2]-Cycloadditionsprodukte zum Teil mehrere Wochen benötigen und die gefundene Menge des Chinons **[17]** nur gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Enolisierungsprozess unter den Bedingungen der Kristallisation (-38°C bis 0°C) nur in sehr geringem Umfang abläuft.

Interessant in diesem Zusammenhang sind die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen von *Kündig et al.* zur tautomeren Umlagerung an Tricarbonylchrom-Naphthohydrochinon. Bei der Behandlung des Hydrochinons mit Trifluoressigsäure wurde der entsprechende 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1,4-dion-Cr(CO)₃-Komplex erhalten.¹²⁰ Je nach den Bedingungen der Reaktion ist also die Lage des Gleichgewichts der Keto-Enol-Tautomerisierung (unter Erhalt des Metall-Fragmentes) einstellbar.

Durch die gezielte Synthese des Chinon-Komplexes **[17]** in hoher Ausbeute ist ein Zugang zu Tricarbonylchrom-komplexierten Dihydroanthrachinonderivaten eröffnet. Zwar gehen durch den Oxidationsschritt einerseits die Stereoinformationen an den beteiligten Kohlenstoffatome verloren, andererseits bleibt diese Information bei der Verwendung von [4+2]-Cycloadditionsprodukten, die aus der Reaktion cyclischer Diene mit dem Chinon **[9]** hervorgehen (wie in Komplex **[10]**), in Form der Brücke auf der dem Chrom-Fragment zugewandten Seite erhalten.

III.5 Anwendung der Synthesesequenz auf in der Ligandensphäre modifizierte Chrom-Komplexe

III.5.1 Vorbemerkungen

Für die Untersuchung einer möglichen inter- oder auch einer intramolekularen Reaktionsführung an Naphthochinon-Komplexen des Chroms sind solche Moleküle von Interesse, in denen eine Dien-Einheit über den Liganden im Molekül gebunden ist. Im Zusammenhang der Ligandenmodifikation stellen die Dicarboxylphosphan-Komplexe des Chroms die am besten untersuchte Gruppe dar. Phosphan-Liganden bieten darüber hinaus vielfältige Möglichkeiten der Anbindung der Dien-Komponente.

Die Darstellung von Phosphan-Komplexen ist beispielsweise durch photochemische Decarbonylierung und Ligandenaustausch aus Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen möglich (vgl. II.3). Die resultierenden Komplexe sind hinreichend stabil und daher auch in weiteren Reaktionen einzusetzen.

Die Anwendbarkeit der für die Tricarbonylchrom-Aren-Komplexe entwickelten Synthesesequenz zur Darstellung von Naphthochinonen auf entsprechend Ligandenmodifizierte Moleküle soll zuerst anhand einiger einfacher Phosphane untersucht werden.

III.5.2 Austausch eines Carbonyl-Liganden

III.5.2.1 Austausch gegen PR_3 -Liganden, Präparative Ergebnisse

In einem ersten Versuch wird die Darstellung von Dicarboxylphosphan-Komplexen am Beispiel des Triphenylphosphan-Liganden auf thermischem Wege getestet. Da bei der direkten thermischen Umsetzung eines Tricarbonylchrom-Komplexes mit Triphenylphosphan mit einer Freisetzung des aromatischen Liganden zu rechnen ist,¹³⁶ wird ein anderer Weg beschritten. In einer der thermischen Komplexbildung mit Hexacarbonylchrom analogen Reaktion wird die Umsetzung von [7] mit Pentacarbonylchrom-triphenylphosphan-Komplex durchgeführt. In dieser dem Hexacarbonylchrom analogen Verbindung ist bereits ein Carbonyl-Ligand gegen

¹³⁶ M. J. Morris, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, 5, 506.

ein Triphenylphosphan ausgetauscht. Die Reaktionsbedingungen werden analog der thermischen Komplexierung bei der Darstellung der Tricarbonylchrom-Komplexe **[6]** und **[8]** (vgl. Kapitel III.2.2.1) gewählt. Nach 69 Stunden Reaktionszeit bei 120°C ist nur der Tricarbonylchrom-Komplex **[8]** anhand der IR-spektroskopischen Daten nachweisbar. Der Triphenylphosphan-Ligand wird bei dieser Temperatur wahrscheinlich vor den Carbonyl-Liganden abgespalten, so dass nur ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment auf das Aren **[7]** übertragen wird.

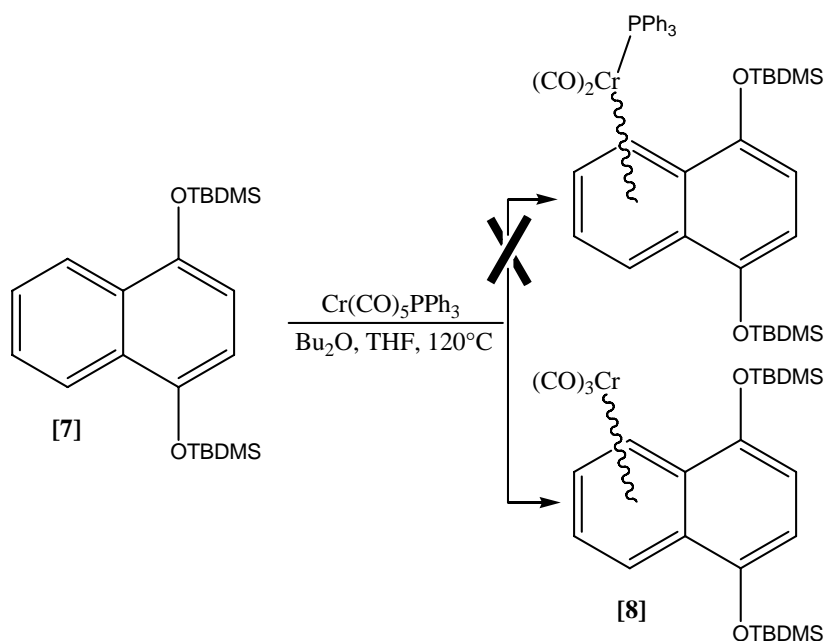


Abbildung 38: Ergebnis der direkten Komplexierung mit einem Pentacarbonylchrom-Phosphan-Komplex.

Für die Synthese der Phosphan-substituierten Chromkomplexe wird daher die photochemische Ligandensubstitution genutzt. Der silylgeschützte Tricarbonylchrom-Komplex **[8]** wird bei -40° C in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel (PE) photochemisch decarbonyliert. Die vorübergehende Stabilisierung der koordinativ ungesättigten Dicarboxylspezies erfolgt durch einen Cycloocten-Liganden, der in ca. 10 Äquivalenten Überschuss der Reaktionslösung beigelegt ist. Alternativ kann die Belichtung auch im zur Koordination befähigten Lösungsmittel THF durchgeführt werden, wobei dann ein THF-Molekül den ungesättigten Dicarboxylchrom-Komplex stabilisiert. Die Substitution des Dummy-Liganden gegen die jeweiligen Phosphane (1,5 Äquivalente) wird im Anschluss der Photolysereaktion durchgeführt. Die Austauschreaktion der Phosphane gegen den THF-Liganden verläuft erheblich schneller als die gegen den Cycloocten-Liganden. Die Reaktion ist im ersten Fall bereits nach einer halben bis einer

Stunde abgeschlossen, während die Substitution gegen den Cycloocten-Liganden praktischerweise erst nach 12 – 16 Stunden abgebrochen wird.

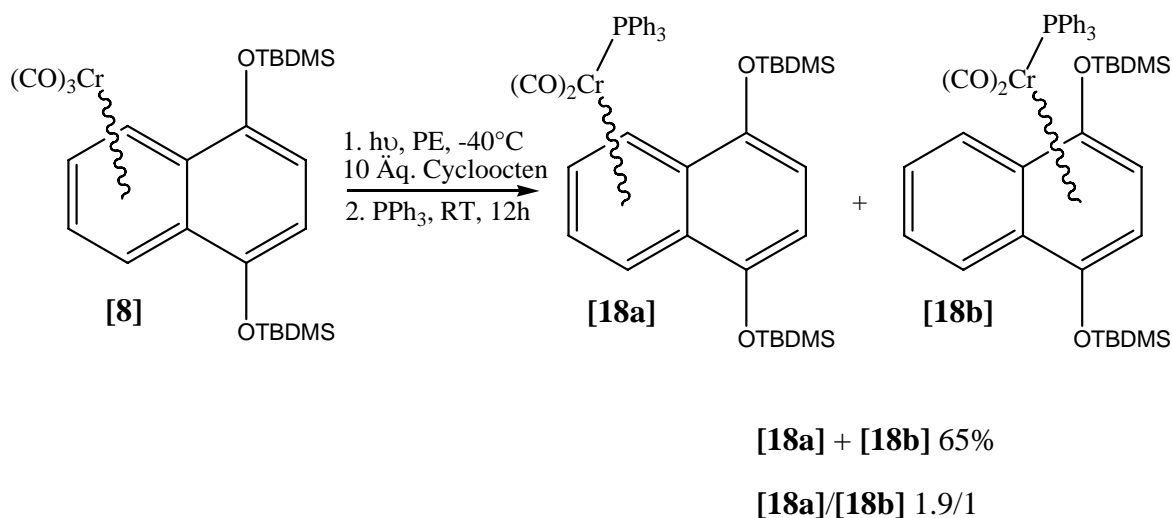
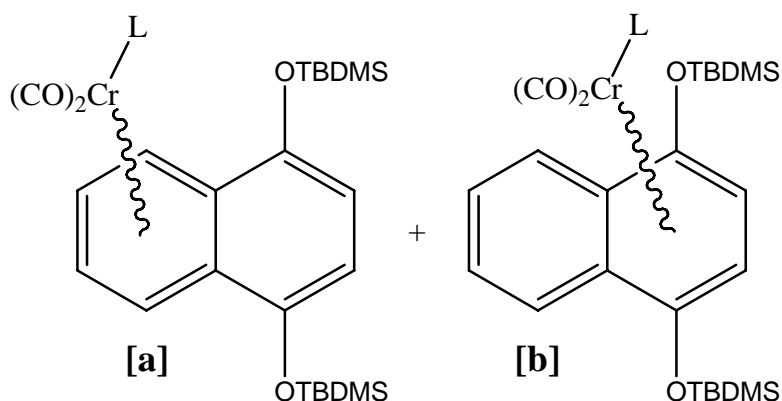


Abbildung 39: Photolyse am Beispiel des PPh_3 -Liganden und Reaktionsführung mit Cycloocten als Dummy-Ligand.

Obwohl das thermodynamisch stabile Koordinationsisomer des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** eingesetzt wird, beobachtet man unabhängig vom eingesetzten Dummy-Liganden auch die Bildung des thermodynamisch weniger favorisierten Isomers. In jedem Versuch variiert das durch präparative Aufarbeitung gravimetrisch bestimmte Verhältnis der beiden Koordinationsisomere in einem gewissen Rahmen, wobei der thermodynamisch stabilere Komplex jeweils den Hauptbestandteil ausmacht. Die hauptsächliche Ursache für die jeweils etwas unterschiedlichen Verhältnisse in den einzelnen Reaktionen ist in der Reinigung der Produkte begründet. Die Trennung der isomeren Komplexe auf chromatographischem Weg gelingt zwar leicht, doch sind für die Abtrennung von Verunreinigungen, insbesondere der Überschüsse der jeweiligen Phosphane, mehrere chromatographische Schritte erforderlich. Ein Vergleich der beiden Reaktionsführungen – Cycloocten oder THF als Dummy-Ligand – untereinander kann aus eben diesen Gründen nur im Bezug auf die Gesamtausbeute geführt werden. Es zeigt sich in allen Versuchen eine etwas höhere Ausbeute bei einer Reaktionsführung mit THF. Die im Bezug auf die Gesamtausbeute besten Ergebnisse der jeweiligen Versuche bei denen auch (sofern nachweisbar) die

beiden Koordinationsisomere analysenrein erhalten wurden, sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.



Phosphan L		Cycloocten		THF	
		Ausbeute [a] + [b]	Verhältnis [a]/[b]	Ausbeute [a] + [b]	Verhältnis [a]/[b]
PPh ₃	[18]	65%	1.9/1	72%	2.4/1
P(OCH ₃) ₃	[19]	51%	6.8/1	67%	*
P(OPh) ₃	[20]	38%	2.9/1	52%	2.4/1
PBu ₃	[21]	11%	*	12%	*

Tabelle 11: Präparative Ergebnisse des photochemisch induzierten Ligandenaustauschs.

* Das thermodynamisch weniger stabile Produkt kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Um die durch die teilweise aufwendigen chromatographischen Aufarbeitungen etwas verzerrten Ergebnisse genauer zu untersuchen, wird die Belichtung von [8] in THF erneut durchgeführt. Der Ansatz wird in drei Teile aufgeteilt und bei ca. -35°C mit jeweils 1,5 Äquivalenten eines der Liganden Triphenylphosphan, Triphenylphosphit oder Trimethylphosphit versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion (Farbänderung) werden NMR-Spektren der Rohprodukte aufgenommen. Mit dem NMR-aktiven Phosphorkern besitzen die Komplexe eine hervorragende Sonde zur Untersuchung der Isomerenverhältnisse in den Roh-NMR-Spektren. Aufgrund der relativ schlechten Auflösung – hervorgerufen durch paramagnetische Verunreinigungen – sowie der komplexen Signalstruktur der Spektren sind für eine solche Untersuchung die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren nicht geeignet. Aus den jeweiligen ³¹P-NMR-Spektren

wird das Verhältnis der Koordinationsisomere – die jeweiligen Verschiebungswerte sind aus den gereinigten Isomeren bekannt (III.1.4.2.2) – durch Integration der Signale bestimmt. Das Verhältnis der regioisomeren Komplexe zueinander beträgt für die verwendeten Liganden in allen drei Spektren 1,9 zu 1 bezüglich des thermodynamisch stabileren Isomers (Abbildung 40).

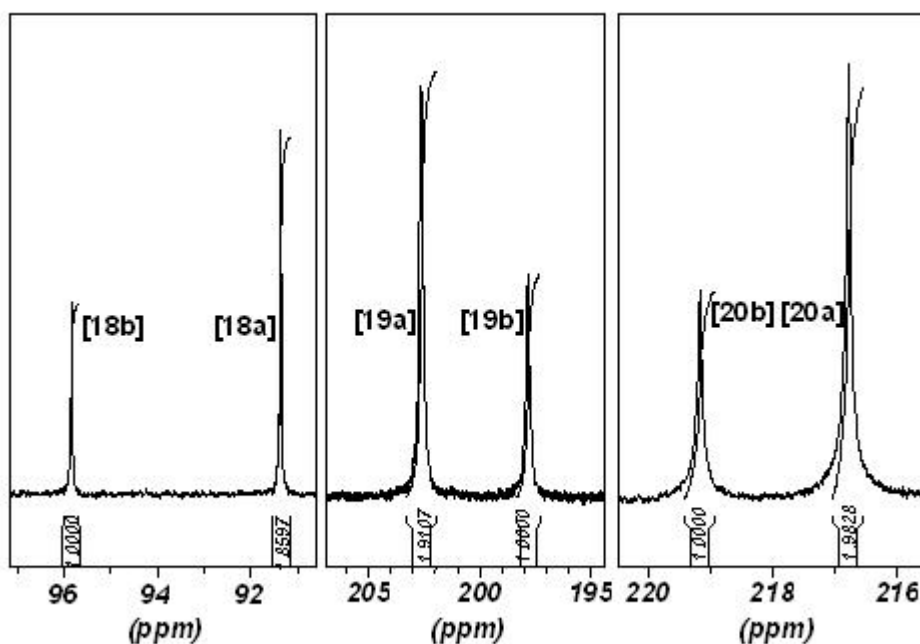


Abbildung 40: ^{31}P -NMR-Spektren aus den Rohprodukten der Komplexe [18a/b] bis [20a/b].

Die Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren belegt, dass das Verhältnis der Koordinationsisomere [18a/b] – [20a/b] nach der Belichtung des thermodynamisch stabileren Komplexes [8] in THF und anschließendem Ligandenaustausch nicht von den jeweils verwendeten Liganden abhängt. Daraus lässt sich schließen, dass die durch den Dummy-Liganden (THF) stabilisierte Dicarboxylspezies zu Beginn der Ligandenaustausch-Reaktion ebenfalls in einem festen Verhältnis von 1,9 zu 1 vorlag. Aus diesem Versuch lässt sich aber nicht abschätzen, ob oder inwiefern das Verhältnis der Regioisomere von den Parametern der Reaktionsführung wie z.B. der Temperatur oder der Dauer der Bestrahlung abhängt. Eine Übertragung dieses Ergebnisses auf den ebenfalls verwendeten Dummy-Liganden Cycloocten ist nicht zulässig, da einerseits die beobachteten Verhältnisse der Regioisomere für diesen in größerem Rahmen

streuen (Tabelle 11) und andererseits nicht feststeht, ob die Austauschreaktion Cycloocten/Phosphan unabhängig vom eingesetzten Phosphan zu gleichen Verteilungen der Isomere führt.

III.5.2.2 Austausch gegen Liganden, die mit einem Dien substituiert werden können

III.5.2.2.1 Vorbemerkungen

Im Hinblick auf die angestrebte Fixierung einer Dien-Einheit in einem zum entsprechenden Naphthochinon transformierbaren Komplex des Chroms soll auch ein Phosphinit-Ligand in der Ligandenaustausch-Reaktion eingesetzt werden. Diese Art von Liganden ist besonders interessant, da die Anbindung der Dien-funktionalisierten Gruppe über ein Sauerstoffatom an den Phosphan-Liganden besonders leicht möglich ist.

Aufgrund der positiven Ergebnisse der Ligandenaustausch-Reaktionen am Tricarbonylchrom-Komplex [8] mit den eingesetzten Phosphanen (vgl. III.5.2.1) wird angenommen, dass diese Reaktion auch mit einem Phosphinit, das chemisch gesehen zwischen Phosphan und Phosphit steht, gelingt. Ein Phosphinit trägt am Phosphoratom (mindestens) zwei verschiedene Gruppen, wobei zwei (meist gleiche) über ein Kohlenstoff- und die andere über ein Sauerstoffatom gebunden sind. Bei den über den Kohlenstoff gebundenen Resten sollen Phenylgruppen verwendet werden, da diese den Ergebnissen (vgl. III.5.2.1) nach in den entsprechenden Komplexen weniger empfindlich gegenüber Sauerstoff und daher in der Ligandenaustausch-Reaktion vielversprechender sind als Alkylgruppen. Der über den Sauerstoff gebundene Teil soll dem späteren Dien-substituierten Rest ähnlich sein. Da das Dien aber nicht direkt, sondern über einen Linker an das Phosphan gebunden sein wird, genügt für einen ersten Test ein unverzweigter, primär gebundener Alkylrest.

Neben Phosphan-Liganden haben sich besonders in katalytisch aktiven Übergangsmetall-Komplexen Arduengo-Carbene als Liganden bewährt.¹³⁷ Arduengo-Carbene als Liganden sind mit elektronenreichen Phosphan-Liganden

¹³⁷ W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 1342.

vergleichbar.¹³⁸ In der Literatur findet sich nur ein einziges Beispiel, in dem ein Carbonyl-Ligand eines Tricarbonylchrom-Aren-Komplexes durch ein N-heterocyclisches Carben ausgetauscht worden ist.¹³⁹ In einem Arduengo-Carben wäre eine Anbindung eines Diens über die Stickstoffatome leicht zu realisieren.

Da Dicarboxylcarben-Aren-Komplexe des Chroms und deren Synthese bis auf wenige Ausnahmen¹⁴⁰ noch weitgehend unbekannt sind, wird versucht, eine Reaktion analog der Darstellung von Arduengo-Carben-Komplexen mit einem Pentacarbonylchrom-Fragment durchzuführen.^{137,141} Hier gelingt der Austausch eines Dummy-Liganden (Cycloocten oder THF) in Pentacarbonylchrom-Komplexen durch die Verwendung von Arduengocarben-Komplexen des Silbers.

III.5.2.2 Präparative Ergebnisse des Austauschs mit einem Phosphinit-Ligand

Die Darstellung von Phosphiniten gelingt allgemein leicht durch einen nucleophilen Austausch des Chloratoms in Diphenylchlorphosphan durch ein entsprechendes Alkoxid.¹⁴² In der präparativ durchgeführten Synthese des in der Ligandenaustausch-Reaktion eingesetzten Phosphinites wird der unverzweigte, primäre Alkohol n-Butanol eingesetzt. Die Deprotonierung des Alkohols wird mit Pyridin als Base durchgeführt. Nach erfolgter Substitution des Alkoxids am Phosphoratom des Diphenylchlorphosphans wird entgegen der generell angewandten destillativen Reinigung, die aufgrund der hohen benötigten Temperaturen bei einem Dien-modifizierten Molekül problematisch sein könnte, das bei der Reaktion entstandene Pyridiniumchlorid durch Filtration an Celite entfernt. Eine chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel führt zu einer Zersetzung des Phosphinites, daher wird die Filtrationslösung ohne weitere Aufarbeitung in der Ligandenaustausch-Reaktion eingesetzt.

Die Belichtung des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** wird in THF als Lösungsmittel und Dummy-Ligand durchgeführt. Nach Ligandenaustausch gegen das Phosphinit werden 36% des entsprechenden Dicarboxylchrom-Naphthohydrochinon-Komplexes

¹³⁸ K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mikalios, M. Elison, E. Herdtweder, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 459, 177.

¹³⁹ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1977**, 2160.

¹⁴⁰ a) H. J. Beck, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 26, C41; E. O. Fischer, P. Stückler, H. J. Beck, F. P. Kreißl, *Chem. Ber.*, **1976**, 109, 3089.

¹⁴¹ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, P42.

¹⁴² T. Shintou, W. Kikuchi, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1645.

[22a/b] erhalten. Das Verhältnis der beiden regioisomeren Verbindungen **[22a]** und **[22b]** beträgt 4,3:1 (nach chromatographische Reinigung) zugunsten des thermodynamisch stabileren Produktes **[22a]**. Neben den mit dem Phosphit-Liganden substituierten Komplexen **[22a/b]** wird in veränderlichen Ausbeuten ein weiteres, stark rot gefärbtes, luftempfindliches Produkt **[23]** gefunden. Aufgrund der spektroskopischen Befunde kann die Verbindung eindeutig als der mit einem Pyridin-Liganden substituierte Dicarbonylchrom-Naphthohydrochinon-Komplex identifiziert werden.

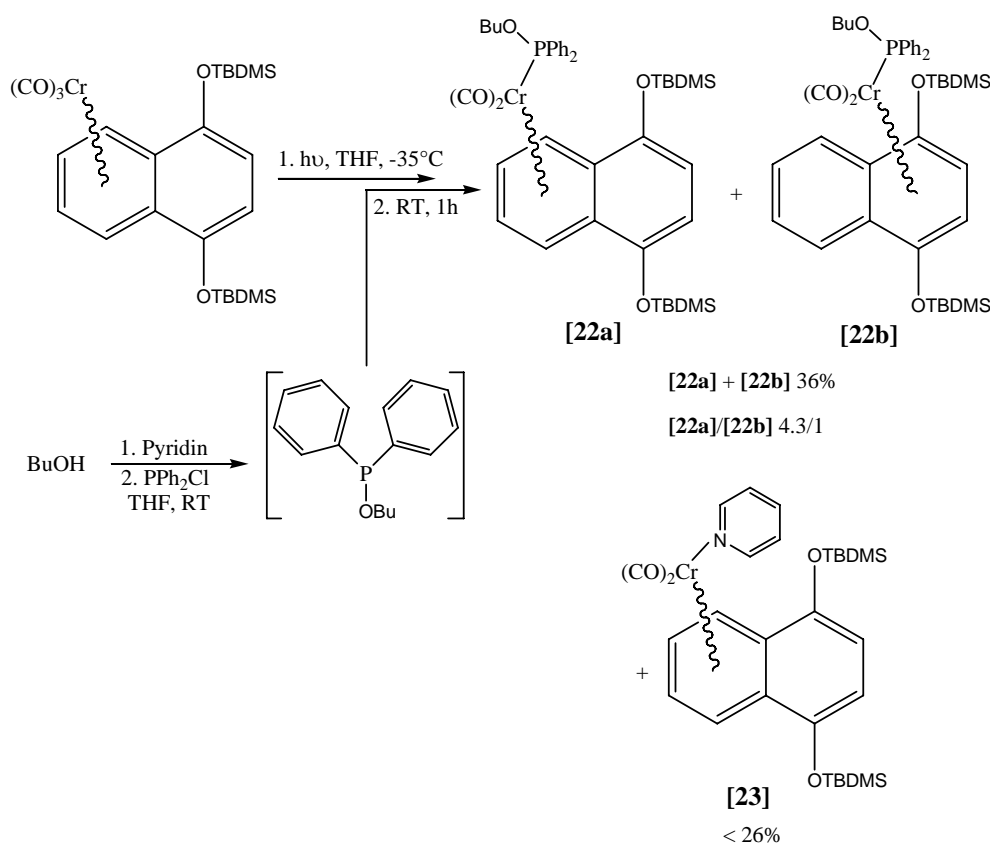


Abbildung 41: Ligandenaustausch mit einem Phosphinit-Liganden zu den Komplexen [22a/b] und dem Nebenprodukt [23].

Die Bildung des Pyridin-komplexierten Nebenproduktes **[23]** ist einerseits nicht erstaunlich, da die Reaktions-Lösung aus der Phosphinit-Synthese nicht destillativ aufgearbeitet wurde. Andererseits ist aber die Menge an isoliertem **[23]** recht hoch. So wurde teilweise eine größere Menge des Komplexes **[23]** gewonnen (bis zu 26% Gesamtausbeute) als an den gewünschten Produkten **[22a/b]** zusammen. Die Bildung des Phosphinites ist zum Zeitpunkt der Liganden-Austauschreaktion wahrscheinlich noch nicht abgeschlossen, so dass noch Anteile der Base Pyridin vorhanden sind. Alternativ können die Alkohole in der Darstellung der Phosphinite

auch mit Butyllithium anstatt mit Pyridin als Base deprotoniert werden. Eine Nebenreaktion zu [23] tritt bei der Verwendung einer Lösung des auf diesem (pyridinfreien) alternativen Weg synthetisierten Phosphinite nicht auf, trotzdem führt es nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute von 36%.

III.5.2.2.3 Präparative Ergebnisse des Austauschs mit einem Arduengo-Carben

In einem ersten Schritt wird aus N,N-Dimethylimidazolium-iodid und Silberoxid ein N-heterocyclischer Carben-Komplex des Silbers (NHC-Komplex) hergestellt, der den Carben-Liganden in einem zweiten Schritt auf das Chrom übertragen soll. Der Tricarbonylchrom-Komplex [8] wird in THF belichtet (vgl. III.5.2.1). Die daraus erhaltene THF-stabilisierte Dicarboxylspezies wird anschließend mit dem Silber-Komplex bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde in geringer Menge (12%) ein hellgelber Chrom-Komplex erhalten, der anhand der NMR- und IR-spektroskopischen Daten eindeutig als der entsprechende Pentacarbonylchrom-NHC-Komplex identifiziert werden kann (Abbildung 42).¹⁴¹

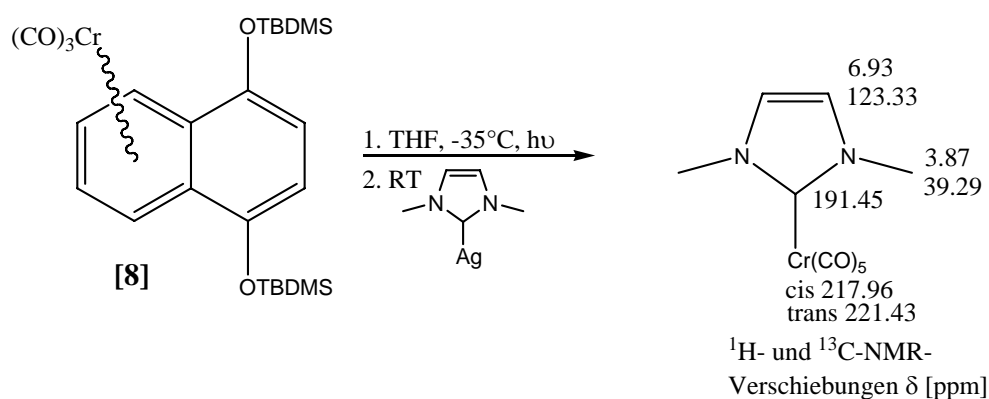


Abbildung 42: Ergebnis der Ligandenaustauschreaktion eines Carbonyl-Liganden gegen ein Arduengo-Carben.

Ein Grund für die Bildung des Pentacarbonylchrom-Komplexes ist in der im Vergleich zu Carbonyl- oder Phosphan-Liganden höheren Elektronenreichtum des NHC-Liganden zu finden.¹³⁸ Im Gegensatz zu den angesprochenen Liganden sind NHC-Liganden gute σ -Donoren, aber keine guten π -Akzeptoren. Es kommt durch die fehlende Rückbindung vom Metall zum Liganden zu einer erhöhten

Elektronendichte am Metallzentrum und dadurch zu einer Dissoziation des Aren-Liganden mit anschließender Zersetzung des Komplexes. Teilweise werden jedoch die freien Koordinationsstellen am Zentralmetall durch CO-Liganden unter Bildung des Pentacarbonylchrom-Komplexes ersetzt. Da der Lösung kein zusätzliches Kohlenmonoxid zugegeben wurde, stammen diese CO-Liganden aus bereits zersetzten Carbonyl-Komplexen, daher ist auch die isolierte Menge des NHC-Komplexes nur gering. Eine weitere Möglichkeit der Bildung des Komplexes besteht in der Bildung von Chromhexacarbonyl und anschließendem Austausch eines Carbonyl-Liganden gegen das Arduengo-Carben.¹⁴³

III.5.2.3 Thermisch induzierte Umlagerung von [18b] in [18a]

III.5.2.3.1 Vorbemerkungen

Analog den Tricarbonylchrom-Komplexen kondensierter Aromaten sind auch die entsprechenden in der Ligandensphäre mit Phosphanen derivatisierten Komplexe zur haptotropen Komplexumlagerungen befähigt.^{42,88} Die Wanderungsgeschwindigkeit ist dabei maßgeblich von den elektronischen Parametern sowie von den Tolman-Winkeln der verwendeten Liganden abhängig.

Anhand eines Beispiels mit einem Triphenylphosphan-Liganden soll gezeigt werden, dass der thermodynamisch weniger stabile Komplex [18b] in das stabilere Koordinationsisomer [18a] umgelagert werden kann.

III.5.2.3.2 Präparative Ergebnisse

Eine Lösung (Dibutylether) des thermodynamisch weniger stabilen Koordinationsisomers [18b], das als Nebenprodukt der Ligandenaustausch-Reaktion eines Dummy-Liganden gegen Triphenylphosphan erhalten wurde, wird auf 90°C erwärmt. Die Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie gestaltet sich wegen der geringen Unterschiede der Bandenlagen der Carbonylschwingungen der haptotropomeren Komplexe als schwierig (vgl. III.5.3.2.1). Als Anhaltspunkt für die Reaktionsdauer werden daher die Ergebnisse der Liganden-spezifischen Untersuchung der Wanderungsparameter an [3+2+1]-Benzanellierungs-Produkten herangezogen.^{42,88} Im Vergleich mit den entsprechenden Tricarbonylchrom-

¹⁴³ Bildung eines entsprechenden Pentacarbonylchrom-Komplexes aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und einem Arduengo-Carben: W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elisen, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 480, C7.

Komplexen lagert der entsprechende Triphenylphosphan-Komplex leichter bzw. schneller um. Das thermodynamisch weniger stabile Koordinationsisomer von **[8]** und damit auch die Umlagerungsbedingungen zu **[8]** sind nicht bekannt. Eine Abschätzung der Reaktionsdauer kann jedoch aufgrund der großen Ähnlichkeit der Struktur diese Komplexe mit den [3+2+1]-Benzanellierungsprodukten vorgenommen werden. Basierend auf den Ergebnissen der Umlagerung von **[2]** zu **[3]** wird daher die Reaktion ebenfalls nach drei Stunden beendet. Nach chromatographischer Aufarbeitung können 86% der koordinativ umgelagerten Verbindung **[18a]** erhalten werden. Auf diese Weise kann die Ausbeute an der für die weitere Synthese interessanten thermodynamisch stabileren Verbindung gesteigert werden.

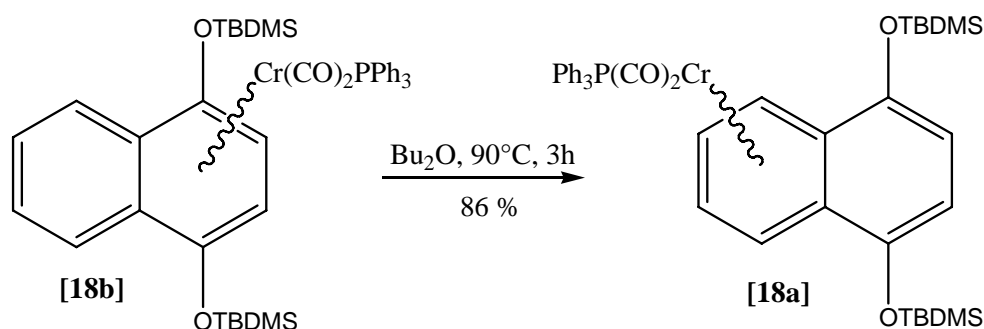


Abbildung 43: Thermisch induzierte Umlagerung von **[18b]** in **[18a]**.

III.5.3 Spektroskopische Untersuchungen

III.5.3.1 Spektroskopische Befunde des Pyridin-Komplexes **[23]**

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Komplexes **[23]** finden sich die Protonensignale des Pyridin-Liganden bei $\delta = 8,10$, $\delta = 7,45$ und $\delta = 6,70$ ppm. Aufgrund der Unbeständigkeit der Verbindung in Lösung sind die Signale verbreitert, so dass die Feinstruktur nicht aufgelöst ist. Die Signale bei $\delta = 4,86$ und $\delta = 5,35$ zeigen den für einen Chrom-komplexierten Ring typischen Hochfeldshift. Zusammen mit der Resonanz des Protons am unkomplexierten Ring bei $\delta = 6,30$ ppm zeigt dies die Koordination des Chrom-Fragments an dem thermodynamisch stabileren Ring an.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung belegt das Auftreten von Kohlenstoffsignalen des komplexierten Ringes bei $\delta = 79,84$, $\delta = 88,21$ und $\delta = 105,89$ ppm,

sowie des unkomplexierten Ringes bei $\delta = 110,77$ und $\delta = 144,86$ ppm die bereits durch das $^1\text{H-NMR}$ angenommene Koordination des Metallzentrums. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Pyridin-Liganden erscheinen bei $\delta = 121,97$, $\delta = 134,49$ und $\delta = 154,90$ ppm. Das Signal der Carbonyl-Liganden bei $\delta = 240,23$ ppm liegt bei einer Verschiebung, die für Dicarbonylchrom-Komplexe typisch ist.

Nicht zuletzt deutet auch das Fehlen eines Signals im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum auf einen anderen als einen Phosphan-Liganden im untersuchten Molekül **[23]** hin.

Im IR-Spektrum findet sich die stark ausgeprägte A_1 -Bande bei $\nu = 1898\text{ cm}^{-1}$ mit einer kleineren Absorptionsbande bei $\nu = 1898\text{ cm}^{-1}$. Die B_1 -Banden zeigen sich bei $\nu = 1844\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1830\text{ cm}^{-1}$. Damit liegen die CO-Schwingungsbanden bei vergleichsweise niedrigen Wellenzahlen (vgl. Tabelle 2).

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak des mit einem Pyridin-Liganden substituierten Komplexes **[23]** ($m/z = 575$) in einer Intensität von 0,5%. Die hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt die Summenformel des Komplexes. Die Fragmentationen $m/z = 519$ (6%) und $m/z = 440$ (20%) gehen aus dem Verlust der beiden Carbonyl- bzw. des zusätzlichen Verlustes des Pyridin-Liganden hervor. Das Fragmentation der Masse $m/z = 388$ bildet den Basispeak und resultiert aus dem Verlust des Chrom-Fragments. Bei dem Ion $m/z = 331$ (41%) ist zusätzlich noch eine Butylgruppe abgespalten. Das Ion des Pyridin-Liganden ($m/z = 79$) findet sich mit 8% im Spektrum.

III.5.3.2 Spektroskopische Untersuchungen der Phosphan-Komplexe

III.5.3.2.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Triphenylphosphan-Komplexes **[18b]** zeigt die A_1 -Schwingung der Carbonyl-Liganden bei $\nu = 1903\text{ cm}^{-1}$ mit einer Schulter bei $\nu = 1893\text{ cm}^{-1}$. Die Aufspaltung der A_1 -Bande könnte auf eine eingeschränkte Rotation des durch den Triphenylphosphan-Liganden sterisch anspruchsvollen Metallfragments auf dem mit den Silylschutzgruppen substituierten Hydrochinonring zurückzuführen sein. Die B_1 -Banden werden bei $\nu = 1855\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1843\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Das IR-Spektrum des Koordinationsisomers **[18a]** zeigt die

symmetrische Schwingung bei $\nu = 1896 \text{ cm}^{-1}$. Die antisymmetrische Schwingung absorbiert bei $\nu = 1845 \text{ cm}^{-1}$ und weist eine Schulter bei $\nu = 1851 \text{ cm}^{-1}$ auf.

In den IR-Spektren der Trimethylphosphit Komplexe **[19a]** und **[19b]** findet man die Schwingungen der Rasse A_1 bei $\nu = 1904 \text{ cm}^{-1}$ **[19b]** und bei $\nu = 1905 \text{ cm}^{-1}$ **[19a]**. Die B_1 -Banden werden bei $\nu = 1853 \text{ cm}^{-1}$ **[19a]** und bei $\nu = 1855 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu = 1844 \text{ cm}^{-1}$ **[19b]** beobachtet.

Im Vergleich zu den anderen untersuchten phosphorhaltigen Komplexen findet man bei den beiden Triphenylphosphit-Komplexen **[20a]** und **[20b]** die Carbonylschwingungen bei den höchsten Wellenzahlen. Die Absorptionen der symmetrischen Schwingungen ist bei $\nu = 1918 \text{ cm}^{-1}$ **[22b]** und $\nu = 1920 \text{ cm}^{-1}$ **[20a]**, die der antisymmetrischen Schwingungen bei $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$ **[20a/b]** zu beobachten.

Das IR-Spektrum des Tributylphosphan-Komplexes **[21]** zeigt zwei Absorptionen für die A_1 -Bande der Carbonylschwingung bei $\nu = 1893 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1876 \text{ cm}^{-1}$. Die B_1 -Schwingung ist bei $\nu = 1838 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

Die Absorptionen der symmetrischen CO-Schwingungsbanden des Phosphinit-Komplexes **[22b]** spalten wie bei **[18b]** auf. Sie treten bei $\nu = 1899 \text{ cm}^{-1}$ und einer Schulter bei $\nu = 1888 \text{ cm}^{-1}$ auf. Auch die E-Bande weist eine Aufspaltung auf, die als Schulter ($\nu = 1852 \text{ cm}^{-1}$) der starken Absorptionsbande bei $\nu = 1861 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist. Für den regioisomeren Komplex **[22a]** findet man die A_1 -Bande bei $\nu = 1898 \text{ cm}^{-1}$ und die E-Bande bei $\nu = 1846 \text{ cm}^{-1}$.

	Ligand	$\nu A_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\nu B_1 [\text{cm}^{-1}]$
[18b]	PPh ₃	1903/1893	1855/1843
[18a]	PPh ₃	1896	1851/1845
[19b]	P(OMe) ₃	1904	1853
[19a]	P(OMe) ₃	1905	1855/1844
[20b]	P(OPh) ₃	1918	1870
[20a]	P(OPh) ₃	1920	1870
[21]	PBu ₃	1893/1876	1838
[22b]	Ph ₂ POBu	1899/1888	1861/1852
[22a]	Ph ₂ POBu	1898	1846

Tabelle 12: CO-Valenzschwingungen der Komplexe **[18a/b]** bis **[22a/b]**.

Allgemein ist die Lage der Absorptionsbanden der Carbonylschwingungen in den Komplexen **[18a/b]** bis **[22a/b]** stark von den jeweiligen phosphorhaltigen Liganden abhängig. Elektronenreiche Liganden (PBU_3 und PPh_3) führen zu Absorptionen bei niedrigeren Wellenzahlen, wohingegen die Dicarboxylchrom-Aren-Komplexe mit elektronenarmen Liganden ($\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$) die Carbonylschwingungen bei höheren Wellenzahlen zeigen. Der Phosphinit-Ligand in Komplex **[22a/b]** beeinflusst die Lage der CO-Absorptionsbanden in vergleichbarer Weise wie der Triphenylphosphan-Ligand in **[18a/b]**. Im Gegensatz zu den Haptotropomeren der Tricarbonylchrom-Komplexe sind die Unterschiede der Schwingungslagen der Koordinationsisomere bei den untersuchten Phosphan- bzw. Phosphit-modifizierten Komplexe gering.

III.5.3.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren sind untereinander sehr ähnlich, da nur eine Modifikation in der Ligandensphäre vorliegt. Deshalb werden die koordinationsisomeren Komplexe jeweils gemeinsam diskutiert. Aufgrund der internen Spiegelebene in den untersuchten Komplexen ist in allen Spektren nur der halbe Signalsatz vorzufinden.

Die thermodynamisch weniger stabilen Komplexe **[18b]**, **[19b]**, **[20b]** und **[22b]**

In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **[18b]**, **[19b]**, **[20b]** und **[22b]** lässt sich die Position des $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$ -Fragments anhand des Auftretens jeweils nur eines Protonensignals (H-2/H-3) mit dem für Chrom-Aren-Komplexe typischen Hochfeldschieft ablesen. Diese Resonanzen erscheinen bei Verschiebungswerten zwischen $\delta = 4,31$ und $\delta = 5,05$ ppm jeweils als Dubletts - der Kopplungspartner ist das Phosphoratom des Liganden - mit Kopplungskonstanten zwischen $^3J_{\text{HP}} = 3,2$ und $^3J_{\text{HP}} = 4,1$ Hz. Die Protonen des unkomplexierten aromatischen Ringes zeigen Resonanzsignale zwischen $\delta = 7,16$ und $\delta = 7,34$ ppm für das Protonenpaar der Positionen H-6 und H-7 und $\delta = 7,49$ und $\delta = 7,93$ für das der Positionen H-5 und H-8. Die Silylschutzgruppe zeigt zwei Signale für die Protonenresonanzen der Methylgruppen ($\delta = 0,1$ bis $\delta = 0,4$ ppm) und ein sehr großes Signal für die der

C(CH₃)₃-Gruppe ($\delta \approx 1,05$ ppm). Die Signale der Protonen der aromatischen Ringe der Phosphan- bzw. Phosphit-Liganden in den Komplexen **[18b]** und **[20b]** erscheinen bei Verschiebungswerten zwischen $\delta = 7,0$ und $\delta = 7,3$ ppm sowie bei $\delta = 7,3$ und $\delta = 7,5$ ppm für die des Liganden im Komplex **[22b]**. Das Resonanzsignal des Trimethylphosphit-Liganden in **[19b]** findet sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3,4$ ppm. Deutlich ist die Kopplung der Protonen zum Phosphoratom an der $^3J_{HP}$ -Kopplung von 11,3 Hz zu erkennen. Die Signale der Wasserstoffatome der Butylkette des Phosphinit-Liganden in **[22b]** erscheinen bei $\delta = 0,8$ (H-4), $\delta = 1,3$ (H-3), $\delta = 1,5$ (H-2) und $\delta = 3,5$ ppm (H-1). Für das dem Phosphor am nächsten gelegene Protonenpaar (H-1) kann neben den HH-Kopplungen auch die $^3J_{HP}$ -Kopplung von $J \approx 6,2$ Hz abgelesen werden.

	Ligand L	H-2, H-3	H-5, H-8	H-6, H-7	³¹ P-NMR L
[18b]	PPH ₃	4,31	7,75	7,16	94,53
[19b]	P(OMe) ₃	4,96	7,49	7,34	221,26
[20b]	P(OPh) ₃	5,05	7,93	7,31	196,54
[22b]	Ph ₂ POBu	4,53	7,83	7,21	199,73

Tabelle 13: ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Verschiebungswerte der Komplexe **[18b]** bis **[22b]**.

Die Position des Chrom-Fragments in den Komplexen **[18b]**, **[19b]**, **[20b]** und **[22b]** lässt sich in den ¹³C-NMR-Spektren ebenfalls anhand der Hochfeldverschiebung der komplexierten Atome ablesen. So findet man die Signale der Kohlenstoffatome der Positionen C-2 und C-3 bei $\delta \approx 80$ ppm, die quartären C-Atome C-4a und C-8a zwischen $\delta = 96,1$ und $\delta = 98,3$ ppm und die Sauerstoff-funktionalisierten C-Atome der Positionen C-1 und C-4 zwischen 126,4 und 129,7 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der Positionen C-5 bis C-8 des unkoordinierten Ringes zeigen dagegen keine nennenswerte Veränderung im Vergleich mit dem unkomplexierten Naphthalen-Liganden **[7]**; die chemischen Verschiebungswerte liegen bei $\delta \approx 125$ ppm. Ebenso erscheinen die Signale der Silylschutzgruppen bei ähnlichen Verschiebungswerten mit dem Unterschied, dass die Methylgruppen durch die Komplexierung mit dem Chrom-Fragment diastereotop werden und in zwei Signale aufspalten. Die Carbonyl-Liganden des Chroms zeigen Signale bei Verschiebungswerten von $\delta = 236,2$ **[20b]**, 237,5

[19b], $\delta = 239,2$ **[22b]** und $240,3$ ppm **[18b]**. Aufgrund der direkten Nachbarschaft zum Phosphan-Liganden tritt in diesen Signalen jeweils eine große Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung mit Kopplungskonstanten von ${}^2J_{CP} = 20$ **[18b]**, ${}^2J_{CP} = 24$ **[22b]** bzw. ${}^2J_{CP} \approx 30$ Hz **[20b]** und **[19b]** auf.

CP-Kopplungen treten auch in den Signalen der Kohlenstoffatome der Phosphan- bzw. Phosphit-Liganden auf. Das Resonanzsignal des Trimethylphosphit-Liganden in **[19b]** zeigt bei einer Verschiebung von $\delta = 50,7$ ppm eine ${}^2J_{CP}$ -Kopplung von $J = 2,4$ Hz. Das Signal des C-1 Atoms in **[22b]** mit einer Verschiebung von $\delta = 50,7$ ppm zeigt ebenfalls eine ${}^2J_{CP}$ -Kopplung, diese hat eine Kopplungskonstante von $J = 1,8$ Hz. Interessanterweise zeigt in **[22b]** das Signal des weiter vom Phosphorzentrum entfernten C-2 der Butylkette ($\delta = 33,2$ ppm) eine größere CP-Kopplung (${}^4J_{CP} = 7,8$ Hz) als das direkt benachbarte C-1. Für den Triphenylphosphit-Liganden in **[20b]** finden sich in den Signalen der Kohlenstoffatome die Kopplungen von ${}^2J_{CP} = 8,6$ ($\delta = 152,3$ ppm) und ${}^3J_{CP} = 2,9$ Hz ($\delta = 121,4$ ppm). In **[18b]** zeigen sich diese für den Triphenylphosphan-Liganden bei ${}^1J_{CP} = 32,6$ ($\delta = 140,0$ ppm), ${}^2J_{CP} = 10,6$ ($\delta = 133,6$ ppm) und ${}^3J_{CP} = 8,6$ Hz ($\delta = 128,1$ ppm). Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **[22b]** sind in den Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome des Liganden sogar alle CP-Kopplungen zu sehen: ${}^1J_{CP} = 35,9$ ($\delta = 143,6$ ppm), ${}^2J_{CP} = 12,0$ ($\delta = 131,0$ ppm), ${}^3J_{CP} = 7,8$ Hz ($\delta = 127,6$ ppm) und ${}^4J_{CP} = 1,8$ Hz ($\delta = 128,8$ ppm).

In den ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe **[18b]**, **[19b]**, **[20b]** und **[22b]** treten die Signale der Phosphoratome der Liganden bei Verschiebungswerten von $\delta = 94,5$ **[18b]**, $\delta = 196,5$ **[20b]**, $\delta = 199,7$ **[22b]** und $\delta = 221,3$ ppm **[19b]** auf (Tabelle 13).

	C-1, C-4	C-2, C-3	C-4a, C-8a	C-5, C-8	C-6, C-7	Cr(CO) ₂ L
[18b]	126,61	80,85	96,11	124,93	125,68	240,35
[19b]	126,40	78,83	98,00	125,11	126,03	237,47
[20b]	129,69	79,38	98,29	125,03	126,61	236,20
[22b]	126,18	80,81	96,07	124,99	125,33	239,16

Tabelle 14: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Shifts der Komplexe **[18b]** bis **[22b]**.

Die thermodynamisch stabileren Komplexe [18a], [19a], [20a], [21] und [22a]

In den thermodynamisch stabileren Komplexen [18a], [19a], [20a], [21] und [22a] ist das Dicarboxylchrom-Fragment an den unsubstituierten Ring koordiniert, deshalb erfahren auch die Signale der Wasserstoffatome der Positionen H-5 bis H-8 in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die typische Hochfeldverschiebung. Die Resonanzsignale der Protonen in H-6 und H-7 Position erscheinen bei Verschiebungswerten zwischen $\delta = 4,48$ und $\delta = 5,05$ ppm, die der Positionen H-5 und H-8 zwischen $\delta = 5,65$ und $\delta = 5,85$ ppm. Neben den $^3J_{\text{HH}}$ und $^4J_{\text{HH}}$ Kopplungen zeigen diese Signale auch HP-Kopplungen zum Phosphor im Bereich von $J \approx 3$ Hz. Die Signale der Wasserstoffatome in den Positionen H-2 und H-3 erscheinen jeweils als Singulets bei chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = 6,02$ und $\delta = 6,41$ ppm. Die Verschiebungswerte der Protonen der Silylschutzgruppen und der Phosphan-Liganden entsprechen recht genau den Werten, die für die koordinationsisomeren Komplexe [18b], [19b], [20b] und [22b] beobachtet werden.

Für den Tributylphosphan-Komplex [21], dessen thermodynamisch weniger stabiles Isomer nicht analysenrein erhalten werden konnte, finden sich für die Protonen der Butylkette des Liganden Signale zwischen $\delta = 0,9$ und $\delta = 1,5$ ppm.

	Ligand L	H-2, H-3	H-5, H-8	H-6, H-7	$^{31}\text{P-NMR L}$
[18a] *	PPh_3	6,04	5,65	4,48	93,54
[19a]	P(OMe)_3	6,41	5,85	4,95	218,93
[20a] *	P(OPh)_3	6,33	5,71	4,55	201,28
[21]	PBu_3	6,35	5,77	5,05	57,63
[22a] *	Ph_2POBu	6,02	5,66	4,76	195,02

Tabelle 15: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungswerte der Komplexe [18a] bis [22a].

* $^1\text{H-NMR}$ kann nicht anhand des Lösungsmittels kalibriert werden

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe [18a], [19a], [20a], [21] und [22a] ist durch die Hochfeldverschiebung der Signale der Kohlenstoffatome der komplexierten Ringe ebenfalls die Position des Metallzentrums eindeutig zu bestimmen. Die Signale der C-Atome der Positionen C-6 und C-7 erscheinen bei Verschiebungswerten zwischen $\delta = 78,6$ und $\delta = 83,8$, die der Positionen C-5 und

C-8 zwischen $\delta = 86,8$ und $\delta = 89,9$ und die der quartären Kohlenstoffatome C-4a und C-8a bei $\delta = 98,8$ bis $\delta = 101,4$ ppm. Auf die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-2 und C-3 ($\delta \approx 110$ ppm) und die der Sauerstoff-substituierten Positionen C-1 und C-4 ($\delta \approx 145$ ppm) hat das Tricarbonylchrom-Fragment keinen Einfluss. Die Carbonyl-Liganden der Chrom-Komplexe lassen sich in den ^{13}C -NMR-Spektren an den Signalen zwischen $\delta = 234,4$ und $239,8$ ppm erkennen. Interessanterweise liegen die Verschiebungswerte der Carbonyl-Liganden für die Komplexe **[18a]**, **[19a]**, **[22a]** bei etwas höherem, der des Komplexes **[20a]** aber bei tieferem Feld als in den Spektren der jeweiligen Koordinationsisomere **[18b]**, **[19b]**, **[20b]** und **[22b]**. Die Kopplungen zum Phosphor-Atom liegen für die Carbonyl-Liganden ebenso wie für die Kohlenstoffatome der Phosphan-Liganden im Bereich der für die Komplexe **[18b]**, **[19b]**, **[20b]** und **[22b]** beobachteten Werte.

Für den Tributylphosphan-Komplex **[21]**, dessen weniger stabiles Koordinationsisomer nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, liegen die Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen der Carbonyl-Liganden bei $J = 20,3$ Hz, und die der C-Atome der Butylkette des Phosphan-Liganden bei $^1J_{CP} = 19,8$ ($\delta = 27,9$ ppm) und $^2J_{CP} = 12,6$ Hz ($\delta = 24,4$ ppm).

	C-1, C-4	C-2, C-3	C-4a, C-8a	C-5, C-8	C-6, C-7	Cr(CO) ₂ L
[18a]	145,47	110,33	99,00	89,36	82,89	239,56
[19a]	145,37	109,94	99,83	88,63	82,13	236,79
[20a]	144,99	110,10	98,79	89,55	83,80	234,38
[21]	145,14	110,43	101,35	86,80	78,62	239,83
[22a]	145,30	110,50	99,34	89,94	83,22	238,94

Tabelle 16: ^{13}C -NMR-Shifts der Komplexe **[18a]** bis **[22a]**.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **[18a]**, **[19a]**, **[20a]**, **[21]** und **[22a]** zeigen sich die Signale der Phosphor-Atome der Liganden bei $\delta = 57,6$ **[21]**, $\delta = 93,5$ **[18a]**, $\delta = 195,0$ **[22a]**, $\delta = 201,3$ **[20a]** und $\delta = 218,9$ ppm **[19a]**. Wie bei den Verschiebungswerten der Carbonyl-Liganden in den ^{13}C -NMR-Spektren ist auch das Signal des Triphenylphosphit-Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum von **[20a]** gegenüber dem Koordinationsisomer **[20b]** zu tiefem Feld verschoben,

wohingegen die Signale der Komplexe **[18a]**, **[19a]** und **[22a]** nach hohem Feld verschoben sind. Ein Literaturvergleich mit den Verschiebungswerten koordinationsisomerer photochemisch ligandenmodifizierter [3+2+1]-Benzanellierungsprodukte mit Naphthalengerüst zeigt den gleichen Effekt für den Triphenylphosphit-Liganden.^{88,144}

III.5.3.2.3 Massenspektrometrie

Da sich die koordinationsisomeren Komplexe der jeweiligen Liganden in der Masse nicht unterscheiden, werden deren Massenspektren paarweise diskutiert.

Massenspektrometrie der Triphenylphosphan-Komplexe **[18a]** und **[18b]**

In den EI-Massenspektren der Triphenylphosphan-Komplexe **[18a]** und **[18b]** findet sich der Peak für das Molekülion jeweils in einer Intensität von 3%. Der Verlust der beiden Carbonyl-Liganden führt zu einer Fragmentation der Masse m/z 702 (**[18b]** 57%, **[18a]** 65%). Die zusätzliche Abspaltung des Triphenylphosphan-Liganden ist am Auftreten des Ionpeaks der Masse $m/z = 440$ (**[18b]** 5, **[18a]** 7) zu beobachten. Der Basispeak wird in beiden Fällen durch das Ion des Naphthalenliganden $m/z = 388$ gebildet. Durch den Verlust einer *tert.*-Butyl-Gruppe aus einer der Silylschutzgruppen resultiert das Ion der Masse $m/z = 331$ (**[18b]** 18%, **[18a]** 60%). Der Ionenpeak der Masse $m/z = 314$ (**[18b]** 30%, **[18a]** 57%) ist dem Fragment CrPPh_3^+ zuzuordnen. Der Triphenylphosphan-Ligand zeigt sich in dem Ion der Masse $m/z = 262$ (**[18b]** 63%, **[18a]** 83%) und, durch den Verlust eines Phenylringes, auch im Fragmention $m/z = 183$ (**[18b]** 40%, **[18a]** 63%).

Ein Vergleich der Isotopenmuster der Molekülionenpeaks mit einer aus der Summenformel berechneten Isotopenverteilung stimmt in beiden Fällen **[18a/b]** überein.

Massenspektrometrie der Trimethylphosphit-Komplexe **[19a]** und **[19b]**

In den EI-Massenspektren der beiden Komplexe **[19a]** und **[19b]** findet sich der Molekülionenpeak in unterschiedlicher Intensität (**[19b]** 9%, **[19a]** 2%). Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie kann in beiden Fällen **[19a/b]** die

¹⁴⁴ Dissertation H. C. Jahr, Bonn, 2003.

Summenformel $C_{27}H_{45}CrO_7PSi_2$ bestätigt werden. Durch die Abspaltung einer Methoxygruppe aus dem Trimethylphosphit-Liganden resultiert das Fragmentation der Masse $m/z = 589$ ([19b] 2%, [19a] 0.7%). Die Fragmentationen der Masse $m/z = 564$ ([19b] 8%, [19a] 16%) und $m/z = 440$ ([19b] 6%, [19a] 12%) resultieren aus der Abspaltung der beiden Carbonyl-Liganden bzw. der zusätzlichen Abspaltung des Phosphit-Liganden. Den Basispeak bildet in beiden Fällen das Ion des Aren-Liganden. Wie in den EI-Massenspektren von [18a/b] führt der Verlust einer Butylgruppe aus einer der Silylschutzgruppen zu dem Fragmentation der Masse $m/z = 331$ ([19b] 18%, [19a] 18%).

Massenspektrometrie der Triphenylphosphit-Komplexe [20a] und [20b]

In den EI-Massenspektren der beiden Komplexe [20a] und [20b] treten die Peaks der Molekülionen in geringer Intensität auf ([20b] 3%, [20a] 2%). Eine hochauflösende Massenspektrometrie zeigt in beiden Fällen eine Übereinstimmung mit der berechneten Summenformel. Wie in den anderen Komplexen des Typs beobachtet man auch hier die Fragmentationen, die durch Abspaltung der beiden Carbonyl-Liganden ($m/z = 750$: [20b] 24%, [20a] 11%) bzw. der Carbonyl- und Phosphit-Liganden ($m/z = 440$: [20b] 6%, [20a] 3%) zu erklären sind. Das Ion des unkomplexierten Naphthalens tritt in großer Intensität auf und ist im Spektrum des thermodynamisch weniger stabilen Komplexes [20b] der Basispeak. Durch den Verlust einer Butylgruppe aus dem unkomplexierten Naphthalen geht das Ion der Masse $m/z = 331$ ([20b] 45%, [20a] 29%) hervor. Das Ion der Masse $m/z = 362$ ist dem Fragment $CrP(OPh)_3^+$ ([20b] 100%, [20a] 48%) zuzuordnen. Ebenfalls tritt in beiden Spektren das Ion des Phosphit-Liganden ([20b] 20%, [20a] 33%) und das aus der Abspaltung eines Phenyloxy-Restes hervorgehende Ion $P(OPh)_2^+$ ($m/z = 217$: [20b] 65%, [20a] 100%) auf. Letzterer ist im Spektrum des thermodynamisch stabileren Komplexes [20a] der Basispeak.

Massenspektrometrie der Komplexe [22a] und [22b]

Für beide Komplexe findet man im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak jedoch in jeweils unterschiedlicher Intensität ([22b] 7%, [22a] 0.5%). Eine genauere Analyse mittels hochaufgelöster Massenspektrometrie bestätigt in beiden Fällen die Summenformel. Das Fragmentation $m/z = 698$ ([22b] 87%, [22a] 7%) ist mit der Abspaltung der Carbonyl-Liganden zu erklären. Bei dem Ion der

Masse $m/z = 641$ ([**22b**] 4%, [**22a**] 0.5%) ist zusätzlich zu den CO-Liganden auch die Butylkette aus dem Phosphinit abgespalten. Aus dem Verlust aller Liganden des Chroms resultiert das Fragment $m/z = 440$, das nur im Spektrum von [**22b**] (9%) zu beobachten ist. Den Basispeak bildet in beiden Fällen das unkomplexierte Naphthalen. Auch das bereits in den anderen Spektren beschriebene Fragmention $m/z = 331$ tritt in beiden Spektren auf ([**22b**] 44%, [**22a**] 48%). Bei dem Ion der Masse $m/z = 310$ ([**22b**] 14%, [**22a**] 40%) handelt es sich um den Chromkomplexierten Phosphinit-Liganden. Weitere Fragmente hieraus finden sich in den Ionen CrPPh_2H^+ ([**22b**] 32%, [**22a**] 40%), $\text{PPh}_2\text{OH}_2^+$ ([**22b**] 33%, [**22a**] 42%) und PPh_2O^+ ([**22b**] 20%, [**22a**] 25%).

Massenspektrometrie des Tributylphosphan-Komplexes [21]

Im EI-Massenspektrum des Komplexes [21] tritt der Molekülionenpeak in sehr geringer Intensität (0,4%) auf. Eine hochaufgelöste Massenspektrometrie des Molekülions bestätigt die berechnete Summenformel. Aus der Abspaltung von zwei Carbonyl-Liganden resultiert das Ion der Masse $m/z = 642$ (7%). Die Ionen des unkomplexierten Naphthalens ($m/z = 388$, 48%) und des aus der Abspaltung einer Butylgruppe resultierenden Ions ($m/z = 331$, 19%) sind typisch für die Komplexe mit diesem Naphthalen-Liganden. Das Ion der Masse $m/z = 254$ (20%) kann dem Fragment CrPBu_3^+ zugeordnet werden. Den Basispeak im Spektrum bildet das Ion der Masse $m/z = 456$. Diese Masse ist nicht mit einer Fragmentierung aus dem Molekül zu erklären, vielmehr könnte es sich der Massen nach um ein zweifach Phosphan-kordiniertes Chromkation ($\text{Cr}(\text{PBu}_3)_2^+$) handeln, das bei der Probenpräparation entstanden ist.

III.5.3.2.4 Röntgenstrukturanalyse

Aus etherischen Lösungen der Komplexe [18b] sowie [19a] wurden durch langsames Entweichen des Lösungsmittels jeweils rote Kristalle erhalten. Damit steht stellvertretend für die unterschiedlichen Koordinationen des Chrom-Fragments an die beiden Ringe des Naphthalens je eine Struktur zur Verfügung. Der Triphenylphosphan-Komplex [18b] kristallisiert in einer orthorhombischen Raumgruppe. In der Festkörperstruktur (Abbildung 44) nimmt der Phosphan-Ligand aus sterischen Gründen eine *anti*-Stellung zum anellierten Ring ein. Dies

hat zur Folge, dass die beiden Carbonyl-Liganden den Ring in einer gestaffelten Konformation einschließen. Die beiden Silylgruppen die an den Sauerstoffatomen des komplexierten Ringes gebunden sind nehmen ihrerseits eine *anti*-Stellung zum Chrom-Fragment ein. Das Chrom-Fragment ist nicht zentral auf dem Ring gebunden und so sind die Bindungsabstände vom Chromzentrum zu den Kohlenstoffatomen des komplexierten Ringes unterschiedlich lang. Die kleinsten Abstände findet man zu den Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 mit jeweils 2,20 Å. Die Bindungslängen zu den quartären Kohlenstoffatomen C4a und C8a liegen dagegen bei 2,25 Å. In der Festkörperstruktur sind zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu finden, die jeweils von einem Proton einer der Silylmethylgruppen zu einem Sauerstoffatom eines Carbonyl-Liganden eines Nachbarmoleküls ausgebildet werden. Eine der beiden Bindungen liegt aufgrund des Abstandes und des Winkels C-H-O in einem Bereich, der noch als relativ stark angesehen werden.¹³³

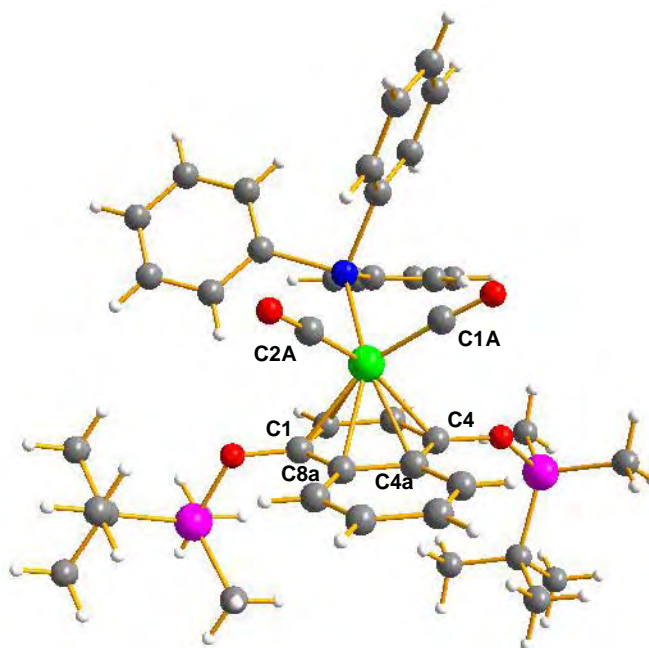


Abbildung 44: Molekülstruktur von [18b] im Festkörper.

Ausgewählte Bindungslängen: [Å]: Cr(1)-C(1A) 1,8365(15), Cr(1)-C(1B) 1,8252(15), Cr(1)-P(1) 2,2904(4), Cr(1)-C(1) 2,2402(14), Cr(1)-C(4) 2,2450(14), Cr(1)-C(2) 2,2017(15), Cr(1)-C(3) 2,2022(14), Cr(1)-C(4a) 2,2480(15), Cr(1)-C(8a) 2,2475(14), Cr(1)-Ar(1) 1,721(1), C(1A)-O(1A) 1,1613(18), C(1B)-O(1B) 1,1651(18).

Der Trimethylphosphit-Komplex [19a] bildet monokline Kristalle der Raumgruppe P2 (Nr. 4). In der Festkörperstruktur (Abbildung 45) ist die Anordnung der

Carbonyl-Liganden des Chrom-Fragments gestaffelt bezüglich des aromatischen Grundgerüsts, wobei der Trimethylphosphit-Ligand aus sterischen Gründen eine *anti*-Stellung zum annelierten aromatischen Ring einnimmt. Das Chromatom liegt nicht zentral über dem aromatischen Ring, sondern ist vom Mittelpunkt des Ringes zur Außenseite des Moleküls hin verschoben. Dies zeigt sich an den im Vergleich der Abstände des Chromatoms zu den C-Atomen des koordinierten Ringes. Während die Bindungslängen zu den Atomen C-5 bis C-8 durchschnittlich 2,22 Å betragen, sind die Abstände zu den quartären Kohlenstoffatomen C-4a und C-8a mit 2,26 bzw. 2,28 Å etwas größer (vgl. Röntgenstruktur von **[8B]** III.2.2.2.4). In der Festkörperstruktur tritt ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem der Carbonylsauerstoffatome und dem Wasserstoffatom einer Silylmethylgruppe eines benachbarten Moleküls auf (vgl. **[18b]**).

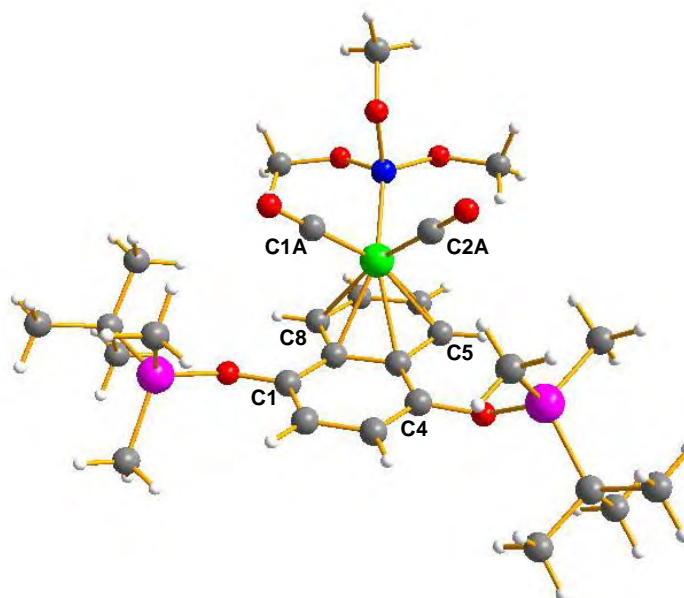


Abbildung 45: Molekülstruktur von Komplex **[19a]**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cr(1)-C(1A) 1,8273(17), Cr(1)-C(1B) 1,8293(16), Cr(1)-P(1) 2,2123(5), Cr(1)-C(6) 2,2156(15), Cr(1)-C(8) 2,2173(17), Cr(1)-C(7) 2,2199(16), Cr(1)-C(5) 2,2226(16), Cr(1)-C(4A) 2,2624(16), Cr(1)-C(8A) 2,2797(16), Cr(1)-Ar(1) 1,730(2), C(1A)-O(1A) 1,162(2), C(1B)-O(1B) 1,165(2).

Vergleicht man die Bindungslängen in den Strukturen von **[18b]** und **[19a]** miteinander, so ergeben sich kaum nennenswerte Unterschiede. Die einzige signifikante Abweichung besteht in den unterschiedlichen Bindungslängen vom Chromatom zu den Phosphan-Liganden (Cr-P: 2,29 Å **[18b]**, 2,21 Å **[19a]**), die einerseits durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch und andererseits

durch die unterschiedliche Basizität der Liganden hervorgerufen wird. Ein struktureller Unterschied ergibt sich jedoch durch die unterschiedliche Position des Chrom-Fragments. Durch den sterischen Anspruch des Metallzentrums in der Struktur von **[18b]** werden die Silylgruppen im Gegensatz zur denen in der Struktur von **[19a]** vollständig auf die Chrom-abgewandte Seite gezwungen.

III.5.4 Dicarbonylchrom-Phosphan-Komplexe des Naphthochinons

III.5.4.1 Präparative Ergebnisse

Analog der Darstellung des Tricarbonylchrom-Naphthochinon-Komplexes **[9]** wird in den thermodynamisch stabileren Komplexen **[18a]**, **[19a]**, **[20a]** und **[22a]** die Silylschutzgruppe mit TBAF als Fluoridquelle abgespalten. Die daraus erhaltenen Hydrochinon-Komplexe werden ohne chromatographische Aufarbeitung mit Silber(I)-oxid zu den entsprechend komplexierten Chinonen oxidiert. Die Ausbeuten der durch Chromatographie isolierten Komplexe **[24]** bis **[27]** liegen zwischen 62% und 94% (Abbildung 46). Eine reduktive Alkylierung der entstandenen Chinone durch freigesetzte Phosphane wird dabei nicht beobachtet.¹⁴⁵

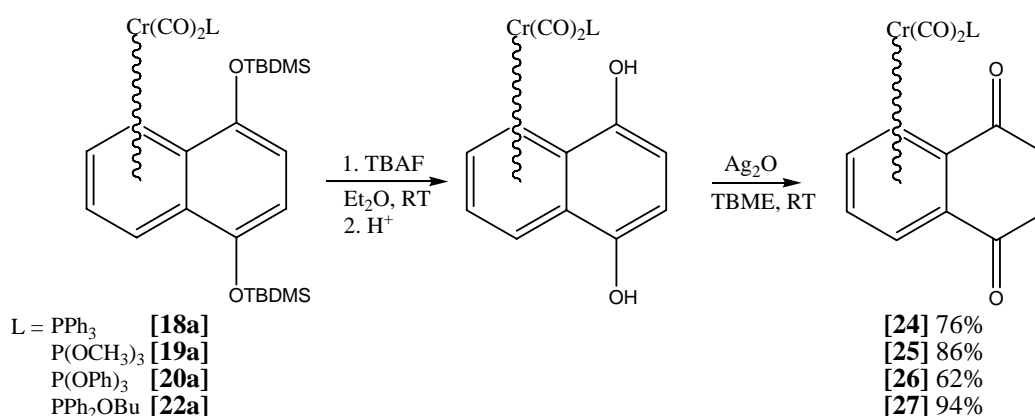


Abbildung 46: Desilylungs- und Oxidationssequenz der Komplexe [18a] – [20a] und [22a] zu den Phosphan-substituierten Naphthochinon-Komplexen [24] bis [27].

¹⁴⁵ a) F. Ramirez, E. H. Chen, S. Dershowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4338; b) G. Stork, S. D. Darling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 1761.

III.5.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

III.5.4.2.1 IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der komplexierten Naphthochinone **[24]** bis **[27]** erscheinen die A_1 und B_1 -Banden der Carbonylschwingungen (Tabelle 17) im Vergleich zu den jeweiligen Komplexen mit gleichem Phosphan-Liganden der aus dem photochemischen Austausch entstandenen Koordinationsisomere **[18a/b]** bis **[22a/b]** um 30 bis 40 Wellenzahlen hypsochrom verschoben (vgl. Tabelle 12). Diese starke Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ist, wie bei den Tricarbonylchrom-Komplexen auch, durch den stark elektronenziehenden Charakter des chinoiden Ringes zu erklären.

	Ligand	νA_1 [cm^{-1}]	νB_1 [cm^{-1}]
[24]	PPh_3	1932*	1882*
[25]	P(OMe)_3	1943	1916/1901
[26]	P(OPh)_3	1957	1915/1898
[27]	PPH_2OBu	1938*	1894*

Tabelle 17: CO-Valenzschwingungen der Chinon-Komplexe in PE bzw. *in CH_2Cl_2 .

III.5.4.2.2 NMR-Spektroskopie

In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **[24]** bis **[27]** treten die Resonanzsignale der Wasserstoffatome des komplexierten Ringes zwischen $\delta = 4,68$ und $\delta = 6,0$ ppm auf. Neben den $^3J_{\text{HFF}}$ und $^4J_{\text{HFF}}$ -Kopplungen sind teilweise auch die $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungen aufgelöst. Diese HP-Kopplungen zeigen Kopplungskonstanten zwischen $J = 2,8$ und $J = 4,9$ Hz. Die Signale der Wasserstoffatome der chinoiden Doppelbindung erscheinen zwischen $\delta = 6,61$ und $\delta = 6,77$ ppm als Singulets. Im ^1H -NMR-Spektrum von **[25]** findet man das Signal der Methoxyprotonen des Phosphit-Liganden bei $\delta = 3,51$ ppm mit einer $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung von $J = 11,36$ Hz. In den Spektren der Komplexe **[24]**, **[26]** und **[27]** sind die Protonensignale der aromatischen Substituenten der Phosphan-Liganden nicht aufgelöst und erscheinen zwischen $\delta = 7,15$ und $\delta = 7,50$ ppm. Die Protonen der Butylkette im Liganden von **[27]** zeigen vier Signale bei $\delta = 0,85$, $\delta = 1,35$, $\delta = 1,54$ und $\delta = 3,41$

ppm. Im Signal der an den Sauerstoff gebundenen Methylengruppe ist auch eine $^3J_{HP}$ -Kopplung zum Phosphoratom zu erkennen, die in der gleichen Größenordnung wie die $^3J_{HF}$ -Kopplung zu den benachbarten Wasserstoffatomen liegt ($J \approx 6$ Hz). Dieses Signal erscheint daher als *pseudo*-Quartett.

	Ligand L	H-6, H-7	H-5, H-8	H-2, H-3	L	$\delta^{31}\text{P-NMR L}$
[24]	PPh ₃	4,68	6,00	6,72	7,29-7,40	76,76
[25]	P(OCH ₃) ₃	5,45	5,98	6,77	3,51	209,38
[26]	P(OPh) ₃	4,73	5,37	6,61	7,15-7,41	200,28
[27]	PPh ₂ OBu	4,91	5,85	6,72	0,85/1,35/1,54/3,41 7,38-7,50	188,35

Tabelle 18: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungen der Komplexe [24] bis [27].

Auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe [24] bis [27] sind untereinander sehr ähnlich. So erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome der komplexierten Ringe in den Spektren der vier Komplexe zwischen $\delta = 86,0$ und $\delta = 94,1$ ppm. Die Kohlenstoffatome der chinoiden Doppelbindung findet man bei $\delta \approx 138,4$ und die der chinoiden Carbonylgruppen zwischen $\delta = 185,7$ und $\delta = 186,8$ ppm. Die Kohlenstoffatome der Carbonyl-Liganden zeigen Signale zwischen $\delta = 234,1$ und $\delta = 238,4$ ppm, wobei die $^2J_{CP}$ -Kopplungskonstanten für die Resonanzen der Komplexe [24] und [27] bei $J = 22,1$ Hz und der Phosphit-Komplexe [25] und [26] bei $J = 33,2$ Hz liegen.

Das Signal des Trimethylphosphit-Liganden [25] erscheint bei $\delta = 51,6$ ppm und zeigt eine $^2J_{CP}$ -Kopplung von ca. 4 Hz. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Komplex [24] finden sich die Kohlenstoffresonanzen des Triphenylphosphan-Liganden zwischen $\delta = 128,8$ und $\delta = 136,9$ ppm. Man findet die $^2J_{CP}$ (10,6 Hz) und die $^1J_{CP}$ -Kopplung (37,9 Hz) in den Signalen der entsprechenden C-Atomen. Im Spektrum von [26] zeigen sich die Signale der Kohlenstoffatome des Triphenylphosphit-Liganden bei $\delta = 121,2$ bis $\delta = 129,8$ (C-2' bis C-4') sowie bei $\delta = 151,4$ ppm (C-1'). Die $^2J_{CP}$ -Kopplung über das Sauerstoffatom im Signal des C-1'-Atoms beträgt $J = 7,6$ Hz. Die Resonanzsignale der Alkylkette des Liganden von Komplex [27] findet man bei $\delta = 13,7$, $\delta = 19,1$, $\delta = 32,6$ und $\delta = 65,6$ ppm. In den entsprechenden Signalen zeigen sich die Kopplungen über das Sauerstoff- zum Phosphoratom in der $^3J_{CP}$

(7.8 Hz) und der $^2J_{CP}$ -Kopplung (5.4 Hz). In allen Resonanzen der Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe des Liganden in **[27]** sind die Kopplungen zum Phosphoratom zu erkennen. Die Signale erscheinen bei $\delta = 128,3$ ($^3J_{CP} = 9,6$ Hz), $\delta = 130,4$ ($^4J_{CP} = 2,4$ Hz), $\delta = 130,7$ ($^2J_{CP} = 12,0$ Hz) sowie bei $\delta = 139,6$ ppm ($^1J_{CP} = 38,3$ Hz).

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **[24]** bis **[27]** treten die Phosphorresonanzsignale der Liganden bei $\delta = 76,76$ **[24]**, $\delta = 188,35$ **[27]**, $\delta = 200,28$ **[26]** und $\delta = 209,38$ ppm **[25]** auf (Tabelle 18).

	C-4a, C-8a	C-6, C-7	C-5, C-8	C-1, C-4	C-2, C-3	Cr(CO) ₂ L
[24]	86,03	94,07	89,52	186,78	138,35	238,35
[25]	88,66	90,68	88,19	186,04	138,58	235,77
[26]	88,83	90,20	88,31	185,69	138,38	234,11
[27]	87,50	93,07	88,84	186,22	138,35	237,04

Tabelle 19: ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Komplexe **[24]** bis **[27]**.

III.5.4.2.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum des Triphenylphosphan-Komplexes **[24]** erscheint der Molekülionenpeak in einer sehr geringen Intensität von nur 0,1%. Das Fragmentation der Masse $m/z = 472$ (0,7%) geht aus der Abspaltung zweier Carbonyl-Liganden hervor. Bei dem Ion der Masse $m/z = 342$ (0,3%) handelt es sich um das mit einem Carbonyl- und einem Triphenylphosphan-Liganden koordinierte Chromkation. Dementsprechend trägt das Fragmentation der Masse $m/z = 314$ (3,5%) nur den Triphenylphosphan-Liganden. Den Basispeak bildet das Ion des Phosphan-Liganden, welches durch den Verlust eines Phenylringes das Ion der Masse $m/z = 183$ (25%) liefert.

Im Massenspektrum des Trimethylphosphit-Komplexes **[25]** findet sich der Molekülionenpeak in einer Intensität von 13%. Die Summenformel des Moleküls kann durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der hochaufgelösenden Massenspektrometrie des Molekülionenpeaks bestätigt werden. Durch den Verlust der Carbonyl- sowie zusätzlich des Phosphit-Liganden gehen die Fragmentationen der Massen $m/z = 334$ (30%) bzw. $m/z = 210$ (8%) hervor. Das Ion der Masse m/z

= 176 (39%) kann dem Trimethylphosphit koordinierten Chromkation zugeordnet werden.

Ähnlich wie im Massenspektrum von **[24]** findet man im Spektrum des Triphenylphosphit-Komplexes **[26]** den Molekülionenpeak nur in einer sehr geringen Intensität (0,3%). Die Summenformel lässt sich durch die hochaufgelöste Massenspektrometrie dieses Ionenpeaks bestätigen. Das aus dem Verlust der beiden Carbonyl-Liganden resultierende Fragmentation tritt ebenfalls nur in geringer Intensität zutage (0,4%). Das Ion der Masse $m/z = 362$ (6%) lässt einem Phosphit-komplexierten Chromkation zuordnen. Der Ionenpeak des freien Phosphit-Liganden erscheint in einer Intensität von 36%. Das aus dem Verlust einer Phenoxygruppe des Liganden entstandene Ion ($m/z = 217$) bildet den Basispeak.

Im EI-Massenspektrum von **[27]** tritt der Molekülionenpeak nur schwach ausgeprägt auf (0,5%). Das aus dem Verlust der Carbonyl-Liganden resultierende Fragmentation erscheint ebenfalls nur in geringer Intensität (2%). Es lässt sich, wie in den Massenspektren der Komplexe **[24]** bis **[26]** auch, das Ligand-komplexierte Chromkation (7%) finden. In Analogie zu den Massenspektren der mit dem gleichen Liganden substituierten Naphthalen-Komplexe **[22a/b]** findet man die Fragmente $m/z = 238$ (CrPPh_2H^+ , 11%), $m/z = 203$ ($\text{PPh}_2\text{OH}_2^+$, Basispeak) und $m/z = 201$ (PPh_2O^+ , 43%).

III.5.5 Dicarbonyl-Phosphan-Chinon-Komplexe des Chroms in Diels-Alder-Reaktionen

III.5.5.1 Vorbemerkungen

Die Tauglichkeit der in der Ligandensphäre mit einem phosphorhaltigen Liganden modifizierten Dicarbonylchrom-Komplexe des Naphthochinons in [4+2]-Cycloadditionen soll untersucht werden. Anhand der Ergebnisse der Umsetzung des Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinons **[9]** mit verschiedenen Dienen wird Cyclopentadien als Dien-Komponente ausgewählt. Cyclopentadien reagiert bereits bei Raumtemperatur glatt mit dem Tricarbonylchrom-Komplex **[9]** zum Cycloadditionsprodukt **[10]**. Vorteilhaft für die anschließende NMR-Analyse der Cycloadditions-Produkte bei der Verwendung von Cyclopentadien ist, dass die Symmetrie des Edukts durch das ebenfalls symmetrischen Dien auch im Produkt erhalten bleibt. Außerdem stellt Cyclopentadien ein kostengünstiges, leicht

verfügbares Reagenz dar, womit auch eine Reaktionsführung der [4+2]-Cycloaddition in diesem Reagenz als Lösungsmittel gerechtfertigt erscheint.

III.5.5.2 Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der mittels Phosphan-Liganden derivatisierten Chrom-komplexierten Naphthochinone **[24]** bis **[27]** mit Cyclopentadien als Dien-Komponente in *Diels-Alder*-Reaktionen wird für die einzelnen Komplexe jeweils unterschiedlich vorgenommen. Die Reaktion der Komplexe **[25]** bis **[27]** wird in Cyclopentadien als Lösungsmittel und Reagenz gleichermaßen durchgeführt. Die Cycloaddition des Naphthochinons **[26]** mit Cyclopentadien bei Raumtemperatur ist bereits nach einer halben Stunde abgeschlossen und liefert eine Ausbeute des Produktes **[30]** von 68%. Die Reaktion der Komplexe **[25]** und **[27]** wird bei ca. 40°C durchgeführt. Nach einer Stunde Reaktionszeit können in der Umsetzung von **[25]** und anschließender chromatographischer Aufarbeitung 85% des Additionsproduktes **[29]** erhalten werden. Die Reaktion des mit einem Phosphit-Liganden derivatisierten Chrom-Naphthochinon-Komplexes **[27]** liefert nach 10minütiger Reaktionsdauer 94% des entsprechenden Produkts **[31]**.

Für die [4+2]-Cycloadditionsreaktion von **[24]** werden Gemische aus Benzol und Cyclopentadien (2:1 bis 6:1) bei Raumtemperatur verwendet. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden und anschließender chromatographischer Aufarbeitung können je nach Mischungsverhältnis bis zu 86% (Benzol/Dien: 2:1) des Cycloadditionsproduktes **[28]** isoliert werden.

Die geringere Ausbeute von **[30]** im Vergleich zu den Cycloadditionsprodukten **[28]**, **[29]** und **[31]** ist auf die niedrigere Reaktionstemperatur zurückzuführen. Eine Reaktionsführung in Gegenwart eines Co-Solvens (Benzol, **[28]**) führt hingegen nur zu einer Verlängerung der Reaktionszeit bei ähnlich guten Ausbeuten wie eine Reaktionsführung unter „neat“-Bedingungen (**[29]**, **[31]**).

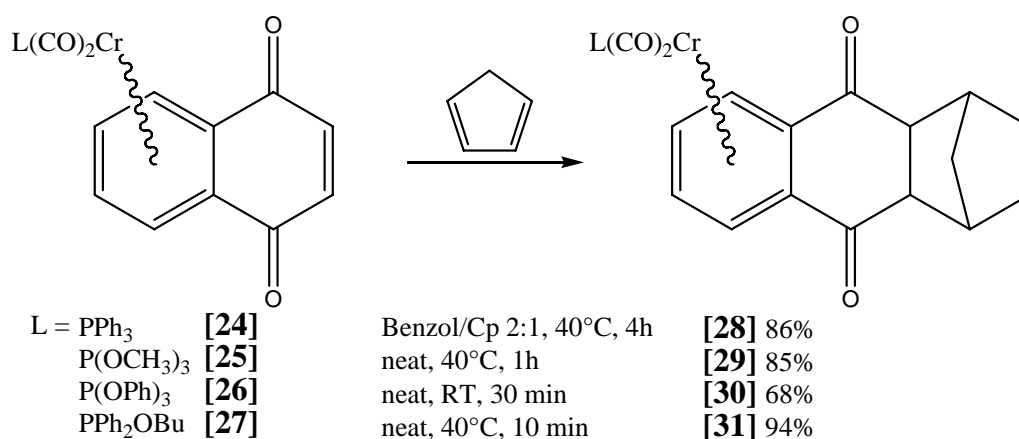


Abbildung 47: Cycloaddition von Cyclopentadien an die Chinon-Komplexe [24] bis [27].

III.5.5.3 Spektroskopische Ergebnisse

III.5.5.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Komplexe [28] bis [31] werden aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmittel (PE 40/60) jeweils von einer Lösung der Verbindungen in Dichlormethan aufgenommen. Die Lage der A₁- bzw. B₁-Banden entsprechen weitestgehend denen der Edukte [24] bis [27] mit der jeweils gleichen Ligandensubstitution. Die beiden an den komplexierten Ring gebundenen Carbonylgruppen sind in Analogie zu den entsprechenden Chinon-Komplexen für den Elektronenhaushalt am Chromatom und daher auch für die Lage der IR-Schwingungsbanden ursächlich verantwortlich.

	Ligand	ν A ₁ [cm ⁻¹]	ν B ₁ [cm ⁻¹]
[28]	PPh ₃	1927	1876/1869
[29]	P(OMe) ₃	1940	1892
[30]	P(OPh) ₃	1950	1903
[31]	PPh ₂ OBU	1930	1884

Tabelle 20: Carbonylschwingungen der Komplexe [28] bis [31].

III.5.5.3.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der Cycloadditionsprodukte [28] bis [31] sind aufgrund der gleichen Struktur der Arenplattform erwartungsgemäß sehr ähnlich. Unterschiede treten vor allem in den Signalen der jeweils unterschiedlichen an das Chrom gebundenen Liganden auf. Die Unterschiede in den Signallagen der strukturell gleichen Molekülteile der Komplexe [28] bis [31] werden diskutiert.

In einem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Komplexe [28] bis [31] untereinander finden sich die Signale der Protonenpaare H-5/H-8 ($\delta \approx 3,3$ ppm), H-6/H-7 ($\delta \approx 6,1$ ppm) und H-8a/H-10a ($\delta \approx 3,6$ ppm), sowie die Methylenprotonen ($\delta \approx 1,45$ bzw. $\delta \approx 1,5$ ppm) bei fast gleichen chemischen Verschiebungen. Unterschiede ergeben sich für die Protonensignale des komplexierten Ringes. Dies liegt einerseits am elektronischen Einfluss durch den an das Chromatom gebundenen Liganden. Auf der anderen Seite aber auch an einer durch die räumliche Nähe dieser Protonen zu den an den Phosphan-Liganden gebundenen Phenylringen (sofern vorhanden) bedingten geringeren Entschirmung (vgl. auch die Röntgenstrukturen der Komplexe

Abbildung 48 und

Abbildung 49). So finden sich Signale der Protonen H-2/H-3 im Trimethylphosphit-Komplex [29] mit $\delta = 5,31$ im Vergleich mit dem Tricarbonylchrom-Analogen [10] ($\delta = 5,60$ ppm) weit weniger verschoben als die der Komplexe [28], [30] und [31] mit Phenylsubstituenten an den Liganden. Hier treten die Signale mit einer entsprechend größeren Hochfeldverschiebung bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 4,68$ ppm [30], $\delta = 4,45$ ppm [28] und $\delta = 4,72$ ppm [31] in Erscheinung. Bei dem Protonenpaar H-1/H-4 tritt dieser Effekt nur für den Triphenylphosphit-Liganden auf, der aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffatoms zwischen dem Phenylring und dem Phosphoratom auch in die räumliche Nähe dieses Protonenpaares kommt. Das Signal dieser Protonen erscheint im ^1H -NMR-Spektrum von [30] bei $\delta = 5,18$ ppm, bei den anderen Komplexen hingegen in der Region in der die entsprechende Resonanz auch für die Protonen des Tricarbonylchrom-Komplexes [10] ($\delta = 5,91$ ppm) zu finden sind: $\delta = 5,81$ [28], $\delta = 5,71$ [29] und $\delta = 5,62$ ppm [31]. Der gleiche Trend tritt im Übrigen auch bei den entsprechenden Protonensignalen der Chinon-Komplexe [24] bis [27] auf (vgl. Tabelle 25.).

	H-1, H-4	H-2, H-3	H-8a, H-10a	H-5, H-8	H-6, H-7	Methylen	$\delta^{31}\text{P L}$
[28]	5,81	4,45	3,65	3,34	6,14	1,46/1,54	78,47
[29]	5,71	5,31	3,63	3,35	6,12	1,48/1,54	209,28
[30]	5,18	4,68	3,59	3,31	6,05	1,44/1,51	199,97
[31]	5,62	4,72	3,64	3,35	6,12	1,41/1,51	189,37

Tabelle 21: ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Verschiebungswerte der Komplexe [28] bis [31].

In den ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Kohlenstoffatome des komplexierten Ringes Resonanzsignale mit den für Chrom-Aren-Komplexe typischen Hochfeld-Shifts zwischen $\delta = 85,6$ und $\delta = 94,2$ ppm. Die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen des ehemals chinoiden Rings zeigen Signale um $\delta = 197$ ppm und die der durch die Cycloaddition gebildeten Doppelbindung des Cyclohexenringes bei $\delta = 136$ ppm. Die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome erscheinen in jeweils drei Signalen um $\delta = 48$ ppm. Die Resonanzen der Carbonyl-Liganden treten zwischen $\delta = 232,9$ und $\delta = 236,0$ ppm auf.

Im den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe [28] bis [31] finden sich die Signale der Phosphan-Liganden bei ähnlichen Verschiebungswerten wie in den Spektren der jeweiligen Naphthochinon-Komplexe [24] bis [27].

	C-1, C-4	C-2, C-3	C-4a, C-9a	C-9, C-10	C-8a, C-10a, C-5, C-8 und Methylen-C	C-6, C-7	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$
[28]	88,06	94,17	88,75	197,88	47,95, 48,64 48,51	135,73	235,96
[29]	85,63	91,08	87,00	197,70	48,16, 48,80 48,56	135,74	233,88
[30]	87,81	90,40	92,66	197,31	48,26, 48,61 48,46	135,82	232,86
[31]	87,50	93,44	90,34	197,57	48,09, 48,68 48,51	135,72	235,16

Tabelle 22: ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte der Komplexe [28] bis [31].

III.5.5.3.3 Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren der Cycloadditionsprodukte **[28]** bis **[31]** findet sich jeweils der dazugehörige Molekülionenpeak. Vergleiche mit den aus der hochaufgelösten Massenspektrometrie der Peaks bestimmten Werten mit den berechneten Massen bestätigen in allen Fällen die jeweilige Summenformel. Die Peaks der aus dem Verlust zweier Carbonyl-Liganden resultierenden Fragmentationen treten ebenfalls in allen Spektren auf. Die Fragmentationen $m/z = [M^+ - 66]$ zeigen den Verlust des Diens im Sinne einer Retro-Diels-Alder Reaktion an. Diese Reaktion ist auch mit dem Auftreten der zusätzlich um die beiden CO-Liganden erleichterten Ionen abgesichert. Dieses Ion tritt im EI-Massenspektrum von **[29]** in einer beachtlichen Intensität von 79% zu Tage. In allen Spektren finden sich zudem die Ionenpeaks des mit dem jeweiligen Phosphan-Liganden komplexierten Chrom-Kations. Im Spektrum von **[29]** ist dies zugleich der Basispeak. Im Spektrum von **[30]** tritt dieser Ionpeak ebenfalls in einer hohen Intensität von 95% auf.

Eine Eigenheit im Massenspektrum von **[29]** ist das Auftreten des Retro-Diels-Alder Produktes mit dem zusätzlichen Verlust einer OCH_3 -Gruppe aus dem Phosphit-Liganden (4%). Zusätzlich findet man in diesem Spektrum auch das Ion des Chrom-komplexierten Chinons ($m/z = 210$) in einer Intensität von 22%.

Weitere Fragmentationen finden sich jeweils in den für die jeweiligen Phosphan-Liganden typischen Zerfallsprodukten, die bereits für die Massenspektren der Komplexe **[18a/b]** bis **[22a/b]** und **[24]** bis **[27]** diskutiert wurden (Kapitel III.5.3.2.3 und III.5.5.3.3).

Masse	$[M^+]$	$[M^+ - 2CO]$	$[M^+ - Cp]$	$[M^+ - Cp, - 2CO]$	CrL^+
[28]	0,5	2,5	0,1	3,2	7
[29]	15	21	4	79	100
[30]	1	2	4	7	95
[31]	4	13	2	17	31

Tabelle 23: Wichtige Zerfallsprodukte in den EI-Massenspektren der Komplexe **[28]** bis **[31]**.

III.5.5.3.4 Röntgenstrukturanalyse der Cycloadditionsprodukte [28] bis [31]

Analog zu den entsprechenden Cycloadditionsprodukten des Tricarbonylchrom-Naphthochinons [9] ist die Seitendiskriminierung durch das Metallfragment auch in den Phosphan-derivatisierten Cycloadditionsprodukten [28] bis [31] durch die standardmäßig durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig nachzuweisen. Die Röntgenstrukturanalyse hat sich in diesem Zusammenhang bereits bei den entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplexen bewährt. Kristalle der Phosphan-substituierten Komplexe [28] bis [31] sind durch langsames Entweichen des Lösungsmittels aus den jeweiligen etherischen Lösungen leicht zu erhalten. Die auf diese Weise gewonnenen recht großen, tiefroten Kristalle sind für eine röntgenographische Untersuchung brauchbar.

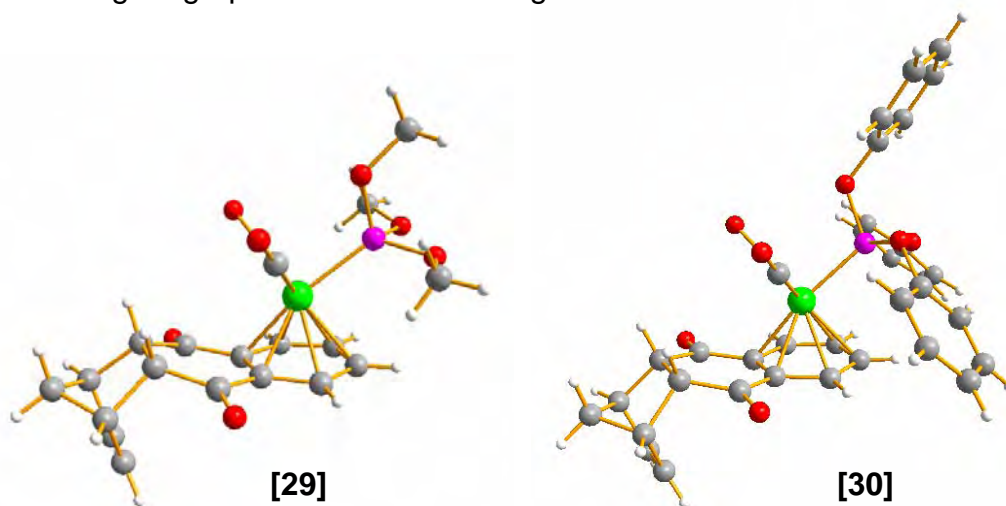


Abbildung 48: Molekülstrukturen der Cycloadditionsprodukte [29] und [30].

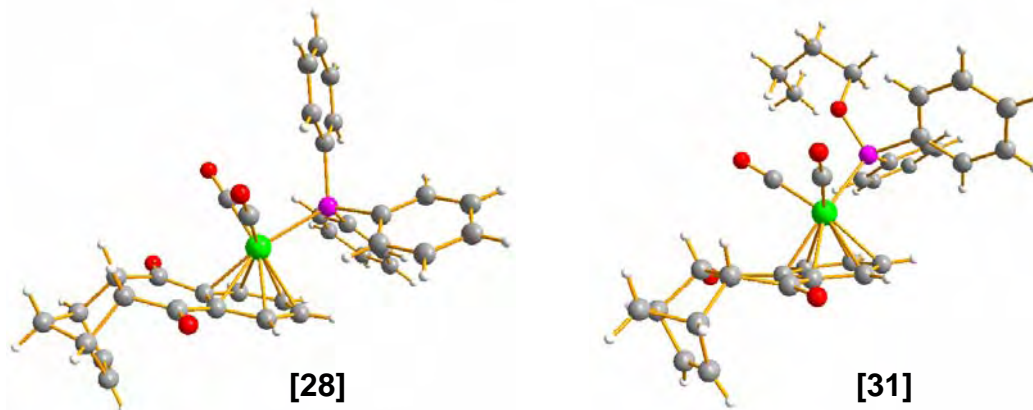
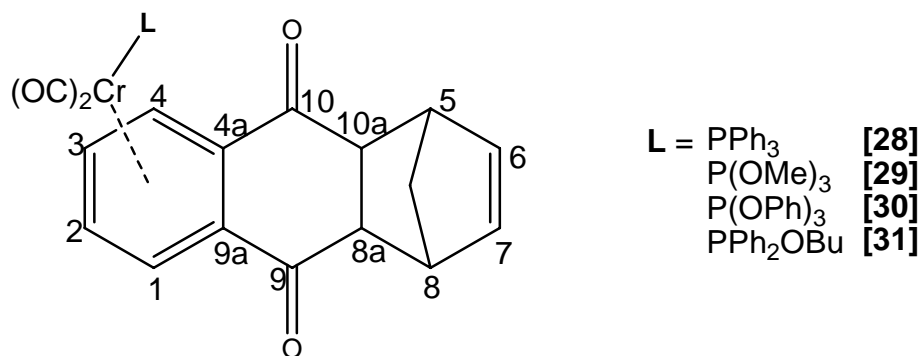


Abbildung 49: Molekülstrukturen der Cycloadditionsprodukte [28] und [31].



	[28]	[29]	[30]	[31]
Cr-CO1	1.850(2)	1.853(2)	1.844(2)	1.8484(14)
Cr-CO2	1.852(2)	1.837(2)	1.843(2)	1.8594(14)
CrC-O1	1.163(3)	1.146(2)	1.158(3)	1.1566(17)
CrC-O2	1.159(3)	1.159(3)	1.159(3)	1.1515(17)
Cr-P	2.3461(6)	2.2593(6)	2.2408(6)	2.3044(4)
Cr-C1	2.225(2)	2.204(2)	2.207(2)	2.2279(13)
Cr-C4	2.198(2)	2.215(2)	2.220(2)	2.2157(13)
Cr-C2	2.243(2)	2.216(2)	2.233(2)	2.2367(13)
Cr-C3	2.210(2)	2.217(2)	2.240(2)	2.2360(13)
Cr-C4a	2.153(2)	2.1388(18)	2.138(2)	2.1360(12)
Cr-C10a	2.146(2)	2.1539(19)	2.157(2)	2.1475(12)
Cr-Z	1.681(1)	1.673(1)	1.684(1)	1.684(1)
C1-C10a-C10-O10	-3.637(2)	-13.194(6)	-9.503(4)	-14.230(1)
C4-C4a-C5-O5	0.460(2)	17.495(6)	9.401(4)	12.716(1)
C4a-C10a-C10-C9a	0.630(2)	-11.798(6)	-7.088(3)	-12.642(1)
C10a-C4a-C5-C5a	-5.858(2)	11.642(6)	2.014(3)	10.401(1)
Krst.-System,	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	Pca2(1)	P-1	P2(1)/c	P2(1)/c
	(No.29)	(No.2)	(No.14)	(No.14)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel aus der Röntgenstrukturanalyse der Komplexe [28], bis [31].

In den Kristallstrukturen der Komplexe [28] bis [31] ist der durch die Cycloaddition neu gebildete Cyclohexenring dem Chrom-Fragment entgegengesetzt. Die Stereokontrolle, die durch das Auftreten nur eines Produktes in der Cycloadditionsreaktion bereits belegt ist, kann dadurch als *anti*-dirigierender Effekt

des Chrom-Fragments auf den Angriff des Diens nachgewiesen werden. Die Liganden des Chroms sind gegenüber der Arenplattform gestaffelt angeordnet. Die beiden Carbonyl-Liganden schließen den anellierten Ring ein, während der Phosphan-Ligand die abgewandte, räumlich günstigere Position einnimmt. Analog zu den [4+2]-Cycloadditionsprodukten des Tricarbonylchrom-Komplexes **[9]** liegt das Chromatom auch bei den Phosphan-Komplexen nicht zentral über dem Arenring, sondern ist durch die π -Akzeptoreigenschaften der Carbonylgruppen des anellierten Ringes leicht zu diesen hin verschoben (vgl. III.3.3.4). Die Abstände des Chromzentrums zu den quartären Kohlenstoffatomen C-4a und C-10a sind daher mit durchschnittlich 2.15 Å deutlich kürzer als diejenigen zu den Kohlenstoffpaaren C-1/C-4 (2.21 Å) und C-2/C-3 (2.23 Å). Die Bindungslängen vom Metallzentrum zu den Carbonyl-Liganden sind im Produkt **[30]** mit 1.844 Å von den untersuchten Phosphan-Komplexen die kürzesten, aber auch die Cr-CO Abstände in den Phosphan-Komplexen **[28]**, **[29]** und **[31]** (1.85 Å) sind im Vergleich zu den Cycloadditionsprodukten der Tricarbonylchrom-Komplexe (1.86 Å) leicht verkürzt. Im Gegensatz dazu sind die C-O Abstände in den Carbonyl-Liganden (1.157 Å) etwas länger als in den vergleichbaren Tricarbonylchrom-Komplexen (1.147 Å).

Die Bindungsabstände vom Chromatom zu den Phosphoratomen der Liganden spiegeln den Elektronenreichtum der Liganden wider. So sind die Bindungslängen der elektronenärmeren Phosphit-Liganden mit 2.24 Å **[30]** bzw. 2.26 Å **[29]** deutlich kürzer als die zu dem Phosphan-Liganden 2.35 Å in **[28]**. Der Cr-P Abstand in **[31]** liegt mit 2.30 Å erwartungsgemäß zwischen den Extremen. Die Phenylringe in **[28]** und **[31]** kommen den Wasserstoffatomen an C-2 und C-3 nahe, die des Komplexes **[30]** zusätzlich auch den Atomen an C-1 und C-4. Diese Annäherung der Phenylringe an die jeweiligen Protonen wird auch als Erklärung für die unterschiedlich stark ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der jeweiligen Komplexe diskutiert (vgl. III.5.4.2.2).

Interessant ist auch die Anordnung der an das Phosphoratom gebundenen Substituenten in **[31]**, da dieser Ligand zwei unterschiedliche Reste enthält. Die Ebene durch die C-1' Kohlenstoffatome der beiden Phenylringe und das Phosphoratom ist gegenüber der Ebene durch die Atome C-1 bis C-4 des komplexierten Ringes um ca. 15° orthogonal zur Molekülachse geneigt. Entlang der Molekülachse verlaufen die beiden Ebenen nahezu parallel. Der Butoxy-

Substituent nimmt eine der Ebene des komplexierten Ringes entgegengesetzte Stellung ein (Abbildung 50).

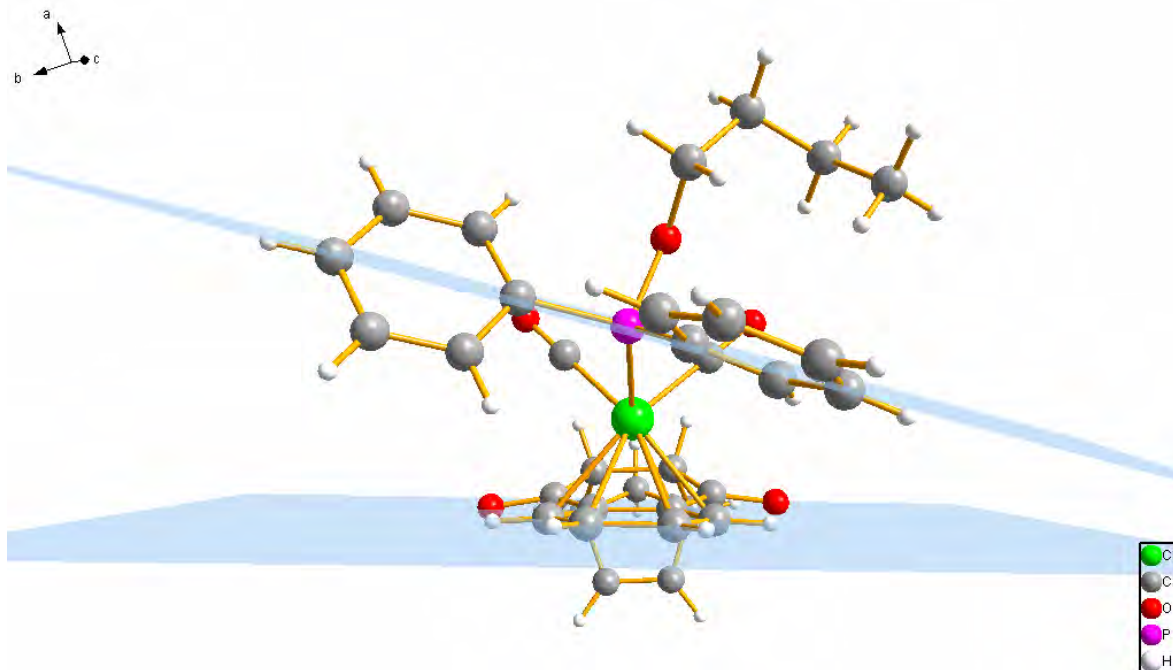


Abbildung 50: Molekülstruktur von [31] entlang der Molekülachse. Die eingezeichneten Ebenen werden einerseits von den Atomen C-1 bis C-4 des komplexierten Ringes und andererseits durch die Atome C-1' der Phenylringe und P aufgespannt.

Der die beiden Carbonylgruppen tragende Ring (die doppelte Keto-Form eines hydrochinoide Rings) liegt bei den Komplexen [29] bis [31] deutlich verbogen vor. Die Carbonylgruppen sind vom Chrom-Fragment weg gerichtet. Daraus ergibt sich eine an eine Bootkonformation erinnernde Verzerrung des Ringes, so dass die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome zum Chrom-Fragment hingebogen sind (exemplarisch an Struktur von [29] in Abbildung 51). Die Torsionswinkel zwischen dem komplexierten Ring und den Carbonyl-Sauerstoffatomen betragen $9,5^\circ$ in der Struktur von [30], $12,7^\circ$ bzw. $14,2^\circ$ in [31] sowie $13,2^\circ$ bzw. $17,5^\circ$ in der Struktur von [29]. Dies liegt einerseits an Packungseffekten in den Kristallen. Auf der anderen Seite tragen auch Wasserstoffbrücken, die von den Wasserstoffatomen der Phosphan-Liganden ([28], [29] und [31]) oder von denen des komplexierten Arenringes (in der Struktur [30]) zu den Carbonyl-Sauerstoffatomen ausgebildet werden, zu der Struktur bei.

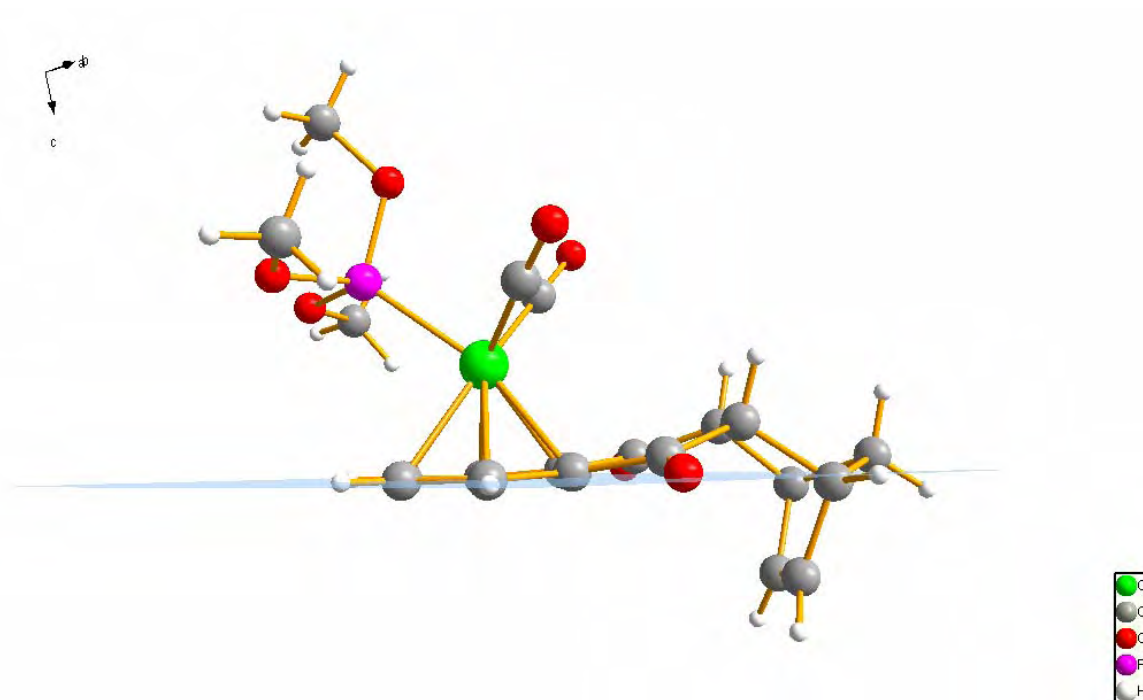


Abbildung 51: Seitenansicht der Molekülstruktur von [29]. Die Ebene wird von den Atomen C-1 bis C-4 des komplexierten Ringes aufgespannt.

III.5.6 Zusammenfassung & Diskussion

Durch den photochemischen Austausch eines Carbonyl-Liganden gegen einen Phosphan-Liganden in der Ligandensphäre des (silylgeschützten) Hydrochinon-Komplexes [8] erhält man Zugang zu den neuartigen phosphanderivatisierten Naphthochinon-Komplexen des Chroms [24] bis [27]. Die Ausbeuten sowohl in der Ligandenaustausch-Reaktion als auch in der nachfolgenden Oxidation zu den eigentlichen Naphthochinon-Komplexen sind durchweg akzeptabel. Lediglich bei der Verwendung des *in situ* generierten Phosphinit-Liganden tritt ein Nebenprodukt auf, das anhand der analytischen Daten als der den erwarteten Phosphan-Komplexen analoge Pyridin-Komplex [23] identifiziert werden kann. Nebenreaktionen in der Entschützungs- und Oxidations-Sequenz, wie beispielsweise eine Reduktion des Chinon-Komplexes durch freigesetzte Phosphan-Liganden, treten nicht auf.

Die Umsetzungen der Naphthochinon-Komplexe [24] bis [27] mit Cyclopentadien in [4+2]-Cycloadditionen zu den Komplexen [28] bis [31] verlaufen ebenfalls in guten bis sehr guten Ausbeuten. Anhand der Röntgenstrukturdaten der Cycloadditionsprodukte kann in allen Fällen der abschirmende Effekt des Chrom-

Fragments auf den Angriff des Diens auf die chinoide Doppelbindung in der *Diels-Alder*-Reaktion bewiesen werden.

Im Hinblick auf eine inter- bzw. intramolekulare Reaktionsführung der [4+2]-Cycloaddition eines Naphthochinon-Komplexes mit einer über den Liganden fixierten Dien-Einheit sind die erfolgreichen Synthesen der mit dem Phosphinit-Ligand derivatisierten Komplexe **[22a/b]**, **[27]** und **[31]** interessant. Analog der (reaktionstechnisch) einfachen Anbindung eines Butoxyrestes im Phosphinit-Liganden durch nucleophile Substitution in Diphenylchlorphosphan erscheint auch die Fixierung einer möglichen Dien-Komponente über das Sauerstoffatom des Phosphan-Liganden aussichtsreich.

Für die intramolekulare Variante der [4+2]-Cycloaddition eines geeigneten Komplexes des Typs ist ein Blick in die Festkörperstruktur des Komplexes **[31]** lohnend. Die Struktur des Cycloadditionsproduktes **[31]** ist zwar nicht mit der eines entsprechend Liganden-modifizierten Naphthochinon-Komplexes zu vergleichen, doch werden anhand der Struktur (

Abbildung 49 und Abbildung 50) einige Schwierigkeiten einer intramolekularen Reaktionsführung deutlich. Der (modifizierbare) Substituent zeigt in der vorliegenden Festkörperstruktur von der Arenplattform und damit auch von der dienophilen Stelle des Moleküls weg. Um eine Annäherung des Substituenten an die reaktive Stelle herbeizuführen, müssten die am Chromatom koordinierten Liganden um 180° gedreht werden, da ansonsten die beiden Carbonyl-Liganden zwischen dem Dienophil und dem Substituenten stehen. Weiterhin müsste der Phosphan-Ligand um 180° gedreht werden, da sonst die Phenylringe die reaktive Stelle abgeschirmt halten. Natürlich kann aus den Strukturdaten des Festkörpers nicht auf die Ausrichtung des Liganden in der Lösung geschlossen werden, doch wird anhand der Struktur deutlich, dass der Dien-funktionalisierte Ligand in einem entsprechenden Komplex in einer bestimmten Weise ausgerichtet sein muss, damit es zu einer intramolekularen Reaktion kommen kann.

III.6 Dien-funktionalisierte Liganden, Synthese und Einsatz in die Syntheseroute

III.6.1 Vorbemerkungen

Durch die Einführung eines Dien-funktionalisierten Liganden in einen Naphthochinon-Komplex sollten bezüglich einer [4+2]-Cycloaddition difunktionalisierte Moleküle zugänglich sein. Solche Moleküle können dann entweder inter- oder intramolekular reagieren. Die intramolekulare Reaktionsführung würde zu einer Umkehr der durch das Metallfragment induzierten Seitendiskriminierung führen. Die intermolekulare Reaktion führt zur Bildung von Dimeren, die ihrerseits wieder ein Dien und ein Dienophil tragen. So ist vorstellbar, dass sich Polymere bilden, die durch kovalente Bindungsknüpfung entstanden sind, aber jeweils über ein Metallzentrum pro monomerer Einheit verfügen.

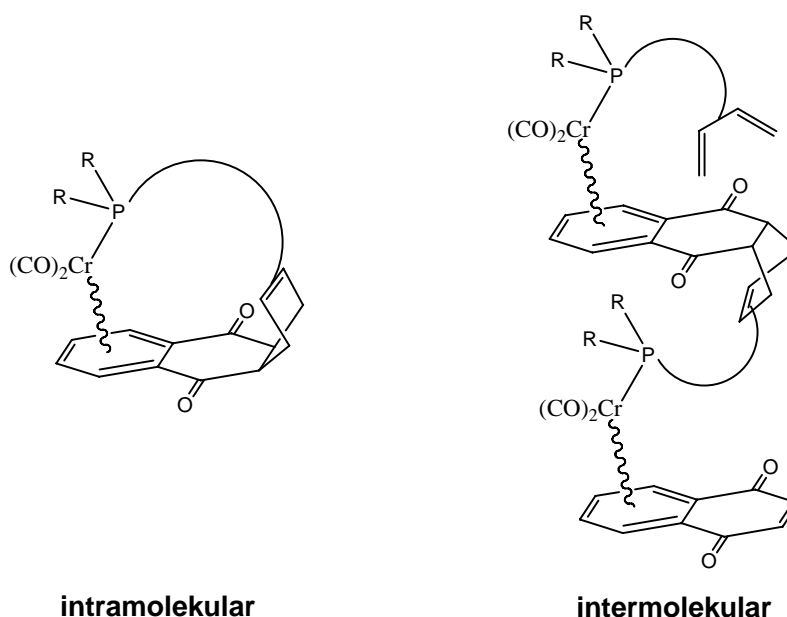


Abbildung 52: Produkte des intra- bzw. des intermolekularen Verlaufs einer [4+2]-Cycloaddition eines Dien-funktionalisierten Naphthochinon-Komplexes.

Vor dem Hintergrund des erfolgreichen Einsatzes eines Phosphinit-Liganden in der Reaktionssequenz (Ligandenaustausch, Desilylierung/Oxidation und [4+2]-Cycloaddition) bietet sich in der Synthese des Phosphinit-Liganden (III.5.2.2.2) retrosynthetisch betrachtet eine gute Möglichkeit, ein konjugiertes Dien in einen potentiellen Liganden einzubringen.¹⁴² Dazu ist es nötig, einen terminalen ω -Dien-

substituierten Alkohol zu synthetisieren, der dann durch nucleophile Substitution gegen Chlorid mit Diphenylchlorphosphan zum Phosphinit reagiert.

Für die intramolekulare Variante der Reaktion ist es zunächst wichtig, eine günstige Länge des Spacers bzw. Linkers abzuschätzen, damit gewährleistet ist, dass die reaktiven Stellen zueinander finden können. Durch gezielte Variation der Spacer-Längen konnten so in Molekülen mit mehreren Reaktionsstellen Templat-gesteuert bevorzugte Bindungstellen angesteuert werden.¹⁴⁶

Für eine Abschätzung im vorliegenden Fall wird ein einfaches Modell¹⁴⁷ des Moleküls in einer reaktionsfähigen Konformation sowie in der Produktform erstellt. Da [4+2]-Cycloadditionen über einen frühen Übergangszustand verlaufen, sind die Abstände der beteiligten Bindungen erst wenig geändert. Die aus der Berechnung der Reaktion von Butadien mit Ethen berechneten Änderungen der Bindungslängen¹⁴⁸ werden anhand der aus der Röntgenstruktur des Komplexes **[31]** vorliegenden Bindungslängen im Modell des Übergangszustandes angepasst. Wichtiger als die Bindungslängen der bereits bestehenden Bindungen, die sich ja wegen des frühen Übergangszustandes erst um 30% bzw. um 40% geändert haben und ca. 1,4 Å betragen, ist der Abstand der an der „neuen“ σ -Bindung beteiligten Atome zueinander, der noch ca. 150% der späteren Bindungslänge voneinander entfernt sind (ca. 2.4 Å). Auch die beteiligten Winkel fließen in das Modell ein. Unter den gegebenen Voraussetzungen (*cis*-Stellung der Doppelbindungen im Diens, Drehung des Chrom-Fragments, *endo*-Selektivität) wird die Länge des Linkers so gewählt, dass es möglichst nicht zu Spannungen im Molekül kommt. Es sind dabei zwei verschiedene Anbindungen des „Henkels“ an das Dien möglich. In einer ersten Abschätzung ist der Spacer in der 2-Position an das Dien gebunden. Es zeigt sich, dass eine Länge des Linkers unterhalb von vier Kettengliedern zu einer Spannung im Produktmolekül führt. Wird die Länge des Linkers größer, dann ist die dienophile Stelle im Übergangszustand nicht mehr so leicht zu erreichen. Es muss mit einer Abschirmung durch die Phenylringe gerechnet werden, die sich dann zwischen die reaktive Stelle drehen können. Zudem besitzt die Kette dann in ihrer Bewegung mehr Freiheitsgrade und die Einstellung der für die Reaktion nötigen Ausrichtung ist weniger wahrscheinlich.

¹⁴⁶ a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 170; b) C. Thielgen, S. Sergeev, F. Diederich, *Topics in Current Chemistry*, **2004**, 248, 1.

¹⁴⁷ Die Berechnungen wurden mit dem Programm „Spartan“ mit MMFF ausgeführt.

¹⁴⁸ Modell für den Übergangszustand: R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**, Kapitel 12, 425.

Eine Kettenlänge von vier Kohlenstoffatomen plus ein Sauerstoffatom scheint ein Kompromiss zwischen den beiden Situationen zu sein (Abbildung 53).

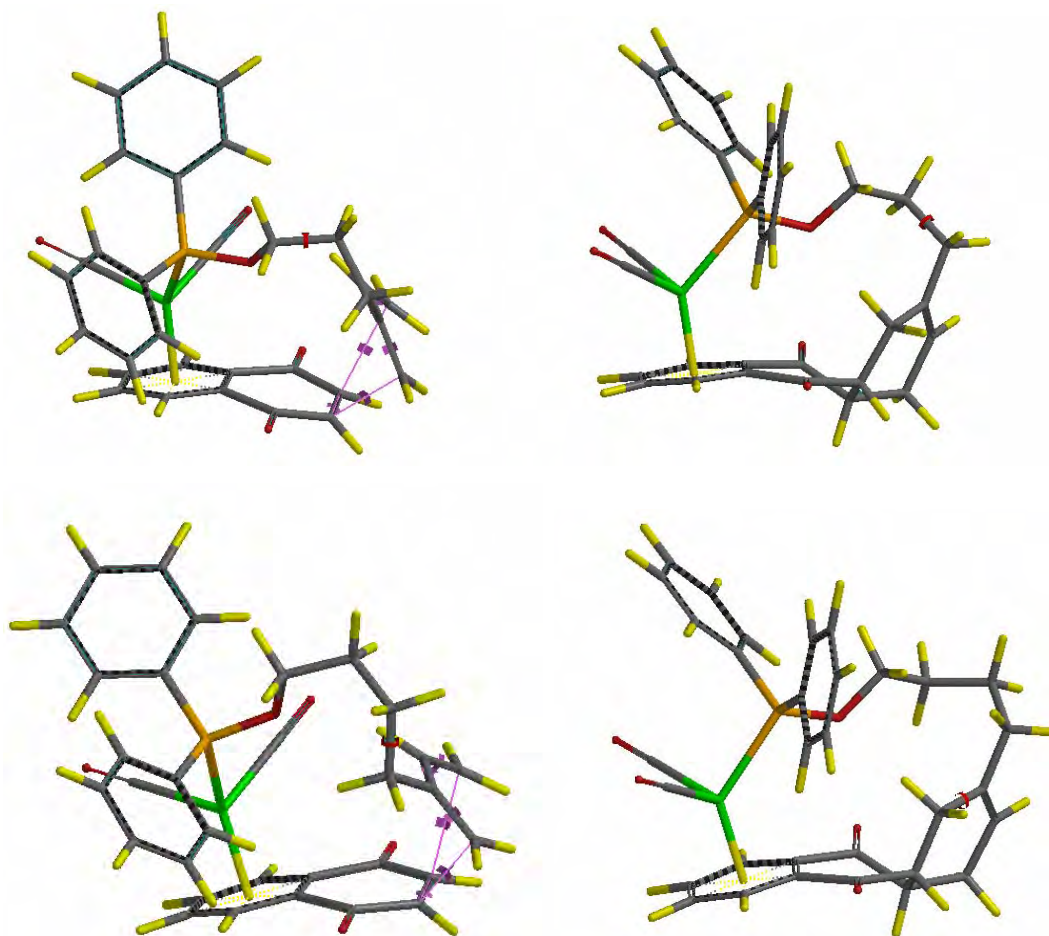


Abbildung 53: Modelle des Übergangszustandes (links) und des Produktes (rechts) für die Länge des Linkers von vier (oben) bzw. fünf (unten) Kettengliedern.

Anhand der aus diesen einfachen Modellen abgeschätzten optimalen Länge der Verbindung zwischen dem Dien und dem Phosphoratom wird ein Syntheseplan für einen Liganden mit der Anbindung in der 2-Position des Diens erstellt.

Etwas anders liegt der Fall bei einer Anbindung in der 1-Position des Diens. Hierbei spielt die Veränderung der Konformation zwischen dem Übergangszustand und dem Produkt kaum eine Rolle. Eine Kettenlänge von vier bis fünf Kettengliedern zwischen der Anbindung an das Phosphoratom und das Dien scheint optimal zu sein (Abbildung 54).

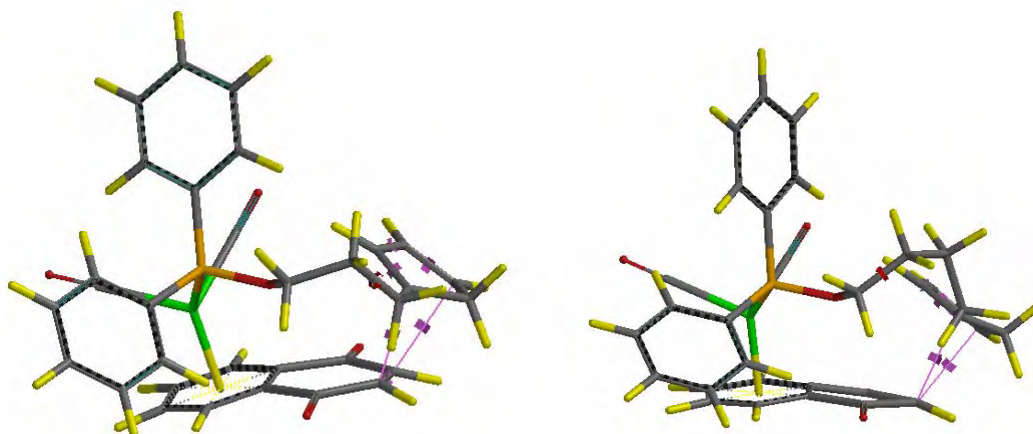


Abbildung 54: Möglicher Übergangszustand mit einer Cyclopentadien-Einheit in der 1-Position gebunden. Rechts mit 4- und links mit 5-gliedriger Kette.

Durch den in Cyclopentadienen möglichen 1,5-H-Shift ist in substituierten Cyclopentadien-Derivaten die Lage der Doppelbindungen gegenüber dem Substituenten veränderlich, so dass Anbindungen in den verschiedenen Positionen in der gleichen Probe ermöglicht werden. Diese Verteilung von unterschiedlich substituierten Dienen soll auch im vorliegenden Beispiel einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition ausgenutzt werden. Ebendieser mögliche 1,5-H-Shift führte auch in der Synthese von (+)-Longifolen zum Erfolg.¹⁴⁹ Nur eines der drei möglichen Konstitutionsisomere des Cyclopentadiens geht eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition zum gewünschten Produkt ein und wird durch ein Gleichgewicht im Verlauf der Reaktion ständig nachgebildet.¹⁵⁰

III.6.2 Synthese von 5-Methylenhept-6-en-1-oxydiphenylphosphan [34]

III.6.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Syntheseroute zum acyclischen Dien-Liganden mit Anbindung in der 2-Position ist in Abbildung 55 dargestellt. Das Grignard-Reagenz 2-(1,3-

¹⁴⁹ a) B. Lei, A. G. Fallis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4909; b) B. Lei, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 2186.

¹⁵⁰ Weitere Beispiele zu [4+2] Cycloadditionen verknüpfter Cyclopentadiene in: 96a) Ref. 4.

Butadienyl)magnesiumchlorid¹⁵¹ wird nach der Methode von Sultanov et al.¹⁵² aus frisch destilliertem Chloropren¹⁵³ und Magnesiumspänen unter Verwendung katalytischer Mengen Zinkchlorid hergestellt. Die Kupfer-katalysierte Kupplung des silylgeschützten 4-Brombutanols, das aus einer ringöffnenden Bromosiloxierung von THF mit Trimethylsilylbromid gewonnen werden kann,¹⁵⁴ mit dem Grignard-Reagenz des Chloroprens zum (5-Methylenhept-6-enyloxy)trimethylsilan **[32]** gelingt analog der Kupplung mit ω -Bromonitrilen in 62% Ausbeute.¹⁵⁵

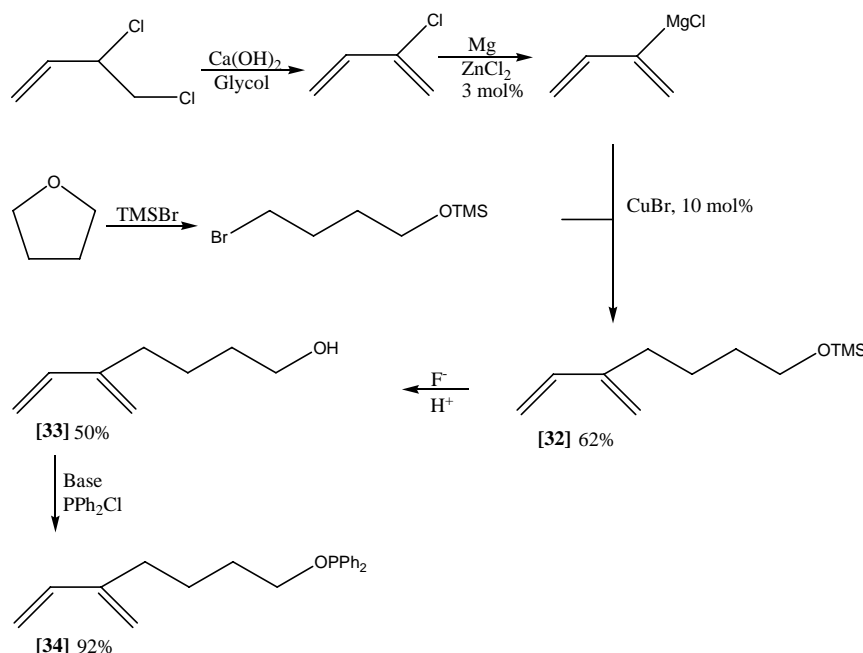


Abbildung 55: Syntheseroute des 2-Butadienyl-Liganden **[34]**.

Die Freisetzung der OH-Gruppe aus der Siloxyverbindung **[32]** gelingt mit TBAF oder einer anderen Fluoridquelle¹⁵⁶ und anschließender Hydrolyse. Die chromatographische Reinigung des Alkohols **[33]** gestaltet sich auf Grund ähnlicher R_f -Werte von Verunreinigungen als schwierig. Die angegebene Ausbeute von 50% des freigesetzten Alkohols **[33]** bezieht sich daher auf den

¹⁵¹ C. A. Aufdermarsch, Jr., *Org.Chem.* **1964**, 29, 1994.

¹⁵² a) N. T. Sultanov, S. D. Mekhtiv, T. G. Efendieva, Sh. Ya. Kodzhaova, M. A. Aleieva, F. A. Mamedov, USSR Patent 280476 (1970); *Chem. Abstr.* 142 040^g, 74, 1971. b) Beschreibung der Methode auch in: S. Nunomoto, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1979**, 44 (26), 4788. c) Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen: K. Kondo, S. Dobashi, M. Matsumoto. *Chem. Lett.* **1976**, 1077.

¹⁵³ Darstellung durch Eliminierung von HCl aus 3,4-Dichlorbuten mit Ca(OH)_2 in Glycol nach einer Patentschrift: EP 0 646 561 B1.

¹⁵⁴ a) J. Ohshita, A. Iwato, F. Kanetani, A. Kunai, Y. Yamamoto, C. Matui, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 8024; b) H. R. Kircheldorf, G. Mörber, W. Regel, *Synthesis*, **1981**, 383.

¹⁵⁵ a) F. F. Fleming, T. Jiang, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7890. b) vgl. auch S. L. Gwaltney II, S. T. Sakata, K. J. Shea, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7438.

¹⁵⁶ Das Fluorid Analogon von Aliquat 336 wurde synthetisiert nach: S. Dermeik, Y. Sasson, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4827.

nach der chromatographischen Aufarbeitung analysenrein erhaltenen Anteil. In der Deprotonierung des Alkohols **[33]** wird wegen der bekannten Nebenreaktionen in der anschließenden Ligandenaustauschreaktion (vgl. III.5.2.2.2) Butyllithium statt Pyridin eingesetzt. Nach beendeter Reaktion des Alkoholats mit Diphenylchlorphosphan und einem anschließenden Lösungsmittelwechsel von THF auf Dichlormethan fällt Lithiumchlorid als Feststoff aus und kann durch Filtration über Celite abgetrennt werden. Die Lösung von **[34]** wird für die Bestimmung der Ausbeute und eine NMR-spektroskopische Untersuchung vom Lösungsmittel befreit. Die gefilterte Lösung von **[34]** kann aber auch direkt in der nachfolgenden Ligandenaustauschreaktion eingesetzt werden.

III.6.2.2 Spektroskopischer Charakterisierung von **[32]** – **[34]**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **[32]** bis **[34]** finden sich die vier Resonanzsignale der Protonen der Alkylkette bei chemischen Verschiebungswerten zwischen $\delta = 1,5$ und $\delta = 2,2$ ppm sowie bei $\delta \approx 3,7$ ppm. Letzteres ist den Protonen an der Sauerstoff-funktionalisierten CH_2 -Gruppe zuzuordnen und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **[34]** aufgrund seiner Nachbarschaft zum Phosphoratom eine Kopplung von $^3J_{\text{HP}} = 9,0$ Hz. Die Protonensignale der konjugierten Diene von **[32]** bis **[34]** finden sich jeweils bei $\delta = 5,0$ (je zwei Signale der 1,1-disubstituierten Doppelbindung), $\delta = 5,05$, $\delta = 5,2$ sowie bei $\delta = 6,35$ ppm. Die beiden letztgenannten Signale zeigen in allen Spektren eine geminale Kopplung von $^2J_{\text{HH}} \approx 17$ Hz. Die Silylgruppe in **[32]** tritt in einem Protonenresonanzsignal bei $\delta = 0,1$ ppm zu Tage. Dem Proton der OH-Funktion im Spektrum von **[33]** ist das Signal bei $\delta = 1,85$ ppm zuzuordnen. Die Resonanzsignale der an das Phosphoratom gebundenen aromatischen Ringe in **[34]** treten als Multipletts zwischen $\delta = 7,25$ und $\delta = 7,35$ ppm auf.

	Alkylkette [ppm]	sp^2C (Dien) [ppm]	Reste [ppm]
[32]	1,5-1,6; 2,21; 3,60	4,97; 5,00; 5,03; 5,22; 6,36	0,1 Si(CH₃)₃
[33]	1,5-1,6; 2,22; 3,63	4,98; 5,00; 5,04; 5,21; 6,35	1,85 OH
[34]*	1,46; 1,61; 2,09; 3,75	4,83; 4,87; 4,91; 5,07; 6,23	7,25-7,35 PPh₂

Tabelle 25: $^1\text{H-NMR}$ Verschiebungswerte der Verbindungen **[32]** bis **[34]**;

* kann nicht anhand des Lösungsmittelsignals kalibriert werden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale der Alkylkette bei $\delta \approx 24,4$, $\delta \approx 31,0$, $\delta \approx 32,6$ sowie bei $\delta \approx 62,5$ (**[32]** und **[33]**) bzw. $\delta = 70,0$ ppm **[34]** zu finden. Die beiden dem Phosphoratom am nächsten gelegenen Kohlenstoffatome in **[34]** zeigen in ihren Resonanzsignalen die Kopplungen zum Phosphor an: $^3J_{CP} = 7,75$ Hz (C-2, $\delta = 32,6$ ppm) und $^2J_{CP} = 19,07$ Hz (C-1, $\delta = 70,0$ ppm). Die Signale des Diensystems finden sich bei $\delta = 113,1$, $\delta = 115,7$, $\delta = 138,8$ und $\delta = 146,1$ ppm. Die Kohlenstoffatome der am Phosphoratom gebundenen Phenylringe in **[34]** lassen sich, mit Ausnahme des zum Phosphoratom *para*-ständigen C-Atoms ($\delta = 129,2$ ppm), durch Auftreten von CP-Kopplungen den folgenden Signalen zuweisen: $\delta = 128,2$ ppm ($^3J_{CP} = 6,6$ Hz), $\delta = 131,6$ ppm ($^2J_{CP} = 10,1$ Hz) und $\delta = 142,2$ ppm ($^3J_{CP} = 17,3$ Hz).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **[34]** zeigt ein Signal für das Phosphoratom bei $\delta = 114,4$ ppm.

	Alkylkette [ppm]	sp ² C (Dien) [ppm]	Reste [ppm]
[32]	24,36; 31,07; 32,57; 62,46	113,05; 115,58; 138,94; 146,42	-0,5
[33]	24,18; 30,99, 32,52; 62,65	113,11; 115,67; 138,82, 146,01	
[34]	24,36; 30,94; 32,59; 69,96	113,16; 115,72; 138,79; 146,05	128,23; 129,17; 131,61; 142,16

Tabelle 26: ^{13}C -NMR Verschiebungswerte der Verbindungen **[32]** bis **[34]**.

III.6.3 Synthese von 4-(Cyclopenta-1,2-dienyl)butan-1-oxo-diphenylphosphan und 4-(Cyclopenta-1,3-dienyl)butan-1-oxo-diphenylphosphan [37]

III.6.3.1 Präparative Ergebnisse

Durch die Kupplung des siloxygeschützten Brombutanols mit Cyclopentadienyl-Natrium kann das substituierte Cyclopentadien **[35]** in 89% Ausbeute gewonnen werden.¹⁵⁷ Prinzipiell können in der Reaktion drei verschiedene Produkte gebildet werden, zwei mit einer Substitution an unterschiedlichen Positionen einer der Doppelbindungen und eines, welches den Substituenten am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Ringes trägt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **[35]** finden sich zwei Signale für die jeweiligen Protonen der unsubstituierten Methylengruppe. Für den dritten Fall, der Anbindung des Substituenten an die Methylengruppe, findet sich dagegen kein Signal. Das Verhältnis der Doppelbindungsisomere lässt sich anhand der Signale der Methylenprotonen des Cyclopentadienringes ermitteln. Durch Integration der Signale bei $\delta = 2.88$ und $\delta = 2.95$ ppm kann gezeigt werden, dass die beiden Isomere ungefähr in gleicher Menge vorliegen. Die relativen Verhältnisse zueinander schwanken in verschiedenen Ansätzen in geringem Umfang, wobei aber keines der beiden Isomere bevorzugt gebildet bzw. gefunden wird.

Die Silylgruppe in **[35]** kann mit TBAF als Fluoridquelle abgespalten werden. Nach Hydrolyse erhält man den Alkohol **[36]** in einer Ausbeute von 89%. Auch hier zeigt die Integration der Methylenprotonen-Signale aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine äquimolare Verteilung beider Regioisomere an.

¹⁵⁷ Vergleichbare Reaktionen: K. Redmond, B. K. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5668.

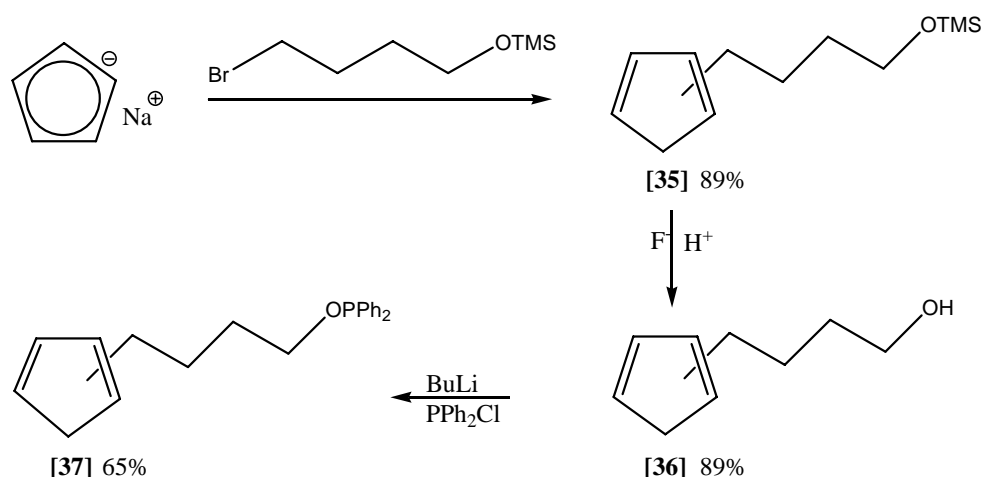


Abbildung 56: Syntheseroute des Cyclopentadien-substituierten Phosphinit-Liganden [37].

Die Reaktion zum Phosphinit [37] wird analog der Synthese des 2-Positions-Liganden (vgl. III.6.2.1) mit Butyllithium als Base durchgeführt. Da das Produkt [37] nur durch Filtration gereinigt werden kann (vgl. III.5.2.2.2), ist es nicht möglich den im ¹H-NMR-Spektrum in geringem Umfang nachweisbaren nicht umgesetzten Alkohol zu entfernen. Aus dem Verhältnis der Integration der Signale des noch vorhandenen Edukts zu denen der beiden Produkte wird die Ausbeute auf ca. 65% geschätzt. Das Produkt wird ohne eine weitere Aufarbeitung in die Ligandenaustauschreaktion eingesetzt.

III.6.3.2 Spektroskopische Ergebnisse

In den NMR-Spektren von [35], [36] und [37] findet man aufgrund der Doppelbindungsisomerie jeweils einen doppelten Signalsatz vor. In den ¹H-NMR-Spektren fallen zudem teilweise Signale zusammen, so dass eine genaue Zuordnung nur schwer möglich ist. So erscheinen jeweils zwei der Protonensignale der Alkylkette bei Verschiebungswerten von $\delta = 1,6$ ppm nicht voneinander getrennt. Die dem Cyclopentadienring benachbarten Methylenprotonen hingegen zeigen Signale um $\delta = 2,4$ ppm, die aufgrund der Isomerie der Doppelbindung verschiedene Verschiebungswerte aufweisen. Im Spektrum von [35] sind diese beiden Resonanzen deutlich voneinander getrennt, eine Integration der Signale zeigt annähernd gleich große Werte an. Die Protonen der Sauerstoff-substituierten Methylengruppe erscheinen in den Spektren der Verbindungen [35] und [36] bei einer Verschiebung von $\delta \approx 3,6$ ppm, im Spektrum

von **[37]** bei Werten von $\delta = 3,8$ ppm. Das Resonanzsignal der TMS-Gruppe in **[35]** findet sich bei $\delta = 0,1$ ppm, das des Protons der Hydroxyfunktion in **[36]** bei $\delta = 3,2$ ppm. Die Resonanzen der Methylenprotonen der Cyclopentadienringe erscheinen bei beiden Verbindungen aufgrund der Isomerie der Doppelbindungen getrennt voneinander, so dass über die Integration der Signale das Verhältnis der beiden Isomere bestimmt werden kann (vgl. III.6.3.1). Die Protonen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome des Cyclopentadienringes erscheinen zwischen $\delta = 6,0$ und $\delta = 6,5$ ppm, lassen sich jedoch nicht eindeutig den Isomeren oder den Ringpositionen zuordnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **[36]** zeigt aufgrund der Doppelbindungsisomerie einen doppelten Signalsatz. Die Kohlenstoffatome der Alkylkette zeigen sechs Resonanzen zwischen $\delta = 25,0$ und $\delta = 32,5$ ppm und zwei bei $\delta = 60,8$ ppm. Die beiden letztgenannten Signale können aufgrund der chemischen Verschiebung der Sauerstoff-funktionalisierten Methylengruppe zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der Methylengruppe des Ringes zeigen zwei Resonanzsignale bei $\delta = 41,2$ und $\delta = 43,2$ ppm. Von den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sind nur die Signale der quartären C-Atome bei Verschiebungen von $\delta = 146,8$ sowie $\delta = 149,6$ ppm eindeutig zuzuordnen. Sechs weitere Signale fallen in den Bereich $\delta = 126,0$ bis $\delta = 134,6$ ppm. Die genaue Zuordnung der Signale scheitert jedoch einerseits an den geringen Unterschieden in den Verschiebungswerten, andererseits auch aufgrund der äquimolaren Verteilung der Isomere, da die Signale jeweils gleich groß sind.

Die ^1H - und ^{13}C - Spektren von **[37]** sind aufgrund von Verunreinigungen¹⁵⁸ mit dem Alkohol **[36]** (beide zeigen jeweils einen doppelten Signalsatz) nicht eindeutig auszuwerten. Die Verhältnisbestimmung der beiden Verbindungen (Edukt/Produkt) durch Integration gelingt aber anhand der Protonensignale der Sauerstoff-substituierten CH_2 -Gruppen, die sich deutlich voneinander abheben. Das entsprechende Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 3,8$ ppm lässt sich aufgrund der zusätzlichen Kopplung zum Phosphoratom ($^3J_{\text{HP}} = 6,1$ Hz) eindeutig dem Produkt **[37]** zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man für das Kohlenstoffsignal dieser Gruppe bei $\delta = 70$ ppm eine $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplung von $J = 7$ HZ.

¹⁵⁸ Eine Trennung des Produktes von nicht umgesetzten Alkohol **[36]** (Edukt) gelingt nicht (vgl. III.5.2.2.2)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **[37]** tritt das Signal des Phosphorzentrums mit einer Verschiebung von $\delta = 112,4$ ppm auf.

III.6.4 Photochemisch induzierter Ligandenaustausch mit den diensubstituierten Phosphan-Liganden **[34]** und **[37]**

III.6.4.1 Präparative Ergebnisse

Die photochemische Decarbonylierung des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** wird in THF als Lösungsmittel bei -35° mit einer 150 W Quecksilberdampfampe durchgeführt. Je nach Größe des Ansatzes sind nach zwei bis vier Stunden die IR-Schwingungsbanden des Tricarbonyl-Komplexes **[8]** vollständig verschwunden. Es liegt dann der tief braun gefärbte Dicarbonylchrom-THF-Komplex vor. Die Bestrahlung wird abgebrochen und die Reaktionslösung wird mit 1,5 bis 2 Äquivalenten der Phosphan-Liganden **[34]** bzw. **[37]** bei Raumtemperatur umgesetzt. Im Verlauf der Reaktion wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum langsam entfernt. Der Fortschritt der Reaktion kann an einer Farbaufhellung der Reaktionslösung von fast schwarz nach rotbraun erkannt werden. Nach einer Stunde Reaktionsdauer ist in der aufkonzentrierten Lösung IR-spektroskopisch kein Dicarbonyl-THF-Komplex mehr nachweisbar.

Trotz mehrfacher Wiederholung der Ansätze und Absenkung der Reaktionstemperatur auf 0°C bleibt die Ausbeute an den Phosphan-substituierten Komplexen gering. So finden sich im Falle des Cyclopentadien-substituierten Komplexes maximal 22% des thermodynamisch stabileren Isomers **[38a]**. Das thermodynamisch weniger stabile Isomer **[38b]** hingegen lässt sich nur aus der Vereinigung der entsprechenden Fraktionen der chromatographischen Trennung mehrerer Ansätze und erneuter Reinigung in ausreichender Menge in analytisch reiner Form isolieren (Abbildung 57).

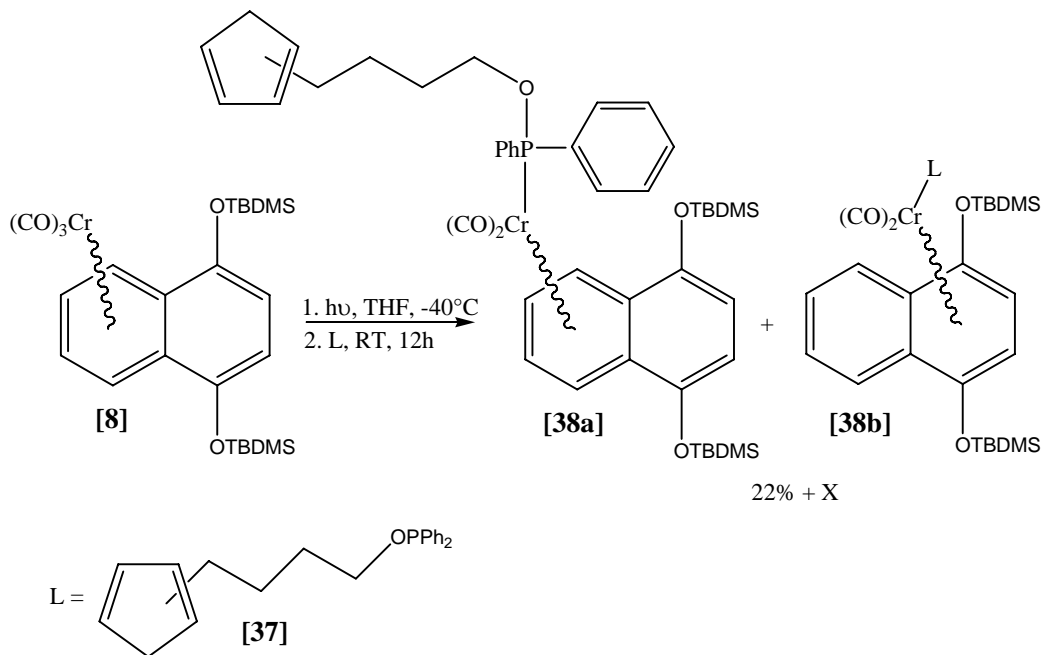


Abbildung 57: Darstellung der Dien-funktionalisierten Komplexe **[38a]** und **[38b]**.

Der Butadien-substituierten Komplex wird sogar nur in einer Ausbeute von maximal 13% in Form des thermodynamisch stabileren Regioisomers **[39]** gewonnen (Weg A in Abbildung 58), meist liegt die erzielte Ausbeute jedoch im einstelligen Prozentbereich. Das thermodynamisch weniger stabile Produkt lässt sich nicht in analysenreiner Form erhalten.

Da unter Umständen der lange bewegliche Alkylteil des Liganden für die geringe Ausbeute der Komplexe verantwortlich ist, wird dieser in einem weiteren Versuch erst nachträglich angehängt. Dazu wird der aus der Belichtung erhaltene Dicarbonylchrom-THF-Komplex zuerst mit Diphenylchlorphosphan umgesetzt. Die Reaktionslösung hellt sich bereits nach wenigen Minuten auf, was auf die Bildung des entsprechenden Phosphan-Komplexes hinweist. Die chromatographische Aufarbeitung des Produktes versagt allerdings, und so wird diese Lösung mit dem deprotonierten (als Base wurde Butyllithium eingesetzt) Butadien-substituierten Alkohol **[33]** umgesetzt. Nach 12-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur sind 7,5% des thermodynamisch stabileren Produktes **[39]** isolierbar (B in Abbildung 58).

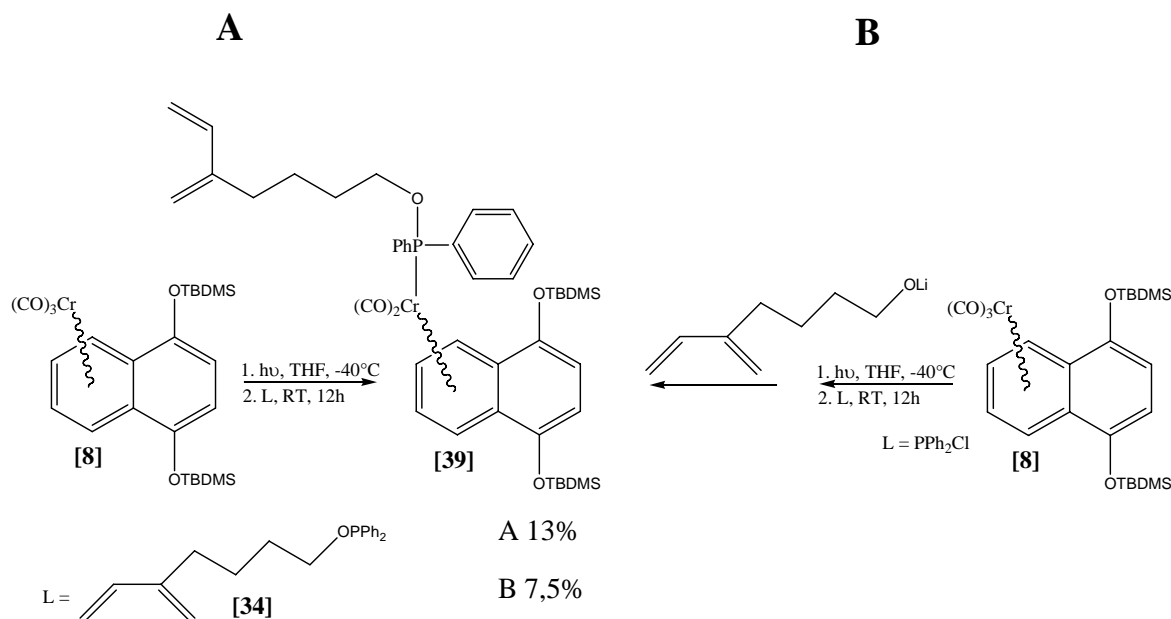


Abbildung 58: Darstellung des Butadien-substituierten Komplexes [39] auf zwei verschiedenen Wegen.

III.6.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

III.6.4.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Komplexe [38a/b] und [39] zeigen die Absorption der A_1 -Schwingung sehr stark ausgeprägt zwischen $\nu = 1901$ [39] und $\nu = 1903$ cm^{-1} [38a]. Die A_1 -Bande von [38b] liegt bei $\nu = 1902$ cm^{-1} und weist eine Schulter bei $\nu = 1889$ cm^{-1} auf. Die B_1 -Schwingungsbanden sind ebenfalls stark ausgeprägt und finden sich bei $\nu = 1847$ [38a], [39] und $\nu = 1853$ bzw. $\nu = 1836$ cm^{-1} [38b].

	Ligand	νA_1 [cm^{-1}]	νB_1 [cm^{-1}]
[38a]	[37]	1903	1847
[38b]	[37]	1902/1889	1853/1836
[39]	[34]	1901	1847

Tabelle 27: CO-Schwingungsbanden der Komplexe [38a/b] und [39].

III.6.4.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum von **[39]** finden sich die Signale der Protonen des komplexierten Ringes bei $\delta = 4,68$ (H-6/H-7) und $\delta = 5,66$ ppm (H-5/H-8). Beide Signale zeigen neben den HH-Kopplungen auch Kopplungen zum Phosphoratom mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HP}} = 2,5$ Hz. Das Resonanzsignal der Protonen H-2 und H-3 des unkomplexierten Ringes erscheinen als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6,03$ ppm. Den aromatischen Protonen des Phosphinit-Liganden sind die Signale zwischen $\delta = 7,03$ und $\delta = 7,26$ ppm zuzuordnen. Durch die Überschneidung dieser Signale mit dem Lösungsmittelsignal (CDCl_3) gelingt die Kalibrierung des Spektrums nicht. Die Protonen der Sauerstoff-gebundenen Methylengruppe der Alkylkette zeigen sich in dem Signal bei $\delta = 3,06$ ppm mit einer HP-Kopplung von $^3J_{\text{HP}} = 6,0$ Hz. Die Protonensignale der drei weiteren Methylengruppen finden sich bei $\delta = 1,32$ ppm, hier überlagern sich zwei Signale, und bei $\delta = 1,93$ ppm. Die fünf Protonen der vier sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Dien-Einheit zeigen jeweils ein eigenes Signal. Lage und Kopplungskonstanten der jeweiligen Signale stimmen mit der des unkomplexierten Liganden **[34]** überein.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **[39]** treten die Signale der Kohlenstoffatome des Chrom-koordinierten Ringes bei $\delta = 83,3$ (C-6/C-7), $\delta = 89,9$ (C-5/C-8) und $99,8$ ppm (C-4a/C-8a), die des unkomplexierten Ringes bei $\delta = 110,5$ (C-2/C-3) und $\delta = 145,3$ ppm (C-1/C-4) auf. Aufgrund des im Vergleich mit **[22a]** (vgl. Tabelle 16) fast identischen Liganden und der damit verbundenen gleichen Elektronendichte am Chromatom unterscheiden sich die Lagen der Kohlenstoffsignale des Arengerüsts im Spektrum von **[39]** nicht von denen des Butoxyphosphan-Komplexes **[22a]**. Auch die Kohlenstoffresonanzsignale der an das Phosphoratom gebundenen Phenylringe (C-3': $\delta = 127,5$ ppm, $^3J_{\text{CP}} = 8,9$ Hz; C-4': $\delta = 128,8$ ppm, $^4J_{\text{CP}} = 1,8$ Hz; C-2': $\delta = 130,6$ ppm, $^2J_{\text{CP}} = 11,9$ Hz; C-1': $\delta = 142,6$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 36,9$ Hz) und der Carbonyl-Liganden ($\delta = 238,9$) ppm unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen und den CP-Kopplungskonstanten zum Phosphor kaum von denen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **[22a]**. Die Kohlenstoffatome der Alkylkette zeigen Signale bei $\delta = 64,1$, $\delta = 31,0$, $\delta = 30,7$ und $24,5$ ppm. Im Gegensatz zum Spektrum des freien Liganden **[34]** tritt im Signal des dem Phosphoratom am nächsten gelegenen Kohlenstoffatoms keine Kopplung auf. Dagegen zeigt das

Signal, das der benachbarten Methylengruppe zugeordnet werden kann in Übereinstimmung mit dem analogen Komplex **[22a]** eine CP-Kopplung von ${}^3J_{CP} = 8,3$ Hz. Die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Dien-Einheit zeigen vier Signale bei $\delta = 113,1$, $\delta = 115,7$, $\delta = 138,9$ und $\delta = 146,1$ ppm und weisen somit keine nennenswerte Abweichung zum unkomplexierten Liganden **[34]** auf.

Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal des Phosphoratoms bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 195,2$ ppm.

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **[38a]** treten die Protonensignale des Naphthalengerüsts und der Phenylringe des Phosphan-Liganden im Vergleich mit den strukturanalogen Komplexen **[22a]** und **[39]** bei vergleichbaren Verschiebungswerten auf. Unterschiede kommen dadurch zustande, dass im Spektrum von **[38a]** die Kalibrierung anhand des Lösungsmittelsignals (CDCl_3) gelingt, und dadurch alle Signale um ca. 0,25 ppm nach tieferem Feld verschoben erscheinen. Das Protonensignal der über den Sauerstoff an das Phosphor gebundenen Methylengruppe erscheint bei $\delta = 3,34$ ppm. Die Resonanzen der beiden in der Alkylkette nächstgelegenen CH_2 -Gruppen fallen in einem Signal bei $\delta \approx 1,60$ ppm zusammen und die Protonen der an den Cyclopentadienring gebundenen Methylengruppe erscheinen wegen der Doppelbindungsisomerie in zwei Signalen um $\delta = 2,34$ ppm. Die Protonen der im Ring befindlichen Methylengruppe zeigen ebenfalls zwei Signale bei $\delta = 2,81$ und $\delta = 2,92$ ppm. Durch Integration der beiden Signale kann auf ein Verhältnis der beiden Isomere von ca. 60:40 zugunsten des 2-Positionsisomers geschlossen werden. Die Protonen der Doppelbindungen des Cyclopentadienringes treten in mehreren sich zum Teil überlagernden Signalen zwischen $\delta = 5,91$ und $\delta = 6,43$ ppm auf.

Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **[38a]** zeigt für die Signale des Naphthalen-Liganden, der an den Phosphor gebundenen Phenylringe und die CO-Liganden im Vergleich mit **[39]** (sowie auch **[22a]**) erwartungsgemäß ein fast identisches Spektrum. Aufgrund der Isomerie der Doppelbindung tritt für die Kohlenstoffatome der Alkylkette (außer $\text{C}''-1$: $\delta = 64,2$ ppm) ein doppelter Signalsatz auf. So erscheinen die Signale der sp^3 -Kohlenstoffatome $\text{C}''-2$ bis $\text{C}''-4$ zwischen $\delta = 25,3$ und $30,7$ ppm, die der Methylengruppe des Cyclopentadienringes bei $\delta = 41,2$ sowie $\delta = 43,2$ ppm und die der sp^2 -hybridisierten C-Atome zwischen $\delta = 125,9$ und $\delta = 149,6$ ppm.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **[38a]** zeigt wie auch in **[39]** ein Signale bei $\delta = 195,3$ ppm.

Das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum von **[38b]** unterscheidet sich in den Lagen der dem Phosphan-Ligand zuzuordnenden Signale kaum von **[38a]**, da lediglich die Koordination des Chromatoms am Naphthalengerüst gegenüber **[38a]** geändert ist. Die Protonen- sowie die Kohlenstoffsignale des Naphthalen-Liganden hingegen erscheinen im Vergleich mit dem strukturanalogen Komplex **[22b]** bei fast identischen Verschiebungswerten (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 14). So finden sich die Signale der Protonen des komplexierten Ringes im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 4,52$, die des nicht koordinierten Ringes bei $\delta = 7,21$ (H-6/H-7) bzw. $\delta = 7,82$ ppm (H-5/H-8). Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die Signale des koordinierten Ringes bei $\delta = 80,8$ (C-2/C-3), $\delta = 97,1$ (C-4a/C-8a) und $\delta = 126,8$ ppm (C-1/C-4). Der unkomplexierte Ring tritt in den Signalen bei $\delta = 124,9$ und $\delta = 125,9$ ppm zu Tage. Die Signale der Carbonyl-Liganden erscheinen bei $\delta = 239,2$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **[38b]** zeigt sich das Phosphoratom des Liganden in einem Signal bei $\delta = 198,4$ ppm.

	H-2, H-3	H-5, H-8	H-6, H-7	$\delta^{31}\text{P-NMR L}$
[38a]	6,27	5,91	4,91	195,30
[38b]	4,52	7,82	7,21	198,37
[39]	6,03	5,66	4,68	195,21

Tabelle 28: ^1H -NMR-Verschiebungen des Naphthalen-Liganden und ^{31}P -NMR-Verschiebungen des Phosphan-Liganden der Komplexe **[38a/b]** und **[39]**.

	C-2, C-3	C-1, C-4	C-5, C-8	C-6, C-7	C-4a, C-8a	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}$
[38a]	110,52	145,31	89,92	83,25	99,75	238,92
[38b]	80,80	126,78	124,94	125,88	97,12	239,20
[39]	110,54	145,27	89,86	83,26	99,79	238,95

Tabelle 29: ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte der Komplexe **[38a/b]** und **[39]**.

III.6.4.2.3 Massenspektrometrie der Komplexe

Im EI-Massenspektrum von Komplex **[39]** tritt der Molekülionenpeak in einer Intensität von 1,5% auf. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum dieses Peaks bestätigt die aus der Summenformel berechnete Masse. Die Abspaltung der Dien-Einheit aus der Seitenkette des Liganden macht sich in den Ionenpeaks der Massen $m/z = 754$ und $m/z = 752$ und die des gesamten Alkylrestes C_8H_{12} in dem Fragmention $m/z = 698$ bemerkbar. Fragmentionen die neben den beiden Carbonyl-Liganden auch Teile des Phosphan-Liganden abgespalten haben erscheinen bei Massen von $m/z = 641$ ($-C_8H_{13}$) und $m/z = 626$ ($-C_8H_{12}O$) jeweils in geringen Intensitäten. Ebenfalls in geringer Intensität erscheint das Fragmention $m/z = 440$, in dem neben den beiden Carbonyl-Liganden auch der gesamte Phosphan-Ligand abgespalten wurde. Das Ion des unkomplexierten Naphthalengerüsts bildet typischerweise den Basispeak (vgl. III.5.3.2.3). Ebenso typisch ist das Auftreten des um eine Butylgruppe erleichterten Fragmentions $m/z = 331$. In relativ großer Intensität (54%) tritt das mit dem Phosphan-Liganden koordinierte Chromkation auf.

In den EI-Massenspektren der beiden haptotropomeren Komplexe **[38a]** und **[38b]** findet sich jeweils der Molekülionenpeak. Die Summenformel der Komplexe kann in beiden Fällen durch hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt werden. Der Verlust der Carbonyl-Liganden ist in beiden Spektren im Auftreten der entsprechenden Ionen in jeweils nur geringer Intensität zu beobachten. Zusätzliche Abspaltungen aus dem Phosphan-Liganden führen jeweils zu den Fragmentionen der Massen $m/z = 641$ ($-2CO$, $-C_9H_{13}$) und $m/z = 626$ ($-2CO$, $-C_9H_{12}O$). Eine Abspaltung aller Liganden des Chroms macht sich im Auftreten des Ions $m/z = 440$ bemerkbar, ist jedoch nur in geringer Intensität (2%) zu beobachten. Das Ion des unkomplexierten Naphthalen-Liganden bildet im Spektrum von **[38a]** den Basispeak, tritt aber für den Komplex **[38b]** ebenfalls in starker Intensität (73%) auf. Interessant ist das Auftreten des Ions $m/z = 372$, das im Spektrum von **[38b]** den Basispeak bildet (**[38a]** = 43%). Durch Vergleich mit den Spektren vergleichbarer Komplexe (vgl. III.5.3.2.3) und dem des unkomplexierten Naphthalens **[7]** kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Naphthalen-Liganden ($M_{388}^+ -CH_3$) handelt. Wahrscheinlicher erscheint es, dass das Ion im Zusammenhang mit den oft zu beobachtenden Ionen eines Phosphan-koordinierten Chromatoms steht.

Tatsächlich weicht aber die Masse des Ions um zwei Masseneinheiten von der für dieses Fragment berechneten Masse (m/z $[\text{CrPPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}] = 374$) ab.

III.6.4.3 Diskussion

Die Synthese der Komplexe **[38a/b]** und **[39]** durch photochemische Decarbonylierung von **[8]** und anschließendem Ligandenaustausch mit den zuvor dargestellten Phosphan-Liganden **[34]** und **[37]** gelingt zwar, doch sind die erzielten Ausbeuten nicht zufriedenstellend. Die angegebenen Ausbeuten von 22% für **[38a]** und 13% für **[39]** beziehen sich jeweils auf das beste erzielte Ergebnis, liegen aber meist im einstelligen Prozentbereich. Die geringe Ausbeute ist auch der Grund dafür, dass von Komplex **[39]** das Koordinationsisomer nicht isoliert werden konnte. Betrachtet man die Ergebnisse im Kontext der in Kapitel III.5 besprochenen Komplexsynthesen, so haben die hier verwendeten Phosphan-Liganden **[34]** und **[37]** in Butoxydiphenylphosphan ihre Entsprechung. Von den dort eingesetzten Phosphan-Liganden war die Ausbeute in der Ligandenaustauschreaktion zu den Komplexen **[22a/b]** mit diesem Ligand ebenfalls nur gering. Da die Elektronendichte des Phosphoratoms in den Phosphiniten zwischen den in der Synthese erfolgreich eingesetzten Liganden Triphenylphosphan und Trimethylphosphit liegt, ist dieses Merkmal der Liganden zur Erklärung der unterschiedlich guten Ausbeuten nicht geeignet. Ein möglicher Grund könnte die relativ lange Alkylkette sein, die aufgrund ihrer freien Beweglichkeit einer Annäherung/Anbindung des Chromatoms an den Phosphan-Liganden zeitweilig im Wege stehen kann.

III.6.5 Chinone

III.6.5.1 Präparative Ergebnisse

Die Entschützung und Oxidation der Komplexe **[38a]** und **[39]** wird analog den Bedingungen des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** und der entsprechenden Dicarbonylchrom-Phosphan-Derivate **[18a]** – **[22a]** in TBME mit Silber(I)-oxid als Oxidationsmittel durchgeführt. Während man für **[39]** das Chinon **[40]** in 75% Ausbeute isolieren kann, gelingt dies für **[38a]** nicht. Bereits während der Reaktion bildet sich die blaue Färbung, die dem vermeintlichen Chinon zugesprochen wird, wieder zurück. Eine Kontrolle der braun gefärbten Reaktionslösung mittels Dünnschichtchromatographie zeigt die Bildung einer ganzen Reihe von farbigen Verbindungen an. In einer chromatographischen Aufarbeitung können wenige Milligramm einer dunkelroten Verbindung (Hauptfraktion) erhalten werden, deren spektroskopische Untersuchungen jedoch keine Aussage bezüglich des Charakters der Verbindung zulassen. So zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung Signale, die sich den Protonen eines Chrom-komplexierten Ringes zuordnen lassen, doch zeigen diese keine Auflösung in der Feinstruktur und es ist daher nicht sicher ob es sich um einzelne oder überlagerte Signale handelt. Weiterhin sind die Protonenresonanzen des aromatischen Teils der Phosphan-Liganden sichtbar, im Alkylbereich treten jedoch eine Vielzahl an teilweise überlagerten Signalen auf. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande im Bereich von $\nu = 1933$ sowie eine weitere breite Bande bei $\nu = 1878 \text{ cm}^{-1}$ an. Das EI-Massenspektrum der Verbindung zeigt Peaks für Massen jenseits der für das entsprechende Chinon zu erwartenden Molekülmasse, jedoch sind diese nicht mit einer [4+2]-Cycloaddition in Einklang zu bringen. Es findet sich weder ein Peak mit einer dem Chinon zuzuordnenden Masse, noch zeigen sich Peaks, die Vielfachen der Molekülmasse entsprechen. Auch ein Peak für den entsprechenden Phosphan-Liganden ist nicht zu entdecken.

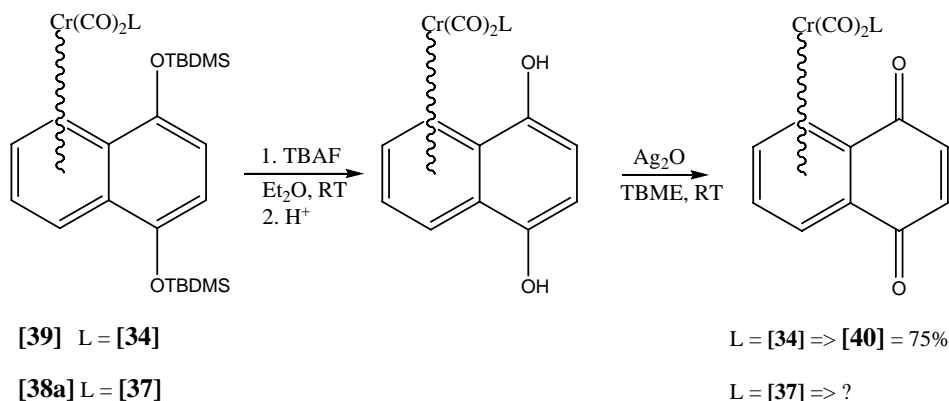


Abbildung 59: Ergebnisse der Entschützung und Oxidation der Komplexe [38a] und [39].

III.6.5.2 Spektroskopische Untersuchung von [40]

Im IR-Spektrum einer Lösung (PE 40/60) des komplexierten Naphthochinons [40] zeigt sich die A_1 -Schwingungsbande bei $\nu = 1936 \text{ cm}^{-1}$ stark ausgeprägt. Die Absorptionsbande der B_1 -Schwingung findet sich bei $\nu = 1894 \text{ cm}^{-1}$ mit zwei Schultern bei $\nu = 1899$ und $\nu = 1909 \text{ cm}^{-1}$. Das IR-Spektrum von [40] ist im Bezug auf die Lage der CO-Schwingungsbanden mit dem Spektrum des strukturanalogen Komplexes [27], der den gleichen Ligendentyp besitzt, vergleichbar (Tabelle 17).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [40] finden sich die Protonensignale des Naphthochinons bei $\delta = 4,88$ und $\delta = 5,87$ ppm für den koordinierten Ring und bei $\delta = 6,74$ ppm für die chinoide Doppelbindung. Die Phenylringe des Phosphanliganden zeigen Protonenresonanzen um $\delta = 7,42$ ppm. Die Alkylprotonen des Linkerteils des Liganden zeigen Resonanzen zwischen $\delta = 1,25$ und $\delta = 3,41$ ppm. Die fünf Protonen des Diens zeigen Signale bei $\delta = 4,93$, $\delta = 4,99$, $\delta = 5,05$, $\delta = 5,18$ und $\delta = 6,34$ ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennt man die Signale des komplexierten Ringes an der typischen Hochfeldverschiebung bei $\delta = 87,0$, $89,0$ und $93,4$ ppm. Die Kohlenstoffsignale des chinoiden Ringes erscheinen bei $\delta = 138,3$ für die Doppelbindung und bei $\delta = 186,5$ ppm für die Carbonylgruppen. Die Carbonyl-Liganden zeigen Kohlenstoffresonanzen bei $\delta = 236,9$ ppm mit einer Kopplung zum Phosphoratom von $^2J_{CP} = 25,9$ Hz. Die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylringe treten zwischen $\delta = 128,4$ und $\delta = 139,2$ ppm auf und zeigen

ebenfalls Kopplungen zum Phosphoratom zwischen $^3J_{CP} = 9,1$ Hz und $^1J_{CP} = 38,4$ Hz. Die Kohlenstoffatome des Alkylteils erscheinen in vier Signalen zwischen $\delta = 24,0$ und $\delta = 30,5$ bzw. $\delta = 65,5$ ppm. Letzteres ist der Sauerstoff-funktionalisierten Methylengruppe zuzuordnen und zeigt eine CP-Kopplung von $^2J_{CP} = 5,3$ Hz. Die Signale der Dien-Einheit finden sich bei $\delta = 113,3$, $\delta = 116,0$, $\delta = 128,4$ und $\delta = 138,7$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum taucht das Signal des Phosphan-Liganden bei $\delta = 187,2$ ppm auf.

Die NMR-Spektren des Chrom-komplexierten Naphthochinons **[40]** stimmen mit denen des Naphthochinon-Komplexes **[27]** in der Struktur der Signale und den chemischen Verschiebungen der Resonanzen für die in beiden Molekülen vorkommenden Atome fast exakt überein (Tabelle 18 und Tabelle 19).

Im EI-Massenspektrum von **[40]** findet sich der Molekülionenpeak nur in sehr geringer Intensität. Durch Abspaltung der Dien-Einheit aus der Seitenkette des Liganden entsteht das Fragmentation der Masse $m/z = 508$ ebenfalls in sehr geringer Intensität. Durch Abspaltung von einer bzw. zweier Carbonylgruppen aus diesem Ion resultieren die Fragmentationen $m/z = 480$ (12%) und $m/z = 452$ (65%). Das Ion des Chrom-komplexierten Phosphan-Liganden ($m/z = 362$) erscheint in einer Intensität von 16%, das des unkoordinierten Liganden in 20%. Den Basispeak bildet das aus dem Phosphan-Liganden entstanden Ion $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}^+$.

Da die Intensität des Molekülions nicht ausreicht um eine hochauflösende Massenspektrometrie vorzunehmen, werden zusätzlich noch weitere Massenanalysen durchgeführt.

FAB-Spektren werden aus einer Matrix von 3-Nitrobenzylalkohol aufgenommen. Das Molekülion von **[40]** zeigt sich in einer Intensität von 13%. Die protonierte Form $(\text{M}+\text{H}^+)$ findet sich dagegen kaum und ist nur durch eine genaue Betrachtung des Isotopenmusters des Molekülions zu identifizieren. In einer Intensität von 3,5% findet sich dagegen das $(\text{M}+\text{Matrix})^+$ -Ion. Das Ion der Masse $m/z = 362$ ist dem Chrom-komplexierten Phosphan-Liganden zuzuordnen und bildet in diesem Spektrum den Basispeak.

Werden der Matrix Kationen in Form von Natriumacetat beigegeben, so findet sich zusätzlich zu dem Molekülionenpeak (12%) auch das Natriumaddukt des Moleküls in einer Intensität von 21%. Zusätzlich taucht in geringer Intensität das Ion der

Masse $m/z = 1175$ auf, das einem Addukt der Form $2M+Na^+$ zugeschrieben werden kann.

Eine weitere Messung wird an einem FTICR-MS-Gerät der Firma Bruker vorgenommen. Eine $50 \mu\text{mol}$ Lösung (Methanol) des Komplexes **[40]** wird im Electrospray-Verfahren (ESI) ionisiert und dann vermessen. Neben dem wenig intensiven Molekülionenpeak finden sich die Ionen $M+Na^+$ ($m/z = 599$) und $M+K^+$ ($m/z = 615$) deutlich ausgeprägter. Weiterhin zeigt sich auch das bereits im FAB-Spektrum beobachtete Ion der Zusammensetzung $2M+Na^+$ ($m/z = 1175$) sowie zusätzlich das analoge Kaliumaddukt ($m/z = 1191$). Beide Ionen weisen jedoch nur eine sehr geringe Intensität auf. Ein weiteres Ion ($m/z = 1164,8$) in diesem Massenbereich zeigt aufgrund der halbzahligen Abstände der Isotopenpeaks ein doppelt geladenes Molekülion an, das im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Addukten in der Intensität nochmals geringer ausgeprägt ist. Aufgrund der Lage des Signals und dem Vergleich mit dem berechneten Isotopenmuster handelt es sich hierbei um das Ion der Zusammensetzung $4M+Na^+H^+$.

Durch geeignete Radioimpulse können einzelne Ionen isoliert und untersucht werden. Zu diesem Zweck wird das Natriumaddukt des Moleküls ($m/z = 599$) isoliert, da es den intensivitätsstärksten Peak des geladenen Moleküls darstellt. Daraufhin wird der Zerfall der isolierten Molekülionensorte mit Radioimpulsen und Stoßgas (Argon) angeregt. Man beobachtet ein starkes Absinken der Intensität des Ionensignals, das durch den Verlust des Ladungsträgers (Na^+) zu erklären ist. Zusätzlich tritt in geringer Intensität das Ion der Masse $m/z = 543$ auf, das aus dem Verlust von zwei Carbonyl-Liganden aus dem Addukt hervorgeht. In der Intensität noch geringer tritt das Ion $m/z = 385$ auf, das dem Natriumaddukt des Chrom-komplexierten Liganden zugeordnet werden kann.

III.6.5.3 Diskussion

Die Isolierung des entsprechenden Naphthochinon-Komplexes nach der Desilylierung und Oxidation gelingt nur im Falle des Butadien-substituierten Komplexes **[39]**. Da während der Synthese dieses Komplexes **[40]** keine Bildung von Nebenprodukten beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass Reaktionen im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zumindest bei Raumtemperatur nicht stattfinden. Ebendies trifft für Reaktion von **[38a]** zum vermeintlichen Naphthochinon-Komplex nicht zu. Bereits während der Oxidationsreaktion, aus

der der entsprechende Chinon-Komplex hervorgehen soll, bildet sich eine Vielzahl von Verbindungen. Es wird vermutet, dass die [4+2]-Cycloaddition bereits einsetzt, sobald Chinon vorhanden ist. Neben der Möglichkeit der intramolekularen Reaktion ist dann auch die intermolekulare Reaktion zwischen einem Dien des Edukts und der chinoiden Doppelbindung des Produkts vorstellbar. Setzt eine intermolekulare Reaktion ein, so ist auch die Doppelbindungsisomerie des Cyclopentadienringes nachteilig, da dadurch ebenfalls verschiedenen Produkte gebildet werden. Der Nachweis eines in einer solchen Reaktion gebildeten Produktes gelingt aber aufgrund der Vielzahl der entstandenen Verbindungen und der geringen Menge nicht.

III.6.6 [4+2]-Cycloadditionsreaktion des bifunktionalen Komplexes [40]

III.6.6.1 Vorbemerkungen

Durch die Entschützung und nachfolgende Oxidation von [39] zum Naphthochinon-Komplex [40] besitzt das Molekül neben der Dien-Einheit auch eine dienophile Stelle in Form der chinoiden Doppelbindung. Es soll nun untersucht werden, inwiefern das Molekül mit sich selbst in einer [4+2]-Cycloaddition reagieren kann. Grundsätzlich ist das Molekül so entworfen worden, dass es neben der Reaktion mit einem weiteren Molekül (intermolekular) auch zu einer intramolekularen Reaktion befähigt sein sollte (Abbildung 52). Durch Variation der Konzentration sollte eine Lenkung des Reaktionsverlaufs möglich sein. Eine intramolekulare Reaktion wird zweckmäßig in großer Verdünnung, die intermolekulare Variante in hoher Konzentration durchgeführt. Aus der Isolierbarkeit der (monomeren) Verbindung [40] kann geschlossen werden, dass für eine [4+2]-Cycloaddition eine zusätzliche Aktivierung wie z.B. durch eine Erhöhung der Temperatur oder durch die Zugabe eines geeigneten Katalysators nötig ist. Diese „Stabilität“ des Eduktes [40] bei Raumtemperatur erweist sich als vorteilhaft, da die jeweiligen Bedingungen dadurch einstellbar werden und es nicht bereits im Vorfeld zu einer unerwünschten Reaktion kommt.

III.6.6.2 Präparative Ergebnisse der intramolekularen Reaktionsführung

In einer Versuchsreihe wird untersucht, ob der bifunktionale Komplex **[40]** zu einer intramolekularen Reaktion gebracht werden kann. Dazu wird eine stark verdünnte Lösung von **[40]** (ca. 10 mmol/l in TBME) mehrere Tage bei Raumtemperatur belassen. Es ist zu keiner Zeit außer dem Edukt **[40]** ein Produkt mittels Dünnschichtchromatographie nachzuweisen. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als auch die Isolierung von **[40]** problemlos von statten ging. Eine Lösung gleicher Konzentration wird daraufhin für 6 - 18 Stunden auf 60°C erwärmt, doch auch unter diesen Bedingungen ist keine Reaktion zu beobachten. Nach dieser Zeit (18 Stunden) können noch über 80% des Eduktes in einer chromatographischen Reinigung zurückgewonnen werden. Eine Zersetzung des Komplexes **[40]** findet bei dieser Temperatur also nur in geringem Umfang statt. Daraufhin wird eine Lösung von **[40]** in Di-n-butylether auf 90°C erwärmt. Nach etwas mehr als einer halben Stunde Reaktionszeit hat sich die gesamte Menge des Komplexes **[40]** zersetzt, was anhand der Bildung eines braunen unlöslichen Niederschlags zu erkennen ist. Das organische Lösungsmittel ist nach Absetzen des Niederschlags farblos und klar.

Da die thermische (intramolekulare) Umsetzung von **[40]** unter Verdünnung nicht funktioniert, wird versucht, die aus der Katalyse der Diels-Alder Reaktion des Tricarbonylchrom-Komplexes **[9]** gewonnenen Erkenntnisse bezüglich geeigneter Katalysatoren auf die Reaktion von **[40]** zu übertragen (vgl. III.3.2.2). Eine 15,5 mmol/l Lösung von **[40]** in Dichlormethan wird mit 30 mol% Titanocendichlorid versetzt und bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Der Fortschritt der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit ist die Bildung eines zusätzlichen roten Spots auf dem Chromatogramm zu erkennen. Nach fünf Tagen hat sich die anfänglich blaue Lösung des Chinons **[40]** nach rotbraun verfärbt. In einer chromatographischen Aufarbeitung können wenige Milligramm einer roten Substanz erhalten werden.

III.6.6.2.1 Spektroskopische Untersuchungen des Produktes der intramolekularen Umsetzung

Im IR-Spektrum des Produktes (CH_2Cl_2) taucht eine starke Bande bei $\nu = 1929 \text{ cm}^{-1}$ mit zwei Schultern bei $\nu = 1941$ und $\nu = 1920 \text{ cm}^{-1}$ auf. Ausgeprägte Absorptionen sind auch bei $\nu = 1878 \text{ cm}^{-1}$ mit Schultern bei $\nu = 1890 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\nu = 1869 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich neben den Signalen die den Protonen der Dien-Einheit zugesprochen werden können weitere Protonensignale bei $\delta = 4,71$ und $\delta = 5,69 \text{ ppm}$ (Abbildung 60). Diese beiden Signale lassen sich aufgrund der Verschiebungswerte einem Chrom-komplexierten Ring zuordnen, sind jedoch gegenüber den Signalen des Eduktes **[40]** um ca. 0,2 ppm nach höherem Feld verschoben. Die Verschiebungswerte entsprechen damit denen des (geschützten) Hydrochinon-Komplexes **[39]** (vgl. Tabelle 28). Das Auftreten der Protonensignale der Dien-Einheit sowie ein einfacher Signalsatz für Protonen eines komplexierten Ringes sprechen gegen das Cycloadditionsprodukt einer intramolekularen Reaktion. Aus der Integration der Signale kann geschlossen werden, dass die Dien-Einheit und das komplexierte Naphthalen in gleichen Verhältnissen in der NMR-Probe vorliegen. Die dem Edukt **[40]** entsprechenden Relationen schließen somit auch eine intermolekulare Reaktion aus.

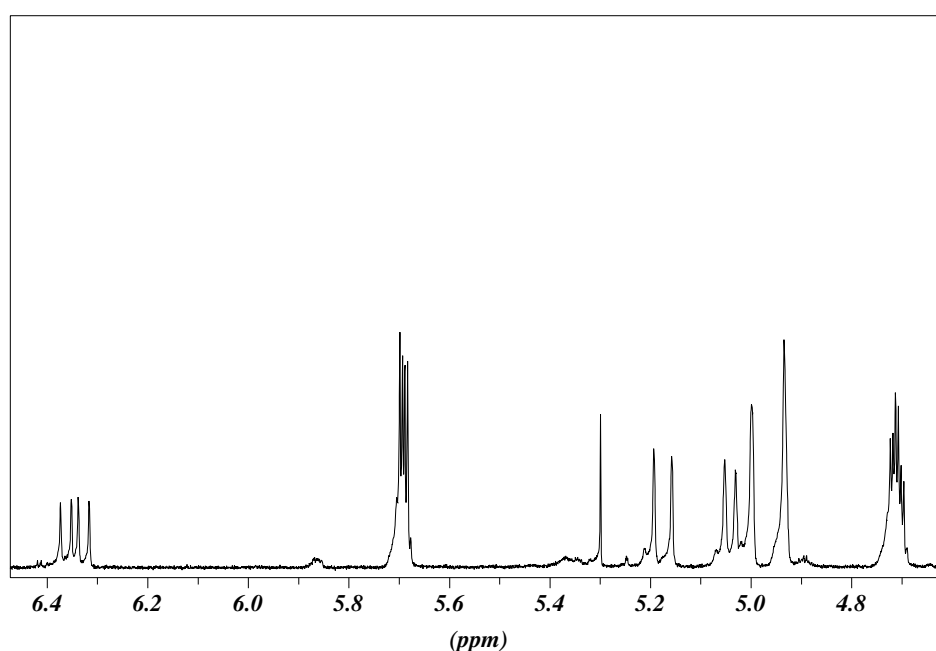


Abbildung 60: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus der katalytischen Umsetzung von **[40]** isolierten Produktes.

Das Auftreten von zusätzlichen Signalen im Alkylbereich erschwert eine genauere Analyse des Spektrums. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Signale zu Protonen des Moleküls gehören (teilweise ähnliche Integralhöhen), es könnte sich aber auch um Verunreinigungen handeln. Da die Gesamtmenge des Produktes nur knapp zwei Milligramm beträgt, wird von einer erneuten Reinigung abgesehen.

Im EI-Massenspektrum des Produktes der katalysierten Umsetzung von **[40]** findet sich das Ion der Masse $m/z = 578$ (13%) als schwerstes Ion. Diese Masse ist im Vergleich mit dem Edukt der Reaktion **[40]** um zwei Masseneinheiten schwerer. Eine hochaufgelöste Massenspektrometrie dieses Ions erbringt eine Masse von $m/z = 578,1319$. Ein Vergleich mit der aus der Summenformel $C_{32}H_{31}CrO_5P$ berechneten Masse von $m/z = 578,1314$, die aus einer formalen Reduktion des Chinons **[40]** zum Hydrochinon hervorgeht, ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Für das Vorliegen eines Hydrochinons würde auch das Auftreten des Ionenpeaks bei $m/z = 160$ sprechen, der der Masse des unkomplexierten Naphthohydrochinon entspricht. Den Basispeak im Spektrum bildet der Chrom-komplexierte Phosphan-Ligand mit der Masse $m/z = 362$.

III.6.6.2.2 Diskussion

Die Ergebnisse der Versuchsreihe lassen keinen eindeutigen Schluss zu, ob eine intramolekulare Reaktion stattfindet. Durch thermische Aktivierung erhält man entweder kein Produkt oder beobachtet Zersetzung. Ob es sich dabei um die Zersetzung des Eduktes **[40]** oder um die Zersetzung eines Produktes handelt, kann aus den Ergebnissen nicht abgelesen werden. Einzig durch Katalyse mit dem nach Erkenntnissen des Lewis-Säure-Screenings an Komplex **[9]** am besten geeigneten Katalysator Titanocendichlorid ließ sich ein Produkt isolieren. Die spektroskopische Analyse des Produktes ist jedoch nicht eindeutig. Sowohl das Auftreten der Protonensignale der Dien-Einheit im 1H -NMR-Spektrum, als auch das Auftreten des mit einem Chromkation komplexierten Liganden im EI-Massenspektrum, sprechen deutlich gegen ein intra- bzw. intermolekular gebildetes [4+2]-Cycloadditionsprodukt. Aus der EI-Massenanalyse ergibt sich die Vermutung, dass es sich um ein komplexiertes Hydrochinon handelt. Die Lage der

IR-Schwingungsbanden lässt aber auf elektronenziehende Substituenten am komplexierten Ring schließen.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion organischer Moleküle, bei denen die Dien-Einheit und das Dienophil über drei oder vier Atome voneinander getrennt sind und sich daher fünf- bzw. sechsgliedrige Ringe bilden, verlaufen auf rein thermischem Weg erst bei Temperaturen jenseits 100°C ab und benötigen lange Reaktionszeiten.¹⁵⁹ Es ist daher nicht verwunderlich, dass die intramolekulare Reaktionsführung auf thermischem Weg am Komplex **[40]** nicht gelingt. Einerseits führt eine erhöhte Temperatur zu einer raschen Zersetzung des Komplexes, andererseits ist eine Katalyse mit starken Lewis-Säuren nicht möglich. Zudem muss für eine mögliche Reaktion eine ganz bestimmte Konformation des Moleküls eingenommen werden. Diese beinhaltet die richtige Drehung des Dicarbonylchromphosphan-Fragmentes gegenüber dem Naphthochinon-Liganden und die gleichzeitige Ausrichtung der Alkylkette des Phosphan-Liganden auf die Seite der chinoiden Doppelbindung. Für eine erfolgreiche Reaktion müssen die beiden Doppelbindungen der Dien-Einheit *cis* zueinander stehen, was zu einer weiteren Einschränkung führt.

III.6.6.3 Präparative Ergebnisse der intermolekularen Reaktionsführung

Eine konzentrierte Lösung (0,38 mol/l) des bifunktionellen Komplexes **[40]** in Benzol wird auf 60° C erwärmt. Nach vier Stunden hat sich die Farbe der anfänglich dunkelblauen Lösung in ein dunkles Braun, nach sechs weiteren Stunden in ein schmutziges Grün verwandelt. Nach 27 Stunden Reaktionszeit beobachtet man eine dunkel rotbraune Färbung. Der Verlauf der Reaktion kann ebenfalls mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Der Spot für das Edukt **[40]** ist bereits nach vier Stunden trotz der intensiven Färbung deutlich schwächer geworden. Nach 27 Stunden Reaktionszeit ist dieser Spot nur bei entsprechend konzentrierter Auftragung des Reaktionsgemisches auf die DC-Platte sehr schwach sichtbar. Das Auftreten einer neuen (farbigen) Fraktion auf dem Chromatogramm deutet ebenfalls auf die Bildung eines Produktes hin.

¹⁵⁹ E. L. Pearson, L. C. H. Kwan, C. I. Turner, G. A. Jones, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 6099.

III.6.6.4 Spektroskopische Ergebnisse

Im IR-Spektrum einer Lösung von **[41]** (CH_2Cl_2) des Produktes ist eine starke recht breite Bande bei $\nu = 1928 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die einer A_1 -Schwingung zuzurechnen ist. Für die B_1 -Schwingung finden sich zwei Maxima bei $\nu = 1876$ und $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der Bandenlagen ist anzunehmen, dass das/die Produkt(e) elektronenziehende Substituenten am komplexierten Ring tragen. Im Vergleich zum Edukt **[40]** sind die Absorptionsbanden um etwa zehn Wellenzahlen geringer.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes zeigen sich deutliche Unterschiede zum Spektrum des Eduktes **[40]** (Abbildung 61 und Abbildung 62). Neben den Protonensignalen, die dem Chrom-komplexierten Naphthochinon sowie der Dien-Einheit zuzuordnen sind, findet man weitere Signale. Im Verschiebungsbereich der Doppelbindungsprotonen zeigen sich zwei Signale bei $\delta = 4,72$ bzw. $\delta = 5,66 \text{ ppm}$, die von Protonen eines Chrom-komplexierten Ringes stammen sowie ein weiteres Signal bei $\delta = 5,32 \text{ ppm}$. Das Protonensignal der chinoiden Doppelbindung spaltet im Gegensatz zum analogen Signal des Eduktes **[40]** auf. Auch im Alkylbereich treten neben den aus dem Spektrum von **[40]** bekannten Signalen neue hinzu, die mit einer [4+2]-Cycloaddition zu erklären sind.

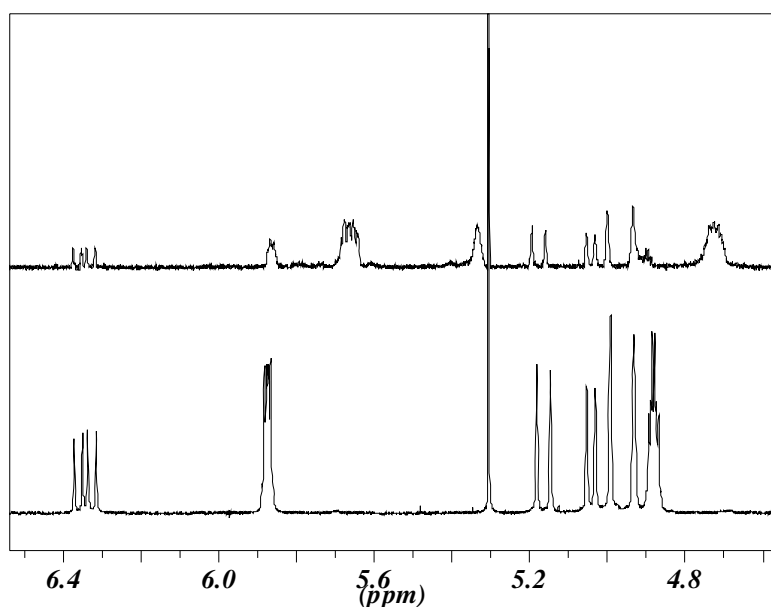


Abbildung 61: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Produktes der Umsetzung (oben) und des Eduktes **[40]** (unten).

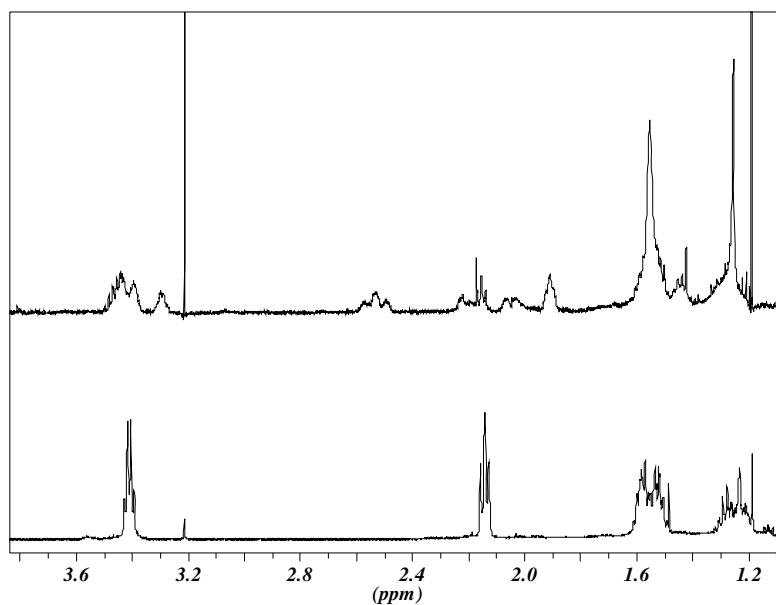


Abbildung 62: Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Produktes der Umsetzung (oben) und des Eduktes [40] (unten).

Eine Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Protonen der Verbindung ist in Abbildung 63 angegeben.

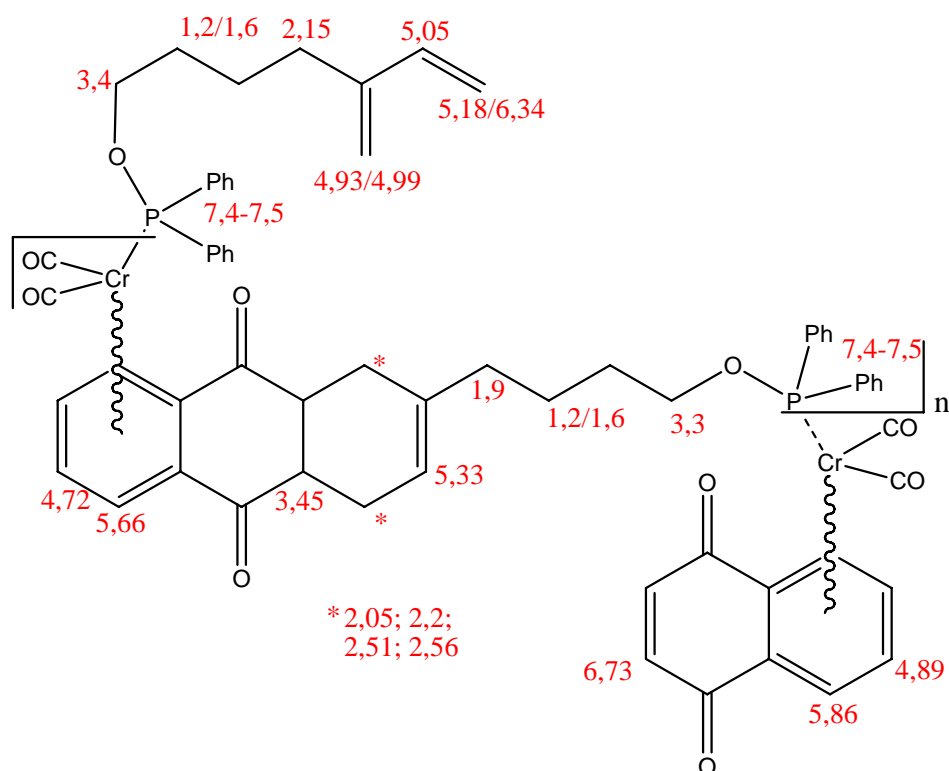


Abbildung 63: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu den Protonen des Produktes [41] der [4+2]-Cycloaddition.

Aus der Relation der Integrale der endständigen Gruppen (Dien-Einheit sowie Naphthochinon) zu den Signalen der Protonen des „Mittelstückes“ sollte ein durchschnittlicher Wert für n zu bestimmen sein. Dieser Wert ist jedoch je nach der betrachteten Endgruppe unterschiedlich. In Relation zu den Signalen des Chinons sind die Signale des Mittelstückes 3,4 bis 3,9 mal so intensiv (Abbildung 64). Betrachtet man jedoch die andere Seite des Moleküls, so ergibt sich eine Relation von ca. zwei Teilen Mittelstück zu einem Teil Dien-Einheit. In diesem Fall hilft die Betrachtung der Signale der Phenylgruppen des Phosphan-Liganden weiter. Es finden sich pro Dien-Einheit drei PPh_2 -Einheiten. Die Sollbruchstelle des Moleküls liegt also in der Bindung des Phosphan-Liganden zum Chrom-Zentrum (gestrichelte Bindung in Abbildung 63). Interessanterweise lassen sich aber keine Signale finden, die sich einem unkomplexierten Aren-Cycloadditionsprodukt oder Chinon- zuordnen lassen.

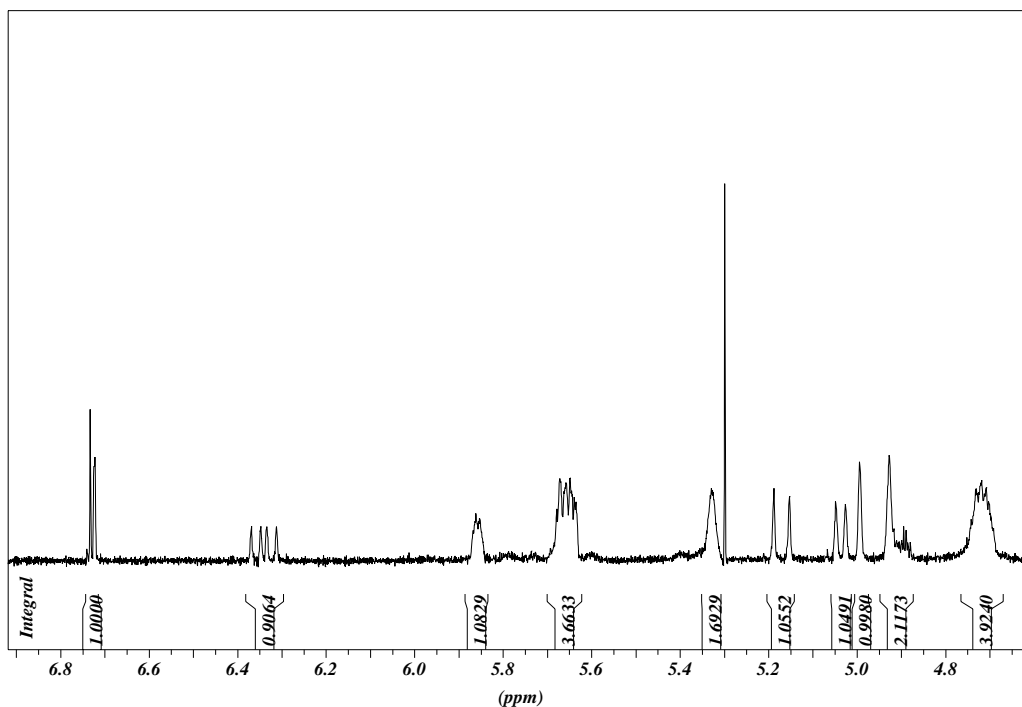


Abbildung 64: Integrale der ^1H -NMR-Signale des Produktes [41] im Alkenbereich.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes erkennt man mehrere dicht beieinander liegende Signale um $\delta = 186$ ppm. Im Edukt [40] liegt das entsprechende Phosphorsignal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 187$ ppm ebenfalls in diesem Bereich.

Eine massenspektroskopische Untersuchung einer Lösung des Rohproduktes (Methanol/DCM 3:1)¹⁶⁰ mittels ESI-FTICR-MS zeigt bereits nach vier Stunden Reaktionszeit keinen Peak mehr für das Edukt. Es treten jedoch Signale auf, die Vielfachen der Molekülmasse von **[40]** mit jeweils einem Ladungsträger in Form eines Natrium- oder Kalium-Kations entsprechen. Die entsprechenden Ionen des Dimers wurden bereits in sehr geringer Intensität im Spektrum des Eduktes **[40]** beobachtet (vgl. III.6.5.2), jedoch treten die entsprechenden Signale in den Spektren des Produktes **[41]** um ein Vielfaches intensiver zu Tage. Auch Oligomere in Form von Trimeren (Abbildung 65), Tetrameren und in geringer Intensität auch von Pentameren sind in den Spektren von **[41]** zu beobachten (Tabelle 30). Die Intensitäten der jeweiligen Oligomere (Summe der jeweiligen Ionen mit Na⁺ und K⁺) zueinander ist in den Spektren nach vier bzw. nach zehn Stunden Reaktionszeit unterschiedlich. Nach vier Stunden Reaktionszeit findet sich das Trimere mit ca. 45% und das Tetramere mit ca. 15% in Relation zum Dimeren. Nach zehn Stunden finden sich in etwa gleiche Verhältnisse zwischen Dimer und Trimer, das Tetramer in ca. 37% und das Pentamer in ca. 5% zum Di- bzw. Trimeren. Diese Veränderung der relativen Intensitäten kann als Hinweis auf eine weiter fortgeschrittene Reaktion zwischen den Probenentnahmen (vier bzw. zehn Stunden) hin zu größeren Oligomeren gewertet werden.

Neben diesen Ionen der Oligomere finden sich auch Signale, die Molekülen zuzuordnen sind, in denen ein Phosphorzentrum oxidiert vorliegt. Diese Moleküle können nur durch eine [4+2]-Cycloaddition entstanden sein, da der Ligand nicht mehr über das Chromzentrum gebunden ist (Abbildung 66). Ionen solcher Moleküle ($nM + L_{(Ox)}$) finden sich jeweils mit den Natrium- bzw. Kalium-Kationen als Ladungsträger mit den Vielfachen n von 1, 2 und 3 (Tabelle 30). Diese Fragmente des Produktes **[41]** sind aus [4+2]-Cycloadditionsprodukten von mindestens $n+1$ monomeren Einheiten durch oxidative Abspaltung des über den Phosphan-Liganden gebundenen Chromzentrums entstanden. Im ³¹P-NMR des Produktes nach Filtration über Kieselgel findet sich jedoch kein Signal, das einem entsprechenden Phosphan (vgl. **[34]** und **[37]**) oder Phosphinoxid zuzuordnen ist.¹⁶¹ Diese Bruchstücke des eigentlichen Oligomers sind daher entweder in der

¹⁶⁰ Im Gegensatz zu **[40]** ist das Produkt **[41]** in Methanol nicht ausreichend löslich.

¹⁶¹ Die chemische Verschiebung von Ph₂P(O)OMe im ³¹P-NMR beträgt $\delta = 32$ ppm: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. überarbeitete Ausgabe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, 206.

Filtration vollständig abgetrennt worden oder erst durch die Probenpräparation (Herstellung einer Verdünnungsreihe und lösen in Methanol) oder durch die Ionisierung in der ESI-Quelle entstanden.

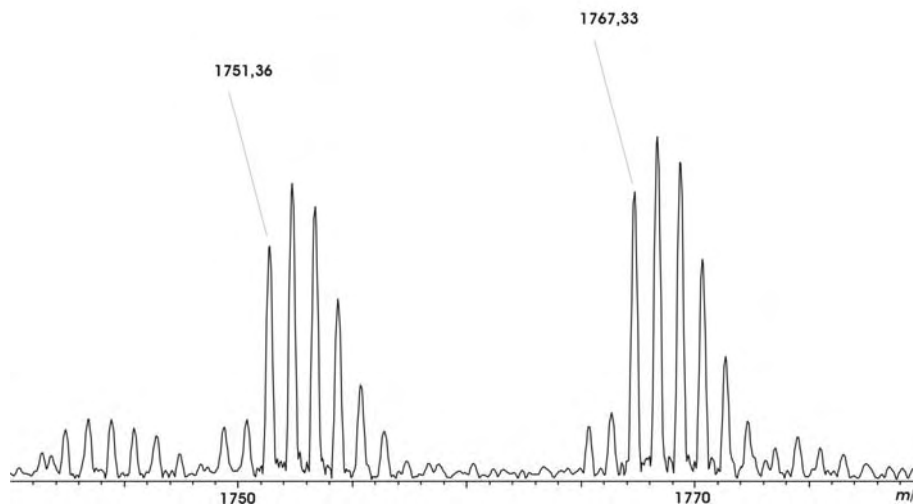


Abbildung 65: Ausschnitt aus dem ESI-FTICR-MS-Spektrum von [41] (nach 4 Stunden Reaktionszeit): Abgebildet ist der Bereich der Ionen des Trimeren [4+2]-Cycloadditionsproduktes (Addukte mit Na^+ bzw. K^+).

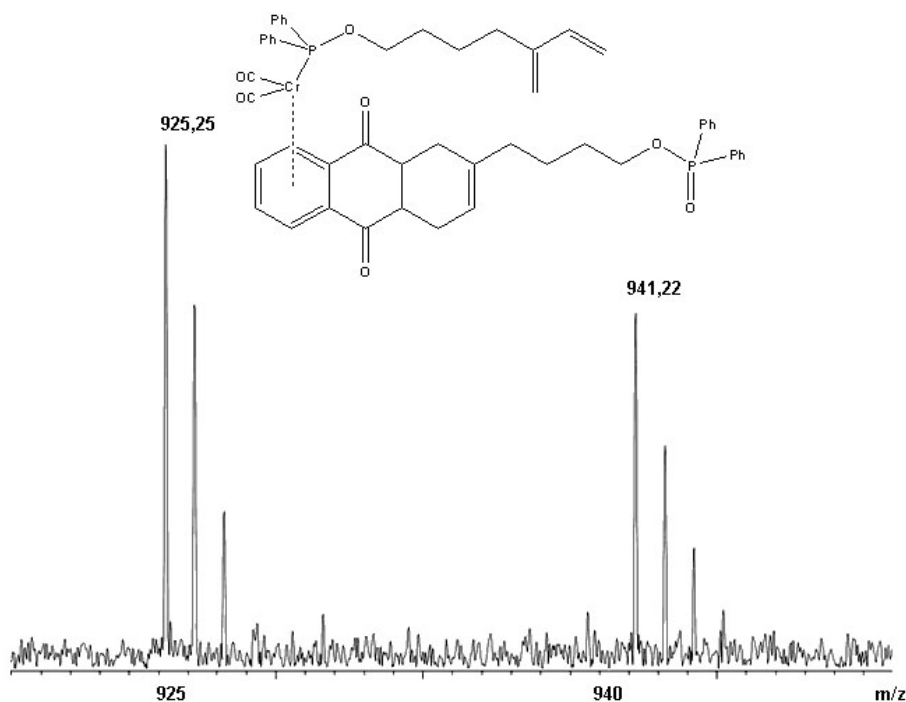


Abbildung 66: Ausschnitt aus dem ESI-FTICR-MS-Spektrum von [41] (nach 4 Stunden Reaktionszeit): Ionen der Zusammensetzung $\text{M}+\text{L}_{(\text{ox})}$ als Addukte mit Na^+ bzw. K^+ .

$n \backslash m/z$	$nM + Na^+$	$nM + K^+$	$nM + L_{(Ox)} + Na^+$	$nM + L_{(Ox)} + K^+$
1			925,24	941,22
2	1175,23	1191,21	1501,38	1517,36
3	1751,37	1767,34	2077,53	2093,49
4	2327,55	2343,49		
5	2903,24	2921,23		

Tabelle 30: Zusammenfassung der dem Produkt [41] zuzuordnenden Massen aus den ESI-FTICR-MS-Spektren.

III.6.6.5 Diskussion

Bei der intermolekularen Reaktionsführung der [4+2]-Cycloaddition von [40] findet im Gegensatz zur intramolekularen Variante eine definierbare Reaktion statt. Massenspektrometrisch sind die Ionen unterschiedlicher Oligomere zu beobachten, wobei man aber aufgrund der wohl unterschiedlichen Ionisierungseigenschaften nicht auf eine tatsächliche Verteilung schließen kann. Neben dem Fehlen des Eduktes/Monomers [40] im Massenspektrum des Rohproduktes sprechen auch weitere Signale, die aus einer Fragmentierung des Oligomers hervorgehen, deutlich für eine intermolekulare [4+2]-Cycloaddition. Aus dem 1H -NMR-Spektrum von [41] kann auf das Vorliegen zweier Produkte geschlossen werden, die sich darin unterscheiden, dass die Bindung des Phosphor-Liganden zum Aren (Cycloadditionsprodukt oder Chinon) bricht.

Interessant ist das Produkt [41], welches aus der intermolekularen Reaktion hervorgeht. Einerseits sind die Monomere durch die [4+2]-Cycloaddition untereinander kovalent gebunden, andererseits trägt jedes Monomer auch eine Chrom-Aren-Komplex-Bindung zum Oligomer [41] bei. Solche Komplexe sind nicht durch einen intermolekularen Ligandenaustausch zugänglich, da es bei der Belichtung von Tricarbonylchrom-Aren-Komplexen mit Donor-Liganden an den Substituenten des Aromats normalerweise nur zu einem intramolekularen Ligandenaustausch kommt.⁶¹ Ist dies jedoch aufgrund eines zu kurzen Abstandes zwischen dem komplexierten Aromat und dem Donor (wie z.B. in

Triphenylphosphan oder Styrol) nicht möglich, so beobachtet man in seltenen Fällen die Bildung von Dimeren.¹⁶²

¹⁶² a) G. B. Robertson, P. O. Whimp, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 60, C11; b) G. B. Robertson, P. O. Whimp, R. Colton, C. J. Rix, *Chem. Commun.*, **1971**, 573; c) M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko, A. L. Lipman, *J. Organometal. Chem.*, **1970**, 23, 185.

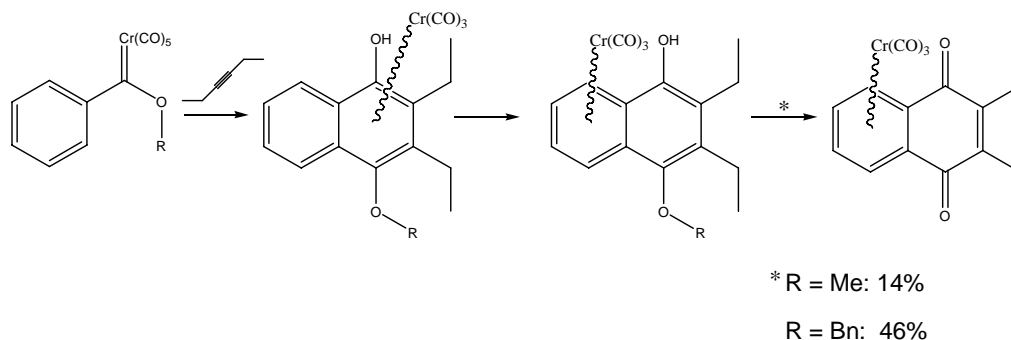
IV Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere zusammenhängende Themenbereiche ausführlich bearbeitet worden:

- Optimierung der Synthese Tricarbonylchrom-komplexierter Naphthochinone über die [3+2+1]-Benzanellierung sowie durch direkte Komplexierung (geschützter) Hydrochinone.
- Studien zur [4+2]-Cycloaddition verschiedener Diene an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexiertem Naphthochinon.
- Modifikation der Ligandensphäre und Darstellung von Chrom-Komplexen des Naphthochinons mit Phosphan-Liganden und deren Einsatz in [4+2]-Cycloadditionen.
- Entwicklung und Einsatz Dien-funktionalisierter Phosphan-Liganden in der Synthese eines Chrom-komplexierten Naphthochinons und Untersuchungen zur intra- bzw. intermolekularen Reaktionsführung einer [4+2]-Cycloaddition.

Zusammenfassung

Einer Überlegung folgend, dass die Ausbeute der Oxidation umgelagerter, über die Chrom-vermittelte [3+2+1]-Benzanellierung generierter Hydrochinone unter Erhalt des Metallzentrums mit der schlechten oxidativen Abspaltbarkeit des Methoxy-Substituenten als Methyl-Kation zusammenhängt, wurde dieser modifiziert. Der Einsatz eines Benzyl-Substituenten ist sowohl mit der Darstellung des Carben-Komplexes, als auch mit der [3+2+1]-Benzanellierung und der nachfolgenden Umlagerung kompatibel. Die Darstellung des korrespondierenden Naphthochinon-Komplexes gelang mit einer Ausbeute von 46%, dies entspricht einer Verdreifachung der Ausbeute gegenüber der Verwendung des Methyl-Substituenten.



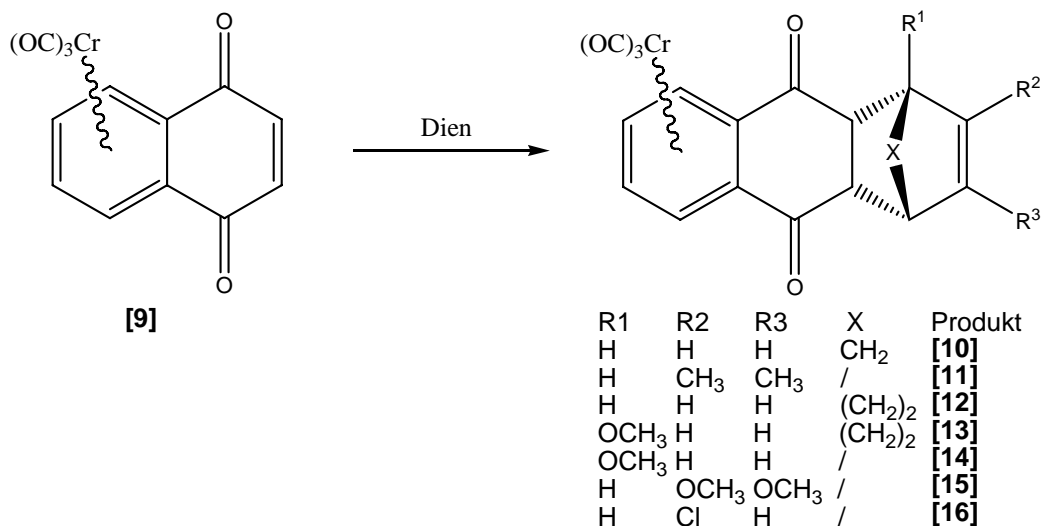
Alternativ zur Benzanellierungs-Sequenz konnte auch die thermische Direktkomplexierung zur Darstellung von Tricarboxylchrom-komplexiertem Naphthochinon genutzt werden. Da die direkte Komplexierung von Naphthochinon versagt, muss allerdings der Umweg über das Naphthohydrochinon und anschließende Oxidation gegangen werden. Der Hydrochinon-Komplex **[6]** ist sehr anfällig gegenüber Oxidation und wurde daher zweckmäßig nach der Komplexbildung gezielt zum Tricarboxylchrom-Naphthochinon-Komplex **[9]** oxidiert. Das komplexierte Naphthochinon **[9]** konnte so in einer Ausbeute von 55% isoliert werden. Die Verwendung des silylgeschützten Naphthohydrochinons **[7]** erlaubte nochmals eine Steigerung der Ausbeuten. Nach der Komplexierung des Aren-Liganden konnte der entsprechende Tricarboxylchrom-Komplex **[8]** in 96% und nach Entschützung und Oxidation der Naphthochinon-Komplex **[9]** in 86% Ausbeute isoliert werden.

Eine cyclovoltammetrische Untersuchung zweier komplexierter Chinone zeigt eine Anhebung der Oxidationspotentiale beider Redox-Schritte um jeweils ca. 200 mV gegenüber denen ihrer unkomplexierten Analoga. Gleichzeitig wird auch das Potential für die Oxidation des Chromatoms durch die elektronenziehenden Carbonylgruppen des Chinons angehoben. Ohne diesen stabilisierenden Effekt würde das Oxidationspotential des Chinons ausreichen, um das Chromatom zu oxidieren, was zu einer Zersetzung des Komplexes führen würde.

Die Untersuchung des seitendifferenzierenden Effektes der Tricarboxylchrom-Gruppe bezüglich des angreifenden Diens in [4+2]-Cycloadditionsreaktionen wurde an dem an der chinoiden Doppelbindung unsubstituierten Naphthochinon-Komplex **[9]** durchgeführt. Die aus der [3+2+1]-Benzanellierungs-Sequenz erhältlichen Chinone sind für diese Untersuchung aufgrund des zusätzlichen

sterischen Anspruchs der Substituenten an der Doppelbindung und dadurch resultierender herabgesetzter Reaktivität nicht oder nur bedingt geeignet.

Insgesamt konnte der Naphthochinon-Komplex **[9]** mit sieben verschiedenen Dienen zur Reaktion gebracht werden. Mit unreaktiven Dienen wie Anthracen, 1,3-Cyclooctadien, Furan oder 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien findet jedoch keine Reaktion statt. Dies ließ sich auch nicht durch eine Anhebung der Reaktionstemperatur erreichen, da oberhalb von ca. 90° C die Zersetzung der metallorganischen Verbindungen einsetzt. Die Ausbeuten der [4+2]-Cycloaddition sind bei einer Reaktionsführung ohne zusätzliches Lösungsmittel gut bis sehr gut, nur die Umsetzung mit Chloropren lieferte nur 13% des komplexierten Cycloadditionsproduktes **[16]**. Die Bildung jeweils nur eines Produktes belegt die Stereoselektivität der Reaktion. Von fünf der komplexierten Cycloadditionsprodukte konnten Kristalle angefertigt und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. In allen Fällen ist die Seitendiskriminierung bezüglich des eintretenden Diens durch das Chrom-Fragment an der Bildung des Cyclohexen-Ringes *anti* zum Chromzentrum in der Struktur deutlich zu erkennen.

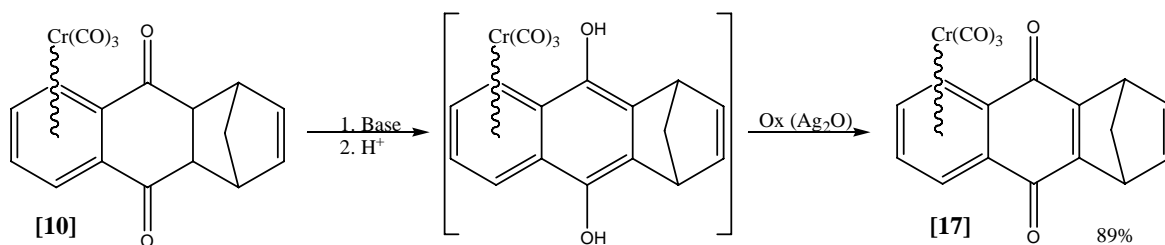


Die Möglichkeit der Aktivierung der [4+2]-Cycloaddition am Tricyclopentadienylchrom-komplexierten Naphthochinon mittels Lewis-Säuren wurde in einem Screening untersucht. Es zeigt sich, dass starke Lewis-Säuren zu einer raschen Zersetzung der metallorganischen Komplexe führen. Es konnten nur zwei Katalysatoren gefunden werden, die einen positiven Einfluss auf die Reaktion zeigen. Selbst für den besseren der beiden Fälle (Titanocendichlorid) ist der Effekt gegenüber der

unkatalysierten Reaktion mit einer Steigerung der Ausbeute um einen Faktor von ca. 2,4 nur gering. Die Unverträglichkeit des Naphthochinon-Komplexes **[9]** gegenüber (starken) Lewis-Säuren wird mit einer Störung der sich gegenseitig beeinflussenden Redox-Eigenschaften der Chinon- bzw. der Tricarbonylchrom-Einheit erklärt.

In einem Kinetikexperiment mittels dynamischer NMR-Spektroskopie konnte der Einfluss des Tricarbonylchrom-Fragmentes auf die [4+2]-Cycloaddition genauer studiert werden. Einerseits führt die Komplexierung zu einer vollständigen Blockierung einer der beiden π -Seiten des Moleküls und damit auch der chinoiden Doppelbindung, andererseits ist durch den Elektronenzug des Metall-Fragments eine Aktivierung der Reaktion an der chinoiden Doppelbindung zu erwarten. Ein Vergleich der Reaktionskonstanten des komplexierten und des unkomplexierten Falles zeigt, dass die Blockierung einer der reaktiven Stellen überwiegt, die Aktivierung aber nur gering ausfällt.

Am Beispiel des Komplexes **[10]** konnte gezeigt werden, dass eine Derivatisierung der Cycloadditionsprodukte möglich ist. Durch baseninduzierte Tautomerisierung wurde ein Hydrochinonderivat erhalten, das in einer Oxidation zu einem 9,10-Anthrachinon-Komplex umgewandelt werden konnte.

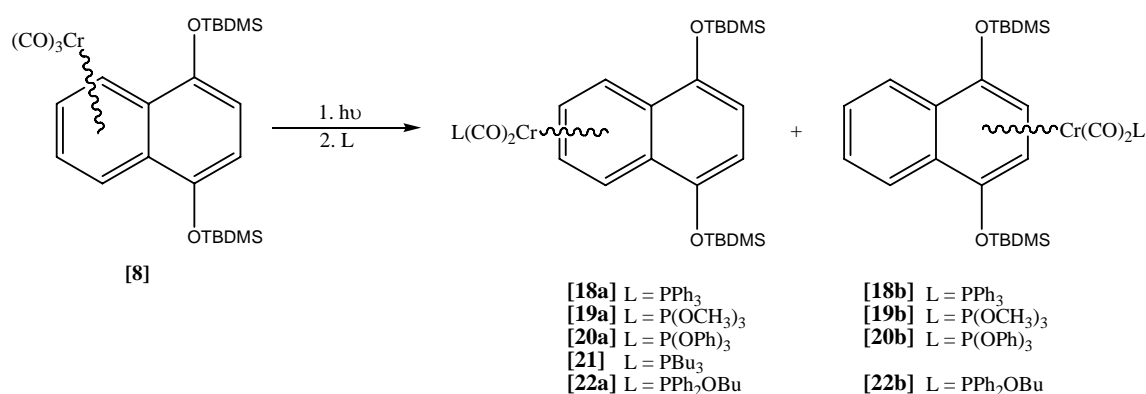


Die Darstellung von Dicarbonylchromphosphan-Komplexen des Naphthochinons gelingt analog der zuvor optimierten Synthese des Tricarbonylchrom-Naphthochinons durch Ligandenaustausch auf der Stufe des silylgeschützten Naphthohydrochinon-Komplexes **[8]**. Der photochemisch induzierte Ligandenaustausch wird teilweise von einem Metallshift begleitet und liefert daher beide möglichen Koordinationsisomere. Das für die folgenden Syntheseschritte interessante, thermodynamisch stabilere Isomer kann jedoch jeweils in höheren Ausbeuten isoliert werden. Im Falle des Triphenylphosphan-Liganden konnte gezeigt werden, dass die Umlagerung des thermodynamisch weniger bevorzugten

Isomers **[18b]** in das entsprechende stabilere Isomer **[18a]** durch thermische Induktion in sehr guten Ausbeuten gelingt.

Eine ^{31}P -NMR-Untersuchung der Rohprodukte aus der Belichtung des Tricarbonyl-Komplexes **[8]** in THF und anschließendem Ligandenaustausch des Dummy-Liganden gegen drei verschiedene Phosphane zeigt jeweils ein Isomeren-Verhältnis von ca. 2:1 bezüglich des thermodynamisch bevorzugten Komplexes an. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich bereits auf der Stufe des THF-Komplexes das Isomeren-Verhältnis gebildet hat, da es unabhängig von den eingesetzten Phosphanen gleich ist.

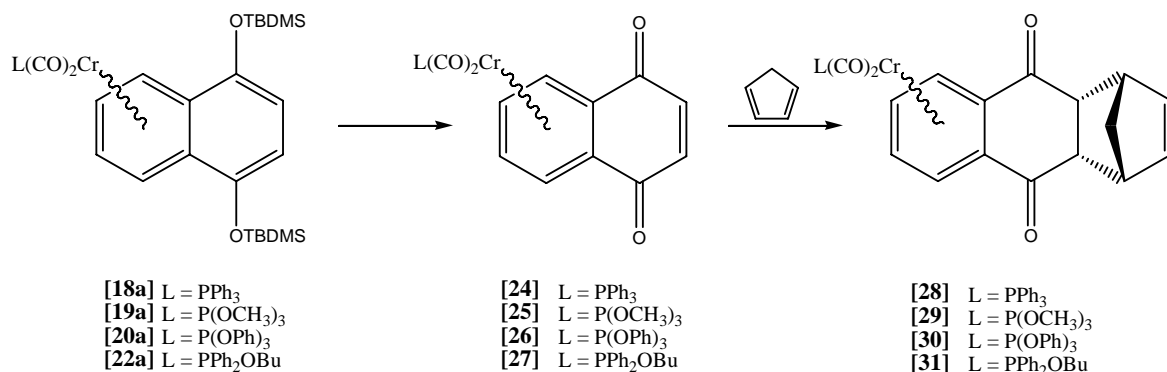
Neben den zuvor eingesetzten Phosphanen wurde auch ein Phosphinit-Ligand synthetisiert, der die Perspektive einer weiteren Funktionalisierung mit einem Dien bietet. Der Einsatz dieses Liganden in der Ligandenaustausch-Reaktion lieferte neben den beiden regioisomeren Komplexen **[22a/b]** in teilweise recht hohen Ausbeuten ein stark luftempfindliches Nebenprodukt, welches aufgrund der spektroskopischen Daten eindeutig als der Dicarbonylchrompyridin-Komplex **[23]** identifiziert werden konnte. In der Synthese des Phosphinit-Liganden konnte daraufhin anstatt Pyridin eine Lithiumbase erfolgreich eingesetzt werden.



Als ein weiterer Ligandentyp wurde ein N-heterocyclisches Carben in der Ligandenaustausch-Reaktion eingesetzt. Aufgrund des elektronenreichen Charakters des Liganden ist der entsprechende π -Aren-Komplex aber nicht zu fassen, stattdessen findet man in geringem Umfang den entsprechenden Pentacarbonylchrom-Komplex, der aus den Zersetzungsprodukten des Chrom-Aren-Komplexes hervorgeht.

In der Desilylierungs- und Oxidations-Sequenz konnten vier der Phosphan-derivatisierten Chrom-Komplexe des Naphthochinons in guten bis sehr guten

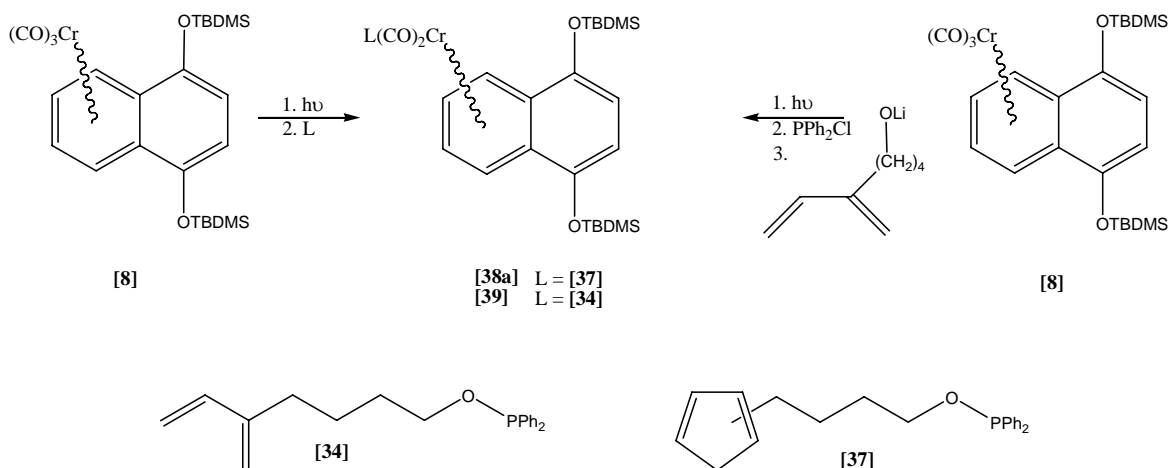
Ausbeuten dargestellt werden. Diese Komplexe wurden daraufhin als dienophile Komponente in [4+2]-Cycloadditions-Reaktionen mit Cyclopentadien eingesetzt. In dieser Reaktion entsteht in Analogie zu den [4+2]-Cycloadditionen an dem Tricarbonylchrom-Komplex **[9]** in hohen Ausbeuten jeweils nur ein Produkt. Die Molekülstrukturen der jeweiligen Komplexe zeigen den *anti*-dirigierenden Effekt des Metall-Fragments auf den Angriff des Dienophils in der Reaktion an der Stellung des überbrückten Cyclohexenringes.



Die Möglichkeit des Einbringens einer Dien-Funktionalität über den Phosphan-Liganden in den Komplex wurde ebenfalls untersucht. Um neben der intermolekularen Reaktion eines auf solche Art Dien-funktionalisierten Naphthochinon-Komplexes auch eine intramolekulare Reaktion zu ermöglichen wurde eine günstige Kettenlänge des Spacers zwischen der Dien-Einheit und der Anbindung über das Phosphoratom an das Chromatom anhand eines Modells abgeschätzt. Aufgrund des Modells und der bereits durchgeführten Synthese des Phosphinit-Liganden und dessen erfolgreichen Einsatzes in der Ligandenaustausch-Reaktion zu **[22a/b]** wurde eine entsprechende Synthese für einen Liganden mit einem offenen und einem cyclischen konjugierten Diensystem entwickelt und durchgeführt.

Beide Liganden wurden in der Ligandenaustausch-Reaktion nach Belichtung des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** in THF eingesetzt. Bei der Verwendung des mit einem cyclischen Dien auf der Basis eines substituierten Cyclopentadiens substituierten Liganden **[37]** ließen sich beide Regioisomere **[38a/b]** nachweisen, die Ausbeute ist jedoch mit 22% nur gering. Für den Liganden **[34]** ist die Ausbeute an **[39]** mit 13% sogar noch geringer. Zudem kann das thermodynamisch weniger bevorzugte Isomer nicht erfasst werden. Es wurde daher versucht, den Dien-Substituenten erst nachträglich an den Komplex

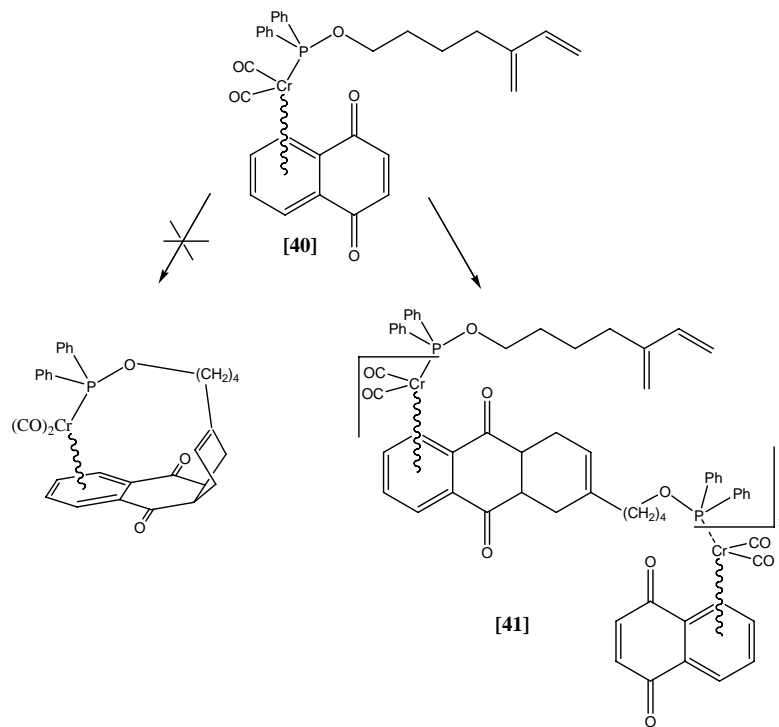
anzubinden. Dazu wurde erst in einer Ligandenaustausch-Reaktion ein Carbonyl-Ligand gegen Diphenylchlorphosphan ausgetauscht und anschließend analog der Reaktion zur Bildung des Liganden **[34]** in einer nucleophilen Substitution der Dien-funktionalisierte Substituent eingebracht. Die entsprechende Reaktion führt jedoch nicht zu einer Steigerung der Ausbeute und liefert nur ca. 7,5% des thermodynamisch stabileren Produktes **[39]**.



Die thermodynamisch stabileren Komplexe wurden daraufhin in der Desilylierung und Oxidations-Sequenz eingesetzt. Die Darstellung des entsprechenden Naphthochinon-Komplexes **[40]** konnte in einer Ausbeute von 75% realisiert werden. Bei der Verwendung von **[38a]** in der entsprechenden Reaktion bilden sich dagegen eine Vielzahl von Verbindungen. An dieser Stelle äußert sich die Problematik, dass es bereits während der Oxidationsreaktion zu einer unkontrollierten Weiterreaktion kommt. Aufgrund des Produktgemisches, der damit einhergehenden geringen Mengen der Produkte und der spektroskopisch widersprüchlichen Ergebnisse kann jedoch keine Aussage bezüglich der Art der Reaktion bzw. der Produkte getroffen werden.

Der Dien-funktionalisierte Naphthochinon-Komplex **[40]** wurde auf intra- sowie intermolekulare [4+2]-Cycloadditionen hin untersucht. Die intramolekulare Variante wurde durch Reaktionsführung unter Verdünnung untersucht, konnte aber nicht realisiert werden. Die Gründe hierfür sind wohl in einer gehinderten notwendigen Ausrichtung der reaktiven Gruppen während des intramolekularen Reaktionschrittes und der geringen Toleranz des Eduktes **[40]** bezüglich einer thermischen Aktivierung zu sehen.

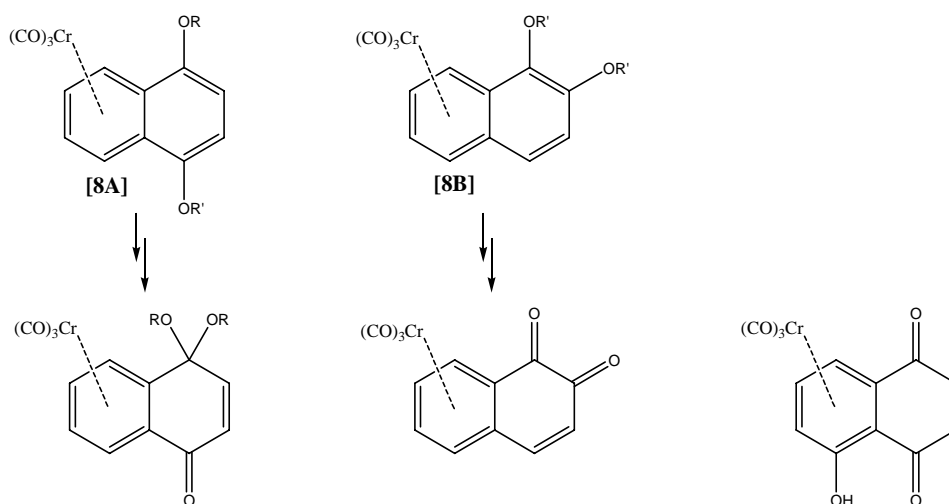
Die intermolekulare [4+2]-Cycloaddition gelingt hingegen durch Reaktionsführung in hoher Konzentration. Oligomere bis zu einer Größe von fünf monomeren Einheiten konnten massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Durch Integration der Protonensignale des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **[41]** konnte die Sollbruchstelle als die Bindung des Phosphan-Liganden zum Chrom-Zentrum identifiziert werden.



Verbindungen in denen mehrere Moleküleinheiten untereinander über π -Aren-Komplexe des Chroms verbunden sind sind bisher wenig bekannt.

Ausblick:

Die positiven Resultate der Umsetzung des symmetrischen Naphthochinon-Komplexes **[9]** lassen die Frage aufkommen, ob auch unsymmetrisch substituierte komplexierte Naphthochinone als Dienophile eingesetzt werden können. Aus der Reaktion mit unsymmetrisch substituierten Dienen würden aufgrund der planaren Chiralität der Komplexe Diastereomere entstehen. Neben den aus der [3+2+1]-Benzanellierung zugänglichen Chinonen mit Substituenten an der chinoiden Doppelbindung (z.B. **[5]**) sind auch solche Dienophile interessant, deren Substituenten die Reaktivität nicht aufgrund sterischer Hinderung herabsetzen. Insbesondere sind hier 1,2-Naphthochinon, Juglon (5-Hydroxy-1,4-naphthochinon) oder auch Monoketale von 1,4-Naphthochinonen zu nennen.



Die entsprechenden Vorstufen **[8A]** ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{TBDMS}$) und **[8B]** ($\text{R}' = \text{TBDMS}$) konnten durch Komplexierung der entsprechenden Naphthalenderivate erhalten werden.

In der Umwandlung von **[10]** zum Anthrachinon-Komplex **[17]** ist besonders die Hydrochinon-Zwischenstufe für weitere Derivatisierungen interessant. Wie *Kündig et al.* zeigen konnte ist die Umkehrung der baseninduzierte Tautomerisierung durch die Behandlung mit Säure auch unter Erhalt des Tricarboxylchrom-Fragments realisierbar.¹²⁰ Es wäre zu prüfen ob die Protonierung des hydrochinoiden Ringes von der Chrom-abgewandten Seite erfolgt und so das *syn*-/*exo*-Produkt der [4+2]-Cycloaddition zugänglich wird, oder ob es zur Rückreaktion zum Cycloadditionsprodukt **[10]** kommt.

Im Zusammenhang mit den aus den Roh-NMR-Spektren der aus der Belichtung des Tricarboxylchrom-Komplexes **[8]** in THF gewonnenen Erkenntnissen der Isomerenverteilung wäre es sinnvoll, auch die Isomeren-Verhältnisse aus der Belichtung in Gegenwart von Cycloocten aus den Roh-Produkten zu bestimmen. Sowohl das Auftreten unterschiedlicher Isomeren-Verhältnisse bei der Verwendung verschiedener Phosphan-Liganden als auch die vollständige Rückwanderung bei Verwendung von Kohlenmonoxid als Ligand sprechen hier für einen anderen Mechanismus. Für die Entwicklung eines metallorganischen Schalters ist jedoch entscheidend, ob sich das Isomeren-Verhältnis auf der Stufe der (stabilisierten) Dicarboxyl-Spezies einstellt und somit vom eingesetzten

Dummy-Liganden abhängt, oder ob es sich erst in der nachfolgenden Substitution gegen den Dummy-Liganden einstellt und damit von den eingesetzten Liganden abhängig ist.

Die Verbindung **[41]**, die aus der intermolekularen [4+2]-Cycloaddition von **[40]** darstellbar ist, stellt ein einzigartiges metallorganisches Oligomer dar. Die über die π -Elektronen der Aromaten ausgebildeten Verknüpfungen zu den Chromatomen sind im Gegensatz zu den aus der [4+2]-Cycloadditionen hervorgehenden Bindungen als die Schwachstellen im Molekül anzusehen. Über solche Sollbruchstellen ist das Oligomer in quasi-monomere Einheiten zerlegbar, die aufgrund der Unverträglichkeit von Phosphinit-Gruppen in Gegenwart von Chinonen nicht durch eine entsprechende [4+2]-Cycloaddition erhältlich sind.¹⁴² Für weitere Untersuchungen ist jedoch eine verbesserte Darstellung vor allem der Vorläufer-Moleküle notwendig. Hier verspricht der Einsatz von starren statt flexiblen Linkern in den Liganden zwischen den Anbindungen zum Metall-Zentrum und der Dien-Einheit eine Verbesserung in der Ausbeute der photochemischen Ligandenaustausch-Reaktion.

Die Entwicklung von metallorganischen Polymeren sowie von Polymeren, die sich durch Änderung der Umgebungsbedingungen schnell, einfach und vollständig spalten lassen, ist z.B. für die Materialwissenschaften von Bedeutung.

V Experimenteller Teil

V.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft mit Argon als Inertgas und in trockenen, im Vakuum ausgeheizten Schlenkrohren durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren destilliert, getrocknet und mit Argon gesättigt. Dabei wurden Diethylether und Petrolether 40/60 über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und *tert.*-Butylmethylether über Calciumhydrid, sowie Di-*n*-butylether und THF über Natrium getrocknet. Flüssige Ausgangsverbindungen wurden in drei Entgasungszyklen von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperatur des Heiz- bzw. Kältebades.

Die Belichtungen wurden mit Quecksilberdampf lampen Typ TQ 150 der Firma *Haereus* in Quarzglasapparaturen durchgeführt.

V.2 Chromatographische Verfahren

Die Reinigung aller metallorganischen Verbindungen erfolgte säulenchromatographisch unter Argon als Inertgas und unter Wasserkühlung. Als stationäre Phase diente Kieselgel der Firma *Merck* Typ 60 (Korngröße 0,063-0,200 mm), *Merck* Typ 60 (Korngröße 0,04-0,063 mm) und *Macherey-Nagel* Typ 60 (0.015-0.025 mm). Das Kieselgel wurde vor der Verwendung ohne Reinigung und Trocknung mehrmals im Ölpumpenvakuum entgast und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte an Karten aus Kieselgel der Firma *Merck* des Typs 60 F₂₅₄ auf Alufolie. Die Detektion der nicht gefärbten Verbindungen erfolgte unter einer UV-Lampe der Wellenlänge 356 nm.

V.3 Analytik

V.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Proben wurden an einem *Nicolet Magna 550 FT-IR*-Spektrometer (sofern nicht anders vermerkt) in Petrolether 40/60 gelöst in Natriumchloridküvetten gemessen. Zur Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

- w: schwach (weak)
- m: mittel (medium)
- s: stark (strong)
- vs: sehr stark (very strong)
- sh: Schulter (shoulder)

V.3.2 NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen wurden ebenso wie die DEPT-135-Experimente an Spektrometern der Typen *DRX 500*, *DMX 500*, *DPX 400* und *DPX 300* der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Kopplungskonstante J wird in Hz, die chemische Verschiebung δ in ppm angegeben. Die Kalibrierung wird anhand der Lösungsmittel vorgenommen. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- s: Singulett
- d: Dublett
- t: Triplett
- q: Quartett
- m: Multiplett
- p: pseudo
- dd: Dublett von Dubletts, etc.

V.3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* aufgenommen. Die Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) wurden mit einem MS 50 (70 eV) der Firma *Kratos* oder einem Thermoquest MAT 95 XL aufgenommen. Spektren von [40] wurden zusätzlich mit Positiv-Ionen-Fast-Atom-Bombardment an einem Concept 1H-Spektrometer der Firma *Kratos* aufgenommen. ESI-FT-ICR-Massenspektren von [40] und [41] wurden auf einem APEX 4 Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance (FT-ICR) Massenspektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen. Als Ionenquelle diente eine Apollo Elektrospray Ionen Quelle mit einer 70° C Sprühnadel.

Bei allen Spektren werden die relativen Intensitäten in Prozent des Basispeaks angegeben.

V.3.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Gerät des Typs *Nonius-Kappa CCD* bei 123°K durchgeführt.

V.3.5 Cyclische Voltammetrie

Die Cyclovoltamogramme wurden an einem Potentiostat/Gavanostat Model 173 und 276 der Firma *EG&G PARC* in einer klassischen Drei-Elektroden-Anordnung gemessen. Die Arbeitselektrode besteht aus Glaskohlenstoff mit einer Oberfläche von $2,44 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, die Gegenelektrode aus Platindraht. Als Referenzelektroden wurden eine Kalomelelektrode bzw. eine Decamethylferrocen-Elektrode benutzt. Das Leitsalz Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat wurde der Lösung beigegeben und auch in der Salzbrücke verwendet.

V.4 Darstellung literaturbekannter Verbindungen

Tetramethylammonium(pentacarbonyl)bezoylchromat¹⁶³

Chloropren¹⁵³

¹⁶³ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.*, **1967**, *100*, 2445.

1,2-Bis[(dimethylethyl)dimethylsiloxy]naphthalen **[7B]**¹²⁵

4-Methoxy-1-Naphthol¹²⁴

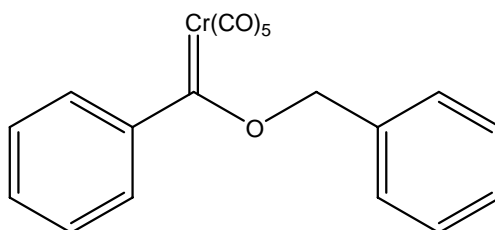
4-Brom-1-trimethylsiloxybutan¹⁵⁴

V.5 Synthesevorschriften und Charakterisierung der beschriebenen Verbindungen

V.5.1 Chinon-Komplexe über die [3+2+1]-Benzanellierung

V.5.1.1 Pentacarbonyl(benzyloxyphenylcarben)chrom(0) [1]:

890 mg Tetramethylammoniumsalz des Pentacarbonylacylmetallats (2.55 mmol) werden in ca. 60 ml Dichlormethan gelöst und auf -35°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden ca. 0.4 ml Acetylbromid (ca. 1.5 Äquivalente) zugetropft und eine Stunde gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot verfärbt. Nun werden 0.8 ml Benzylalkohol (ca. 3 Äquivalente) zugetropft und die Reaktionslösung für 2 Stunden bei -30°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der orangefarbene, ölige Rückstand an Kieselgel gereinigt. Man erhält 740 mg eines orangefarbenen Feststoffes.



$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrO}_6$ $M = 388.29 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 740 mg (1.99 mmol, 78%), $R_f = 0.71$ (PE/DCM = 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 5.82$ (s, 2H, CH_2), 7.29 (m, 2H, $H\text{-Ar}$), 7.41 bis 7.50 (m, 8H, $H\text{-Ar}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 82.27$ (CH_2), 122.80, 128.19, 128.20, 128.91, 129.09, 130.15, 134.32, 153.35 (C-Ar), 216.13 (cis-CO), 224.24 (trans-CO), 349.54 (Carben-C) ppm.

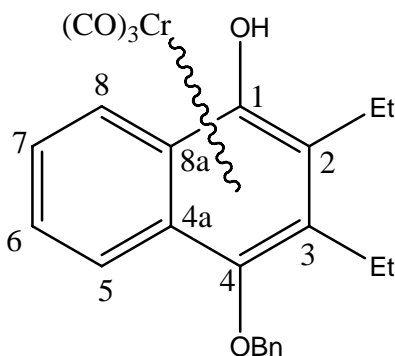
IR (PE) ν (CO): 2063 (m), 1986 (w), 1964 (sh), 1954 (vs), 1941 (sh) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): 388 (2) [M^+], 360 (2) [$M^+ - CO$], 304 (12) [$M^+ - 3CO$], 105 (100) [$C_7H_5O^+$], 91 (43) [$C_7H_7^+$], 77 (47) [$C_6H_5^+$], 52 (47) [Cr^+].

HR-MS: berechnet für $C_{19}H_{12}CrO_6$: 388.0039; gefunden: 388.0046.

V.5.1.2 Tricarbonyl[(1,2,3,4,4a,8a- η^6)-4-benzyloxy-2,3-diethyl-1-naphthol]chrom(0) [2]:

380 mg (0.98 mmol) des Carben-Komplexes [1] werden zusammen mit 1 ml 3-Hexin in einem Benzanellierungsgefäß in 15 ml TBME gelöst. Die Reaktionsmischung wird in drei *freeze-pump and thaw*-Zyklen von möglichen Sauerstoffresten befreit und dann für 70 min bei 60°C Ölbadtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein dunkelrotes Öl, das an Kieselgel gereinigt wird. Das Produkt ist ein orangeroter Feststoff.



$C_{24}H_{22}CrO_5$ $M = 442.42 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 400 mg (0.9 mmol, 92%), $R_f = 0.3$ (DCM)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 1.33$ (t, $^3J_{HH} = 7.50$ Hz, 3H, CH_3), 1.36 (t, $^3J_{HH} = 7.55$ Hz, 3H, CH_3), 2.75 (m, 3H, CH_2), 2.99 (dq, $^2J_{HH} = 14.21$ Hz, $^3J_{HH} = 7.58$ Hz, 1H, CH_2), 4.94 (s, br, 1H, OH), 5.06 (d, $^2J_{HH} = 11.42$ Hz, CH_2O), 5.28 (d, $^2J_{HH} = 11.35$ Hz, CH_2O), 7.39 bis 7.59 (m, 6H, H-Ar), 7.87 (d, $^3J_{HH} = 8.74$ Hz, 1H, H-5 oder H-8), 8.04 (d, $^3J_{HH} = 8.84$ Hz, 1H, H-5 oder H-8) ppm.

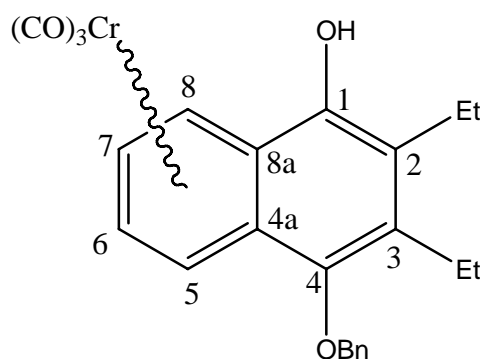
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 15.34$ (CH_3), 15.45 (CH_3), 20.48 (CH_2), 21.55 (CH_2), 80.85 (CH_2O), 95.54 , 96.92 , 103.30 und 109.59 (komplexierte C-Ar), 123.41 , 124.74 , 127.27 , 127.31 , 128.21 , 128.32 , 128.73 und 129.33 (C-Ar), 130.13 und 136.56 (komplexierte O-C-Ar), 233.53 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1956 (vs), 1897 (sh), 1885 (s), 1876 (sh) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): 442 (15) [M^+], 358 (50) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 306 (13) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 266 (62) [$\text{M}_{358}^+ - \text{C}_7\text{H}_8$], 238 (25) [$\text{M}_{266}^+ - \text{CO}$], 215 (100) [$\text{M}_{306}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 91 (25) [C_7H_7^+], 52 (7) [Cr^+].

V.5.1.3 Tricarbonyl[(4a,5,6,7,8,8a- η^6)-4-benzyloxy-2,3-diethyl-1-naphthol]chrom(0) [3]:

380 mg (0.85 mmol) des kinetischen Benzanellierungs-Produktes [2] werden in 20 ml Dibutylether gelöst und für 3 Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel gereinigt. Man erhält das Produkt als orangen Feststoff.



$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CrO}_5$ $M = 442.42$ g/mol

Ausbeute: 350 mg (0.79 mmol, 92%), $R_f = 0.56$ (MTBE/PE = 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.21$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.39$ Hz, 3H , CH_3), 1.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.39$ Hz, 3H , CH_3), 2.69 bis 2.80 (m, 4H , CH_2), 5.03 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.62$ Hz,

CH_2O), 5.24 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.75$ Hz, CH_2O), 5.26 (s, br, 1H, OH), 5.47 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.69$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.00$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.88$ Hz, H-6 oder H-7), 5.51 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.63$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.12$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.95$ Hz, H-6 oder H-7), 6.39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.76$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.07$ Hz, H-5 oder H-8), 6.52 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.69$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.14$ Hz, H-5 oder H-8), 7.39 bis 7.60 (m, 5H, H-Ar) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 14.07$ (CH_3), 15.35 (CH_3), 19.54 (CH_2), 20.46 (CH_2), 75.75 (CH_2O), 85.95, 86.05, 91.39, 92.07, 96.31 und 101.96 (komplexierte C-Ar), 123.71, 127.28, 128.11 und 128.66 (C-Ar von BnO), 135.72 und 137.22 (C-2 und C-3), 144.25 und 145.25 (C-1 und C-4), 232.57 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1971 (vs), 1915 (sh), 1907 (s), 1898 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): 442 (4) [M^+], 358 (14) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 306 (12) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 266 (38) [$\text{M}_{358}^+ - \text{C}_7\text{H}_8$], 215 (100) [$\text{M}_{306}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 91 (12) [C_7H_7^+].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CrO}_5$: 442.08724; gefunden: 442.08662.

V.5.1.4 Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-6,7-diethyl-5,8-naphthochinon]chrom(0) [4]:

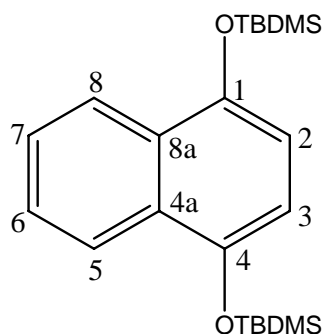
Einer Lösung von 220 mg (0.5 mmol) Tricarbonylchrom-Komplex [3] in 20 ml TBME werden 1 g Magnesiumsulfat und 450 mg (0.78 mmol) Silbercarbonat auf Celite zugegeben.¹⁶⁴ Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur eine Stunde intensiv gerührt, wobei eine Farbänderung von rot nach violett zu beobachten ist. Die festen Bestandteile werden abfiltriert und nochmals mit TBME gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel gereinigt. Man erhält 80 mg (0.229 mmol, 46%) des Tricarbonylchrom-Komplexes [4].¹⁶⁵

¹⁶⁴ Für die Darstellung von Silbercarbonat auf Celite: V. Balogh, M. Fetizon, M. Golfier, *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 1339.

¹⁶⁵ Dieser Tricarbonylchrom-Komplex ist Literaturbekannt: 104; spektroskopische Daten in 113 b).

V.5.2 Chinon-Komplexe über direkte Komplexierung

V.5.2.1 Darstellung des silylgesättzten Hydrochinon-Liganden: 1,4-Bis[(dimethylethyl)dimethylsiloxy]naphthalen [7]:



2.47 g 1,4-Naphthohydrochinon (15.4 mmol) werden in 80 ml TBME gelöst. Zu dieser Lösung werden 8 ml Triethylamin (1.85 Äq.), 7 g (46,7 mmol) (1.5 Äq.) *tert.*-Butyldimethylsilylchlorid und eine katalytische Menge DMAP (100 mg) bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 Stunden auf 50°C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und zweimal mit ca. 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung des Rohprodukts an Kieselgel erhält man 4.78 g (12.3 mmol) des silylierten Produkts als farbloses Öl. Oft beobachtet man spontane Kristallisation des Öls nach einiger Zeit (Stunden bis Tage).

$C_{22}H_{36}O_2Si_2$ $M = 388.69 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 80 %; $R_f = 0.8$ (PE/TBME = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.29$ (s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 6.75 (s, 2H, H-2, H-3), 7.49 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 3.3 \text{ Hz}$, 2H, H-6 und H-7), 8.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 3.3 \text{ Hz}$, 2H, H-5 und H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.2$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.5 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 26.0 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 112.2 (C-2 und C-3), 122.6 (C-6 und C-7), 125.4 (C-5 und C-8), 128.8 (C-4a und C-8a), 145.7 (C-1 und C-4) ppm.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 388 (100) [M^+], 331 (44) [$M^+ - C_4H_9$], 273 (3) [$M^+ - Si(CH_3)C_4H_9$].

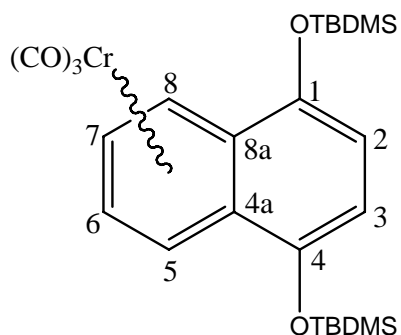
HR-MS: berechnet für $C_{22}H_{36}O_2Si_2$: 388.225387; gefunden 388.2256.

V.5.2.2 Direkte Komplexierung

Allgemeine Arbeitsanweisung:

Chromhexacarbonyl wird zusammen mit 1,5 Äquivalenten des Aren-Liganden in einem Dibutylether/THF-Gemisch (5:1 bis 10:1) in eine Komplexierungsapparatur gegeben. Die Komplexierungsapparatur besteht aus einem Rundkolben mit Seithahn, einem Dimroth-Kühler (ohne Wasserkühlung) und einem aufgesetzten Liebig-Kühler (mit Wasserkühlung). Die Reaktionsmischung wird vor Licht geschützt bei 120°C Ölbadtemperatur für die angegebene Zeit unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann bei 50°C unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

V.5.2.2.1 Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)-dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8]:



$C_{25}H_{36}CrO_5Si_2$

$M = 524.72$ g/mol

Ansatz: [7] 1,46 g (3,75 mmol)
 $Cr(CO)_6$ 550 mg (2,5 mmol)
 15 ml Bu_2O , 3 ml THF, 76 h

Ausbeute: 1,46 g [8] 96 %; $R_f = 0.63$ (PE/TBME = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.33$ (s, 6H, SiCH_3), 0.36 (s, 6H, SiCH_3), 1.11 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 5.48 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.85$ Hz, 2H, H-6 und H-7), 6.41 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.85$ Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.52 (s, 2H, H-2 und H-3) ppm.

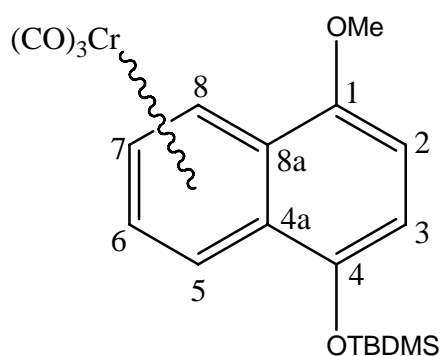
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.5$ (SiCH_3), -4.4 (SiCH_3), 18.3 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.8 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 86.0 , 91.6 (C-5, C-6, C-7 und C-8), 101.2 (C-4a und C-8a), 111.1 (C-2, C-3), 144.7 (C-1 und C-4), 232.1 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1972 (vs), 1909 (s), 1900 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 524 (8) [M^+], 468 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 440 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 388 (40) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 331 (18) [$\text{M}_{388}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{CrO}_5\text{Si}_2$: 524.150641; gefunden 524.1509.

V.5.2.2.2 Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1-methoxy-4-[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8A]:



$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CrO}_5\text{Si}$ $M = 424.48$ g/mol

Ansatz: **[7A]** 1,08 g (3,75 mmol)
 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 550 mg (2,5 mmol)
 15 ml Bu_2O , 3 ml THF, 37 h

Ausbeute: 350 mg **[8A]** 33 %; $R_f = 0.41$ (PE/TBME = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 0.34 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.37 (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (s, 9H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 5.48 (m, 2H, H-6 und H-7), 6.43 (m, 1H, H-5 oder H-8), 6.63 (m, 1H, H-5 oder H-8), 6.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, H-2 oder H-3), 6.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, H-2 oder H-3) ppm.

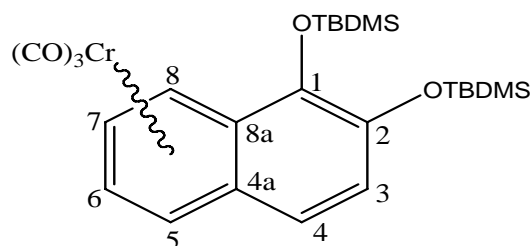
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = -4.54 (SiCH_3), -4.42 (SiCH_3), 18.30 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.79 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 55.91 (OCH_3), 85.63, 86.10, 91.57 und 91.64 (C-5 bis C-8), 98.98 und 100.76 (C-4a und C-8a), 103.97 und 110.78 (C-2 und C-3), 144.43 und 148.69 (C-1 und C-4), 232.17 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1975 (vs), 1911 (s), 1900 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 424 (12) [M^+], 368 (9) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 340 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 288 (34) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 231 (37) [$\text{M}_{288} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] $^+$.

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CrO}_5\text{Si}$: 424.07981; gefunden 424.0797.

V.5.2.2.3 Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,2-bis[(dimethylethyl)-dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8B]:



$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{CrO}_5\text{Si}_2$

$M = 524.72$ g/mol

Ansatz: [7B] 2,5 g (6,44 mmol)
 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 1,1 g (5 mmol)
 40 ml Bu_2O , 5 ml THF, 46 h

Ausbeute: 920 mg [8B] 35 %; $R_f = 0.55$ (PE/TBME = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.07$ (s, 3H, SiCH_3), 0.15 (s, 3H, SiCH_3), 0,32 (s, 6H, SiCH_3), 0.94 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.13 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 5.44 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H-6 oder H-7), 5.49 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H-6 oder H-7), 6.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H-5), 6.41 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H-8), 7.1 und 7.1 (je s, 1H, H-3 und H-4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.05$ ($2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2$), -3.08 und -2.88 ($1\text{-Si}(\text{CH}_3)_2$), 18.59 und 18.63 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.97 und 26.16 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 85.14 (C-8), 90.76, 91.09 und 91.57 (C-5 bis C-7), 102.0 (C-8a), 105.04 (C-4a), 122.15 (C-3), 126.91 (C-4), 139.11 (C-2), 143.24 (C-1), 232.36 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

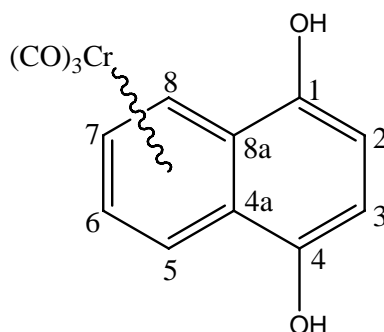
IR (PE) ν (CO): 1973 (vs), 1911 (s), 1898 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 524 (13) [M^+], 440 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 388 (12) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{CrO}_5\text{Si}_2$: 524.150641; gefunden 524.1502.

V.5.2.3 Entschützung der Hydroxylgruppen

V.5.2.3.1 Tricarbonyl[$(\eta^6\text{-4a,5,6,7,8,8a})\text{-1,4-naphthohydrochinon}$]-chrom(0) [6]:



$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrO}_5$

$M = 296.20$ g/mol

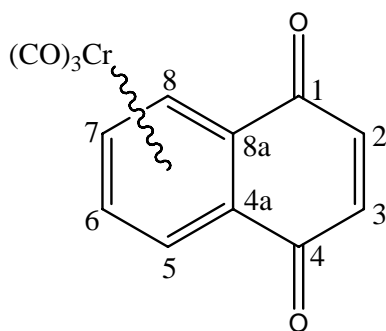
Zu einer Lösung von 525 mg (1 mmol) des silylgeschützten Komplexes **[7]** in 20 ml *tert*-Butylmethylether werden 3 ml einer 1M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktion wird 30 Minuten gerührt, wobei sich ein rotbraunes Öl an der Kolbenwand abscheidet. Das Lösungsmittel wird vom öligen Rückstand abdekantiert. Das Ammoniumsalz des Komplexes wird mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert und das Produkt zweimal mit TBME extrahiert. Die Lösung kann direkt in die nachfolgende Oxidationsreaktion zu **[9]** eingesetzt werden. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt ein rotes Öl.

IR (PE) ν (CO): 1969 (vs), 1905 (s) und 1892 (s) cm^{-1} .

IR (Et₂O) ν (CO): 1965 (vs), 1900 (s) und 1884 (s) cm^{-1} .

V.5.2.4 Oxidation

V.5.2.4.1 Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) **[9]**:



Der Lösung des Tricarbonylchrom-Komplexes **[6]** (1 mmol) in 20 ml TBME aus der Hydrolyse von **[8]** wird unter starkem Rühren 1,5 g Magnesiumsulfat und 280 mg Silber(I)oxid (1,2 mmol) zugesetzt. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten über dunkelbraun nach violett. Nach 30 Minuten werden die festen Bestandteile der Reaktion durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel gereinigt. Man erhält 252 mg (0,86 mmol) **[9]** als violettschwarzes Pulver.

C₁₃H₆CrO₅

M = 294.18 g/mol

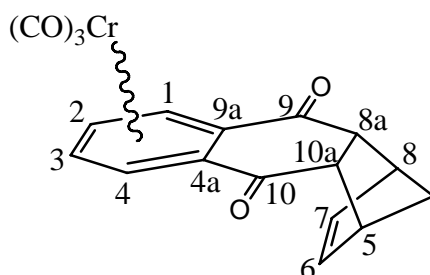
Ausbeute: 86 % ausgehend von **[8]**; **R_f** = 0,48 (PE/TBME = 3:1).**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C):** δ = 5.72 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.83 Hz, 2H, H-Ar), 6.15 (dd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 2.83 Hz, 2H, H-Ar), 6.87 (s, 2H, H-2, H-3) ppm.**¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C):** δ = 89.8, 92.2 (C-5- to C-8-Ar), 92.1 (C-4a- and C-8a-Ar), 138.5 (C-2, C-3), 184.5, (C-1- and C-4, C=O), 229.5 (Cr(CO)₃) ppm.**IR (PE) ν (CO):** 2002 (vs), 1950 (s) cm⁻¹.**MS (70 eV, EI):** *m/z* (%) = 294 (24) [M⁺], 238 (11) [M⁺-2CO], 210 (62) [M⁺-3CO], 158 (100) [M⁺-Cr(CO)₃], 138 (38) [M₁₅₈⁺-CO], 102 (38) [M₁₅₈⁺-2 CO].**HR-MS:** berechnet für C₁₃H₆CrO₅: 293.962033; gefunden 293.9614.

V.5.3 Cycloadditionsreaktionen mit Tricarbonylchrom-komplexierten Naphthochinon [9]

Allgemeine Arbeitsanweisung für die Cycloadditionsreaktionen:

Der Tricarbonylchromnaphthochinon-Komplex [9] (~0.1 mmol) wird im Dien gelöst (0,1 bis 0,5 ml). Der Fortschritt der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Produktbildung ist anhand der Farbänderung von violett nach orange zu beobachten. Nach beendeter Reaktion wird das Reagenz/Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel mit PE/TBME-Mischungen als Eluenten gereinigt. Die Cycloadditionsprodukte werden als orangerote Feststoffe erhalten.

V.5.3.1 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [10]:



C₁₈H₁₂CrO₅

M = 360.28 g/mol

Ansatz:

[9] 48 mg (0,163 mmol)

Cyclopentadien 0,5 ml

Reaktionsbedingungen: 4 Stunden bei RT

Ausbeute: 45 mg (0,125 mmol) 77 %; $R_f = 0.64$ (PE/TBME = 1:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1.50$ (m, 1H, Brücken-CH₂), 1.57 (dt, ²J_{HH} = 8.84 Hz, ³J_{HH} = 1.83 Hz, 1H, Brücken -CH₂), 3.41 (dd, ³J_{HH} = 2.1 Hz, ³J_{HH} = 1.67 Hz, 2H, H-5 und H-8), 3.66 (m, 2H, H-8a und H-10a) 5.60 (dd, ³J_{HH} = 5.06 Hz, ⁴J_{HH}

= 2.80 Hz, 2H, *H*-2 und *H*-3), 5.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.01$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.85$ Hz, 2H, *H*-1 und *H*-4), 6.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.56$ Hz, 2H, *H*-6 und *H*-7) ppm.

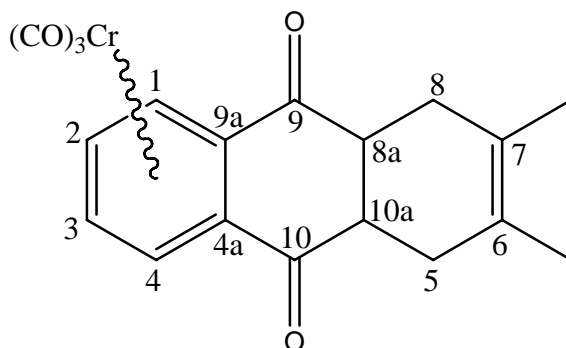
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 48.3$ (Brücken- CH_2), 48.7, 49.1 (C-2, C-11 and C-1, C-12), 88.9, 92.6 (C-5, C-6, C-7, C-8), 96.0 (C-4, C-9), 135.9 (C-13, C-14), 196.3 (C-3 and C-10), 228.9 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) $\nu(\text{CO})$: 2000 (vs), 1946 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 360 (24) [M^+], 304 (20) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 276 (38) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 274 (26) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{H}$], 224 (12) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 210 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}, \text{C}_5\text{H}_6$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$: 360.008983; gefunden 360.0092.

V.5.3.2 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6,7-dimethyl-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [11]:



$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$

$M = 376.32$ g/mol

Ansatz: [9] 29 mg (0,098 mmol)

2,3-Dimethylbutadien ca. 0,15 ml

Reaktionsbedingungen: 4,5 Stunden bei 65° C

Ausbeute: 34,5 mg (0,092 mmol) 93 %; $R_f = 0.32$ (PE/TBME = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.64$ (s, 6H, CH_3), 2.14 (m, 2H, CH_2), 2.50 (m, 2H, CH_2), 3.35 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.74$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.77$ Hz 2H, CH), 5.61 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.01$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.78$ Hz, 2H, H-1 und H-4), 5.97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.99$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.84$ Hz, 2H, H-2 und H-3) ppm.

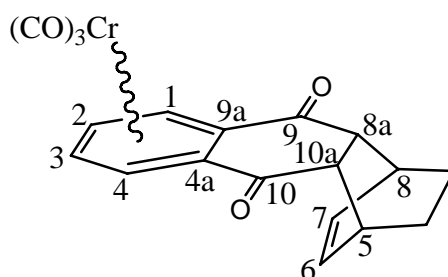
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 18.8$ (CH_3), 30.6 (CH_2), 45.9 (CH), 89.1, 92.5 (C-5, C-6, C-7, C-8), 94.3 (C-4, C-9), 123.4 (C-13, C-14), 197.4 (C=O), 229.2 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) $\nu(\text{CO})$: 2000 (vs), 1948 (s), 1939 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 376 (4) [M^+], 320 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 292 (11) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 290 (17) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{H}$], 288 (5) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - 4\text{H}$], 240 (16) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 238 (21) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 2\text{H}$], 236 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - 4\text{H}$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$: 376.040283; gefunden 3376.0409.

V.5.3.3 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-ethano-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [12]:



$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$

M = 374.31 g/mol

Ansatz:

[9] 29 mg (0,098 mmol)

1,3-Cyclohexadien ca. 0,15 ml

Reaktionsbedingungen: 4,5 Stunden bei 65°C

Ausbeute: 32,5 mg (0,087 mmol) 88 %; **R_f** = 0.35 (PE/TBME = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 1.33 (m, 2H, CH_2), 1.69 (m, 2H, CH_2), 3.10 (m, 2H, CH), 3.34 (m, 2H, CH), 5.60 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.14$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.80$ Hz, 2H, H-Ar), 5.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.14$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.80$ Hz, 2H, H-Ar), 6.25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.52$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.11$ Hz, 2H, 13- CH , 14- CH) ppm.

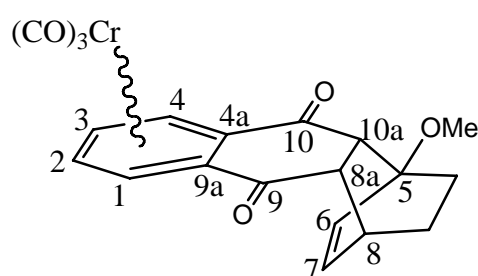
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 24.5 (CH_2), 35.3 (CH), 49.0 (CH), 88.9, 92.6 (C-5, C-6, C-7, C-8), 95.8 (C-4, C-9), 134.0 (C-13, C-14), 196.3 (C=O), 228.9 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) $\nu(\text{CO})$: 1998 (vs), 1949 (s), 1937 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 374 (21) [M^+], 318 (18) [M^+-2CO], 290 (100) [M^+-3CO], 238 (8) [$\text{M}^+-\text{Cr}(\text{CO})_3$], 210 (72) [$\text{M}^+-3\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_{10}$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$: 374.024633; gefunden 374.0248.

V.5.3.4 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8-ethano-5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [13]:



$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CrO}_6$

$M = 404.33$ g/mol

Ansatz:

[9] 15 mg (0,051 mmol)

1-Methoxy-1,3-cyclohexadien (tech. 65 %) ca. 0,5 ml

Reaktionsbedingungen: 25 Minuten bei 50°C

Ausbeute: 18 mg (0,045 mmol) 88 %; $R_f = 0.42$ (PE/TBME = 1:2).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.40$ (m, 1H, CH_2), 1.56 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.21$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.17$ Hz, 1H, CH_2), 1.85 (m, 1H, CH_2), 2.06 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 10.64$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.01$ Hz, 1H, CH_2), 3.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.76$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.73$ Hz, 1H, CH), 3.19 (m, 1H, CH), 3.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.85$, 1H, CH), 3.50 (s, 3H, OCH_3), 5.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.26$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.38$ Hz, 1H, H-Ar), 5.58 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.22$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.26$ Hz, 1H, H-Ar), 5.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.40$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.32$ Hz, 1H, H-Ar), 5.99 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.40$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.32$ Hz, 1H, H-Ar), 6.12 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.27$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.76$ Hz, 1H, 13-CH or 14-CH), 6.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.66$ Hz, 1H, 13-CH or 14-CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 24.1$ (CH_2), 29.0 (CH_2), 36.5 (CH), 50.2 (OCH_3), 50.4 (CH), 51.2 (CH), 79.8 (COCH_3), 88.8, 90.1, 92.2, 92.3 (C-5, C-6, C-7, C-8), 94.7, 96.7 (C-4, C-9), 131.5, 136.3 (C-13, C-14), 192.4, 195.8 (C=O), 229.0 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

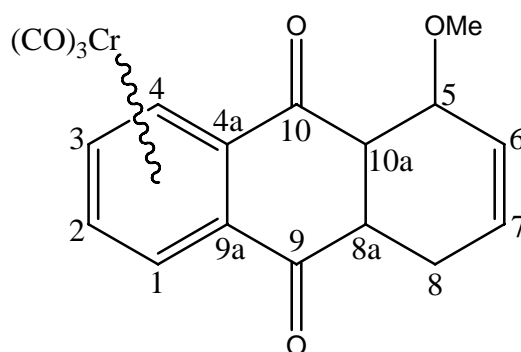
IR (PE) $\nu(\text{CO})$: 2000 (vs), 1945 (s) cm^{-1}

.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 404 (4) [M^+], 348 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 320 (18) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 294 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$], 210 (53) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}, \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CrO}_6$: 404.035198; gefunden 404.0348.

V.5.3.5 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [14]:



$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$

$M = 378.30$ g/mol

Ansatz: [9] 36,2 mg (0,123 mmol)
1-Methoxy-1,3-butadien ca. 0,15 ml

Reaktionsbedingungen: 30 Minuten bei 60° C

Ausbeute: 38,2 mg (0,01 mmol) 82 %; $R_f = 0.35$ (PE/TBME = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.17$ (dd, $^2J_{\text{HH}} = 20.63$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.44$ Hz, 1H, (8) CH_2), 3.06 (s, 3H OCH_3), 3.20 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 19.31$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.48$ Hz, 1H, (8) CH_2), 3.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.84$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.95$ Hz, 1H, (10a) CH), 3.51 (pst, $^3J_{\text{HH}} = 6.31$ Hz, 1H, (5) CH), 3.99 (m, (10a) CH), 5.58 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.31$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.44$ Hz, (2 oder 3) CH), 5.62 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.26$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.51$ Hz, (2 oder 3) CH), 5.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.31$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.60$ Hz, (1 oder 4) CH), 6.01 (m, 2H, (6 und 7) CH), 6.05 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.50$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz, (1 oder 4) CH) ppm.

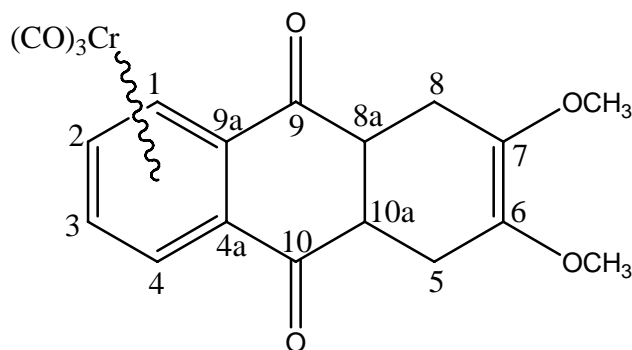
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 22.2$ (C-8), 40.4 (C-8a), 51.6 (C-10a), 56.3 (OCH_3), 72.6 (C-5), 88.2 und 89.1 (C-1 und C-4), 92.1 und 92.7 (C-2 und C-3), 97.4 und 97.9 (C-4a und C-9a), 123.5 und 131.0 (C-6 und C-7), 195.2 und 197.6 (C-9 und C-10), 229.7 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

IR (PE) $\nu(\text{CO})$: 1994 (vs), 1941 (s), 1932 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 378 (48) [M^+], 344 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, -2H], 322 (10) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 294 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$ / $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$], 292 (8) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$, -2H], 264 (76) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$], 262 (43) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3\text{OH}$], 260 (18) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3\text{OH} - 2\text{H}$], 234 (26) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$], 208 (21) [$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$: 378.01955; gefunden 378.01966.

V.5.3.6 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6,7-dimethoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [15]:



C₁₉H₁₆CrO₇

M = 408.32 g/mol

Ansatz:

[9] 46 mg (0,156 mmol)

2,3-Dimethoxy-1,3-butadien ca. 0,15 ml

Reaktionsbedingungen: 2,5 Stunden bei 60° C

Ausbeute: 41 mg (0,1 mmol) 64 %; **R_f** = 0.38 (PE/TBME = 1:3).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.36 (ddd ²J_{HH} = 14.64 Hz, ³J_{HH} = 4.34 Hz, ⁴J_{HH} = 2.17 Hz, 2H, H-5 und H-8), 2.73 (ddd ²J_{HH} = 16.67 Hz, ³J_{HH} = 6.00 Hz, ⁴J_{HH} = 2.12 Hz, 2H, H-5 und H-8), 3.40 (t, ³J_{HH} = 4.72 Hz, 2H, H-8a und H-10a), 3.60 (s, 6H, OCH₃), 5.64 (dd, ³J_{HH} = 5.00 Hz, ⁴J_{HH} = 2.74 Hz, H-2 und H-3), 5.98 (dd, ³J_{HH} = 5.00 Hz, ⁴J_{HH} = 2.74 Hz, H-1 und H-4) ppm.

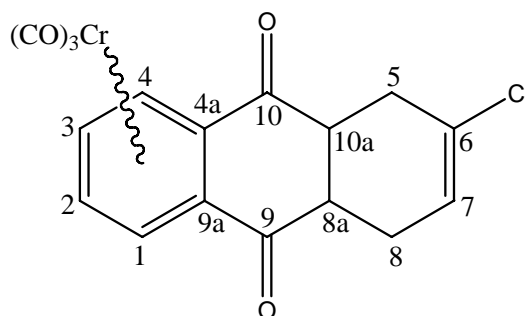
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 25.12 (C-5 und C-8), 45.34 (C-8a und C-10a), 57.62 (OCH₃), 89.16 und 92.54 (C-1 bis C-4), 93.79 (C-4a und C-9a), 135.52 (C-6 und C-7), 196.07 (C-9 und C-10), 228.96 Cr(CO)₃ ppm.

IR PE ν (CO): 2000 (vs), 1950 (s), 1941 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 408 (40) [M⁺], 352 (1) [M⁺ - 2CO], 324 (100) [M⁺ - 3CO], 309 (9) [M₃₂₄⁺ - CH₃], 294 (29) [M⁺ - C₆H₁₀O₂]/[M₃₂₄⁺ - 2CH₃], 272 (7) [M⁺ - Cr(CO)₃], 210 (16) (M⁺ - 3CO, C₆H₁₀O₂).

HR-MS: berechnet für C₁₉H₁₆CrO₇: 408.03011; gefunden 408.031.

V.5.3.7 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6-chlor-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [16]:



$C_{17}H_{11}ClCrO_5$

$M = 382.72 \text{ g/mol}$

Ansatz: [9] 50 mg (0,17 mmol)

2-Chlor-1,3-butadien ca. 0,5 ml

Reaktionsbedingungen: 6 Stunden bei 60° C

Ausbeute: 7 mg (0,023 mmol) 13,5 %; $R_f = 0.31$ (PE/TBME = 1:2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.36$ (m, 1H, $H-5$ oder $H-8$), 2.51 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 17.87 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.33 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.24 \text{ Hz}$, $H-5$ oder $H-8$) 2.67 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 17.94 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.33 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.60 \text{ Hz}$, $H-5$ oder $H-8$), 2.90 (ddd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 17.81 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.26 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 2.24 \text{ Hz}$, $H-5$ oder $H-8$), 3.36 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.22 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.42 \text{ Hz}$, $H-5a$ oder $H-8a$), 3.52 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.03 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.84 \text{ Hz}$, $H-5a$ oder $H-8a$), 5.65 (m, 2H, $H-2$ und $H-3$), 5.84 (m, 1H, $H-7$), 5.99 (m, 2H, $H-1$ und $H-4$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 25.6$ und 31.0 ($C-8$ und $C-5$), 44.1 und 44.9 ($C-8a$ und $C-10a$), 89.1 und 89.2 ($C-1$ und $C-4$), 92.51 und 92.54 ($C-2$ und $C-3$), 93.57 und 93.68 ($C-4a$ und $C-9a$), 121.7 ($C-7$), 129.2 ($C-6$), 195.5 und 196.4 ($C-9$ und $C-10$), 228.9 ($\text{Cr}(\text{CO})_3$) ppm.

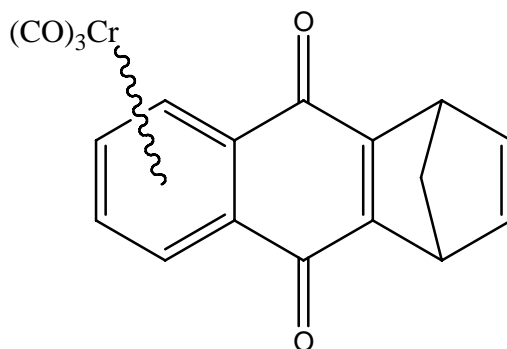
IR (PE) $\nu(\text{CO})$: 2001 (vs), 1951 (s), 1942 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 382 (23) [M^+], 326 (9) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 298 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 296 (10) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - 2\text{H}$], 294 (9) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - 4\text{H}$], 210 (23) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$].

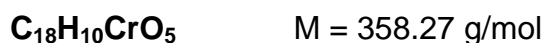
HR-MS: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClCrO}_2$: 297.98527; gefunden 297.9821.

V.5.4 Derivatisierung von [10]

V.5.4.1 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,-dihydro-5,8-methano-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [17]:



In 10 ml Diethylether werden 44 mg (0,122 mmol) [9] gelöst und mit 44 mg (0,38 mmol) Kalium*tert.*butylat versetzt. Das Kaliumsalz des Hydrochinons fällt aus. Nach ca. 40 Minuten werden 4 ml Wasser zugegeben. Der Komplex löst sich vollständig in der wässrigen Phase. Unter starkem Rühren werden 0,4 ml einer 1M Lösung von HCl in Ether langsam zugetropft, bis sich die wässrige Phase entfärbt hat. Die organische Phase wird abgetrennt und mit ca. 200 mg Magnesiumsulfat versetzt und stark gerührt. Nach fünf Minuten werden 66 mg (0,28 mmol) Silber(I)oxid zugegeben. Die rote Suspension färbt sich in wenigen Minuten violett. Nach 10 Minuten werden die festen Bestandteile durch Filtration entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man das Produkt [17] als violettschwarzes Pulver.



Ausbeute: 39 mg (0.109 mmol, 89%), $R_f = 0.44$ (PE/Et₂O = 1:2)

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃, 25 °C: 2.37 (dt, ²J_{HH} = 10.00 Hz, ³J_{HH} = 1.46 Hz, 1H, Brücken CH₂), 2.40 (dt, ²J_{HH} = 10.00 Hz, ³J_{HH} = 1.46 Hz, 1H, Brücken CH₂), 4.20 (m, 2H, H-5 und H-8), 5.70 (dd, ³J_{HH} = 4.90 Hz, ⁴J_{HH} = 2.83 Hz, H-2 und H-3), 6.22 (dd, ³J_{HH} = 4.90 Hz, ⁴J_{HH} = 2.83 Hz, H-1 und H-4), 6.87 (dd, ³J_{HH} = 2,26 Hz, ³J_{HH} = 1,70 Hz, 2H, H-6 und H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ 75 MHz, CDCl_3 , 25 °C: 48.93 (Brücken-C), 73.50 (C-5 und C-8), 90.16 und 92.14 (C-1 bis C-4), 94.07 (C-4a und C-9a), 142.34 (C-6 und C-7), 163.32 (C-5a und C-10a), 180.93 (C-9 und C-10), 230,31 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ppm.

IR PE $\nu(\text{CO})$: 1998 (vs), 1944 (s) cm^{-1}

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 358 (13) $[\text{M}^+]$, 302 (13) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, 293 (35) $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5]$, 274 (48) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$, 222 (23) $[\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3]$.

V.5.5 Phosphan- und Phosphit-Dicarbonyl-Chrom-Komplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der (Aren)Cr(CO)₂PR₃-Komplexe

Methode A

Eine Lösung des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** in 200 ml Petrolether wird zusammen mit 7 ml Cycloocten bei -35°C für 2.5 bis 3 Stunden mit einer Quecksilberdampflampe (150 W) bestrahlt. Die schwarze Lösung des Cycloocten-Komplexes wird in ein Schlenkrohr umgefüllt, in dem der Phosphan-Ligand vorgelegt wurde. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und dann im Vakuum auf ca. 30 ml reduziert. Die Reaktionslösung rührt über Nacht und verfärbt sich in der Zeit nach rotbraun.

Methode B

Eine Lösung des Tricarbonylchrom-Komplexes **[8]** in ca. 80 ml THF wird bei -35°C für 2.5 bis 3 Stunden mit einer Quecksilberdampflampe (150 W) bestrahlt. Die tiefbraune Lösung des THF-Komplexes wird in ein Schlenkrohr umgefüllt, in dem der Ligand vorgelegt wurde. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb einer halben Stunde nach rotbraun.

V.5.5.1 Triphenylphosphan-Komplexe **[18a]** und **[18b]**

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 700 mg (1.33 mmol)

Triphenylphosphan: 420 mg (1.6 mmol)

Ausbeute **[18a]** + **[18b]**: 660 mg (0.87 mmol, 65%), Verhältnis **[18a]/[18b]**: 1.9 : 1

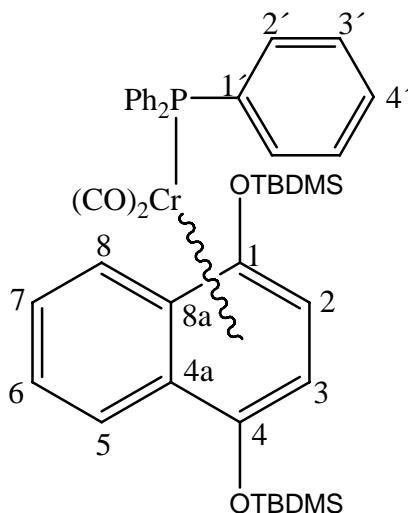
Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 300 mg (0.57 mmol)

Triphenylphosphan: 225 mg (0.86 mmol)

Ausbeute **[18a]** + **[18b]**: 310 mg (0.41 mmol, 72%), Verhältnis **[18a]/[18b]**: 2.4 : 1

V.5.5.1.1 Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [18b]:



$C_{42}H_{51}CrO_4PSi_2$

$M = 758.99 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.08$ (s, 6H, SiCH_3), 0.20 (s, 6H, SiCH_3), 1.05 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 4.31 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.62 \text{ Hz}$, 2H, $H-2$ und $H-3$), 7.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.85 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 3.13 \text{ Hz}$, 2H, $H-6$ und $H-7$), 7.29 (m, 9H) und 7.44 (m, 6H) Triphenylphosphan-Ligand, 7.75 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.80 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 3.18 \text{ Hz}$, 2H, $H-5$ und $H-8$) ppm.

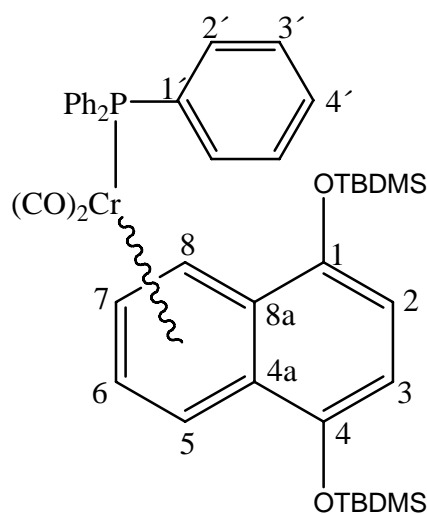
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.68$ (SiCH_3), -3.91 (SiCH_3), 18.38 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.84 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 80.55 (C-2 und C-3), 96.11 (C-4a und C-8a), 124.93 (C-5 und C-8), 125.68 (C-6 und C-7), 126.61 (C-1 und C-4), 128.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.64 \text{ Hz}$, C-3'), 133.60 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.56 \text{ Hz}$, C-2'), 133.64 (s, C-4'), 140.08 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32.63 \text{ Hz}$, C-1'), 240.35 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.15 \text{ Hz}$, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 94.53$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1903 (vs), 1893 (sh), 1855 (s), 1843 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 758 (3) [M^+], 702 (57) [$M^+ - 2CO$], 440 (5) [$M^+ - 2CO$, -PPh₃], 388 (100) [$M^+ - Cr(CO)_2PPh_3$], 331 (18) [$M_{388}^+ - C_4H_9$], 314 (30) [$CrPPh_3^+$], 262 (63) [PPh_3^+], 183 (40) [PPh_2^+].

V.5.5.1.2 Dicarbonyl-triphenylphosphan-[[η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [18a]:



C₄₂H₅₁CrO₄PSi₂

M = 758.99 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C) kann nicht kalibriert werden: δ = 0.00 (s, 6H, SiCH₃), 0.04 (s, 6H, SiCH₃), 0.80 (s, 18H, SiC(CH₃)₃), 4.48 (ddd, ³J_{HP} und ⁴J_{HH} = 2.54 Hz, ³J_{HH} = 4.99 Hz, 2H, H-6 und H-7), 5.65 (ddd, ³J_{HP} und ⁴J_{HH} = 1.93 Hz bzw. 2.78 Hz, ³J_{HH} = 4.85 Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.04 (s, 2H, H-2 und H-3), 7.03 und 7.09 (m, 9H bzw. m, 6H Triphenylphosphan-Ligand) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -4.38 (SiCH₃), -4.29 (SiCH₃), 18.37 (SiC(CH₃)₃), 25.92 (SiC(CH₃)₃), 82.89 (C-6 und C-7), 89.36 (C-5 und C-8), 99.00 (C-4a und C-8a), 110.33 (C-2 und C-3), 127.55 (d, ³J_{CP} = 8.98 Hz, C-3'), 128.52 (d, ⁴J_{CP} = 1.79 Hz, C-4'), 132.96 (d, ²J_{CP} = 10.77 Hz, C-2'), 139.14 (d, ¹J_{CP} = 33.51 Hz, C-1'), 145.47 (C-1 und C-4), 239.56 (d, ²J_{CP} = 20.34 Hz, Cr(CO)₂PPh₃) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 93.54 (Cr(CO)₂PPh₃) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1896 (vs), 1851 (sh), 1845 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 758 (3) [M^+], 702 (65) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 440 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$, - PPh_3], 388 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$], 331 (60) [$\text{M}_{388}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 314 (57) [CrPPh_3^+], 262 (83) [PPh_3^+], 183 (63) [PPh_2^+].

V.5.5.2 Trimethylphosphit-Komplexe [19a] und [19b]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 260 mg (0.49 mmol)

Trimethylphosphit: 350 mg (2.8 mmol)

Ausbeute [19a] + [19b]: 157 mg (0.25 mmol, 51%), Verhältnis [19a]/[19b]: 6.8 : 1

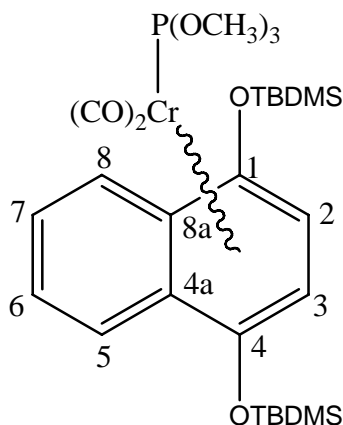
Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 300 mg (0.57 mmol)

Trimethylphosphit: 200 mg (1.6 mmol)

Ausbeute [19a] + [19b]: 237 mg (0.38 mmol, 67%), wenig von [19a]

V.5.5.2.1 Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [19b]:



$\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{CrO}_7\text{PSi}_2$

$M = 620.78 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.22$ (s, 6H, SiCH_3), 0.35 (s, 6H, SiCH_3), 1.06 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 3.39 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11.30$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 4.96 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.20$ Hz, 2H, $H-2$ und $H-3$), 7.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.78$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.20$ Hz, 2H, $H-6$ und $H-7$), 7.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.78$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.20$ Hz, 2H, $H-5$ und $H-8$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.55$ (SiCH_3), -4.18 (SiCH_3), 18.35 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.76 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 50.68 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.39$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 78.83 (C-2 und C-3), 98.00 (C-4a und C-8a), 125.11 (C-5 und C-8), 126.03 (C-6 und C-7), 126.40 (C-1 und C-4), 237.47 (d, $^2J_{\text{CP}} = 31.71$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

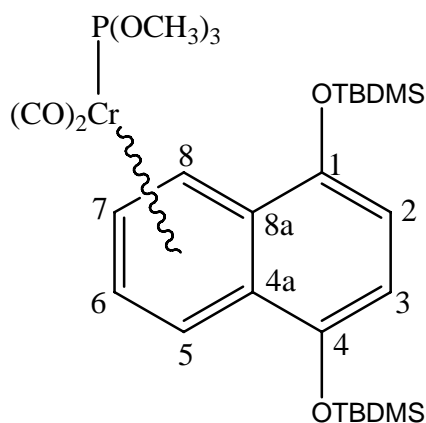
$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 221.26$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1904 (vs), 1855 (s), 1844 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 620 (9) [M^+], 589 (2) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 564 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 440 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}, -\text{P}(\text{OCH}_3)_3$], 388 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$], 331 (18) [$\text{M}_{388}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{CrO}_7\text{PSi}_2$: 620.18466; gefunden 620.1847.

V.5.5.2.2 Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [19a]:



$\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{CrO}_7\text{PSi}_2$

$M = 620.78$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.28$ (s, 6H, SiCH_3), 0.33 (s, 6H, SiCH_3), 1.09 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 3.09 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11.30$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 4.95 (ddd, $^3J_{\text{HP}}$ und $^4J_{\text{HH}} = 2.78$ Hz bzw. 2.12 Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.95$ Hz, 2H, $H-2$ und $H-3$), 5.85 (ddd, $^3J_{\text{HP}}$ und $^4J_{\text{HH}} = 2.78$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.13$ Hz, 2H, $H-1$ und $H-4$), 6.41 (s, 2H, $H-6$ und $H-7$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.49$ (SiCH_3), -4.44 (SiCH_3), 18.35 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.85 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 50.67 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.39$ Hz, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 82.13 ($C-6$ und $C-7$), 88.68 ($C-5$ und $C-8$), 99.83 ($C-4a$ und $C-8a$), 109.94 ($C-2$ und $C-3$), 145.37 ($C-1$ und $C-4$), 236.79 (d, $^2J_{\text{CP}} = 31.71$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 218.93$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1905 (vs), 1853 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 620 (2) [M^+], 589 (0.7) [M^+-OCH_3], 564 (16) [M^+-2CO], 440 (12) [M^+-2CO , $-\text{P}(\text{OCH}_3)_3$], 388 (100) [$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}_2^+$], 331 (18) [$\text{M}_{388}^+-\text{C}_4\text{H}_9$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{CrO}_7\text{PSi}_2$: 620.18466; gefunden 620.1845.

V.5.5.3 Triphenylphosphit-Komplexe [20a] und [20b]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 260 mg (0.49 mmol)

Triphenylphosphit: 350 mg (1.13 mmol)

Ausbeute [20a] + [20b]: 152 mg (0.19 mmol, 38%), Verhältnis [20a]/ [20b]: 2.9 : 1

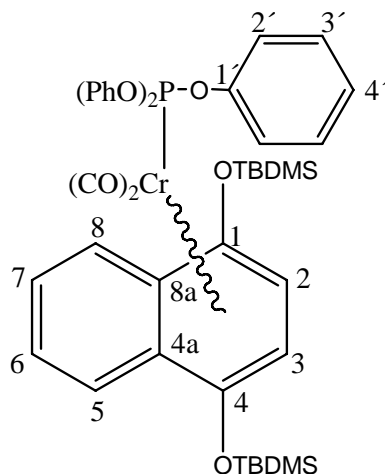
Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 300 mg (0.57 mmol)

Triphenylphosphit: 266 mg (0.86 mmol)

Ausbeute [20a] + [20b]: 240 mg (0.3 mmol, 52%), Verhältnis [20a]/ [20b]: 2.4 : 1

V.5.5.3.1 Dicarbonyl-triphenylphosphit-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [20b]:



C₄₂H₅₁CrO₇PSi₂

M = 806.99 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.19 (s, 6H, SiCH₃), 0.31 (s, 6H, SiCH₃), 1.03 (s, 18H, SiC(CH₃)₃), 5.05 (d, ³J_{HP} = 3.78 Hz, 2H, H-2 und H-3), 7.31 (dd, ³J_{HH} = 6.81 Hz, ⁴J_{HH} = 3.23 Hz, 2H, H-6 und H-7), 7.03 bis 7.12 (m, 9H, Triphenylphosphit-Ligand), 7.24 bis 7.28 (m, 6H, Triphenylphosphit-Ligand), 7.93 (dd, ³J_{HH} = 6.81 Hz, ⁴J_{HH} = 3.23 Hz, 2H, H-5 und H-8) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -4.56 (SiCH₃), -4.10 (SiCH₃), 18.37 (SiC(CH₃)₃), 25.78 (SiC(CH₃)₃), 79.38 (C-2 und C-3), 98.29 (C-4a und C-8a), 121.41 (d, ³J_{CP} = 2.88 Hz, C-2'), 123.53 (C-4'), 125.03 (C-5 und C-8), 126.61 (C-6 und C-7), 129.13 (C-3'), 129.69 (C-1 und C-4), 152.34 (d, ²J_{CP} = 8.64 Hz, C-1'), 236.20 (d, ²J_{CP} = 29.27 Hz, Cr(CO)₂P(OPh)₃) ppm.

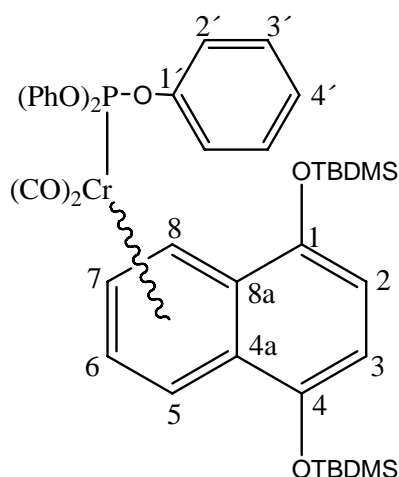
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 196.54 (Cr(CO)₂P(OPh)₃) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1918 (s), 1870 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 806 (3) [M⁺], 750 (24) [M⁺-2CO], 440 (6) [M⁺-2CO, -P(OPh)₃], 388 (100) [M⁺-Cr(CO)₂PPh₃], 362 (100) [CrP(OPh)₃⁺], 331 (45) [M₃₈₈⁺ - C₄H₉], 310 (20) [P(OPh)₃⁺], 217 (65) [P(OPh)₂⁺].

HR-MS: berechnet für $C_{42}H_{51}CrO_7Si_2P$: 806.23161; gefunden 806.2304.

V.5.5.3.2 Dicarbonyl-triphenylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [20a]:



$C_{42}H_{51}CrO_7PSi_2$

$M = 806.99 \text{ g/mol}$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C) kann nicht kalibriert werden: $\delta = 0.24$ (s, 6H, $SiCH_3$), 0.32 (s, 6H, $SiCH_3$), 1.07 (s, 18H, $SiC(CH_3)_3$), 4.55 (td, $^3J_{HP} = 4.79 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 2.85 \text{ Hz}$, 2H, $H-2$ und $H-3$), 5.71 (dd, und $^4J_{HH} = 2.83 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 5.11 \text{ Hz}$, 2H, $H-1$ und $H-4$), 6.33 (s, 2H, $H-6$ und $H-7$), 7.13 (tt, $^3J_{HH} = 7.09 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.44 \text{ Hz}$, 3H, $H-4'$), 7.26 bis 7.33 (m, 12H Triphenylphosphit-Ligand) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = -4.45$ ($SiCH_3$), -4.35 ($SiCH_3$), 18.34 ($SiC(CH_3)_3$), 25.89 ($SiC(CH_3)_3$), 83.80 ($C-6$ und $C-7$), 89.55 ($C-5$ und $C-8$), 98.79 ($C-4a$ und $C-8a$), 110.10 ($C-2$ und $C-3$), 121.67 (d, $^3J_{CP} = 3.84 \text{ Hz}$, $C-2'$), 123.82 ($C-4'$), 129.24 ($C-3'$), 144.99 ($C-1$ und $C-4$), 152.38 (d, $^2J_{CP} = 6.72 \text{ Hz}$, $C-1'$) 234.38 (d, $^2J_{CP} = 32.15 \text{ Hz}$, $Cr(CO)_2P(OPh)_3$) ppm.

^{31}P -NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 201.28$ ($Cr(CO)_2(OPh)_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1920 (s), 1870 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 806 (2) $[M^+]$, 750 (11) $[M^+-2CO]$, 440 (3) $[M^+-2CO, -P(OPh)_3]$, 388 (64) $[M^+-Cr(CO)_2PPh_3]$, 362 (48) $[CrP(OPh)_3^+]$, 331 (29) $[M_{388}^+ - C_4H_9]$, 310 (33) $[P(OPh)_3^+]$, 217 (100) $[P(OPh)_2^+]$.

HR-MS: berechnet für $C_{42}H_{51}CrO_7Si_2P$: 806.23161; gefunden 806.2317.

V.5.5.4 Tributylphosphan-Komplex [21]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 260 mg (0.49 mmol)

Tributylphosphan: ca. 350 mg (1.7 mmol)

Ausbeute [21]: 37 mg (0.05 mmol, 11%)

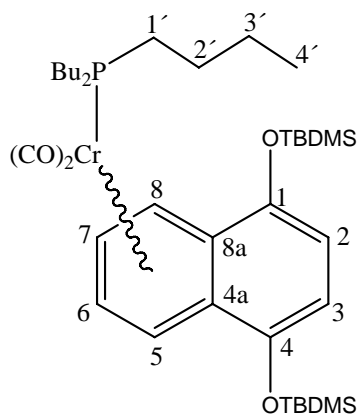
Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 300 mg (0.57 mmol)

Tributylphosphan: 200 mg (1.0 mmol)

Ausbeute [21]: 50 mg (0.07 mmol, 12%)

V.5.5.4.1 Dicarbonyl-tributylphosphan- $[(\eta^6-4a,5,6,7,8,8a)-1,4-$ bis((dimethylethyl)dimethylsilyloxy)naphthalen]- chrom(0) [21]:



$C_{36}H_{63}CrO_4PSi_2$

$M = 699.02 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.26$ (s, 6H, SiCH_3), 0.31 (s, 6H, SiCH_3), 1.08 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.25$ Hz, 9H, H'-4), 1.28 und 1.40 bis 1.52 (m, 6H bzw. 12H, H'-1 bis H'-3), 5.05 (dd, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.64$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.71$ Hz, 2H, H-6 und H-7), 5.77 (ddd, $^3\text{J}_{\text{HP}}$ und $^4\text{J}_{\text{HH}} = 2.97$ Hz bzw. 3.06 Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 4.66$ Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.35 (s, 2H, H-2 und H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.33$ (SiCH_3), -4.22 (SiCH_3), 13.89 (C'-4), 18.37 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 24.42 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 12.57$ Hz, C'-2), 25.73 (C'-3), 25.92 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 27.92 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 19.75$ Hz, C'-1), 78.62 (C-6 und C-7), 86.80 (C-5 und C-8), 101.35 (C-4a und C-8a), 110.43 (C-2 und C-3), 145.14 (C-1 und C-4), 239.83 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 20.34$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PBU}_3$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 57.63$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PBU}_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1893 (vs), 1876 (s), 1838 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 698 (0.4) [M^+], 642 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 456 (100) [$\text{Cr}(\text{PBU}_3)_2^+$], 388 (48) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_2\text{PBU}_3$], 331 (19) [$\text{M}_{388}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 254 (20) [CrPBU_3^+].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{CrO}_2\text{Si}_2\text{P}$: 642.35093; gefunden 642.3505.

V.5.5.5 Butoxydiphenylphosphan-Komplexe [22a] und [22b] und Pyridin-Komplex [23]

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 410 mg (0.78 mmol)

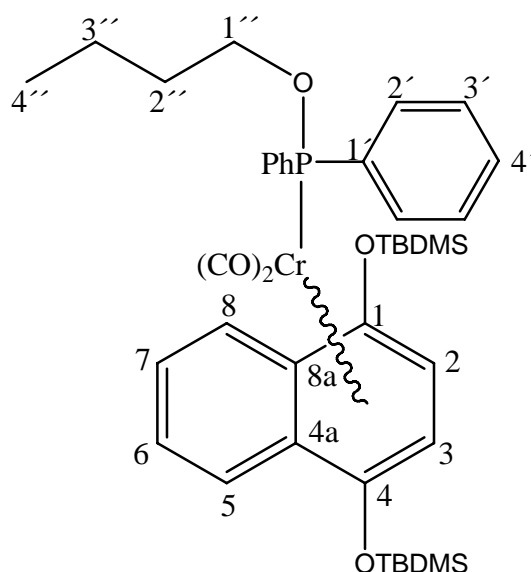
Butoxydiphenylphosphan: 1 ml Lösung aus V.5.6.1 (Methode B) (1.33 mmol)

Ausbeute [22a] + [22b]: 214 mg (0.28 mmol, 36%), Verhältnis [22a]/[22b]: 4.3 : 1

Ausbeute [23]: bis 26 %

Nebenprodukt bei Verwendung von Phosphinit-Liganden, die mit Pyridin als Base hergestellt wurden (V.5.6.1 Methode D).

V.5.5.5.1 Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [22b]:



C₄₀H₅₅CrO₅PSi₂

M = 755.00

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.08 (s, 6H, SiCH₃), 0.17 (s, 6H, SiCH₃), 0.82 (t, ³J_{HH} = 7.35 Hz, 3H, H-4'') 1.03 (s, 18H, SiC(CH₃)₃), 1.32 (m, 2H, H-3''), 1.51 (m, 2H, H-2''), 3.47 (psq, ³J_{HH} und ³J_{HP} = 6.15 Hz, H-1''), 4.53 (d, ³J_{HP} = 4.14 Hz, 2H, H-2 und H-3), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 6.78 Hz, ⁴J_{HH} = 3.20 Hz, 2H, H-6 und H-7), 7.29 (m, 9H) und 7.50 (m, 6H) Butoxy-diphenylphosphan-Ligand, 7.83 (dd, ³J_{HH} = 6.78 Hz, ⁴J_{HH} = 3.20 Hz, 2H, H-5 und H-8) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -4.64 (SiCH₃), -4.03 (SiCH₃), 13.85 (C-4''), 18.37 (SiC(CH₃)₃), 19.35 (C-3''), 25.83 (SiC(CH₃)₃), 33.15 (d, ³J_{CP} = 7.78 Hz, C-2''), 64.02 (d, ²J_{CP} = 1.80 Hz, C-1''), 80.81 (C-2 und C-3), 96.07 (C-4a und C-8a), 124.99 (C-5 und C-8), 125.33 (C-6 und C-7), 126.81 (C-1 und C-4), 127.57 (d, ³J_{CP} = 7.78 Hz, C-3'), 128.75 (d, ⁴J_{CP} = 1.80 Hz, C-4'), 130.98 (d, ²J_{CP} = 11.97 Hz, C-

2'), 143.57 (d, $^1J_{CP} = 35.90$ Hz, C-1'), 239.16 (d, $^2J_{CP} = 23.94$ Hz, Cr(CO)₂P(OBu)Ph₂) ppm.

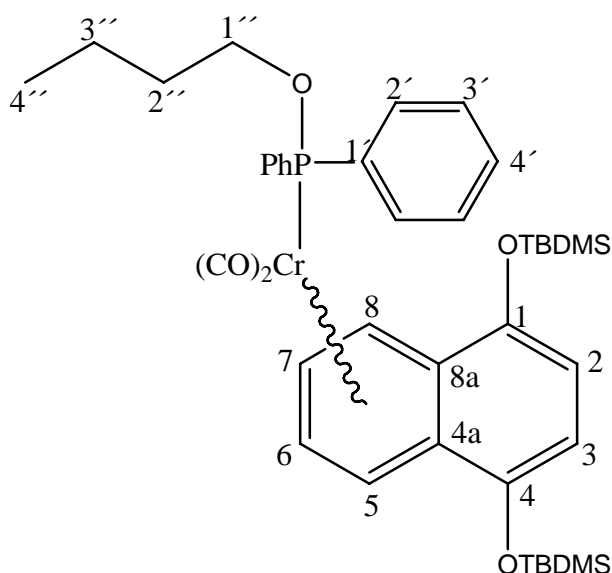
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 199.73$ (Cr(CO)₂P(OBu)Ph₂) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1899 (vs), 1888 (m), 1861 (s), 1852 (sh) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 754 (7) [M⁺], 698 (87) [M⁺-2CO], 641 (4) [M⁺-2CO - C₄H₉], 440 (9) [M⁺-2CO - PPh₂OBu], 388 (100) [M⁺-Cr(CO)₂PPh₂OBu], 331 (44) [M₃₈₈⁺-C₄H₉], 310 (14) [CrPPh₂OBu⁺], 238 (32) [CrPPh₂H⁺], 203 (33) [PPh₂OH₂⁺], 201 (20) [PPh₂O⁺].

HR-MS: berechnet für C₄₀H₅₅CrO₅PSi₂: 754.27308; gefunden 754.2718.

V.5.5.5.2 Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [22a]:



C₄₀H₅₅CrO₅PSi₂

M = 755.00

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C) kann nicht kalibriert werden: $\delta = 0.00$ (s, 6H, SiCH₃), 0.06 (s, 6H, SiCH₃), 0.64 (t, $^3J_{HH} = 7.39$ Hz, 3H, H-4''), 0.82 (s, 18H,

SiC(CH₃)₃, 1.13 (tq, ³J_{HH} = 7.58 Hz, ³J_{HH} = 7.31 Hz, 2H, H-3''), 1.31 (tt, ³J_{HH} = 7.81 Hz, ³J_{HH} = 6.06 Hz, 2H, H-2''), 3.09 (dt, ³J_{HP} = 6.27 Hz, ³J_{HH} = 6.16 Hz, 2H, H-1''), 4.67 (ddd, ³J_{HP} und ⁴J_{HH} = 2.53 Hz, ³J_{HH} = 5.05 Hz, 2H, H-6 und H-7), 5.66 (ddd, ³J_{HP} und ⁴J_{HH} = 2.40 Hz bzw. 2.53 Hz, ³J_{HH} = 5.12 Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.02 (s, 2H, H-2 und H-3), 7.01 und 7.25 (m, 9H bzw. m, 6H Butoxydiphenylphosphan-Ligand) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -4.37 (SiCH₃), -4.31 (SiCH₃), 13.89 (C-4''), 18.39 (SiC(CH₃)₃), 19.42 (C-3''), 25.92 (SiC(CH₃)₃), 33.05 (d, ³J_{CP} = 7.99 Hz, C-2''), 64.07 (C-1''), 83.22 (C-6 und C-7), 89.94 (C-5 und C-8), 99.34 (C-4a und C-8a), 110.50 (C-2 und C-3), 127.56 (d, ³J_{CP} = 8.79 Hz, C-3'), 128.75 (d, ⁴J_{CP} = 1.60 Hz, C-4'), 130.63 (d, ²J_{CP} = 11.98 Hz, C-2'), 142.66 (d, ¹J_{CP} = 36.75 Hz, C-1'), 145.30 (C-1 und C-4), 238.94 (d, ²J_{CP} = 23.57 Hz, Cr(CO)₂P(OBu)Ph₂) ppm.

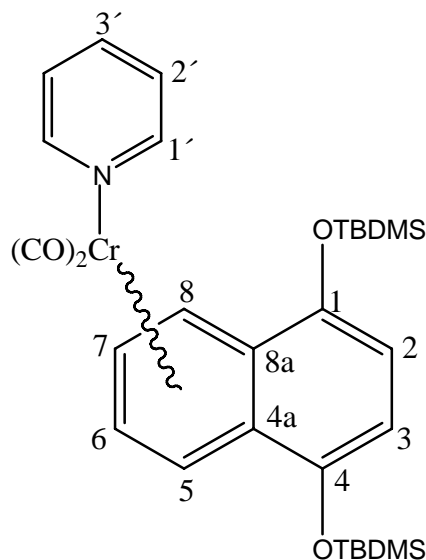
³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 195.02 (Cr(CO)₂P(OBu)Ph₂) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1898 (vs), 1846 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 754 (0.5) [M⁺], 698 (7) [M⁺-2CO], 641 (0.5) [M⁺-2CO - C₄H₉], 388 (100) [M⁺-Cr(CO)₂PPh₂OBu], 331 (48) [M₃₈₈⁺-C₄H₉], 310 (40) [CrPPh₂OBu⁺], 238 (40) [CrPPh₂H⁺], 203 (42) [PPh₂OH₂⁺], 201 (25) [PPh₂O⁺].

HR-MS: berechnet für C₄₀H₅₅CrO₅PSi₂: 754.27308; gefunden 754.2738.

V.5.5.5.3 Dicarboxyl-pyridin-[[η^6 -4a,5,6,7,8,8a]-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [23]:



C₂₉H₄₁CrNO₄Si₂

M = 575.81 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.20 (s, 12H, SiCH₃), 0.96 (s, 18H, SiC(CH₃)₃), 4.86 (s, 2H, H-6 und H-7), 5.35 (s, 2H, H-5 und H-8), 6.30 (s, 2H, H-2 und H-3), 6.70 (s, 2H, H-2'), 7.45 (s, 1H, H-3'), 8.10 (s, 2H, H-1') ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -4.65 (SiCH₃), -4.36 (SiCH₃), 18.15 (SiC(CH₃)₃), 25.72 (SiC(CH₃)₃), 79.84 (C-6 und C-7), 88.21 (C-5 und C-8), 105.89 (C-4a und C-8a), 110.77 (C-2 und C-3), 121.97 (C-2'), 134.49 (C-3'), 144.86 (C-1 und C-4), 154.90 (C-1'), 240.23 (Cr(CO)₂Py) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1898 (vs), 1869 (w), 1844 (s), 1830 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 575 (0.5) [M⁺], 519 (6) [M⁺-2CO], 440 (20) [M⁺-2CO - C₅H₅N], 388 (100) [M⁺-Cr(CO)₂C₅H₅N], 331 (42) [M₃₈₈⁺-C₄H₉], 79 (8) [C₅H₅N⁺].

HR-MS: berechnet für C₂₉H₄₁CrNO₄Si₂: 575.19792; gefunden 575.20664.

V.5.5.6 Butadien-Phosphinit-Komplex [39]

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 360 mg (0.69 mmol)

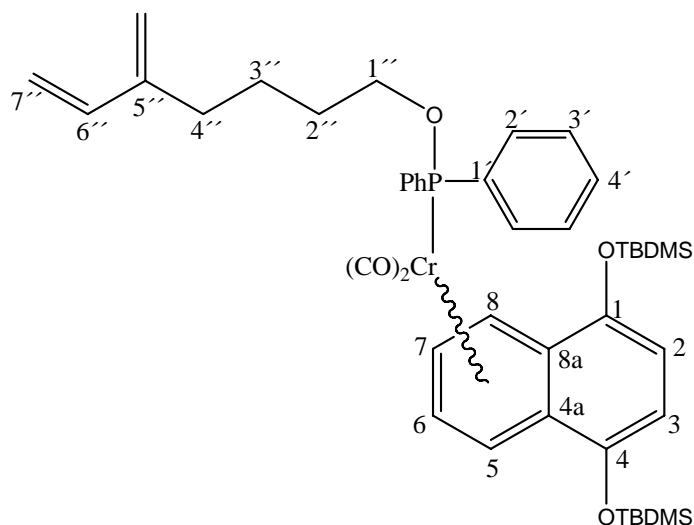
Phosphan [34]: Lösung aus 370 mg [34] (1.2 mmol) in ca. 6 ml CH₂Cl₂

Ausbeute [39]: 74 mg (0.09 mmol, 13%)

Alternativ wurde die folgende Strategie gewählt:

130 mg Tricarbonylchrom-Komplex [8] werden in 60 ml THF gelöst und 2 Stunden bei -30°C mit einer 150 Watt Quecksilberdampfampe belichtet. Es werden ca. 0.1 ml (~ 0.4 mmol) Diphenylphosphan zugegeben. Nach einer halben Stunde hat sich eine rote Lösung gebildet. Jetzt werden ca. 0.5 mmol frisch hergestelltes Lithium-5-Methylenhept-6-en-1-oxid (vgl. Vorschrift V.5.7.1) zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man 15 mg (0.019 mmol, 7.4%) des Komplexes [39] als rotes Öl.

V.5.5.6.1 Dicarbonyl-(5-Methylenhept-6-en-1-oxo-diphenylphosphan)-[(η⁶-4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [39]:



C₄₄H₅₉CrO₅PSi₂

M = 807.08 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) kann nicht kalibriert werden: $\delta = 0.0$ (s, 6H, SiCH_3), 0.06 (s, 6H, SiCH_3), 0.82 (s, 18H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (m, 4H, $\text{H}''\text{-2}$ und $\text{H}''\text{-3}$), 1.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz, $\text{H}''\text{-4}$), 3.06 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{HP}} = 5.95$ Hz, 2H, $\text{H}''\text{-1}$), 4.68 (ddd, $^3J_{\text{HP}}$ und $^4J_{\text{HH}} = 2.55$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.10$ Hz, 2H, H-6 und H-7), 4.72 (m, 1H, Methylen-H), 4.77 (m, 1H, Methylen-H), 4.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.76$ Hz, 1H, $\text{H}''\text{-6}$), 4.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.56$ Hz, 1H, $\text{H}''\text{-7}$), 5.66 (ddd, $^3J_{\text{HP}}$ und $^4J_{\text{HH}} = 2.45$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.00$ Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.03 (s, 2H, H-2 und H-3), 6.13 (dd, d: $^3J_{\text{HH}} = 10.67$ Hz, d: $^2J_{\text{HH}} = 17.84$ Hz, 1H, $\text{H}''\text{-7}$), 7.03 und 7.26 (m, 6H bzw. 4H, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$ Ligand) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = -4.38$ (SiCH_3), -4.31 (SiCH_3), 18.38 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 24.53 ($\text{C}''\text{-3}$), 25.91 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 30.69 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.34$ Hz, $\text{C}''\text{-2}$), 30.99 ($\text{C}''\text{-4}$), 64.11 ($\text{C}''\text{-1}$), 83.26 (C-6 und C-7), 89.86 (C-5 und C-8), 99.79 (C-4a und C-8a), 110.54 (C-2 und C-3), 113.14 (C_{Dien} , CH_2), 115.71 (C_{Dien} , CH_2), 127.48 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.94$ Hz, $\text{C-3}'$), 128.79 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.79$ Hz, $\text{C-4}'$), 130.63 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.92$ Hz, $\text{C-2}'$), 138.90 (C_{Dien} , CH), 142.59 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36.95$ Hz, $\text{C}'\text{-1}$), 145.27 (C-1 und C-4), 146.09 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 238.95 (d, $^2J_{\text{CP}} = 23.25$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 195.21$ $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1901 (vs), 1847 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 806 (1.5) [M^+], 754 (2.5) [$\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_4$], 752 (1.5) [$\text{M}^+\text{-C}_4\text{H}_6$], 698 (1,5) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}$], 641 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_8\text{H}_{13}$], 626 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$], 440 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}, - \text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5$], 388 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5$], 362 (54) [$\text{CrPPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5^+$] 331 (44) [$\text{M}_{388}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{59}\text{CrO}_5\text{PSi}_2$: 806.30438; gefunden 806.30148.

V.5.5.7 Cp-substituierte Phosphinit-Komplexe [38a] und [38b]

Methode B :

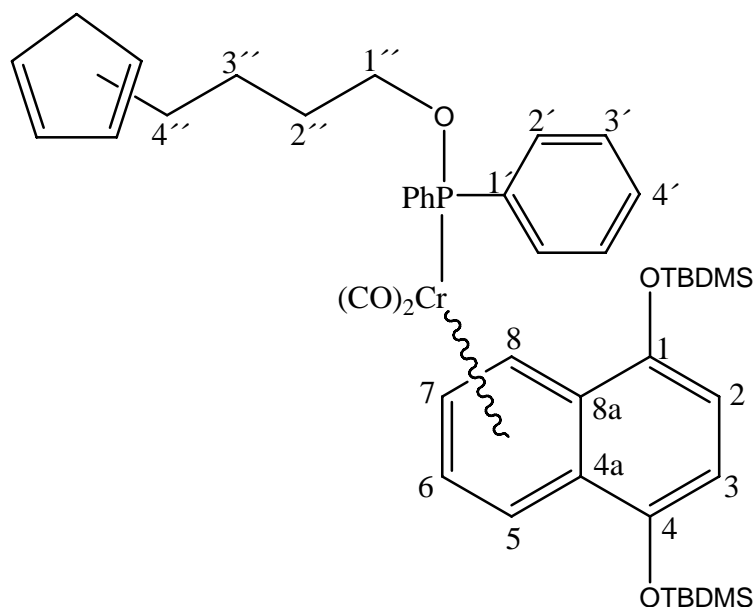
Tricarbonylchrom-Komplex [8]: 450 mg (0.86 mmol)

Phosphan [37]: Lösung in CH₂Cl₂ (1.2 mmol)

Ausbeute [38a]: 156 mg (0.19 mmol, 22%)

Ausbeute [38b]: << 106 mg

V.5.5.7.1 Dicarbonyl-(4-(cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butoxy-diphenylphosphan)-[(η⁶-4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [38a]:



C₄₅H₅₉CrO₅PSi₂

M = 819.09 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.24 (s, 6H, SiCH₃), 0.30 (s, 6H, SiCH₃), 1.07 (s, 18H, SiC(CH₃)₃), 1.60 (m, 4H, H''-2 und H''-3), 2.30 bis 2.38 (m, 2H, H''-4), 2.84 (dd, ³J_{HH} = 1.51 Hz und 2.82 Hz, 0.9H, CH₂Cp), 2.94 (m, 1.1H, CH₂Cp), 3.34 (m, 2H, H''1), 4.91 (ddd, ³J_{HP} und ⁴J_{HH} = 2.54 Hz und 1.32 Hz, ³J_{HH} = 5.08 Hz, 2H,

H-6 und *H*-7), 5.91 (ddd, $^3J_{HP}$ und $^4J_{HH} = 2.44$ Hz, $^3J_{HH} = 4.90$ Hz, 2H, *H*-5 und *H*-8), 5.99 (td, $^3J_{HH} = 3.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.65$ Hz, 0.55H CH-Cp), 6.14 (dt, $^3J_{HH} = 3.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 0.45H CH-Cp), 6.25 (m, 0.5H, CH-Cp), 6.27 (s, 2H, *H*-2 und *H*-3), 6.43 (m, 1.5H CH-Cp), 7.27 und 7.50 (m, 6H bzw. 4H, Cp(CH₂)₄OP(C₆H₅)₂-Ligand) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = -4.36$ (SiCH₃), -4.30 (SiCH₃), 18.39 (SiC(CH₃)₃), 25.92 (SiC(CH₃)₃), 25.37 und 26.34 (C''-3), 29.34, 29.50, 30.22 und 30.36 (C''-2 und C''-4), 41.20 und 43.21 (CH₂-Cp), 64.16 (d, $^3J_{CP} = 1.8$ Hz, C''-1), 83.25 (C-6 und C-7), 89.92 (C-5 und C-8), 99.75 (C-4a und C-8a), 110.52 (C-2 und C-3), 125.96 und 126.42 (CH-Cp), 127.48 (d, $^3J_{CP} = 8.38$ Hz, C-3'), 128.78 (d, $^4J_{CP} = 1.79$ Hz, C-4'), 130.50 (CH-Cp), 130.66 (d, $^2J_{CP} = 11.97$ Hz, C-2'), 132.42, 133.63 und 134.71 (CH-Cp), 142.62 (d, $^1J_{CP} = 36.5$ Hz, C-1'), 145.31 (C-1 und C-4), 146.93 und 149.64 (Cquart-Cp), 238.92 (d, $^2J_{CP} = 23.94$ Hz, Cr(CO)₂PPh₂O(CH₂)₄Cp) ppm.

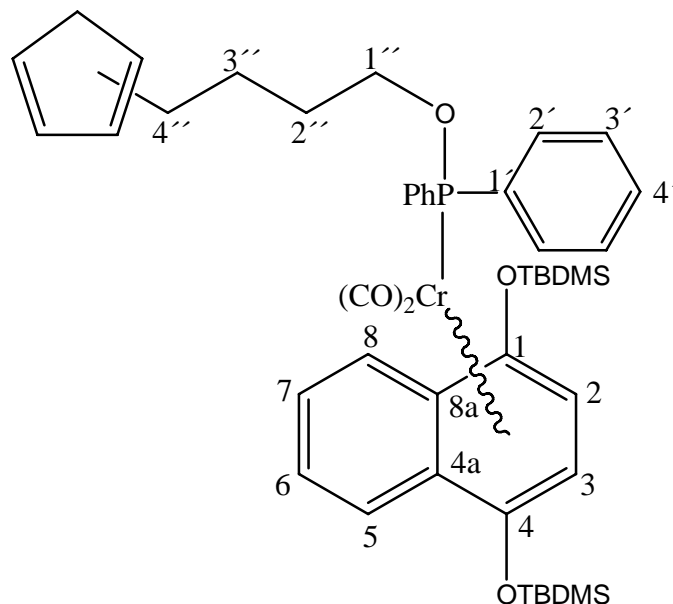
³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 195.30$ Cr(CO)₂PPh₂O(CH₂)₄Cp) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1896 (vs), 1843 (s), 1830 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 818 (3) [M⁺], 762 (0.5) [M⁺-2CO], 641 (1.5) [M⁺-2CO - C₉H₁₃], 626 (2.5) [M⁺-C₉H₁₂O], 440 (2) [M⁺-2CO, - PPh₂O(CH₂)₄Cp], 388 (100) [M⁺-Cr(CO)₂ PPh₂O(CH₂)₄Cp], 372 (43) [M₃₈₈⁺ - CH₃] 331 (48) [M₃₈₈⁺ - C₄H₉].

HR-MS: berechnet für C₄₅H₅₉CrO₅PSi₂: 818.30438; gefunden 818.31268.

V.5.5.7.2 Dicarbonyl-(4-(cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [38b]:



$C_{45}H_{59}CrO_5PSi_2$

M = 819.09 g/mol

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 0.07 (s, 6H, $SiCH_3$), 0.16 (s, 6H, $SiCH_3$), 1.02 (s, 18H, $SiC(CH_3)_3$), 1.56 (m, 4H, H'' -2 und H'' -3), 2.26 bis 2.38 (m, 2H, H'' -4), 2.81 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.53 Hz und 2.90 Hz, 0.7H, CH_2Cp), 2.92 (dd, $^3J_{HH}$ = 1.75 Hz und 3.43 Hz, 1.3H, CH_2Cp), 3.48 (m, 2H, H'' -1), 4.52 (dd, $^3J_{HH}$ und $^3J_{HP}$ = 4.1 Hz, H-2 und H-3), 5.9 (psqui, 1.6 Hz, 0.6H CH-Cp), 6.08 (dt, $^3J_{HH}$ = 3.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.48 Hz, 0.4H CH-Cp), 6.23 (m, 0.5H, CH-Cp), 6.39 (m, 1.5H CH-Cp), 7.21 (dd, $^4J_{HH}$ = 3.20 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.86 Hz, 2H, H-6 und H-7), 7.27 und 7.51 (m, 6H bzw. 4H, Cp(CH_2)₄OP(C_6H_5)₂-Ligand) 7.82 (dd, $^4J_{HH}$ = 3.28 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.79 Hz, 2H, H-5 und H-8), ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = -4.66 ($SiCH_3$), -4.03 ($SiCH_3$), 18.35 ($SiC(CH_3)_3$), 25.80 ($SiC(CH_3)_3$), 25.29 und 25.92 (C'' -3), 29.50, 30.34, 30.65 und 30.71 (C'' -2 und C'' -4), 41.17 und 43.17 (CH_2 -Cp), 63.98 (d, $^3J_{CP}$ = 2.4 Hz, C'' -1), 80.80 (C-2 und C-3), 97.12 (C-4a und C-8a), 124.94 (C-5 und C-8), 125.88 (C-6

und C-7), 125.34 und 126.24 (CH-Cp), 126.78 (C-1 und C-4), 127.59 (d, $^3J_{CP} = 8.63$ Hz, C-3'), 128.77 (C-4'), 130.04 (CH-Cp), 130.96 (d, $^2J_{CP} = 11.52$ Hz, C-2'), 132.4, 133.53 und 134.75 (CH-Cp), 143.49 (d, $^1J_{CP} = 35.9$ Hz, C-1'), 239.20 (d, $^2J_{CP} = 24.95$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}$) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 198.37$ $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}$ ppm.

IR (PE) ν (CO): 1902 (vs), 1889 (sh), 1853 (s), 1836 (w) cm^{-1} .

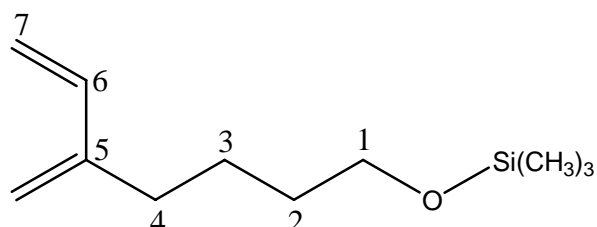
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 818 (4) [M^+], 762 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 641 (4) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_9\text{H}_{13}$], 626 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$], 440 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}$], 388 (73) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cp}$], 372 (100) [$\text{M}_{388}^+ - \text{CH}_3$] 331 (33) [$\text{M}_{388}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{59}\text{CrO}_5\text{PSi}_2$: 818.30438; gefunden 818.3054.

V.5.6 Synthese der Phosphinit-Liganden

V.5.6.1 Vorstufen zum Butadien-Ligand [34]

V.5.6.1.1 (5-Methylenhept-6-enyloxy)trimethylsilan [32]



In einen Rundkolben mit Seithahn und Rückflusskühler werden 1.46 g (60 mmol) Magnesiumspäne mit 1 ml THF und 0.36 g (2 mmol) 1,2-Dibromethan für ca. 10 Minuten erhitzt, und wieder abgekühlt. Es werden 20 ml THF und 140 mg (ca. 1 mmol) Zinkchlorid zugegeben. Nun wird eine Mischung von 3.28 g (37 mmol) Chloropren und 1.46 g (8 mmol) 1,2-Dibromethan in 20 ml THF innerhalb einer Stunde zugetropft, so dass die Temperatur nicht über 40°C ansteigt. Anschließend wird eine Stunde unter Reflux erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung mit einer Spritze von den Magnesiumresten abgetrennt. Die Lösung kann unter Schutzgas-Atmosphäre einige Zeit im Kühlschrank aufbewahrt werden, es bilden sich große farblose Kristalle, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder in Lösung gehen.

7.5 ml (ca. 12.5 mmol bei vollständigem Umsatz) des gelösten Grignard-Reagenzes werden in ein Schlenkrohr vorgelegt, mit 10 ml Diethylether verdünnt und 190 mg (1mmol) Kupferjodid werden zugegeben. 2.1 g (10 mmol) (4-Brombutoxy)trimethylsilan werden bei 0°C zugetropft, dann wird die Kühlung entfernt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Unter Luftzutritt bildet sich in der wässrigen Phase ein blauer Kupfer-Komplex. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mehrmals mit MTBE ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt und an Kieselgel gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

C₁₁H₂₂O_{Si}

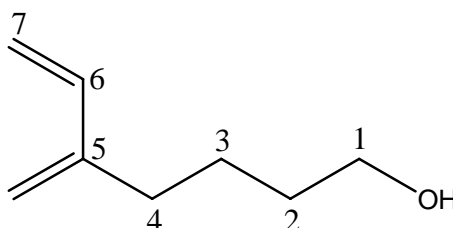
M = 198.38 g/mol

Ausbeute: 1.2 g (6.2 mmol, 62 % bezogen auf das Alkylbromid); **R_f:** 0.48 (PE)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 0.10 (Si(CH₃)₃, 9H), 1.5 bis 1.6 (m, 4H, H-2 und H-3), 2.21 (t, ³J_{HH} = 6.52 Hz, 2H, H-4), 3.60 (t, ³J_{HH} = 6.14 Hz, 2H, H-1), 4.97 (m, 1H, Methylen-H), 5.00 (m, 1H, Methylen-H), 5.03 (d, ³J_{HH} = 10.77 Hz, 1H, H-6), 5.22 (d, ²J_{HH} = 17.65 Hz, 1H, H-7), 6.36 (dd, ³J_{HH} = 10.8 Hz, ²J_{HH} = 17.66 Hz, 1H, H-7) ppm.

¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -0.50 (Si(CH₃)₃), 24.36 (C-3), 31.07 (C-2), 32.57 (C-4), 62.46 (C-1), 113.05 (C_{Dien}, CH₂), 115.58 (C_{Dien}, CH₂), 138.94 (C_{Dien}, CH), 146.28 (C_{quartär}) ppm.

V.5.6.1.2 5-Methylenhept-6-en-1-ol [33]



1.22 g (6.2 mmol) des geschützten Alkohols [32] werden zusammen mit ca. 20 mmol eines Desilyierungsmittels¹⁵⁶ in 50 ml TBME aufgenommen und für eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend werden 50 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird zweimal mit TBME extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

C₈H₁₄O

M = 126.20 g/mol

Ausbeute: 390 mg (3.1 mmol, 50 %); **R_f:** 0.36 (PE/TBME = 3:2)

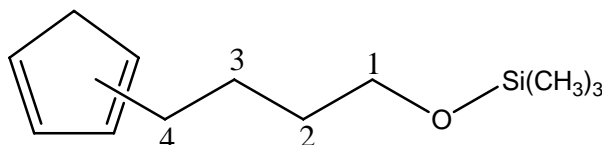
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.55 (m, 4H, H-2 und H-3), 1.85 (OH), 2.22 (t, ³J_{HH} = 6.61 Hz, 2H, H-4), 3.63 (t, ³J_{HH} = 6.36 Hz, 2H, H-1), 4.98 (m, 1H, Methylen-H), 5.00 (m, 1H, Methylen-H), 5.04 (d, ³J_{HH} = 10.83 Hz, 1H, H-6), 5.21

(d, $^2J_{\text{HH}} = 17.12$ Hz, 1H, H-7), 6.35 (dd, d: $^3J_{\text{HH}} = 10.83$ Hz, d: $^2J_{\text{HH}} = 17.12$ Hz, 1H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 24.18$ (C-3), 30.99 (C-2), 32.52 (C-4), 62.65 (C-1), 113.11 (C_{Dien} , CH_2), 115.67 (C_{Dien} , CH_2), 138.82 (C_{Dien} , CH), 146.01 ($\text{C}_{\text{quartär}}$) ppm.

V.5.6.2 Vorstufen zum Cp-Liganden [37]

V.5.6.2.1 (4-(Cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butoxy)trimethylsilan [35]



6.7 ml einer 2M Lösung von Cyclopentadienylnatrium in THF werden mit 40 ml THF verdünnt. 3 g (4-Brombutoxy)trimethylsilan (13.3 mmol) werden langsam hinzugegossen und das Gemisch wird für 20 Stunden bei RT gerührt. Das Gemisch wird mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird eingeeengt und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält ein blassgelbes flüssiges Produkt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OSi}$

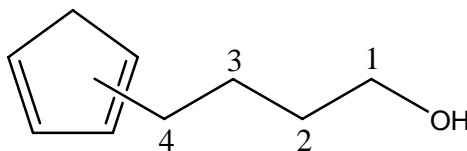
$M = 210.39$ g/mol

Ausbeute: 2.25 g (10.7 mmol, 85%) **R_F-Wert:** 0,75 (PE/TBME = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.11$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 9H), 1.57 (m, 4H, H-2 und H-3), 2.38 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.64$ Hz, ca. 1.15H, H-4), 2.42 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, ca. 0.85H, H-4), 2.88 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.45$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, ca. 0.85H, $\text{CH}_2\text{-Cp}$), 2.95 (ddd, $^4J_{\text{HH}} = 1.57$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, ca. 1.15H, $\text{CH}_2\text{-Cp}$), 3.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, H-1), 6.01 (m, ca. 0.6H, CH-Cp), 6.15

(m, ca. 0.4H, CH-Cp), 6.25 (m, ca. 0.4H, CH-Cp), 6.40 bis 6.46 ((m, ca. 1.5H, CH-Cp) ppm.

V.5.6.3 4-(Cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butanol [36]



1.05 g (5 mmol) des silylgeschützten Produktes [35] werden in ca. 15 ml TBME aufgenommen und mit 6 ml 1M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF versetzt. Nach einer Stunde wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, eingengt und an Kieselgel gereinigt.

C₉H₁₄O

M = 138.21 g/mol

Ausbeute: 620 mg (4.49 mmol, 89%) **R_f-Wert:** 0,8 (TBME)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.60 (m, 4H, H-2 und H-3), 2.44 (m, 2H, H-4), 2.88 (dd, ⁴J_{HH} = 1.42 Hz, ³J_{HH} = 2.74 Hz, ca. 1.1H, CH₂-Cp), 2.96 (ddd, ⁴J_{HH} = 1.46 Hz, ³J_{HH} = 2.8 Hz, ³J_{HH} = 2.8 Hz, ca. 0.9H, CH₂-Cp), 3.21 (s, 1H, OH), 3.66 (t, ³J_{HH} = 6.23 Hz, 2H, H-1), 6.01 (m, ca. 0.45H, CH-Cp), 6.16 (m, ca. 0.5H, CH-Cp), 6.25 (m, ca. 0.5H, CH-Cp), 6.40 bis 6.46 ((m, ca. 1.5H, CH-Cp) ppm.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 24.94 und 25.72 (C-3), 29.52, 30.41, 32.47 und 32.53 (C-2 und C-4), 41.22 und 43.18 (CH₂-Cp), 60.81 und 60.85 (C-1), 126.04, 126.46, 130.53, 132.39, 133.76 und 134.60 (CH-Cp), 146.85 und 149.55 (C_{quat}-CP) ppm.

V.5.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphinite

Methode C

In THF (5 ml pro 10 mmol) werden äquimolare Mengen des Alkohols und der Base Pyridin aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Eine gleiche Menge Diphenylphosphinchlorid wird zu der Lösung hinzugegeben. Es wird eine Stunde bei 0°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird vom weißen Niederschlag (Pyridiniumchlorid) abdekantiert. Die Lösung wird nicht weiter gereinigt sondern so in die weitere Synthese eingesetzt.

Methode D

In THF (20 ml pro 5 mmol) wird der Alkohol aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Es wird eine äquimolare Menge einer 2.5M Lösung von Butyllithium in Hexan hinzugegeben, die Kühlung wird entfernt und es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird erneut auf 0°C gekühlt und es wird die gleiche Menge Diphenylphosphanchlorid hinzugegeben. Nachdem eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der hellgelbe Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen. Der Rückstand (Lithiumchlorid) wird mittels einer kurzen Fritte mit Celite abgetrennt. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt eine hellgelbe ölige Flüssigkeit.

V.5.7.1 Butoxy-diphenylphosphan

Methode C

1-Butanol:	1.83 mg (20 mmol)
Pyridin:	1.6 ml (20 mmol)
PPh ₂ Cl:	3.6 ml (20 mmol)

Methode D

1-Butanol: 0.46 ml (5 mmol)

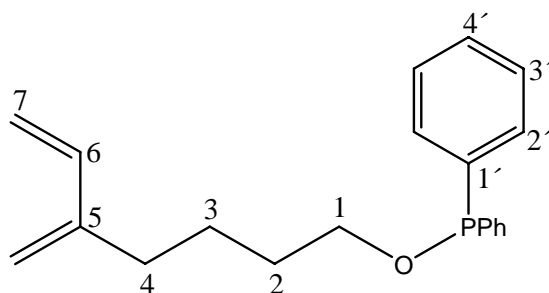
BuLi (2.5M in THF): 2 ml (5 mmol)

PPh₂Cl: 0.9 ml (5 mmol)**C₁₆H₁₉OP** M = 258.30 g/mol

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃, 25°C) kann nicht kalibriert werden $\delta = 0.78$ (t, ³J_{HH} = 7.43 Hz, 3H, H-4); 1.27 (qt, ³J_{HH} = 7.45 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH₂, H-3); 1.54 (tt, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂, H-2), 3.73(dt, ³J_{HP} = 9.02 Hz, ³J_{HH} = 6.64 Hz, 2H, H-1), 7.02-7.73 (m, 10H, Aromat) ppm.

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃, 25°C) $\delta = 13.93$ (C-4), 19.02 (C-3), 33.42 (d, ³J_{CP} = 7.6 Hz, C-2), 69.89 (d, ²J_{CP} = 18.8 Hz, C-1), 128.16 (d, ³J_{CP} = 6.8 Hz, C'-3), 125.05 (C'-4), 130.17 (d, ²J_{CP} = 21.6 Hz, C'-2), 142.23 (d, ¹J_{CP} = 18.0 Hz, C'-1) ppm.

³¹P-NMR: (200 MHz, CDCl₃, 25°C) $\delta = 113.82$ ppm.

V.5.7.2 5-Methylenhept-6-en-1-oxy-diphenylphosphan [34]**Methode B**

Alkohol [33]: 165 mg (1.3 mmol)

BuLi (2.5M in THF): 0,5 ml (1.25 mmol)

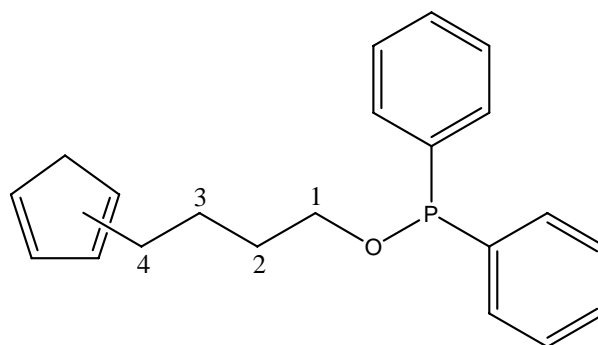
PPh₂Cl: 0.25 ml (1.3 mmol)**C₂₀H₂₃OP** M = 310.37 g/mol**Ausbeute:** 373 mg (1.2 mmol, 92 %)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) kann nicht kalibriert werden: $\delta = 1.46$ (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H-3), 1.61 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2H, H-2), 2.09 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2H, H-4), 3.75 (td, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, 2H, H-1), 4.83 (m, 1H, Methylen-H), 4.87 (m, 1H, Methylen-H), 4.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.14$ Hz, 1H, H-6), 5.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.75$ Hz, 1H, H-7), 6.23 (dd, d: $^3J_{\text{HH}} = 10.86$ Hz, d: $^3J_{\text{HH}} = 17.66$ Hz, 1H, H-7) 7.25 und 7.35 (m, 6H bzw. 4H. $\text{ROP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 24.36$ (C-3), 30.94 (C-4), 32.59 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.75$ Hz, C-2), 69.96 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.07$ Hz, C-1), 113.16 (C_{Dien} , CH_2), 115.72 (C_{Dien} , CH_2), 128.23 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.56$ Hz, C'-3), 129.17 (C'-4), 131.61 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.13$ Hz, C'-2), 138.79 (C_{Dien} , CH), 142.16 (d, $^1J_{\text{CP}} = 17.28$ Hz, C'-1), 146.05 ($\text{C}_{\text{quartär}}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 114.39$ ($\text{ROP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ppm

V.5.7.3 4-(Cyclopenta-1,2/1,3-dienyl)butan1-oxo-diphenylphosphan [37]



Methode B

Alkohol [36]: 620 mg (4.5 mmol)

BuLi (2.5M in THF): 1.8 ml (4.5 mmol)

PPh_2Cl : 0.8 ml (4.5 mmol)

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{OP}$ M = 322.38 g/mol

Ausbeute: (2.92 mmol, 65 %) vgl. III.6.3.1

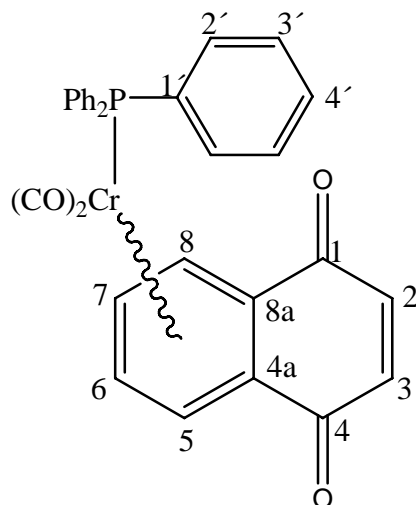
V.5.8 Dicarbonylchrom-Phosphan-komplexierte Chinone

Die Phosphor-substituierten Dicarbonylchrom-Naphthochinon-Komplexe werden aus den thermodynamisch stabileren Koordinationsisomeren durch Entschützen mit TBAF, Hydrolyse und anschließende Oxidation mit Silber(I)oxid analog der Darstellung des entsprechenden Tricarbonylchrom-Naphthochinon-Komplexes hergestellt (vgl. V.5.2.4).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung des jeweiligen silylgeschützten Komplexes gelöst in *tert*-Butylmethylether wird eine 1M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid in THF bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktion wird 30 Minuten gerührt, wobei sich ein rotbraunes Öl an der Kolbenwand abscheidet. Das Lösungsmittel wird vom öligen Rückstand abdekantiert. Das Ammoniumsalz des Komplexes wird mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert und das Produkt zweimal mit TBME extrahiert. Der Lösung des Tricarbonylchrom-Komplexes in TBME aus der Hydrolyse wird unter starkem Rühren Magnesiumsulfat zugegeben. Nach wenigen Minuten wird Silber(I)oxid zugesetzt. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten über dunkelbraun nach tiefblau. Nach 30 Minuten werden die festen Bestandteile der Reaktion durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und an Kieselgel gereinigt. Man erhält die Chinon-Komplexe als tiefblaue Feststoffe.

V.5.8.1 Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) [24]:



$C_{30}H_{21}CrO_4P$

M = 528.46 g/mol

Ansatz: Phosphan-Komplex [18a]: 80 mg (0.11 mmol)
 TBAF 1M in THF: 0.5 ml
 MgSO₄ 650 mg
 Ag₂O 55 mg (0.19 mmol)

Ausbeute: 52 mg (0.1 mmol, 90%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 4.68 (ptd, ⁴J_{HH} und ³J_{HP} = 2.84 Hz, ³J_{HH} = 4.92 Hz, 2H, H-6 und H-7), 6.00 (dd, ³J_{HH} = 4.88 Hz, ⁴J_{HH} = 2.90 Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.72 (s, 2H, H-2 und H-3), 7.29 bis 7.40 (m, 15 H, Triphenylphosphanligand) ppm.

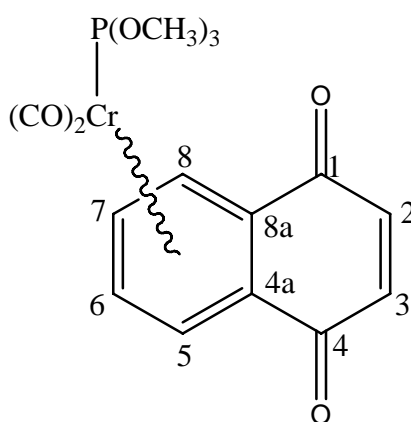
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 86.03 (C-4a und C-8a), 89.52 (C-5 und C-8), 94.07 (C-6 und C-7), 128.84 (d, ³J_{CP} = 9.12 Hz, C-3'), 129.98 (d, ⁴J_{CP} = 1.44 Hz, C-4'), 133.32 (d, ²J_{CP} = 10.56 Hz, C-2'), 136.87 (d, ¹J_{CP} = 37.91 Hz, C-1') 138.35 (C-2 und C-3), 186.78, (C-1- und C-4, C=O), 238.35 (d, ²J_{CP} = 22.07 Hz, Cr(CO)₂PPh₃) ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 76.76 (Cr(CO)₂PPh₃) ppm.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 1932 (vs), 1882 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 528 (0.1) [M⁺], 472 (0.7) [M⁺-2CO], 342 (0.3) [(CO)CrPPh₃⁺], 314 (3.5) [CrPPh₃⁺], 262 (100) [PPh₃⁺], 183 (25) [PPh₂⁺].

V.5.8.2 Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) [25]:



C₁₅H₁₅CrO₇P

M = 390.25 g/mol

Ansatz: Phosphan-Komplex [19a]: 104 mg (0.17 mmol)
 TBAF 1M in THF: 0.7 ml
 MgSO₄: 0.8 g
 Ag₂O: 140 mg (0.35 mmol)

Ausbeute: 56 mg (0.14 mmol, 86%); $R_f = 0.08$ (CH₂Cl₂)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 3.51$ (d, ³J_{HP} = 11.36 Hz, 9H, P(OCH₃)₃), 5.45 (ddd, ³J_{HH} und ³J_{HP} = 4.42 Hz bzw. 4.80 Hz, ⁴J_{HH} = 2.78 Hz, 2H, H-6 und H-7), 5.98 (ddd, ³J_{HH} = 4.93 Hz, ⁴J_{HH} und ³J_{HP} = 2.21 bzw. 2.71 Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.77 (s, 2H, H-2 und H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 51.57$ (d, ²J_{CP} = 3.99 Hz, P(OCH₃)₃), 88.19 (C-5 und C-8), 88.66 (d, ³J_{CP} = 0.80 Hz, C-4a und C-8a), 90.68 (d, ³J_{CP} = 0.80 Hz,

C-6 und C-7), 138.58 (C-2 und C-3), 186.04, (C-1- und C-4, C=O), 235.77 (d, $^2J_{CP}$ = 33.15 Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

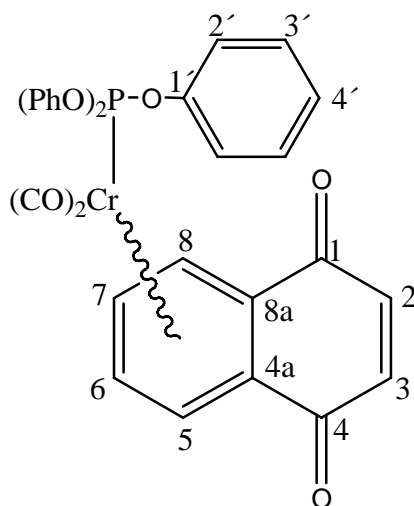
^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 209.38 ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1943 (s), 1916 (w) 1901 (vs) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 390 (13) [M^+], 334 (30) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 210 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{P}(\text{OCH}_3)_3$], 176 (39) [$\text{CrP}(\text{OCH}_3)_3^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{CrO}_7\text{P}$: 389.99605; gefunden 389.9962.

V.5.8.3 Dicarbonyl-triphenylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) [26]:



$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{CrO}_7\text{P}$

$M = 576.45 \text{ g/mol}$

Ansatz: Phosphan-Komplex **[20a]**: 170 mg (0.21 mmol)
 TBAF 1M in THF: 0.7 ml
 MgSO_4 ca. 1 g
 Ag_2O 73 mg (0.32 mmol)

Ausbeute: 76 mg (0.13 mmol, 62%); $R_f = 0.24$ (CH_2Cl_2)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C) kann nicht kalibriert werden: $\delta = 4.73$ (ptd, $^3J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{HP}} = 4.95$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.75$ Hz, 2H, *H*-6 und *H*-7), 5.37 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.86$ Hz, $^4J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{HP}} = 2.84$ Hz und 1.71 Hz, 2H, *H*-5 und *H*-8), 6.61 (s, 2H, *H*-2 und *H*-3), 7.10 bis 7.15 (m, 9H, Triphenylphosphit-Ligand), 7.26 bis 7.31 (m, 6H, Triphenylphosphit-Ligand) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 88.31$ (*C*-5 und *C*-8), 88.83 (*C*-4a und *C*-8a), 90.20 (*C*-6 und *C*-7), 121.28 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.39$ Hz, *C*-2'), 125.00 (d, $^5J_{\text{CP}} = 0.80$ Hz, *C*-4'), 129.79 (*C*-3'), 138.38 (*C*-2 und *C*-3), 151.35 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.59$ Hz, *C*-1'), 185.69 (*C*-1- und *C*-4, $\text{C}=\text{O}$), 234.11 (d, $^2J_{\text{CP}} = 33.15$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$) ppm.

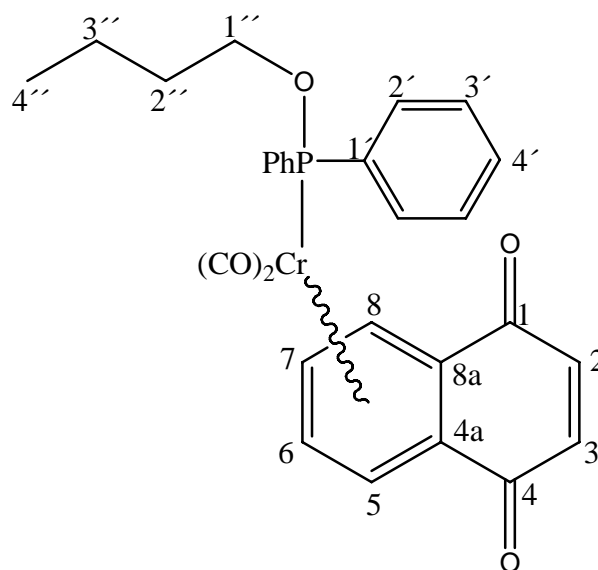
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 200.28$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{OPh})_3$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1957 (s), 1915 (vs), 1898 (sh) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 576 (0.3) [M^+], 520 (0.4) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 362 (6) [$\text{CrP}(\text{OPh})_3^+$], 310 (36) [$\text{P}(\text{OPh})_3^+$], 217 (100) [$\text{P}(\text{OPh})_2^+$].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{CrO}_7\text{P}$: 576.043; gefunden 576.042.

V.5.8.4 Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon]-chrom(0) [27]:



$C_{28}H_{25}CrO_5P$

M = 524.46 g/mol

Ansatz: Phosphan-Komplex [22a] 160 mg (0.21 mmol)
 TBAF 1M in THF: 0.5 ml
 MgSO₄ 2 g
 Ag₂O 150 mg (0.375 mmol)

Ausbeute: 109 mg (0.2 mmol, 94%); $R_f = 0.1$ (CH₂Cl₂), $R_f = 0.67$ (PE/TBME = 1:3)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 0.85$ (t, $^3J_{HH} = 7.35$ Hz, 3H, *H*-4''), 1.35 (qt, $^3J_{HH} = 7.54$ Hz, $^3J_{HH} = 7.44$, 2 H, *H*-3''), 1.54 (tt, $^3J_{HH} = 7.97$ Hz, $^3J_{HH} = 5.93$ Hz, 2H, *H*-2''), 3.41 (psq, $^3J_{HP}$ und $^3J_{HH} = 6.15$ Hz, 2H, *H*-1''), 4.91 (td, $^3J_{HH} = 4.80$ Hz, $^4J_{HH} = 2.82$ Hz, 2H, *H*-6 und *H*-7), 5.85 (ddd, $^3J_{HH} = 4.95$ Hz, $^4J_{HH} = 2.78$ Hz, $^3J_{HP} = 1.37$ Hz, 2H, *H*-5 und *H*-8), 6.72 (s, 2H, *H*-2 und *H*-3), 7.38 bis 7.50 (m, 10 H, Butoxy-diphenylphosphan-Ligand) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 13.65$ (C-4''), 19.06 (C-3''), 32.64 (d, $^3J_{CP} = 7.78$ Hz, C-2''), 65.59 (d, $^2J_{CP} = 5.39$ Hz, C-1''), 87.50 (C-4a und C-8a), 88.84 (C-5 und C-8), 93.07 (C-6 und C-7), 128.29 (d, $^3J_{CP} = 9.57$ Hz, C-3'), 130.42 (d, $^4J_{CP} =$

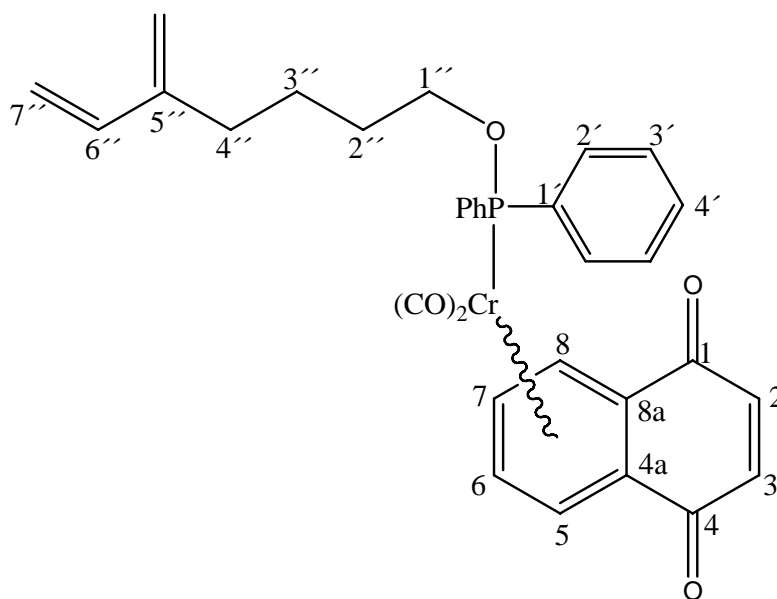
2.39 Hz, C-4'), 130.66 (d, $^2J_{CP} = 11.97$ Hz, C-2'), 138.35 (C-2 und C-3), 139.56 (d, $^1J_{CP} = 38.30$ Hz, C-1'), 186.22, (C-1- und C-4, C=O), 237.04 (d, $^2J_{CP} = 22.07$ Hz, Cr(CO)₂P(OBu)Ph₂) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 188.35$ (Cr(CO)₂P(OBu)Ph₂) ppm.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 1938 (vs), 1894 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 524 (0.5) [M⁺], 468 (2) [M⁺-2CO], 238 (11) [CrPPh₂H⁺], 310 (7) [CrPPh₂OBu⁺], 203 (100) [PPh₂OH₂⁺], 201 (43) [PPh₂O⁺].

V.5.8.5 Dicarbonyl-(5-Methylenehept-6-en-1-oxy-diphenylphosphan)-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-naphthochinon-chrom(0) [40]:



C₃₂H₂₉CrO₅P

M = 576.54 g/mol

Ansatz: Phosphan-Komplex [39]: 71 mg (0.088 mmol)
 TBAF 1M in THF: 0.5 ml
 MgSO₄: 1 g
 Ag₂O: 50 mg (0.375 mmol)

Ausbeute: 38 mg (0.066 mmol, 75%); R_f = 0.5 (PE/TBME = 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 1.25$ (m, 2H, $\text{H}''\text{-2}$ oder $\text{H}''\text{-3}$), 1.55 (m, 2H, $\text{H}''\text{-2}$ oder $\text{H}''\text{-3}$), 2.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.27$ Hz, $\text{H}''\text{-4}$), 3.41 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{HP}} = 5.80$ Hz, 2H, $\text{H}''\text{1}$), 4.88 (ddd, $^3J_{\text{HP}}$ und $^3J_{\text{HH}} = 4.86$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.78$ Hz, 2H, H-6 und H-7), 4.93 (m, 1H, Methylen-H), 4.99 (m, 1H, Methylen-H), 5.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.76$ Hz, 1H, $\text{H}''\text{-6}$), 5.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, 1H, $\text{H}''\text{-7}$), 5.87 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.81$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.76$ Hz, 2H, H-5 und H-8), 6.34 (dd, d: $^3J_{\text{HH}} = 10.88$ Hz, d: $^2J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, 1H, $\text{H}''\text{-7}$), 6.74 (s, 2H, H-2 und H-3), 7.42 (m, 10H, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Ligand) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 23.98$ (C-3), 30.27 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.68$ Hz, C-2), 30.53 (C-4), 65.46 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.28$ Hz, C-1), 87.03 (C-4a und C-8a), 89.00 (C-5 und C-8), 93.41 (C-6 und C-7), 113.29 (C_{Dien} , CH_2), 116.03 (C_{Dien} , CH_2), 128.37 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.12$ Hz, C-3'), 130.53 (C-4'), 130.26 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.52$ Hz, C-2'), 138.32 (C-2 und C-3), 138.67 (C_{Dien} , CH), 139.15 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.39$ Hz, C'-1), 145.61 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), 186.51 (C-1 und C-4), 236.87 (d, $^2J_{\text{CP}} = 25.91$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5$) ppm.

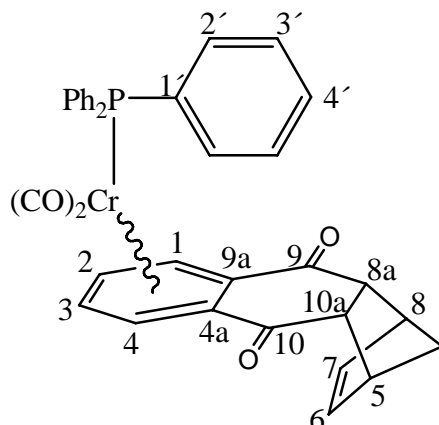
$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 187.15$ $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5$) ppm.

IR (PE) ν (CO): 1936 (vs), 1909 (sh), 1899 (sh), 1894 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 576 (1) [M^+], 508 (1) [$\text{M}^+\text{-C}_5\text{H}_8$], 480 (12) [$\text{M}_{508}^+\text{-CO}$], 452 (65) [$\text{M}_{508}^+\text{-2CO}$], 362 (16) [$\text{CrPPh}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}_4\text{H}_5^+$], 310 (20) [$\text{PPh}_2\text{OC}_4\text{H}_9\text{C}_4\text{H}_5^+$], 201 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}^+$], 108 (8) [$\text{C}_8\text{H}_{12}^+$], 77 (30) [C_6H_5^+], 52 (18) [Cr^+].

V.5.9 [4+2]-Cycloadditionen der Phosphan-substituierten Chinon-Komplexe

V.5.9.1 Dicarbonyl-triphenylphosphan-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [28]:



73 mg (0.14 mmol) des Chinonkomplexes [24] werden in ca 2 ml Benzol gelöst und mit 1 ml Cyclopentadien versetzt. Nachdem die Lösung 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, hat sich die anfänglich blaue Lösung nach rot verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der rotbraune Rückstand an Kieselgel gereinigt. Man erhält das Cycloadditionsprodukt [28] als roten Feststoff.

$C_{35}H_{27}CrO_4P$

$M = 594.56 \text{ g/mol}$

Ausbeute: 69 mg (0.12 mmol, 85%), $R_f = 0.35$ ($CH_2Cl_2/PE = 1:1$)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C): $\delta = 1.46$ (dt, $^2J_{HH} = 8.55 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 1.07 \text{ Hz}$, 1H, Brücken- CH_2), 1.54 (dt, $^2J_{HH} = 8.66 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 1.80 \text{ Hz}$, 1H, Brücken- CH_2), 3.34 (dd, $^3J_{HH} = 2.48 \text{ Hz}$, $^3J_{HH} = 1.35 \text{ Hz}$, 2H, $H-5$ und $H-8$), 3.65 (dt, $^3J_{HH} = 3.75 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.85 \text{ Hz}$, 2H, $H-8a$ und $H-10a$), 4.45 (dd, $^3J_{HH} = 5.20 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 2.78 \text{ Hz}$, 2H, $H-2$ und $H-3$), 5.81 (dd, $^3J_{HH} = 5.17 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 2.81 \text{ Hz}$, 2H, $H-1$ und $H-4$), 6.14 (t, $^3J_{HH} = 1.86 \text{ Hz}$, 2H, $H-6$ und $H-7$), 7.33 bis 7.39 (m, 15 H, Triphenylphosphanligand) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 47.95$ und 48.64 (C-5, C-8, C-8a und C-10a), 48.51 (Brücken- CH_2), 88.06 (C-1 und C-4), 88.75 (C-4a und C-9a), 94.17 (C-2, C-3), 128.32 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.60$ Hz, C-3'), 129.82 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.44$ Hz, C-4'), 132.90 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.56$ Hz, C-2'), 135.73 (C-6 und C-7), 137.05 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37.43$ Hz, C-1'), 197.88 (C-9 und C-10), 235.96 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.60$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$) ppm.

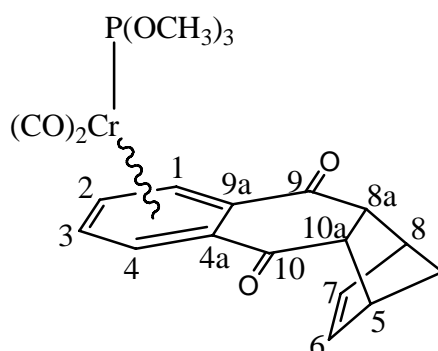
$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 78.47$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$) ppm.

IR (CH_2Cl_2) ν (CO): 1927 (vs), 1876 (s), 1869 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 594 (0,5) [M^+], 538 (2,5) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 528 (0,1) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$], 472 (3,2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_6$], 314 (7) [CrPPh_3^+], 262 (100) [PPh_3^+], 183 (40) [PPh_2^+].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{27}\text{CrO}_4\text{P}$: $594,10521$; gefunden $594,10546$.

V.5.9.2 Dicarbonyl-trimethylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [29]:



In einem Schlenk-Gefäß werden 56 mg ($0,14$ mmol) des Trimethylphosphit-Komplexes [25] in ca 1 ml Cyclopentadien gelöst und für eine Stunde auf 40°C erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die anfänglich blaue Lösung eine rote Farbe angenommen hat. Nach Entfernen des überschüssigen Reagenzes/Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum, wird der Rückstand an Kieselgel gereinigt. Das Produkt [29] wird als roter Feststoff erhalten.

C₂₀H₂₁CrO₇P

M = 456.35 g/mol

Ausbeute: 56 mg (0.12 mmol, 86%), **R_f** = 0.11 (CH₂Cl₂)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.48 (d, ²J_{HH} = 8.70 Hz, 1H, Brücken-CH₂), 1.54 (dt, ²J_{HH} = 8.78 Hz, ³J_{HH} = 1.85 Hz, 1H, Brücken-CH₂), 3.35 (dd, ³J_{HH} = 2.34 Hz, ³J_{HH} = 1.42 Hz, 2H, H-5 und H-8), 3.51 (d, ³J_{HP} = 11.42 Hz, 9H, P(OCH₃)₃), 3.63 (m, 2H, H-8a und H-10a) 5.31 (td, ³J_{HH} = 5.25 Hz, ⁴J_{HH} = 2.73 Hz, 2H, H-2 und H-3), 5.71 (ddd, ³J_{HH} = 5.06 Hz, ⁴J_{HH} = 2.85 Hz, ³J_{HP} = 0.91 Hz, 2H, H-1 und H-4), 6.12 (t, ³J_{HH} = 1.88 Hz, 2H, H-6 und H-7) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 48.16 und 48.80 (C-5, C-8 bzw. C-8a C-10a), 48.56 (Brücken-CH₂), 51.61 (d, ²J_{CP} = 3.84 Hz, P(OCH₃)₃), 85.63 (C-4a und C-9a), 87.00 (C-1 und C-4), 91.08 (C-2, C-3), 135.74 (C-6 und C-7), 197.70 (C-9 und C-10), 233.88 (d, ²J_{CP} = 33.11 Hz, Cr(CO)₂P(OCH₃)₃) ppm.

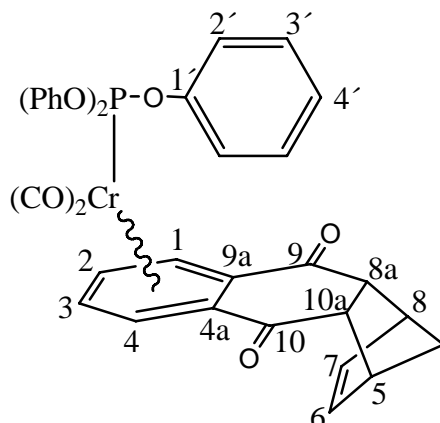
³¹P-NMR (202 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 209.28 (Cr(CO)₂P(OCH₃)₃) ppm.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 1940 (vs), 1892 (vs) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 456 (15) [M⁺], 400 (21) [M⁺-2CO], 390 (4) [M⁺-C₅H₆], 359 (3) [M⁺-C₅H₆-OCH₃], 334 (79) [M⁺-C₅H₆-2CO], 210 (22) [M⁺-2CO-P(OCH₃)₃-C₅H₆], 176 (100) [CrP(OCH₃)₃⁺].

HR-MS: berechnet für C₂₀H₂₁CrO₇P: 456.04300; gefunden 456.04364.

V.5.9.3 Dicarbonyl-triphenylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [30]:



23.3 mg (0,04 mmol) des Triphenylphosphit-Komplexes [26] werden in 1 ml Cyclopentadien gelöst. Nach etwa einer halben Stunde bei Raumtemperatur ist die blaue Färbung des Chinon-Komplexes [26] vollständig verschwunden. Eine Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie bestätigt die vollständige Umwandlung des Edukts in ein rotgefärbtes Produkt. Nach chromatographischer Reinigung erhält man das Cycloadditionsprodukt [30] als roten Feststoff.

C₃₅H₂₇CrO₇P

M = 642.55 g/mol

Ausbeute: 17,7 mg (0.0275 mmol, 68%), **R_f** = 0.45 (CH₂Cl₂/PE = 1:1)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.44 (dt, ²J_{HH} = 8.73 Hz, ³J_{HH} = 1.46 Hz, 1H, Brücken-CH₂), 1.51 (dt, ²J_{HH} = 8.73 Hz, ³J_{HH} = 1.84 Hz, 1H, Brücken-CH₂), 3.31 (dd, ³J_{HH} = 2.45 Hz, ³J_{HH} = 1.51 Hz, 2H, H-5 und H-8), 3.59 (m, 2H, H-8a und H-10a) 4.68 (td, ³J_{HH} = 5.09 Hz, ⁴J_{HH} = 2.83 Hz, 2H, H-2 und H-3), 5.18 (ddd, ³J_{HH} = 5.09 Hz, ⁴J_{HH} = 2.83 Hz, ³J_{HP} = 1.13 Hz, 2H, H-1 und H-4), 6.05 (t, ³J_{HH} = 1.79 Hz, 2H, H-6 und H-7) 7.18 bis 7.22 (m, 9H, Triphenylphosphit-Ligand), 7.33 bis 7.39 (m, 6H, Triphenylphosphit-Ligand) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 48.26 und 48.61 (C-5, C-8, C-8a und C-10a), 48.46 (Brücken-CH₂), 87.18 (C-1 und C-4), 90.40 (C-2, C-3), 92.66 (C-4a und C-9a), 121.35 (d, ³J_{CP} = 4.19 Hz, C-2'), 124.92 (d, ⁵J_{CP} = 1.12 Hz, C-4'),

129.74 (C-3'), 135.82 (C-6 und C-7), 151.47 (d, $^2J_{CP} = 7.78$ Hz, C-1'), 197.31 (C-9 und C-10), 232.86 (d, $^2J_{CP} = 32.91$ Hz, Cr(CO)₂P(OPh)₃) ppm.

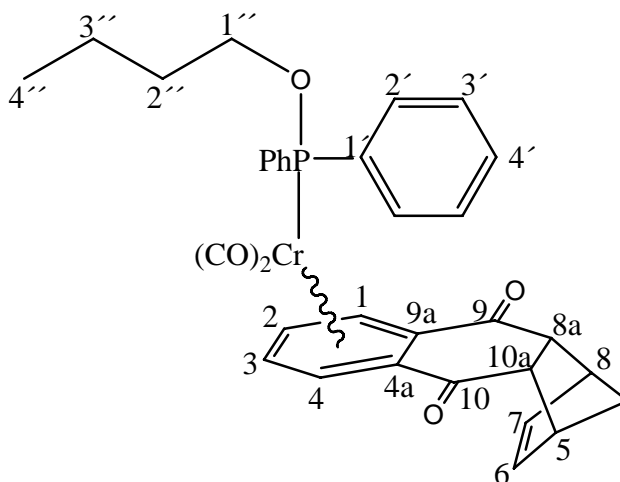
³¹P-NMR (121.5 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 199.97$ (Cr(CO)₂(OPh)₃) ppm.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 1950 (vs), 1903 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 642 (1) [M⁺], 586 (2) [M⁺ - 2CO], 576 (4) [M⁺ - C₅H₆], 520 (7) [M⁺ - 2CO - C₅H₆], 362 (95) [CrP(OPh)₃⁺], 310 (35) [P(OPh)₃⁺], 217 (100) [P(OPh)₂⁺].

HR-MS: berechnet für C₃₅H₂₇CrO₇P: 642.08995; gefunden 642.10545.

V.5.9.4 Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-(η⁶-1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [31]:



109 mg (0,2 mmol) des komplexierten Naphthochinons **[27]** werden in 1 ml Cyclopentadien aufgenommen und für 10 Minuten auf 38°C Ölbadtemperatur erwärmt. Nach dieser Zeit hat ein Farbwechsel von blau nach dunkelrot stattgefunden. Nach Entfernen des überschüssigen Reagenz-/Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der rote Rückstand an Kieselgel gereinigt und man erhält das Produkt **[31]** als dunkelroten Feststoff.

C₃₃H₃₁CrO₅P

M = 590.57 g/mol

Ausbeute: 111.5 mg (0.1888 mmol, 94%), $R_f = 0.56$ (TBME/PE = 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.86$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz, 3H, $H-4''$), 1.36 (qt, $^3J_{\text{HH}} = 7.14$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.84$, 2 H, $H-3''$), 1.47 (dt, $^2J_{\text{HH}} = 8.67$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz, 1H, Brücken- CH_2), 1.51 bis 1.57 (m, 3H, Brücken- CH_2 und $H-2''$), 3.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.44$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.32$ Hz, 2H, $H-5$ und $H-8$), 3.44 (pq $^3J_{\text{HH}}$ und $^3J_{\text{HP}} = 6.09$, 2H, $H-1''$), 3.64 (ptt, $^3J_{\text{HH}}$ und $^4J_{\text{HH}} = 3.74$ Hz und 1.82 Hz, 2H, $H-8a$ und $H-10a$), 4.72 (td, $^3J_{\text{HH}} = 5.27$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.76$ Hz, 2H, $H-2$ und $H-3$), 5.62 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.09$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.83$ Hz, 2H, $H-1$ und $H-4$), 6.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.88$ Hz, 2H, $H-6$ und $H-7$), 7.36 bis 7.52 (m, 10 H, Butoxy-diphenylphosphan-Ligand) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 13.66$ ($C-4''$), 19.11 ($C-3''$), 32.70 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.78$ Hz, $C-2''$), 48.09 und 48.68 ($C-5$, $C-8$, $C-8a$ und $C-10a$), 48.51 (Brücken- CH_2), 65.38 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.79$ Hz, $C-1''$), 87.50 ($C-1$ und $C-4$), 90.34 ($C-4a$ und $C-9a$), 93.44 ($^3J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, $C-2$ und $C-3$), 128.23 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.89$ Hz, $C-3'$), 130.26 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.80$ Hz, $C-4'$), 130.64 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.37$ Hz, $C-2'$), 135.72 ($C-6$ und $C-7$), 140.41 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37.70$ Hz, $C-1'$), 197.57 ($C-9$ und $C-10$), 235.16 (d, $^2J_{\text{CP}} = 25.13$ Hz, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OBu})\text{Ph}_2$) ppm.

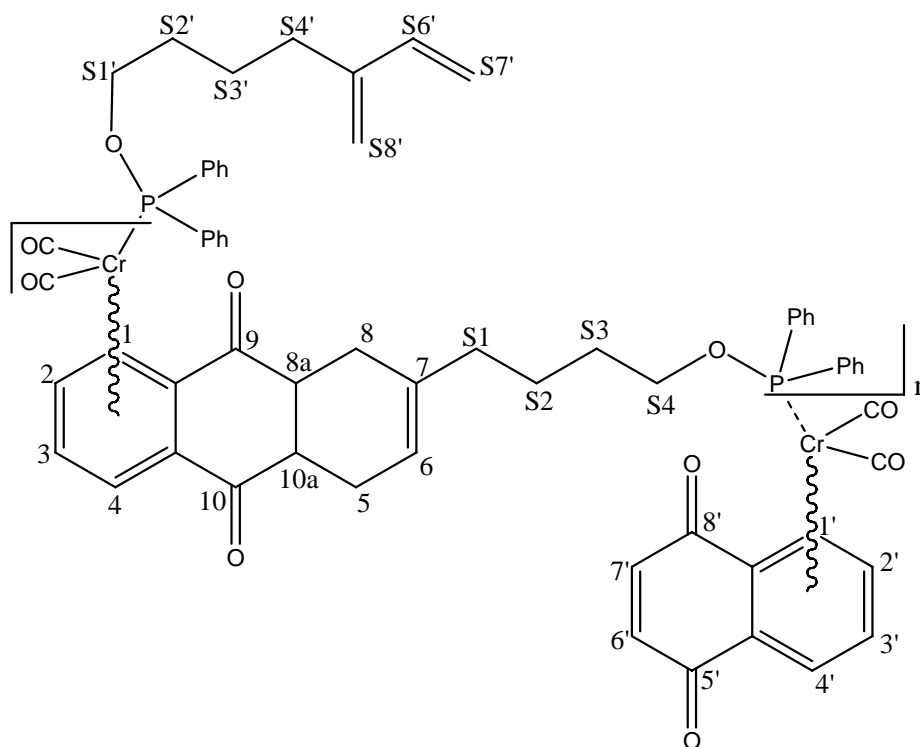
$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 189.37$ ($\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OBu})\text{Ph}_2$) ppm.

IR (CH_2Cl_2) ν (CO): 1930 (vs), 1884 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 590 (4) [M^+], 534 (13) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 524 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$], 468 (17) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_6$], 310 (31) [$\text{CrPPh}_2\text{OBu}^+$], 238 (42) [CrPPh_2H^+], 203 (100) [$\text{PPh}_2\text{OH}_2^+$], 201 (45) [PPh_2O^+].

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{CrO}_5\text{P}$: 590.13142; gefunden 590.13124.

V.5.9.5 Produkt [41]



11 mg (0.019 mmol) des Chinon-Komplexes [40] werden in 50 μ l Benzol gelöst und für 27 Stunden auf 60° C erwärmt. Eine Farbänderung von blau nach rotbraun ist nach der Hälfte der Zeit zu beobachten. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt wird an Kieselgel filtriert. Man erhält das Produkt [41] als ein rotbraunes Öl.

Ausbeute: ca. 7 mg (64 % bezogen auf [40]), $R_f = 0.45$ (TBME/PE = 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): 1.25 (m, H-S2/H-S3 bzw. H-S2'/H-S3'), 1.6 (m, H-S2/H-S3 bzw. H-S2'/H-S3'), 1.9 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 4H, H-S1), 2.05 (m, 2H, H-5 oder H-8), 2.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H-S4'), 2.2 (m, 2H, H-5 oder H-8), 2.51 (m, 2H, H-5 oder H-8), 2.56 (m, 2H, H-5 oder H-8), 3.3 (m, 2H, H-S1'), 3.4 bis 3.45 (m, 6H, H-S4 und H-8a/H-10a), 4.72 (m, 4H, H-2 und H-3), 4.89 (m, 1H, H-2' und H-3'), 4.93 (s, 1H, H-S8'), 4.99 (s, 1H, H-S8'), 5.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 1H, H-S6'), 5.18 (d, $^2J_{\text{HH}} = 17.6$ Hz, 1H, H-S7'), 5.33 (m, 2H, H-6), 5.66 (m, 4H, H-1 und H-4),

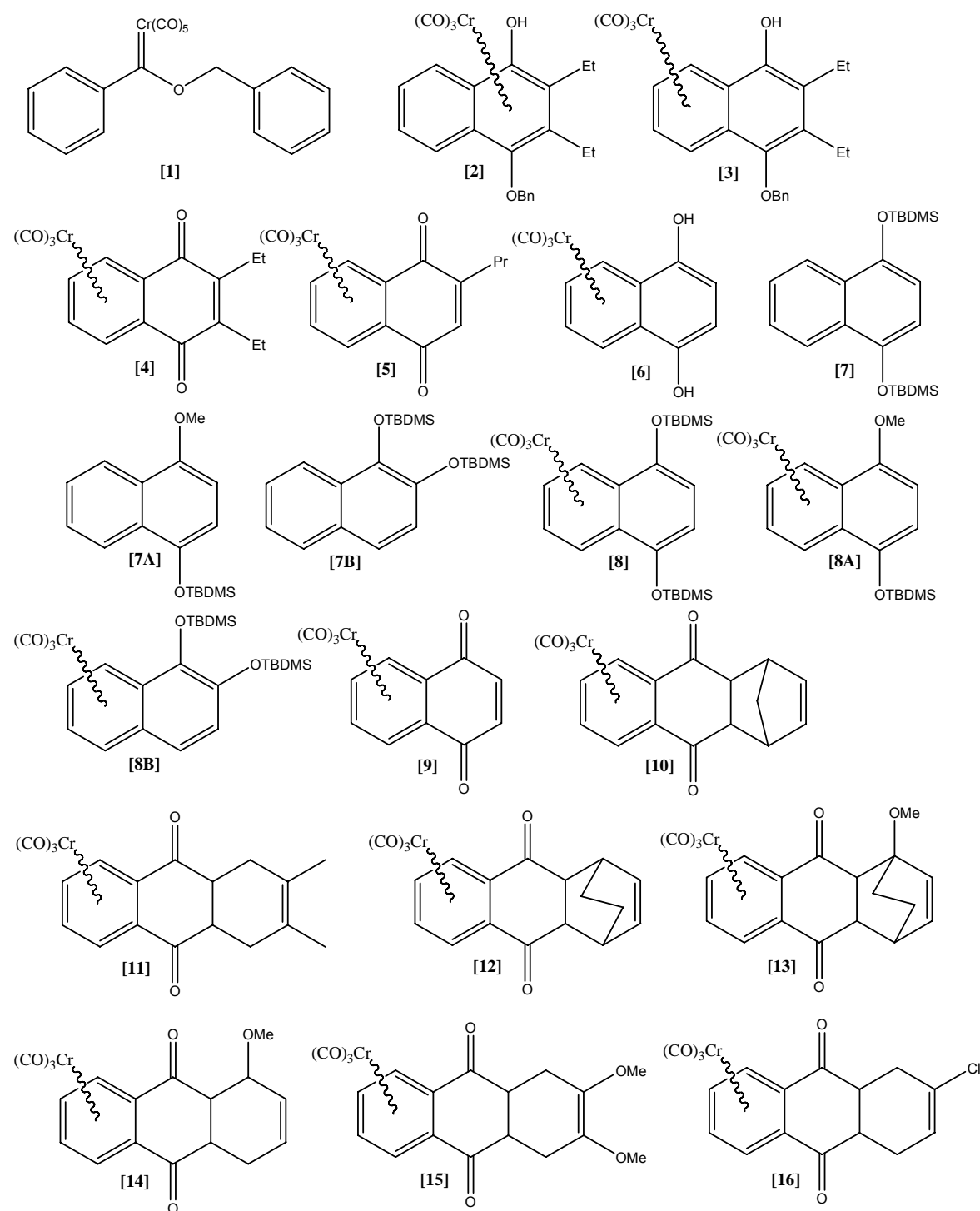
5.86 (m, 1H, H-1' und H-4'), 6.43 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 17.5$ Hz, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, H-S7'),
6.73 (1H, H-6' und H-7'), 7.4 – 7.5 (30 H, PPh₂) ppm.

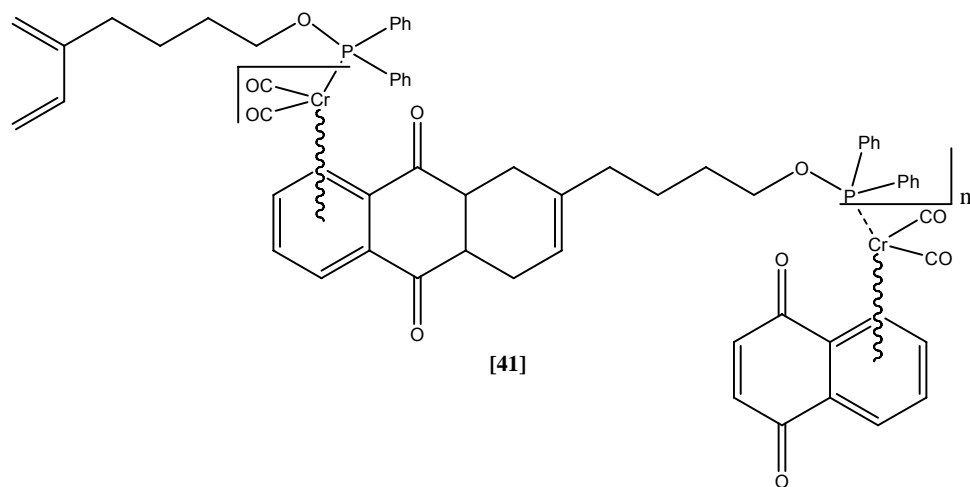
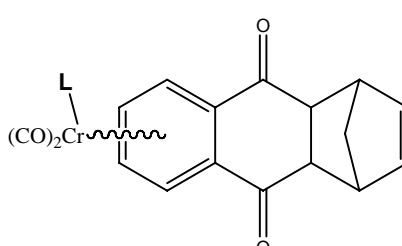
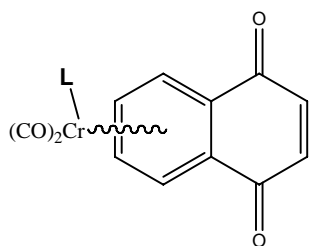
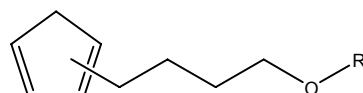
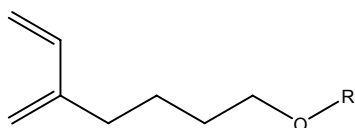
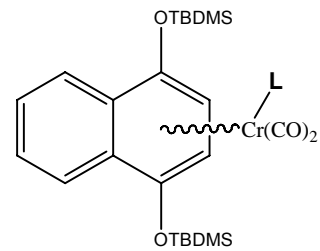
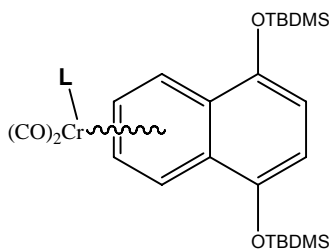
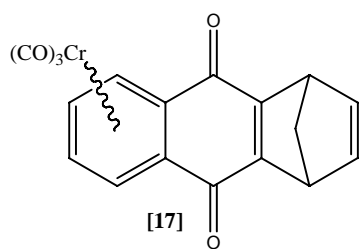
^{31}P -NMR (202 MHz, CDCl₃, 25°C): 187 ppm.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 1928 (s), 1876 (s), 1870 (s) cm⁻¹.

VI Anhang

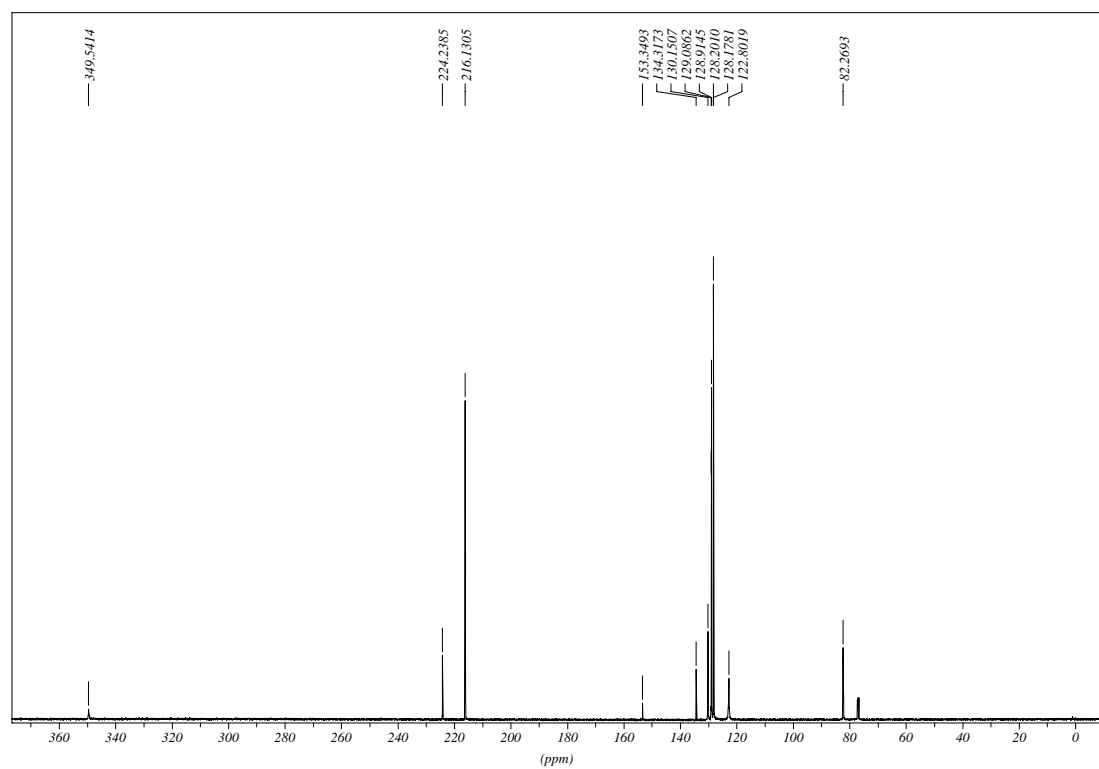
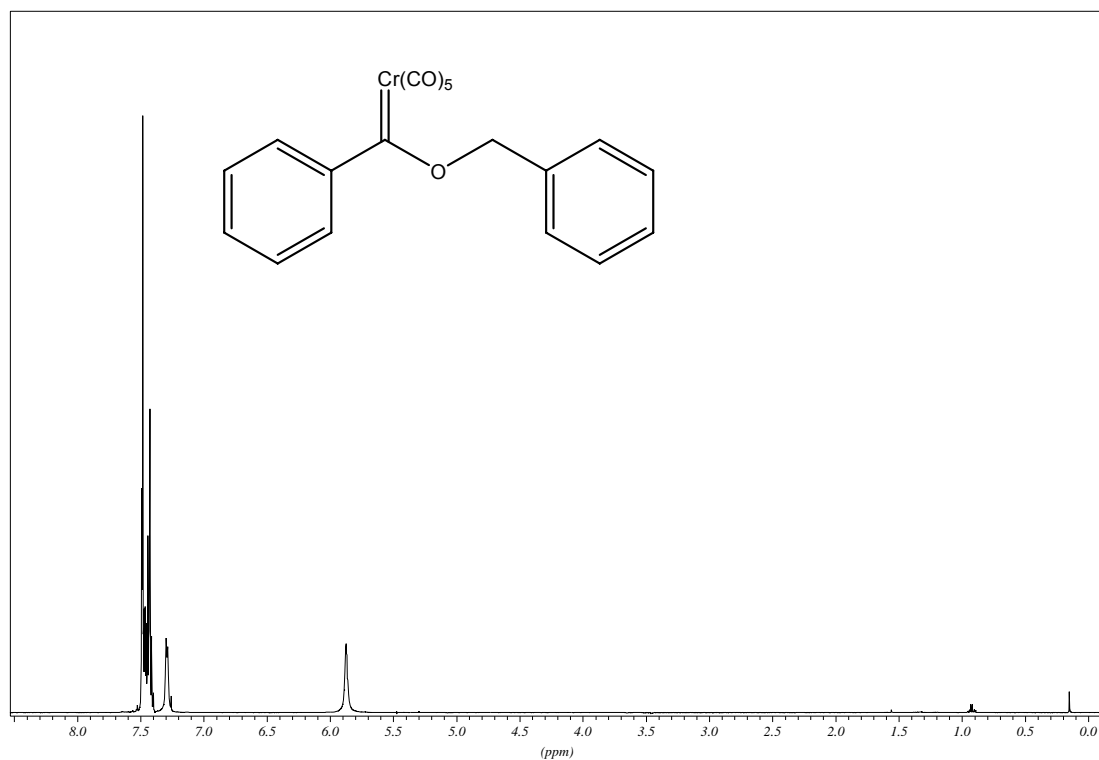
VI.1 Liste der nummerierten Verbindungen

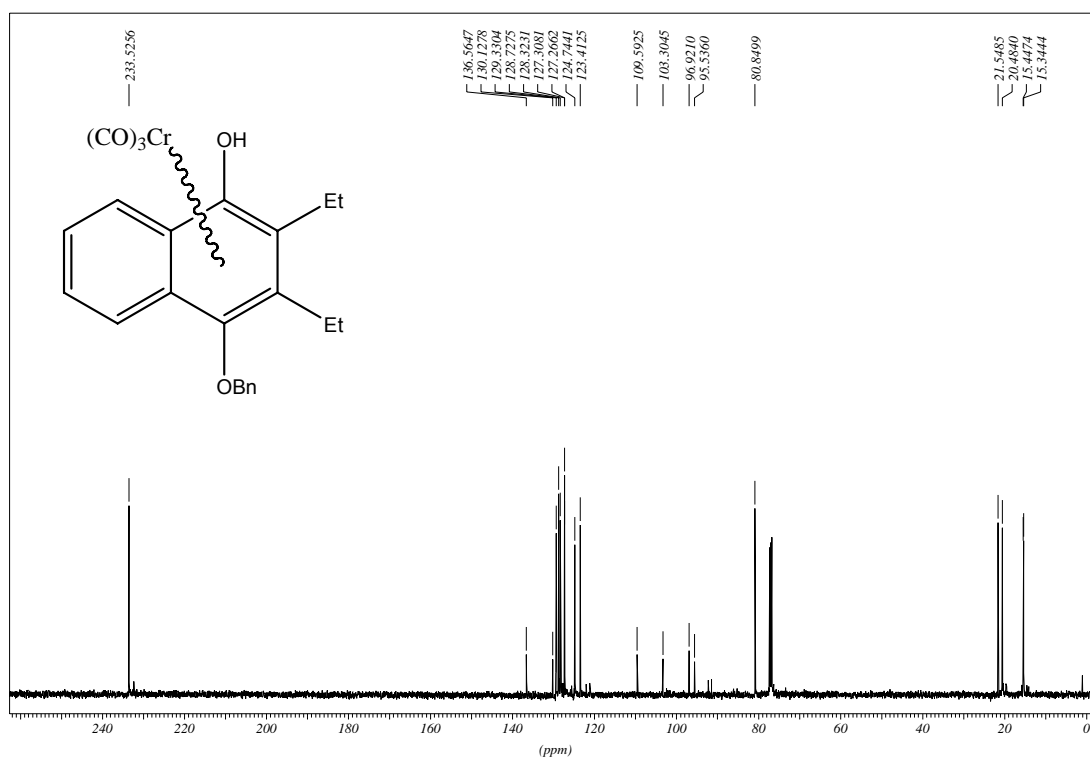
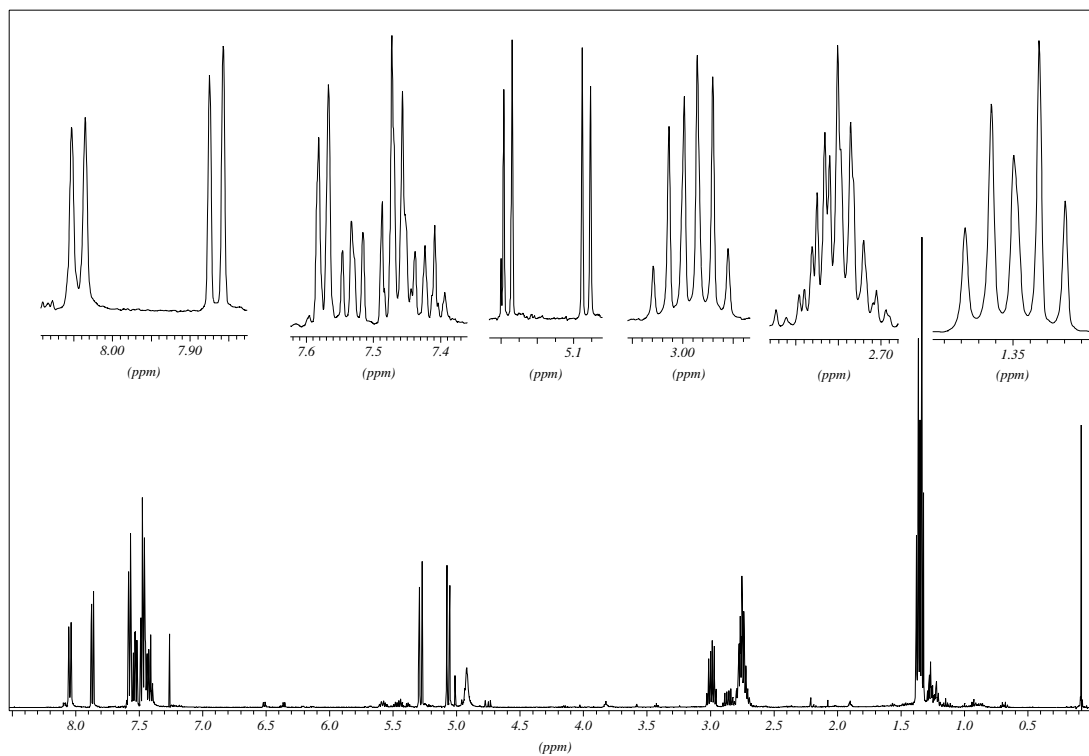


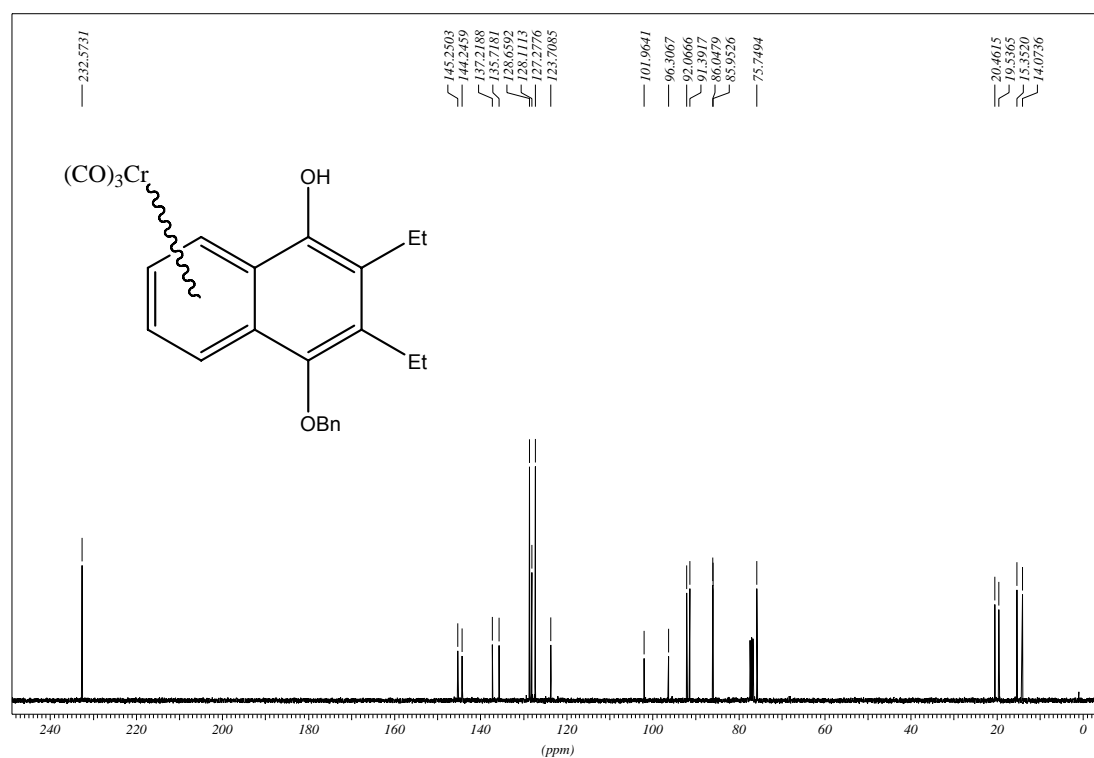
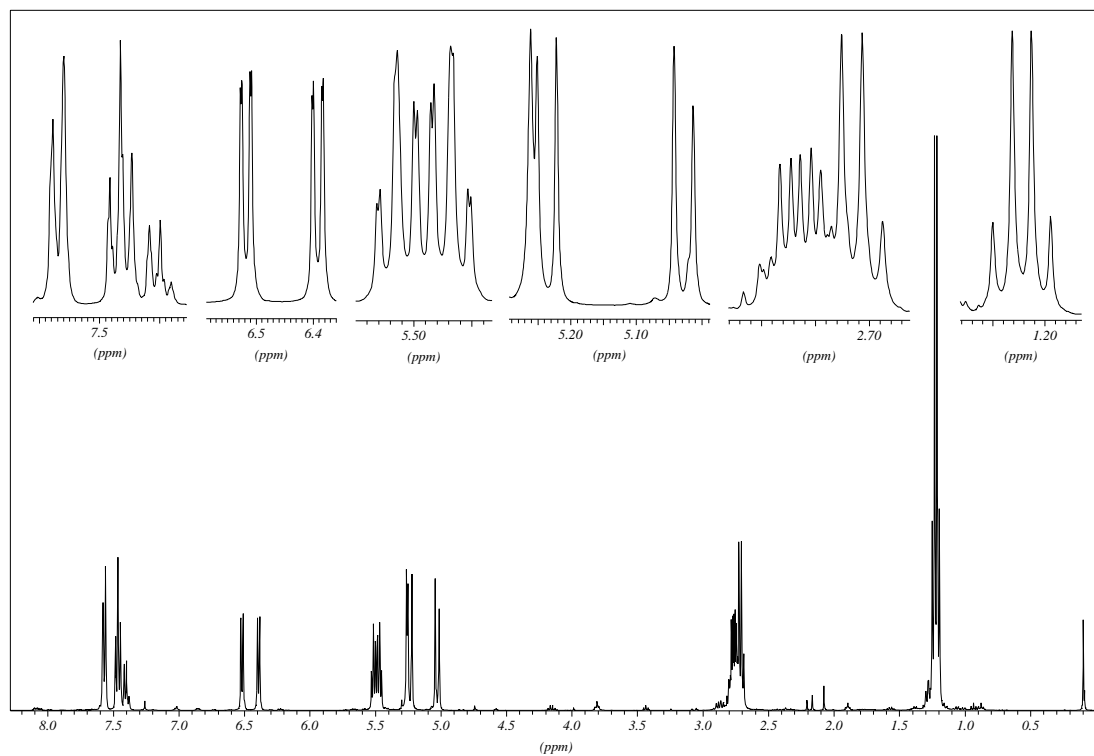


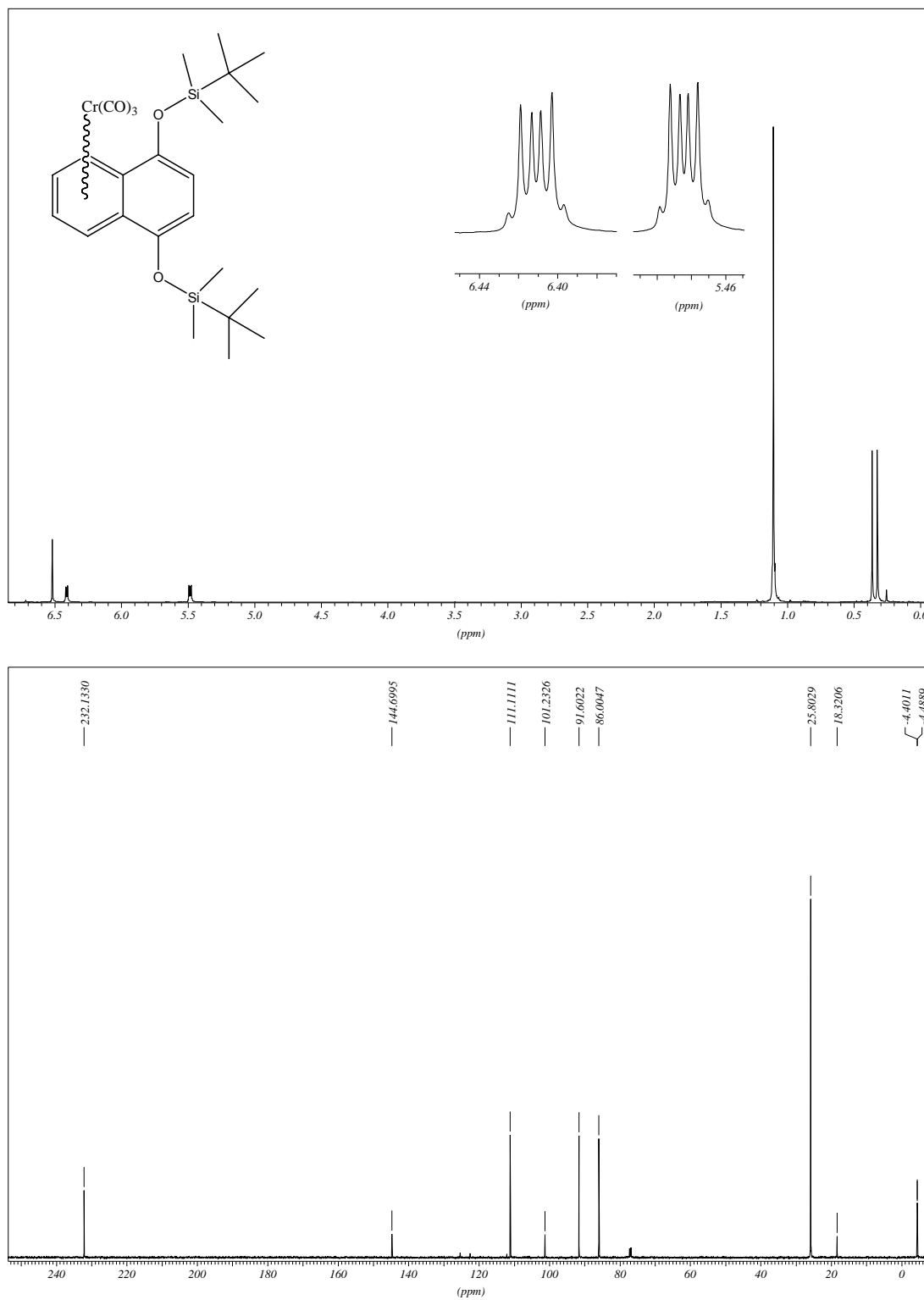
VI.2 Ausgewählte Spektren

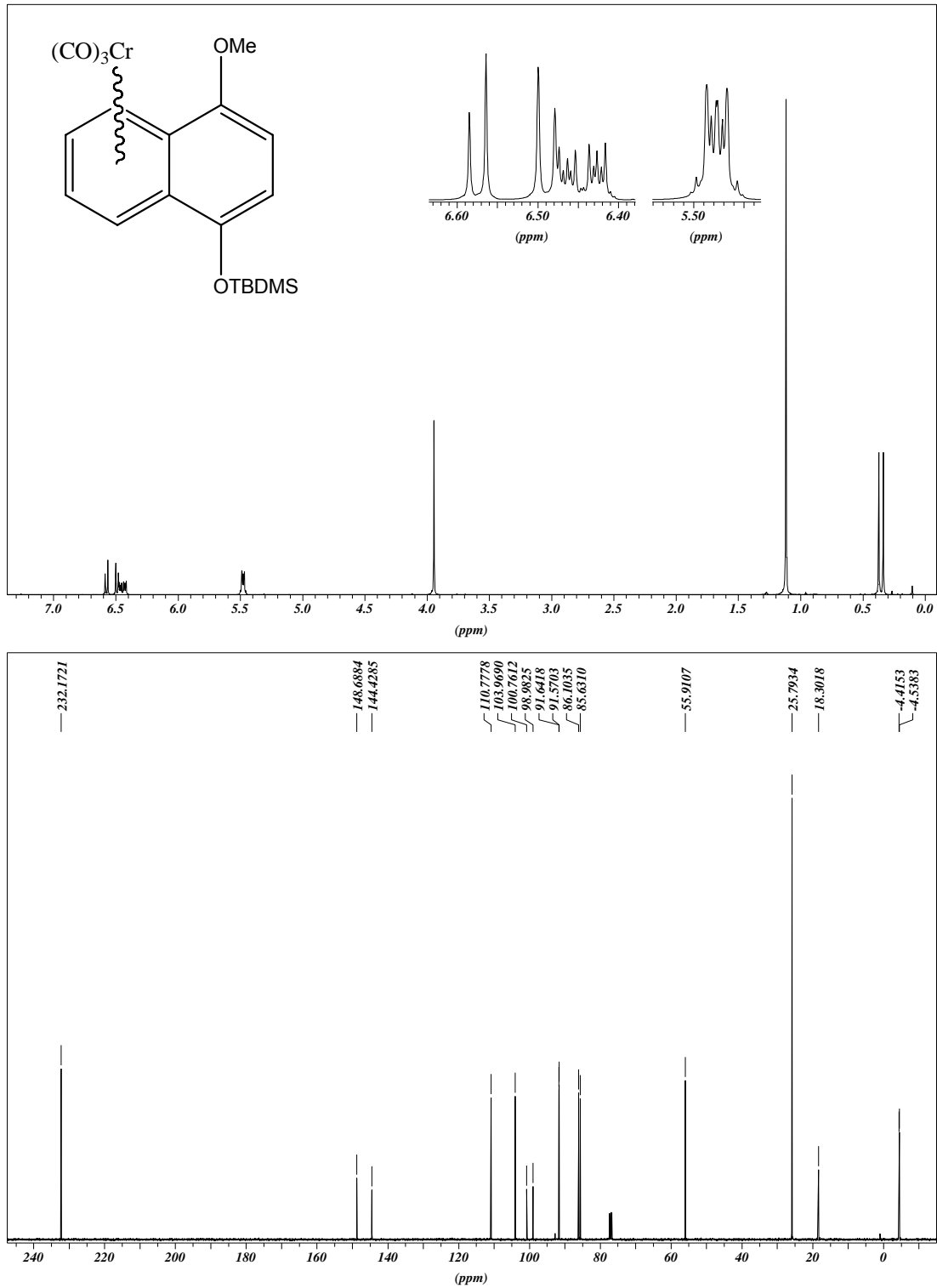
VI.2.1 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [1]:

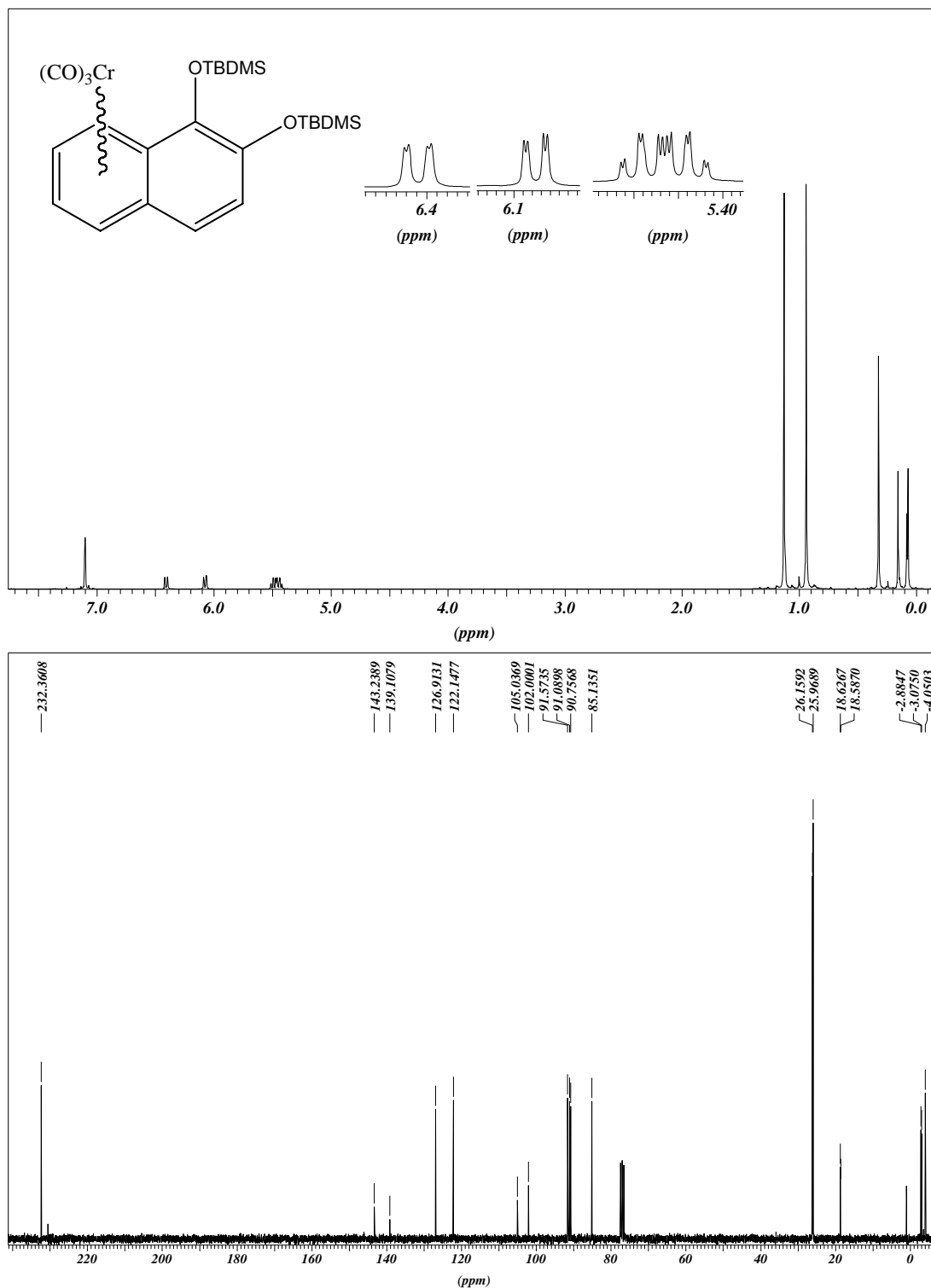


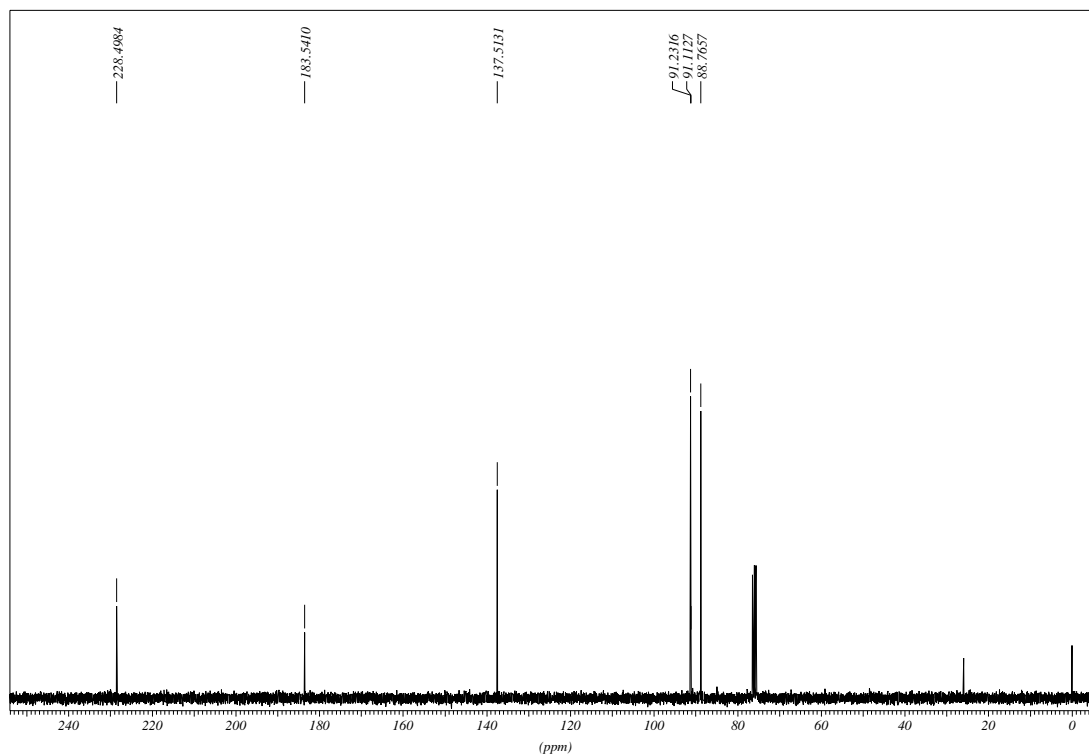
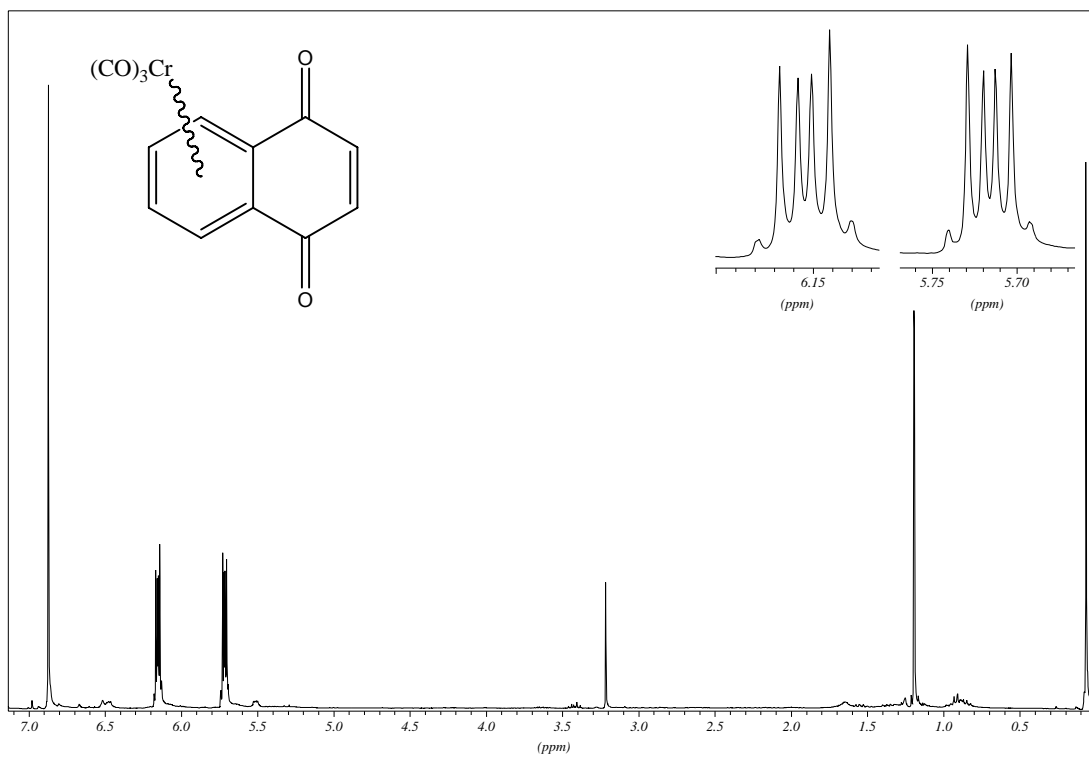
VI.2.2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [2]:

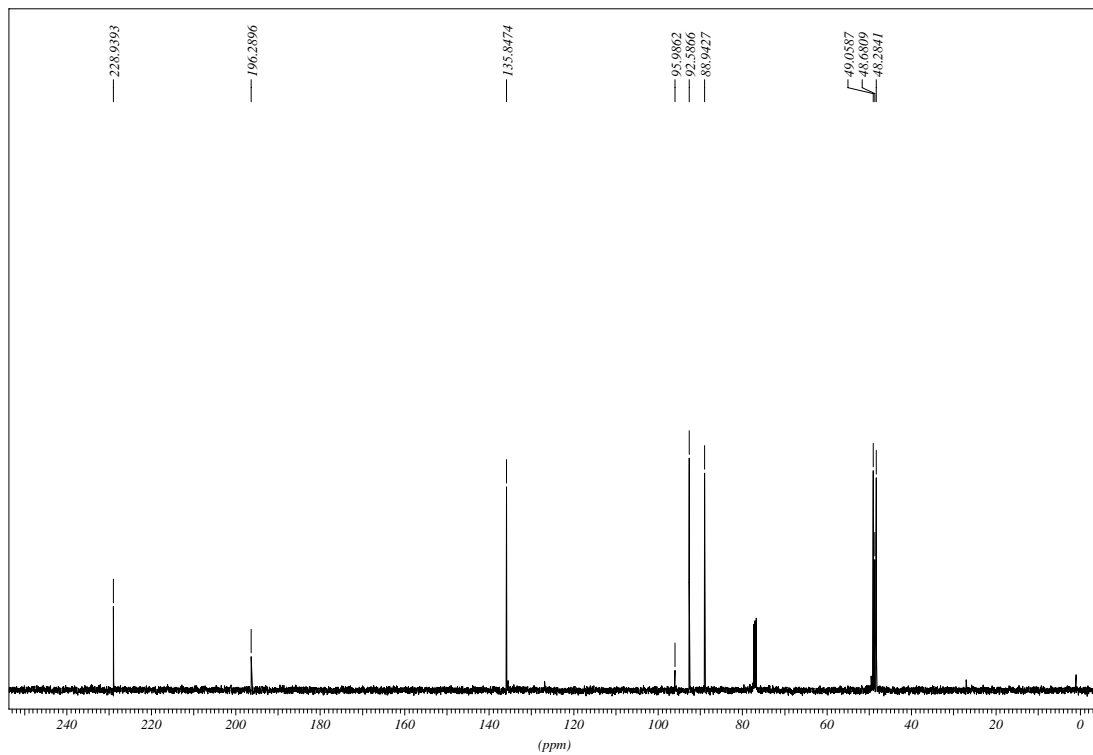
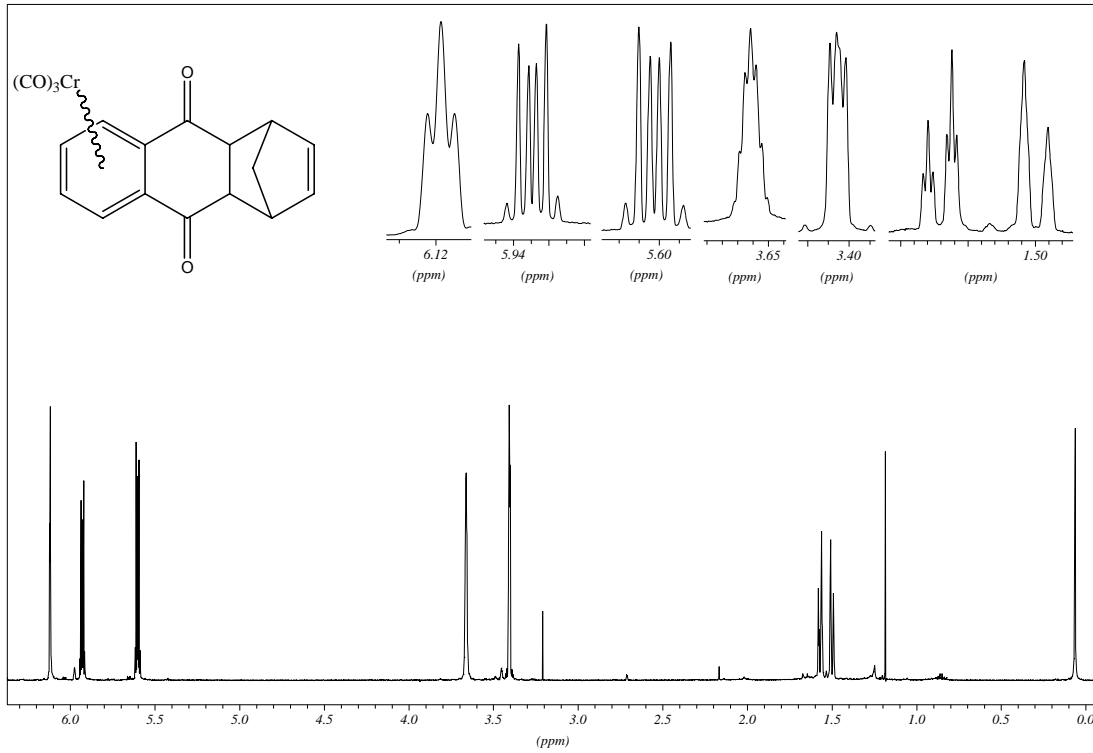
VI.2.3 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [3]:

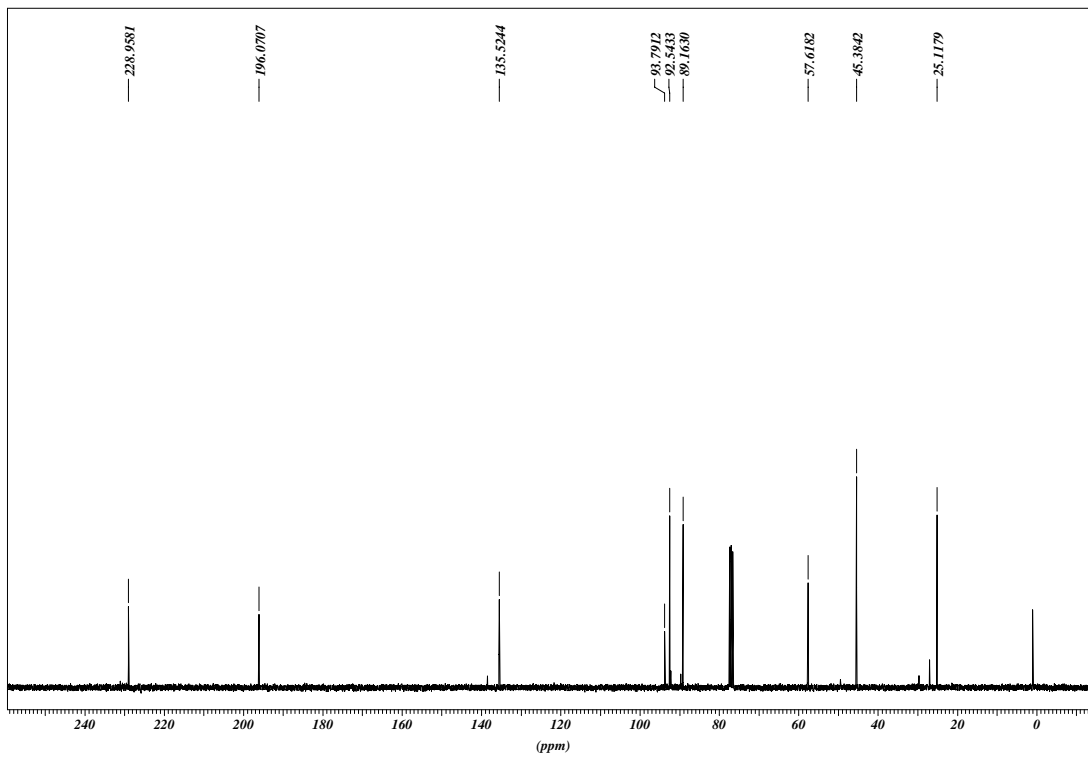
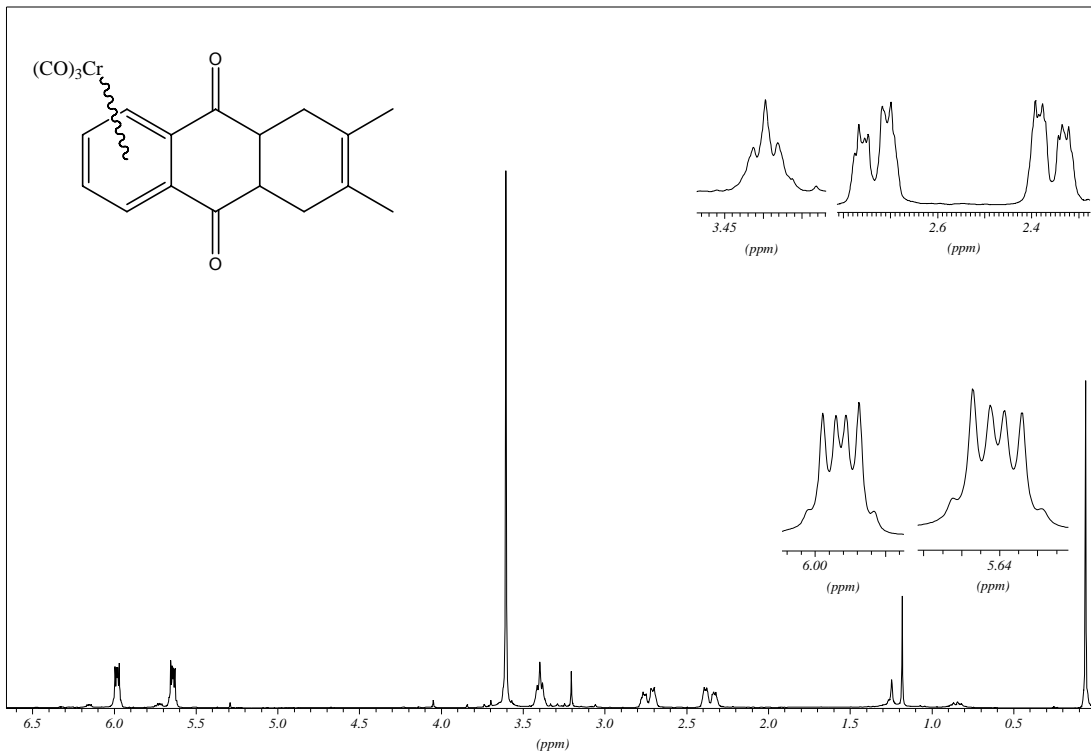
VI.2.4 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [8]:

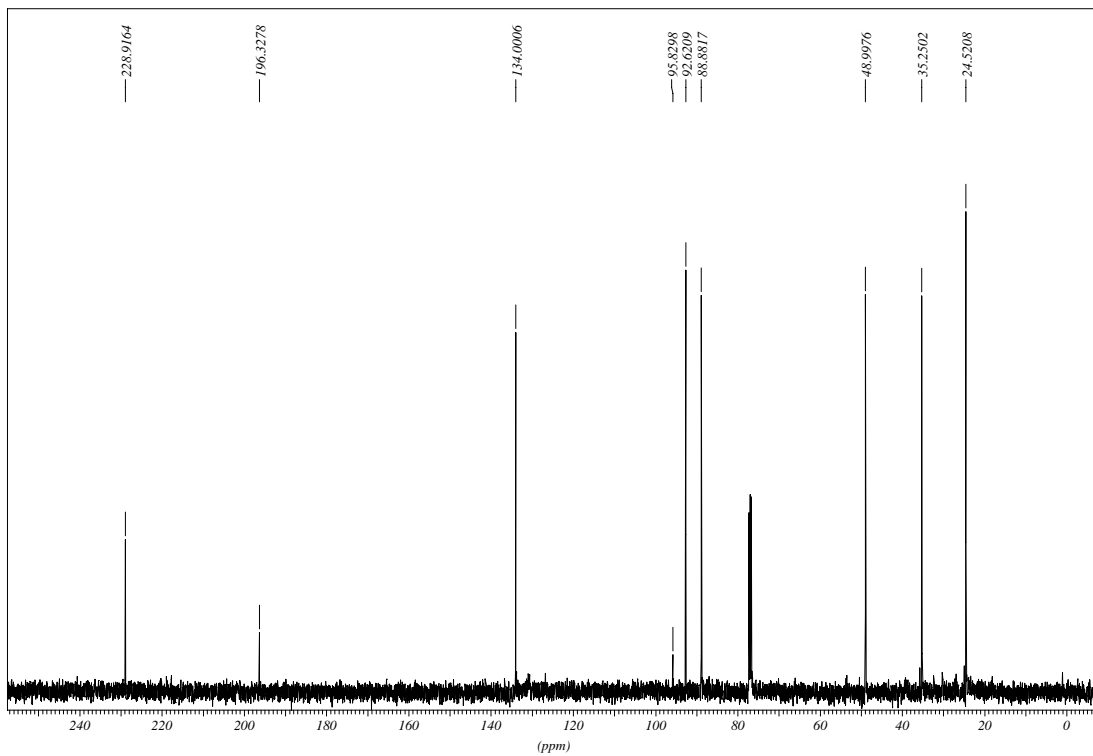
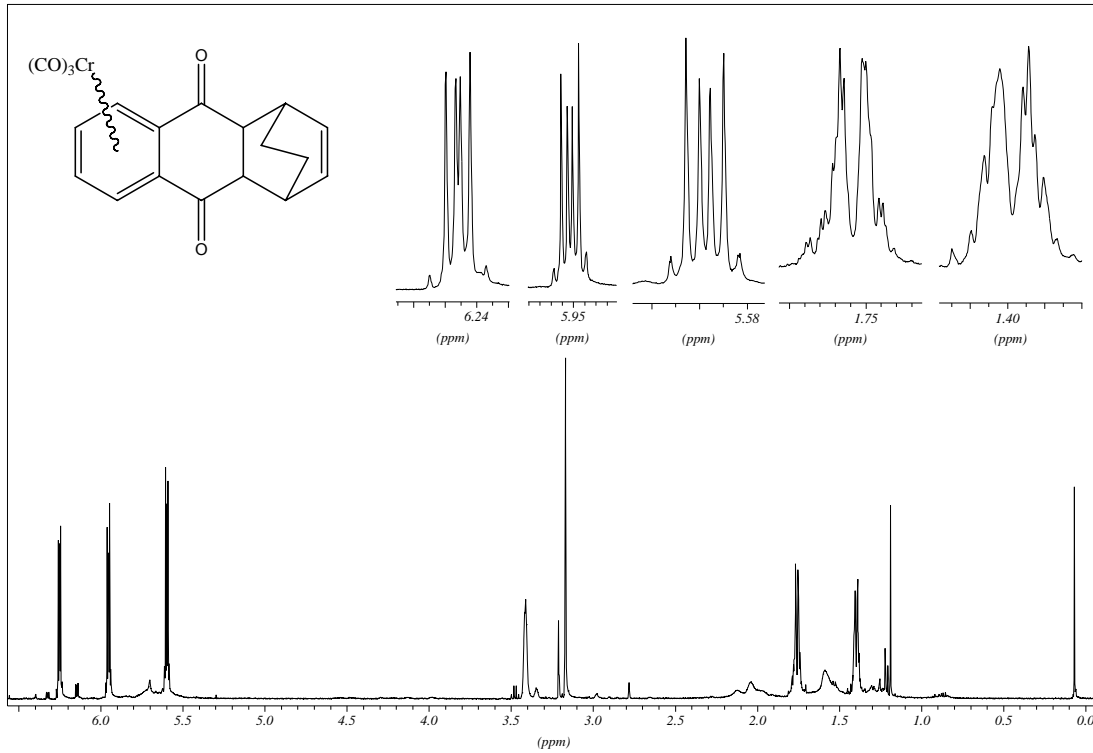
VI.2.5 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [8A]:

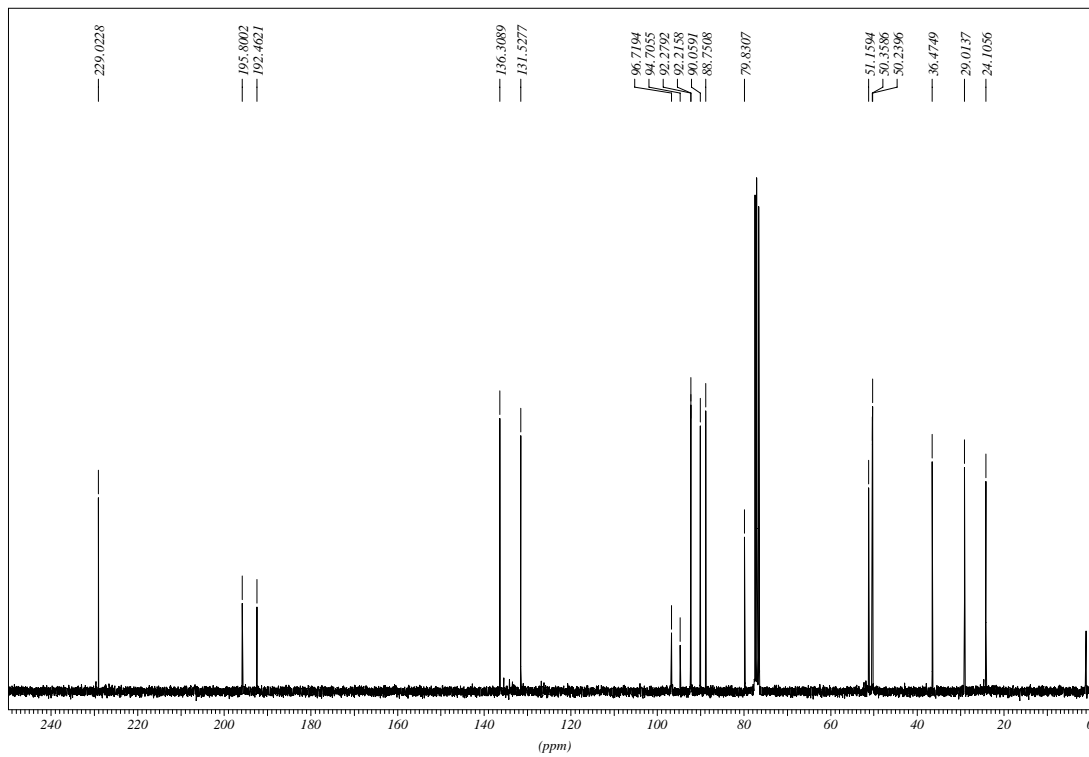
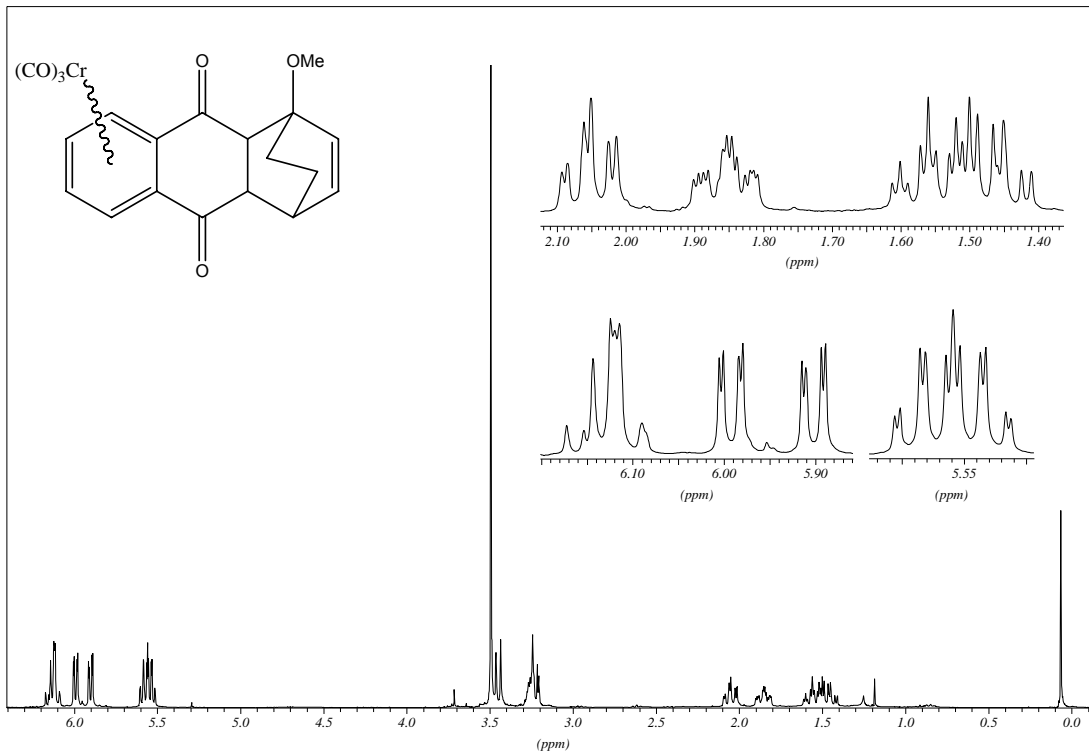
VI.2.6 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [8B]:

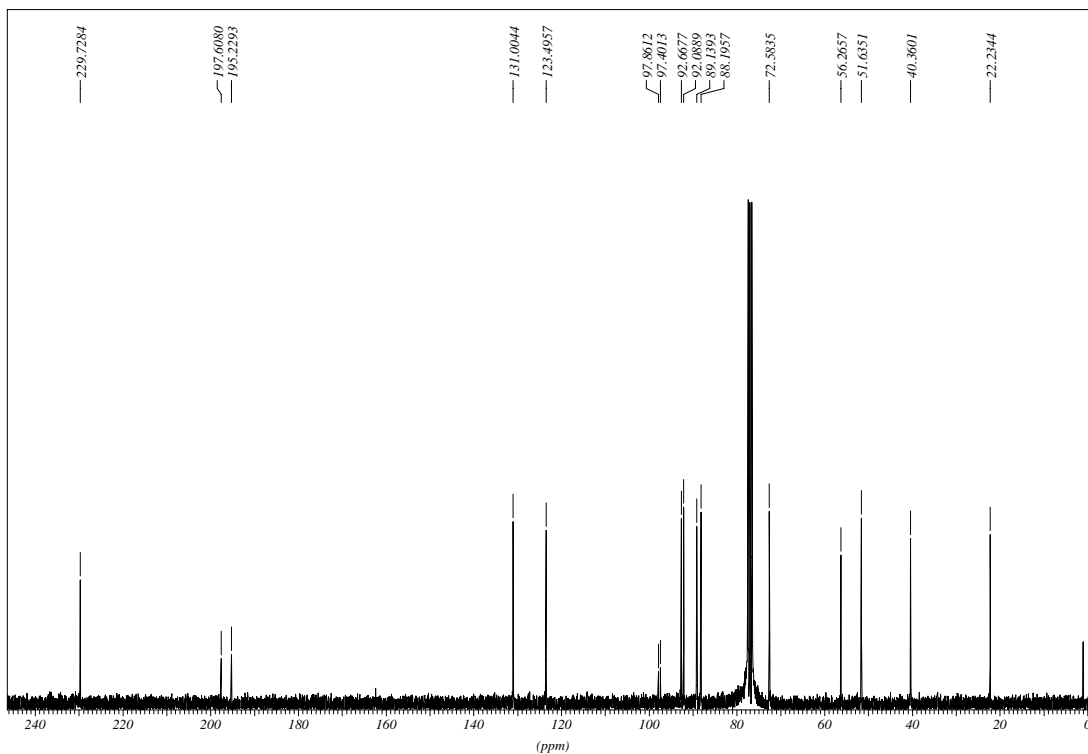
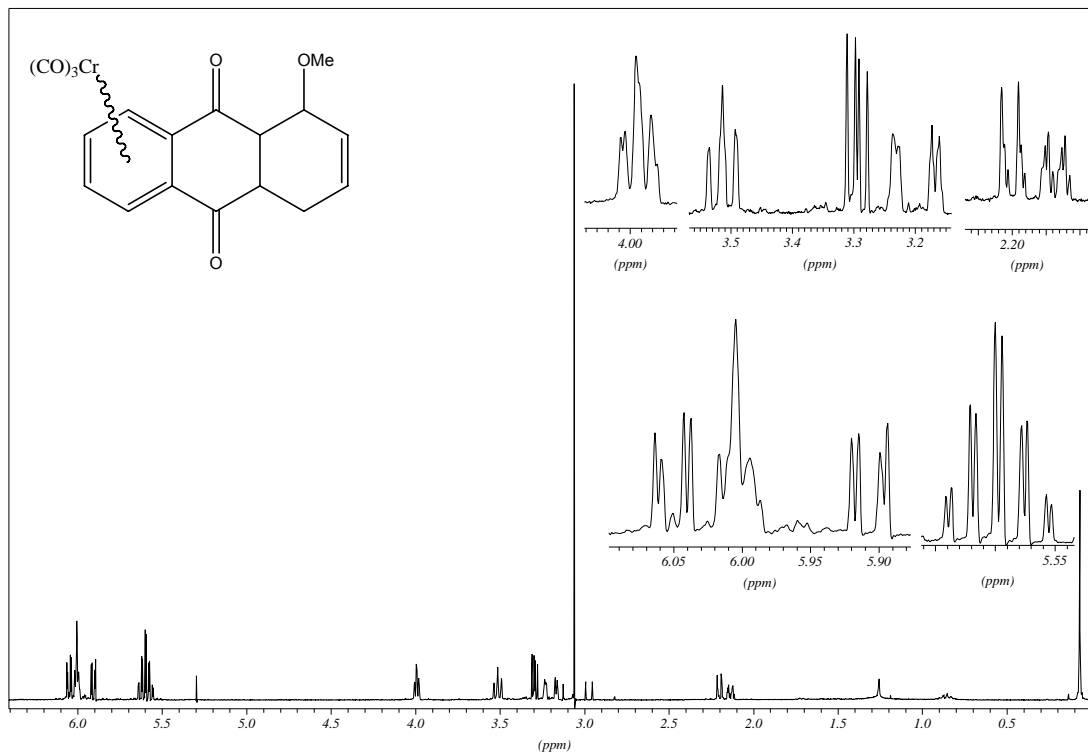
VI.2.7 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [9]:

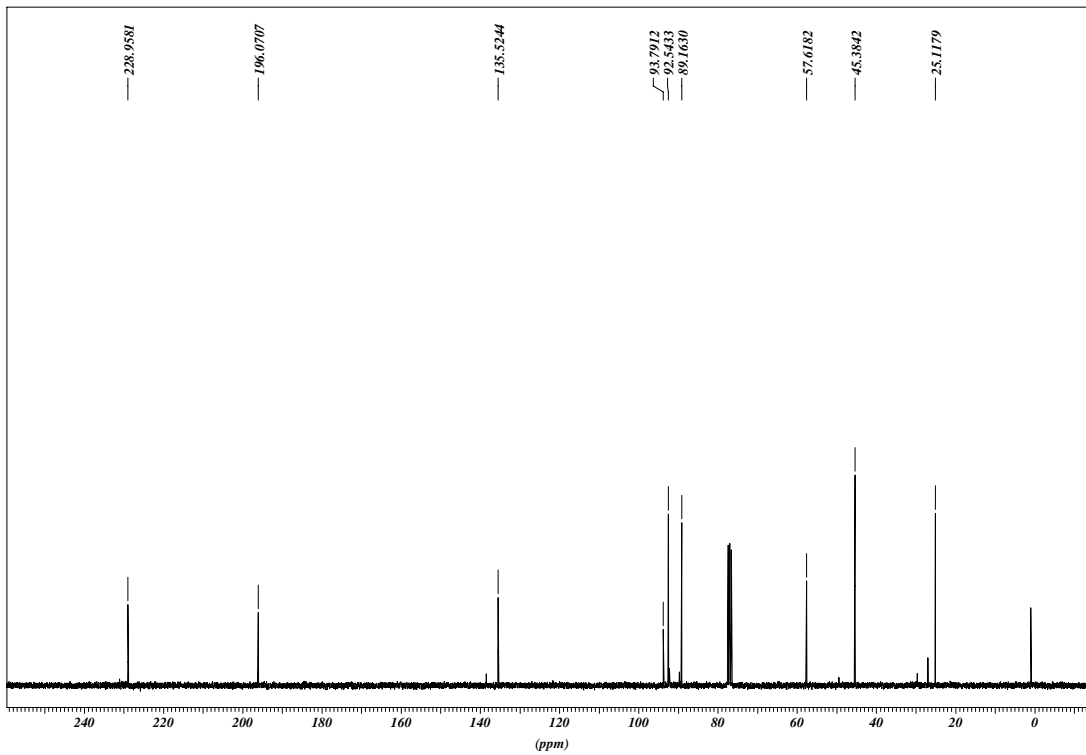
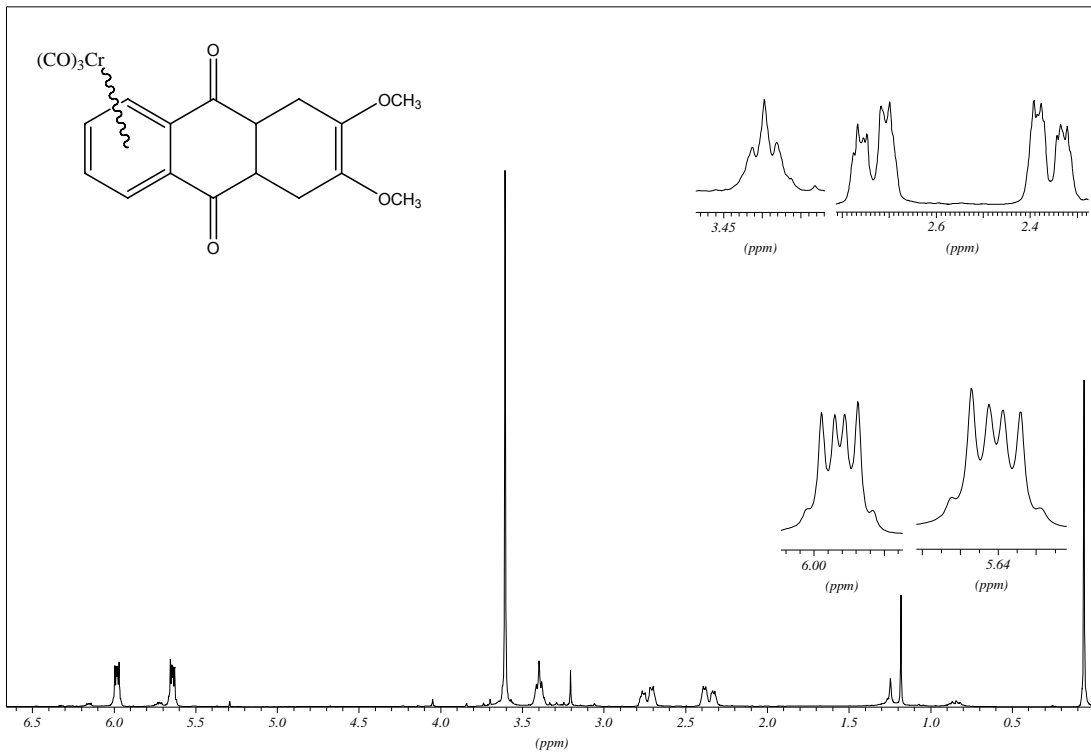
VI.2.8 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [10]:

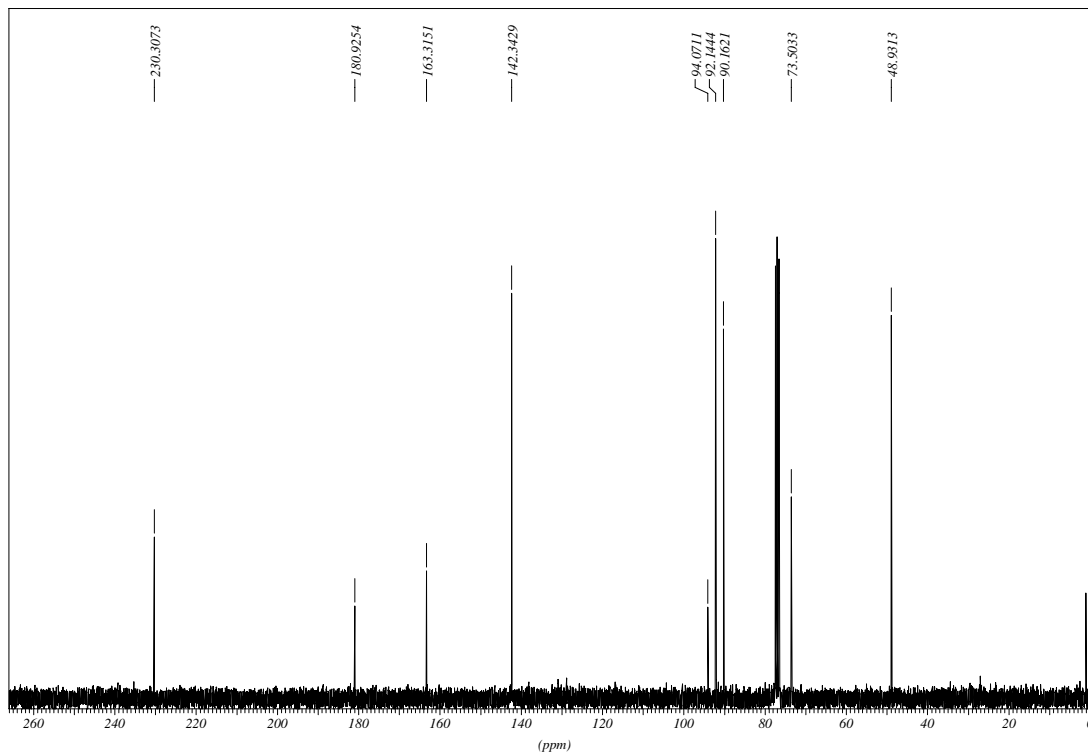
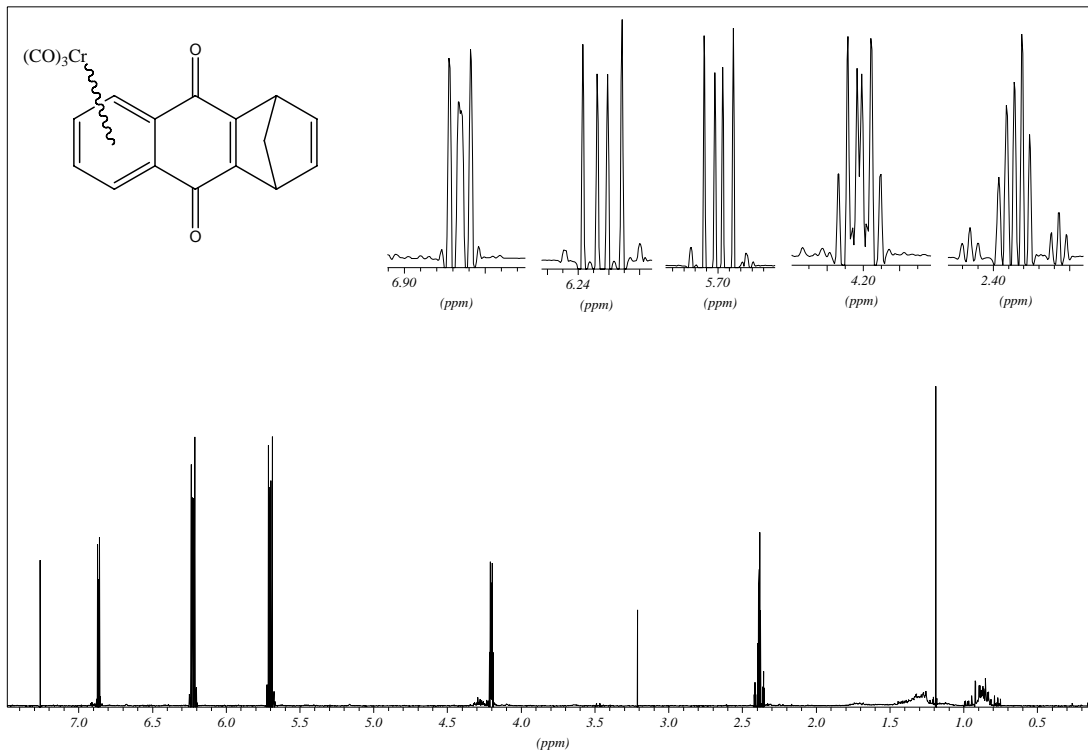
VI.2.9 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [11]:

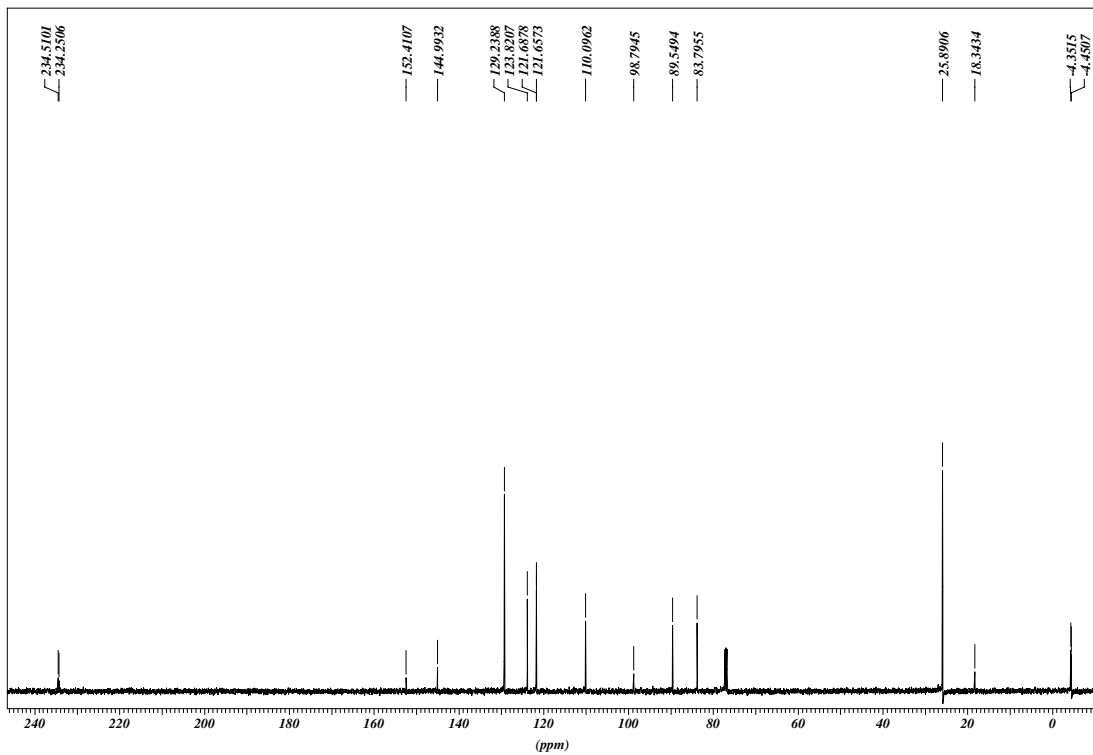
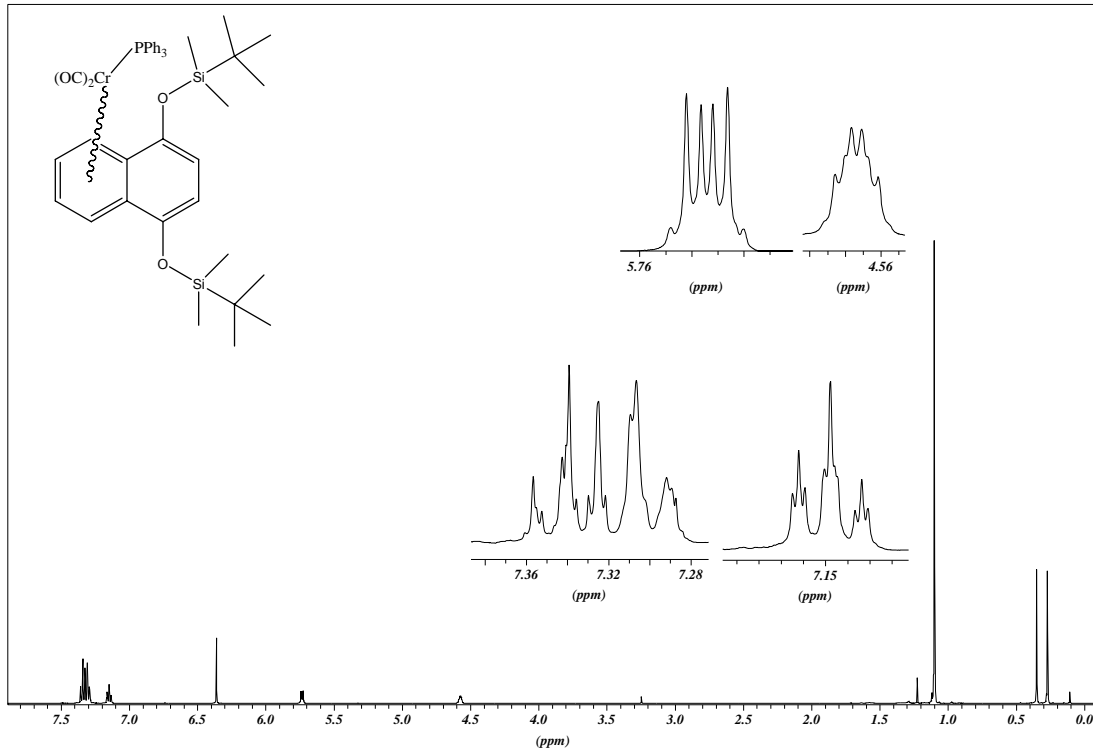
VI.2.10 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [12]:

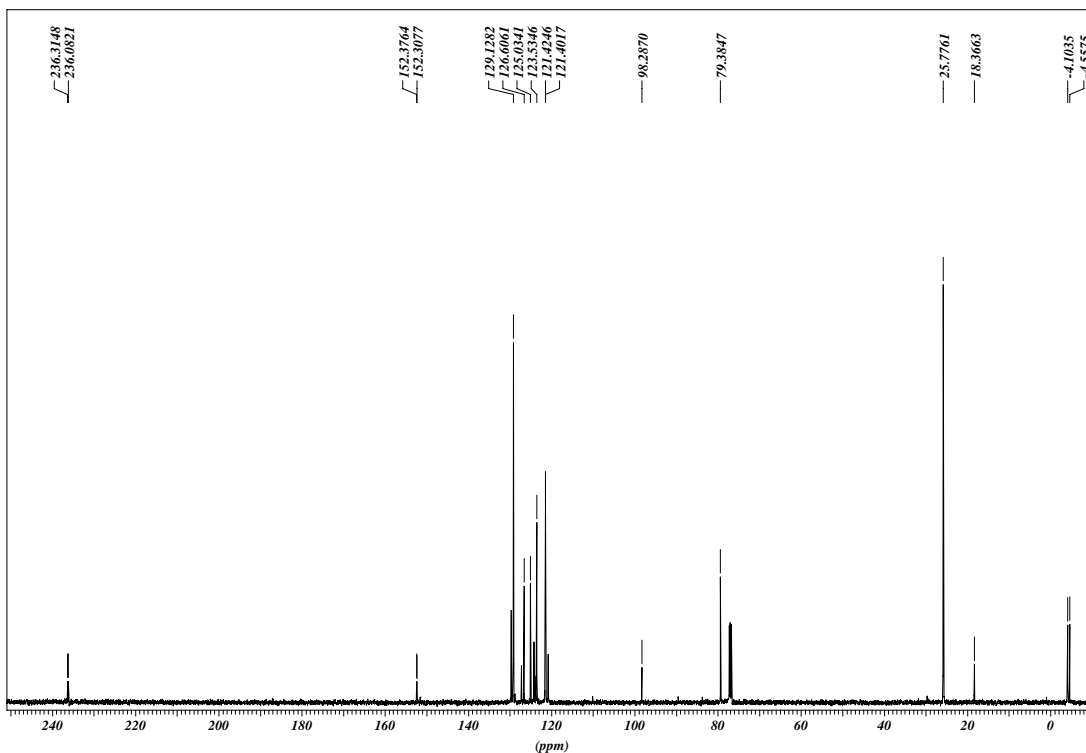
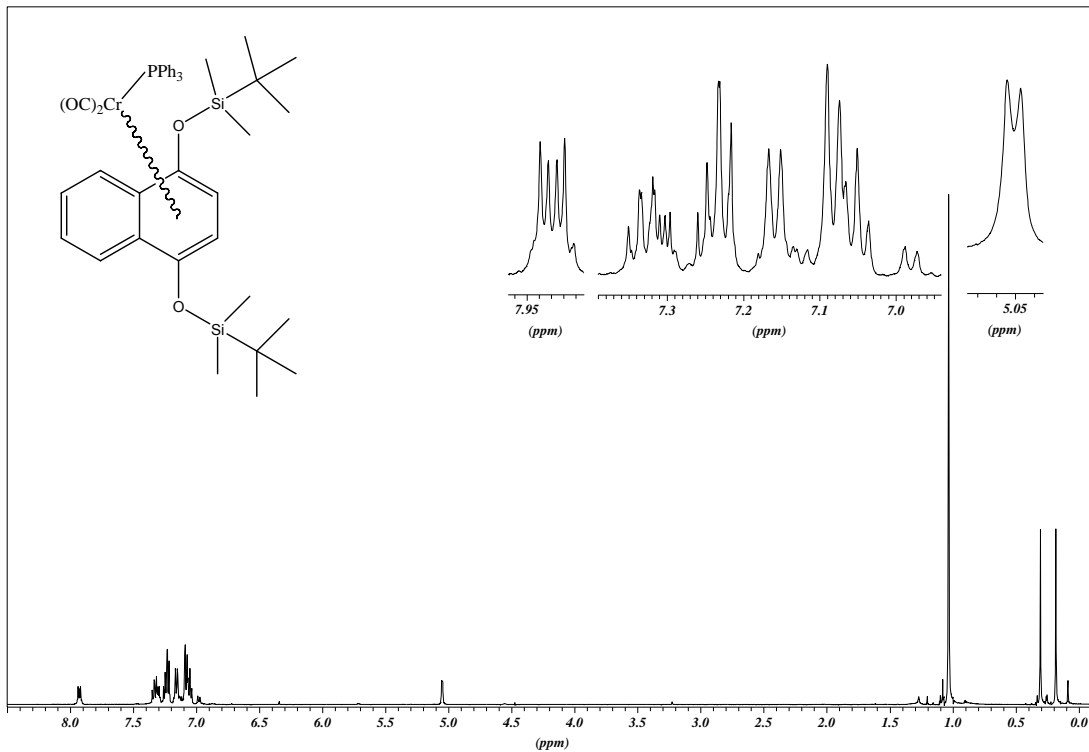
VI.2.11 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [13]:

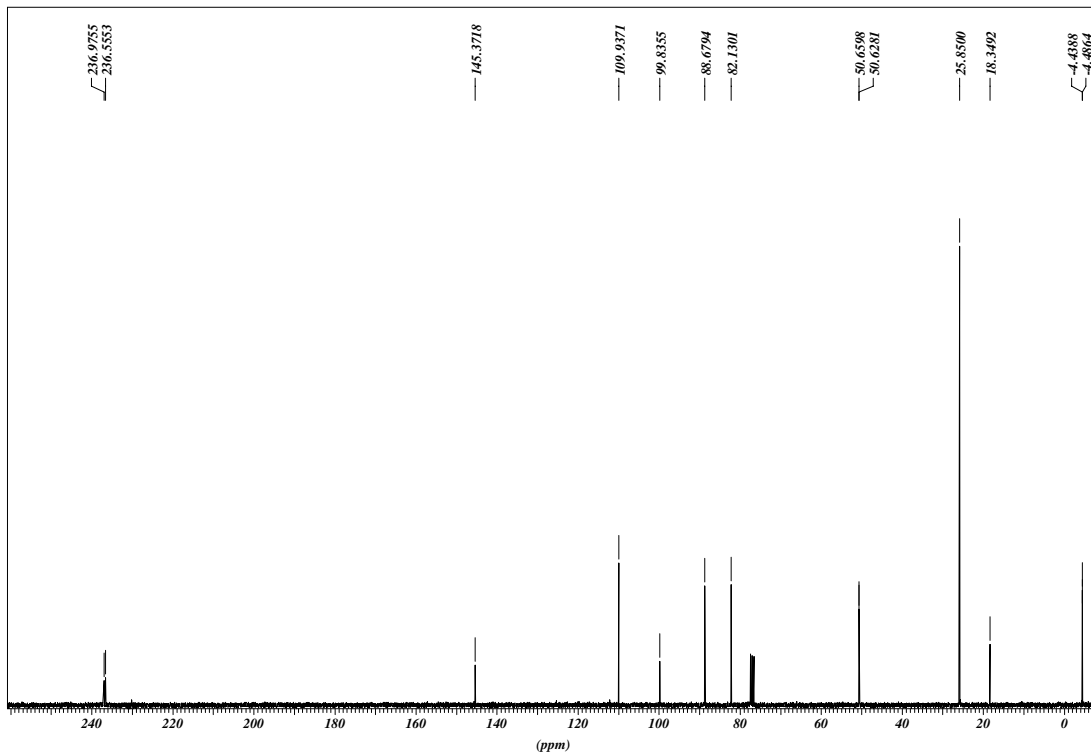
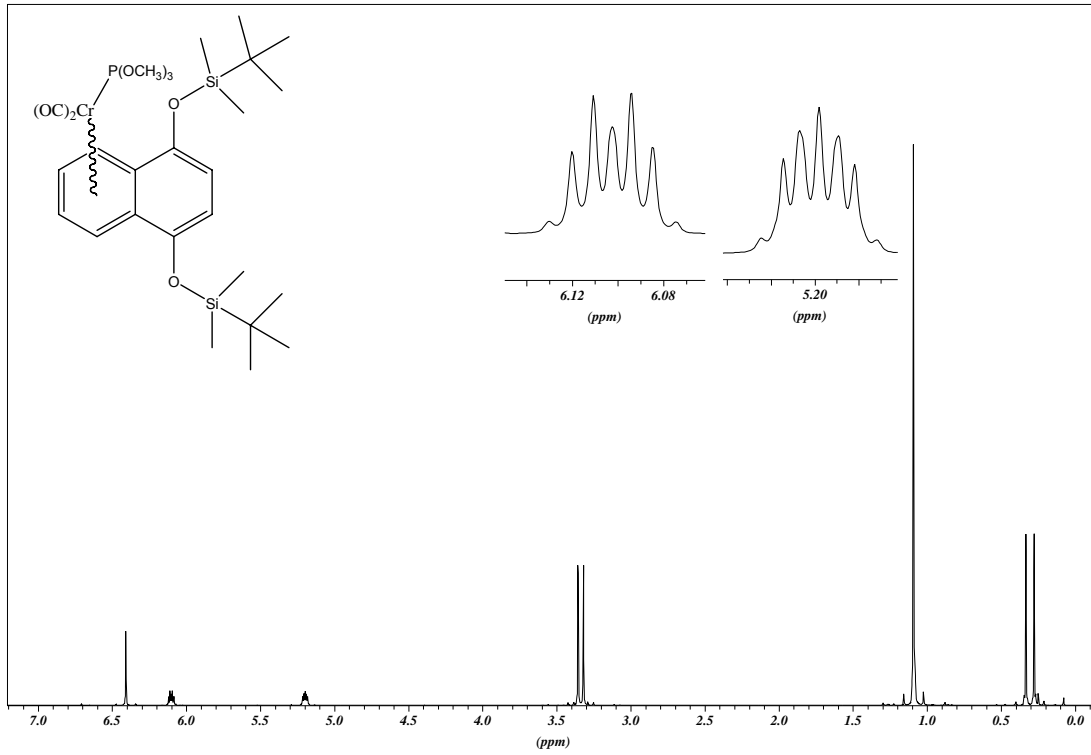
VI.2.12 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [14]:

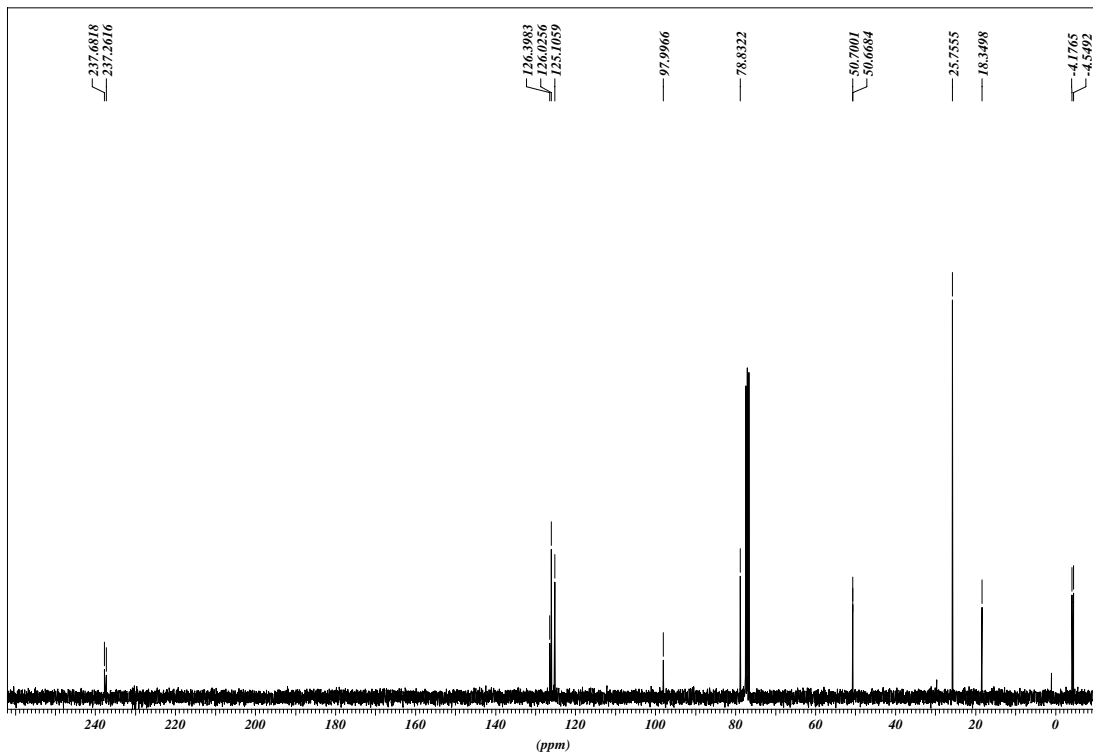
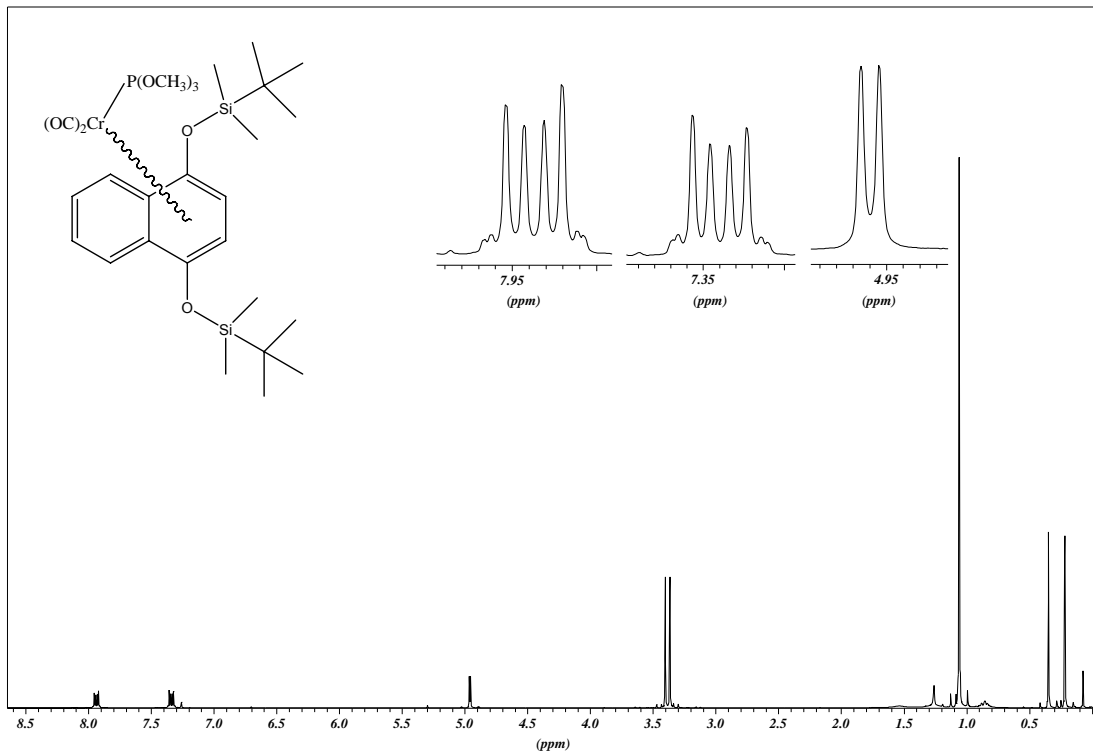
VI.2.13 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [15]:

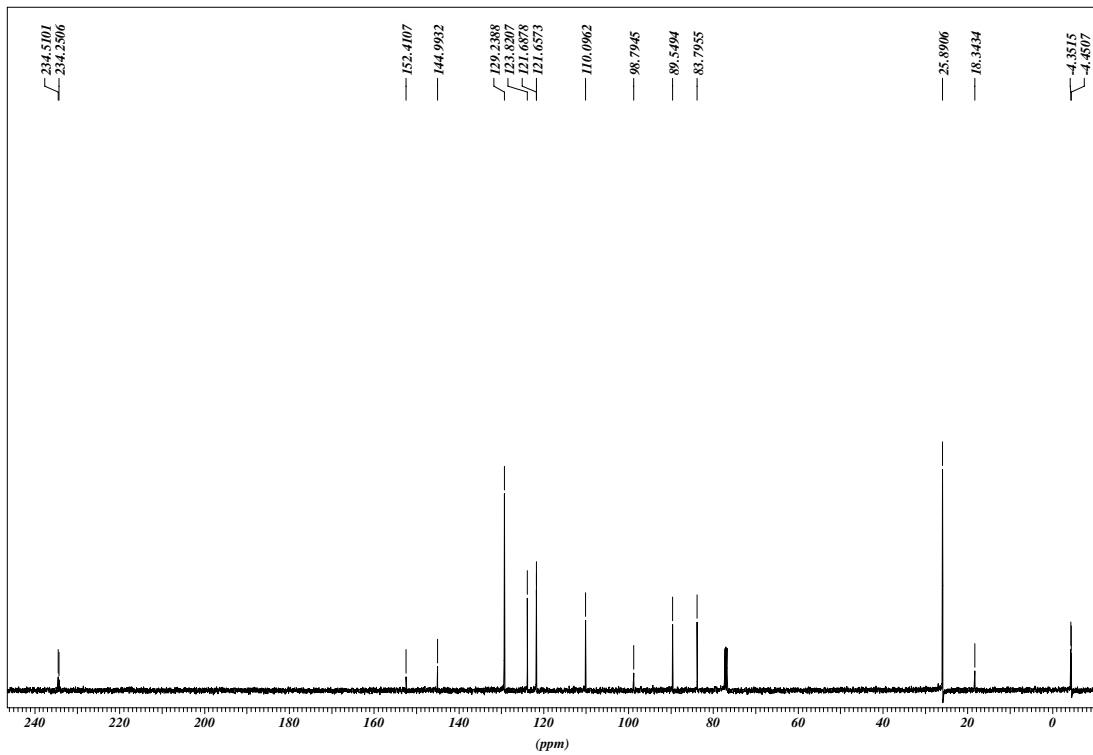
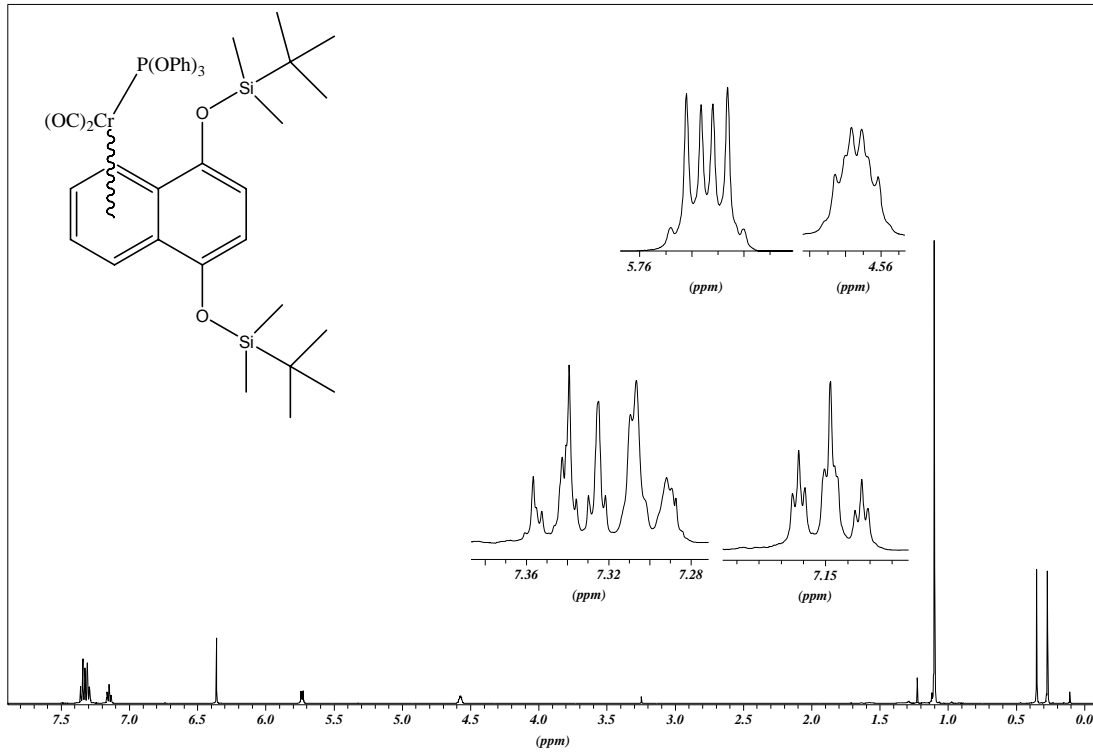
VI.2.15 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [17]:

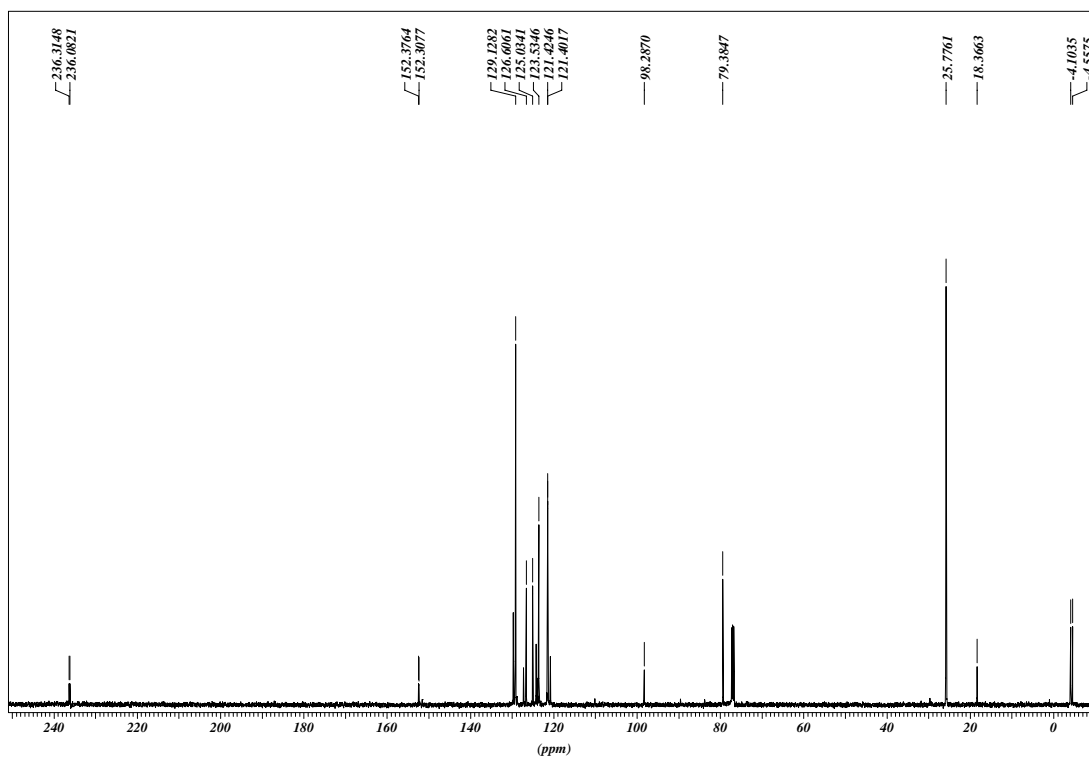
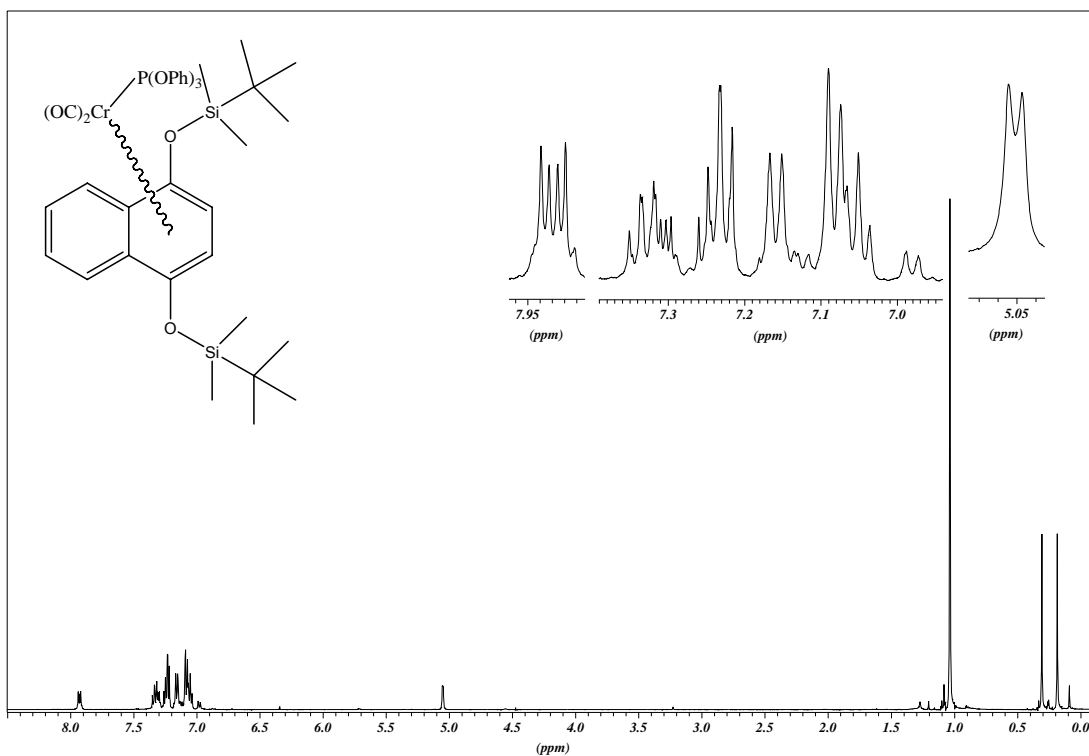
VI.2.16 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [18a]:

VI.2.17 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [18b]:

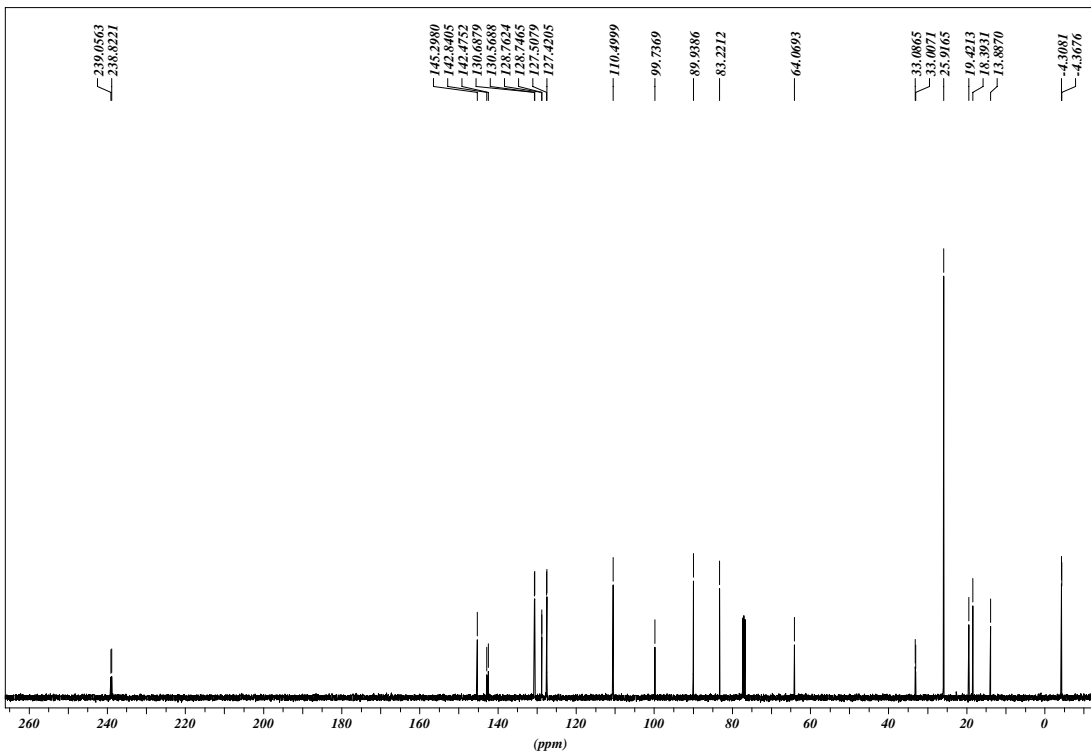
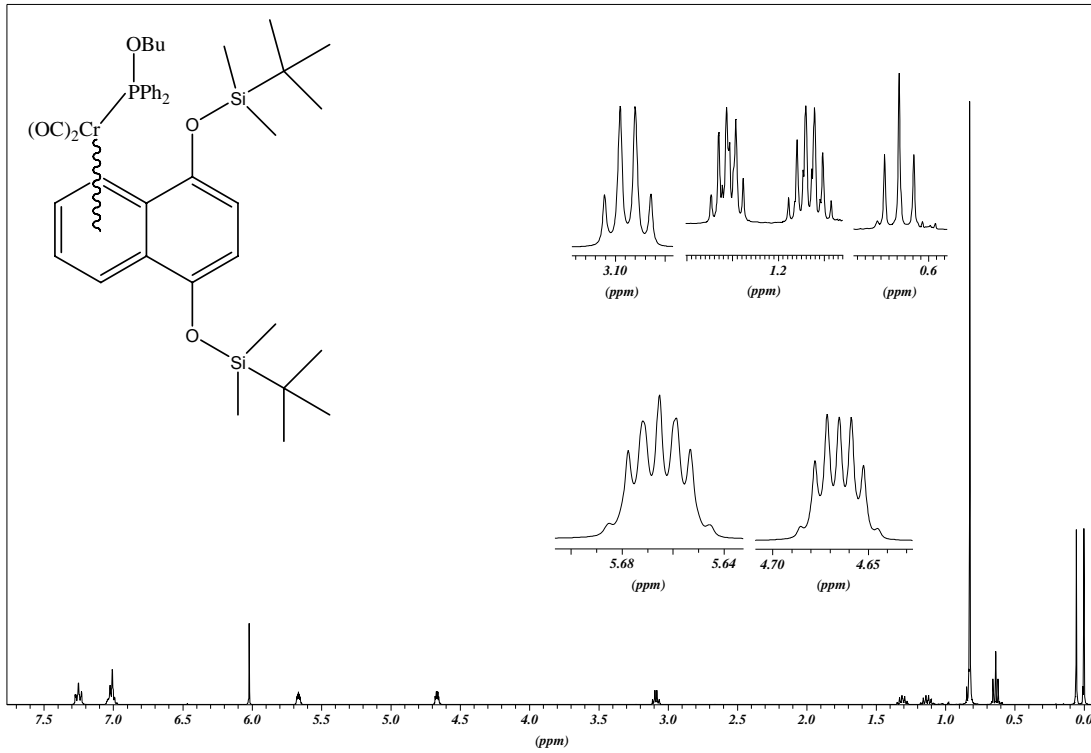
VI.2.18 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [19a]:

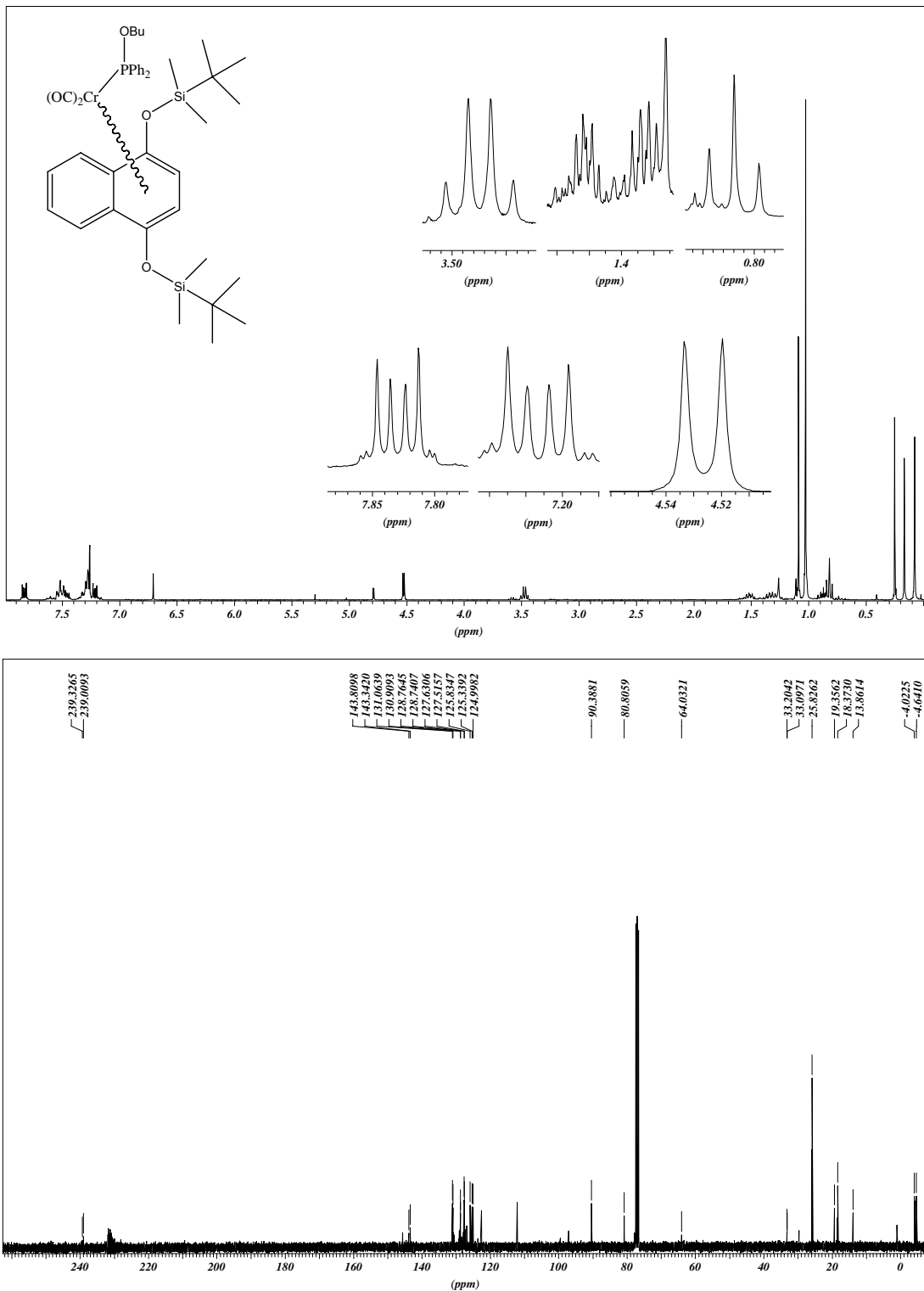
VI.2.19 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [19b]:

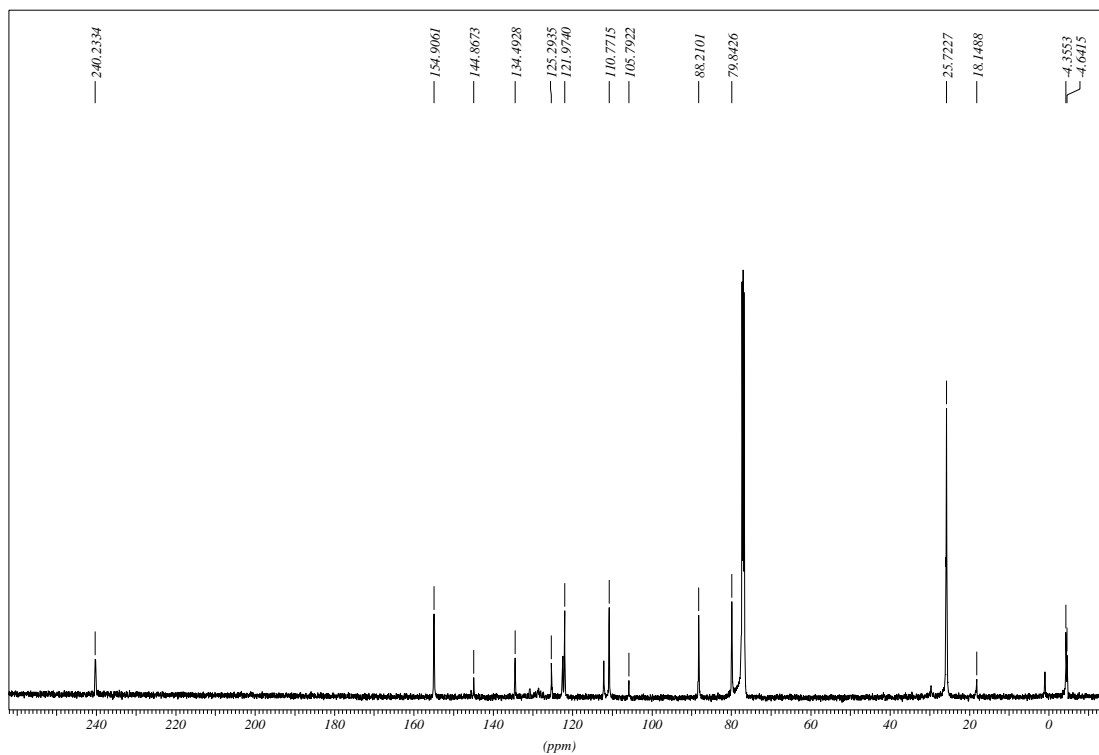
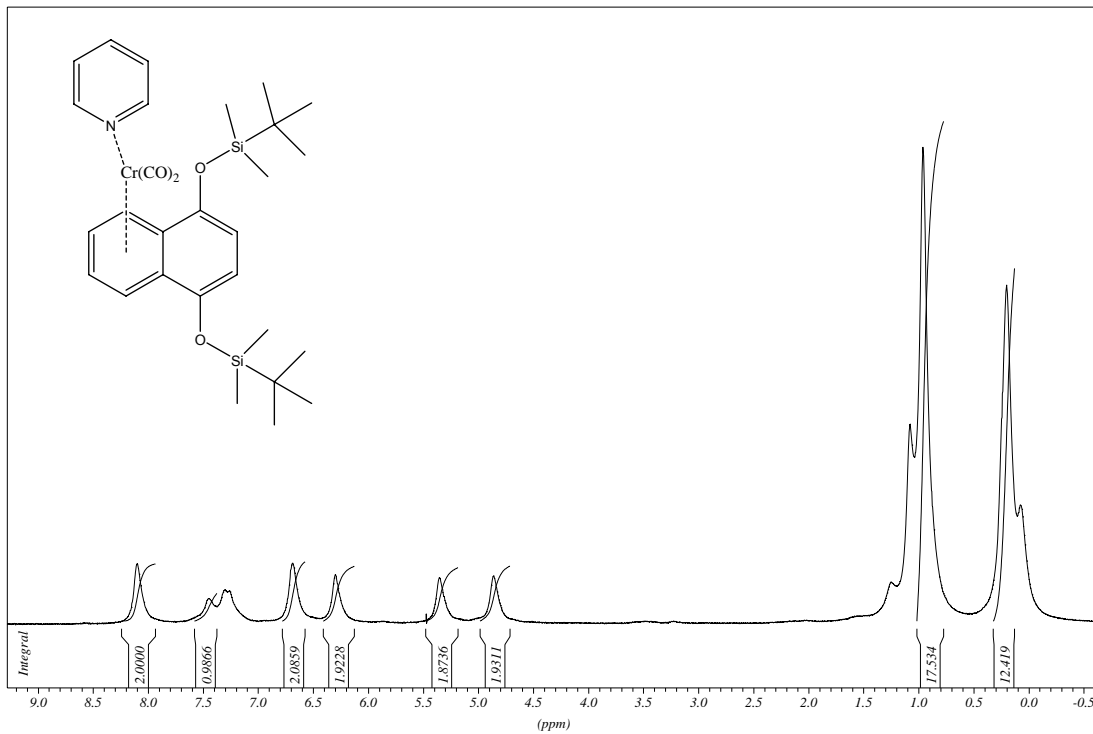
VI.2.20 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [20a]:

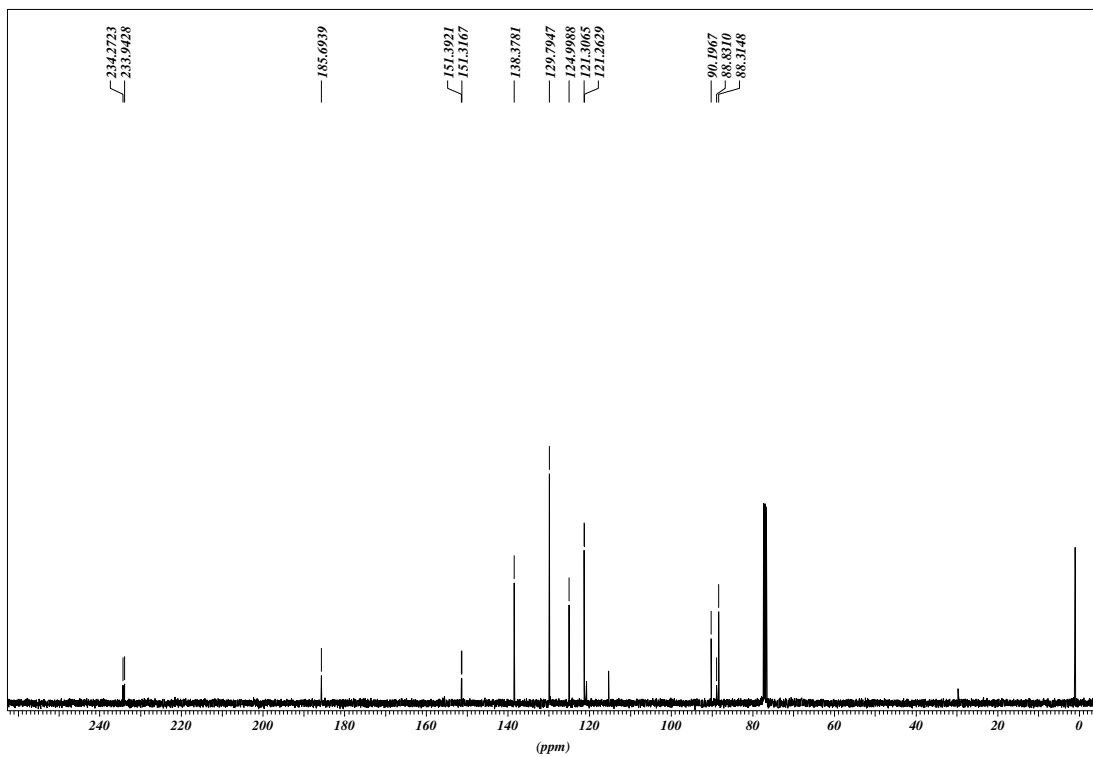
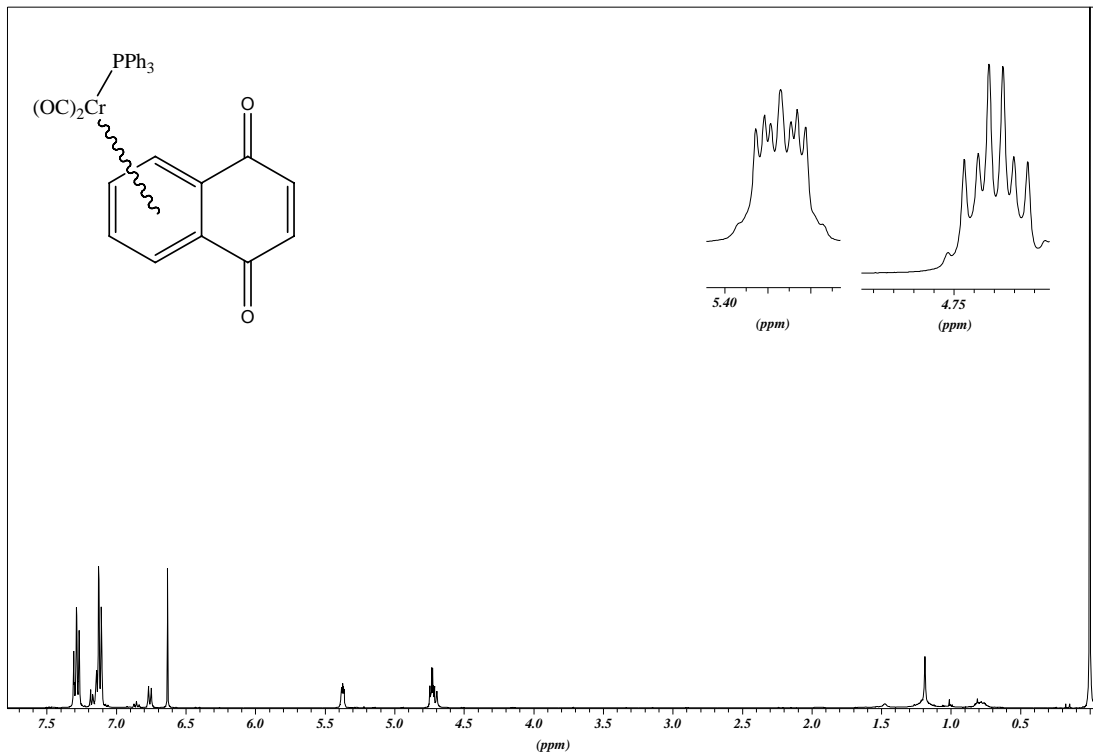
VI.2.21 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [20b]:

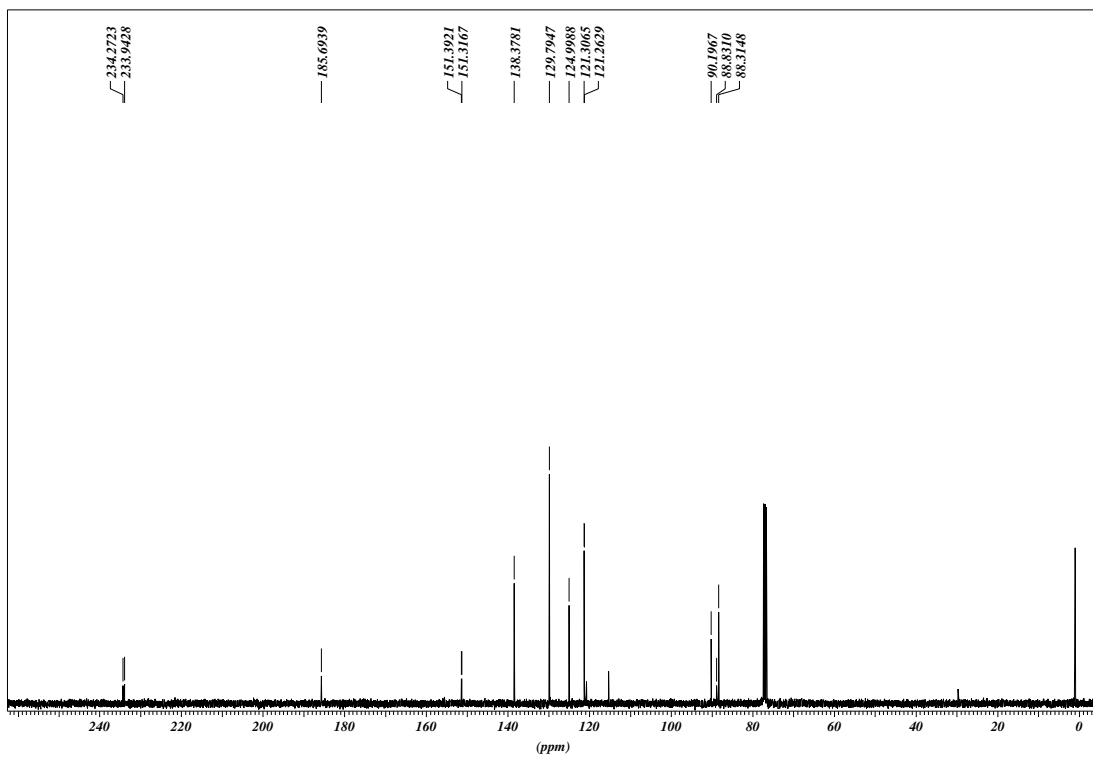
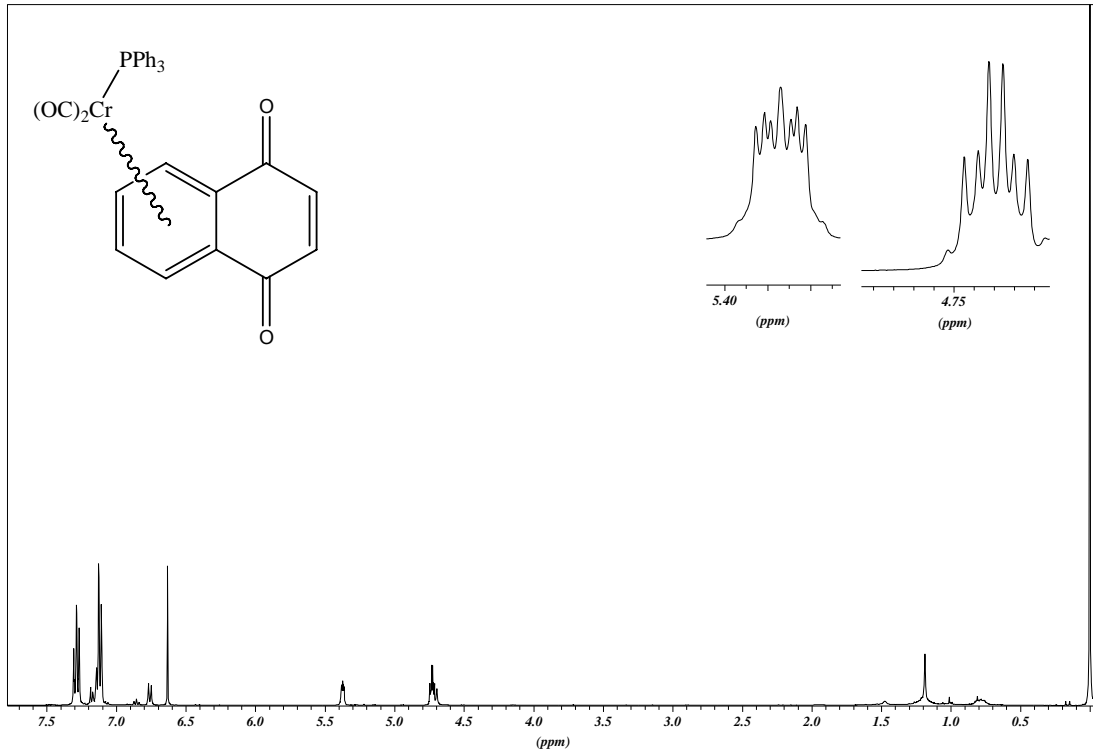
VI.2.22 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [22a]:

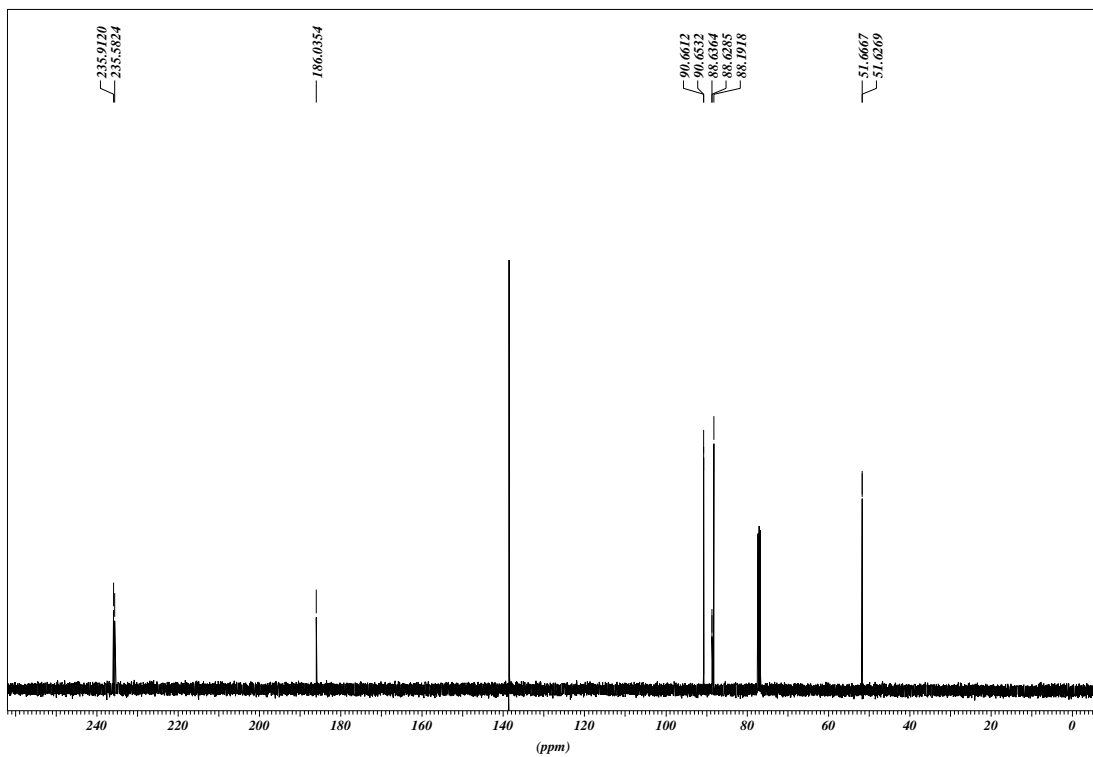
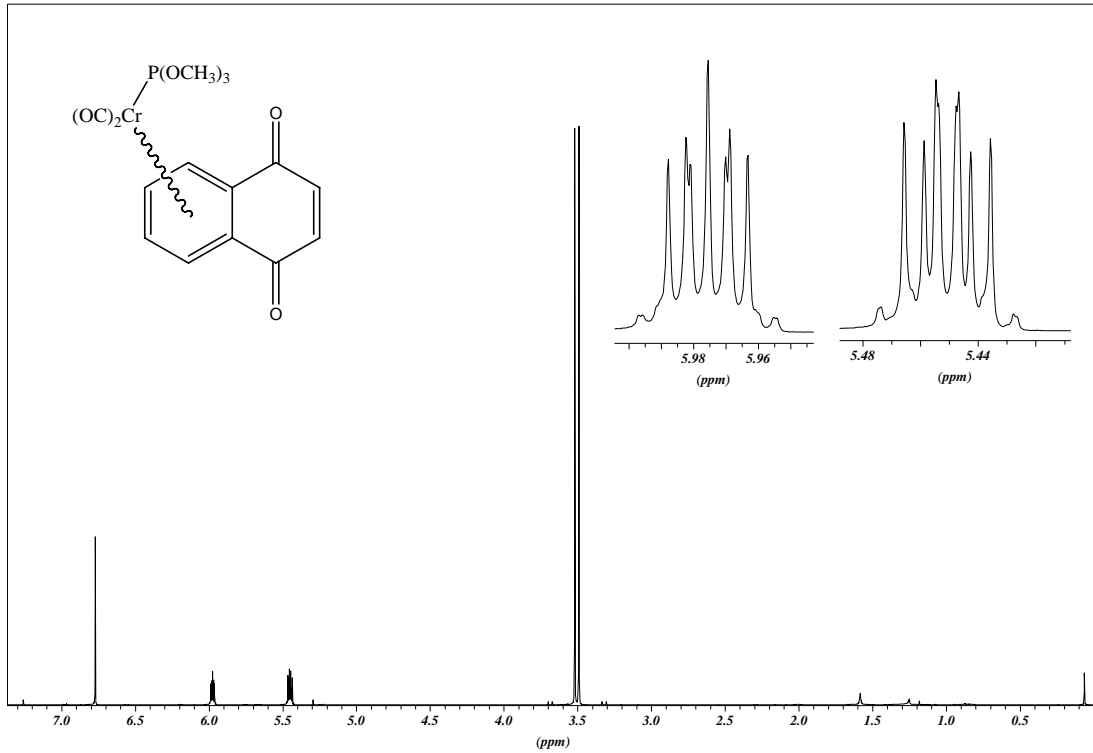


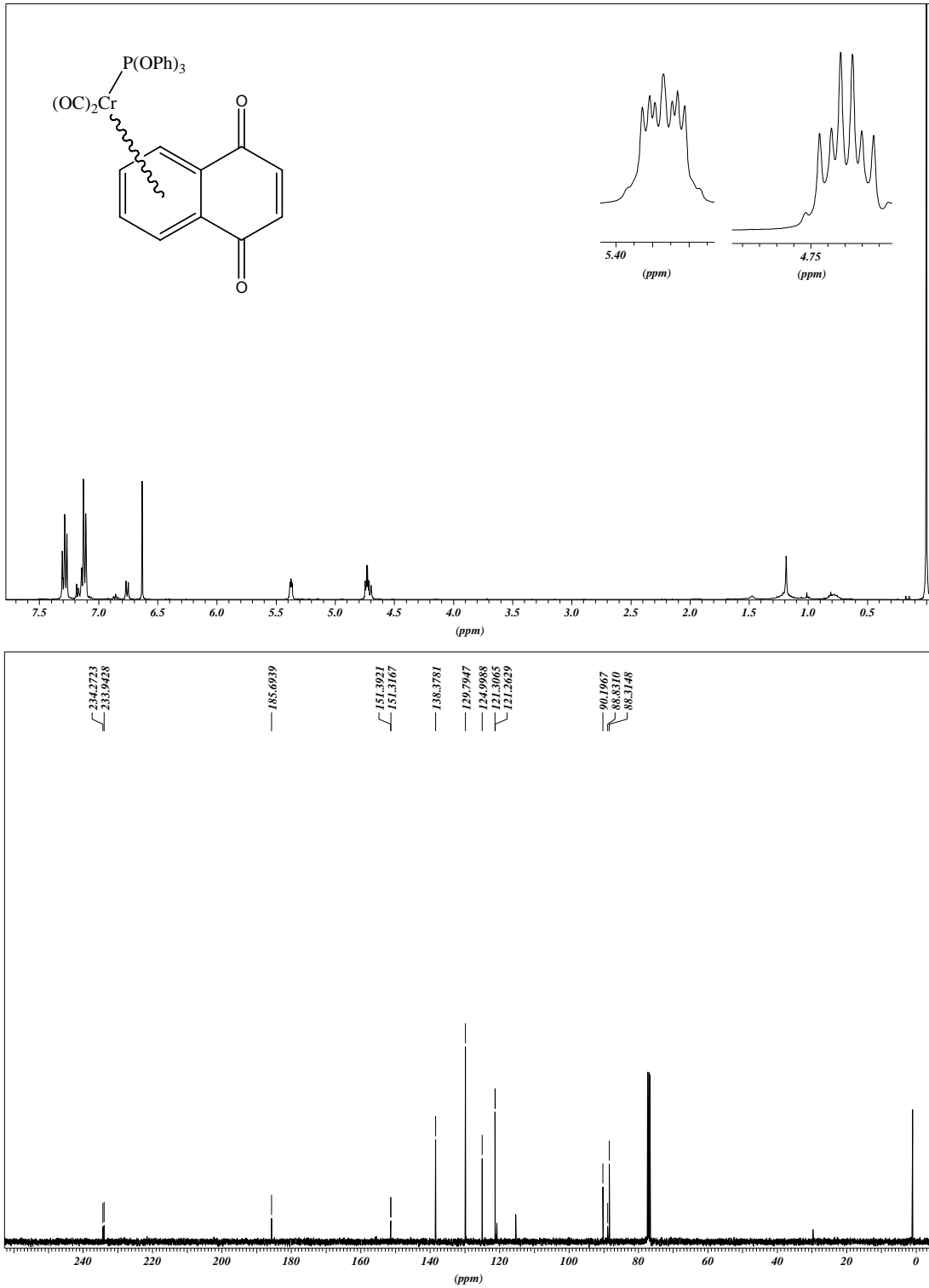
VI.2.23 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [22b]:

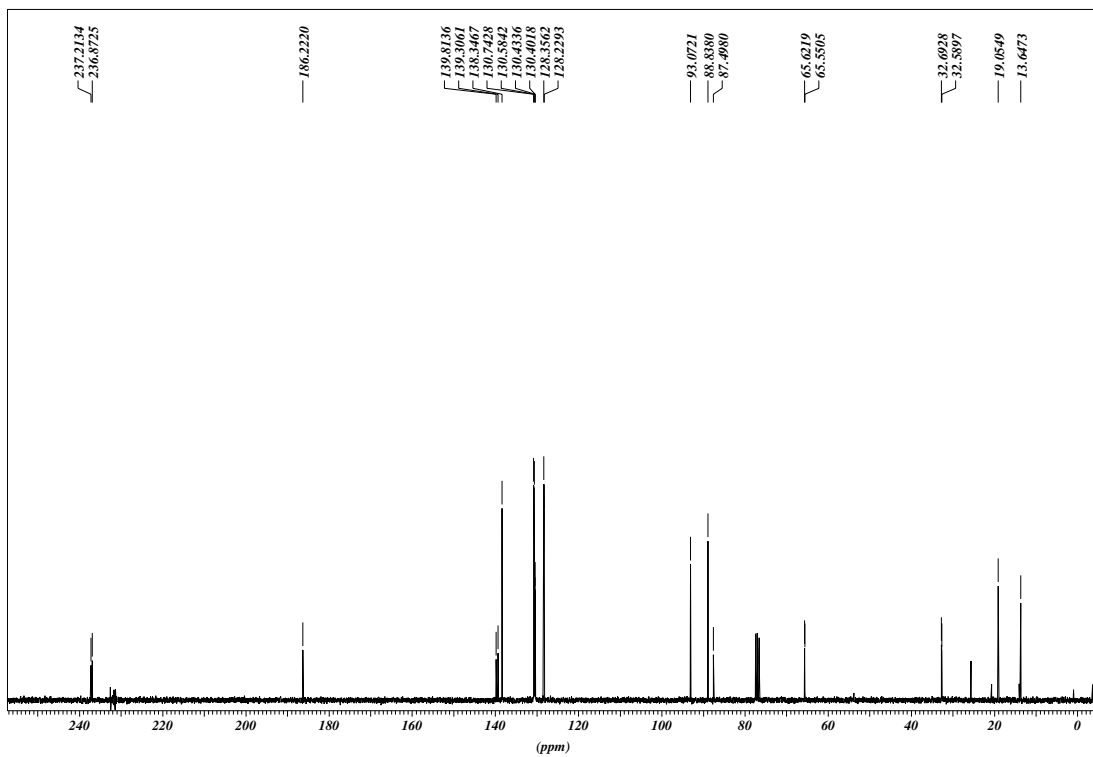
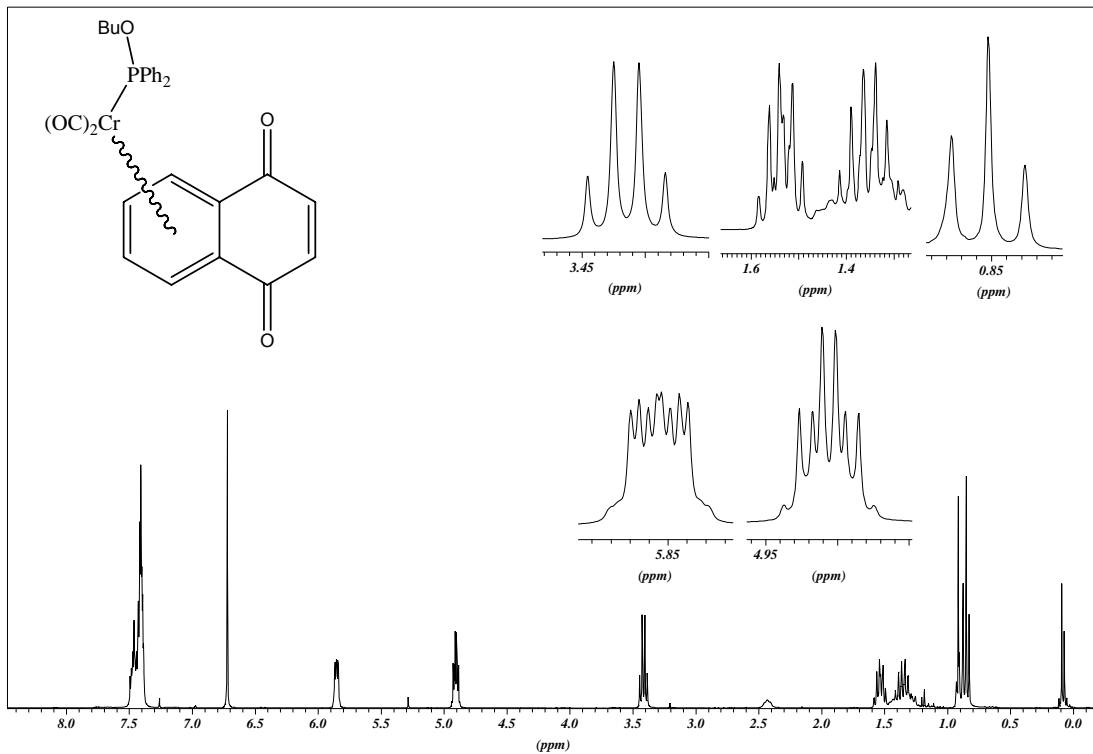
VI.2.24 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [23]:

VI.2.25 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [24]:

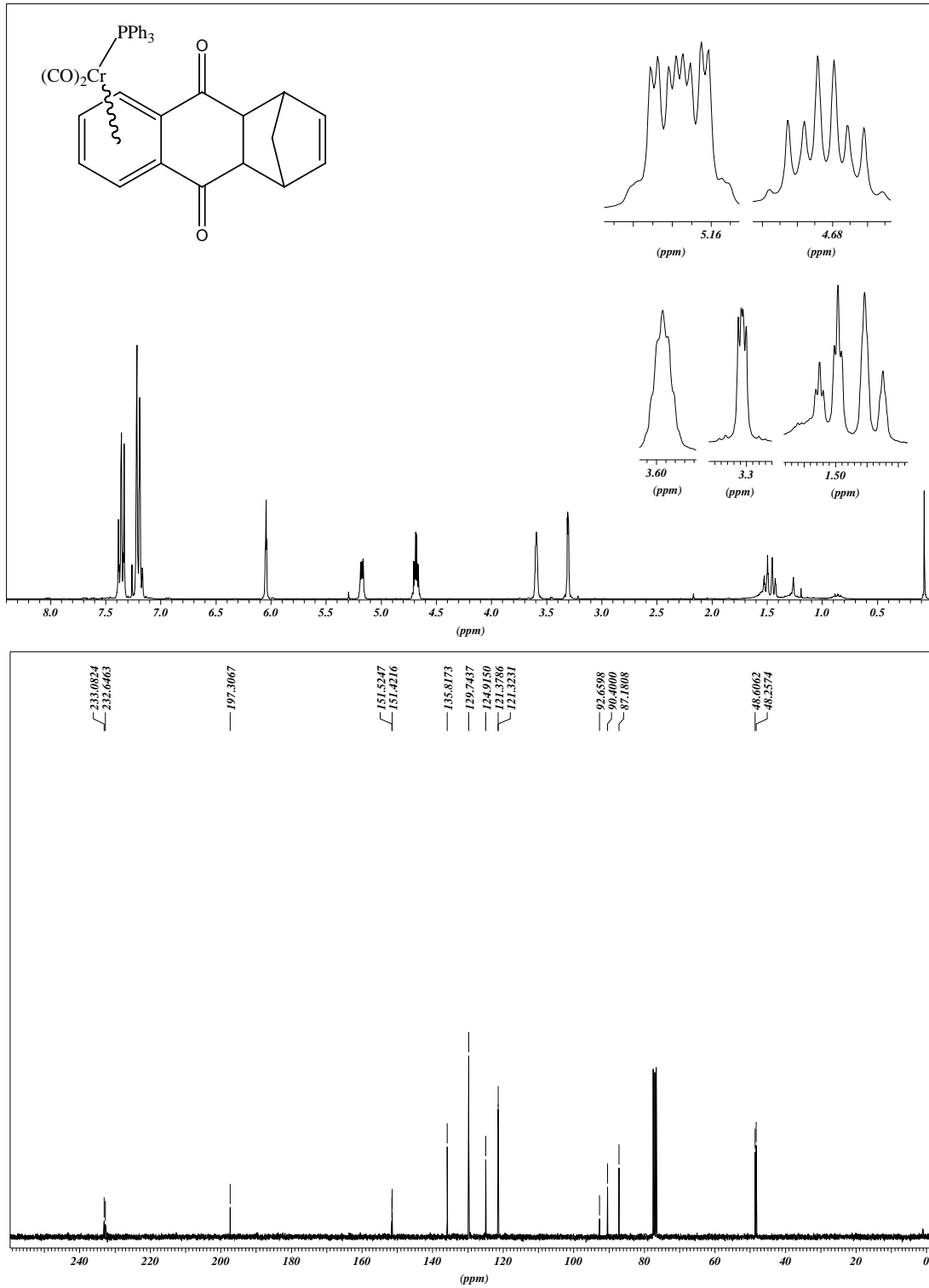
VI.2.26 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [25]:

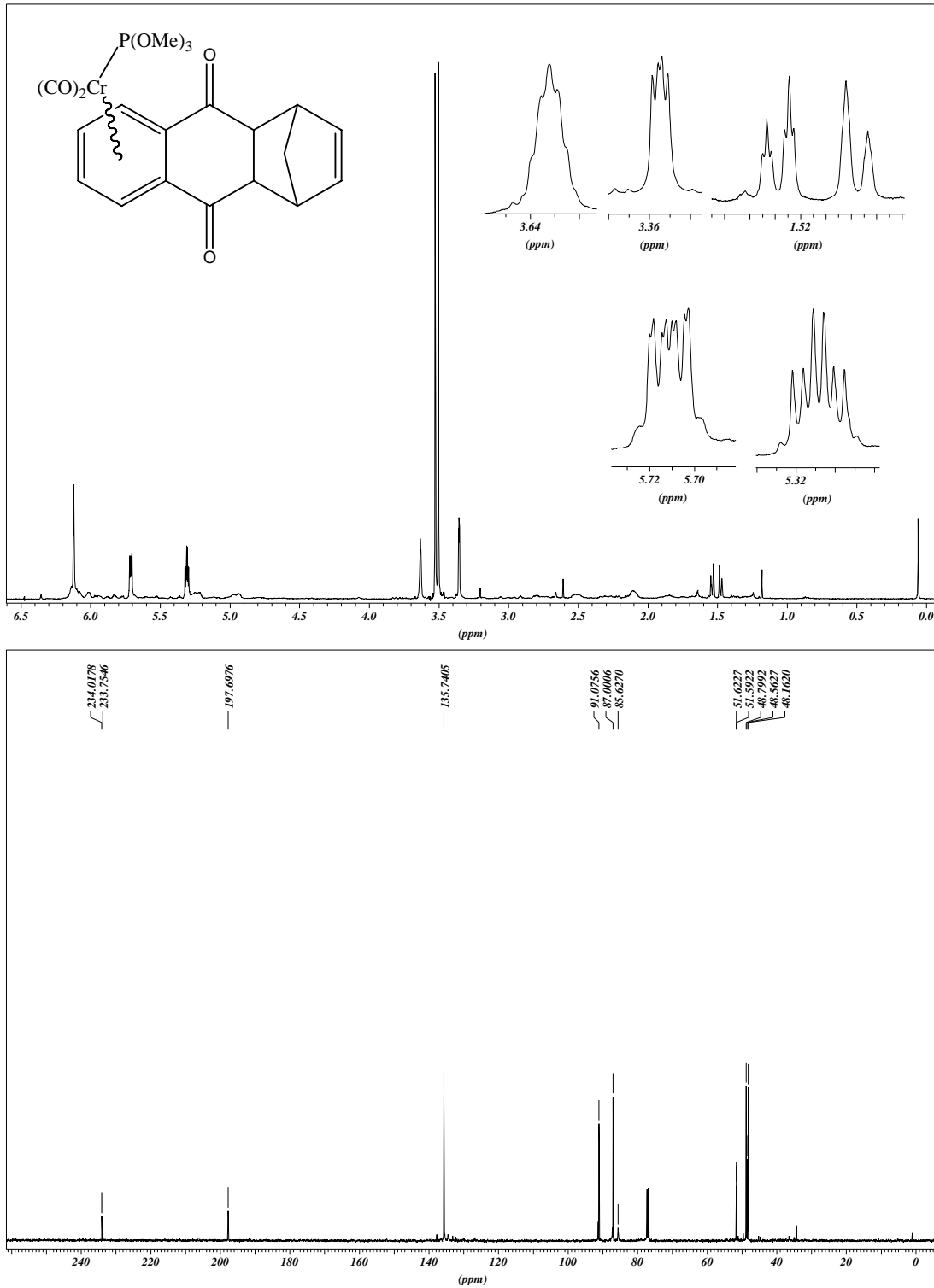
VI.2.27 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [25]:

VI.2.28 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [26]:

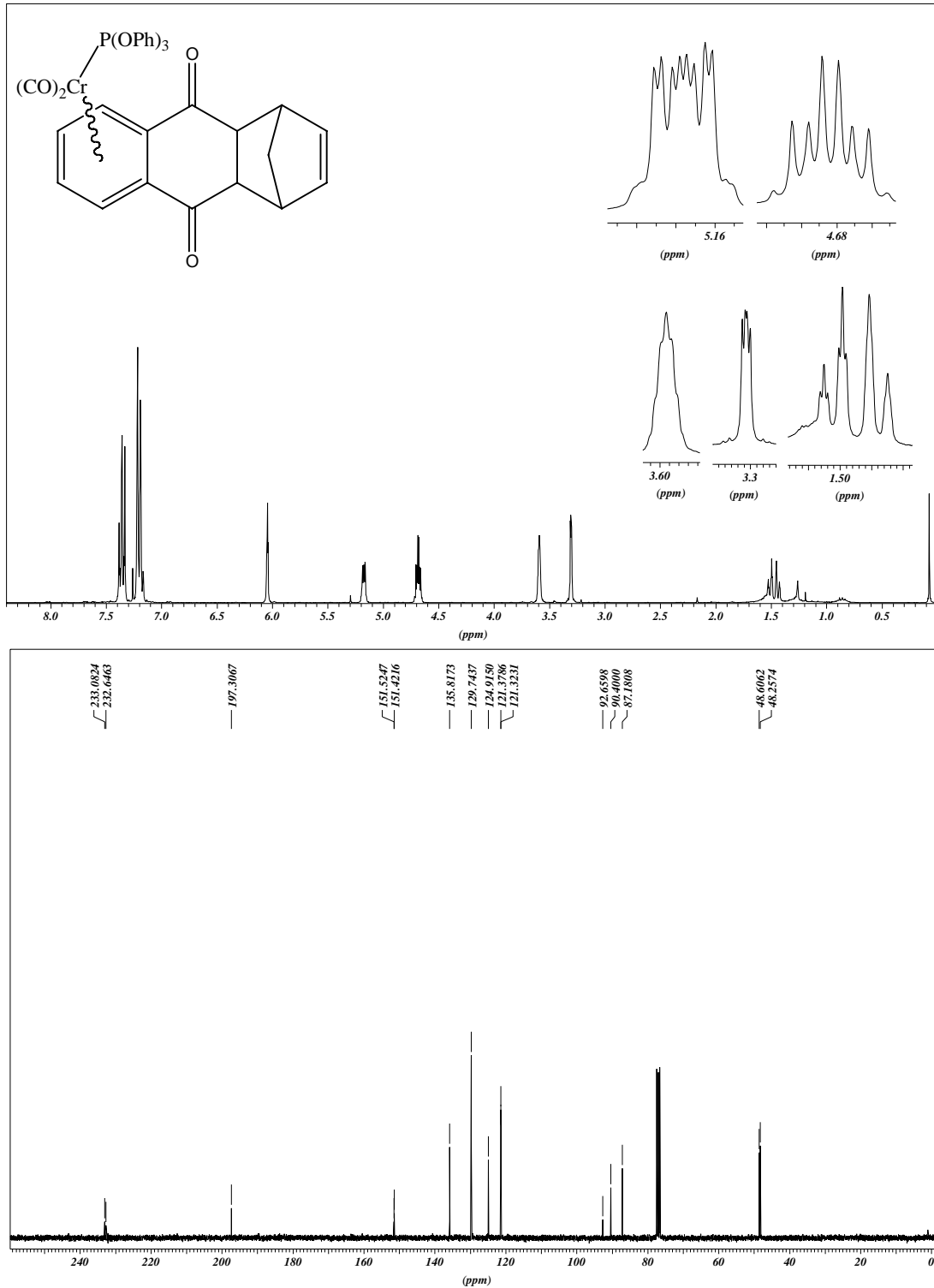
VI.2.29 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [27]:

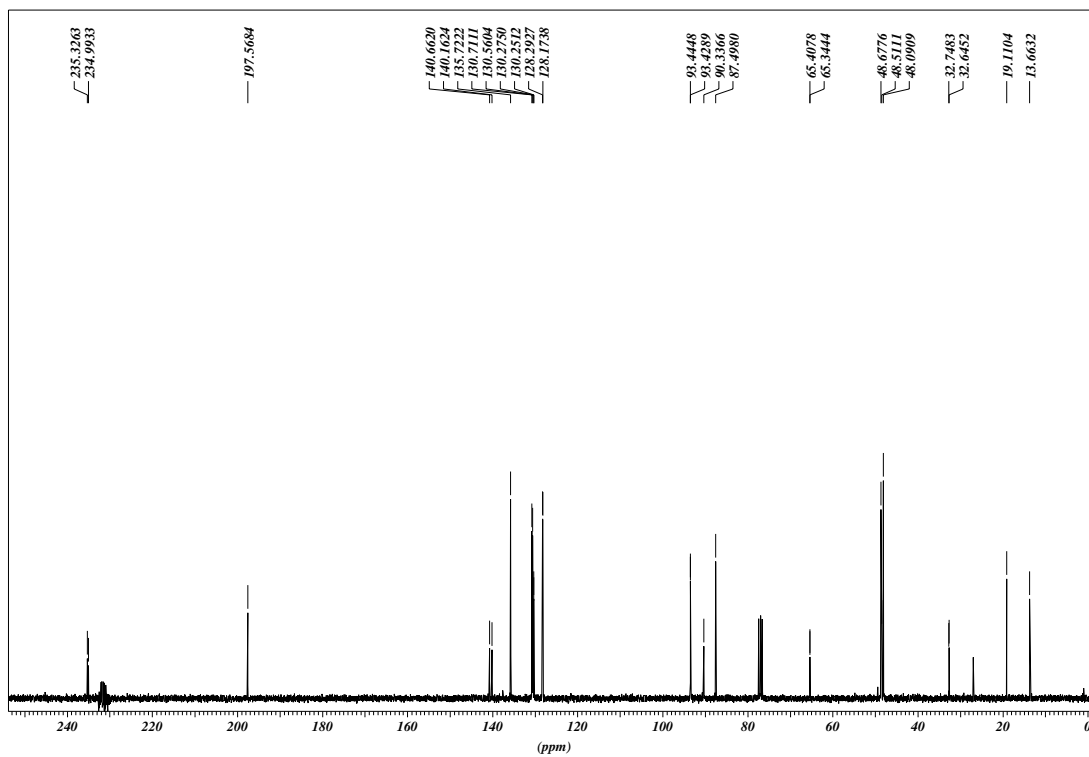
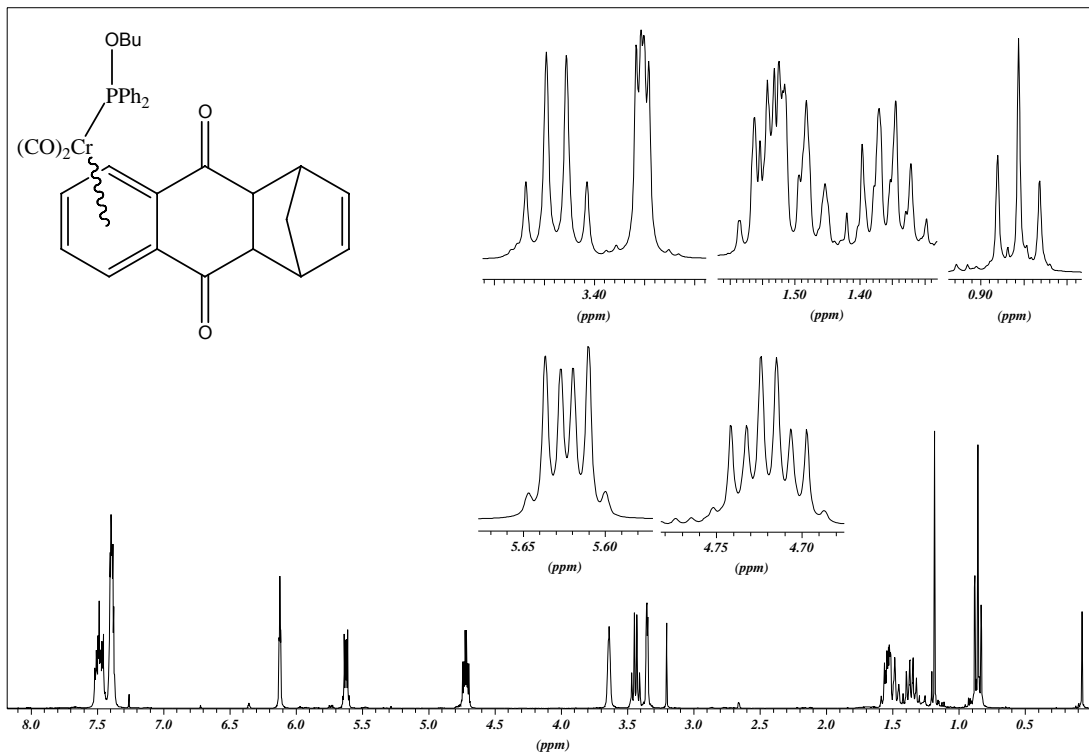
VI.2.30 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [28]:



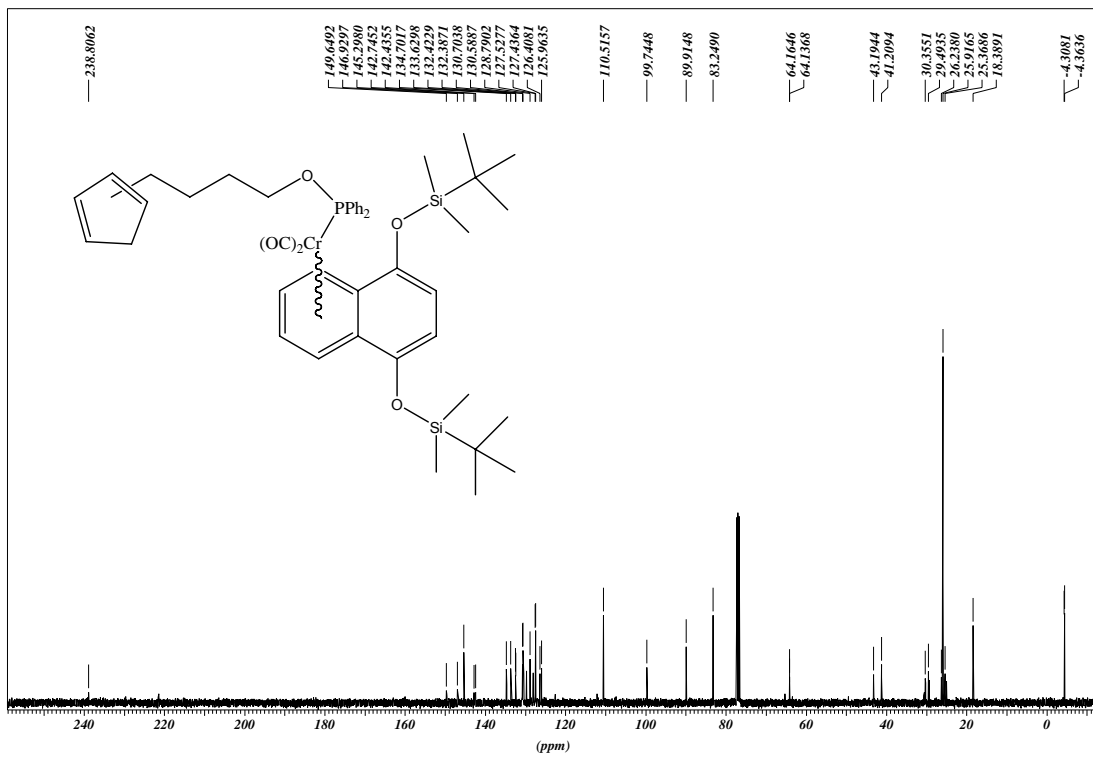
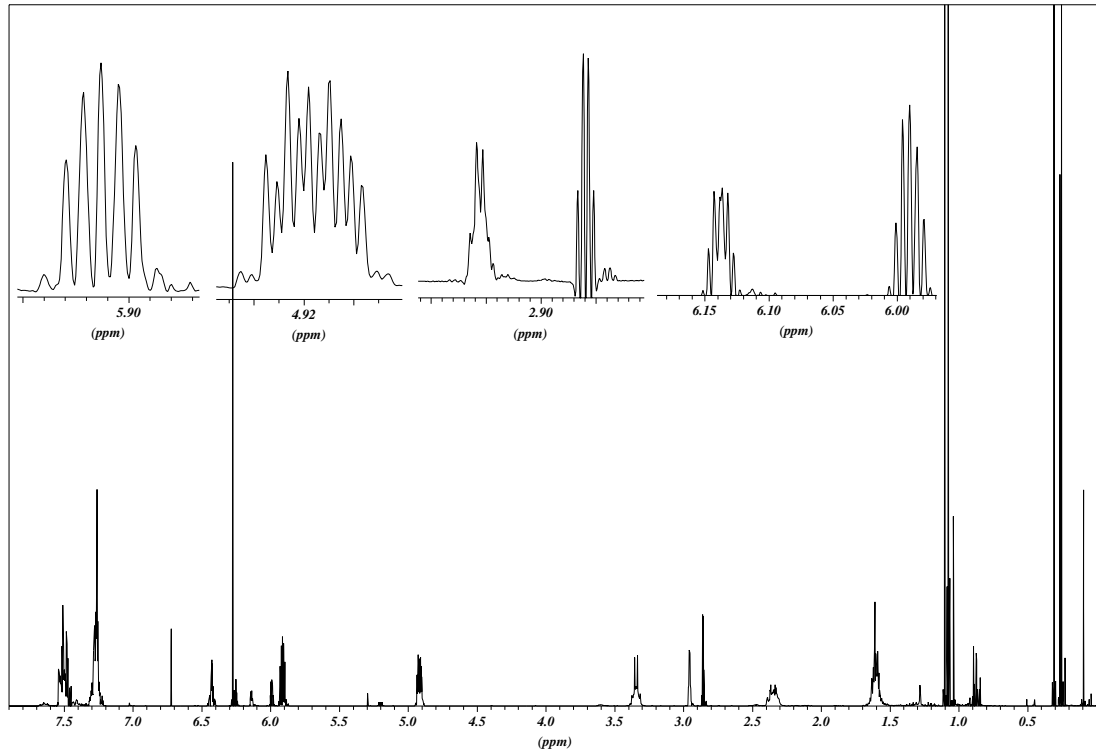
VI.2.31 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [29]:

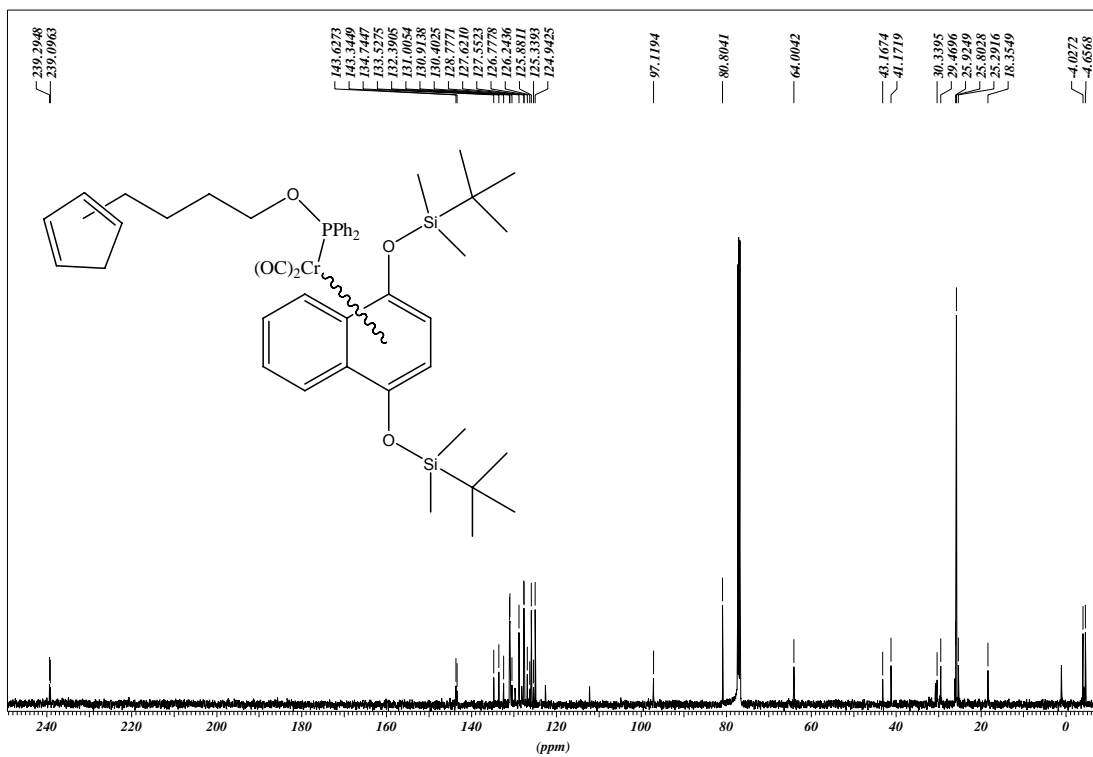
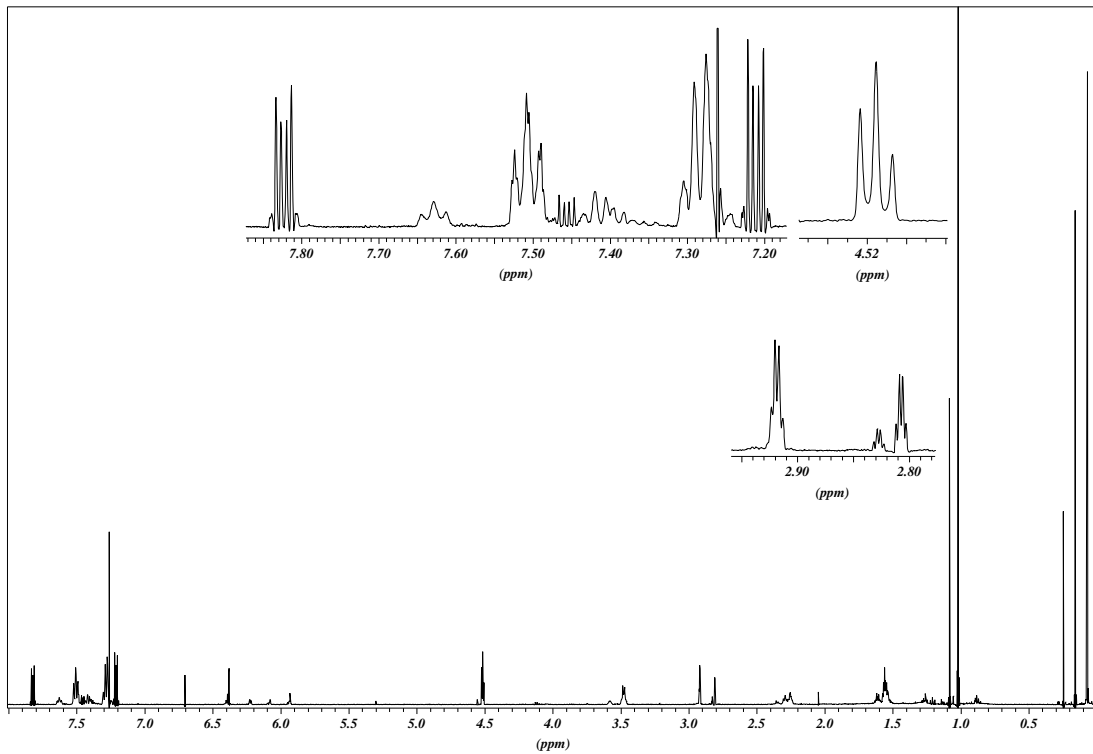
VI.2.32 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [30]:



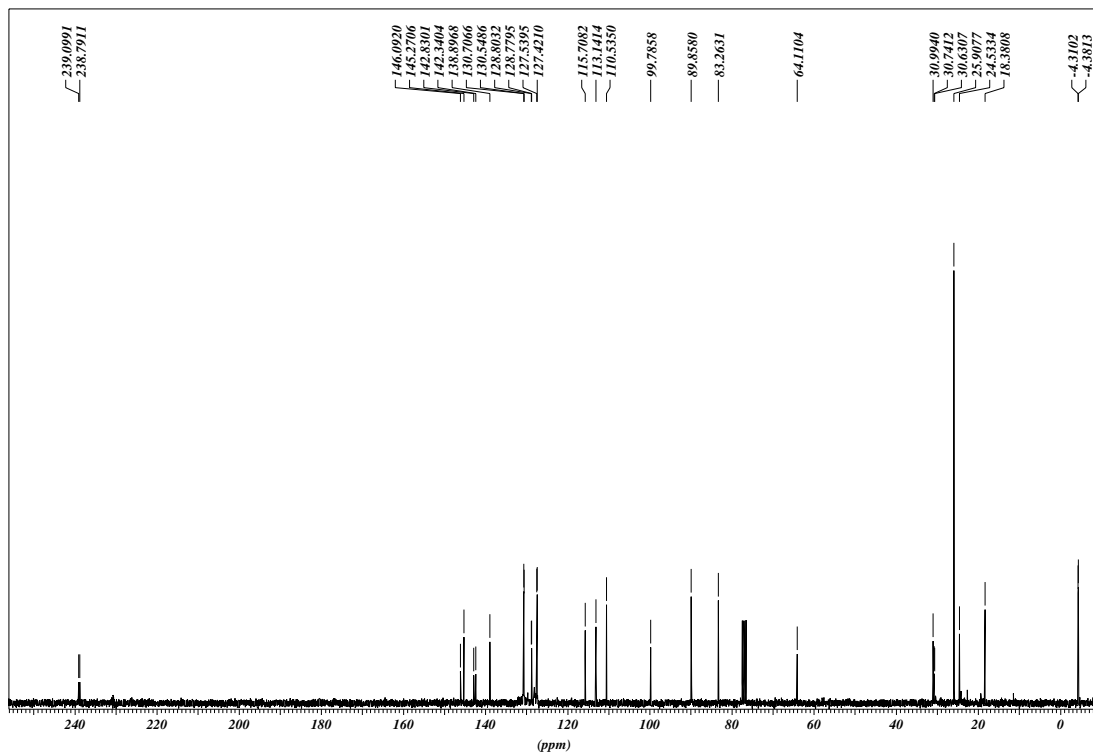
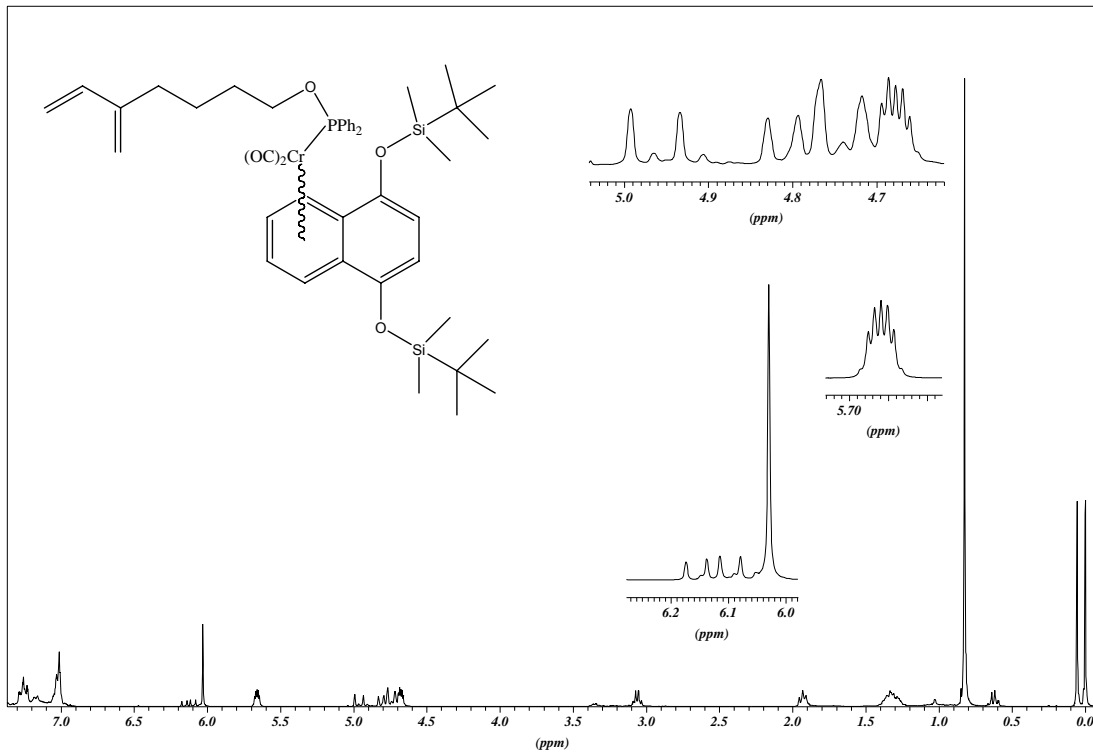
VI.2.33 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [31]:

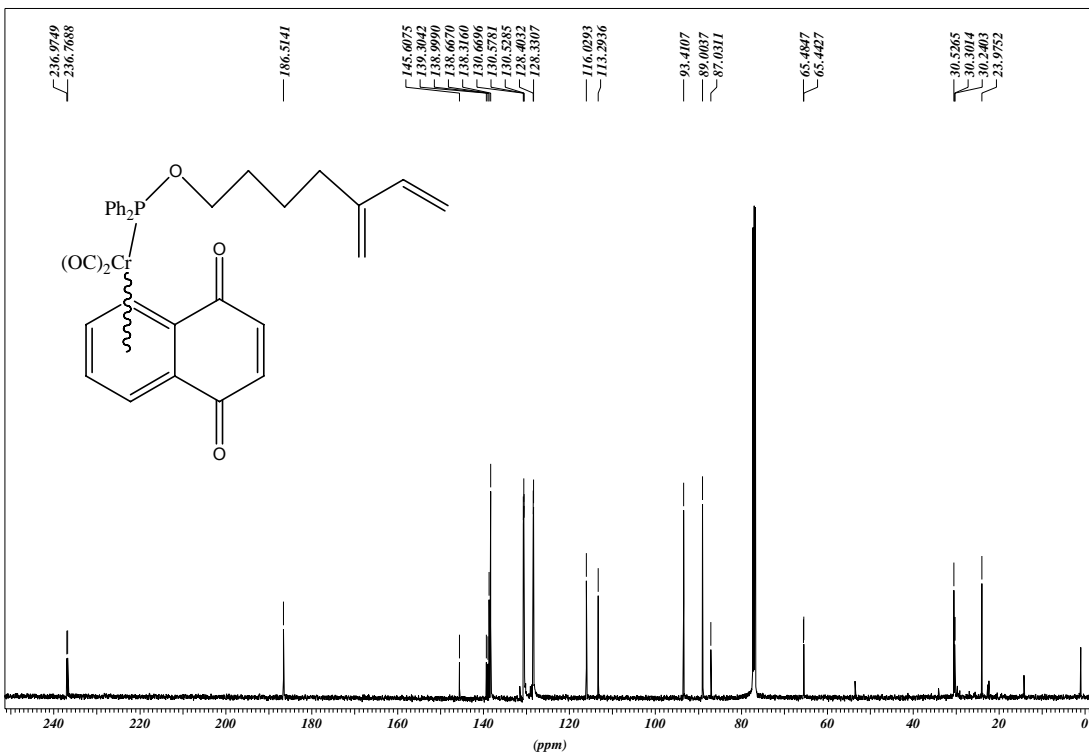
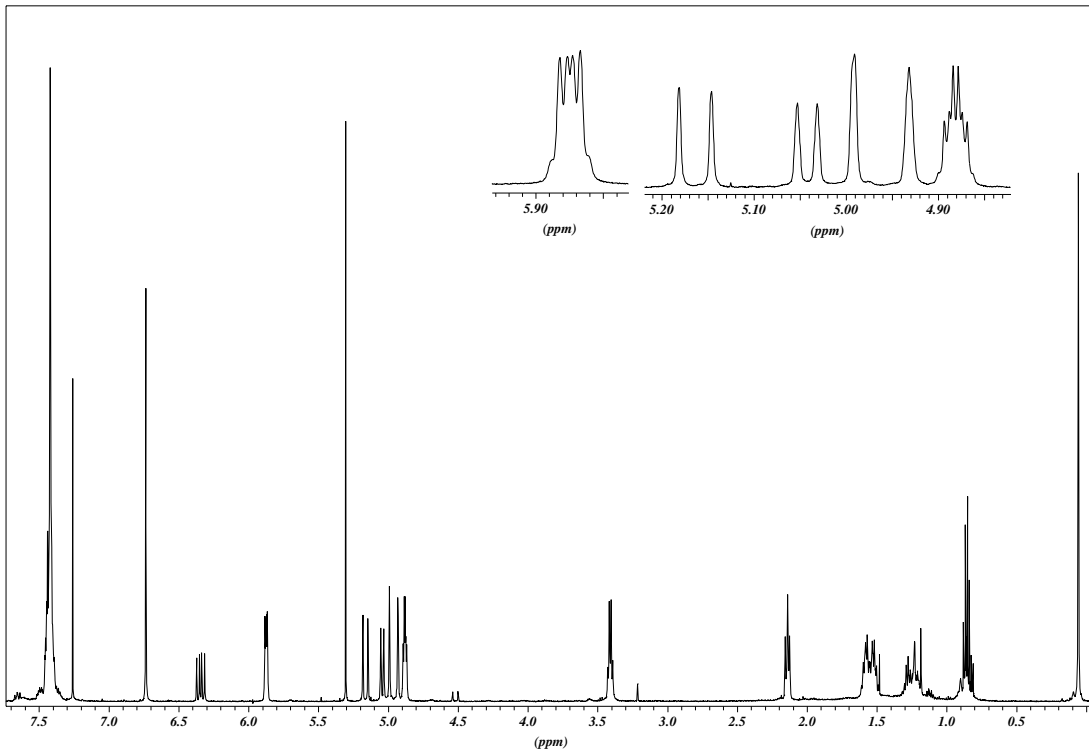
VI.2.34 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [38a]:

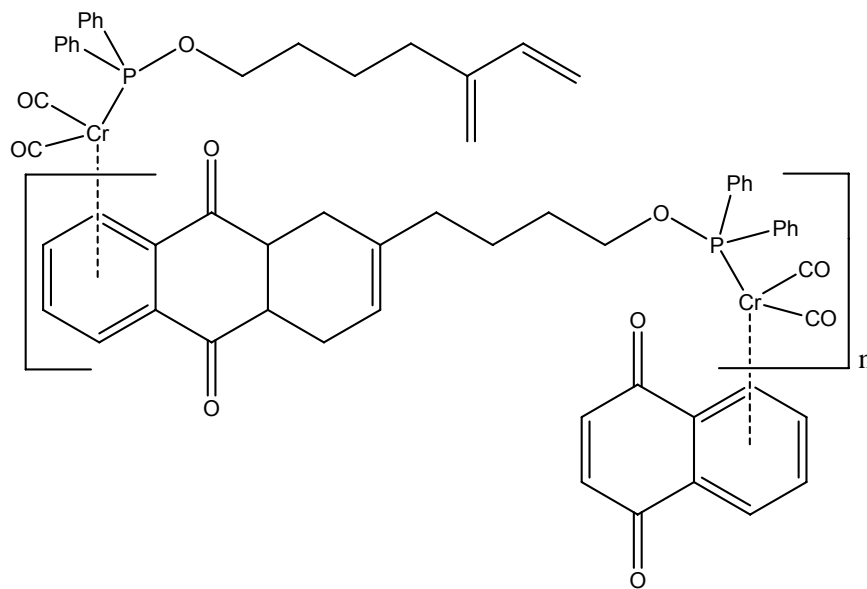
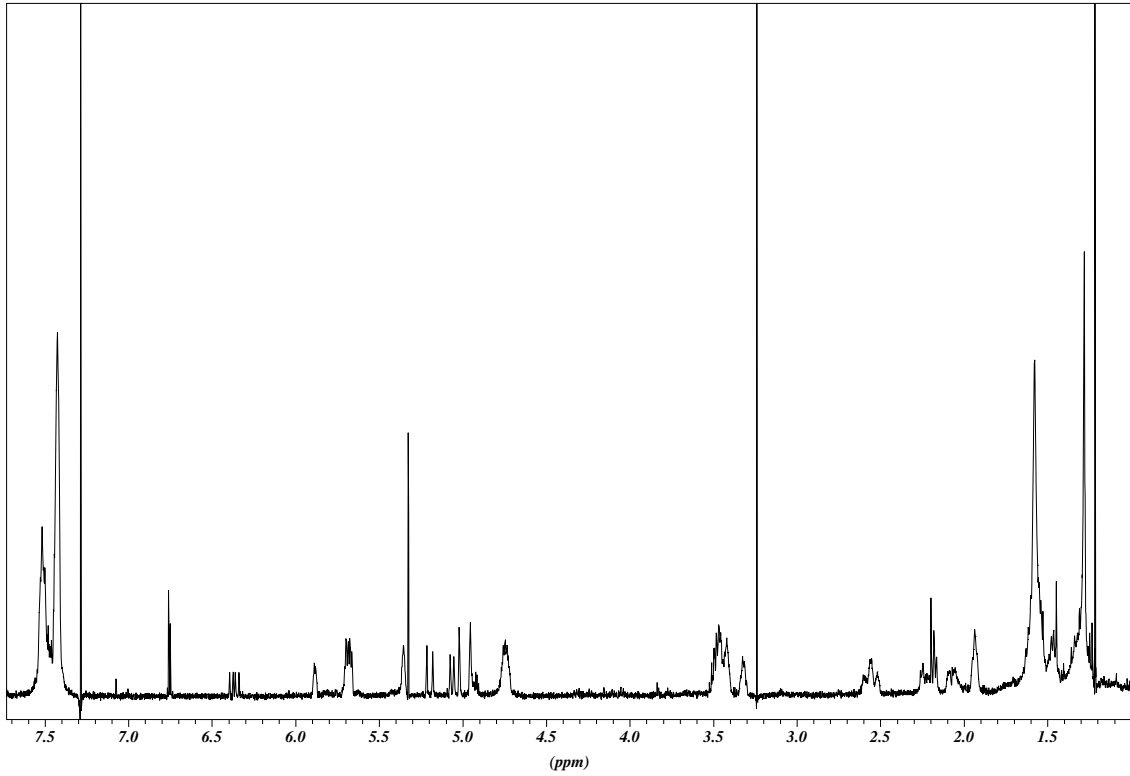


VI.2.35 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [38b]:

VI.2.36 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [39]:

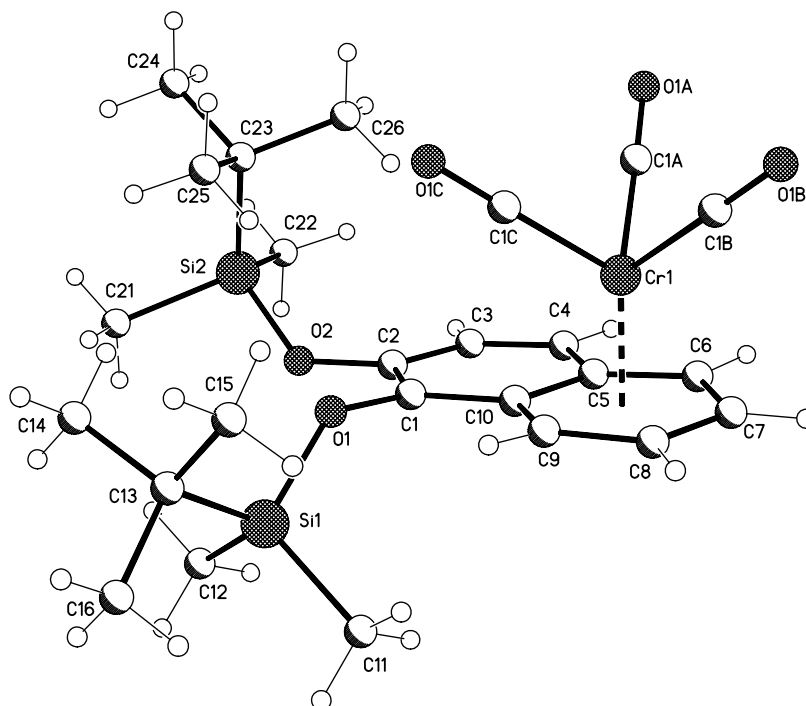


VI.2.37 ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von [40]:

VI.2.38 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [41]:

VI.3 Röntgenstrukturanalysen

VI.3.1 Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,2-bis[(dimethylethyl)-dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [8B]:



Crystal data and structure refinement for [8B].

Empirical formula	$C_{25}H_{36}CrO_5Si_2$
Formula weight	524.72
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)
Unit cell dimensions	$a = 18.9776(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.3647(4)$ Å $\beta = 103.957(2)^\circ$ $c = 16.2567(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2803.8(2)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.243 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.524 mm ⁻¹
F(000)	1112

Crystal size	0.35 x 0.15 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.97 to 25.02°
Limiting indices	-22 $\leq h \leq$ 17, -10 $\leq k \leq$ 11, -17 $\leq l \leq$ 19
Reflections collected / unique	13346 / 4730 [R(int) = 0.0494]
Completeness to $\theta = 25.02$	95.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4730 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F^2	0.920
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0784
R indices (all data)	R1 = 0.0882, wR2 = 0.0893
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.315 e. \AA^{-3}

**Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [8B].
U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U_{ij}* tensor.**

	x	y	z	<i>U_{eq}</i>
Cr(1)	4266(1)	8101(1)	5735(1)	24(1)
C(1A)	3916(2)	9571(3)	5009(2)	26(1)
O(1A)	3682(1)	10539(2)	4574(1)	36(1)
C(1B)	4839(2)	9399(3)	6420(2)	27(1)
O(1B)	5204(1)	10253(2)	6846(1)	37(1)
C(1C)	3536(2)	8467(3)	6271(2)	28(1)
O(1C)	3072(1)	8710(2)	6603(1)	41(1)
C(1)	3055(2)	5408(3)	5103(2)	22(1)
O(1)	2776(1)	4957(2)	5756(1)	23(1)
Si(1)	2742(1)	3316(1)	6150(1)	27(1)
C(11)	3671(2)	2548(3)	6445(2)	36(1)
C(12)	2157(2)	2139(3)	5354(2)	43(1)
C(13)	2378(2)	3642(3)	7104(2)	32(1)
C(14)	1563(2)	3965(4)	6854(2)	56(1)
C(15)	2772(2)	4930(4)	7606(2)	49(1)
C(16)	2511(2)	2319(4)	7681(2)	70(1)
C(2)	2626(2)	5506(3)	4289(2)	24(1)
O(2)	1925(1)	5021(2)	4126(1)	28(1)
Si(2)	1136(1)	5822(1)	3710(1)	37(1)

C(21)	469(2)	4487(4)	3895(2)	64(1)
C(22)	1015(2)	6123(4)	2557(2)	62(1)
C(23)	1070(2)	7551(3)	4271(2)	38(1)
C(24)	308(2)	8177(4)	3953(2)	73(1)
C(25)	1214(2)	7352(4)	5233(2)	66(1)
C(26)	1625(2)	8632(3)	4099(2)	65(1)
C(3)	2918(2)	6068(3)	3636(2)	29(1)
C(4)	3605(2)	6571(3)	3787(2)	28(1)
C(5)	4072(2)	6503(3)	4619(2)	22(1)
C(6)	4793(2)	7033(3)	4815(2)	28(1)
C(7)	5246(2)	6884(3)	5625(2)	30(1)
C(8)	4968(2)	6282(3)	6277(2)	28(1)
C(9)	4251(2)	5858(3)	6123(2)	24(1)
C(10)	3790(2)	5895(3)	5278(2)	22(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [8B].

Cr(1)-C(1B)	1.820(3)	C(13)-C(16)	1.537(4)
Cr(1)-C(1A)	1.831(3)	C(13)-C(15)	1.544(4)
Cr(1)-C(1C)	1.839(3)	C(2)-O(2)	1.370(3)
Cr(1)-C(9)	2.195(3)	C(2)-C(3)	1.412(4)
Cr(1)-C(8)	2.209(3)	O(2)-Si(2)	1.6656(19)
Cr(1)-C(7)	2.224(3)	Si(2)-C(21)	1.854(3)
Cr(1)-C(6)	2.227(3)	Si(2)-C(22)	1.854(3)
Cr(1)-C(10)	2.305(3)	Si(2)-C(23)	1.876(3)
Cr(1)-C(5)	2.312(2)	C(23)-C(24)	1.531(4)
Cr(1)-Z(Ar)	1.747(2)	C(23)-C(25)	1.534(4)
C(1A)-O(1A)	1.170(3)	C(23)-C(26)	1.535(4)
C(1B)-O(1B)	1.170(3)	C(3)-C(4)	1.352(4)
C(1C)-O(1C)	1.160(3)	C(4)-C(5)	1.429(3)
C(1)-O(1)	1.363(3)	C(5)-C(6)	1.416(4)
C(1)-C(2)	1.380(3)	C(5)-C(10)	1.426(3)
C(1)-C(10)	1.429(4)	C(6)-C(7)	1.395(3)
O(1)-Si(1)	1.6728(18)	C(7)-C(8)	1.411(4)
Si(1)-C(12)	1.851(3)	C(8)-C(9)	1.380(4)
Si(1)-C(11)	1.858(3)	C(9)-C(10)	1.440(3)
Si(1)-C(13)	1.868(3)		
C(13)-C(14)	1.533(4)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.85(12)

C(1B)-Cr(1)-C(1C)	89.60(12)	O(1)-C(1)-C(2)	121.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.13(12)	O(1)-C(1)-C(10)	119.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(9)	120.71(10)	C(2)-C(1)-C(10)	119.4(2)
C(1A)-Cr(1)-C(9)	151.24(11)	C(1)-O(1)-Si(1)	129.90(17)
C(1C)-Cr(1)-C(9)	88.77(11)	O(1)-Si(1)-C(12)	110.58(11)
C(1B)-Cr(1)-C(8)	93.31(11)	O(1)-Si(1)-C(11)	109.42(12)
C(1A)-Cr(1)-C(8)	157.94(12)	C(12)-Si(1)-C(11)	108.79(14)
C(1C)-Cr(1)-C(8)	113.89(11)	O(1)-Si(1)-C(13)	102.94(11)
C(9)-Cr(1)-C(8)	36.51(9)	C(12)-Si(1)-C(13)	113.48(15)
C(1B)-Cr(1)-C(7)	90.23(11)	C(11)-Si(1)-C(13)	111.49(13)
C(1A)-Cr(1)-C(7)	120.92(12)	C(14)-C(13)-C(16)	109.1(3)
C(1C)-Cr(1)-C(7)	150.92(11)	C(14)-C(13)-C(15)	108.3(3)
C(9)-Cr(1)-C(7)	66.55(10)	C(16)-C(13)-C(15)	108.6(2)
C(8)-Cr(1)-C(7)	37.11(10)	C(14)-C(13)-Si(1)	111.29(19)
C(1B)-Cr(1)-C(6)	114.35(12)	C(16)-C(13)-Si(1)	109.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(6)	93.23(11)	C(15)-C(13)-Si(1)	109.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(6)	156.03(11)	O(2)-C(2)-C(1)	119.0(2)
C(9)-Cr(1)-C(6)	78.59(10)	O(2)-C(2)-C(3)	121.2(2)
C(8)-Cr(1)-C(6)	66.24(10)	C(1)-C(2)-C(3)	119.9(3)
C(7)-Cr(1)-C(6)	36.55(9)	C(2)-O(2)-Si(2)	131.69(17)
C(1B)-Cr(1)-C(10)	157.74(10)	O(2)-Si(2)-C(21)	102.26(12)
C(1A)-Cr(1)-C(10)	114.37(10)	O(2)-Si(2)-C(22)	111.04(14)
C(1C)-Cr(1)-C(10)	92.19(11)	C(21)-Si(2)-C(22)	110.03(16)
C(9)-Cr(1)-C(10)	37.22(8)	O(2)-Si(2)-C(23)	110.52(11)
C(8)-Cr(1)-C(10)	65.75(10)	C(21)-Si(2)-C(23)	112.04(16)
C(7)-Cr(1)-C(10)	77.58(10)	C(22)-Si(2)-C(23)	110.69(15)
C(6)-Cr(1)-C(10)	65.49(10)	C(24)-C(23)-C(25)	108.2(3)
C(1B)-Cr(1)-C(5)	150.52(12)	C(24)-C(23)-C(26)	108.7(3)
C(1A)-Cr(1)-C(5)	90.93(10)	C(25)-C(23)-C(26)	107.7(3)
C(1C)-Cr(1)-C(5)	119.80(11)	C(24)-C(23)-Si(2)	109.6(2)
C(9)-Cr(1)-C(5)	66.13(9)	C(25)-C(23)-Si(2)	112.0(2)
C(8)-Cr(1)-C(5)	77.32(9)	C(26)-C(23)-Si(2)	110.6(2)
C(7)-Cr(1)-C(5)	65.36(10)	C(4)-C(3)-C(2)	122.0(2)
C(6)-Cr(1)-C(5)	36.30(9)	C(3)-C(4)-C(5)	120.4(3)
C(10)-Cr(1)-C(5)	35.99(9)	C(6)-C(5)-C(10)	119.2(2)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.0(2)	C(6)-C(5)-C(4)	122.8(3)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.6(2)	C(10)-C(5)-C(4)	118.0(3)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.2(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)	68.56(14)

C(10)-C(5)-Cr(1)	71.73(14)	C(8)-C(9)-C(10)	120.8(3)
C(4)-C(5)-Cr(1)	131.23(18)	C(8)-C(9)-Cr(1)	72.32(16)
C(7)-C(6)-C(5)	121.2(3)	C(10)-C(9)-Cr(1)	75.54(14)
C(7)-C(6)-Cr(1)	71.61(16)	C(5)-C(10)-C(1)	120.2(2)
C(5)-C(6)-Cr(1)	75.14(16)	C(5)-C(10)-C(9)	118.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(3)	C(1)-C(10)-C(9)	121.4(2)
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.84(16)	C(5)-C(10)-Cr(1)	72.28(15)
C(8)-C(7)-Cr(1)	70.90(16)	C(1)-C(10)-Cr(1)	129.62(19)
C(9)-C(8)-C(7)	120.6(2)	C(9)-C(10)-Cr(1)	67.23(14)
C(9)-C(8)-Cr(1)	71.16(16)		
C(7)-C(8)-Cr(1)	71.99(16)		

Torsion angles [°] for [8B].

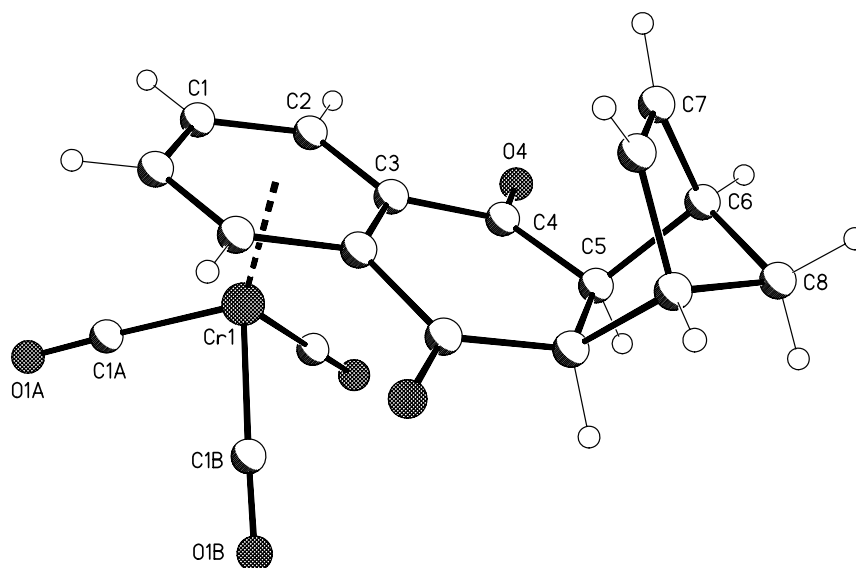
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-59(5)	C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	92.5(3)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	30(5)	C(10)-C(1)-O(1)-Si(1)	-92.6(3)
C(9)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	114(5)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	-64.9(2)
C(8)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-153(5)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	54.9(2)
C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-148(5)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	173.6(2)
C(6)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-174(5)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	75.1(2)
C(10)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	122(5)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	-44.5(3)
C(5)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	150(5)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	-167.7(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-16(11)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	-164.1(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-104(11)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	76.3(2)
C(9)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	167(100)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-46.9(3)
C(8)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	142(11)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	-44.9(2)
C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	105(11)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-164.4(2)
C(6)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	76(11)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	72.3(2)
C(10)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	161(10)	O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	-5.8(4)
C(5)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	72(11)	C(10)-C(1)-C(2)-O(2)	179.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	88(21)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	175.7(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	0(21)	C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	0.8(4)
C(9)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-152(21)	C(1)-C(2)-O(2)-Si(2)	123.7(2)
C(8)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-179(100)	C(3)-C(2)-O(2)-Si(2)	-57.9(3)
C(7)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	177(100)	C(2)-O(2)-Si(2)-C(21)	-170.7(2)
C(6)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-94(21)	C(2)-O(2)-Si(2)-C(22)	72.0(3)
C(10)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-115(21)	C(2)-O(2)-Si(2)-C(23)	-51.3(3)
C(5)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-90(21)	O(2)-Si(2)-C(23)-C(24)	-173.2(2)

C(21)-Si(2)-C(23)-C(24)	-59.8(3)	Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	57.1(2)
C(22)-Si(2)-C(23)-C(24)	63.4(3)	C(10)-C(5)-C(6)-Cr(1)	-52.7(2)
O(2)-Si(2)-C(23)-C(25)	-53.1(3)	C(4)-C(5)-C(6)-Cr(1)	126.1(2)
C(21)-Si(2)-C(23)-C(25)	60.3(3)	C(1B)-Cr(1)-C(6)-C(7)	52.91(19)
C(22)-Si(2)-C(23)-C(25)	-176.5(2)	C(1A)-Cr(1)-C(6)-C(7)	142.01(18)
O(2)-Si(2)-C(23)-C(26)	67.1(2)	C(1C)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-125.3(3)
C(21)-Si(2)-C(23)-C(26)	-179.6(2)	C(9)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-65.82(17)
C(22)-Si(2)-C(23)-C(26)	-56.4(3)	C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-29.62(16)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	179.0(2)	C(10)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-102.61(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.6(4)	C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-130.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.3(4)	C(1B)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-176.28(15)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.0(3)	C(1A)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-87.17(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-0.2(4)	C(1C)-Cr(1)-C(6)-C(5)	5.5(3)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr(1)	-89.8(3)	C(9)-Cr(1)-C(6)-C(5)	65.00(16)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(6)	6.9(3)	C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	101.19(17)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(6)	94.19(17)	C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	130.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-177.43(16)	C(10)-Cr(1)-C(6)-C(5)	28.20(14)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-103.72(17)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-4.3(4)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-66.97(17)	Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	54.5(2)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-29.73(15)	C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	-58.8(2)
C(10)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-133.0(2)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-133.39(18)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(10)	139.9(2)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-45.8(2)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(10)	-132.84(17)	C(1C)-Cr(1)-C(7)-C(6)	137.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(5)-C(10)	-44.46(19)	C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6)	102.90(18)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(10)	29.25(15)	C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	131.4(2)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(10)	66.00(16)	C(10)-Cr(1)-C(7)-C(6)	65.39(16)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(10)	103.24(17)	C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	29.54(16)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(10)	133.0(2)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(8)	95.18(17)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-108.5(3)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-177.18(16)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-21.2(3)	C(1C)-Cr(1)-C(7)-C(8)	5.6(3)
C(1C)-Cr(1)-C(5)-C(4)	67.1(3)	C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-28.53(15)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(4)	140.9(3)	C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-131.4(2)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(4)	177.6(3)	C(10)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-66.04(16)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-145.2(3)	C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-101.89(17)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-115.4(3)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.9(4)
C(10)-Cr(1)-C(5)-C(4)	111.6(3)	Cr(1)-C(7)-C(8)-C(9)	54.1(2)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	4.4(4)	C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	-54.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-176.8(2)	C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(9)	141.41(18)

C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-126.1(3)	C(4)-C(5)-C(10)-Cr(1)	-127.6(2)
C(1C)-Cr(1)-C(8)-C(9)	50.4(2)	O(1)-C(1)-C(10)-C(5)	-173.8(2)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-132.6(2)	C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	1.2(4)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-103.38(18)	O(1)-C(1)-C(10)-C(9)	2.8(4)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-30.77(15)	C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	177.9(2)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-66.85(17)	O(1)-C(1)-C(10)-Cr(1)	-82.4(3)
C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-86.01(17)	C(2)-C(1)-C(10)-Cr(1)	92.6(3)
C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	6.4(4)	C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-5.7(4)
C(1C)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-177.04(16)	Cr(1)-C(9)-C(10)-C(5)	53.1(2)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	132.6(2)	C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	177.6(2)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	29.20(15)	Cr(1)-C(9)-C(10)-C(1)	-123.6(2)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(7)	101.81(17)	C(8)-C(9)-C(10)-Cr(1)	-58.8(2)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	65.73(16)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(5)	-123.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	5.9(4)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(5)	53.60(19)
Cr(1)-C(8)-C(9)-C(10)	60.3(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10)-C(5)	142.54(17)
C(7)-C(8)-C(9)-Cr(1)	-54.5(2)	C(9)-Cr(1)-C(10)-C(5)	-132.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-46.4(2)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(5)	-102.16(18)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(8)	140.9(2)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(5)	-64.95(16)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-135.21(18)	C(6)-Cr(1)-C(10)-C(5)	-28.43(15)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	28.97(16)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(1)	122.0(3)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(8)	65.28(17)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-61.3(3)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(8)	129.5(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10)-C(1)	27.6(2)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(8)	101.21(18)	C(9)-Cr(1)-C(10)-C(1)	112.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-175.95(16)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(1)	142.9(3)
C(1A)-Cr(1)-C(9)-C(10)	11.4(3)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-179.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(9)-C(10)	95.24(17)	C(6)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-143.3(3)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-129.5(2)	C(5)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-114.9(3)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-100.58(17)	C(1B)-Cr(1)-C(10)-C(9)	9.2(4)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-64.27(16)	C(1A)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-174.02(17)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-28.34(15)	C(1C)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-85.08(17)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	177.3(2)	C(8)-Cr(1)-C(10)-C(9)	30.21(16)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	-1.6(4)	C(7)-Cr(1)-C(10)-C(9)	67.43(17)
Cr(1)-C(5)-C(10)-C(1)	126.1(2)	C(6)-Cr(1)-C(10)-C(9)	103.94(18)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	0.6(4)	C(5)-Cr(1)-C(10)-C(9)	132.4(2)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-178.3(2)		
Cr(1)-C(5)-C(10)-C(9)	-50.7(2)		
C(6)-C(5)-C(10)-Cr(1)	51.3(2)		

Hydrogen bonds for [8B] [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(7)-H(7)...O(1A)#1	0.95	2.51	3.223(3)	132.4
C(8)-H(8)...O(1B)#2	0.95	2.68	3.291(3)	122.9
C(9)-H(9)...O(1B)#2	0.95	2.62	3.264(3)	125.6

Symmetry operations used to generate equivalent atoms:#1 $-x+1, -y+2, -z+1$ #2 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ **VI.3.2 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [10]:**

Empirical formula	$C_{18}H_{12}CrO_5$
Formula weight	360.28
Temperature1	23(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbcm (No.57)

Unit cell dimensions	$a = 10.5607(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.7293(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 11.0576(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1486.48(5) \text{ \AA}^3$	
Z, Calculated density	4, 1.610 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.796 mm ⁻¹	
F(000)	736	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.15 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	3.11 to 27.48°	
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -14 \leq l \leq 13$	
Reflections collected / unique	13203 / 1769 [R(int) = 0.0431]	
Completeness to $\theta = 27.48$	98.6 %	
Absorption correction	Empirical from multiple refl.	
Max. and min. transmission	0.76446 and 0.69955	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1769 / 0 / 115	
Goodness-of-fit on F^2	1.055	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0773	
R indices (all data)	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0800	
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.478 e. \AA^{-3}	

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

	X	y	z	<i>U_{eq}</i>
Cr(1)	5880(1)	5042(1)	2500	15(1)
C(1A)	4302(2)	4353(2)	2500	23(1)
O(1A)	3359(1)	3915(1)	2500	36(1)
C(1B)	6437(1)	4104(1)	3672(1)	21(1)

O(1B)	6808(1)	3531(1)	4389(1)	31(1)
C(1)	4981(1)	6523(1)	1857(1)	22(1)
C(2)	6109(1)	6367(1)	1223(1)	20(1)
C(3)	7264(1)	6179(1)	1860(1)	17(1)
C(4)	8416(1)	5882(1)	1152(1)	19(1)
O(4)	8342(1)	5796(1)	56(1)	29(1)
C(5)	9651(1)	5714(1)	1799(1)	19(1)
C(6)	10594(1)	6634(1)	1483(1)	22(1)
C(7)	9951(1)	7633(1)	1898(1)	23(1)
C(8)	11570(2)	6485(2)	2500	26(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [10].

Cr(1)-C(1B)	1.8580(14)	C(8)-C(6)#1	1.5372(19)
Cr(1)-C(1B)#1	1.8580(14)		
Cr(1)-C(1A)	1.884(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1B)#1	88.47(8)
Cr(1)-C(3)#1	2.1753(12)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	88.87(6)
Cr(1)-C(3)	2.1753(12)	C(1B)#1-Cr(1)-C(1A)	88.87(6)
Cr(1)-C(2)#1	2.2125(13)	C(1B)-Cr(1)-C(3)#1	89.32(5)
Cr(1)-C(2)	2.2125(13)	C(1B)#1-Cr(1)-C(3)#1	116.26(5)
Cr(1)-C(1)#1	2.2273(13)	C(1A)-Cr(1)-C(3)#1	154.75(5)
Cr(1)-C(1)	2.2273(13)	C(1B)-Cr(1)-C(3)	116.26(5)
Cr(1)-Z(Ar)	1.692(2)	C(1B)#1-Cr(1)-C(3)	89.32(5)
C(1A)-O(1A)	1.141(2)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	154.75(5)
C(1B)-O(1B)	1.1464(17)	C(3)#1-Cr(1)-C(3)	38.00(6)
C(1)-C(2)	1.3962(19)	C(1B)-Cr(1)-C(2)#1	90.59(6)
C(1)-C(1)#1	1.423(3)	C(1B)#1-Cr(1)-C(2)#1	154.23(6)
C(2)-C(3)	1.4280(18)	C(1A)-Cr(1)-C(2)#1	116.87(5)
C(3)-C(3)#1	1.416(2)	C(3)#1-Cr(1)-C(2)#1	37.97(5)
C(3)-C(4)	1.4949(18)	C(3)-Cr(1)-C(2)#1	68.11(5)
C(4)-O(4)	1.2189(17)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	154.23(6)
C(4)-C(5)	1.5032(19)	C(1B)#1-Cr(1)-C(2)	90.59(6)
C(5)-C(5)#1	1.551(2)	C(1A)-Cr(1)-C(2)	116.87(5)
C(5)-C(6)	1.5772(18)	C(3)#1-Cr(1)-C(2)	68.11(5)
C(6)-C(7)	1.5126(19)	C(3)-Cr(1)-C(2)	37.97(5)
C(6)-C(8)	1.5372(19)	C(2)#1-Cr(1)-C(2)	79.29(7)
C(7)-C(7)#1	1.331(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1)#1	117.13(5)

C(1B)#1-Cr(1)-C(1)#1	154.39(6)	C(1)-C(2)-Cr(1)	72.25(8)
C(1A)-Cr(1)-C(1)#1	90.98(7)	C(3)-C(2)-Cr(1)	69.60(7)
C(3)#1-Cr(1)-C(1)#1	67.63(5)	C(3)#1-C(3)-C(2)	119.51(7)
C(3)-Cr(1)-C(1)#1	80.06(5)	C(3)#1-C(3)-C(4)	121.58(7)
C(2)#1-Cr(1)-C(1)#1	36.66(5)	C(2)-C(3)-C(4)	118.63(11)
C(2)-Cr(1)-C(1)#1	66.76(5)	C(3)#1-C(3)-Cr(1)	71.00(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	154.39(6)	C(2)-C(3)-Cr(1)	72.42(7)
C(1B)#1-Cr(1)-C(1)	117.13(5)	C(4)-C(3)-Cr(1)	123.28(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	90.98(7)	O(4)-C(4)-C(3)	119.45(12)
C(3)#1-Cr(1)-C(1)	80.06(5)	O(4)-C(4)-C(5)	121.02(12)
C(3)-Cr(1)-C(1)	67.63(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.52(11)
C(2)#1-Cr(1)-C(1)	66.76(5)	C(4)-C(5)-C(5)#1	118.42(7)
C(2)-Cr(1)-C(1)	36.66(5)	C(4)-C(5)-C(6)	109.68(10)
C(1)#1-Cr(1)-C(1)	37.26(7)	C(5)#1-C(5)-C(6)	102.80(7)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.59(17)	C(7)-C(6)-C(8)	100.53(12)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.42(12)	C(7)-C(6)-C(5)	105.84(10)
C(2)-C(1)-C(1)#1	120.09(8)	C(8)-C(6)-C(5)	99.74(12)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.09(7)	C(7)#1-C(7)-C(6)	107.68(8)
C(1)#1-C(1)-Cr(1)	71.37(3)	C(6)#1-C(8)-C(6)	94.09(14)
C(1)-C(2)-C(3)	120.38(12)		

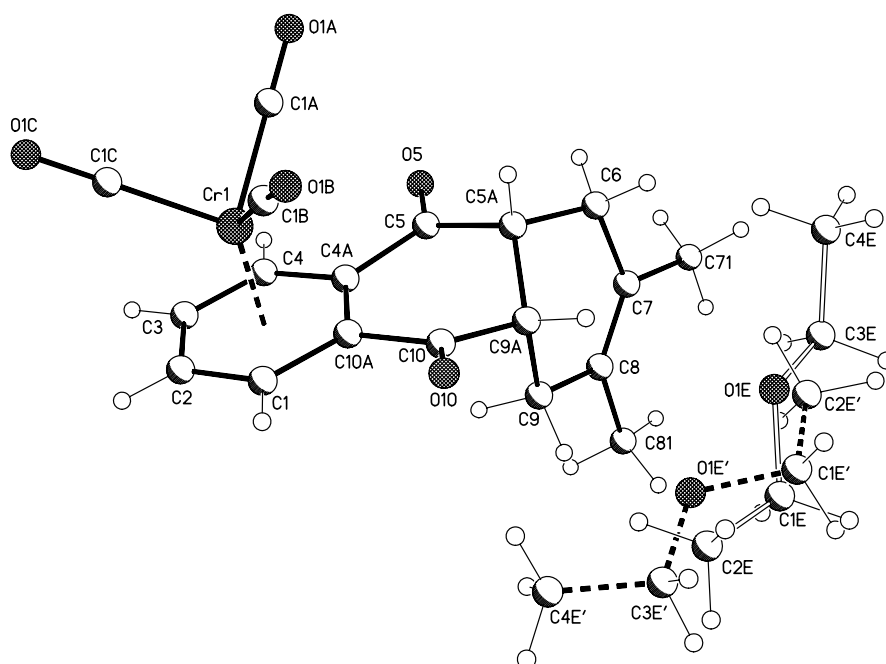
Torsion angles [°] for [10].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-44.24(4)	C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-107(5)
C(1B)#1-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	44.24(4)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.35(13)
C(3)#1-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-130.25(13)	C(1B)#1-Cr(1)-C(1)-C(2)	-48.01(9)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	130.25(13)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-137.23(8)
C(2)#1-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-134.34(5)	C(3)#1-Cr(1)-C(1)-C(2)	66.51(8)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	134.34(5)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	28.97(8)
C(1)#1-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-161.37(3)	C(2)#1-Cr(1)-C(1)-C(2)	103.78(11)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	161.37(3)	C(1)#1-Cr(1)-C(1)-C(2)	132.44(7)
C(1B)#1-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	74(5)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	0.91(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	163(5)	C(1B)#1-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	179.56(6)
C(3)#1-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-43(5)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	90.33(2)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-15(5)	C(3)#1-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	-65.93(4)
C(2)#1-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-81(5)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	-103.46(4)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-14(5)	C(2)#1-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	-28.65(4)
C(1)#1-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-107(5)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(1)#1	-132.44(7)

C(1)#1-C(1)-C(2)-C(3)	1.65(15)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	5.93(17)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-52.28(11)	C(3)#1-Cr(1)-C(3)-C(2)	-130.96(7)
C(1)#1-C(1)-C(2)-Cr(1)	53.93(5)	C(2)#1-Cr(1)-C(3)-C(2)	-100.91(10)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-133.71(13)	C(1)#1-Cr(1)-C(3)-C(2)	-64.75(8)
C(1B)#1-Cr(1)-C(2)-C(1)	138.59(8)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-28.04(8)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	49.56(10)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	66.63(12)
C(3)#1-Cr(1)-C(2)-C(1)	-103.21(8)	C(1B)#1-Cr(1)-C(3)-C(4)	-21.32(11)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-133.28(12)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-107.23(15)
C(2)#1-Cr(1)-C(2)-C(1)	-65.26(9)	C(3)#1-Cr(1)-C(3)-C(4)	115.88(10)
C(1)#1-Cr(1)-C(2)-C(1)	-29.10(7)	C(2)#1-Cr(1)-C(3)-C(4)	145.93(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-0.43(16)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-113.16(13)
C(1B)#1-Cr(1)-C(2)-C(3)	-88.14(8)	C(1)#1-Cr(1)-C(3)-C(4)	-177.91(11)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-177.17(8)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-141.20(11)
C(3)#1-Cr(1)-C(2)-C(3)	30.07(7)	C(3)#1-C(3)-C(4)-O(4)	173.10(9)
C(2)#1-Cr(1)-C(2)-C(3)	68.01(8)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-0.77(18)
C(1)#1-Cr(1)-C(2)-C(3)	104.18(8)	Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	86.18(14)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	133.28(12)	C(3)#1-C(3)-C(4)-C(5)	-8.01(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(3)#1	-1.64(15)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	178.11(11)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(3)#1	-55.13(5)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-94.94(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	172.37(12)	O(4)-C(4)-C(5)-C(5)#1	-173.37(10)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	118.88(11)	C(3)-C(4)-C(5)-C(5)#1	7.76(13)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	53.49(11)	O(4)-C(4)-C(5)-C(6)	69.16(16)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	-49.25(5)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-109.71(13)
C(1B)#1-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	-137.20(4)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	59.70(13)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	136.89(13)	C(5)#1-C(5)-C(6)-C(7)	-67.15(9)
C(2)#1-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	30.05(4)	C(4)-C(5)-C(6)-C(8)	163.67(11)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	130.96(7)	C(5)#1-C(5)-C(6)-C(8)	36.82(9)
C(1)#1-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	66.21(4)	C(8)-C(6)-C(7)-C(7)#1	-32.80(10)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(3)#1	102.93(4)	C(5)-C(6)-C(7)-C(7)#1	70.59(9)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	179.79(8)	C(7)-C(6)-C(8)-C(6)#1	49.23(15)
C(1B)#1-Cr(1)-C(3)-C(2)	91.84(9)	C(5)-C(6)-C(8)-C(6)#1	-59.05(14)

Hydrogen bonds for [10] [Å and °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1)...O(1B)#2	0.95	2.51	3.3191(17)	143.6
C(7)-H(7)...O(4)#3	0.95	2.47	3.3989(17)	165.9
C(5)-H(5)...O(4)#4	1.00	2.66	3.5204(16)	143.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:#1 $x, y, -z+1/2$ #2 $-x+1, -y+1, z-1/2$ #3 $x, -y+3/2, -z$ #4 $-x+2, -y+1, -z$ **VI.3.3 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-6,7- dimethyl-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [11]:**

Empirical formula	$C_{19}H_{16}CrO_5 \cdot 1/2 Et_2O$	
Formula weight	413.38	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/n$ (No.13)	
Unit cell dimensions	$a = 7.4673(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.1415(4)$ Å	$\beta = 90.480(1)^\circ$
	$c = 22.7458(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1892.31(11)$ Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.451 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.637 mm ⁻¹
F(000)	860
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.86 to 25.00°
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	14574 / 3295 [R(int) = 0.0429]
Completeness to $\theta = 25.00$	99.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3295 / 78 / 267
Goodness-of-fit on F ²	0.986
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0813
R indices (all data)	R1 = 0.0565, wR2 = 0.0887
Largest diff. peak and hole	0.254 and -0.263 e.Å ⁻³

Atomic coordinates (× 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for [11].
***U_{eq}* is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U_{ij}* tensor.**

	x	y	z	<i>U_{eq}</i>
Cr(1)	4633(1)	7110(1)	1393(1)	26(1)
C(1A)	6860(3)	7773(2)	1228(1)	26(1)
O(1A)	8229(2)	8176(1)	1115(1)	34(1)
C(1B)	5157(3)	7187(2)	2192(1)	34(1)
O(1B)	5466(2)	7189(2)	2688(1)	54(1)
C(1C)	3711(3)	8659(2)	1413(1)	46(1)
O(1C)	3131(3)	9618(2)	1411(1)	73(1)
C(1)	2761(3)	5632(2)	1572(1)	26(1)
C(2)	1939(3)	6414(2)	1178(1)	31(1)
C(3)	2796(3)	6726(2)	648(1)	35(1)
C(4)	4478(3)	6267(2)	516(1)	30(1)
C(4A)	5357(3)	5487(2)	917(1)	24(1)
C(5)	7239(3)	5088(2)	801(1)	25(1)
O(5)	7968(2)	5382(1)	346(1)	37(1)
C(5A)	8180(3)	4364(2)	1277(1)	25(1)
C(6)	9690(3)	3595(2)	1039(1)	30(1)
C(7)	9071(3)	2441(2)	754(1)	28(1)

C(71)	10543(3)	1827(2)	412(1)	39(1)	
C(8)	7407(3)	2020(2)	811(1)	27(1)	
C(81)	6681(4)	921(2)	503(1)	40(1)	
C(9)	6045(3)	2615(2)	1203(1)	28(1)	
C(9A)	6837(3)	3566(2)	1615(1)	25(1)	
C(10)	5380(3)	4327(2)	1873(1)	26(1)	
O(10)	4891(2)	4264(2)	2381(1)	42(1)	
C(10A)	4478(3)	5156(2)	1444(1)	23(1)	
C(2E)	5533(16)	654(15)	2784(8)	52(4)	s.o.f. = 0.25
C(1E)	7175(15)	125(10)	2495(8)	39(3)	s.o.f. = 0.25
O(1E)	8579(12)	1034(11)	2484(6)	42(1)	s.o.f. = 0.25
C(3E)	10121(17)	761(14)	2120(8)	47(3)	s.o.f. = 0.25
C(4E)	11574(13)	1669(11)	2258(6)	32(3)	s.o.f. = 0.25
C(2E')	9087(14)	436(12)	2156(6)	41(3)	s.o.f. = 0.25
C(1E')	7690(15)	275(12)	2630(5)	38(3)	s.o.f. = 0.25
O(1E')	6149(12)	1025(11)	2480(6)	42(1)	s.o.f. = 0.25
C(3E')	4523(14)	820(13)	2810(7)	47(3)	s.o.f. = 0.25
C(4E')	3111(15)	1714(13)	2620(8)	68(4)	s.o.f. = 0.25

Bond lengths [Å] and angles [°] for [11].

Cr(1)-C(1B)	1.856(3)	C(4)-C(4A)	1.417(3)
Cr(1)-C(1C)	1.859(3)	C(4A)-C(10A)	1.420(3)
Cr(1)-C(1A)	1.861(3)	C(4A)-C(5)	1.500(3)
Cr(1)-C(4A)	2.178(2)	C(5)-O(5)	1.218(2)
Cr(1)-C(10A)	2.183(2)	C(5)-C(5A)	1.519(3)
Cr(1)-C(1)	2.200(2)	C(5A)-C(6)	1.520(3)
Cr(1)-C(4)	2.207(2)	C(5A)-C(9A)	1.549(3)
Cr(1)-C(2)	2.207(2)	C(6)-C(7)	1.511(3)
Cr(1)-C(3)	2.213(2)	C(7)-C(8)	1.335(3)
Cr(1)-Ar	1.687(1)	C(7)-C(71)	1.516(3)
C(1A)-O(1A)	1.147(3)	C(8)-C(81)	1.510(3)
C(1B)-O(1B)	1.150(3)	C(8)-C(9)	1.512(3)
C(1C)-O(1C)	1.152(3)	C(9)-C(9A)	1.529(3)
C(1)-C(2)	1.390(3)	C(9A)-C(10)	1.502(3)
C(1)-C(10A)	1.420(3)	C(10)-O(10)	1.217(2)
C(2)-C(3)	1.411(3)	C(10)-C(10A)	1.499(3)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(2E)-C(1E)	1.515(6)

C(1E)-O(1E)	1.458(6)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	118.10(10)
O(1E)-C(3E)	1.456(6)	C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.27(9)
C(3E)-C(4E)	1.514(6)	C(10A)-Cr(1)-C(3)	79.33(8)
C(2E')-C(1E')	1.518(6)	C(1)-Cr(1)-C(3)	66.78(9)
C(1E')-O(1E')	1.461(6)	C(4)-Cr(1)-C(3)	36.70(9)
O(1E')-C(3E')	1.451(6)	C(2)-Cr(1)-C(3)	37.24(9)
C(3E')-C(4E')	1.511(6)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.7(2)
		O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)	90.48(12)	O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)	89.90(10)	C(2)-C(1)-C(10A)	119.8(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)	88.17(10)	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.91(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	118.26(9)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	70.47(12)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)	151.21(11)	C(1)-C(2)-C(3)	120.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	90.17(9)	C(1)-C(2)-Cr(1)	71.32(13)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	90.30(9)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.59(14)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)	154.80(10)	C(4)-C(3)-C(2)	120.7(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	117.02(9)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.42(13)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	38.00(7)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.17(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	89.03(9)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.0(2)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	117.04(10)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.88(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	154.78(9)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	70.05(12)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	68.35(8)	C(4)-C(4A)-C(10A)	119.2(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1)	37.80(8)	C(4)-C(4A)-C(5)	119.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	155.90(10)	C(10A)-C(4A)-C(5)	120.85(19)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	113.61(11)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	72.26(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	91.49(9)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	71.20(12)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	37.69(8)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	124.78(14)
C(10A)-Cr(1)-C(4)	67.73(8)	O(5)-C(5)-C(4A)	119.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)	79.62(8)	O(5)-C(5)-C(5A)	122.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	114.70(9)	C(4A)-C(5)-C(5A)	117.37(18)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	89.68(10)	C(5)-C(5A)-C(6)	112.62(18)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	155.32(10)	C(5)-C(5A)-C(9A)	111.19(18)
C(4A)-Cr(1)-C(2)	80.08(9)	C(6)-C(5A)-C(9A)	109.77(17)
C(10A)-Cr(1)-C(2)	67.24(8)	C(7)-C(6)-C(5A)	114.07(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.77(8)	C(8)-C(7)-C(6)	122.7(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.99(9)	C(8)-C(7)-C(71)	124.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	151.90(10)	C(6)-C(7)-C(71)	112.56(19)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	88.33(11)	C(7)-C(8)-C(81)	124.8(2)

C(7)-C(8)-C(9)	122.3(2)	C(1)-C(10A)-C(10)	119.93(19)
C(81)-C(8)-C(9)	112.88(19)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	70.81(12)
C(8)-C(9)-C(9A)	113.97(18)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	71.73(12)
C(10)-C(9A)-C(9)	110.63(18)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	128.70(15)
C(10)-C(9A)-C(5A)	110.08(17)	O(1E)-C(1E)-C(2E)	108.8(6)
C(9)-C(9A)-C(5A)	110.08(17)	C(3E)-O(1E)-C(1E)	115.9(6)
O(10)-C(10)-C(10A)	121.1(2)	O(1E)-C(3E)-C(4E)	108.1(6)
O(10)-C(10)-C(9A)	124.2(2)	O(1E')-C(1E')-C(2E')	108.1(6)
C(10A)-C(10)-C(9A)	114.62(18)	C(3E')-O(1E')-C(1E')	116.7(7)
C(4A)-C(10A)-C(1)	120.0(2)	O(1E')-C(3E')-C(4E')	109.4(6)
C(4A)-C(10A)-C(10)	120.04(19)		

Torsion angles [°] for [11].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	167(9)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	136.13(15)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-102(9)	C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	46.08(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	49(9)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-136.2(2)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	77(9)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-102.79(15)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	80(9)	C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.1(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	11(9)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-65.24(14)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-17(9)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.18(14)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-15(9)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-91.73(14)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	145(5)	C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	178.22(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-126(5)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-4.0(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-36(5)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	29.34(12)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-9(5)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	66.90(13)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	28(5)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	132.1(2)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-33(5)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	102.96(14)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	56(5)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	0.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	58(5)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	54.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	179(100)	C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-53.66(18)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	89(8)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-49.71(16)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	2(8)	C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-140.08(16)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-89(8)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	135.0(2)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-92(8)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	66.95(14)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-2(8)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	29.53(13)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-66(8)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	103.97(15)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-29(8)	C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	132.2(2)

C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	178.05(15)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-67.90(13)
C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	87.67(16)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-104.09(15)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	2.8(3)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-132.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.29(14)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	1.8(3)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.71(15)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	55.50(18)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-132.2(2)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-174.17(19)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-28.27(13)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-120.46(19)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(4)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-53.70(19)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	53.5(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	177.80(14)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.24(19)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-5.7(3)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-136.9(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-92.22(14)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	135.19(15)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	130.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	48.16(16)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	101.33(14)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-29.13(13)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	64.99(14)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.89(14)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.41(13)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-104.32(15)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	47.26(16)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-133.2(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-136.3(2)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-3.8(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	137.25(14)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-91.66(16)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-29.20(13)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-178.68(13)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-130.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	104.03(15)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-65.54(13)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	66.26(14)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-102.13(14)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	28.83(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-67.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	133.2(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	108.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.6(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	22.21(19)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	52.86(19)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-115.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-53.4(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-144.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	128.0(2)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	114.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-50.24(17)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	179.42(19)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-138.89(15)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	142.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	132.8(2)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	-4.1(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.39(15)	C(10A)-C(4A)-C(5)-O(5)	180.0(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	64.86(14)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	-92.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	28.66(14)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	173.54(19)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-4.7(3)	C(10A)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-2.4(3)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	177.00(14)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	85.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	88.35(14)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(6)	-25.8(3)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-30.37(13)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	156.59(18)

O(5)-C(5)-C(5A)-C(9A)	-149.5(2)	C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	54.34(18)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(9A)	32.9(2)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	161.4(2)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	-79.9(2)	C(9A)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-21.3(3)
C(9A)-C(5A)-C(6)-C(7)	44.6(3)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	-17.2(3)
C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	-12.7(3)	C(9A)-C(10)-C(10A)-C(1)	160.12(19)
C(5A)-C(6)-C(7)-C(71)	168.04(19)	O(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	72.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(81)	175.5(2)	C(9A)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-110.0(2)
C(71)-C(7)-C(8)-C(81)	-5.3(4)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-139.69(14)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-4.9(3)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	128.6(3)
C(71)-C(7)-C(8)-C(9)	174.3(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-49.65(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(9A)	-11.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	132.27(19)
C(81)-C(8)-C(9)-C(9A)	168.07(19)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	30.14(13)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(10)	165.44(18)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	103.50(14)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(5A)	43.6(2)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	66.58(14)
C(5)-C(5A)-C(9A)-C(10)	-57.0(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	88.04(14)
C(6)-C(5A)-C(9A)-C(10)	177.71(18)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-3.7(3)
C(5)-C(5A)-C(9A)-C(9)	65.2(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	178.08(13)
C(6)-C(5A)-C(9A)-C(9)	-60.1(2)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-132.27(19)
C(9)-C(9A)-C(10)-O(10)	107.0(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-102.13(14)
C(5A)-C(9A)-C(10)-O(10)	-131.2(2)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-28.77(13)
C(9)-C(9A)-C(10)-C(10A)	-70.3(2)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-65.69(13)
C(5A)-C(9A)-C(10)-C(10A)	51.6(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-26.1(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-1.8(3)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-117.9(3)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(1)	174.15(18)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	63.9(2)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	54.24(18)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	113.6(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	179.69(19)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-114.1(2)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-4.4(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	143.7(2)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-124.30(19)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-142.9(2)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-56.01(18)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-179.8(2)
C(5)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	119.91(19)	C(2E)-C(1E)-O(1E)-C(3E)	-168.3(17)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.5(3)	C(1E)-O(1E)-C(3E)-C(4E)	-168.8(14)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-53.81(18)	C(2E')-C(1E')-O(1E')-C(3E')	167.9(14)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	179.07(19)	C(1E')-O(1E')-C(3E')-C(4E')	177.0(14)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	124.74(19)		

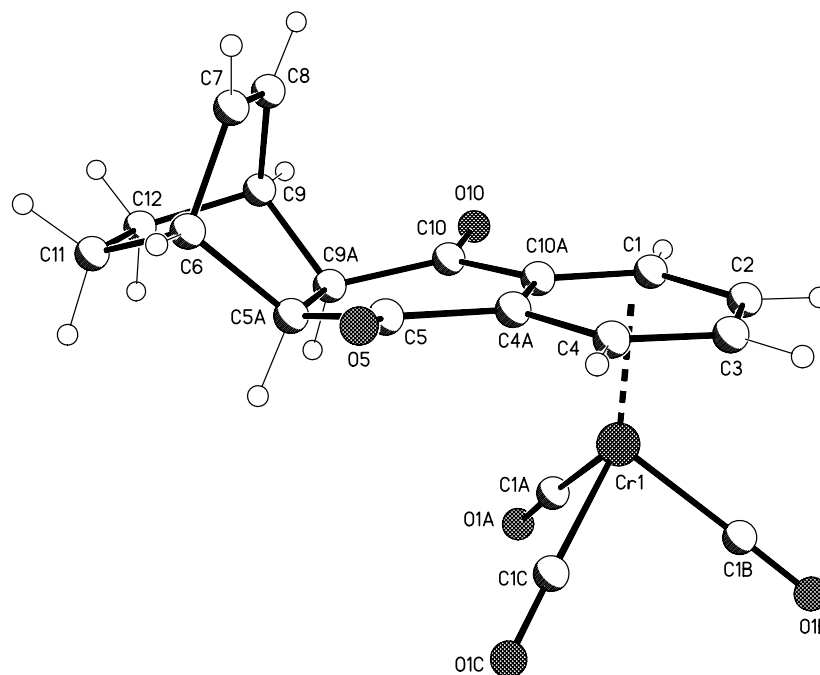
Hydrogen bonds for [11] [Å and °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2)...O(1A)#1	0.95	2.52	3.397(3)	154.1
C(2)-H(2)...O(1B)#2	0.95	2.62	3.272(3)	126.4
C(1)-H(1)...O(10)#2	0.95	2.56	3.464(3)	158.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x-1,y,z

#2 -x+1/2,y,-z+1/2

VI.3.4 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-ethanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [12]:


Empirical formula	C ₁₉ H ₁₄ CrO ₅
Formula weight	374.30
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 6.9355(2) Å $\alpha = 93.664(1)^\circ$ b = 9.5951(2) Å $\beta = 95.636(1)^\circ$ c = 12.5084(4) Å $\gamma = 108.044(1)^\circ$
Volume	783.71(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.586 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.758 mm ⁻¹
F(000)	384
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.65 to 27.49°
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	11563 / 3478 [R(int) = 0.0365]
Completeness to $\theta = 27.49$	97.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3478 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0736
R indices (all data)	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0752
Largest diff. peak and hole	0.374 and -0.434 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for [12].
***U*_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor.**

	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Cr(1)	4904(1)	2113(1)	1513(1)	14(1)
C(1A)	4557(2)	1609(2)	2909(1)	21(1)
O(1A)	4349(2)	1246(1)	3756(1)	32(1)
C(1B)	3302(2)	177(2)	1079(1)	20(1)
O(1B)	2295(2)	-1022(1)	852(1)	32(1)
C(1C)	7187(2)	1493(2)	1613(1)	23(1)
O(1C)	8583(2)	1088(2)	1670(1)	37(1)
C(1)	2915(2)	3537(2)	1475(1)	20(1)
C(2)	2660(2)	2789(2)	449(1)	23(1)
C(3)	4375(2)	2866(2)	-107(1)	22(1)
C(4)	6338(2)	3693(2)	372(1)	18(1)

C(4A)	6627(2)	4443(2)	1427(1)	15(1)
C(5)	8737(2)	5296(2)	1933(1)	17(1)
O(5)	10123(2)	5570(1)	1373(1)	26(1)
C(5A)	9142(2)	5790(2)	3132(1)	17(1)
C(6)	10577(2)	7421(2)	3315(1)	21(1)
C(7)	9334(3)	8384(2)	2978(1)	24(1)
C(8)	7720(3)	8253(2)	3510(1)	27(1)
C(9)	7476(2)	7172(2)	4343(1)	24(1)
C(9A)	7269(2)	5640(2)	3754(1)	17(1)
C(10)	5156(2)	5024(2)	3119(1)	17(1)
O(10)	3641(2)	5037(1)	3529(1)	26(1)
C(10A)	4912(2)	4341(2)	1985(1)	16(1)
C(11)	11304(3)	7787(2)	4535(1)	28(1)
C(12)	9447(3)	7645(2)	5151(1)	32(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [12].

Cr(1)-C(1C)	1.8526(16)	C(5)-C(5A)	1.516(2)
Cr(1)-C(1B)	1.8589(16)	C(5A)-C(9A)	1.5526(19)
Cr(1)-C(1A)	1.8602(16)	C(5A)-C(6)	1.560(2)
Cr(1)-C(10A)	2.1794(14)	C(6)-C(7)	1.499(2)
Cr(1)-C(4A)	2.1995(14)	C(6)-C(11)	1.542(2)
Cr(1)-C(1)	2.2218(14)	C(7)-C(8)	1.335(2)
Cr(1)-C(2)	2.2225(15)	C(8)-C(9)	1.501(2)
Cr(1)-C(4)	2.2231(14)	C(9)-C(12)	1.543(2)
Cr(1)-C(3)	2.2287(15)	C(9)-C(9A)	1.561(2)
Cr(1)-Z(ar)	1.702(1)	C(9A)-C(10)	1.517(2)
C(1A)-O(1A)	1.1444(19)	C(10)-O(10)	1.2170(18)
C(1B)-O(1B)	1.1458(19)	C(10)-C(10A)	1.494(2)
C(1C)-O(1C)	1.147(2)	C(11)-C(12)	1.539(3)
C(1)-C(2)	1.397(2)		
C(1)-C(10A)	1.422(2)	C(1C)-Cr(1)-C(1B)	88.71(7)
C(2)-C(3)	1.421(2)	C(1C)-Cr(1)-C(1A)	88.00(7)
C(3)-C(4)	1.397(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	85.30(6)
C(4)-C(4A)	1.427(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)	125.15(6)
C(4A)-C(10A)	1.4185(19)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)	145.80(6)
C(4A)-C(5)	1.490(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)	90.72(6)
C(5)-O(5)	1.2181(18)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)	94.90(6)

C(1B)-Cr(1)-C(4A)	160.35(6)	C(4)-C(3)-C(2)	119.99(14)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	114.09(6)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.49(8)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)	37.80(5)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.14(9)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	162.12(6)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.09(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	108.95(6)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.93(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	96.06(6)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	70.28(8)
C(10A)-Cr(1)-C(1)	37.69(5)	C(10A)-C(4A)-C(4)	119.60(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	67.54(5)	C(10A)-C(4A)-C(5)	121.13(12)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	146.95(7)	C(4)-C(4A)-C(5)	119.26(13)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	87.10(6)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	70.33(8)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	124.22(6)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	72.07(8)
C(10A)-Cr(1)-C(2)	67.30(5)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	128.75(10)
C(4A)-Cr(1)-C(2)	79.35(6)	O(5)-C(5)-C(4A)	119.11(13)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.63(6)	O(5)-C(5)-C(5A)	120.84(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	88.92(6)	C(4A)-C(5)-C(5A)	120.04(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	123.39(6)	C(5)-C(5A)-C(9A)	117.75(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	151.07(6)	C(5)-C(5A)-C(6)	109.06(12)
C(10A)-Cr(1)-C(4)	67.92(5)	C(9A)-C(5A)-C(6)	109.01(11)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	37.65(5)	C(7)-C(6)-C(11)	108.54(13)
C(1)-Cr(1)-C(4)	79.11(6)	C(7)-C(6)-C(5A)	107.78(12)
C(2)-Cr(1)-C(4)	66.60(6)	C(11)-C(6)-C(5A)	107.67(12)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	110.55(6)	C(8)-C(7)-C(6)	114.24(14)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	93.54(6)	C(7)-C(8)-C(9)	114.35(15)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	161.41(7)	C(8)-C(9)-C(12)	108.29(13)
C(10A)-Cr(1)-C(3)	79.83(5)	C(8)-C(9)-C(9A)	107.60(12)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.10(5)	C(12)-C(9)-C(9A)	107.81(14)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.73(6)	C(10)-C(9A)-C(5A)	117.87(12)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.24(6)	C(10)-C(9A)-C(9)	108.52(12)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.58(6)	C(5A)-C(9A)-C(9)	109.00(11)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.35(13)	O(10)-C(10)-C(10A)	119.14(13)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.34(13)	O(10)-C(10)-C(9A)	120.95(13)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	179.01(15)	C(10A)-C(10)-C(9A)	119.87(12)
C(2)-C(1)-C(10A)	119.86(14)	C(4A)-C(10A)-C(1)	119.79(13)
C(2)-C(1)-Cr(1)	71.71(9)	C(4A)-C(10A)-C(10)	121.38(13)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	69.54(8)	C(1)-C(10A)-C(10)	118.80(13)
C(1)-C(2)-C(3)	120.60(14)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	71.87(8)
C(1)-C(2)-Cr(1)	71.66(9)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	72.77(8)
C(3)-C(2)-Cr(1)	71.61(9)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	125.63(10)

C(12)-C(11)-C(6)	109.44(13)	C(11)-C(12)-C(9)	109.56(13)
------------------	------------	------------------	------------

Torsion angles [°] for [12].

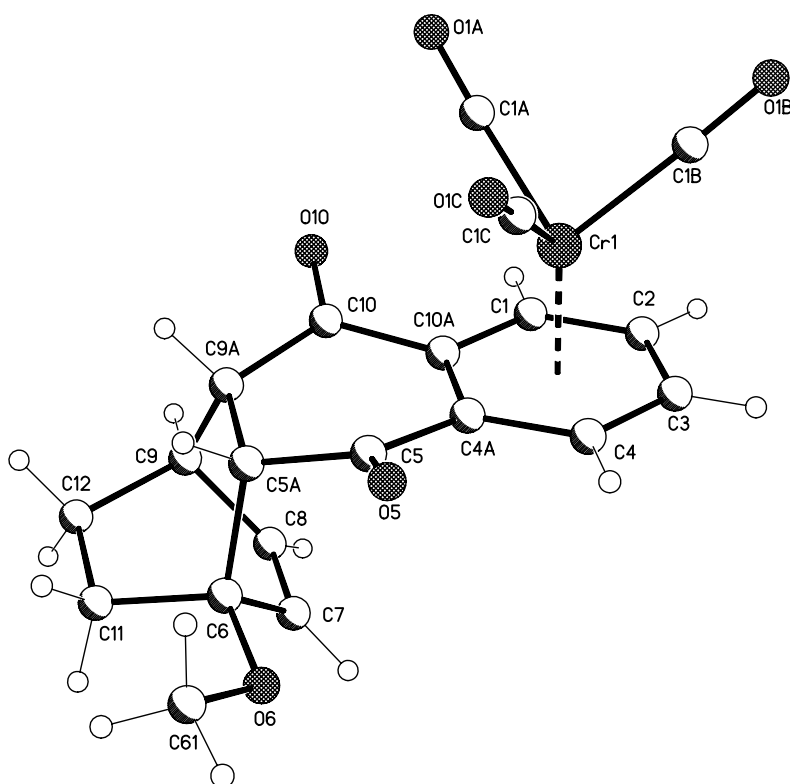
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-52(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	83.29(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	37(3)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-30.31(8)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-177(3)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-133.08(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-146(3)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-67.85(9)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	146(3)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-104.01(9)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	121(3)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.3(2)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-136(3)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.40(13)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	124(3)	C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	52.10(12)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	100(3)	C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-149.05(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	12(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	127.81(10)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-72(3)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	45.50(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-159(3)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.95(9)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-82(3)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-66.50(9)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-112(3)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-103.71(10)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-172(3)	C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-132.48(13)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-149(3)	C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-16.57(16)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-1(9)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-99.71(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	85(9)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	177.98(9)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	174(100)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	103.53(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-161(9)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	65.98(9)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-172(100)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	132.48(13)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-83(9)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	28.77(9)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-124(9)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.2(2)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-94(9)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-54.24(13)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	114.0(2)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	54.42(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-56.54(10)	C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-57.39(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-143.63(10)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-147.33(9)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.08(13)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	126.91(18)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	102.77(10)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	66.48(9)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	65.23(9)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	29.20(8)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	29.07(9)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	103.55(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-19.1(2)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	132.17(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	170.38(9)	C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	170.44(9)

C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	80.50(10)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-131.83(12)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-5.3(2)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-101.60(9)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-65.68(9)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-65.30(9)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-102.96(10)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-28.42(8)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-28.62(9)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-31.68(13)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-132.17(13)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-131.61(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.9(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	58.32(14)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-53.17(12)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	114.66(16)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	54.08(13)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	144.89(14)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	127.92(10)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-178.81(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	40.18(11)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-113.51(15)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-148.20(13)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-141.93(14)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-103.11(10)	C(10A)-C(4A)-C(5)-O(5)	-167.61(13)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-132.63(13)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	13.7(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-65.44(9)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	103.50(15)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-29.26(9)	C(10A)-C(4A)-C(5)-C(5A)	13.4(2)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-99.45(9)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-165.33(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	172.81(9)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-75.50(16)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-15.56(17)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(9A)	169.81(13)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	29.53(8)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(9A)	-11.22(19)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	67.20(9)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(6)	44.97(18)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	103.37(9)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	-136.05(13)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	132.63(13)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	74.27(15)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	0.1(2)	C(9A)-C(5A)-C(6)-C(7)	-55.53(15)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-53.80(11)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(11)	-168.83(12)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	178.89(13)	C(9A)-C(5A)-C(6)-C(11)	61.37(15)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	124.95(12)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-57.75(18)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	53.94(12)	C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	58.59(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-146.34(9)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	113.73(18)	C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	57.39(18)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-56.34(10)	C(7)-C(8)-C(9)-C(9A)	-58.88(18)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	30.23(8)	C(5)-C(5A)-C(9A)-C(10)	-0.65(18)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	66.53(9)	C(6)-C(5A)-C(9A)-C(10)	124.21(13)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	131.83(12)	C(5)-C(5A)-C(9A)-C(9)	-124.85(13)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	103.41(9)	C(6)-C(5A)-C(9A)-C(9)	0.01(16)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	81.83(9)	C(8)-C(9)-C(9A)-C(10)	-74.10(15)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-18.1(2)	C(12)-C(9)-C(9A)-C(10)	169.31(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	171.83(9)	C(8)-C(9)-C(9A)-C(5A)	55.45(16)

C(12)-C(9)-C(9A)-C(5A)	-61.15(15)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	130.54(9)
C(5A)-C(9A)-C(10)-O(10)	-171.41(13)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-130.46(13)
C(9)-C(9A)-C(10)-O(10)	-46.97(18)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-102.27(9)
C(5A)-C(9A)-C(10)-C(10A)	10.81(19)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-29.42(8)
C(9)-C(9A)-C(10)-C(10A)	135.24(13)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-65.56(9)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-2.2(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	172.95(9)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(1)	179.03(13)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-16.33(15)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-56.86(12)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-99.00(9)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	175.83(13)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	130.46(13)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-2.9(2)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	28.19(9)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	121.21(13)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	101.04(9)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	54.62(12)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	64.90(9)
C(5)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-124.11(12)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-73.58(14)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	3.3(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	97.15(15)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	56.43(12)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	14.47(13)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-174.80(13)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-116.07(15)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-121.70(12)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	113.47(15)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-53.10(13)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	141.66(13)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	172.78(13)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-145.49(13)
C(9A)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-9.4(2)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	178.37(13)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	-9.1(2)	C(7)-C(6)-C(11)-C(12)	54.49(17)
C(9A)-C(10)-C(10A)-C(1)	168.70(13)	C(5A)-C(6)-C(11)-C(12)	-61.92(16)
O(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-97.87(15)	C(6)-C(11)-C(12)-C(9)	0.43(19)
C(9A)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	79.95(15)	C(8)-C(9)-C(12)-C(11)	-54.91(18)
C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	42.49(11)	C(9A)-C(9)-C(12)-C(11)	61.23(17)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-146.78(11)		

Hydrogen bonds for [12] [Å and °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(4)-H(4)...O(5)#1	0.95	2.48	3.3851(18)	159.8
C(9)-H(9)...O(1A)#2	1.00	2.54	3.2984(19)	132.8
C(2)-H(2)...O(1B)#3	0.95	2.56	3.504(2)	172.3
C(7)-H(7)...O(1C)#4	0.95	2.53	3.300(2)	138.7
C(1)-H(1)...O(5)#5	0.95	2.63	3.1448(18)	114.4
C(1)-H(1)...O(1C)#5	0.95	2.64	3.233(2)	121.0
C(5A)-H(5A)...O(10)#6	1.00	2.62	3.4122(18)	136.1
C(12)-H(12B)...O(10)#2	0.99	2.66	3.429(2)	135.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:#1 $-x+2, -y+1, -z$ #2 $-x+1, -y+1, -z+1$ #3 $-x, -y, -z$ #4 $x, y+1, z$ #5 $x-1, y, z$ #6 $x+1, y, z$ **VI.3.5 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8-ethano-5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [13]:**

Empirical formula	$C_{20}H_{16}CrO_6$	
Formula weight	404.33	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/c$ (No.14)	
Unit cell dimensions	$a = 13.6285(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3366(2)$ Å	$\beta = 109.779(1)^\circ$
	$c = 11.6997(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1700.97(6)$ Å ³	

Z, Calculated density	4, 1.579 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.709 mm ⁻¹
F(000)	832
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.30 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	3.18 to 27.47°
Limiting indices	-17 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15
Reflections collected / unique	19612 / 3810 [R(int) = 0.0344]
Completeness to $\theta = 27.47$	98.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3810 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0774
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0794
Largest diff. peak and hole	0.329 and -0.393 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for [13].
***U*_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor.**

	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Cr(1)	1475(1)	6515(1)	1833(1)	13(1)
C(1A)	123(1)	6530(1)	1877(1)	18(1)
O(1A)	-723(1)	6532(1)	1858(1)	27(1)
C(1B)	942(1)	7345(1)	387(1)	17(1)
O(1B)	585(1)	7865(1)	-502(1)	25(1)
C(1C)	1717(1)	7952(1)	2663(1)	17(1)
O(1C)	1883(1)	8830(1)	3181(1)	23(1)
C(1)	1423(1)	4581(1)	1722(1)	23(1)
C(2)	1865(1)	4998(2)	879(1)	26(1)
C(3)	2731(1)	5778(2)	1248(1)	23(1)
C(4)	3157(1)	6127(1)	2464(1)	19(1)
C(4A)	2721(1)	5695(1)	3332(1)	16(1)
C(5)	3122(1)	6152(1)	4600(1)	16(1)
O(5)	3646(1)	7046(1)	4836(1)	22(1)
C(5A)	2893(1)	5457(1)	5585(1)	15(1)

C(6)	3860(1)	4630(1)	6251(1)	15(1)
O(6)	4834(1)	5198(1)	6467(1)	20(1)
C(61)	5112(1)	6092(2)	7377(2)	28(1)
C(7)	3838(1)	3584(1)	5453(1)	17(1)
C(8)	2970(1)	2936(1)	5167(1)	18(1)
C(9)	2167(1)	3404(1)	5671(1)	18(1)
C(9A)	1887(1)	4687(1)	5182(1)	17(1)
C(10)	1307(1)	4586(1)	3831(1)	20(1)
O(10)	431(1)	4182(1)	3457(1)	30(1)
C(10A)	1850(1)	4928(1)	2960(1)	18(1)
C(11)	3687(1)	4186(1)	7414(1)	20(1)
C(12)	2658(1)	3481(1)	7064(1)	22(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [13].

Cr(1)-C(1B)	1.8565(15)	C(5A)-C(6)	1.5894(19)
Cr(1)-C(1A)	1.8603(16)	C(6)-O(6)	1.4184(17)
Cr(1)-C(1C)	1.8678(16)	C(6)-C(7)	1.503(2)
Cr(1)-C(10A)	2.1863(14)	C(6)-C(11)	1.542(2)
Cr(1)-C(4A)	2.1924(14)	O(6)-C(61)	1.4251(19)
Cr(1)-C(1)	2.1956(16)	C(7)-C(8)	1.335(2)
Cr(1)-C(4)	2.2017(15)	C(8)-C(9)	1.505(2)
Cr(1)-C(2)	2.2108(16)	C(9)-C(12)	1.541(2)
Cr(1)-C(3)	2.2112(15)	C(9)-C(9A)	1.562(2)
Cr(1)-Z(Ar)	1.685(1)	C(9A)-C(10)	1.514(2)
C(1A)-O(1A)	1.1451(19)	C(10)-O(10)	1.2131(18)
C(1B)-O(1B)	1.1502(18)	C(10)-C(10A)	1.498(2)
C(1C)-O(1C)	1.1474(19)	C(11)-C(12)	1.545(2)
C(1)-C(2)	1.401(2)		
C(1)-C(10A)	1.421(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	86.27(6)
C(2)-C(3)	1.420(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1C)	88.68(6)
C(3)-C(4)	1.399(2)	C(1A)-Cr(1)-C(1C)	88.87(6)
C(4)-C(4A)	1.425(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)	155.03(6)
C(4A)-C(10A)	1.416(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)	91.28(6)
C(4A)-C(5)	1.490(2)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)	116.14(6)
C(5)-O(5)	1.2171(18)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	154.45(6)
C(5)-C(5A)	1.513(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	119.22(6)
C(5A)-C(9A)	1.5576(19)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)	90.10(6)

C(10A)-Cr(1)-C(4A)	37.74(5)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.26(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	117.23(6)	C(3)-C(4)-C(4A)	119.85(15)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	89.89(6)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.89(9)
C(1C)-Cr(1)-C(1)	153.92(6)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	70.72(8)
C(10A)-Cr(1)-C(1)	37.85(5)	C(10A)-C(4A)-C(4)	120.03(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	67.95(6)	C(10A)-C(4A)-C(5)	120.38(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	116.66(6)	C(4)-C(4A)-C(5)	119.31(13)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	157.07(6)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	70.89(8)
C(1C)-Cr(1)-C(4)	91.13(6)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	71.43(8)
C(10A)-Cr(1)-C(4)	68.23(6)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	124.93(10)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	37.85(5)	O(5)-C(5)-C(4A)	120.34(13)
C(1)-Cr(1)-C(4)	80.17(6)	O(5)-C(5)-C(5A)	121.14(13)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	91.18(6)	C(4A)-C(5)-C(5A)	118.49(13)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	115.50(6)	C(5)-C(5A)-C(9A)	116.64(12)
C(1C)-Cr(1)-C(2)	155.58(6)	C(5)-C(5A)-C(6)	109.25(11)
C(10A)-Cr(1)-C(2)	67.52(6)	C(9A)-C(5A)-C(6)	108.49(11)
C(4A)-Cr(1)-C(2)	79.66(6)	O(6)-C(6)-C(7)	106.83(11)
C(1)-Cr(1)-C(2)	37.08(6)	O(6)-C(6)-C(11)	113.83(11)
C(4)-Cr(1)-C(2)	67.22(6)	C(7)-C(6)-C(11)	108.25(12)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	90.84(6)	O(6)-C(6)-C(5A)	112.99(11)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	152.81(7)	C(7)-C(6)-C(5A)	108.78(11)
C(1C)-Cr(1)-C(3)	118.12(6)	C(11)-C(6)-C(5A)	106.01(11)
C(10A)-Cr(1)-C(3)	80.11(6)	C(6)-O(6)-C(61)	116.88(11)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.41(5)	C(8)-C(7)-C(6)	114.83(13)
C(1)-Cr(1)-C(3)	67.51(6)	C(7)-C(8)-C(9)	114.05(13)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.96(6)	C(8)-C(9)-C(12)	108.79(12)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.46(6)	C(8)-C(9)-C(9A)	107.77(12)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.43(13)	C(12)-C(9)-C(9A)	107.43(12)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.01(13)	C(10)-C(9A)-C(5A)	116.95(12)
O(1C)-C(1C)-Cr(1)	178.83(13)	C(10)-C(9A)-C(9)	106.79(12)
C(2)-C(1)-C(10A)	119.95(15)	C(5A)-C(9A)-C(9)	109.23(11)
C(2)-C(1)-Cr(1)	72.05(9)	O(10)-C(10)-C(10A)	120.31(14)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	70.72(9)	O(10)-C(10)-C(9A)	120.46(13)
C(1)-C(2)-C(3)	120.44(14)	C(10A)-C(10)-C(9A)	119.14(12)
C(1)-C(2)-Cr(1)	70.87(9)	C(4A)-C(10A)-C(1)	119.61(13)
C(3)-C(2)-Cr(1)	71.28(9)	C(4A)-C(10A)-C(10)	120.39(13)
C(4)-C(3)-C(2)	120.12(14)	C(1)-C(10A)-C(10)	119.67(13)
C(4)-C(3)-Cr(1)	71.16(8)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	71.36(8)

C(1)-C(10A)-Cr(1)	71.43(9)	C(6)-C(11)-C(12)	109.35(12)
C(10)-C(10A)-Cr(1)	123.65(10)	C(9)-C(12)-C(11)	109.85(12)

Torsion angles [°] for [13].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	39(3)	C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-5.01(18)
C(1C)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	128(3)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	29.62(8)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-116(3)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	67.01(9)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-143(3)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	132.01(14)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-78(3)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	103.30(10)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-142(3)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.7(2)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-51(3)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.29(13)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-46(3)	C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-54.04(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	13(4)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-137.04(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-76(4)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-50.61(11)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	98(4)	C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(1)	133.55(14)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-164(4)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	29.56(9)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	100(4)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	66.96(9)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-167(4)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	104.40(10)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	128(4)	C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	133.13(13)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	165(4)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	89.83(9)
C(1B)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-125(6)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	176.26(9)
C(1A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	149(6)	C(1C)-Cr(1)-C(2)-C(3)	0.42(19)
C(10A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	58(6)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-103.57(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	30(6)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-66.17(9)
C(1)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	62(6)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-133.13(13)
C(4)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-8(6)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-28.73(9)
C(2)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-35(6)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(2)
C(3)-Cr(1)-C(1C)-O(1C)	-34(6)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	53.76(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	50.02(11)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-53.10(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	135.77(10)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	136.64(10)
C(1C)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-137.03(13)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-139.91(13)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-132.01(14)	C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(4)	47.69(11)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-102.40(10)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.76(10)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-65.00(9)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-29.60(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-28.71(9)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-104.07(10)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-177.96(9)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-132.51(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-92.22(9)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-90.85(10)

C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-7.40(17)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	132.46(13)
C(1C)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-179.80(9)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	102.77(10)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.75(9)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	66.00(10)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.91(10)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	28.94(9)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	28.44(9)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	108.73(16)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	132.51(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-67.18(14)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	0.2(2)	C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	21.58(12)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	53.98(12)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-114.26(15)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-53.81(13)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-143.95(13)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-50.20(11)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	113.29(16)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	130.96(16)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	179.28(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-139.28(10)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	142.23(13)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.90(11)	C(10A)-C(4A)-C(5)-O(5)	-158.48(14)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	132.00(14)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	15.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.44(10)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	-71.54(17)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.10(9)	C(10A)-C(4A)-C(5)-C(5A)	23.63(19)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	177.81(9)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-162.50(13)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-1.0(2)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	110.56(13)
C(1C)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	88.72(9)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(9A)	154.88(13)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-29.10(9)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(9A)	-27.25(18)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-66.56(9)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(6)	-81.68(17)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-102.90(10)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	96.20(14)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-132.00(14)	C(5)-C(5A)-C(6)-O(6)	41.51(16)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-0.9(2)	C(9A)-C(5A)-C(6)-O(6)	169.66(11)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	53.63(12)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	-76.95(14)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-174.79(13)	C(9A)-C(5A)-C(6)-C(7)	51.20(14)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-120.27(13)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(11)	166.84(12)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-54.52(13)	C(9A)-C(5A)-C(6)-C(11)	-65.01(14)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-137.01(14)	C(7)-C(6)-O(6)-C(61)	-169.08(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	47.08(10)	C(11)-C(6)-O(6)-C(61)	-49.65(17)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	135.84(9)	C(5A)-C(6)-O(6)-C(61)	71.34(15)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-29.69(8)	O(6)-C(6)-C(7)-C(8)	179.42(12)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-132.46(13)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	56.44(16)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-66.46(9)	C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	-58.32(16)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-103.52(10)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.72(18)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-4.55(18)	C(7)-C(8)-C(9)-C(12)	-57.99(16)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	179.54(9)	C(7)-C(8)-C(9)-C(9A)	58.20(16)
C(1C)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-91.70(10)	C(5)-C(5A)-C(9A)-C(10)	7.35(19)

C(6)-C(5A)-C(9A)-C(10)	-116.48(13)	C(9A)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-108.51(14)
C(5)-C(5A)-C(9A)-C(9)	128.73(13)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	135.84(14)
C(6)-C(5A)-C(9A)-C(9)	4.90(15)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-140.26(9)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(10)	68.62(14)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-50.90(10)
C(12)-C(9)-C(9A)-C(10)	-174.30(12)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	131.55(13)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(5A)	-58.73(15)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	29.17(8)
C(12)-C(9)-C(9A)-C(5A)	58.35(15)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	102.55(9)
C(5A)-C(9A)-C(10)-O(10)	-166.99(14)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	65.67(9)
C(9)-C(9A)-C(10)-O(10)	70.36(18)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	4.29(18)
C(5A)-C(9A)-C(10)-C(10A)	16.5(2)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	88.18(10)
C(9)-C(9A)-C(10)-C(10A)	-106.18(14)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	177.55(9)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	0.8(2)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-131.55(13)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(1)	174.63(13)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-102.38(10)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	54.68(12)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-29.00(9)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-172.58(13)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-65.88(9)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(10)	1.3(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-109.52(16)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-118.70(13)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-25.63(13)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-53.88(12)	C(1C)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	63.73(13)
C(5)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	119.95(13)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	114.63(15)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	0.0(2)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-113.81(16)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-54.65(12)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	143.81(13)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	173.44(14)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-142.81(13)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	118.78(13)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-179.69(13)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	54.66(13)	O(6)-C(6)-C(11)-C(12)	-174.52(12)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	161.82(14)	C(7)-C(6)-C(11)-C(12)	-55.90(15)
C(9A)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-21.6(2)	C(5A)-C(6)-C(11)-C(12)	60.67(15)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	-11.6(2)	C(8)-C(9)-C(12)-C(11)	52.79(16)
C(9A)-C(10)-C(10A)-C(1)	164.99(14)	C(9A)-C(9)-C(12)-C(11)	-63.61(15)
O(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	74.95(18)	C(6)-C(11)-C(12)-C(9)	2.54(17)

Hydrogen bonds for [13] [Å and °]

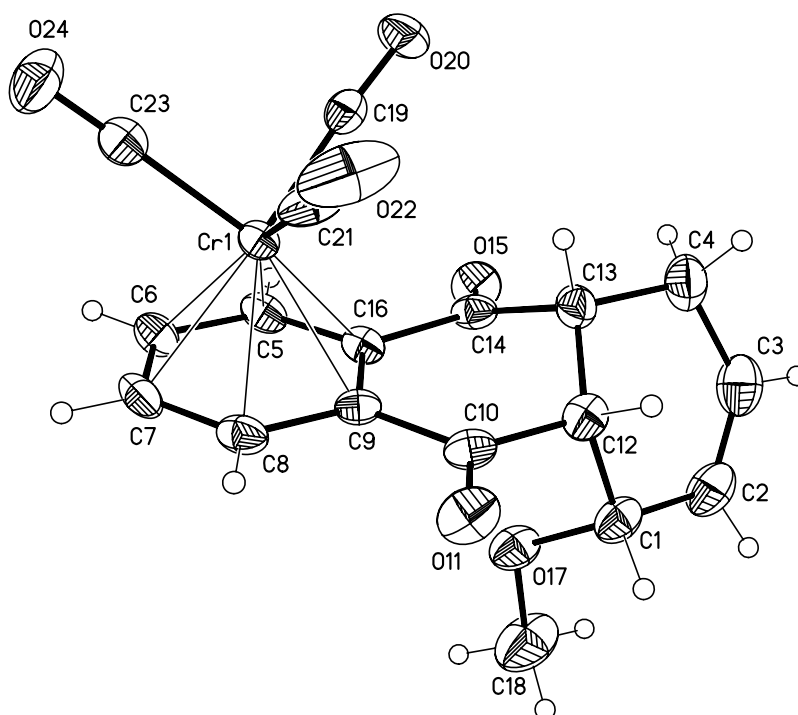
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2)...O(1A)#1	0.95	2.60	3.509(2)	161.1
C(12)-H(12B)...O(1A)#2	0.99	2.45	3.2857(19)	142.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z

#2 -x,-y+1,-z+1

VI.3.6 Tricarbonyl(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5-methoxy-anthracen-9,10-dion)chrom(0) [14]:



Empirical formula	$C_{18} H_{14} Cr O_6$
Formula weight	378.29
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å / Mo-K α
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbca (No.61)
Unit cell dimensions	$a = 15.1675(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.8273(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 18.1842(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	8, 1.541 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.733 mm ⁻¹
F(000)	1552
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.15 mm
θ range for data collection	3.13 to 27.48°
Limiting indices	$-19 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	30527 / 3713 [R(int) = 0.0857]
Completeness to $\theta = 27.48$	99.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	3713 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F^2	0.925
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0896
R indices (all data)	R1 = 0.0836, wR2 = 0.0991
Largest diff. peak and hole	0.918 and -0.412 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [14].
 U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	6273(1)	4001(1)	8076(1)	21(1)
C(1)	6609(2)	3540(2)	5184(2)	30(1)
C(2)	7451(2)	3521(2)	4757(2)	39(1)
C(3)	8225(2)	3267(2)	5057(2)	42(1)
C(4)	8358(2)	2995(2)	5849(2)	39(1)
C(5)	6671(2)	5605(2)	7539(2)	25(1)
C(6)	5930(2)	5818(2)	7968(2)	28(1)
C(7)	5154(2)	5166(2)	7873(2)	29(1)
C(8)	5137(2)	4307(2)	7348(2)	27(1)
C(9)	5898(2)	4058(2)	6917(1)	21(1)
C(10)	5868(2)	3139(2)	6361(1)	26(1)
C(12)	6693(2)	2910(2)	5918(1)	27(1)
C(13)	7541(2)	3230(2)	6318(2)	28(1)
C(14)	7496(2)	4430(2)	6610(1)	24(1)
C(16)	6667(2)	4719(2)	7020(1)	22(1)
C(18)	6130(2)	5355(2)	4755(2)	56(1)
C(19)	7429(2)	3584(2)	8228(1)	26(1)
C(21)	5995(2)	2487(2)	8164(2)	36(1)
C(23)	6087(2)	4121(2)	9089(2)	28(1)
O(11)	5190(1)	2617(2)	6246(1)	37(1)
O(15)	8089(1)	5114(2)	6576(1)	35(1)
O(17)	6335(1)	4672(1)	5377(1)	32(1)
O(20)	8154(1)	3294(2)	8290(1)	36(1)
O(22)	5862(2)	1539(2)	8236(1)	66(1)
O(24)	5949(2)	4185(2)	9707(1)	47(1)

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for [14].

Cr(1)-C(19)	1.842(3)	C(21)-Cr(1)-C(16)	121.00(11)
Cr(1)-C(21)	1.846(3)	C(23)-Cr(1)-C(16)	151.47(10)
Cr(1)-C(23)	1.868(3)	C(19)-Cr(1)-C(9)	113.62(10)
Cr(1)-C(16)	2.184(2)	C(21)-Cr(1)-C(9)	93.09(10)
Cr(1)-C(9)	2.184(2)	C(23)-Cr(1)-C(9)	155.43(11)
Cr(1)-C(8)	2.203(3)	C(16)-Cr(1)-C(9)	37.82(9)
Cr(1)-C(7)	2.217(3)	C(19)-Cr(1)-C(8)	151.44(11)
Cr(1)-C(5)	2.218(2)	C(21)-Cr(1)-C(8)	91.87(11)
Cr(1)-C(6)	2.220(2)	C(23)-Cr(1)-C(8)	117.52(10)
C(1)-O(17)	1.445(3)	C(16)-Cr(1)-C(8)	67.73(9)
C(1)-C(2)	1.494(4)	C(9)-Cr(1)-C(8)	37.91(9)
C(1)-C(12)	1.536(4)	C(19)-Cr(1)-C(7)	156.88(11)
C(2)-C(3)	1.329(4)	C(21)-Cr(1)-C(7)	116.27(12)
C(3)-C(4)	1.490(4)	C(23)-Cr(1)-C(7)	90.05(10)
C(4)-C(13)	1.529(4)	C(16)-Cr(1)-C(7)	79.71(9)
C(5)-C(6)	1.391(4)	C(9)-Cr(1)-C(7)	67.71(10)
C(5)-C(16)	1.410(3)	C(8)-Cr(1)-C(7)	36.80(9)
C(6)-C(7)	1.417(4)	C(19)-Cr(1)-C(5)	92.05(10)
C(7)-C(8)	1.395(4)	C(21)-Cr(1)-C(5)	158.36(11)
C(8)-C(9)	1.425(3)	C(23)-Cr(1)-C(5)	114.20(10)
C(9)-C(16)	1.415(3)	C(16)-Cr(1)-C(5)	37.36(9)
C(9)-C(10)	1.487(4)	C(9)-Cr(1)-C(5)	67.58(9)
C(10)-O(11)	1.218(3)	C(8)-Cr(1)-C(5)	78.87(10)
C(10)-C(12)	1.512(4)	C(7)-Cr(1)-C(5)	66.61(9)
C(12)-C(13)	1.525(4)	C(19)-Cr(1)-C(6)	119.68(11)
C(13)-C(14)	1.517(4)	C(21)-Cr(1)-C(6)	153.26(12)
C(14)-O(15)	1.211(3)	C(23)-Cr(1)-C(6)	88.75(10)
C(14)-C(16)	1.502(3)	C(16)-Cr(1)-C(6)	67.01(9)
C(18)-O(17)	1.424(3)	C(9)-Cr(1)-C(6)	79.80(9)
C(19)-O(20)	1.158(3)	C(8)-Cr(1)-C(6)	66.68(9)
C(21)-O(22)	1.147(3)	C(7)-Cr(1)-C(6)	37.26(9)
C(23)-O(24)	1.145(3)	C(5)-Cr(1)-C(6)	36.52(9)
		O(17)-C(1)-C(2)	112.7(2)
C(19)-Cr(1)-C(21)	86.85(12)	O(17)-C(1)-C(12)	105.2(2)
C(19)-Cr(1)-C(23)	90.94(11)	C(2)-C(1)-C(12)	111.9(2)
C(21)-Cr(1)-C(23)	87.44(11)	C(3)-C(2)-C(1)	123.0(3)
C(19)-Cr(1)-C(16)	88.59(10)	C(2)-C(3)-C(4)	124.5(3)

C(3)-C(4)-C(13)	112.9(2)	C(9)-C(10)-C(12)	117.9(2)
C(6)-C(5)-C(16)	120.4(2)	C(10)-C(12)-C(13)	113.6(2)
C(6)-C(5)-Cr(1)	71.80(14)	C(10)-C(12)-C(1)	107.9(2)
C(16)-C(5)-Cr(1)	69.98(13)	C(13)-C(12)-C(1)	111.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.3(2)	C(14)-C(13)-C(12)	111.2(2)
C(5)-C(6)-Cr(1)	71.67(13)	C(14)-C(13)-C(4)	113.7(2)
C(7)-C(6)-Cr(1)	71.27(14)	C(12)-C(13)-C(4)	111.9(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.6(2)	O(15)-C(14)-C(16)	119.7(2)
C(8)-C(7)-Cr(1)	71.06(15)	O(15)-C(14)-C(13)	125.0(2)
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.48(14)	C(16)-C(14)-C(13)	115.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.8(2)	C(5)-C(16)-C(9)	120.1(2)
C(7)-C(8)-Cr(1)	72.14(15)	C(5)-C(16)-C(14)	119.9(2)
C(9)-C(8)-Cr(1)	70.30(14)	C(9)-C(16)-C(14)	119.9(2)
C(16)-C(9)-C(8)	118.8(2)	C(5)-C(16)-Cr(1)	72.66(14)
C(16)-C(9)-C(10)	121.2(2)	C(9)-C(16)-Cr(1)	71.10(14)
C(8)-C(9)-C(10)	120.0(2)	C(14)-C(16)-Cr(1)	125.29(16)
C(16)-C(9)-Cr(1)	71.08(14)	O(20)-C(19)-Cr(1)	176.5(2)
C(8)-C(9)-Cr(1)	71.78(14)	O(22)-C(21)-Cr(1)	176.5(3)
C(10)-C(9)-Cr(1)	129.96(16)	O(24)-C(23)-Cr(1)	178.1(2)
O(11)-C(10)-C(9)	120.9(2)	C(18)-O(17)-C(1)	113.3(2)
O(11)-C(10)-C(12)	121.1(2)		

Torsion angles [°] for [14].

O(17)-C(1)-C(2)-C(3)	101.4(3)	C(23)-Cr(1)-C(5)-C(16)	176.93(15)
C(12)-C(1)-C(2)-C(3)	-16.9(4)	C(9)-Cr(1)-C(5)-C(16)	-29.80(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.4(4)	C(8)-Cr(1)-C(5)-C(16)	-67.74(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(13)	-9.7(4)	C(7)-Cr(1)-C(5)-C(16)	-104.22(17)
C(19)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-141.63(17)	C(6)-Cr(1)-C(5)-C(16)	-133.4(2)
C(21)-Cr(1)-C(5)-C(6)	131.7(3)	C(16)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.8(4)
C(23)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-49.68(19)	Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-54.2(2)
C(16)-Cr(1)-C(5)-C(6)	133.4(2)	C(16)-C(5)-C(6)-Cr(1)	52.3(2)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(6)	103.60(17)	C(19)-Cr(1)-C(6)-C(5)	45.56(19)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	65.66(16)	C(21)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-142.3(2)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	29.18(16)	C(23)-Cr(1)-C(6)-C(5)	135.93(17)
C(19)-Cr(1)-C(5)-C(16)	84.97(16)	C(16)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-28.62(15)
C(21)-Cr(1)-C(5)-C(16)	-1.7(4)	C(9)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-65.91(16)
		C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-103.23(17)

C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-132.3(2)	C(16)-Cr(1)-C(8)-C(9)	30.30(13)
C(19)-Cr(1)-C(6)-C(7)	177.90(15)	C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	133.3(2)
C(21)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-9.9(3)	C(5)-Cr(1)-C(8)-C(9)	67.66(14)
C(23)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-91.73(17)	C(6)-Cr(1)-C(8)-C(9)	103.86(15)
C(16)-Cr(1)-C(6)-C(7)	103.72(17)	C(7)-C(8)-C(9)-C(16)	-1.5(4)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(7)	66.42(16)	Cr(1)-C(8)-C(9)-C(16)	-55.2(2)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	29.11(15)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	179.9(2)
C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	132.3(2)	Cr(1)-C(8)-C(9)-C(10)	126.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.1(4)	C(7)-C(8)-C(9)-Cr(1)	53.7(2)
Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-54.2(2)	C(19)-Cr(1)-C(9)-C(16)	-52.60(17)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	54.4(2)	C(21)-Cr(1)-C(9)-C(16)	-140.51(16)
C(19)-Cr(1)-C(7)-C(8)	127.1(3)	C(23)-Cr(1)-C(9)-C(16)	128.9(2)
C(21)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-53.21(18)	C(8)-Cr(1)-C(9)-C(16)	130.4(2)
C(23)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-140.37(16)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(16)	102.31(15)
C(16)-Cr(1)-C(7)-C(8)	66.41(15)	C(5)-Cr(1)-C(9)-C(16)	29.46(14)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	28.90(14)	C(6)-Cr(1)-C(9)-C(16)	65.46(14)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	103.12(17)	C(19)-Cr(1)-C(9)-C(8)	176.99(14)
C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	131.8(2)	C(21)-Cr(1)-C(9)-C(8)	89.08(16)
C(19)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-4.7(3)	C(23)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-1.5(3)
C(21)-Cr(1)-C(7)-C(6)	175.03(17)	C(16)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-130.4(2)
C(23)-Cr(1)-C(7)-C(6)	87.86(17)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-28.10(14)
C(16)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-65.36(16)	C(5)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-100.95(15)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-102.87(17)	C(6)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-64.95(14)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-131.8(2)	C(19)-Cr(1)-C(9)-C(10)	62.7(3)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-28.64(15)	C(21)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-25.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.6(4)	C(23)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-115.8(3)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-52.9(2)	C(16)-Cr(1)-C(9)-C(10)	115.3(3)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	54.4(2)	C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-114.3(3)
C(19)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-139.1(2)	C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-142.4(3)
C(21)-Cr(1)-C(8)-C(7)	134.07(17)	C(5)-Cr(1)-C(9)-C(10)	144.8(3)
C(23)-Cr(1)-C(8)-C(7)	45.99(18)	C(6)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-179.2(2)
C(16)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-103.01(16)	C(16)-C(9)-C(10)-O(11)	-175.8(2)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-133.3(2)	C(8)-C(9)-C(10)-O(11)	2.7(4)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-65.64(15)	Cr(1)-C(9)-C(10)-O(11)	93.4(3)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-29.45(15)	C(16)-C(9)-C(10)-C(12)	1.5(3)
C(19)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-5.8(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(12)	180.0(2)
C(21)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-92.62(16)	Cr(1)-C(9)-C(10)-C(12)	-89.3(3)
C(23)-Cr(1)-C(8)-C(9)	179.29(14)	O(11)-C(10)-C(12)-C(13)	-155.4(2)

C(9)-C(10)-C(12)-C(13)	27.4(3)	C(23)-Cr(1)-C(16)-C(5)	-5.9(3)
O(11)-C(10)-C(12)-C(1)	80.7(3)	C(9)-Cr(1)-C(16)-C(5)	131.5(2)
C(9)-C(10)-C(12)-C(1)	-96.6(3)	C(8)-Cr(1)-C(16)-C(5)	101.11(16)
O(17)-C(1)-C(12)-C(10)	48.1(3)	C(7)-Cr(1)-C(16)-C(5)	64.73(16)
C(2)-C(1)-C(12)-C(10)	170.8(2)	C(6)-Cr(1)-C(16)-C(5)	28.02(15)
O(17)-C(1)-C(12)-C(13)	-77.2(2)	C(19)-Cr(1)-C(16)-C(9)	133.28(15)
C(2)-C(1)-C(12)-C(13)	45.5(3)	C(21)-Cr(1)-C(16)-C(9)	47.81(19)
C(10)-C(12)-C(13)-C(14)	-51.2(3)	C(23)-Cr(1)-C(16)-C(9)	-137.4(2)
C(1)-C(12)-C(13)-C(14)	70.8(3)	C(8)-Cr(1)-C(16)-C(9)	-30.37(14)
C(10)-C(12)-C(13)-C(4)	-179.5(2)	C(7)-Cr(1)-C(16)-C(9)	-66.75(15)
C(1)-C(12)-C(13)-C(4)	-57.5(3)	C(5)-Cr(1)-C(16)-C(9)	-131.5(2)
C(3)-C(4)-C(13)-C(14)	-88.2(3)	C(6)-Cr(1)-C(16)-C(9)	-103.46(16)
C(3)-C(4)-C(13)-C(12)	38.7(3)	C(19)-Cr(1)-C(16)-C(14)	19.5(2)
C(12)-C(13)-C(14)-O(15)	-137.2(3)	C(21)-Cr(1)-C(16)-C(14)	-66.0(2)
C(4)-C(13)-C(14)-O(15)	-9.9(4)	C(23)-Cr(1)-C(16)-C(14)	108.8(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(16)	47.9(3)	C(9)-Cr(1)-C(16)-C(14)	-113.8(3)
C(4)-C(13)-C(14)-C(16)	175.2(2)	C(8)-Cr(1)-C(16)-C(14)	-144.2(2)
C(6)-C(5)-C(16)-C(9)	1.8(4)	C(7)-Cr(1)-C(16)-C(14)	179.4(2)
Cr(1)-C(5)-C(16)-C(9)	55.0(2)	C(5)-Cr(1)-C(16)-C(14)	114.7(3)
C(6)-C(5)-C(16)-C(14)	-174.4(2)	C(6)-Cr(1)-C(16)-C(14)	142.7(2)
Cr(1)-C(5)-C(16)-C(14)	-121.2(2)	C(21)-Cr(1)-C(19)-O(20)	66(4)
C(6)-C(5)-C(16)-Cr(1)	-53.2(2)	C(23)-Cr(1)-C(19)-O(20)	153(4)
C(8)-C(9)-C(16)-C(5)	-0.2(3)	C(16)-Cr(1)-C(19)-O(20)	-55(4)
C(10)-C(9)-C(16)-C(5)	178.4(2)	C(9)-Cr(1)-C(19)-O(20)	-26(4)
Cr(1)-C(9)-C(16)-C(5)	-55.8(2)	C(8)-Cr(1)-C(19)-O(20)	-22(4)
C(8)-C(9)-C(16)-C(14)	176.1(2)	C(7)-Cr(1)-C(19)-O(20)	-114(4)
C(10)-C(9)-C(16)-C(14)	-5.4(3)	C(5)-Cr(1)-C(19)-O(20)	-92(4)
Cr(1)-C(9)-C(16)-C(14)	120.5(2)	C(6)-Cr(1)-C(19)-O(20)	-118(4)
C(8)-C(9)-C(16)-Cr(1)	55.6(2)	C(19)-Cr(1)-C(21)-O(22)	21(5)
C(10)-C(9)-C(16)-Cr(1)	-125.9(2)	C(23)-Cr(1)-C(21)-O(22)	-70(5)
O(15)-C(14)-C(16)-C(5)	-19.0(4)	C(16)-Cr(1)-C(21)-O(22)	108(5)
C(13)-C(14)-C(16)-C(5)	156.1(2)	C(9)-Cr(1)-C(21)-O(22)	135(5)
O(15)-C(14)-C(16)-C(9)	164.7(2)	C(8)-Cr(1)-C(21)-O(22)	173(5)
C(13)-C(14)-C(16)-C(9)	-20.1(3)	C(7)-Cr(1)-C(21)-O(22)	-158(5)
O(15)-C(14)-C(16)-Cr(1)	-108.2(2)	C(5)-Cr(1)-C(21)-O(22)	109(5)
C(13)-C(14)-C(16)-Cr(1)	67.0(3)	C(6)-Cr(1)-C(21)-O(22)	-152(5)
C(19)-Cr(1)-C(16)-C(5)	-95.24(16)	C(19)-Cr(1)-C(23)-O(24)	-146(7)
C(21)-Cr(1)-C(16)-C(5)	179.29(16)	C(21)-Cr(1)-C(23)-O(24)	-60(7)

C(16)-Cr(1)-C(23)-O(24)	125(7)	C(5)-Cr(1)-C(23)-O(24)	121(7)
C(9)-Cr(1)-C(23)-O(24)	32(7)	C(6)-Cr(1)-C(23)-O(24)	94(7)
C(8)-Cr(1)-C(23)-O(24)	31(7)	C(2)-C(1)-O(17)-C(18)	64.2(3)
C(7)-Cr(1)-C(23)-O(24)	57(7)	C(12)-C(1)-O(17)-C(18)	-173.6(2)

Hydrogen bonds for [14] [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(6)-H(6)...O(11)#1	0.95	2.37	3.075(3)	130.5
C(7)-H(7)...O(15)#2	0.95	2.42	3.288(3)	151.5
C(6)-H(6)...O(20)#3	0.95	2.62	3.294(3)	128.0
C(8)-H(8)...O(20)#2	0.95	2.54	3.439(3)	158.6
C(18)-H(18C)...O(20)#4	0.98	2.60	3.291(4)	127.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

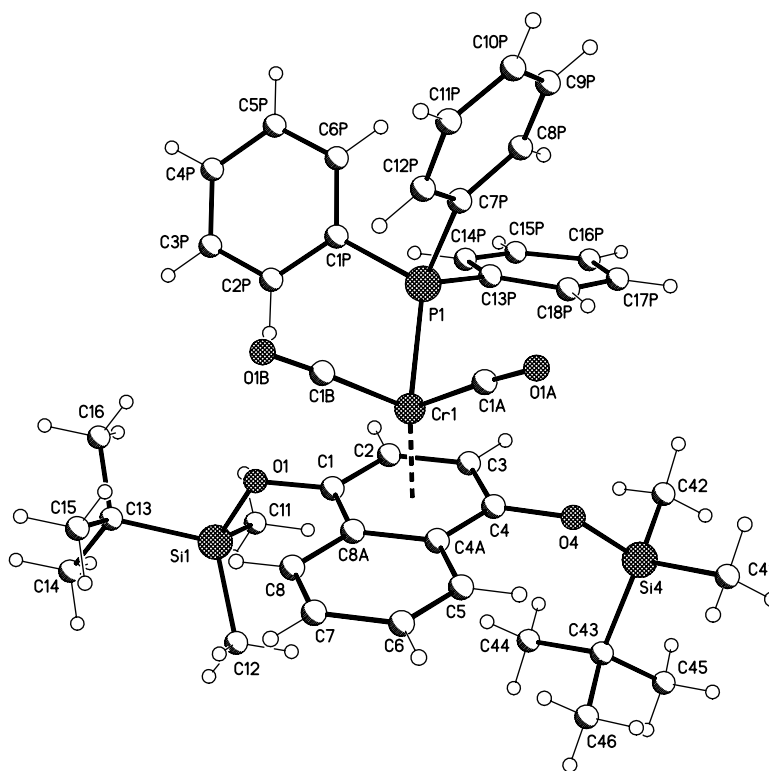
#1 -x+1,y+1/2,-z+3/2

#2 x-1/2,y,-z+3/2

#3 -x+3/2,y+1/2,z

#4 -x+3/2,-y+1,z-1/2

VI.3.7 Dicarbonyl-triphenylphosphan-[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [18b]:



Empirical formula	$C_{42}H_{51}CrO_4PSi_2$
Formula weight	758.98
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1) (No. 19)
Unit cell dimensions	$a = 11.5368(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.8184(1)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 25.4924(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4064.00(6)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.240 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.419 mm ⁻¹
F(000)	1608
Crystal size	0.50 x 0.35 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.95 to 27.48°
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 17$, $-33 \leq l \leq 33$
Reflections collected / unique	36764 / 9217 [R(int) = 0.0342]
Completeness to $\theta = 25.00$	99.6 %

Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9217 / 0 / 451
Goodness-of-fit on F^2	1.050
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0665
R indices (all data)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0677
Absolute structure parameter	-0.010(10)
Largest diff. peak and hole	0.221 and -0.286 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [18b].
Ueq is defined as one third of the trace of the orthogonalized *Uij* tensor.

	x	y	z	Ueq
Cr(1)	7448(1)	2020(1)	3792(1)	14(1)
C(1A)	7349(1)	1839(1)	4504(1)	20(1)
O(1A)	7282(1)	1773(1)	4957(1)	35(1)
C(1B)	8660(1)	1179(1)	3730(1)	18(1)
O(1B)	9456(1)	668(1)	3682(1)	28(1)
P(1)	6204(1)	746(1)	3679(1)	16(1)
C(1P)	6447(1)	-88(1)	3124(1)	17(1)
C(2P)	7165(1)	183(1)	2709(1)	20(1)
C(3P)	7311(2)	-425(1)	2278(1)	25(1)
C(4P)	6758(1)	-1318(1)	2262(1)	25(1)
C(5P)	6056(2)	-1599(1)	2675(1)	25(1)
C(6P)	5901(1)	-988(1)	3101(1)	22(1)
C(7P)	6105(1)	-147(1)	4217(1)	20(1)
C(8P)	5069(2)	-489(1)	4427(1)	28(1)
C(9P)	5066(2)	-1154(1)	4834(1)	38(1)
C(10P)	6103(2)	-1495(1)	5038(1)	39(1)
C(11P)	7128(2)	-1177(1)	4830(1)	40(1)
C(12P)	7138(2)	-502(1)	4426(1)	32(1)
C(13P)	4664(1)	1054(1)	3586(1)	19(1)
C(14P)	4075(1)	868(1)	3121(1)	23(1)
C(15P)	2898(2)	1084(1)	3083(1)	32(1)
C(16P)	2306(1)	1462(1)	3505(1)	33(1)
C(17P)	2888(1)	1685(1)	3960(1)	31(1)
C(18P)	4075(1)	1498(1)	3998(1)	25(1)

C(1)	7984(1)	2786(1)	3056(1)	16(1)
O(1)	8571(1)	2440(1)	2626(1)	19(1)
Si(1)	8807(1)	3137(1)	2095(1)	19(1)
C(11)	7410(2)	3323(1)	1748(1)	34(1)
C(12)	9405(2)	4326(1)	2308(1)	29(1)
C(13)	9867(1)	2409(1)	1699(1)	23(1)
C(14)	10208(2)	2980(1)	1209(1)	37(1)
C(15)	10951(2)	2197(2)	2028(1)	46(1)
C(16)	9331(2)	1441(1)	1537(1)	39(1)
C(2)	6784(1)	2738(1)	3081(1)	18(1)
C(3)	6182(1)	3109(1)	3528(1)	17(1)
C(4)	6799(1)	3528(1)	3937(1)	17(1)
O(4)	6257(1)	3904(1)	4368(1)	21(1)
Si(4)	5294(1)	4805(1)	4397(1)	19(1)
C(41)	5291(2)	5075(2)	5109(1)	39(1)
C(42)	3855(1)	4385(1)	4167(1)	28(1)
C(43)	5782(2)	5877(1)	3994(1)	29(1)
C(44)	5944(2)	5627(1)	3408(1)	46(1)
C(45)	4830(2)	6653(1)	4039(1)	49(1)
C(46)	6923(2)	6292(2)	4209(1)	47(1)
C(4A)	8039(1)	3547(1)	3936(1)	17(1)
C(5)	8702(1)	3935(1)	4362(1)	22(1)
C(6)	9880(1)	3952(1)	4343(1)	26(1)
C(7)	10480(1)	3581(1)	3899(1)	24(1)
C(8)	9887(1)	3204(1)	3487(1)	20(1)
C(8A)	8647(1)	3173(1)	3487(1)	16(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [18b].

Cr(1)-C(1B)	1.8252(15)	Cr(1)-Z(Ar)	1.721(1)
Cr(1)-C(1A)	1.8365(15)	C(1A)-O(1A)	1.1613(18)
Cr(1)-C(2)	2.2017(15)	C(1B)-O(1B)	1.1651(18)
Cr(1)-C(3)	2.2022(14)	P(1)-C(13P)	1.8426(15)
Cr(1)-C(1)	2.2402(14)	P(1)-C(1P)	1.8461(15)
Cr(1)-C(4)	2.2450(14)	P(1)-C(7P)	1.8481(15)
Cr(1)-C(8A)	2.2475(14)	C(1P)-C(6P)	1.395(2)
Cr(1)-C(4A)	2.2480(15)	C(1P)-C(2P)	1.395(2)
Cr(1)-P(1)	2.2904(4)	C(2P)-C(3P)	1.392(2)

C(3P)-C(4P)	1.389(2)	C(5)-C(6)	1.360(2)
C(4P)-C(5P)	1.385(2)	C(6)-C(7)	1.422(2)
C(5P)-C(6P)	1.387(2)	C(7)-C(8)	1.359(2)
C(7P)-C(8P)	1.393(2)	C(8)-C(8A)	1.431(2)
C(7P)-C(12P)	1.395(2)		
C(8P)-C(9P)	1.386(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	92.62(6)
C(9P)-C(10P)	1.387(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	118.82(6)
C(10P)-C(11P)	1.369(3)	C(1A)-Cr(1)-C(2)	148.55(6)
C(11P)-C(12P)	1.389(2)	C(1B)-Cr(1)-C(3)	156.49(6)
C(13P)-C(14P)	1.391(2)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	110.74(6)
C(13P)-C(18P)	1.393(2)	C(2)-Cr(1)-C(3)	37.87(5)
C(14P)-C(15P)	1.394(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1)	90.98(6)
C(15P)-C(16P)	1.376(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1)	155.42(6)
C(16P)-C(17P)	1.374(3)	C(2)-Cr(1)-C(1)	36.38(5)
C(17P)-C(18P)	1.398(2)	C(3)-Cr(1)-C(1)	66.73(5)
C(1)-O(1)	1.3745(16)	C(1B)-Cr(1)-C(4)	149.45(6)
C(1)-C(2)	1.3871(19)	C(1A)-Cr(1)-C(4)	86.75(6)
C(1)-C(8A)	1.442(2)	C(2)-Cr(1)-C(4)	66.53(5)
O(1)-Si(1)	1.6839(11)	C(3)-Cr(1)-C(4)	36.39(5)
Si(1)-C(11)	1.8565(18)	C(1)-Cr(1)-C(4)	77.98(5)
Si(1)-C(12)	1.8625(17)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)	87.14(6)
Si(1)-C(13)	1.8774(16)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)	118.45(6)
C(13)-C(14)	1.529(2)	C(2)-Cr(1)-C(8A)	67.12(5)
C(13)-C(16)	1.531(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)	79.58(5)
C(13)-C(15)	1.534(2)	C(1)-Cr(1)-C(8A)	37.49(5)
C(2)-C(3)	1.429(2)	C(4)-Cr(1)-C(8A)	66.72(5)
C(3)-C(4)	1.389(2)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	112.32(6)
C(4)-O(4)	1.3666(17)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	89.15(6)
C(4)-C(4A)	1.4316(19)	C(2)-Cr(1)-C(4A)	79.51(5)
O(4)-Si(4)	1.6711(11)	C(3)-Cr(1)-C(4A)	67.06(5)
Si(4)-C(41)	1.8511(17)	C(1)-Cr(1)-C(4A)	67.06(5)
Si(4)-C(42)	1.8536(17)	C(4)-Cr(1)-C(4A)	37.16(5)
Si(4)-C(43)	1.8888(17)	C(8A)-Cr(1)-C(4A)	37.34(5)
C(43)-C(46)	1.537(3)	C(1B)-Cr(1)-P(1)	88.80(5)
C(43)-C(45)	1.539(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)	88.88(5)
C(43)-C(44)	1.544(3)	C(2)-Cr(1)-P(1)	91.41(4)
C(4A)-C(5)	1.432(2)	C(3)-Cr(1)-P(1)	94.08(4)
C(4A)-C(8A)	1.439(2)	C(1)-Cr(1)-P(1)	115.51(4)

C(4)-Cr(1)-P(1)	121.70(4)	O(1)-C(1)-Cr(1)	129.77(10)
C(8A)-Cr(1)-P(1)	152.51(4)	C(2)-C(1)-Cr(1)	70.30(9)
C(4A)-Cr(1)-P(1)	158.86(4)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	71.53(8)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	176.62(13)	C(1)-O(1)-Si(1)	121.47(9)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.53(13)	O(1)-Si(1)-C(11)	108.75(7)
C(13P)-P(1)-C(1P)	101.12(7)	O(1)-Si(1)-C(12)	109.27(7)
C(13P)-P(1)-C(7P)	100.94(7)	C(11)-Si(1)-C(12)	109.79(8)
C(1P)-P(1)-C(7P)	99.27(7)	O(1)-Si(1)-C(13)	103.34(6)
C(13P)-P(1)-Cr(1)	116.27(5)	C(11)-Si(1)-C(13)	112.57(8)
C(1P)-P(1)-Cr(1)	118.77(5)	C(12)-Si(1)-C(13)	112.83(8)
C(7P)-P(1)-Cr(1)	117.30(5)	C(14)-C(13)-C(16)	109.45(14)
C(6P)-C(1P)-C(2P)	118.50(14)	C(14)-C(13)-C(15)	109.61(15)
C(6P)-C(1P)-P(1)	121.25(11)	C(16)-C(13)-C(15)	108.06(16)
C(2P)-C(1P)-P(1)	120.23(11)	C(14)-C(13)-Si(1)	109.31(11)
C(3P)-C(2P)-C(1P)	120.49(14)	C(16)-C(13)-Si(1)	110.52(12)
C(4P)-C(3P)-C(2P)	120.25(15)	C(15)-C(13)-Si(1)	109.87(11)
C(5P)-C(4P)-C(3P)	119.67(15)	C(1)-C(2)-C(3)	120.35(14)
C(4P)-C(5P)-C(6P)	120.04(14)	C(1)-C(2)-Cr(1)	73.32(9)
C(5P)-C(6P)-C(1P)	121.05(14)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.08(8)
C(8P)-C(7P)-C(12P)	117.81(15)	C(4)-C(3)-C(2)	119.88(14)
C(8P)-C(7P)-P(1)	124.41(13)	C(4)-C(3)-Cr(1)	73.49(8)
C(12P)-C(7P)-P(1)	117.78(12)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.05(8)
C(9P)-C(8P)-C(7P)	121.02(17)	O(4)-C(4)-C(3)	121.83(13)
C(8P)-C(9P)-C(10P)	120.25(17)	O(4)-C(4)-C(4A)	116.82(14)
C(11P)-C(10P)-C(9P)	119.39(16)	C(3)-C(4)-C(4A)	121.29(14)
C(10P)-C(11P)-C(12P)	120.67(18)	O(4)-C(4)-Cr(1)	129.58(10)
C(11P)-C(12P)-C(7P)	120.84(17)	C(3)-C(4)-Cr(1)	70.13(8)
C(14P)-C(13P)-C(18P)	119.15(14)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	71.53(9)
C(14P)-C(13P)-P(1)	122.49(12)	C(4)-O(4)-Si(4)	128.52(10)
C(18P)-C(13P)-P(1)	118.36(12)	O(4)-Si(4)-C(41)	101.23(7)
C(13P)-C(14P)-C(15P)	119.62(16)	O(4)-Si(4)-C(42)	110.33(7)
C(16P)-C(15P)-C(14P)	120.73(17)	C(41)-Si(4)-C(42)	111.86(9)
C(17P)-C(16P)-C(15P)	120.12(16)	O(4)-Si(4)-C(43)	111.21(7)
C(16P)-C(17P)-C(18P)	119.80(17)	C(41)-Si(4)-C(43)	112.09(9)
C(13P)-C(18P)-C(17P)	120.36(16)	C(42)-Si(4)-C(43)	109.88(8)
O(1)-C(1)-C(2)	120.81(13)	C(46)-C(43)-C(45)	108.93(15)
O(1)-C(1)-C(8A)	118.37(13)	C(46)-C(43)-C(44)	108.98(16)
C(2)-C(1)-C(8A)	120.78(13)	C(45)-C(43)-C(44)	108.31(16)

C(46)-C(43)-Si(4)	110.75(14)	C(5)-C(6)-C(7)	120.55(14)
C(45)-C(43)-Si(4)	106.99(12)	C(8)-C(7)-C(6)	120.67(15)
C(44)-C(43)-Si(4)	112.78(12)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.85(14)
C(4)-C(4A)-C(5)	122.70(14)	C(8)-C(8A)-C(4A)	118.55(13)
C(4)-C(4A)-C(8A)	118.78(14)	C(8)-C(8A)-C(1)	122.70(13)
C(5)-C(4A)-C(8A)	118.52(13)	C(4A)-C(8A)-C(1)	118.76(13)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	71.31(9)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	129.58(10)
C(5)-C(4A)-Cr(1)	129.58(11)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	71.35(8)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)	71.31(8)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	70.98(8)
C(6)-C(5)-C(4A)	120.87(14)		

Torsion angles [°] for [18b]

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	135(2)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-49.41(7)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-46(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-142.06(7)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-43(2)	C(2)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	69.39(7)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	36(3)	C(3)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	107.22(7)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-15(2)	C(1)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	41.10(7)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	46(2)	C(4)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	132.45(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	22(2)	C(8A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	32.04(10)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-137(2)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	133.21(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-126(3)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	69.95(7)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	54(3)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-22.70(7)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	47(3)	C(2)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-171.25(7)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	29(3)	C(3)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-133.42(7)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-38(3)	C(1)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	160.46(7)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-8(3)	C(4)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-108.19(7)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-36(3)	C(8A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	151.40(10)
P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	145(3)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-107.43(12)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-170.51(7)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-66.46(13)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	96.84(7)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	36.73(13)
C(2)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-51.70(7)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(6P)	165.04(10)
C(3)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-13.87(7)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	111.88(13)
C(1)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-79.99(7)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-144.94(12)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	11.35(8)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-16.63(14)
C(8A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-89.06(10)	C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	1.2(2)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	12.11(13)	P(1)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-177.18(12)

C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	-1.1(2)	C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	179.23(14)
C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	0.3(2)	C(8A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	111.96(16)
C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	0.4(2)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	141.86(14)
C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	-0.3(2)	P(1)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-61.18(14)
C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	-0.5(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	142.15(10)
P(1)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	177.83(12)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-119.36(15)
C(13P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	4.63(16)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-30.12(9)
C(1P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-98.70(15)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-66.57(9)
Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(8P)	132.01(13)	C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-133.85(13)
C(13P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-175.26(13)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.94(10)
C(1P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	81.41(14)	P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	53.02(10)
Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-47.87(14)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-84.01(9)
C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	0.4(2)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	14.48(18)
P(1)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-179.47(13)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	133.85(13)
C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	-0.2(3)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	103.72(9)
C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	-0.8(3)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	67.28(8)
C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	1.5(3)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	29.90(8)
C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	-1.3(3)	P(1)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-173.14(7)
C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	0.4(3)	C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	86.77(16)
P(1)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	-179.75(14)	C(8A)-C(1)-O(1)-Si(1)	-95.13(13)
C(1P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	-15.30(14)	Cr(1)-C(1)-O(1)-Si(1)	175.96(7)
C(7P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	-117.15(13)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-70.90(12)
Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(14P)	114.79(12)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	48.94(13)
C(1P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	165.33(12)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	169.29(11)
C(7P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	63.48(13)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-177.55(11)
Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(18P)	-64.57(13)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	65.29(14)
C(18P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-3.2(2)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	-59.66(14)
P(1)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	177.46(12)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	61.93(13)
C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	-1.3(2)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-55.23(14)
C(14P)-C(15P)-C(16P)-C(17P)	3.9(3)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	179.82(12)
C(15P)-C(16P)-C(17P)-C(18P)	-2.1(2)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	-57.23(14)
C(14P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	5.0(2)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	-174.39(13)
P(1)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	-175.62(12)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	60.66(15)
C(16P)-C(17P)-C(18P)-C(13P)	-2.4(2)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.31(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-O(1)	27.95(14)	C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	2.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-O(1)	126.44(15)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	55.41(13)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-114.20(17)	O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	125.29(13)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-144.32(14)	C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-52.77(13)

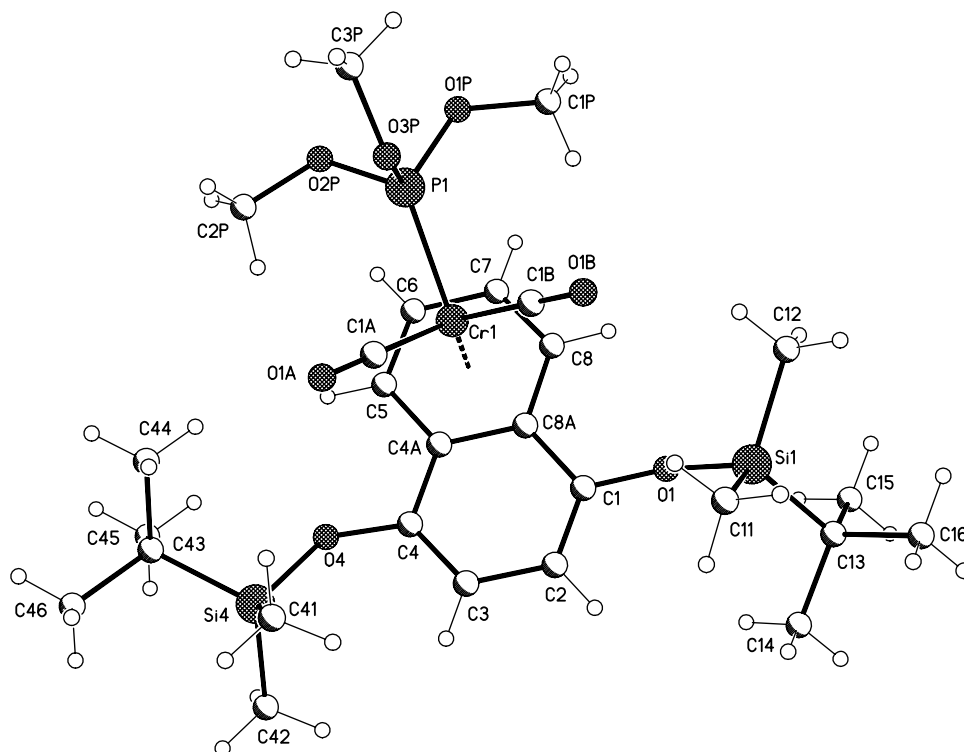
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-44.45(11)	C(2)-Cr(1)-C(4)-O(4)	145.92(15)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	135.98(12)	C(3)-Cr(1)-C(4)-O(4)	115.39(17)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.33(13)	C(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-177.68(14)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	101.93(10)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-140.01(15)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.45(9)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-109.94(17)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	65.37(9)	P(1)-Cr(1)-C(4)-O(4)	69.61(14)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-133.85(9)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	137.88(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-175.77(9)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-132.46(10)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	4.65(16)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.53(9)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.33(13)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	66.92(9)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.40(8)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	104.59(9)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-102.87(9)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	134.67(14)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.96(9)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-45.78(10)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	94.82(8)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	3.21(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.6(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	92.87(10)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	57.05(12)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-104.14(10)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-56.47(13)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-134.67(14)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-121.32(15)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-67.75(9)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	51.97(10)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-30.07(9)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.63(13)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	179.55(7)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-101.62(9)	C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	-60.77(19)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-64.67(9)	C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	122.01(13)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-27.80(9)	Cr(1)-C(4)-O(4)-Si(4)	-150.43(9)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	142.32(8)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	-165.69(13)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	9.31(19)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	75.73(14)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-177.41(9)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	-46.46(15)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.00(9)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	-62.47(14)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.63(13)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	50.05(15)
C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.96(9)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	175.08(12)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.82(9)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	178.95(12)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-87.06(8)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	-68.54(16)
C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	179.16(13)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	56.49(15)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(4)	-124.96(13)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	59.96(15)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-3.7(2)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	172.48(14)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	52.13(13)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	-62.49(15)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-55.88(12)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	0.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-106.73(16)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-177.11(14)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-O(4)	-17.07(14)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-125.60(15)

O(4)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-179.15(12)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	0.0(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	3.6(2)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-125.59(13)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	55.12(12)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-0.4(2)
O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	125.72(12)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-179.71(13)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-51.51(13)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	54.72(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-178.23(9)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-55.12(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-85.75(10)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	125.57(13)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	64.77(9)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-0.5(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	27.26(9)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	177.64(14)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	100.60(10)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	125.42(14)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	130.62(13)	O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	179.21(12)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-1.07(17)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-2.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-60.84(15)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-54.90(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	31.65(14)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-125.89(12)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-177.83(15)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	52.22(13)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	144.66(15)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-21.79(14)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-142.00(15)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	69.64(15)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	117.40(18)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-144.82(15)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-111.98(17)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	177.70(15)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	116.33(14)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-117.15(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	51.14(10)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	141.99(15)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	143.63(9)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	112.05(17)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-65.85(9)	P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-103.65(14)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-103.36(9)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-133.84(9)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-30.02(8)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-42.41(10)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-130.62(13)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	103.14(9)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-131.69(10)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	65.65(9)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-179.04(15)	C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	130.80(12)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	0.2(2)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	29.94(9)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	88.87(18)	P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	144.31(8)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.3(2)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	95.36(9)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.1(2)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-173.21(8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	0.1(2)	C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-27.66(8)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-0.2(2)	C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-65.15(8)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	179.51(14)	C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-100.86(9)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-88.88(17)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-130.80(12)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	179.29(14)	P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	13.51(13)

Hydrogen bonds for [18b] [Å and °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(42)-H(42C)...O(1A)#1	0.98	2.48	3.294(2)	140.2
C(12)-H(12B)...O(1B)#2	0.98	2.43	3.395(2)	167.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ #2 $-x+2, y+1/2, -z+1/2$
VI.3.8 Dicarbonyl-trimethylphosphit-[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1,4-bis[(dimethylethyl)dimethylsilyloxy]naphthalen]-chrom(0) [19a]:


Empirical formula	C ₂₇ H ₄₅ CrO ₇ PSi ₂	
Formula weight	620.78	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1) (No.4)	
Unit cell dimensions	a = 9.8276(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.0613(3) Å	$\beta = 110.642(1)^\circ$

	$c = 13.5291(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1625.12(6) \AA^3	
Z, Calculated density	2, 1.269 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.514 mm^{-1}	
F(000)	660	
Crystal size	0.50 x 0.45 x 0.40 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	3.51 to 27.48°	
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 17$	
Reflections collected / unique	8741 / 5946 [R(int) = 0.0214]	
Completeness to $\theta = 27.48$	96.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5946 / 1 / 343	
Goodness-of-fit on F^2	1.073	
Final R indices [$>2\sigma$ (I)]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0614	
R indices (all data)	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0618	
Absolute structure parameter	0.000(10)	
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.231 e. \AA^{-3}	

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [19a].
 U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	2230(1)	3134(1)	5250(1)	14(1)
C(1A)	3127(2)	3067(1)	4277(1)	18(1)
O(1A)	3729(1)	3024(1)	3676(1)	27(1)
C(1B)	4056(2)	3062(2)	6249(1)	21(1)
O(1B)	5234(1)	3019(1)	6864(1)	35(1)
P(1)	2172(1)	1441(1)	5217(1)	17(1)
O(1P)	1820(1)	799(1)	6118(1)	28(1)
C(1P)	2535(2)	1034(2)	7210(2)	32(1)
O(2P)	909(1)	852(1)	4294(1)	23(1)
C(2P)	639(2)	1102(2)	3214(2)	28(1)
O(3P)	3638(1)	933(1)	5176(1)	22(1)
C(3P)	3772(2)	-165(1)	5103(2)	31(1)
C(1)	2704(2)	5591(1)	6149(1)	18(1)
O(1)	3090(1)	5706(1)	7219(1)	24(1)

Si(1)	4682(1)	5761(1)	8202(1)	18(1)
C(11)	6199(2)	5718(2)	7688(1)	25(1)
C(12)	4745(2)	4615(2)	9039(2)	32(1)
C(13)	4642(2)	6978(1)	8935(1)	23(1)
C(14)	4421(2)	7905(2)	8183(2)	32(1)
C(15)	3387(2)	6948(2)	9371(2)	34(1)
C(16)	6097(2)	7089(2)	9867(2)	37(1)
C(2)	3086(2)	6263(1)	5525(1)	19(1)
C(3)	2549(2)	6146(1)	4408(1)	20(1)
C(4)	1627(2)	5363(1)	3941(1)	17(1)
O(4)	1017(1)	5210(1)	2876(1)	23(1)
Si(4)	1531(1)	5553(1)	1878(1)	21(1)
C(41)	3526(2)	5414(2)	2239(2)	29(1)
C(42)	975(3)	6900(2)	1511(2)	41(1)
C(43)	501(2)	4614(2)	810(1)	26(1)
C(44)	1005(2)	3521(2)	1186(2)	47(1)
C(45)	-1130(2)	4682(2)	592(2)	38(1)
C(46)	778(3)	4843(3)	-211(2)	63(1)
C(4A)	1192(2)	4646(1)	4574(1)	16(1)
C(5)	215(2)	3816(1)	4109(1)	18(1)
C(6)	-174(2)	3117(2)	4740(1)	22(1)
C(7)	407(2)	3204(2)	5857(1)	23(1)
C(8)	1383(2)	3989(1)	6327(1)	20(1)
C(8A)	1756(2)	4745(1)	5692(1)	16(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [19a].

Cr(1)-C(1A)	1.8273(17)	C(1A)-O(1A)	1.162(2)
Cr(1)-C(1B)	1.8293(16)	C(1B)-O(1B)	1.165(2)
Cr(1)-P(1)	2.2123(5)	P(1)-O(3P)	1.6045(12)
Cr(1)-C(6)	2.2156(15)	P(1)-O(2P)	1.6114(12)
Cr(1)-C(8)	2.2173(17)	P(1)-O(1P)	1.6140(13)
Cr(1)-C(7)	2.2199(16)	O(1P)-C(1P)	1.428(2)
Cr(1)-C(5)	2.2226(16)	O(2P)-C(2P)	1.429(2)
Cr(1)-C(4A)	2.2624(16)	O(3P)-C(3P)	1.447(2)
Cr(1)-C(8A)	2.2797(16)	C(1)-C(2)	1.359(3)
Cr(1)-Ar(1)	1.730(2)	C(1)-O(1)	1.3685(19)

C(1)-C(8A)	1.437(2)	P(1)-Cr(1)-C(7)	91.75(5)
O(1)-Si(1)	1.6591(12)	C(6)-Cr(1)-C(7)	37.31(6)
Si(1)-C(11)	1.8554(18)	C(8)-Cr(1)-C(7)	36.63(7)
Si(1)-C(12)	1.864(2)	C(1A)-Cr(1)-C(5)	93.24(7)
Si(1)-C(13)	1.8816(19)	C(1B)-Cr(1)-C(5)	159.30(8)
C(13)-C(15)	1.544(3)	P(1)-Cr(1)-C(5)	112.10(5)
C(13)-C(16)	1.544(3)	C(6)-Cr(1)-C(5)	36.59(7)
C(13)-C(14)	1.547(3)	C(8)-Cr(1)-C(5)	78.82(6)
C(2)-C(3)	1.422(2)	C(7)-Cr(1)-C(5)	66.63(6)
C(3)-C(4)	1.365(2)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	90.77(7)
C(4)-O(4)	1.3665(19)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	121.92(7)
C(4)-C(4A)	1.432(2)	P(1)-Cr(1)-C(4A)	149.28(4)
O(4)-Si(4)	1.6608(13)	C(6)-Cr(1)-C(4A)	66.66(6)
Si(4)-C(41)	1.8550(19)	C(8)-Cr(1)-C(4A)	66.81(6)
Si(4)-C(42)	1.858(2)	C(7)-Cr(1)-C(4A)	78.82(6)
Si(4)-C(43)	1.8931(19)	C(5)-Cr(1)-C(4A)	37.38(6)
C(43)-C(45)	1.527(3)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)	115.36(7)
C(43)-C(46)	1.529(3)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)	95.26(7)
C(43)-C(44)	1.538(3)	P(1)-Cr(1)-C(8A)	157.17(4)
C(4A)-C(8A)	1.422(2)	C(6)-Cr(1)-C(8A)	78.29(6)
C(4A)-C(5)	1.438(2)	C(8)-Cr(1)-C(8A)	37.28(6)
C(5)-C(6)	1.393(3)	C(7)-Cr(1)-C(8A)	66.35(7)
C(6)-C(7)	1.419(2)	C(5)-Cr(1)-C(8A)	66.32(6)
C(7)-C(8)	1.394(3)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)	36.49(6)
C(8)-C(8A)	1.438(2)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.42(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	86.14(7)	O(1B)-C(1B)-Cr(1)	178.18(16)
C(1A)-Cr(1)-P(1)	87.32(6)	O(3P)-P(1)-O(2P)	103.40(7)
C(1B)-Cr(1)-P(1)	88.56(6)	O(3P)-P(1)-O(1P)	104.19(7)
C(1A)-Cr(1)-C(6)	120.53(7)	O(2P)-P(1)-O(1P)	91.46(7)
C(1B)-Cr(1)-C(6)	152.90(7)	O(3P)-P(1)-Cr(1)	113.36(5)
P(1)-Cr(1)-C(6)	88.09(5)	O(2P)-P(1)-Cr(1)	120.00(5)
C(1A)-Cr(1)-C(8)	152.37(7)	O(1P)-P(1)-Cr(1)	121.01(6)
C(1B)-Cr(1)-C(8)	92.20(7)	C(1P)-O(1P)-P(1)	120.73(12)
P(1)-Cr(1)-C(8)	120.24(5)	C(2P)-O(2P)-P(1)	119.88(11)
C(6)-Cr(1)-C(8)	66.64(6)	C(3P)-O(3P)-P(1)	121.07(12)
C(1A)-Cr(1)-C(7)	157.82(7)	C(2)-C(1)-O(1)	123.51(15)
C(1B)-Cr(1)-C(7)	116.00(7)	C(2)-C(1)-C(8A)	120.53(15)
		O(1)-C(1)-C(8A)	115.80(15)

C(1)-O(1)-Si(1)	133.14(11)	C(45)-C(43)-Si(4)	110.65(14)
O(1)-Si(1)-C(11)	110.70(7)	C(46)-C(43)-Si(4)	110.17(15)
O(1)-Si(1)-C(12)	105.82(9)	C(44)-C(43)-Si(4)	109.03(13)
C(11)-Si(1)-C(12)	110.14(9)	C(8A)-C(4A)-C(4)	119.36(14)
O(1)-Si(1)-C(13)	105.66(8)	C(8A)-C(4A)-C(5)	118.93(15)
C(11)-Si(1)-C(13)	113.09(9)	C(4)-C(4A)-C(5)	121.71(15)
C(12)-Si(1)-C(13)	111.11(9)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	72.41(9)
C(15)-C(13)-C(16)	108.95(16)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	128.75(11)
C(15)-C(13)-C(14)	108.96(17)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	69.81(9)
C(16)-C(13)-C(14)	109.76(16)	C(6)-C(5)-C(4A)	120.75(16)
C(15)-C(13)-Si(1)	110.41(13)	C(6)-C(5)-Cr(1)	71.44(9)
C(16)-C(13)-Si(1)	108.93(13)	C(4A)-C(5)-Cr(1)	72.81(9)
C(14)-C(13)-Si(1)	109.81(12)	C(5)-C(6)-C(7)	120.39(16)
C(1)-C(2)-C(3)	120.71(15)	C(5)-C(6)-Cr(1)	71.98(9)
C(4)-C(3)-C(2)	120.66(16)	C(7)-C(6)-Cr(1)	71.51(8)
C(3)-C(4)-O(4)	124.86(15)	C(8)-C(7)-C(6)	119.92(16)
C(3)-C(4)-C(4A)	120.14(15)	C(8)-C(7)-Cr(1)	71.59(9)
O(4)-C(4)-C(4A)	114.96(14)	C(6)-C(7)-Cr(1)	71.18(9)
C(4)-O(4)-Si(4)	132.17(11)	C(7)-C(8)-C(8A)	120.76(16)
O(4)-Si(4)-C(41)	110.83(8)	C(7)-C(8)-Cr(1)	71.79(10)
O(4)-Si(4)-C(42)	109.16(9)	C(8A)-C(8)-Cr(1)	73.72(9)
C(41)-Si(4)-C(42)	110.30(10)	C(4A)-C(8A)-C(1)	118.56(14)
O(4)-Si(4)-C(43)	102.20(7)	C(4A)-C(8A)-C(8)	119.15(15)
C(41)-Si(4)-C(43)	111.62(9)	C(1)-C(8A)-C(8)	122.29(15)
C(42)-Si(4)-C(43)	112.47(10)	C(4A)-C(8A)-Cr(1)	71.09(9)
C(45)-C(43)-C(46)	108.82(18)	C(1)-C(8A)-Cr(1)	131.42(11)
C(45)-C(43)-C(44)	108.19(18)	C(8)-C(8A)-Cr(1)	69.01(9)
C(46)-C(43)-C(44)	110.0(2)		

Torsion angles [°] for [19a].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-2(6)	C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	120(6)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-91(6)	C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	92(6)
C(6)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-177(100)	C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	10(5)
C(8)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	85(6)	P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	98(5)
C(7)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-179(100)	C(6)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-179(100)
C(5)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	157(6)	C(8)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-142(5)

C(7)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-171(5)	C(8A)-C(1)-O(1)-Si(1)	123.74(15)
C(5)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-79(5)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	3.53(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-78(5)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(12)	-115.79(17)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-105(5)	C(1)-O(1)-Si(1)-C(13)	126.30(17)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	40.87(7)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(15)	60.60(15)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-45.33(8)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(15)	-178.17(13)
C(6)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	161.56(7)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(15)	-53.71(16)
C(8)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-137.03(7)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(16)	-179.80(13)
C(7)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-161.30(7)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(16)	-58.57(15)
C(5)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	133.28(7)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(16)	65.89(15)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	127.87(10)	O(1)-Si(1)-C(13)-C(14)	-59.57(15)
C(8A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-145.49(12)	C(11)-Si(1)-C(13)-C(14)	61.66(16)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-81.88(7)	C(12)-Si(1)-C(13)-C(14)	-173.88(14)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-168.08(8)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-174.71(15)
C(6)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	38.81(7)	C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	0.4(2)
C(8)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	100.22(8)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(3)
C(7)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	75.95(7)	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	177.64(15)
C(5)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	10.53(8)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.2(2)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	5.12(11)	C(3)-C(4)-O(4)-Si(4)	24.9(2)
C(8A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	91.76(13)	C(4A)-C(4)-O(4)-Si(4)	-157.18(12)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	165.71(7)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(41)	39.81(17)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	79.51(8)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(42)	-81.86(17)
C(6)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-73.60(7)	C(4)-O(4)-Si(4)-C(43)	158.86(15)
C(8)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-12.20(8)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(45)	56.82(16)
C(7)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-36.47(7)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(45)	175.31(14)
C(5)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-101.88(8)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(45)	-60.10(17)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-107.30(10)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(46)	177.20(17)
C(8A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-20.65(13)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(46)	-64.3(2)
O(3P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	81.64(15)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(46)	60.3(2)
O(2P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-174.14(14)	O(4)-Si(4)-C(43)-C(44)	-62.05(16)
Cr(1)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-47.35(15)	C(41)-Si(4)-C(43)-C(44)	56.44(17)
O(3P)-P(1)-O(2P)-C(2P)	-75.53(14)	C(42)-Si(4)-C(43)-C(44)	-178.97(16)
O(1P)-P(1)-O(2P)-C(2P)	179.51(14)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-1.4(2)
Cr(1)-P(1)-O(2P)-C(2P)	51.94(14)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-179.46(13)
O(2P)-P(1)-O(3P)-C(3P)	-45.70(15)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	179.60(15)
O(1P)-P(1)-O(3P)-C(3P)	49.30(15)	O(4)-C(4)-C(4A)-C(5)	1.5(2)
Cr(1)-P(1)-O(3P)-C(3P)	-177.21(12)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-91.80(19)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	-60.9(2)	O(4)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	90.14(16)

C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-134.58(10)	C(8)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	66.27(10)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-48.65(12)	C(7)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	102.58(11)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	139.37(9)	C(8A)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	29.30(9)
C(6)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	102.22(10)	C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.0(2)
C(8)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	28.77(9)	Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	54.73(14)
C(7)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	65.14(10)	C(4A)-C(5)-C(6)-Cr(1)	-55.77(14)
C(5)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	131.09(14)	C(1A)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-46.81(13)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-20.69(15)	C(1B)-Cr(1)-C(6)-C(5)	144.35(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	65.24(17)	P(1)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-132.56(10)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-106.74(14)	C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	103.15(11)
C(6)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-143.89(16)	C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	132.04(16)
C(8)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	142.67(16)	C(4A)-Cr(1)-C(6)-C(5)	29.46(10)
C(7)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	179.03(16)	C(8A)-Cr(1)-C(6)-C(5)	65.87(10)
C(5)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-115.02(19)	C(1A)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-178.85(11)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	113.89(18)	C(1B)-Cr(1)-C(6)-C(7)	12.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	94.33(11)	P(1)-Cr(1)-C(6)-C(7)	95.39(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-179.74(10)	C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-28.89(11)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	8.28(15)	C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-132.04(16)
C(6)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-28.87(10)	C(4A)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-102.59(12)
C(8)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-102.32(11)	C(8A)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-66.17(11)
C(7)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-65.95(10)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-131.09(14)	Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	54.47(14)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	0.0(2)	C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	-54.95(14)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	178.95(15)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-129.34(19)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	55.13(14)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(8)	54.23(13)
C(8A)-C(4A)-C(5)-Cr(1)	-55.17(13)	P(1)-Cr(1)-C(7)-C(8)	143.47(10)
C(4)-C(4A)-C(5)-Cr(1)	123.83(14)	C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-131.97(17)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(6)	141.03(11)	C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-103.14(12)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-131.3(2)	C(4A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-65.99(11)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(6)	52.61(11)	C(8A)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-29.90(10)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-65.68(11)	C(1A)-Cr(1)-C(7)-C(6)	2.6(3)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-29.36(11)	C(1B)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-173.80(12)
C(4A)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-131.95(15)	P(1)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-84.55(11)
C(8A)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-102.64(11)	C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	131.97(17)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	-87.03(11)	C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	28.83(11)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	0.6(2)	C(4A)-Cr(1)-C(7)-C(6)	65.98(11)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	-175.45(8)	C(8A)-Cr(1)-C(7)-C(6)	102.07(12)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(4A)	131.95(15)	C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	3.1(2)

Cr(1)-C(7)-C(8)-C(8A)	57.36(14)	O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-97.19(17)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	-54.28(14)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-4.1(2)
C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	140.99(14)	Cr(1)-C(8)-C(8A)-C(4A)	52.31(13)
C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-133.13(12)	C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	176.99(15)
P(1)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-43.52(11)	Cr(1)-C(8)-C(8A)-C(1)	-126.57(15)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	29.40(11)	C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-56.44(14)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	65.67(11)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	52.01(11)
C(4A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	102.87(11)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	140.22(10)
C(8A)-Cr(1)-C(8)-C(7)	131.07(15)	P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-120.96(12)
C(1A)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	9.92(19)	C(6)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-66.41(9)
C(1B)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	95.79(11)	C(8)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-133.07(13)
P(1)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	-174.60(8)	C(7)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-103.66(10)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	-101.68(11)	C(5)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-29.97(9)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	-131.07(15)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-59.81(17)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	-65.40(10)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	28.40(16)
C(4A)-Cr(1)-C(8)-C(8A)	-28.21(9)	P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	127.22(14)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	2.5(2)	C(6)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-178.23(16)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-178.50(14)	C(8)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	115.12(19)
Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	127.57(14)	C(7)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	144.52(17)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-176.45(15)	C(5)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-141.79(17)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	2.6(2)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-111.82(18)
Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-51.35(13)	C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-174.93(10)
C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-125.10(14)	C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-86.72(11)
C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	53.92(13)	P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	12.11(17)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-2.0(2)	C(6)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	66.66(10)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	173.49(13)	C(7)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	29.41(10)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	176.88(15)	C(5)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	103.09(11)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-7.6(2)	C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	133.07(13)
C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	87.32(19)		

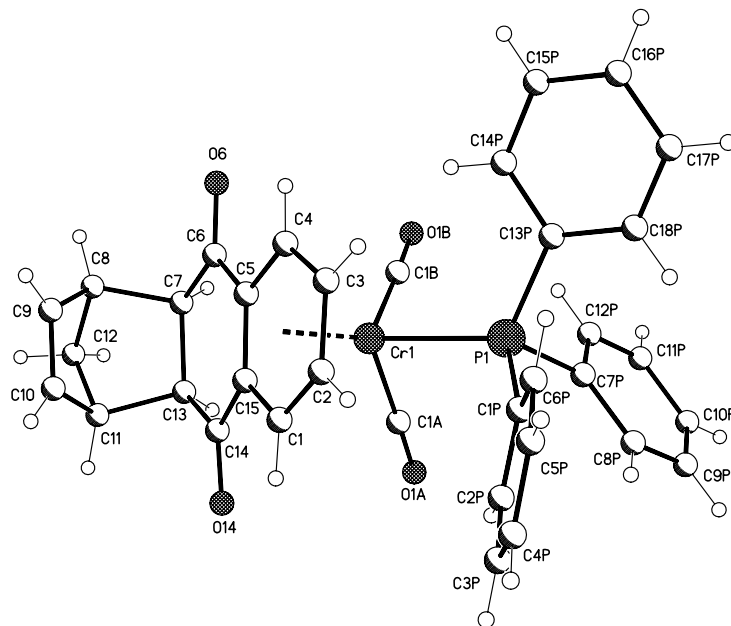
Hydrogen bonds for [19a] [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(11)-H(11A)...O(1A)#1	0.98	2.57	3.547(2)	172.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y+1/2,-z+1

VI.3.9 Dicarbonyl-triphenylphosphan-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [28]:



Empirical formula	$C_{35}H_{27}CrO_4P$
Formula weight	594.54
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pca2(1) (No.29)
Unit cell dimensions	$a = 16.1276(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.4389(2)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 17.8893(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2723.23(9)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.450 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.520 mm ⁻¹
F(000)	1232
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD

θ range for data collection	3.14 to 25.02°
Limiting indices	$-19 \leq h \leq 19$, $-11 \leq k \leq 11$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	26758 / 4777 [R(int) = 0.0400]
Completeness to $\theta = 25.02$	99.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4777 / 1 / 370
Goodness-of-fit on F^2	1.007
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0568
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0588
Absolute structure parameter	-0.001(13)
Largest diff. peak and hole	0.182 and -0.263 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for [28].

***U_{eq}* is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U_{ij}* tensor.**

	x	y	z	<i>U_{eq}</i>
Cr(1)	2708(1)	6081(1)	6429(1)	17(1)
C(1A)	2881(1)	4752(2)	7175(1)	24(1)
O(1A)	2980(1)	3896(2)	7634(1)	37(1)
C(1B)	3766(2)	5670(2)	6093(1)	22(1)
O(1B)	4417(1)	5377(2)	5865(1)	30(1)
P(1)	3225(1)	7798(1)	7254(1)	18(1)
C(1P)	2369(1)	8579(2)	7793(1)	19(1)
C(2P)	1917(1)	7672(2)	8266(1)	21(1)
C(3P)	1202(1)	8127(3)	8609(1)	28(1)
C(4P)	912(1)	9487(3)	8487(1)	31(1)
C(5P)	1342(2)	10390(3)	8010(1)	30(1)
C(6P)	2065(1)	9936(2)	7670(1)	23(1)
C(7P)	3976(1)	7221(2)	7966(1)	18(1)
C(8P)	3830(1)	7314(2)	8731(1)	24(1)
C(9P)	4415(2)	6850(3)	9241(1)	30(1)

C(10P)	5148(2)	6271(2)	9001(1)	25(1)
C(11P)	5305(1)	6164(2)	8243(1)	27(1)
C(12P)	4726(1)	6636(2)	7731(1)	27(1)
C(13P)	3757(1)	9332(2)	6841(1)	20(1)
C(14P)	3903(1)	9372(2)	6068(1)	22(1)
C(15P)	4280(1)	10546(2)	5743(1)	25(1)
C(16P)	4505(1)	11686(2)	6177(1)	28(1)
C(17P)	4382(1)	11639(3)	6946(1)	31(1)
C(18P)	4020(1)	10468(2)	7266(1)	26(1)
C(1)	1343(1)	5761(2)	6484(1)	22(1)
C(2)	1485(1)	7210(2)	6430(1)	22(1)
C(3)	2000(1)	7769(2)	5859(1)	22(1)
C(4)	2335(1)	6867(2)	5323(1)	21(1)
C(5)	2212(1)	5366(2)	5377(1)	18(1)
C(6)	2636(1)	4433(2)	4835(1)	20(1)
O(6)	3051(1)	4943(2)	4326(1)	27(1)
C(7)	2554(1)	2864(2)	4902(1)	21(1)
C(8)	2068(2)	2227(2)	4210(1)	26(1)
C(9)	1218(2)	2893(2)	4230(1)	29(1)
C(10)	811(1)	2371(2)	4809(1)	29(1)
C(11)	1380(2)	1323(2)	5194(1)	26(1)
C(12)	1860(2)	754(2)	4524(1)	32(1)
C(13)	2073(1)	2236(2)	5580(1)	22(1)
C(14)	1675(1)	3267(2)	6116(1)	22(1)
O(14)	1299(1)	2817(2)	6663(1)	32(1)
C(15)	1727(1)	4808(2)	5975(1)	18(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [28].

Cr(1)-C(1B)	1.850(2)	Cr(1)-P(1)	2.3461(6)
Cr(1)-C(1A)	1.852(2)	Cr(1)-Z(Ar)	1.681(1)
Cr(1)-C(15)	2.146(2)	C(1A)-O(1A)	1.163(3)
Cr(1)-C(5)	2.153(2)	C(1B)-O(1B)	1.159(3)
Cr(1)-C(4)	2.198(2)	P(1)-C(13P)	1.838(2)
Cr(1)-C(3)	2.210(2)	P(1)-C(1P)	1.839(2)
Cr(1)-C(1)	2.225(2)	P(1)-C(7P)	1.840(2)
Cr(1)-C(2)	2.243(2)	C(1P)-C(6P)	1.389(3)

C(1P)-C(2P)	1.407(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.32(9)
C(2P)-C(3P)	1.374(3)	C(1B)-Cr(1)-C(15)	116.08(9)
C(3P)-C(4P)	1.383(3)	C(1A)-Cr(1)-C(15)	90.27(9)
C(4P)-C(5P)	1.391(3)	C(1B)-Cr(1)-C(5)	89.59(9)
C(5P)-C(6P)	1.384(3)	C(1A)-Cr(1)-C(5)	118.26(9)
C(7P)-C(8P)	1.391(3)	C(15)-Cr(1)-C(5)	38.76(8)
C(7P)-C(12P)	1.395(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)	91.76(9)
C(8P)-C(9P)	1.383(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)	156.71(9)
C(9P)-C(10P)	1.372(3)	C(15)-Cr(1)-C(4)	69.28(8)
C(10P)-C(11P)	1.382(3)	C(5)-Cr(1)-C(4)	38.45(8)
C(11P)-C(12P)	1.381(3)	C(1B)-Cr(1)-C(3)	118.56(9)
C(13P)-C(18P)	1.382(3)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	153.94(9)
C(13P)-C(14P)	1.403(3)	C(15)-Cr(1)-C(3)	81.26(8)
C(14P)-C(15P)	1.391(3)	C(5)-Cr(1)-C(3)	68.34(8)
C(15P)-C(16P)	1.376(3)	C(4)-Cr(1)-C(3)	36.84(8)
C(16P)-C(17P)	1.390(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1)	153.99(9)
C(17P)-C(18P)	1.376(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1)	91.46(9)
C(1)-C(2)	1.391(3)	C(15)-Cr(1)-C(1)	37.91(8)
C(1)-C(15)	1.422(3)	C(5)-Cr(1)-C(1)	68.20(8)
C(2)-C(3)	1.417(3)	C(4)-Cr(1)-C(1)	79.30(9)
C(3)-C(4)	1.393(3)	C(3)-Cr(1)-C(1)	66.83(8)
C(4)-C(5)	1.433(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	155.66(9)
C(5)-C(15)	1.426(3)	C(1A)-Cr(1)-C(2)	117.01(9)
C(5)-C(6)	1.478(3)	C(15)-Cr(1)-C(2)	67.53(8)
C(6)-O(6)	1.229(3)	C(5)-Cr(1)-C(2)	79.79(8)
C(6)-C(7)	1.492(3)	C(4)-Cr(1)-C(2)	66.36(9)
C(7)-C(13)	1.557(3)	C(3)-Cr(1)-C(2)	37.11(8)
C(7)-C(8)	1.584(3)	C(1)-Cr(1)-C(2)	36.27(7)
C(8)-C(9)	1.508(3)	C(1B)-Cr(1)-P(1)	91.23(7)
C(8)-C(12)	1.537(3)	C(1A)-Cr(1)-P(1)	87.77(7)
C(9)-C(10)	1.323(3)	C(15)-Cr(1)-P(1)	152.50(6)
C(10)-C(11)	1.515(3)	C(5)-Cr(1)-P(1)	153.96(6)
C(11)-C(12)	1.525(3)	C(4)-Cr(1)-P(1)	115.52(6)
C(11)-C(13)	1.570(3)	C(3)-Cr(1)-P(1)	88.59(6)
C(13)-C(14)	1.510(3)	C(1)-Cr(1)-P(1)	114.69(6)
C(14)-O(14)	1.228(3)	C(2)-Cr(1)-P(1)	89.07(6)
C(14)-C(15)	1.478(3)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	178.5(2)
		O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.6(2)

C(13P)-P(1)-C(1P)	104.24(10)	C(2)-C(3)-Cr(1)	72.69(12)
C(13P)-P(1)-C(7P)	101.83(10)	C(3)-C(4)-C(5)	120.3(2)
C(1P)-P(1)-C(7P)	104.44(9)	C(3)-C(4)-Cr(1)	72.07(12)
C(13P)-P(1)-Cr(1)	117.19(8)	C(5)-C(4)-Cr(1)	69.09(12)
C(1P)-P(1)-Cr(1)	109.87(7)	C(15)-C(5)-C(4)	119.44(19)
C(7P)-P(1)-Cr(1)	117.72(6)	C(15)-C(5)-C(6)	121.71(18)
C(6P)-C(1P)-C(2P)	118.3(2)	C(4)-C(5)-C(6)	118.75(18)
C(6P)-C(1P)-P(1)	123.45(17)	C(15)-C(5)-Cr(1)	70.37(12)
C(2P)-C(1P)-P(1)	117.45(16)	C(4)-C(5)-Cr(1)	72.46(12)
C(3P)-C(2P)-C(1P)	120.8(2)	C(6)-C(5)-Cr(1)	126.04(14)
C(2P)-C(3P)-C(4P)	120.2(2)	O(6)-C(6)-C(5)	120.3(2)
C(3P)-C(4P)-C(5P)	119.8(2)	O(6)-C(6)-C(7)	119.8(2)
C(6P)-C(5P)-C(4P)	119.9(2)	C(5)-C(6)-C(7)	119.90(18)
C(5P)-C(6P)-C(1P)	120.9(2)	C(6)-C(7)-C(13)	118.98(18)
C(8P)-C(7P)-C(12P)	117.91(19)	C(6)-C(7)-C(8)	110.96(17)
C(8P)-C(7P)-P(1)	123.46(16)	C(13)-C(7)-C(8)	102.57(17)
C(12P)-C(7P)-P(1)	118.62(16)	C(9)-C(8)-C(12)	99.81(19)
C(9P)-C(8P)-C(7P)	120.8(2)	C(9)-C(8)-C(7)	105.84(17)
C(10P)-C(9P)-C(8P)	120.5(2)	C(12)-C(8)-C(7)	99.49(18)
C(9P)-C(10P)-C(11P)	119.6(2)	C(10)-C(9)-C(8)	108.4(2)
C(12P)-C(11P)-C(10P)	120.2(2)	C(9)-C(10)-C(11)	107.3(2)
C(11P)-C(12P)-C(7P)	120.9(2)	C(10)-C(11)-C(12)	100.44(19)
C(18P)-C(13P)-C(14P)	118.1(2)	C(10)-C(11)-C(13)	105.85(17)
C(18P)-C(13P)-P(1)	122.20(17)	C(12)-C(11)-C(13)	100.23(19)
C(14P)-C(13P)-P(1)	119.74(19)	C(11)-C(12)-C(8)	94.55(17)
C(15P)-C(14P)-C(13P)	120.4(2)	C(14)-C(13)-C(7)	117.47(18)
C(16P)-C(15P)-C(14P)	120.2(2)	C(14)-C(13)-C(11)	109.29(17)
C(15P)-C(16P)-C(17P)	119.7(2)	C(7)-C(13)-C(11)	102.79(18)
C(18P)-C(17P)-C(16P)	119.9(2)	O(14)-C(14)-C(15)	120.3(2)
C(17P)-C(18P)-C(13P)	121.7(2)	O(14)-C(14)-C(13)	119.6(2)
C(2)-C(1)-C(15)	120.4(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.12(19)
C(2)-C(1)-Cr(1)	72.55(12)	C(1)-C(15)-C(5)	119.07(19)
C(15)-C(1)-Cr(1)	68.03(11)	C(1)-C(15)-C(14)	119.22(19)
C(1)-C(2)-C(3)	120.9(2)	C(5)-C(15)-C(14)	121.50(19)
C(1)-C(2)-Cr(1)	71.18(11)	C(1)-C(15)-Cr(1)	74.06(12)
C(3)-C(2)-Cr(1)	70.20(11)	C(5)-C(15)-Cr(1)	70.88(12)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)	C(14)-C(15)-Cr(1)	121.88(14)
C(4)-C(3)-Cr(1)	71.09(12)		

Torsion angles [°] for [28].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-99(8)	C(15)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	114.39(14)
C(15)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	17(8)	C(5)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-150.76(15)
C(5)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-11(8)	C(4)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-151.72(10)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-11(8)	C(3)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-177.72(10)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	87(8)	C(1)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	118.67(10)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	55(8)	C(2)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	145.17(10)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	82(8)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	19.7(2)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	170(100)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	126.20(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	92(5)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-106.66(18)
C(15)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	3(5)	C(13P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-170.94(17)
C(5)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-26(5)	C(7P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-64.46(18)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-65(5)	Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(2P)	62.68(18)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-91(5)	C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-1.3(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	4(5)	P(1)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-171.16(17)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-90(5)	C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	0.6(3)
P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	180(100)	C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	0.6(3)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	62.85(10)	C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	-1.1(3)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	150.12(10)	C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	0.5(3)
C(15)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-123.58(15)	C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	0.7(3)
C(5)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-28.74(16)	P(1)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	169.96(18)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-29.70(11)	C(13P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	112.48(19)
C(3)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-55.70(10)	C(1P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	4.2(2)
C(1)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-119.30(10)	Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-117.91(17)
C(2)-Cr(1)-P(1)-C(13P)	-92.81(10)	C(13P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-68.70(19)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-178.48(10)	C(1P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-176.97(16)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-91.21(10)	Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(12P)	60.90(18)
C(15)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-4.91(15)	C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	0.5(3)
C(5)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	89.94(15)	P(1)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	179.37(18)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	88.98(10)	C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	-0.8(4)
C(3)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	62.98(9)	C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	0.6(3)
C(1)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-0.63(10)	C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	-0.1(3)
C(2)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	25.87(10)	C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	-0.2(3)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-59.18(10)	C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	-0.1(3)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	28.09(10)	P(1)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	-178.94(17)

C(1P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	52.4(2)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-2.0(3)
C(7P)-P(1)-C(13P)-C(18P)	-56.0(2)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	175.92(13)
Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(18P)	174.04(16)	C(15)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-105.91(14)
C(1P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	-127.3(2)	C(5)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-67.44(13)
C(7P)-P(1)-C(13P)-C(14P)	124.3(2)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.62(12)
Cr(1)-P(1)-C(13P)-C(14P)	-5.7(2)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-134.3(2)
C(18P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-1.9(4)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	88.90(12)
P(1)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	177.83(16)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3.3(3)
C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	-0.6(4)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	55.33(17)
C(14P)-C(15P)-C(16P)-C(17P)	2.3(3)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-52.07(18)
C(15P)-C(16P)-C(17P)-C(18P)	-1.4(4)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	48.08(16)
C(16P)-C(17P)-C(18P)-C(13P)	-1.2(4)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-139.3(2)
C(14P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	2.8(4)	C(15)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.93(13)
P(1)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	-176.89(18)	C(5)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.92(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-136.0(2)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-103.57(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	137.15(15)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.98(19)
C(15)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-134.3(2)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	138.72(12)
C(5)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-102.85(16)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	179.05(13)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-64.37(15)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-8.3(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-27.99(14)	C(15)-Cr(1)-C(3)-C(2)	64.04(13)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	48.94(16)	C(5)-Cr(1)-C(3)-C(2)	102.06(14)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(15)	-1.7(3)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.98(19)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(15)	-88.57(14)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	27.41(13)
C(5)-Cr(1)-C(1)-C(15)	31.43(12)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-90.31(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(15)	69.91(13)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-4.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(15)	106.29(14)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(5)	51.44(17)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(15)	134.3(2)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-56.10(17)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(15)	-176.78(10)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-139.17(14)
C(15)-C(1)-C(2)-C(3)	1.3(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.5(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	51.63(18)	C(15)-Cr(1)-C(4)-C(3)	103.53(14)
C(15)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-50.31(18)	C(5)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.72(18)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	132.3(2)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.43(13)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-49.74(17)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.82(12)
C(15)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.43(14)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-46.96(14)
C(5)-Cr(1)-C(2)-C(1)	66.89(15)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(5)	87.11(13)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	104.72(16)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-0.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	134.3(2)	C(15)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-30.19(12)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-136.76(14)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-133.72(18)

C(1)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-68.28(12)	O(6)-C(6)-C(7)-C(8)	-65.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-103.90(13)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	114.2(2)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(5)	179.32(10)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-61.5(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(15)	1.6(3)	C(13)-C(7)-C(8)-C(9)	66.6(2)
Cr(1)-C(4)-C(5)-C(15)	54.34(17)	C(6)-C(7)-C(8)-C(12)	-164.59(18)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-174.82(19)	C(13)-C(7)-C(8)-C(12)	-36.5(2)
Cr(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-122.04(18)	C(12)-C(8)-C(9)-C(10)	32.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr(1)	-52.79(17)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-70.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(15)	135.35(13)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(15)	48.61(15)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-32.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-131.30(18)	C(9)-C(10)-C(11)-C(13)	71.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-103.50(13)	C(10)-C(11)-C(12)-C(8)	49.3(2)
C(1)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-30.79(12)	C(13)-C(11)-C(12)-C(8)	-59.04(19)
C(2)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-66.67(12)	C(9)-C(8)-C(12)-C(11)	-49.3(2)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-132.69(13)	C(7)-C(8)-C(12)-C(11)	58.8(2)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-93.36(13)	C(6)-C(7)-C(13)-C(14)	3.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(4)	179.91(13)	C(8)-C(7)-C(13)-C(14)	-119.8(2)
C(15)-Cr(1)-C(5)-C(4)	131.30(18)	C(6)-C(7)-C(13)-C(11)	123.05(19)
C(3)-Cr(1)-C(5)-C(4)	27.79(12)	C(8)-C(7)-C(13)-C(11)	0.2(2)
C(1)-Cr(1)-C(5)-C(4)	100.51(13)	C(10)-C(11)-C(13)-C(14)	58.1(2)
C(2)-Cr(1)-C(5)-C(4)	64.63(12)	C(12)-C(11)-C(13)-C(14)	162.10(18)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-1.4(2)	C(10)-C(11)-C(13)-C(7)	-67.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(5)-C(6)	19.84(18)	C(12)-C(11)-C(13)-C(7)	36.6(2)
C(1A)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-66.9(2)	C(7)-C(13)-C(14)-O(14)	-178.99(19)
C(15)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-115.5(2)	C(11)-C(13)-C(14)-O(14)	64.5(3)
C(4)-Cr(1)-C(5)-C(6)	113.2(2)	C(7)-C(13)-C(14)-C(15)	1.9(3)
C(3)-Cr(1)-C(5)-C(6)	141.0(2)	C(11)-C(13)-C(14)-C(15)	-114.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-146.29(19)	C(2)-C(1)-C(15)-C(5)	-4.4(3)
C(2)-Cr(1)-C(5)-C(6)	177.83(19)	Cr(1)-C(1)-C(15)-C(5)	-56.73(17)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(6)	111.81(18)	C(2)-C(1)-C(15)-C(14)	170.3(2)
C(15)-C(5)-C(6)-O(6)	-179.9(2)	Cr(1)-C(1)-C(15)-C(14)	118.00(18)
C(4)-C(5)-C(6)-O(6)	-3.6(3)	C(2)-C(1)-C(15)-Cr(1)	52.33(18)
Cr(1)-C(5)-C(6)-O(6)	-92.2(2)	C(4)-C(5)-C(15)-C(1)	3.0(3)
C(15)-C(5)-C(6)-C(7)	0.6(3)	C(6)-C(5)-C(15)-C(1)	179.23(19)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	176.92(19)	Cr(1)-C(5)-C(15)-C(1)	58.31(17)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	88.4(2)	C(4)-C(5)-C(15)-C(14)	-171.65(19)
O(6)-C(6)-C(7)-C(13)	176.16(19)	C(6)-C(5)-C(15)-C(14)	4.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(13)	-4.4(3)	Cr(1)-C(5)-C(15)-C(14)	-116.30(19)

C(4)-C(5)-C(15)-Cr(1)	-55.34(17)	C(1B)-Cr(1)-C(15)-C(5)	-51.49(14)
C(6)-C(5)-C(15)-Cr(1)	120.92(18)	C(1A)-Cr(1)-C(15)-C(5)	-138.64(13)
O(14)-C(14)-C(15)-C(1)	0.5(3)	C(4)-Cr(1)-C(15)-C(5)	29.97(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(1)	179.54(19)	C(3)-Cr(1)-C(15)-C(5)	66.11(12)
O(14)-C(14)-C(15)-C(5)	175.06(19)	C(1)-Cr(1)-C(15)-C(5)	129.34(18)
C(13)-C(14)-C(15)-C(5)	-5.9(3)	C(2)-Cr(1)-C(15)-C(5)	102.05(13)
O(14)-C(14)-C(15)-Cr(1)	89.2(2)	P(1)-Cr(1)-C(15)-C(5)	135.67(12)
C(13)-C(14)-C(15)-Cr(1)	-91.8(2)	C(1B)-Cr(1)-C(15)-C(14)	64.33(19)
C(1B)-Cr(1)-C(15)-C(1)	179.17(13)	C(1A)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-22.82(18)
C(1A)-Cr(1)-C(15)-C(1)	92.02(14)	C(5)-Cr(1)-C(15)-C(14)	115.8(2)
C(5)-Cr(1)-C(15)-C(1)	-129.34(18)	C(4)-Cr(1)-C(15)-C(14)	145.78(19)
C(4)-Cr(1)-C(15)-C(1)	-99.37(14)	C(3)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-178.07(18)
C(3)-Cr(1)-C(15)-C(1)	-63.23(13)	C(1)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-114.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(15)-C(1)	-27.28(13)	C(2)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-142.13(19)
P(1)-Cr(1)-C(15)-C(1)	6.3(2)	P(1)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-108.51(18)

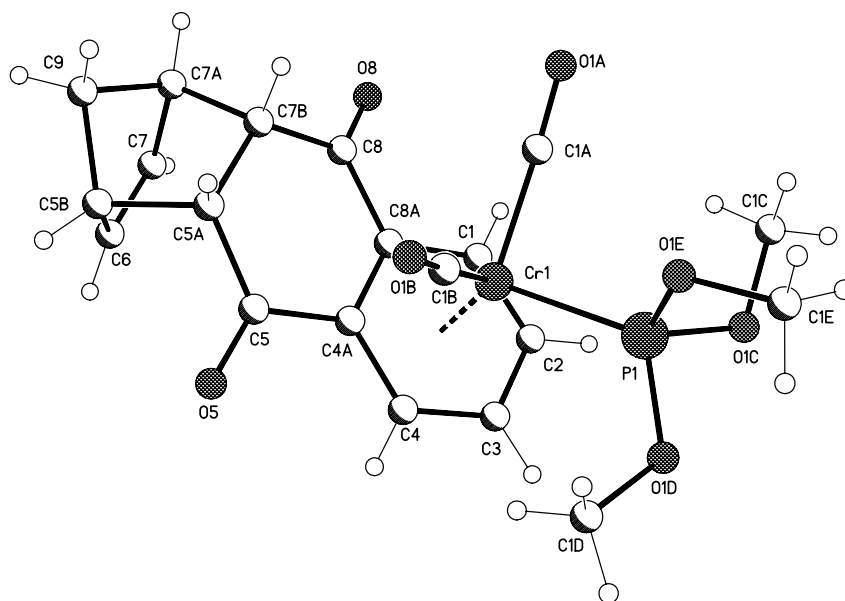
Hydrogen bonds for [28] [Å and °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(8)-H(8)...O(1A)#1	1.00	2.55	3.231(3)	125.4
C(2P)-H(2P)...O(6)#2	0.95	2.44	3.199(3)	136.3
C(10P)-H(10P)...O(6)#3	0.95	2.41	3.176(3)	137.0
C(5P)-H(5P)...O(14)#4	0.95	2.67	3.325(3)	127.0
C(12P)-H(12P)...O(14)#5	0.95	2.62	3.217(3)	121.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

- #1 $-x+1/2, y, z-1/2$
- #2 $-x+1/2, y, z+1/2$
- #3 $-x+1, -y+1, z+1/2$
- #4 $x, y+1, z$
- #5 $x+1/2, -y+1, z$

VI.3.10 Dicarbonyl-trimethylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [29]:



Empirical formula	$C_{20}H_{21}CrO_7P$
Formula weight	456.34
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	$a = 8.6610(3)$ Å $\alpha = 90.785(2)^\circ$ $b = 11.9456(4)$ Å $\beta = 98.335(2)^\circ$ $c = 19.3062(6)$ Å $\gamma = 92.363(2)^\circ$
Volume	$1974.27(11)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.535 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.701 mm ⁻¹
F(000)	944
Crystal size	0.45 x 0.35 x 0.25 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.95 to 27.48°
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -10 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique	18866 / 8740 [R(int) = 0.0322]
Completeness to $\theta = 27.48$	96.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	8740 / 0 / 523
Goodness-of-fit on F^2	1.069
Final R indices [$>2\sigma$ (I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0993
R indices (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1053
Largest diff. peak and hole	0.461 and -0.518 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [29].
 U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	2516(1)	2613(1)	451(1)	17(1)
C(1A)	2014(2)	3921(2)	-19(1)	22(1)
O(1A)	1739(2)	4752(1)	-290(1)	34(1)
C(1B)	4268(2)	2610(2)	17(1)	24(1)
O(1B)	5372(2)	2644(2)	-260(1)	38(1)
P(1)	1304(1)	1603(1)	-485(1)	18(1)
O(1C)	-561(2)	1565(1)	-667(1)	22(1)
C(1C)	-1310(2)	2622(2)	-793(1)	28(1)
O(1D)	1399(2)	266(1)	-502(1)	24(1)
C(1D)	2908(2)	-219(2)	-358(1)	33(1)
O(1E)	1894(2)	1983(1)	-1198(1)	24(1)
C(1E)	1279(3)	1416(2)	-1856(1)	38(1)
C(1)	1263(2)	3226(2)	1287(1)	26(1)
C(2)	699(3)	2140(2)	1104(1)	29(1)
C(3)	1752(3)	1257(2)	1114(1)	30(1)
C(4)	3354(2)	1483(2)	1312(1)	24(1)
C(4A)	3957(2)	2594(2)	1449(1)	20(1)
C(5)	5681(2)	2823(2)	1552(1)	21(1)
O(5)	6560(2)	2048(1)	1644(1)	33(1)
C(5A)	6318(2)	4007(2)	1516(1)	22(1)
C(5B)	7548(2)	4337(2)	2178(1)	25(1)
C(6)	6650(3)	4246(2)	2795(1)	30(1)
C(7)	5683(3)	5073(2)	2758(1)	38(1)
C(7A)	5900(3)	5742(2)	2126(1)	36(1)
C(7B)	5161(2)	4967(2)	1489(1)	25(1)
C(8)	3463(3)	4668(2)	1534(1)	25(1)

O(8)	2568(2)	5395(1)	1637(1)	38(1)
C(8A)	2902(2)	3491(2)	1447(1)	21(1)
C(9)	7652(3)	5612(2)	2102(1)	36(1)
Cr(1')	2536(1)	2761(1)	4992(1)	21(1)
C(1A')	2189(3)	1247(2)	4829(1)	26(1)
O(1A')	2001(2)	292(1)	4726(1)	39(1)
C(1B')	3914(3)	2717(2)	4347(1)	30(1)
O(1B')	4767(2)	2664(2)	3941(1)	48(1)
P(1')	608(1)	2916(1)	4078(1)	20(1)
O(1C')	731(2)	1962(1)	3502(1)	24(1)
C(1C')	-473(3)	1753(2)	2901(1)	29(1)
O(1D')	370(2)	4047(1)	3645(1)	26(1)
C(1D')	1635(3)	4475(2)	3297(1)	34(1)
O(1E')	-1174(2)	2828(1)	4212(1)	26(1)
C(1E')	-1685(3)	1816(2)	4539(1)	31(1)
C(1')	1452(3)	2874(2)	5961(1)	31(1)
C(2')	1233(3)	3879(2)	5606(1)	37(1)
C(3')	2523(3)	4505(2)	5421(1)	38(1)
C(4')	4014(3)	4100(2)	5586(1)	30(1)
C(4A')	4273(2)	3052(2)	5906(1)	22(1)
C(5')	5846(2)	2596(2)	5988(1)	23(1)
O(5')	6978(2)	3187(1)	5878(1)	35(1)
C(5A')	6056(2)	1396(2)	6186(1)	24(1)
C(5B')	7340(3)	1271(2)	6847(1)	32(1)
C(6')	6746(3)	1881(2)	7436(1)	33(1)
C(7')	5551(3)	1282(2)	7611(1)	30(1)
C(7A')	5286(3)	257(2)	7131(1)	29(1)
C(7B')	4632(3)	708(2)	6384(1)	24(1)
C(8')	3119(2)	1281(2)	6383(1)	25(1)
O(8')	2017(2)	809(2)	6603(1)	37(1)
C(8A')	2948(2)	2422(2)	6090(1)	22(1)
C(9')	6967(3)	43(2)	7025(1)	38(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [29].

Cr(1)-C(1B)	1.837(2)	Cr(1)-C(4A)	2.1388(18)
Cr(1)-C(1A)	1.853(2)	Cr(1)-C(8A)	2.1539(19)

Cr(1)-C(1)	2.204(2)	Cr(1')-C(4')	2.206(2)
Cr(1)-C(4)	2.215(2)	Cr(1')-C(1')	2.215(2)
Cr(1)-C(2)	2.216(2)	Cr(1')-C(2')	2.220(2)
Cr(1)-C(3)	2.217(2)	Cr(1')-C(3')	2.232(2)
Cr(1)-P(1)	2.2593(6)	Cr(1')-P(1')	2.2627(6)
Cr(1)-Z(Ar)	1.673(1)	Cr(1')-Z(Ar')	1.684(1)
C(1A)-O(1A)	1.146(2)	C(1A')-O(1A')	1.156(3)
C(1B)-O(1B)	1.159(3)	C(1B')-O(1B')	1.155(3)
P(1)-O(1E)	1.6015(14)	P(1')-O(1C')	1.5982(15)
P(1)-O(1C)	1.6017(14)	P(1')-O(1E')	1.6013(15)
P(1)-O(1D)	1.6032(15)	P(1')-O(1D')	1.6033(15)
O(1C)-C(1C)	1.450(3)	O(1C')-C(1C')	1.455(2)
O(1D)-C(1D)	1.444(2)	O(1D')-C(1D')	1.445(3)
O(1E)-C(1E)	1.451(2)	O(1E')-C(1E')	1.453(3)
C(1)-C(2)	1.390(3)	C(1')-C(2')	1.397(3)
C(1)-C(8A)	1.430(3)	C(1')-C(8A')	1.414(3)
C(2)-C(3)	1.420(3)	C(2')-C(3')	1.410(4)
C(3)-C(4)	1.399(3)	C(3')-C(4')	1.393(3)
C(4)-C(4A)	1.413(3)	C(4')-C(4A')	1.415(3)
C(4A)-C(8A)	1.436(3)	C(4A')-C(8A')	1.437(3)
C(4A)-C(5)	1.491(3)	C(4A')-C(5')	1.476(3)
C(5)-O(5)	1.222(2)	C(5')-O(5')	1.230(2)
C(5)-C(5A)	1.503(3)	C(5')-C(5A')	1.500(3)
C(5A)-C(7B)	1.550(3)	C(5A')-C(7B')	1.551(3)
C(5A)-C(5B)	1.575(3)	C(5A')-C(5B')	1.580(3)
C(5B)-C(6)	1.516(3)	C(5B')-C(6')	1.506(3)
C(5B)-C(9)	1.533(3)	C(5B')-C(9')	1.543(3)
C(6)-C(7)	1.317(3)	C(6')-C(7')	1.321(3)
C(7)-C(7A)	1.498(4)	C(7')-C(7A')	1.515(3)
C(7A)-C(9)	1.538(3)	C(7A')-C(9')	1.531(3)
C(7A)-C(7B)	1.571(3)	C(7A')-C(7B')	1.582(3)
C(7B)-C(8)	1.514(3)	C(7B')-C(8')	1.504(3)
C(8)-O(8)	1.220(3)	C(8')-O(8')	1.220(2)
C(8)-C(8A)	1.468(3)	C(8')-C(8A')	1.488(3)
Cr(1')-C(1A')	1.836(2)		
Cr(1')-C(1B')	1.848(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	87.28(9)
Cr(1')-C(8A')	2.1435(19)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	89.87(8)
Cr(1')-C(4A')	2.1601(19)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	123.08(8)

C(1B)-Cr(1)-C(8A)	112.96(8)	O(1E)-P(1)-Cr(1)	112.12(6)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)	91.70(8)	O(1C)-P(1)-Cr(1)	120.22(6)
C(4A)-Cr(1)-C(8A)	39.08(8)	O(1D)-P(1)-Cr(1)	120.05(6)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	150.55(9)	C(1C)-O(1C)-P(1)	117.53(13)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	87.64(9)	C(1D)-O(1D)-P(1)	118.94(13)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	68.97(8)	C(1E)-O(1E)-P(1)	120.43(14)
C(8A)-Cr(1)-C(1)	38.27(7)	C(2)-C(1)-C(8A)	121.2(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	97.00(9)	C(2)-C(1)-Cr(1)	72.12(12)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	160.00(8)	C(8A)-C(1)-Cr(1)	68.96(11)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	37.84(7)	C(1)-C(2)-C(3)	120.0(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4)	68.60(8)	C(1)-C(2)-Cr(1)	71.21(12)
C(1)-Cr(1)-C(4)	79.02(8)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.36(12)
C(1B)-Cr(1)-C(2)	162.57(10)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	110.14(9)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.51(12)
C(4A)-Cr(1)-C(2)	81.10(8)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.26(12)
C(8A)-Cr(1)-C(2)	68.40(8)	C(3)-C(4)-C(4A)	120.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.66(8)	C(3)-C(4)-Cr(1)	71.69(12)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.83(8)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	68.17(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	125.27(10)	C(4)-C(4A)-C(8A)	119.61(18)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	146.97(9)	C(4)-C(4A)-C(5)	119.28(19)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	68.26(8)	C(8A)-C(4A)-C(5)	121.02(18)
C(8A)-Cr(1)-C(3)	81.07(8)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	74.00(11)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.79(9)	C(8A)-C(4A)-Cr(1)	71.03(11)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.80(8)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	123.69(13)
C(2)-Cr(1)-C(3)	37.37(9)	O(5)-C(5)-C(4A)	119.94(19)
C(1B)-Cr(1)-P(1)	86.46(6)	O(5)-C(5)-C(5A)	120.68(19)
C(1A)-Cr(1)-P(1)	89.60(6)	C(4A)-C(5)-C(5A)	119.35(18)
C(4A)-Cr(1)-P(1)	146.93(6)	C(5)-C(5A)-C(7B)	118.24(17)
C(8A)-Cr(1)-P(1)	160.57(6)	C(5)-C(5A)-C(5B)	111.55(17)
C(1)-Cr(1)-P(1)	122.49(6)	C(7B)-C(5A)-C(5B)	102.89(17)
C(4)-Cr(1)-P(1)	110.12(6)	C(6)-C(5B)-C(9)	100.33(19)
C(2)-Cr(1)-P(1)	92.98(6)	C(6)-C(5B)-C(5A)	105.13(16)
C(3)-Cr(1)-P(1)	87.32(6)	C(9)-C(5B)-C(5A)	100.02(17)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.34(18)	C(7)-C(6)-C(5B)	107.7(2)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.9(2)	C(6)-C(7)-C(7A)	108.0(2)
O(1E)-P(1)-O(1C)	104.11(7)	C(7)-C(7A)-C(9)	100.9(2)
O(1E)-P(1)-O(1D)	103.85(8)	C(7)-C(7A)-C(7B)	104.44(18)
O(1C)-P(1)-O(1D)	93.66(7)	C(9)-C(7A)-C(7B)	100.91(18)

C(8)-C(7B)-C(5A)	118.30(18)	C(4')-Cr(1')-C(3')	36.57(9)
C(8)-C(7B)-C(7A)	110.70(18)	C(1')-Cr(1')-C(3')	66.38(10)
C(5A)-C(7B)-C(7A)	102.47(16)	C(2')-Cr(1')-C(3')	36.93(10)
O(8)-C(8)-C(8A)	120.3(2)	C(1A')-Cr(1')-P(1')	84.39(7)
O(8)-C(8)-C(7B)	120.6(2)	C(1B')-Cr(1')-P(1')	87.39(7)
C(8A)-C(8)-C(7B)	119.11(19)	C(8A')-Cr(1')-P(1')	142.61(6)
C(1)-C(8A)-C(4A)	118.27(19)	C(4A')-Cr(1')-P(1')	165.59(6)
C(1)-C(8A)-C(8)	119.5(2)	C(4')-Cr(1')-P(1')	128.75(6)
C(4A)-C(8A)-C(8)	121.89(18)	C(1')-Cr(1')-P(1')	107.21(6)
C(1)-C(8A)-Cr(1)	72.77(11)	C(2')-Cr(1')-P(1')	88.10(6)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)	69.89(11)	C(3')-Cr(1')-P(1')	97.62(6)
C(8)-C(8A)-Cr(1)	123.33(14)	O(1A')-C(1A')-Cr(1')	178.7(2)
C(5B)-C(9)-C(7A)	93.74(17)	O(1B')-C(1B')-Cr(1')	178.5(2)
C(1A')-Cr(1')-C(1B')	86.84(10)	O(1C')-P(1')-O(1E')	104.81(8)
C(1A')-Cr(1')-C(8A')	87.99(9)	O(1C')-P(1')-O(1D')	104.99(8)
C(1B')-Cr(1')-C(8A')	128.73(9)	O(1E')-P(1')-O(1D')	93.12(8)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')	109.60(9)	O(1C')-P(1')-Cr(1')	109.87(6)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')	96.62(9)	O(1E')-P(1')-Cr(1')	119.21(6)
C(8A')-Cr(1')-C(4A')	39.00(8)	O(1D')-P(1')-Cr(1')	122.41(6)
C(1A')-Cr(1')-C(4')	146.55(9)	C(1C')-O(1C')-P(1')	122.35(13)
C(1B')-Cr(1')-C(4')	89.99(10)	C(1D')-O(1D')-P(1')	118.34(14)
C(8A')-Cr(1')-C(4')	68.39(8)	C(1E')-O(1E')-P(1')	117.04(13)
C(4A')-Cr(1')-C(4')	37.81(8)	C(2')-C(1')-C(8A')	120.6(2)
C(1A')-Cr(1')-C(1')	97.54(10)	C(2')-C(1')-Cr(1')	71.83(13)
C(1B')-Cr(1')-C(1')	165.06(9)	C(8A')-C(1')-Cr(1')	68.35(12)
C(8A')-Cr(1')-C(1')	37.82(8)	C(1')-C(2')-C(3')	120.3(2)
C(4A')-Cr(1')-C(1')	68.45(8)	C(1')-C(2')-Cr(1')	71.46(13)
C(4')-Cr(1')-C(1')	78.47(9)	C(3')-C(2')-Cr(1')	72.02(14)
C(1A')-Cr(1')-C(2')	127.49(10)	C(4')-C(3')-C(2')	119.3(2)
C(1B')-Cr(1')-C(2')	144.68(11)	C(4')-C(3')-Cr(1')	70.69(13)
C(8A')-Cr(1')-C(2')	68.04(8)	C(2')-C(3')-Cr(1')	71.05(14)
C(4A')-Cr(1')-C(2')	80.62(8)	C(3')-C(4')-C(4A')	122.1(2)
C(4')-Cr(1')-C(2')	66.24(9)	C(3')-C(4')-Cr(1')	72.74(13)
C(1')-Cr(1')-C(2')	36.71(9)	C(4A')-C(4')-Cr(1')	69.34(12)
C(1A')-Cr(1')-C(3')	163.72(10)	C(4')-C(4A')-C(8A')	118.0(2)
C(1B')-Cr(1')-C(3')	109.36(11)	C(4')-C(4A')-C(5')	119.9(2)
C(8A')-Cr(1')-C(3')	80.62(9)	C(8A')-C(4A')-C(5')	121.87(19)
C(4A')-Cr(1')-C(3')	67.99(8)	C(4')-C(4A')-Cr(1')	72.85(12)

C(8A')-C(4A')-Cr(1')	69.88(11)	C(9')-C(7A')-C(7B')	99.98(17)
C(5')-C(4A')-Cr(1')	124.01(14)	C(8')-C(7B')-C(5A')	118.49(18)
O(5')-C(5')-C(4A')	120.3(2)	C(8')-C(7B')-C(7A')	112.17(17)
O(5')-C(5')-C(5A')	119.9(2)	C(5A')-C(7B')-C(7A')	102.61(17)
C(4A')-C(5')-C(5A')	119.80(18)	O(8')-C(8')-C(8A')	119.7(2)
C(5')-C(5A')-C(7B')	118.33(18)	O(8')-C(8')-C(7B')	120.7(2)
C(5')-C(5A')-C(5B')	112.38(18)	C(8A')-C(8')-C(7B')	119.52(18)
C(7B')-C(5A')-C(5B')	102.90(17)	C(1')-C(8A')-C(4A')	119.4(2)
C(6')-C(5B')-C(9')	100.80(19)	C(1')-C(8A')-C(8')	119.7(2)
C(6')-C(5B')-C(5A')	105.48(18)	C(4A')-C(8A')-C(8')	120.89(19)
C(9')-C(5B')-C(5A')	99.37(18)	C(1')-C(8A')-Cr(1')	73.83(12)
C(7')-C(6')-C(5B')	108.0(2)	C(4A')-C(8A')-Cr(1')	71.13(11)
C(6')-C(7')-C(7A')	107.8(2)	C(8')-C(8A')-Cr(1')	124.28(14)
C(7')-C(7A')-C(9')	100.48(19)	C(7A')-C(9')-C(5B')	94.04(18)
C(7')-C(7A')-C(7B')	105.47(18)		

Torsion angles [°] for [29].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-85(4)	C(8A)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	145.29(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	3(4)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	138.26(10)
C(8A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	28(4)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	-132.15(9)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	66(4)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	161.46(9)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	18(4)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	-161.58(9)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	95(4)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	-158.75(10)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	104(4)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	-71.45(9)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-172(4)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	116.94(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	24(5)	C(8A)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	22.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-99(5)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	15.50(10)
C(8A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-67(5)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	105.09(9)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-56(5)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	38.70(9)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-136(5)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(1C)	75.66(9)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-157(5)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	86.27(9)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-162(5)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	173.56(9)
P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	114(5)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	1.95(13)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	-35.98(10)	C(8A)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	-92.46(19)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	51.31(9)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	-99.49(10)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1E)	-120.30(12)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	-9.90(9)

C(2)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	-76.29(9)	C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-104.09(13)
C(3)-Cr(1)-P(1)-O(1D)	-39.33(9)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-132.18(19)
O(1E)-P(1)-O(1C)-C(1C)	-68.39(16)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.00(12)
O(1D)-P(1)-O(1C)-C(1C)	-173.66(14)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	81.63(12)
Cr(1)-P(1)-O(1C)-C(1C)	58.17(15)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(3)
O(1E)-P(1)-O(1D)-C(1D)	75.13(16)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	54.47(17)
O(1C)-P(1)-O(1D)-C(1D)	-179.36(16)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.08(18)
Cr(1)-P(1)-O(1D)-C(1D)	-51.07(17)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	45.86(16)
O(1C)-P(1)-O(1E)-C(1E)	-49.92(18)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-145.27(16)
O(1D)-P(1)-O(1E)-C(1E)	47.54(18)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-27.58(13)
Cr(1)-P(1)-O(1E)-C(1E)	178.60(15)	C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-66.01(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-150.53(18)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-103.14(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	129.23(14)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-131.92(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.82(14)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	129.61(13)
C(8A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-135.0(2)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	177.78(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-65.76(13)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-13.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.30(13)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	104.34(14)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	41.22(15)	C(8A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.91(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-15.5(3)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	28.78(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	-95.75(14)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	131.92(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	31.20(12)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-98.47(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	69.26(13)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-5.1(3)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	135.0(2)	Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	49.24(17)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	105.71(14)	C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-54.35(17)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(8A)	176.23(10)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-143.82(14)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	3.7(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	114.8(3)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	54.15(18)	C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	135.5(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-50.47(17)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	104.22(15)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	126.1(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	65.74(14)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-55.52(14)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	29.43(13)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	66.55(13)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-55.04(14)
C(8A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.10(12)	C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	80.69(13)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	103.18(14)	C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-20.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	132.18(19)	C(8A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-31.27(12)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-146.18(12)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-69.74(13)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-6.1(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-106.06(14)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	172.30(12)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-135.5(2)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.63(13)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	169.48(11)

C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	5.7(3)	C(7B)-C(5A)-C(5B)-C(6)	65.7(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(8A)	56.50(16)	C(5)-C(5A)-C(5B)-C(9)	-165.70(18)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-170.83(18)	C(7B)-C(5A)-C(5B)-C(9)	-37.9(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-120.05(17)	C(9)-C(5B)-C(6)-C(7)	33.1(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-50.78(17)	C(5A)-C(5B)-C(6)-C(7)	-70.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-101.62(14)	C(5B)-C(6)-C(7)-C(7A)	-0.3(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	171.71(13)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(9)	-32.6(2)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	129.95(18)	C(6)-C(7)-C(7A)-C(7B)	71.8(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	99.35(14)	C(5)-C(5A)-C(7B)-C(8)	2.9(3)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	63.41(13)	C(5B)-C(5A)-C(7B)-C(8)	-120.52(19)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	26.88(13)	C(5)-C(5A)-C(7B)-C(7A)	124.91(19)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-18.31(18)	C(5B)-C(5A)-C(7B)-C(7A)	1.5(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	128.43(13)	C(7)-C(7A)-C(7B)-C(8)	58.0(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	41.77(15)	C(9)-C(7A)-C(7B)-C(8)	162.41(19)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-30.60(12)	C(7)-C(7A)-C(7B)-C(5A)	-69.0(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-129.95(18)	C(9)-C(7A)-C(7B)-C(5A)	35.4(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-66.53(13)	C(5A)-C(7B)-C(8)-O(8)	167.18(19)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-103.07(14)	C(7A)-C(7B)-C(8)-O(8)	49.4(3)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(8A)	-148.26(11)	C(5A)-C(7B)-C(8)-C(8A)	-13.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	13.23(18)	C(7A)-C(7B)-C(8)-C(8A)	-131.06(19)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-73.4(2)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-3.0(3)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-115.2(2)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-54.86(15)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-145.80(19)	C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	170.90(19)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	114.9(2)	Cr(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	119.04(18)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	178.26(19)	C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	51.86(18)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	141.7(2)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-1.7(3)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	96.54(18)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	174.82(17)
C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	-13.2(3)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	56.28(16)
C(8A)-C(4A)-C(5)-O(5)	170.30(19)	C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-175.42(18)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	-102.8(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	1.1(3)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	164.71(18)	Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-117.47(18)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-11.8(3)	C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-57.95(16)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	75.1(2)	C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	118.54(17)
O(5)-C(5)-C(5A)-C(7B)	-172.71(19)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(1)	17.5(3)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(7B)	9.4(3)	C(7B)-C(8)-C(8A)-C(1)	-162.02(18)
O(5)-C(5)-C(5A)-C(5B)	-53.7(3)	O(8)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-168.83(19)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(5B)	128.37(19)	C(7B)-C(8)-C(8A)-C(4A)	11.7(3)
C(5)-C(5A)-C(5B)-C(6)	-62.0(2)	O(8)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	105.5(2)

C(7B)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	-74.0(2)	C(4')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	150(8)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	171.79(14)	C(1')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	111(7)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	84.03(14)	C(2')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-164(7)
C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-129.92(18)	C(3')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-178(100)
C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-99.58(14)	P(1')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	-81(8)
C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-27.00(13)	C(1A')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	-36.79(9)
C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-63.58(14)	C(1B')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	50.29(10)
P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(1)	-9.6(3)	C(8A')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	-116.03(12)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-58.29(14)	C(4A')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	156.9(2)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	-146.06(12)	C(4')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	138.17(10)
C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	129.92(18)	C(1')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	-132.96(9)
C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	30.34(11)	C(2')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	-164.75(10)
C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	102.92(14)	C(3')-Cr(1')-P(1')-O(1C')	159.48(10)
C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	66.33(13)	C(1A')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	84.10(10)
P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(4A)	120.33(17)	C(1B')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	171.17(10)
C(1B)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	57.34(19)	C(8A')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	4.86(13)
C(1A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-30.43(18)	C(4A')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	-82.2(3)
C(4A)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	115.6(2)	C(4')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	-100.94(11)
C(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-114.5(2)	C(1')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	-12.08(10)
C(4)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	145.97(19)	C(2')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	-43.87(10)
C(2)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-141.45(19)	C(3')-Cr(1')-P(1')-O(1E')	-79.64(10)
C(3)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-178.03(18)	C(1A')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	-160.50(10)
P(1)-Cr(1)-C(8A)-C(8)	-124.04(18)	C(1B')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	-73.43(10)
C(6)-C(5B)-C(9)-C(7A)	-48.86(19)	C(8A')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	120.26(12)
C(5A)-C(5B)-C(9)-C(7A)	58.69(19)	C(4A')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	33.2(3)
C(7)-C(7A)-C(9)-C(5B)	49.08(19)	C(4')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	14.46(12)
C(7B)-C(7A)-C(9)-C(5B)	-58.12(19)	C(1')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	103.32(10)
C(1B')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	42(8)	C(2')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	71.53(10)
C(8A')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-87(8)	C(3')-Cr(1')-P(1')-O(1D')	35.76(10)
C(4A')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-54(8)	O(1E')-P(1')-O(1C')-C(1C')	42.13(17)
C(4')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-43(8)	O(1D')-P(1')-O(1C')-C(1C')	-55.29(17)
C(1')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-123(8)	Cr(1')-P(1')-O(1C')-C(1C')	171.35(14)
C(2')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-147(8)	O(1C')-P(1')-O(1D')-C(1D')	-66.06(16)
C(3')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	-132(8)	O(1E')-P(1')-O(1D')-C(1D')	-172.30(15)
P(1')-Cr(1')-C(1A')-O(1A')	130(8)	Cr(1')-P(1')-O(1D')-C(1D')	59.85(16)
C(1A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	3(8)	O(1C')-P(1')-O(1E')-C(1E')	66.57(15)
C(8A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	88(8)	O(1D')-P(1')-O(1E')-C(1E')	172.97(15)
C(4A')-Cr(1')-C(1B')-O(1B')	113(8)	Cr(1')-P(1')-O(1E')-C(1E')	-56.83(16)

C(1A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-148.17(15)	C(1')-Cr(1')-C(3')-C(4')	102.90(15)
C(1B')-Cr(1')-C(1')-C(2')	105.6(4)	C(2')-Cr(1')-C(3')-C(4')	131.9(2)
C(8A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	135.0(2)	P(1')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-151.60(13)
C(4A')-Cr(1')-C(1')-C(2')	103.68(15)	C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-19.6(4)
C(4')-Cr(1')-C(1')-C(2')	65.53(15)	C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(2')	166.38(14)
C(3')-Cr(1')-C(1')-C(2')	29.18(14)	C(8A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-65.73(14)
P(1')-Cr(1')-C(1')-C(2')	-61.74(14)	C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-104.21(15)
C(1A')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	76.81(14)	C(4')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-131.9(2)
C(1B')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-29.5(5)	C(1')-Cr(1')-C(3')-C(2')	-29.02(13)
C(4A')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-31.35(13)	P(1')-Cr(1')-C(3')-C(2')	76.49(13)
C(4')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-69.50(14)	C(2')-C(3')-C(4')-C(4A')	2.9(3)
C(2')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-135.0(2)	Cr(1')-C(3')-C(4')-C(4A')	-50.92(18)
C(3')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	-105.85(15)	C(2')-C(3')-C(4')-Cr(1')	53.78(19)
P(1')-Cr(1')-C(1')-C(8A')	163.23(12)	C(1A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-151.94(18)
C(8A')-C(1')-C(2')-C(3')	-5.2(3)	C(1B')-Cr(1')-C(4')-C(3')	123.83(16)
Cr(1')-C(1')-C(2')-C(3')	-55.01(19)	C(8A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-103.87(16)
C(8A')-C(1')-C(2')-Cr(1')	49.78(18)	C(4A')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-135.3(2)
C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	41.23(17)	C(1')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-65.72(15)
C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-154.56(16)	C(2')-Cr(1')-C(4')-C(3')	-29.24(15)
C(8A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-27.86(13)	P(1')-Cr(1')-C(4')-C(3')	37.19(17)
C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-66.34(14)	C(1A')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-16.6(2)
C(4')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-103.00(15)	C(1B')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	-100.85(14)
C(3')-Cr(1')-C(2')-C(1')	-132.0(2)	C(8A')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	31.45(12)
P(1')-Cr(1')-C(2')-C(1')	122.66(13)	C(1')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	69.60(14)
C(1A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	173.20(13)	C(2')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	106.08(15)
C(1B')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-22.6(2)	C(3')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	135.3(2)
C(8A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	104.12(15)	P(1')-Cr(1')-C(4')-C(4A')	172.51(10)
C(4A')-Cr(1')-C(2')-C(3')	65.63(14)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(8A')	-2.7(3)
C(4')-Cr(1')-C(2')-C(3')	28.97(13)	Cr(1')-C(4')-C(4A')-C(8A')	-55.09(16)
C(1')-Cr(1')-C(2')-C(3')	132.0(2)	C(3')-C(4')-C(4A')-C(5')	172.25(19)
P(1')-Cr(1')-C(2')-C(3')	-105.36(13)	Cr(1')-C(4')-C(4A')-C(5')	119.85(18)
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	1.1(3)	C(3')-C(4')-C(4A')-Cr(1')	52.40(19)
Cr(1')-C(2')-C(3')-C(4')	-53.61(19)	C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	170.37(14)
C(1')-C(2')-C(3')-Cr(1')	54.75(19)	C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	81.38(15)
C(1A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	112.3(3)	C(8A')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-129.57(19)
C(1B')-Cr(1')-C(3')-C(4')	-61.70(16)	C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-99.11(15)
C(8A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	66.18(15)	C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-63.04(15)
C(4A')-Cr(1')-C(3')-C(4')	27.70(13)	C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-26.86(14)

P(1')-Cr(1')-C(4A')-C(4')	-24.1(3)	C(5B')-C(5A')-C(7B')-C(7A')	-0.8(2)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	-60.06(14)	C(7')-C(7A')-C(7B')-C(8')	-60.7(2)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	-149.05(14)	C(9')-C(7A')-C(7B')-C(8')	-164.66(18)
C(4')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	129.57(19)	C(7')-C(7A')-C(7B')-C(5A')	67.5(2)
C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	30.46(13)	C(9')-C(7A')-C(7B')-C(5A')	-36.4(2)
C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	66.53(14)	C(5A')-C(7B')-C(8')-O(8')	-172.52(18)
C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	102.71(15)	C(7A')-C(7B')-C(8')-O(8')	-53.2(3)
P(1')-Cr(1')-C(4A')-C(8A')	105.5(2)	C(5A')-C(7B')-C(8')-C(8A')	9.5(3)
C(1A')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	55.5(2)	C(7A')-C(7B')-C(8')-C(8A')	128.77(19)
C(1B')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-33.5(2)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(4A')	5.3(3)
C(8A')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	115.5(2)	Cr(1')-C(1')-C(8A')-C(4A')	56.63(16)
C(4')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-114.9(2)	C(2')-C(1')-C(8A')-C(8')	-171.96(19)
C(1')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	146.0(2)	Cr(1')-C(1')-C(8A')-C(8')	-120.65(18)
C(2')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-177.9(2)	C(2')-C(1')-C(8A')-Cr(1')	-51.31(18)
C(3')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-141.8(2)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-1.4(3)
P(1')-Cr(1')-C(4A')-C(5')	-139.0(2)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-176.23(18)
C(4')-C(4A')-C(5')-O(5')	10.9(3)	Cr(1')-C(4A')-C(8A')-C(1')	-57.96(16)
C(8A')-C(4A')-C(5')-O(5')	-174.37(19)	C(4')-C(4A')-C(8A')-C(8')	175.86(18)
Cr(1')-C(4A')-C(5')-O(5')	99.6(2)	C(5')-C(4A')-C(8A')-C(8')	1.0(3)
C(4')-C(4A')-C(5')-C(5A')	-167.24(18)	Cr(1')-C(4A')-C(8A')-C(8')	119.29(18)
C(8A')-C(4A')-C(5')-C(5A')	7.5(3)	C(4')-C(4A')-C(8A')-Cr(1')	56.57(16)
Cr(1')-C(4A')-C(5')-C(5A')	-78.5(2)	C(5')-C(4A')-C(8A')-Cr(1')	-118.27(18)
O(5')-C(5')-C(5A')-C(7B')	174.71(18)	O(8')-C(8')-C(8A')-C(1')	-10.4(3)
C(4A')-C(5')-C(5A')-C(7B')	-7.2(3)	C(7B')-C(8')-C(8A')-C(1')	167.62(18)
O(5')-C(5')-C(5A')-C(5B')	55.0(3)	O(8')-C(8')-C(8A')-C(4A')	172.35(18)
C(4A')-C(5')-C(5A')-C(5B')	-126.91(19)	C(7B')-C(8')-C(8A')-C(4A')	-9.6(3)
C(5')-C(5A')-C(5B')-C(6')	61.7(2)	O(8')-C(8')-C(8A')-Cr(1')	-100.4(2)
C(7B')-C(5A')-C(5B')-C(6')	-66.6(2)	C(7B')-C(8')-C(8A')-Cr(1')	77.6(2)
C(5')-C(5A')-C(5B')-C(9')	165.77(18)	C(1A')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	-105.03(15)
C(7B')-C(5A')-C(5B')-C(9')	37.4(2)	C(1B')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	170.65(15)
C(9')-C(5B')-C(6')-C(7')	-31.5(2)	C(4A')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	129.74(19)
C(5A')-C(5B')-C(6')-C(7')	71.5(2)	C(4')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	99.19(15)
C(5B')-C(6')-C(7')-C(7A')	-1.1(2)	C(2')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	27.10(14)
C(6')-C(7')-C(7A')-C(9')	33.6(2)	C(3')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	63.30(15)
C(6')-C(7')-C(7A')-C(7B')	-70.0(2)	P(1')-Cr(1')-C(8A')-C(1')	-26.99(19)
C(5')-C(5A')-C(7B')-C(8')	-1.2(3)	C(1A')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	125.23(13)
C(5B')-C(5A')-C(7B')-C(8')	123.34(19)	C(1B')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	40.91(18)
C(5')-C(5A')-C(7B')-C(7A')	-125.37(19)	C(4')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-30.55(12)

C(1')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-129.74(19)	C(1')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	115.2(2)
C(2')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-102.64(14)	C(2')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	142.3(2)
C(3')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-66.44(13)	C(3')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	178.50(19)
P(1')-Cr(1')-C(8A')-C(4A')	-156.73(10)	P(1')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	88.21(19)
C(1A')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	10.17(18)	C(7')-C(7A')-C(9')-C(5B')	-48.88(19)
C(1B')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-74.2(2)	C(7B')-C(7A')-C(9')-C(5B')	59.06(19)
C(4A')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-115.1(2)	C(6')-C(5B')-C(9')-C(7A')	48.48(19)
C(4')-Cr(1')-C(8A')-C(8')	-145.61(19)	C(5A')-C(5B')-C(9')-C(7A')	-59.39(18)

Hydrogen bonds for [29] [Å and °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(5A)-H(5A)...O(1A)#1	1.00	2.52	3.419(3)	149.0
C(1C)-H(1C1)...O(1B)#2	0.98	2.42	3.191(3)	135.6
C(1C)-H(1C2)...O(8)#3	0.98	2.53	3.044(3)	112.4
C(3)-H(3)...O(1C)#4	0.95	2.60	3.543(3)	175.2
C(3)-H(3)...O(1D)#4	0.95	2.58	3.279(3)	131.1
C(5A')-H(5A')...O(1A')#5	1.00	2.40	3.323(3)	153.5
C(1E')-H(1E4)...O(1B')#2	0.98	2.53	3.326(3)	137.8
C(1E)-H(1E1)...O(8')#6	0.98	2.54	3.211(3)	125.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z

#2 x-1,y,z

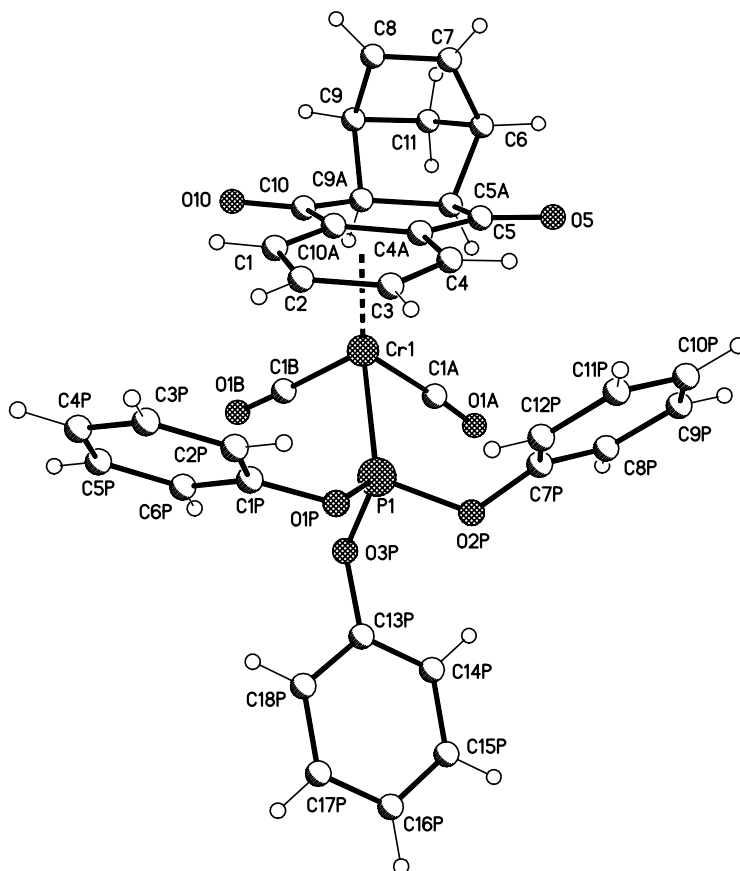
#3 -x,-y+1,-z

#4 -x,-y,-z

#5 -x+1,-y,-z+1

#6 x,y,z-1

VI.3.11 Dicarbonyl-triphenylphosphit-(η^6 -1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [30]:



Empirical formula	C ₃₉ H ₃₇ CrO ₈ P	
Formula weight	716.66	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c (No.14)	
Unit cell dimensions	a = 13.0233(4) Å	α = 90°
	b = 16.6772(5) Å	β = 104.298(2)°
	c = 16.2769(4) Å	γ = 90°
Volume	3425.71(17) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.390 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.435 mm ⁻¹	
F(000)	1496	
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.15 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	

θ range for data collection	2.93 to 25.03°
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-19 \leq l \leq 17$
Reflections collected / unique	23745 / 6023 [R(int) = 0.0418]
Completeness to $\theta = 25.03$	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6023 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F^2	1.052
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0883
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0950
Largest diff. peak and hole	0.483 and -0.402 e. Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for [30].

***U*_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor.**

	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Cr(1)	5053(1)	1238(1)	6831(1)	16(1)
C(1A)	5296(2)	156(1)	6741(1)	22(1)
O(1A)	5401(1)	-526(1)	6656(1)	34(1)
C(1B)	4065(2)	1112(1)	5812(1)	23(1)
O(1B)	3491(1)	1023(1)	5151(1)	37(1)
P(1)	3895(1)	784(1)	7536(1)	17(1)
O(1P)	3262(1)	1370(1)	8037(1)	22(1)
C(1P)	2796(2)	2089(1)	7683(1)	22(1)
C(2P)	2932(2)	2750(1)	8213(2)	27(1)
C(3P)	2487(2)	3475(2)	7889(2)	32(1)
C(4P)	1926(2)	3539(2)	7054(2)	32(1)
C(5P)	1787(2)	2870(2)	6531(2)	29(1)
C(6P)	2220(2)	2137(1)	6846(1)	25(1)
O(2P)	4306(1)	148(1)	8287(1)	21(1)
C(7P)	5270(2)	219(1)	8903(1)	20(1)
C(8P)	6024(2)	-363(1)	8915(1)	25(1)
C(9P)	6956(2)	-345(2)	9558(1)	30(1)
C(10P)	7119(2)	257(2)	10160(1)	30(1)
C(11P)	6359(2)	838(1)	10125(1)	26(1)
C(12P)	5418(2)	825(1)	9498(1)	21(1)

O(3P)	2960(1)	239(1)	6966(1)	19(1)
C(13P)	2264(2)	-221(1)	7317(1)	18(1)
C(14P)	2527(2)	-1006(1)	7546(1)	22(1)
C(15P)	1823(2)	-1471(1)	7849(1)	26(1)
C(16P)	864(2)	-1149(1)	7922(1)	27(1)
C(17P)	610(2)	-367(2)	7686(1)	26(1)
C(18P)	1312(2)	107(1)	7378(1)	24(1)
C(1)	5283(2)	2472(1)	6421(1)	21(1)
C(2)	5104(2)	2526(1)	7228(1)	23(1)
C(3)	5731(2)	2070(1)	7902(1)	24(1)
C(4)	6539(2)	1572(1)	7768(1)	21(1)
C(4A)	6691(2)	1483(1)	6935(1)	19(1)
C(5)	7463(2)	876(1)	6792(1)	20(1)
O(5)	8051(1)	538(1)	7391(1)	29(1)
C(5A)	7505(2)	675(1)	5898(1)	22(1)
C(6)	8655(2)	796(2)	5772(1)	27(1)
C(7)	8914(2)	1674(2)	5943(2)	34(1)
C(8)	8321(2)	2091(2)	5311(2)	36(1)
C(9)	7641(2)	1504(2)	4695(2)	33(1)
C(9A)	6810(2)	1165(1)	5156(1)	22(1)
C(10)	6115(2)	1818(1)	5361(1)	21(1)
O(10)	5582(1)	2236(1)	4796(1)	30(1)
C(10A)	6068(2)	1946(1)	6250(1)	18(1)
C(11)	8394(2)	778(2)	4799(2)	35(1)
O(1E)	364(2)	2895(1)	4385(1)	48(1)
C(1E)	350(2)	2165(2)	3949(2)	44(1)
C(2E)	1052(2)	1583(2)	4515(2)	51(1)
C(3E)	-366(3)	3444(2)	3901(2)	56(1)
C(4E)	-358(3)	4183(2)	4402(2)	65(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [30].

Cr(1)-C(1B)	1.843(2)	Cr(1)-C(4)	2.220(2)
Cr(1)-C(1A)	1.844(2)	Cr(1)-C(3)	2.233(2)
Cr(1)-C(4A)	2.138(2)	Cr(1)-C(2)	2.240(2)
Cr(1)-C(10A)	2.157(2)	Cr(1)-P(1)	2.2408(6)
Cr(1)-C(1)	2.207(2)	Cr(1)-Z(Ar)	1.684(1)

C(1A)-O(1A)	1.158(3)	C(6)-C(11)	1.535(3)
C(1B)-O(1B)	1.159(3)	C(7)-C(8)	1.321(4)
P(1)-O(2P)	1.6067(15)	C(8)-C(9)	1.519(4)
P(1)-O(3P)	1.6148(15)	C(9)-C(11)	1.541(4)
P(1)-O(1P)	1.6225(15)	C(9)-C(9A)	1.567(3)
O(1P)-C(1P)	1.402(3)	C(9A)-C(10)	1.506(3)
C(1P)-C(2P)	1.383(3)	C(10)-O(10)	1.223(3)
C(1P)-C(6P)	1.386(3)	C(10)-C(10A)	1.480(3)
C(2P)-C(3P)	1.389(4)	O(1E)-C(1E)	1.407(3)
C(3P)-C(4P)	1.380(4)	O(1E)-C(3E)	1.412(3)
C(4P)-C(5P)	1.387(3)	C(1E)-C(2E)	1.486(4)
C(5P)-C(6P)	1.390(3)	C(3E)-C(4E)	1.475(5)
O(2P)-C(7P)	1.405(2)		
C(7P)-C(8P)	1.377(3)	C(1B)-Cr(1)-C(1A)	85.00(10)
C(7P)-C(12P)	1.379(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)	123.71(9)
C(8P)-C(9P)	1.394(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)	90.35(9)
C(9P)-C(10P)	1.381(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)	92.05(9)
C(10P)-C(11P)	1.377(3)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)	111.45(9)
C(11P)-C(12P)	1.389(3)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)	38.96(8)
O(3P)-C(13P)	1.412(2)	C(1B)-Cr(1)-C(1)	87.19(9)
C(13P)-C(18P)	1.381(3)	C(1A)-Cr(1)-C(1)	148.22(9)
C(13P)-C(14P)	1.382(3)	C(4A)-Cr(1)-C(1)	68.79(8)
C(14P)-C(15P)	1.381(3)	C(10A)-Cr(1)-C(1)	38.10(8)
C(15P)-C(16P)	1.391(3)	C(1B)-Cr(1)-C(4)	160.71(9)
C(16P)-C(17P)	1.377(3)	C(1A)-Cr(1)-C(4)	99.37(9)
C(17P)-C(18P)	1.392(3)	C(4A)-Cr(1)-C(4)	38.14(8)
C(1)-C(2)	1.393(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4)	68.83(8)
C(1)-C(10A)	1.425(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)	79.22(8)
C(2)-C(3)	1.417(3)	C(1B)-Cr(1)-C(3)	145.82(10)
C(3)-C(4)	1.398(3)	C(1A)-Cr(1)-C(3)	128.84(9)
C(4)-C(4A)	1.426(3)	C(4A)-Cr(1)-C(3)	67.93(8)
C(4A)-C(10A)	1.432(3)	C(10A)-Cr(1)-C(3)	80.48(8)
C(4A)-C(5)	1.486(3)	C(1)-Cr(1)-C(3)	66.39(8)
C(5)-O(5)	1.219(3)	C(4)-Cr(1)-C(3)	36.60(8)
C(5)-C(5A)	1.506(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	109.48(9)
C(5A)-C(9A)	1.551(3)	C(1A)-Cr(1)-C(2)	165.45(9)
C(5A)-C(6)	1.574(3)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	80.53(8)
C(6)-C(7)	1.514(4)	C(10A)-Cr(1)-C(2)	67.87(8)

C(1)-Cr(1)-C(2)	36.49(8)	C(18P)-C(13P)-C(14P)	121.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(2)	66.52(8)	C(18P)-C(13P)-O(3P)	119.48(19)
C(3)-Cr(1)-C(2)	36.94(8)	C(14P)-C(13P)-O(3P)	118.84(18)
C(1B)-Cr(1)-P(1)	90.78(7)	C(15P)-C(14P)-C(13P)	119.1(2)
C(1A)-Cr(1)-P(1)	81.95(7)	C(14P)-C(15P)-C(16P)	120.2(2)
C(4A)-Cr(1)-P(1)	143.97(6)	C(17P)-C(16P)-C(15P)	120.0(2)
C(10A)-Cr(1)-P(1)	166.50(6)	C(16P)-C(17P)-C(18P)	120.3(2)
C(1)-Cr(1)-P(1)	128.98(6)	C(13P)-C(18P)-C(17P)	118.8(2)
C(4)-Cr(1)-P(1)	108.40(6)	C(2)-C(1)-C(10A)	121.2(2)
C(3)-Cr(1)-P(1)	89.80(6)	C(2)-C(1)-Cr(1)	73.02(13)
C(2)-Cr(1)-P(1)	98.76(6)	C(10A)-C(1)-Cr(1)	69.04(12)
O(1A)-C(1A)-Cr(1)	176.6(2)	C(1)-C(2)-C(3)	119.8(2)
O(1B)-C(1B)-Cr(1)	176.1(2)	C(1)-C(2)-Cr(1)	70.49(13)
O(2P)-P(1)-O(3P)	97.35(8)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.27(12)
O(2P)-P(1)-O(1P)	97.50(8)	C(4)-C(3)-C(2)	120.65(19)
O(3P)-P(1)-O(1P)	102.93(8)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.19(12)
O(2P)-P(1)-Cr(1)	118.19(6)	C(2)-C(3)-Cr(1)	71.79(12)
O(3P)-P(1)-Cr(1)	113.76(5)	C(3)-C(4)-C(4A)	119.8(2)
O(1P)-P(1)-Cr(1)	122.93(6)	C(3)-C(4)-Cr(1)	72.21(12)
C(1P)-O(1P)-P(1)	122.01(13)	C(4A)-C(4)-Cr(1)	67.81(11)
C(2P)-C(1P)-C(6P)	121.4(2)	C(4)-C(4A)-C(10A)	119.9(2)
C(2P)-C(1P)-O(1P)	116.67(19)	C(4)-C(4A)-C(5)	118.65(19)
C(6P)-C(1P)-O(1P)	121.9(2)	C(10A)-C(4A)-C(5)	121.36(18)
C(1P)-C(2P)-C(3P)	118.7(2)	C(4)-C(4A)-Cr(1)	74.05(12)
C(4P)-C(3P)-C(2P)	120.7(2)	C(10A)-C(4A)-Cr(1)	71.26(12)
C(3P)-C(4P)-C(5P)	120.0(2)	C(5)-C(4A)-Cr(1)	123.93(14)
C(4P)-C(5P)-C(6P)	120.1(2)	O(5)-C(5)-C(4A)	120.33(19)
C(1P)-C(6P)-C(5P)	119.0(2)	O(5)-C(5)-C(5A)	120.3(2)
C(7P)-O(2P)-P(1)	123.94(13)	C(4A)-C(5)-C(5A)	119.38(18)
C(8P)-C(7P)-C(12P)	122.1(2)	C(5)-C(5A)-C(9A)	118.78(18)
C(8P)-C(7P)-O(2P)	117.28(19)	C(5)-C(5A)-C(6)	111.11(17)
C(12P)-C(7P)-O(2P)	120.56(19)	C(9A)-C(5A)-C(6)	102.79(18)
C(7P)-C(8P)-C(9P)	118.7(2)	C(7)-C(6)-C(11)	101.0(2)
C(10P)-C(9P)-C(8P)	120.1(2)	C(7)-C(6)-C(5A)	106.02(18)
C(11P)-C(10P)-C(9P)	120.0(2)	C(11)-C(6)-C(5A)	99.08(18)
C(10P)-C(11P)-C(12P)	120.9(2)	C(8)-C(7)-C(6)	107.8(2)
C(7P)-C(12P)-C(11P)	118.2(2)	C(7)-C(8)-C(9)	107.9(2)
C(13P)-O(3P)-P(1)	122.75(12)	C(8)-C(9)-C(11)	100.5(2)

C(8)-C(9)-C(9A)	106.01(18)	C(1)-C(10A)-C(10)	118.93(19)
C(11)-C(9)-C(9A)	99.22(19)	C(4A)-C(10A)-C(10)	122.14(19)
C(10)-C(9A)-C(5A)	118.44(17)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	72.86(12)
C(10)-C(9A)-C(9)	111.62(19)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	69.78(11)
C(5A)-C(9A)-C(9)	102.91(18)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	121.83(14)
O(10)-C(10)-C(10A)	120.0(2)	C(6)-C(11)-C(9)	94.06(18)
O(10)-C(10)-C(9A)	120.43(19)	C(1E)-O(1E)-C(3E)	110.9(2)
C(10A)-C(10)-C(9A)	119.53(18)	O(1E)-C(1E)-C(2E)	108.8(2)
C(1)-C(10A)-C(4A)	118.44(18)	O(1E)-C(3E)-C(4E)	108.8(3)

Torsion angles [°] for [30].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-17(3)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-62.42(9)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-141(3)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-141.82(12)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-108(3)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	124.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-94(3)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	109.43(10)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-178(100)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	-159.67(9)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	157(3)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	168.24(9)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	168(3)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	132.27(9)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	74(3)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-102.77(10)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-65(3)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	172.39(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	22(3)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	92.99(12)
C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	46(3)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-0.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	84(3)	C(1)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-15.76(11)
C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	39(3)	C(4)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	75.14(9)
C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	122(3)	C(3)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	43.05(9)
C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	113(3)	C(2)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	7.08(9)
P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-147(3)	O(2P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	174.94(15)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	135.66(10)	O(3P)-P(1)-O(1P)-C(1P)	-85.69(16)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	50.82(9)	Cr(1)-P(1)-O(1P)-C(1P)	44.18(17)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-28.58(13)	P(1)-O(1P)-C(1P)-C(2P)	-136.89(17)
C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-122.3(3)	P(1)-O(1P)-C(1P)-C(6P)	43.6(3)
C(1)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-137.32(10)	C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	-0.7(3)
C(4)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-46.43(9)	O(1P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	179.80(19)
C(3)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-78.51(9)	C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	-0.3(3)
C(2)-Cr(1)-P(1)-O(2P)	-114.49(9)	C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	0.9(4)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(3P)	22.42(10)	C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	-0.5(4)

C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	1.2(3)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	31.04(12)
O(1P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	-179.41(19)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	69.33(12)
C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	-0.6(3)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	105.36(14)
O(3P)-P(1)-O(2P)-C(7P)	166.42(16)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	134.20(19)
O(1P)-P(1)-O(2P)-C(7P)	-89.43(16)	P(1)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	174.35(9)
Cr(1)-P(1)-O(2P)-C(7P)	44.41(17)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	1.9(3)
P(1)-O(2P)-C(7P)-C(8P)	-115.98(19)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.42(18)
P(1)-O(2P)-C(7P)-C(12P)	67.7(2)	C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-51.52(18)
C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	1.1(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-55.56(15)
O(2P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-175.16(19)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	118.8(3)
C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	-1.1(3)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	66.98(13)
C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	0.1(4)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.53(13)
C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	0.9(4)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	104.14(14)
C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	-0.1(3)	C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	132.65(19)
O(2P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	176.01(18)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-149.52(12)
C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	-0.9(3)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	171.80(13)
O(2P)-P(1)-O(3P)-C(13P)	43.11(16)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-13.9(4)
O(1P)-P(1)-O(3P)-C(13P)	-56.37(16)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-65.67(13)
Cr(1)-P(1)-O(3P)-C(13P)	168.36(13)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-104.12(14)
P(1)-O(3P)-C(13P)-C(18P)	92.6(2)	C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-132.65(19)
P(1)-O(3P)-C(13P)-C(14P)	-91.3(2)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-28.50(12)
C(18P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-0.6(3)	P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	77.83(12)
O(3P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-176.68(18)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.8(3)
C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	0.0(3)	Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	53.89(18)
C(14P)-C(15P)-C(16P)-C(17P)	0.6(3)	C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-53.06(18)
C(15P)-C(16P)-C(17P)-C(18P)	-0.5(3)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-146.62(16)
C(14P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	0.7(3)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	42.80(17)
O(3P)-C(13P)-C(18P)-C(17P)	176.75(19)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-28.66(12)
C(16P)-C(17P)-C(18P)-C(13P)	-0.1(3)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-67.14(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	128.88(14)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-104.25(14)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-155.29(17)	C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-132.77(19)
C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.16(14)	P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	122.28(12)
C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-134.20(19)	C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-13.9(2)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-64.87(14)	C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	175.57(13)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-28.84(13)	C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	104.11(14)
P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	40.16(16)	C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.63(13)
C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-96.92(13)	C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	28.52(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-21.1(2)	C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	132.77(19)

P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-104.95(12)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	9.31(18)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-4.0(3)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-115.7(2)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	50.15(18)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-146.12(19)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-54.16(18)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	114.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	110.7(3)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	141.70(19)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-147.56(14)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	177.92(18)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.98(19)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	86.03(19)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	102.95(14)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	-9.5(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	64.70(13)	C(10A)-C(4A)-C(5)-O(5)	173.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	28.75(13)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	-98.9(2)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-62.99(13)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	169.86(19)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-23.3(3)	C(10A)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-7.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	78.46(14)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	80.4(2)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-31.03(13)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(9A)	-175.1(2)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-69.28(13)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(9A)	5.5(3)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-133.98(19)	O(5)-C(5)-C(5A)-C(6)	-56.2(3)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-105.23(14)	C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	124.4(2)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	163.03(11)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	-61.1(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	4.5(3)	C(9A)-C(5A)-C(6)-C(7)	67.0(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	56.63(17)	C(5)-C(5A)-C(6)-C(11)	-165.40(19)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-172.50(19)	C(9A)-C(5A)-C(6)-C(11)	-37.3(2)
Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	-120.36(18)	C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	32.5(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-52.14(18)	C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	-70.4(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	170.96(14)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.1(3)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-104.82(14)	C(7)-C(8)-C(9)-C(11)	-32.5(2)
C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	130.15(19)	C(7)-C(8)-C(9)-C(9A)	70.4(2)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	99.75(14)	C(5)-C(5A)-C(9A)-C(10)	-0.5(3)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	27.58(13)	C(6)-C(5A)-C(9A)-C(10)	-123.6(2)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	63.79(13)	C(5)-C(5A)-C(9A)-C(9)	123.2(2)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-28.10(18)	C(6)-C(5A)-C(9A)-C(9)	0.1(2)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	40.81(16)	C(8)-C(9)-C(9A)-C(10)	61.2(2)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	125.03(13)	C(11)-C(9)-C(9A)-C(10)	165.06(18)
C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-30.40(12)	C(8)-C(9)-C(9A)-C(5A)	-66.8(2)
C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-130.15(19)	C(11)-C(9)-C(9A)-C(5A)	37.0(2)
C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-102.57(13)	C(5A)-C(9A)-C(10)-O(10)	177.55(19)
C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-66.35(12)	C(9)-C(9A)-C(10)-O(10)	58.3(3)
P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-158.25(10)	C(5A)-C(9A)-C(10)-C(10A)	-3.3(3)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-74.9(2)	C(9)-C(9A)-C(10)-C(10A)	-122.5(2)

C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-1.4(3)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-27.41(12)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	-54.67(17)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-19.1(3)
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	170.7(2)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-147.04(13)
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	117.40(18)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-61.61(14)
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	53.29(19)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	130.14(18)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-1.8(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	30.41(12)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(1)	175.09(18)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	66.51(13)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	56.18(17)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	102.73(13)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-173.62(19)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	111.0(2)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(10)	3.3(3)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-31.03(18)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	-115.62(19)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	54.40(19)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-57.99(17)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	116.0(2)
C(5)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	118.92(19)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-113.8(2)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	9.4(3)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	146.43(19)
C(9A)-C(10)-C(10A)-C(1)	-169.74(19)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-177.48(19)
O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-178.8(2)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-141.25(19)
C(9A)-C(10)-C(10A)-C(4A)	2.0(3)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-133.0(2)
O(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	96.3(2)	C(7)-C(6)-C(11)-C(9)	-48.7(2)
C(9A)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-82.8(2)	C(5A)-C(6)-C(11)-C(9)	59.7(2)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	82.82(13)	C(8)-C(9)-C(11)-C(6)	48.5(2)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	168.25(13)	C(9A)-C(9)-C(11)-C(6)	-59.8(2)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-130.14(18)	C(3E)-O(1E)-C(1E)-C(2E)	-174.6(3)
C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-99.72(14)	C(1E)-O(1E)-C(3E)-C(4E)	177.2(3)
C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-63.63(13)		

Hydrogen bonds for [30] [Å and °]

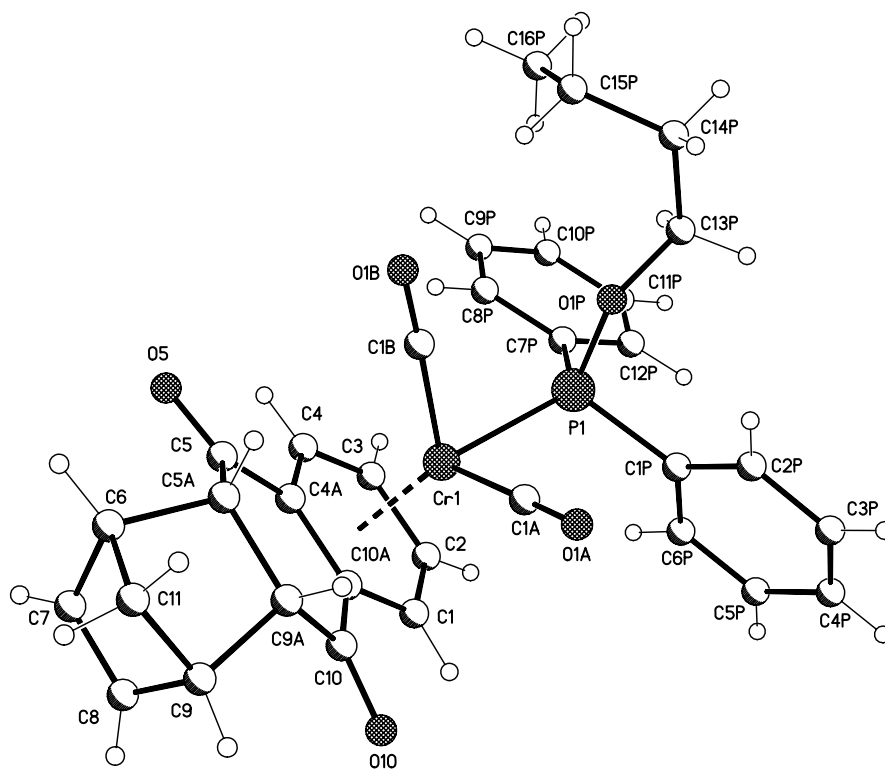
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(5P)-H(5P)...O(1E)	0.95		2.58 3.527(3)	174.9
C(2E)-H(2E3)...O(1B)	0.98		2.53 3.226(3)	128.0
C(3)-H(3)...O(10)#1	0.95		2.46 3.343(3)	154.9
C(17P)-H(17P)...O(5)#2	0.95		2.66 3.581(3)	163.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x, -y+1/2, z+1/2$

#2 $x-1, y, z$

VI.3.12 Dicarbonyl-(butoxy-diphenylphosphan)-(η⁶-1,2,3,4,4a,9a)-(5,8,8a,10a-tetrahydro-5,8-methanoanthracen-9,10-dion)chrom(0) [31]:



Empirical formula	$C_{33}H_{31}CrO_5P$
Formula weight	590.55
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2(1)/c$ (No.14)
Unit cell dimensions	$a = 16.4517(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.3944(1)$ Å $\beta = 95.444(1)^\circ$ $c = 14.4835(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2702.79(3)$ Å ³
Z, Calculated density	4, 1.451 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.526 mm ⁻¹
F(000)	1232
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.10 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.98 to 27.48°
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 21$, $-14 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 18$
Reflections collected / unique	52435 / 6165 [R(int) = 0.0426]

Completeness to $\theta = 27.48$	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.94009 and 0.75322
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6165 / 0 / 361
Goodness-of-fit on F^2	1.064
Final R indices [$>2\sigma$ (I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0750
R indices (all data)	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0765
Largest diff. peak and hole	0.431 and -0.366 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for [31].
***U*_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized *U*_{ij} tensor.**

	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Cr(1)	2151(1)	5272(1)	4807(1)	11(1)
C(1A)	2980(1)	5611(1)	4073(1)	17(1)
O(1A)	3486(1)	5797(1)	3589(1)	28(1)
C(1B)	2504(1)	3722(1)	4800(1)	18(1)
O(1B)	2709(1)	2758(1)	4763(1)	29(1)
P(1)	3104(1)	5561(1)	6058(1)	11(1)
C(1P)	3661(1)	6945(1)	6020(1)	14(1)
C(2P)	4411(1)	6970(1)	5640(1)	17(1)
C(3P)	4820(1)	8031(1)	5549(1)	22(1)
C(4P)	4484(1)	9069(1)	5836(1)	22(1)
C(5P)	3733(1)	9055(1)	6204(1)	20(1)
C(6P)	3319(1)	8004(1)	6292(1)	16(1)
C(7P)	2808(1)	5504(1)	7243(1)	13(1)
C(8P)	2267(1)	4614(1)	7453(1)	16(1)
C(9P)	2081(1)	4439(1)	8358(1)	20(1)
C(10P)	2435(1)	5152(1)	9066(1)	22(1)
C(11P)	2967(1)	6041(1)	8866(1)	21(1)
C(12P)	3155(1)	6215(1)	7960(1)	17(1)
O(1P)	3814(1)	4569(1)	6070(1)	15(1)
C(13P)	4418(1)	4373(1)	6858(1)	16(1)
C(14P)	4764(1)	3152(1)	6779(1)	17(1)
C(15P)	4138(1)	2165(1)	6745(1)	25(1)
C(16P)	3678(1)	2062(1)	7603(1)	29(1)

C(1)	1420(1)	6830(1)	4305(1)	18(1)
C(2)	1363(1)	6724(1)	5257(1)	20(1)
C(3)	1098(1)	5651(1)	5630(1)	19(1)
C(4)	905(1)	4692(1)	5055(1)	16(1)
C(4A)	1013(1)	4753(1)	4089(1)	13(1)
C(5)	925(1)	3671(1)	3525(1)	15(1)
O(5)	627(1)	2786(1)	3831(1)	23(1)
C(5A)	1242(1)	3647(1)	2580(1)	16(1)
C(6)	587(1)	3152(1)	1822(1)	22(1)
C(7)	-137(1)	3965(1)	1826(1)	24(1)
C(8)	70(1)	4989(1)	1470(1)	24(1)
C(9)	938(1)	4874(1)	1213(1)	23(1)
C(9A)	1490(1)	4832(1)	2155(1)	17(1)
C(10)	1427(1)	5938(1)	2724(1)	15(1)
O(10)	1529(1)	6897(1)	2376(1)	22(1)
C(10A)	1268(1)	5836(1)	3710(1)	14(1)
C(11)	950(1)	3565(1)	935(1)	28(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [31].

Cr(1)-C(1A)	1.8484(14)	C(3P)-C(4P)	1.386(2)
Cr(1)-C(1B)	1.8594(14)	C(4P)-C(5P)	1.391(2)
Cr(1)-C(4A)	2.1360(12)	C(5P)-C(6P)	1.3900(18)
Cr(1)-C(10A)	2.1475(12)	C(7P)-C(12P)	1.3958(17)
Cr(1)-C(4)	2.2157(13)	C(7P)-C(8P)	1.4017(17)
Cr(1)-C(1)	2.2279(13)	C(8P)-C(9P)	1.3887(18)
Cr(1)-C(3)	2.2360(13)	C(9P)-C(10P)	1.391(2)
Cr(1)-C(2)	2.2367(13)	C(10P)-C(11P)	1.388(2)
Cr(1)-P(1)	2.3044(4)	C(11P)-C(12P)	1.3903(18)
Cr(1)-Ar	1.684(1)	O(1P)-C(13P)	1.4577(15)
C(1A)-O(1A)	1.1566(17)	C(13P)-C(14P)	1.5117(17)
C(1B)-O(1B)	1.1515(17)	C(14P)-C(15P)	1.5231(19)
P(1)-O(1P)	1.6252(9)	C(15P)-C(16P)	1.520(2)
P(1)-C(1P)	1.8267(13)	C(1)-C(2)	1.3966(19)
P(1)-C(7P)	1.8285(12)	C(1)-C(10A)	1.4304(17)
C(1P)-C(2P)	1.3988(18)	C(2)-C(3)	1.422(2)
C(1P)-C(6P)	1.4031(18)	C(3)-C(4)	1.3926(19)
C(2P)-C(3P)	1.3957(18)	C(4)-C(4A)	1.4282(17)

C(4A)-C(10A)	1.4303(17)	C(1B)-Cr(1)-C(2)	153.43(6)
C(4A)-C(5)	1.4790(17)	C(4A)-Cr(1)-C(2)	80.89(5)
C(5)-O(5)	1.2219(16)	C(10A)-Cr(1)-C(2)	67.92(5)
C(5)-C(5A)	1.5113(17)	C(4)-Cr(1)-C(2)	66.59(5)
C(5A)-C(9A)	1.5541(18)	C(1)-Cr(1)-C(2)	36.46(5)
C(5A)-C(6)	1.5681(18)	C(3)-Cr(1)-C(2)	37.06(5)
C(6)-C(7)	1.510(2)	C(1A)-Cr(1)-P(1)	86.46(4)
C(6)-C(11)	1.541(2)	C(1B)-Cr(1)-P(1)	87.18(4)
C(7)-C(8)	1.333(2)	C(4A)-Cr(1)-P(1)	157.13(4)
C(8)-C(9)	1.516(2)	C(10A)-Cr(1)-P(1)	154.27(4)
C(9)-C(11)	1.545(2)	C(4)-Cr(1)-P(1)	119.09(3)
C(9)-C(9A)	1.5661(19)	C(1)-Cr(1)-P(1)	116.65(3)
C(9A)-C(10)	1.5147(18)	C(3)-Cr(1)-P(1)	93.25(4)
C(10)-O(10)	1.2214(16)	C(2)-Cr(1)-P(1)	91.97(4)
C(10)-C(10A)	1.4807(17)	O(1A)-C(1A)-Cr(1)	177.55(12)
		O(1B)-C(1B)-Cr(1)	177.53(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)	86.96(6)	O(1P)-P(1)-C(1P)	103.81(5)
C(1A)-Cr(1)-C(4A)	116.00(5)	O(1P)-P(1)-C(7P)	102.69(5)
C(1B)-Cr(1)-C(4A)	89.68(5)	C(1P)-P(1)-C(7P)	103.79(6)
C(1A)-Cr(1)-C(10A)	89.77(5)	O(1P)-P(1)-Cr(1)	110.10(3)
C(1B)-Cr(1)-C(10A)	118.05(5)	C(1P)-P(1)-Cr(1)	113.91(4)
C(4A)-Cr(1)-C(10A)	39.01(5)	C(7P)-P(1)-Cr(1)	120.74(4)
C(1A)-Cr(1)-C(4)	154.22(5)	C(2P)-C(1P)-C(6P)	119.00(12)
C(1B)-Cr(1)-C(4)	90.71(5)	C(2P)-C(1P)-P(1)	119.57(10)
C(4A)-Cr(1)-C(4)	38.26(5)	C(6P)-C(1P)-P(1)	121.20(10)
C(10A)-Cr(1)-C(4)	68.77(5)	C(3P)-C(2P)-C(1P)	120.38(12)
C(1A)-Cr(1)-C(1)	92.90(6)	C(4P)-C(3P)-C(2P)	120.12(12)
C(1B)-Cr(1)-C(1)	156.13(5)	C(3P)-C(4P)-C(5P)	119.93(12)
C(4A)-Cr(1)-C(1)	68.94(5)	C(6P)-C(5P)-C(4P)	120.38(13)
C(10A)-Cr(1)-C(1)	38.11(5)	C(5P)-C(6P)-C(1P)	120.18(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)	79.12(5)	C(12P)-C(7P)-C(8P)	118.77(11)
C(1A)-Cr(1)-C(3)	156.57(6)	C(12P)-C(7P)-P(1)	123.45(10)
C(1B)-Cr(1)-C(3)	116.44(6)	C(8P)-C(7P)-P(1)	117.44(9)
C(4A)-Cr(1)-C(3)	68.02(5)	C(9P)-C(8P)-C(7P)	120.67(12)
C(10A)-Cr(1)-C(3)	80.37(5)	C(8P)-C(9P)-C(10P)	119.86(13)
C(4)-Cr(1)-C(3)	36.46(5)	C(11P)-C(10P)-C(9P)	120.04(12)
C(1)-Cr(1)-C(3)	66.31(5)	C(10P)-C(11P)-C(12P)	120.15(13)
C(1A)-Cr(1)-C(2)	119.51(6)	C(11P)-C(12P)-C(7P)	120.52(12)

C(13P)-O(1P)-P(1)	123.44(8)	C(5)-C(5A)-C(9A)	117.96(10)
O(1P)-C(13P)-C(14P)	108.34(10)	C(5)-C(5A)-C(6)	111.52(11)
C(13P)-C(14P)-C(15P)	115.07(11)	C(9A)-C(5A)-C(6)	102.94(10)
C(16P)-C(15P)-C(14P)	114.73(12)	C(7)-C(6)-C(11)	100.60(11)
C(2)-C(1)-C(10A)	120.16(12)	C(7)-C(6)-C(5A)	105.50(10)
C(2)-C(1)-Cr(1)	72.11(7)	C(11)-C(6)-C(5A)	100.28(11)
C(10A)-C(1)-Cr(1)	67.90(7)	C(8)-C(7)-C(6)	107.76(13)
C(1)-C(2)-C(3)	120.07(12)	C(7)-C(8)-C(9)	107.51(13)
C(1)-C(2)-Cr(1)	71.43(7)	C(8)-C(9)-C(11)	100.52(12)
C(3)-C(2)-Cr(1)	71.44(7)	C(8)-C(9)-C(9A)	105.70(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120.59(12)	C(11)-C(9)-C(9A)	100.19(11)
C(4)-C(3)-Cr(1)	70.98(7)	C(10)-C(9A)-C(5A)	118.29(10)
C(2)-C(3)-Cr(1)	71.50(7)	C(10)-C(9A)-C(9)	112.59(11)
C(3)-C(4)-C(4A)	120.30(12)	C(5A)-C(9A)-C(9)	102.68(10)
C(3)-C(4)-Cr(1)	72.56(8)	O(10)-C(10)-C(10A)	120.74(12)
C(4A)-C(4)-Cr(1)	67.85(7)	O(10)-C(10)-C(9A)	120.09(11)
C(4)-C(4A)-C(10A)	119.13(11)	C(10A)-C(10)-C(9A)	119.14(11)
C(4)-C(4A)-C(5)	119.06(11)	C(4A)-C(10A)-C(1)	119.50(11)
C(10A)-C(4A)-C(5)	121.62(11)	C(4A)-C(10A)-C(10)	121.55(11)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	73.89(7)	C(1)-C(10A)-C(10)	118.85(11)
C(10A)-C(4A)-Cr(1)	70.93(7)	C(4A)-C(10A)-Cr(1)	70.06(7)
C(5)-C(4A)-Cr(1)	122.35(8)	C(1)-C(10A)-Cr(1)	73.99(7)
O(5)-C(5)-C(4A)	120.62(11)	C(10)-C(10A)-Cr(1)	124.64(8)
O(5)-C(5)-C(5A)	119.88(12)	C(6)-C(11)-C(9)	93.58(10)
C(4A)-C(5)-C(5A)	119.44(11)		

Torsion angles [°] for [31].

C(1B)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	64(3)	C(10A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	10(3)
C(4A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-25(3)	C(4)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	76(3)
C(10A)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-55(3)	C(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	12(3)
C(4)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-22(3)	C(3)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	103(3)
C(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-93(3)	C(2)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	107(3)
C(3)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-119(3)	P(1)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-165(3)
C(2)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	-119(3)	C(1A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-64.99(6)
P(1)-Cr(1)-C(1A)-O(1A)	151(3)	C(1B)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	22.13(6)
C(1A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	-78(3)	C(4A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	104.59(10)
C(4A)-Cr(1)-C(1B)-O(1B)	38(3)	C(10A)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-147.08(9)

C(4)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	111.38(5)	C(1P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	171.14(10)
C(1)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	-156.47(5)	Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(8P)	41.98(11)
C(3)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	138.47(5)	C(12P)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	-0.30(19)
C(2)-Cr(1)-P(1)-O(1P)	175.55(5)	P(1)-C(7P)-C(8P)-C(9P)	173.30(10)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	51.13(6)	C(7P)-C(8P)-C(9P)-C(10P)	-0.1(2)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	138.26(6)	C(8P)-C(9P)-C(10P)-C(11P)	0.5(2)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-139.28(10)	C(9P)-C(10P)-C(11P)-C(12P)	-0.6(2)
C(10A)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-30.96(9)	C(10P)-C(11P)-C(12P)-C(7P)	0.2(2)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-132.49(6)	C(8P)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	0.23(19)
C(1)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-40.34(6)	P(1)-C(7P)-C(12P)-C(11P)	-172.96(10)
C(3)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-105.40(6)	C(1P)-P(1)-O(1P)-C(13P)	69.58(10)
C(2)-Cr(1)-P(1)-C(1P)	-68.32(6)	C(7P)-P(1)-O(1P)-C(13P)	-38.30(10)
C(1A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	175.68(6)	Cr(1)-P(1)-O(1P)-C(13P)	-168.11(8)
C(1B)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-97.19(6)	P(1)-O(1P)-C(13P)-C(14P)	159.48(8)
C(4A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-14.74(11)	O(1P)-C(13P)-C(14P)-C(15P)	-58.05(14)
C(10A)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	93.59(9)	C(13P)-C(14P)-C(15P)-C(16P)	-61.78(16)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	-7.95(6)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-139.59(8)
C(1)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	84.20(6)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(2)	131.36(13)
C(3)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	19.14(6)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	103.62(9)
C(2)-Cr(1)-P(1)-C(7P)	56.23(6)	C(10A)-Cr(1)-C(1)-C(2)	134.49(12)
O(1P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	25.89(11)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	65.13(8)
C(7P)-P(1)-C(1P)-C(2P)	132.94(10)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	29.23(8)
Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(2P)	-93.85(10)	P(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-52.10(9)
O(1P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-159.55(10)	C(1A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	85.92(8)
C(7P)-P(1)-C(1P)-C(6P)	-52.49(11)	C(1B)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-3.13(17)
Cr(1)-P(1)-C(1P)-C(6P)	80.71(10)	C(4A)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-30.88(7)
C(6P)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	1.13(19)	C(4)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-69.36(8)
P(1)-C(1P)-C(2P)-C(3P)	175.81(10)	C(3)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-105.26(8)
C(1P)-C(2P)-C(3P)-C(4P)	0.0(2)	C(2)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	-134.49(12)
C(2P)-C(3P)-C(4P)-C(5P)	-0.8(2)	P(1)-Cr(1)-C(1)-C(10A)	173.41(6)
C(3P)-C(4P)-C(5P)-C(6P)	0.4(2)	C(10A)-C(1)-C(2)-C(3)	-4.52(19)
C(4P)-C(5P)-C(6P)-C(1P)	0.76(19)	Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-54.37(11)
C(2P)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	-1.50(18)	C(10A)-C(1)-C(2)-Cr(1)	49.85(11)
P(1)-C(1P)-C(6P)-C(5P)	-176.09(9)	C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	48.07(10)
O(1P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	92.32(11)	C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-137.23(12)
C(1P)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-15.58(12)	C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-66.72(8)
Cr(1)-P(1)-C(7P)-C(12P)	-144.74(10)	C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-28.36(8)
O(1P)-P(1)-C(7P)-C(8P)	-80.96(10)	C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-103.87(9)

C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-132.10(12)	C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	31.41(7)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	135.12(8)	C(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	69.69(8)
C(1A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-179.83(8)	C(3)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	134.34(11)
C(1B)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-5.14(15)	C(2)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	105.67(8)
C(4A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	65.38(8)	P(1)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-175.74(6)
C(10A)-Cr(1)-C(2)-C(3)	103.73(8)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-4.39(18)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	28.23(8)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(10A)	-56.61(10)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	132.10(12)	C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	170.69(11)
P(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-92.78(7)	Cr(1)-C(4)-C(4A)-C(5)	118.47(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.02(19)	C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	52.22(11)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-53.34(11)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	178.03(8)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	54.37(11)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	91.56(8)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	133.44(13)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-129.50(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-49.49(9)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-99.29(8)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	28.53(7)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-27.28(7)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(4)	67.14(8)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	-63.50(8)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	104.29(9)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(4)	9.61(14)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	133.07(12)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-52.48(9)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-137.96(7)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	-138.94(8)
C(1A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	0.37(17)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	129.50(11)
C(1B)-Cr(1)-C(3)-C(2)	177.44(8)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	30.21(7)
C(4A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-104.54(8)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	102.22(8)
C(10A)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-65.93(8)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	66.00(8)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-133.07(12)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(10A)	139.11(8)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-28.78(7)	C(1A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	63.48(11)
P(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	88.97(7)	C(1B)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-22.98(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	3.47(19)	C(10A)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	115.95(13)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(4A)	-50.11(11)	C(4)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-114.55(13)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	53.58(11)	C(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	146.16(11)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-138.42(13)	C(3)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-141.83(11)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(3)	137.09(8)	C(2)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-178.04(11)
C(4A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-134.34(11)	P(1)-Cr(1)-C(4A)-C(5)	-104.94(11)
C(10A)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-102.93(9)	C(4)-C(4A)-C(5)-O(5)	12.72(18)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-64.64(8)	C(10A)-C(4A)-C(5)-O(5)	-172.33(12)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-28.67(8)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-O(5)	101.35(13)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	49.92(9)	C(4)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-164.55(11)
C(1A)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-4.08(16)	C(10A)-C(4A)-C(5)-C(5A)	10.40(17)
C(1B)-Cr(1)-C(4)-C(4A)	-88.57(8)	Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(5A)	-75.92(13)

O(5)-C(5)-C(5A)-C(9A)	170.60(12)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(4A)	169.45(12)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(9A)	-12.12(17)	C(9A)-C(10)-C(10A)-C(4A)	-12.62(17)
O(5)-C(5)-C(5A)-C(6)	51.78(16)	O(10)-C(10)-C(10A)-C(1)	-14.23(18)
C(4A)-C(5)-C(5A)-C(6)	-130.93(12)	C(9A)-C(10)-C(10A)-C(1)	163.69(11)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(7)	59.65(14)	O(10)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	-104.11(13)
C(9A)-C(5A)-C(6)-C(7)	-67.78(13)	C(9A)-C(10)-C(10A)-Cr(1)	73.81(14)
C(5)-C(5A)-C(6)-C(11)	163.79(11)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	134.53(8)
C(9A)-C(5A)-C(6)-C(11)	36.36(12)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	48.10(9)
C(11)-C(6)-C(7)-C(8)	-33.57(14)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-30.84(7)
C(5A)-C(6)-C(7)-C(8)	70.33(13)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-130.47(11)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.44(15)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-66.81(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(11)	32.74(14)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-103.24(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(9A)	-71.09(14)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(4A)	-144.13(7)
C(5)-C(5A)-C(9A)-C(10)	1.99(17)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-95.00(8)
C(6)-C(5A)-C(9A)-C(10)	125.23(12)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	178.56(8)
C(5)-C(5A)-C(9A)-C(9)	-122.63(12)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	130.47(11)
C(6)-C(5A)-C(9A)-C(9)	0.61(13)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	99.62(8)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(10)	-61.49(14)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	63.65(8)
C(11)-C(9)-C(9A)-C(10)	-165.56(11)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	27.22(8)
C(8)-C(9)-C(9A)-C(5A)	66.80(13)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(1)	-13.66(13)
C(11)-C(9)-C(9A)-C(5A)	-37.27(13)	C(1A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	19.33(11)
C(5A)-C(9A)-C(10)-O(10)	-171.96(12)	C(1B)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-67.11(12)
C(9)-C(9A)-C(10)-O(10)	-52.36(16)	C(4A)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-115.21(13)
C(5A)-C(9A)-C(10)-C(10A)	10.11(17)	C(4)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	-146.05(12)
C(9)-C(9A)-C(10)-C(10A)	129.70(12)	C(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	114.33(13)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(1)	0.91(18)	C(3)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	177.98(11)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-174.03(11)	C(2)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	141.55(12)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(1)	-57.16(10)	P(1)-Cr(1)-C(10A)-C(10)	100.66(12)
C(4)-C(4A)-C(10A)-C(10)	177.20(11)	C(7)-C(6)-C(11)-C(9)	49.73(13)
C(5)-C(4A)-C(10A)-C(10)	2.26(18)	C(5A)-C(6)-C(11)-C(9)	-58.34(12)
Cr(1)-C(4A)-C(10A)-C(10)	119.13(11)	C(8)-C(9)-C(11)-C(6)	-49.42(12)
C(4)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	58.07(10)	C(9A)-C(9)-C(11)-C(6)	58.83(13)
C(5)-C(4A)-C(10A)-Cr(1)	-116.87(11)		
C(2)-C(1)-C(10A)-C(4A)	3.52(18)		
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(4A)	55.25(10)		
C(2)-C(1)-C(10A)-C(10)	-172.87(11)		
Cr(1)-C(1)-C(10A)-C(10)	-121.14(11)		
C(2)-C(1)-C(10A)-Cr(1)	-51.73(11)		

Hydrogen bonds for [31] [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(8)-H(8)...O(5)#1	0.95	2.50	3.4012(18)	158.3
C(6P)-H(6P)...O(10)#2	0.95	2.52	3.4683(17)	172.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,y+1/2,-z+1/2

#2 x,-y+3/2,z+1/2

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

Daniel Möhring