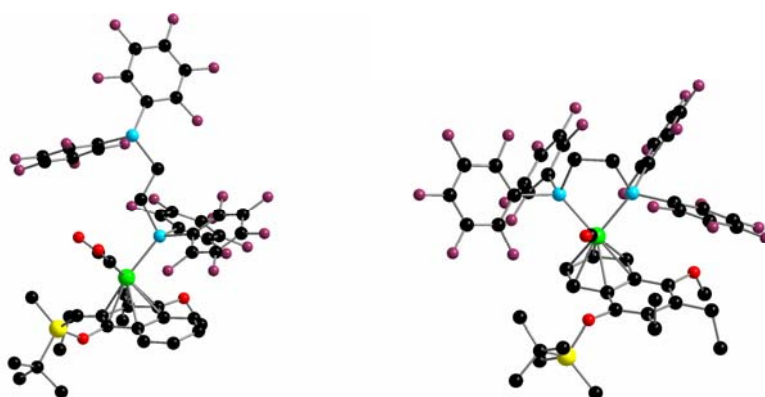


**Naphthalen-Chrom-Komplexe mit hemilabilen und potentiellen
Phosphan-Chelatliganden:
Synthese und haptotrope Metallwanderung**



Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Daisy Breitbach

aus Medan

Bonn, September 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis September 2009 unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt und deren Durchführung wurde von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn genehmigt.

Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz

Korreferent: Prof. Dr. S. Höger

Tag der Promotion: 22.09.2009

Herrn Prof. Dr. K. H. Dötz danke ich für die Interessante Aufgabenstellung, sein stetes Interesse an den Fortschritten dieser Arbeit und die wertvollen Diskussionen während der Durchführung.

Herrn Prof. Dr. S. Höger, Herrn Prof. Dr. E. Niecke und Herrn Prof. Dr. K. Maier danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. W. E. Geiger und Herrn Michael Stewart danke ich für die Zurverfügungstellung der elektrochemischen Messungen, die im Rahmen einer Kooperationsarbeit entstanden sind. Herrn Kann Wu danke ich für seine Hilfsbereitschaft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 624.

Den aktuellen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern Jagadeesh Malineni, Zhu Yi, Peter Hegele, Daniel Fröhlich, Dr. Joachim Stendel jr., Dr. Julien Dubarle, Dr. Daniel Möhring und Dr. Benjamin Wenzel danke ich für die freundliche Aufnahme und das gute Arbeitsklima. Bei meinem Laborkollegen Thomas Andries möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und bei Dr. Tao Tu für die guten Ratschläge bedanken. Besonderer Dank gilt Lilly Hofmann und Andreas Schneider für die präparative Unterstützung.

Dr. Alexander Koch danke ich für das aufmerksame, effektive und kurzfristige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frau Weynand danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Frau Dr. M. Engeser und Frau C. Sondag danke ich für die Messung der Massenspektren.

Herrn Gregor Schnakenburg danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. Jochen Möllmann danke ich für die besonders große Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Meinem Mann Dr. Jürgen Breitbach danke ich besonders für die Geduld und die Unterstützung während meiner Arbeit.

Ich danke meinem Bruder Steve Adinegara, der mich immer unterstützt hat.

Mein größter Dank gebührt meiner Oma und meinen Eltern, die mir dieses Studium durch ihre immerwährende Unterstützung ermöglicht haben.

Gewidmet

Meiner Oma, meinen Eltern

und

meinem Mann

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Die Metallorganische Chemie.....	1
1.1.1 Definition.....	1
1.1.2 Historische Entwicklung.....	1
2. Allgemeiner Teil	5
2.1 Fischer-Carbenkomplexe.....	5
2.1.1 Klassifizierung von Carbenkomplexen.....	5
2.1.2 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen.....	8
2.1.3 Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen.....	10
2.1.4 Synthesepotential von Fischer-Carbenkomplexen in der Organische Synthese	11
2.1.5 Die Chrom(0)-vermittelte [3+2+1]-Benzanellierung.....	14
2.2 Aren-Chrom-Komplexe.....	19
2.2.1 Synthese von Tricarbonyl(Aren)-Chrom-Komplexen.....	19
2.2.2 Synthesepotential von Tricarbonyl(Aren)-Chrom-Komplexen.....	20
2.3 Phosphan-Aren-Chrom-Komplexe.....	21
2.4 Haptotrope Wanderung des Tricarbonylfragments.....	23
2.5 Aufgabenstellung.....	28
3. Spezieller Teil	31
3.1 Entwicklung eines metallorganischen Schalters.....	31
3.1.1 Einleitung und Zielsetzung.....	31
3.1.2 Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung.....	33
3.1.3 Coligand-induzierte haptotrope Metallwanderungen.....	35
3.1.4 Elektrochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen.....	38
3.2 Ligand-Tuning für haptotrope Metallwanderungen.....	42
3.2.1 Einleitung und Zielsetzung.....	42
3.2.2 Synthese eines hemilabilen chelatbildenden Phosphorliganden.....	43

3.2.3	Synthese eines potentiellen π -Akzeptor chelatbildenden Phosphorliganden.....	45
3.2.4	Synthese von (Naphthalen)Cr(CO) ₂ (R ¹ ₂ PR ²)-Komplexen.....	48
3.2.5	Diskussion.....	73
3.3	Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung.....	74
3.3.1	Vorbemerkungen.....	74
3.3.2	Präparative Ergebnisse.....	75
3.3.3	Diskussion.....	98
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	99
4.1	Zusammenfassung.....	99
4.1.1	Haptotrope Metallumlagerungen.....	99
4.1.2	Ligand-Tuning für haptotrope Metallwanderungen.....	101
4.1.3	Chelatisierung versus Umlagerung.....	103
4.2	Ausblick.....	107
5.	Experimenteller Teil.....	109
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	109
5.2	Chromatographische Verfahren.....	110
5.2.1	Dünnschichtchromatographie.....	110
5.2.2	Säulenchromatographie.....	110
5.3	Analytische Methoden.....	110
5.3.1	IR- Spektroskopie.....	110
5.3.2	NMR-Spektroskopie.....	111
5.3.3	Massenspektrometrie.....	111
5.3.4	Röntgenstrukturanalyse.....	111
5.4	Belichtungsverfahren.....	112
5.4.1	Die Belichtungsapparatur.....	112
5.5	Darstellung literaturbekannter Verbindungen.....	112
5.6	Synthesevorschriften und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen.....	112
5.6.1	Pentacarbonyl[(methoxy)phenylcarben]chrom(0) [1]	112
5.6.2	Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [2]	114
5.6.3	Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung.....	115
5.6.4	Hemilabile, π -Akzeptor-chelatbildende Phosphorliganden.....	117
5.6.5	Phosphan-Dicarbonyl-Chrom-Komplexe.....	120
5.6.6	Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung.....	149
6.	Anhang.....	155
6.1	Röntgenstrukturanalysen.....	155

6.1.1	<i>trans</i> -1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan [5]	155
6.1.2	Dicarbonyl-(2- <i>N,N</i> -dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan)[(η ⁶ -1,2,3,4,4a,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom [8]	170
6.1.3	Tetracarbonyl-1,2-bis(dichlorophenylphosphino)ethan-chrom [15]	194
6.1.4	Dicarbonyl-1,2-[bis(dipentafluorphenylphosphino)-ethan]][(η ⁶ -1,2,3,4,4a,8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom [16]	202
6.1.5	<i>trans</i> -Dicarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorphenylphosphinoxy)cyclohexan]-[(η ⁶ -4,5,6,7,8-8a)-1- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom [18]	230
6.1.6	<i>trans</i> -Tetracarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorphenylphosphinoxy)cyclohexan]-chrom [19]	261
6.1.7	Tetracarbonyl-(2- <i>N,N</i> -dimethylaminobenzyl)diphenylphosphanchrom [22]	278
6.1.8	Monocarbonyl-1,2-[bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan]chrom [27]	290
6.1.9	<i>trans</i> -Monocarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorphenylphosphinoxy)cyclohexan]-chrom [29]	317
6.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	374
6.3	Liste der nummerierten Verbindungen.....	376
6.4	Ausgewählte NMR-Spektren.....	380
6.4.1	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [4]	381
6.4.2	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [4]	381
6.4.3	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [4]	382
6.4.4	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [5]	382
6.4.5	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [5]	383
6.4.6	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [5]	383
6.4.7	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [8]	384
6.4.8	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [8]	384
6.4.9	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [8]	385
6.4.10	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [9]	385
6.4.11	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [9]	386
6.4.12	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [9]	386
6.4.13	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [14]	387
6.4.14	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [14]	387
6.4.15	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [14]	388
6.4.16	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [15]	388
6.4.17	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [16]	389

6.4.18	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [16]	389
6.4.19	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [16]	390
6.4.20	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [17]	390
6.4.21	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [17]	391
6.4.22	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [18]	391
6.4.23	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [18]	392
6.4.24	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [18]	392
6.4.25	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [22]	393
6.4.26	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [22]	393
6.4.27	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [22]	394
6.4.28	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [27]	394
6.4.29	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [27]	395
6.4.30	¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [29]	395
6.4.31	¹³ C-NMR-Spektrum der Verbindung [29]	396
6.4.32	³¹ P-NMR-Spektrum der Verbindung [29]	396

1

Einleitung

1.1 Die Metallorganische Chemie

1.1.1 Definition

Metallorganische Verbindungen sind durch mehr oder weniger polare, gerichtete Bindungen zwischen Metall- und Kohlenstoffatomen gekennzeichnet.¹ Derartige Verbindungen existieren in der Natur seit langem,² während erste von Menschenhand synthetisierte Vertreter Zufallsentdeckungen waren.

1.1.2 Historische Entwicklung

Die Wiege der metallorganischen Chemie war eine Pariser Militärapotheke, in der *L. C. Cadet de Cassicourt*³ im Jahr 1760 beim Experimentieren mit un-

1. Einführungen in die metallorganische Chemie finden sich z.B. bei a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, B.G. Teubner, **1993**, Stuttgart; b) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**; c) L.S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**; d) R.L. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York **1988**.

2. J.A. Kovacs, S.C. Shoner, J.J. Ellison, *Science* **1995**, 270, 587.

3. L.C. de Cassicourt, *Mem. Mat. Phys.* **1760**, 3, 623.

sichtbaren Tinten das Kakodyloxid $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$ entdeckte. Eine genauere Aufklärung der Zusammensetzung gelang erst 1843 durch *R. W. Bunsen*.⁴ *E. Frankland*⁵ entdeckte 1849 Diethylzink, als er Zink mit Ethyliodid umsetzte. 1872 synthetisierte *W. C. Zeise* mit PtCl_4 in kochendem Ethanol den ersten Olefinkomplex, das nach ihm benannte Zeise'schen Salz $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$.⁶ Im Jahr 1890 gelang es *L. Mond*⁷, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als erstes binäres Metallcarbonyl herzustellen. Anwendung fand das nach ihm benannte Mondverfahren in der Nickel-Raffination. Später war es *V. Grignard*,⁸ der Alkylmagnesiumhalogenide durch Umsetzung von elementarem Magnesium mit Alkylhalogeniden synthetisierte. Als weitere Beispiele für Metallorganyle seien die Organoaluminiumverbindungen *K. Ziegler*'s⁹ erwähnt, welche die Niederdruckpolymerisation z.B. des Äthylens ermöglicht haben. Ihr Entdecker wurde zusammen mit *G. Natta*⁹ 1963 mit dem Nobel-Preis geehrt. Als Übergangsmetallorganyl wurde 1951 das Ferrocen (Cp_2Fe) durch *P. L. Pauson* und *S. A. Miller*¹⁰ synthetisiert. Der erste Komplex mit einem C_6 -Ring-Aromaten, das Dibenzolchrom $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$, wurde wenig später von *E. O. Fischer* und *W. Hafner*¹¹ dargestellt. Für die Sandwichkomplexe erhielten 1973 *G. Wilkinson* und *E. O. Fischer* den Nobelpreis.

1964 berichtete *E. O. Fischer* über den ersten Carbenkomplex Pentacarbonyl[(methoxy)(methyl)carben]-wolfram(0)¹² $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}$ und 1973 über den ersten Carbinkomplex eines Übergangsmetalls.¹³

Mit $[(\text{Cp})_3\text{Ni}_2]^+$ wurde 1972 von *H. Werner* ein erster Mehrfachdecker-Sandwichkomplex entdeckt.¹⁴

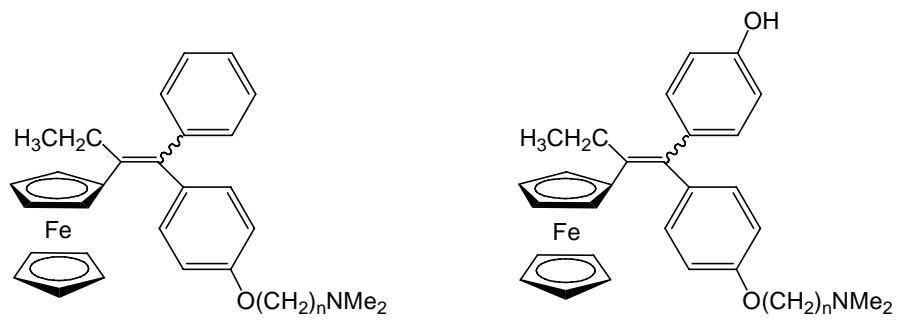
-
4. A.W. Parkins, R.C. Poller, *An Introduction to Organometallic Chemistry*, Oxford University Press, New York, NY, **1986**.
 5. a) *E. Frankland*, *J. Chem. Soc.* **1850**, 2, 263; b) *E. Frankland*, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171; c) *E. Frankland*, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 95, 36.
 6. *W.C. Zeise*, *Pogg. Ann. Phys.* **1827**, 9, 932.
 7. *L. Mond*, *C. Langer*, *F. Quincke*, *J. Chem. Soc.* **1890**, 57, 749.
 8. *V. Grignard*, *C.R. Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322.
 9. a) *K. Ziegler*, *E. Holzkamp*, *H. Breil*, *H. Martin*, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541; b) *G. Natta*, *Sci. Am.* **1961**, 205, 33.
 10. a) *T.J. Kealy*, *P.L. Pauson*, *Nature* **1951**, 168, 1039; b) *S.A. Miller*, *J.A. Tebboth*, *J.F. Tremaine*, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; c) *G. Wilkinson*, *M. Rosenblum*, *M.C. Whiting*, *R.B. Woodward*, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125. Einige persönliche Erinnerungen an die Ereignisse, die zu dieser Veröffentlichung führten, finden sich in *G. Wilkinson*, Das Eisen-sandwich. Eine Nachlese aus den ersten vier Monaten, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273.
 11. a) *E.O. Fischer*, *W. Hafner*, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 444 ; b) *E.O. Fischer*, *R. Jira*, *Z. Naturforsch.* **1953**, 8b, 217; c) *E.O. Fischer*, *W. Hafner*, *Z. Naturforsch.* **1953**, 10b, 665.
 12. a) *E.O. Fischer*, *A. Maasböl*, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; b) *H. Fischer*, *P. Hofmann*, *F.R. Kreissl*, *R. Schrock*, *U. Schubert*, *K. Weiss*, *Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1988**; c) *K.H. Dötz*, *H. Fischer*, *P. Hofmann*, *F.R. Kreißl*, *U. Schubert*, *K. Weiß*, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**;
 13. *E.O. Fischer*, *G. Kres*, *C.G. Kreiter*, *J. Müller*, *G. Huttner*, *H. Lorenz*, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618.

Metallorganische Verbindungen sind insbesondere für die Naturstoff- und Pharmazeutikasynthese sowie in der homogenen Katalyse¹⁵ von Interesse, da Übergangsmetallvermittelte Synthesen häufig mit einer ausgeprägten Regio- und Stereoselektivität verlaufen und die auf diesem Weg synthetisierten Verbindungen meist schneller und in einer höheren Ausbeute zu erhalten sind als auf klassischem Wege. Als Beispiel für die Anwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren in der Pharmazeutikasynthese sei die asymmetrische Hydrierung zu L-Dopa genannt,¹⁶ welches gegen die *Parkinson'sche* Krankheit eingesetzt wird. Heute finden metallorganische Verbindungen in vielen industriellen Prozessen Anwendung. Besonders eindrucksvolle Beispiele sind das schon erwähnte *Ziegler-Natta-Verfahren* zur Olefinpolymerisation, der *Takasago-Prozeß* zur Menthol-Synthese¹⁷, der *Arco-Prozeß* zur Gewinnung von Glycidol¹⁸ und der *Wacker-Prozeß* zur Gewinnung von Essigsäure.¹⁹

Aktuelle Studien zeigen, dass metallorganische Verbindungen wie Metallocene eine große Rolle bei Krebsheilungsprozessen spielen können.²⁰ Beispiele hierfür sind die Wirkstoffe Ferrocifen und Hydroxyferrocifen (Abb. 1-1), die aus Ferrocene gewonnen werden und sich möglicherweise zur Therapie von Brustkrebs eignen.²¹

-
14. a) H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Metal-org. Chem.* **1972**, *3*, 239; b) H. Werner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 265.
15. W.A. Hermann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074.
16. W.S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106;
17. K. Tani, P. Yamagata, S. Akutawaga, H. Kumbayashi, T. Taketomi, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5200.
18. Y. Gao, R.M. Hanson, J.M. Klunder, S.J. Ko, H. Masamune, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765.
19. a) J.E. Bäckvall, B. Åkermark, S.O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411; b) J. Smid, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmaier, R. Sieber, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176; c) J. Smid, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmaier, A. Sabble, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93.
20. a) S.Top, A. Vessieres, G. Leclercq, J. Quivy, J. Tang, J. Vaissermann, M. Hucho, G. Jaouen, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5223; b) A. Vessieres, S.Top, P. Pigeon, E. Hillard, L. Boubeker, D. Spera, G. Jaouen, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 3937; c) D. Osella, H. Mahboobi, D. Colangelo, G. Cavigliolo, A. Vessieres, G. Jaouen, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1993.
21. a) O. Buriez, J. M. Heldt, E. Labbe, A. Vessieres, G. Jaouen, C. Amatore, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8195; b) A. Nguyen, V. Marsaud, C. Bouclier, S. Top, A. Vessieres, P. Pigeon, R. Gref, P. Legrand, G. Jaouen, J. M. Renoir, *Int. J. Pharm.* **2008**, *347*, 128.

Abb. 1-1:
Zwei Wirkstoffe
aus der Brust-
krebstherapie:
Ferrocifen und
Hydroxyferro-
cifen.



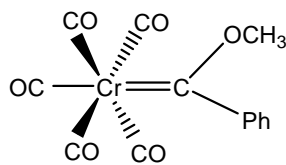
2

Allgemeiner Teil

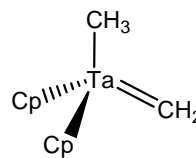
2.1 Fischer-Carbenkomplexe

2.1.1 Klassifizierung von Carbenkomplexen

Bei den Carbenkomplexen sind zwei Typen zu unterscheiden: Die jeweils nach ihren Entdeckern bezeichneten Komplexe des *Fischer-Typs*²² und die Komplexe des *Schrock-Typs*²³ (Abb. 2-1).



Fischer-Typ



Schrock-Typ

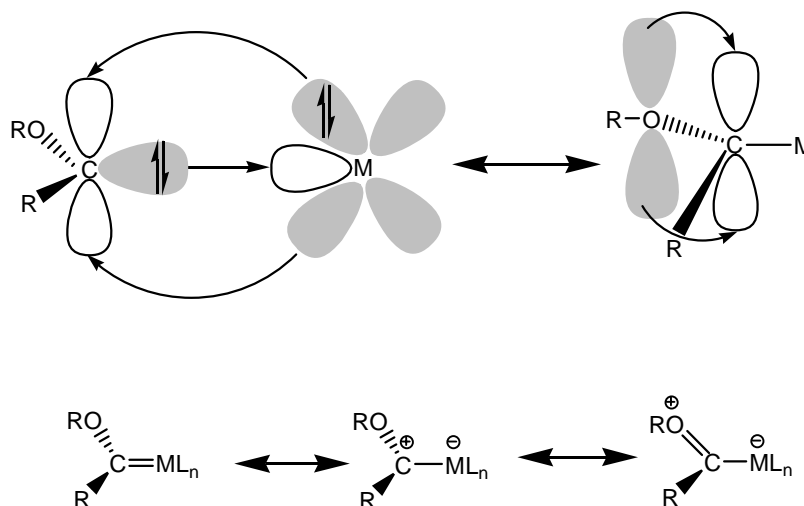
Abb. 2-1:
Übergangsmetall-
Carbenkomplexe
vom Fischer-
(links) und
Schrock-Typ
(rechts).

22. E.O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.

23. a) R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98; b) R.H. Grubbs, *Progr. Inorg. Chem.* **1977**, 24, 1; c) J. Feldman, R.R. Schrock, *Progr. Inorg. Chem.* **1991**, 93, 1.

Carbenkomplexe des *Fischer-Typs*²⁴ enthalten ein Metall der 6. bis 8. Nebengruppe in einer niedrigen Oxidationszahl. Liganden mit ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften (z. B. Kohlenstoffmonoxid) verleihen ihnen ihre Stabilität. Das Carbenkohlenstoffatom liegt in einem elektronischen Singulett-Zustand vor, ist elektrophil und meistens durch ein Heteroatom (z. B. Sauerstoff oder Stickstoff) π -donorstabilisiert (Abb. 2-2).

Abb. 2-2:
Carbenkomplex
des Fischer-Typs.



Demgegenüber enthalten typische Komplexe des *Schrock-Typs* „frühe“ Übergangsmetalle der 3. bis 5. Nebengruppe in hohen Oxidationsstufen. Bei dem Carbenkohlenstoffatom handelt es sich um ein Triplett-Carben mit nucleophilem Charakter, welches nicht durch ein Heteroatom stabilisiert wird (Abb. 2-3).

24. Übersichten: a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; b) W.D. Wulff, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B.M. Trost, I. Fleming (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Band 5, 1065; c) W.D. Wulff, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Band 12, 469; d) L.S. Hegedus, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Band 12, 549; e) D.F. Harvey, D.M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 217; f) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61; g) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543; h) L.S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105; i) R. Aumann, H. Nienhaber, *Adv. Organomet.Chem.* **1997**, *41*, 163; j) J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1385; k) J.W. Herndon, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1257; l) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; m) J. Barluenga, F.J. Fañanás, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597; n) M.A. Sierra, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591; o) K.H. Dötz, H.C. Jahr, in *Carbene Chemistry - From fleeting intermediates to powerful reagents*, G. Bertrand (Ed.), FrontisMedia, Marcel Dekker, New York, **2002**, 231.

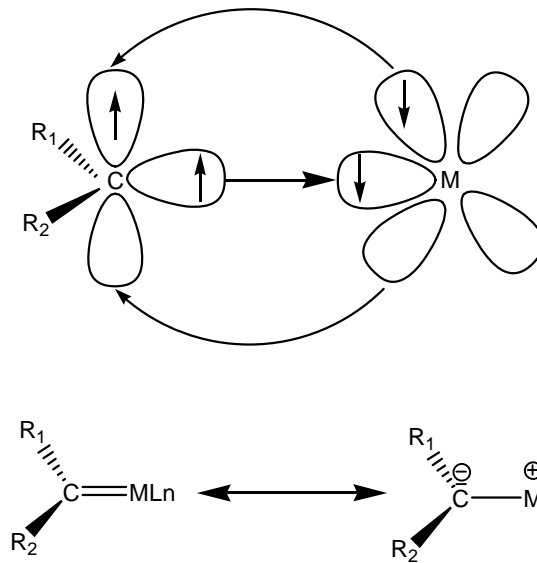


Abb. 2-3:
Carbenkomplex
des Schrock-
Typs.

Das nachstehende Diagramm zeigt die Orbitale von *Fischer*- und *Schrock*-Carben-Komplexen.²⁵

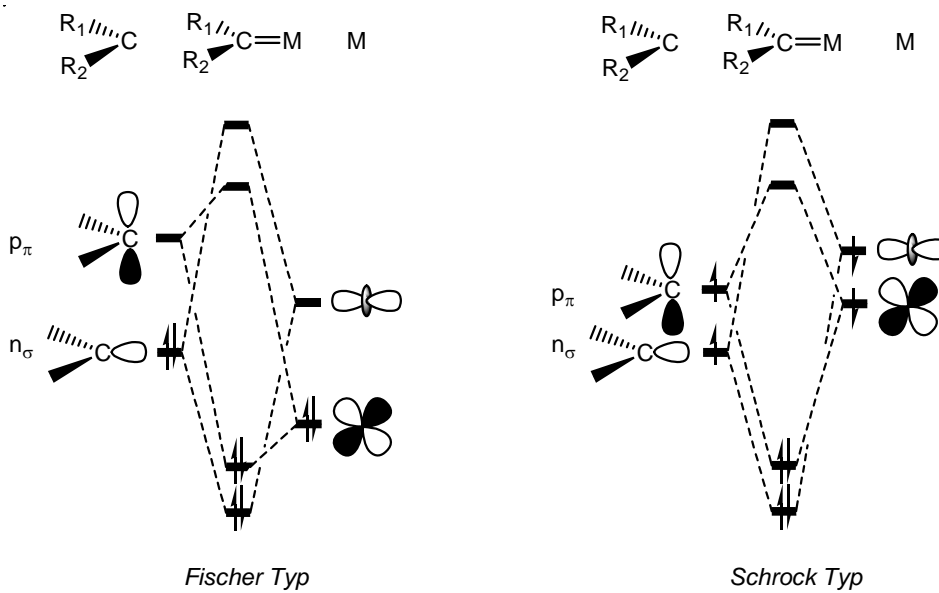


Abb. 2-4:
Orbitaldiagramme
der Fischer- und
Schrock-Carben-
Komplexen.

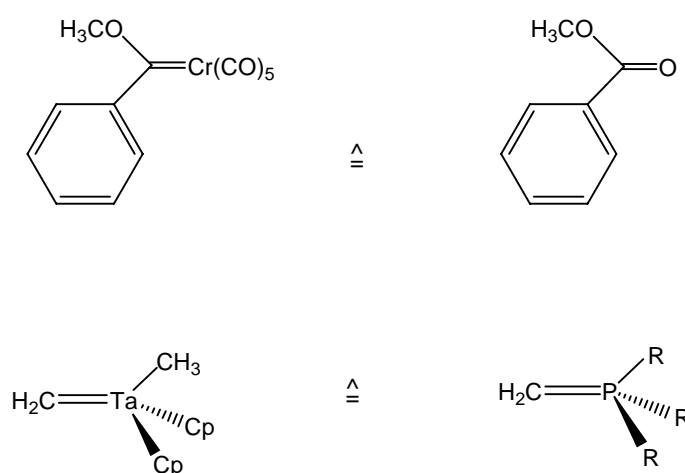
Das Isolobalkonzept von *R. Hoffmann*²⁶ bietet eine näherungsweise Erklärung der unterschiedlichen Reaktivitäten von *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkom-

25. a) T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957; b) D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.

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

plexen. Demzufolge stellen *Fischer*-Carbenkomplexe aufgrund der Isolobalität zwischen dem Pentacarbonylchrom(0)-Fragment und einem Sauerstoffatom Analoga von Carbonsäurederivaten dar. Alkoxy-substituierte Carbenkomplexe können mit Carbonsäureestern, aminosubstituierte²⁷ mit Amiden verglichen werden und weisen ein vergleichbares Reaktionsverhalten auf. Komplexe des *Schrock*-Typs hingegen gleichen in den Eigenschaften ihrer Grenzorbitale eher Yliden wie beispielsweise den phosphorbasierten *Wittig*-Reagenzien.²⁸ Diese Analogie reicht so weit, dass das zu den *Wittig*-Yliden isolobale titanorganische *Tebbe*-Reagenz bei der Alkensynthese Verwendung findet.²⁹ (Abb. 2-5)

Abb. 2-5:
Isolobalanalogie.



2.1.2 Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen

Die Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen erfolgt hauptsächlich nach zwei Verfahren. Beim ursprünglichen Verfahren nach *Fischer* wird zunächst durch Addition eines Nucleophils an einem Carbonylliganden des Hexacarbonyls ein Metall(0)-Acylat-Komplex und anschließend durch Zugabe eines Elektrophils schließlich der Alkoxy-carbenkomplex (**A**) gebildet (Abb. 2-6).³⁰ Hierbei werden lithiumorganische Reagenzien als Nucleophile und häufig Trialkyloxoniumtetrafluorborate (*Meerweinsalz*)³¹ oder Fluoralkansulfonate als Methylierungsmittel

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

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

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

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

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

verwendet. Eine Variante, die das intermediär entstehende Acylmetallat zunächst in das Tetramethylammoniumsalz überführt, und dieses anschließend mit Acetylbromid oder Pivaloylchlorid zu einem hochreaktiven Acyloxycarbenkomplex umsetzt, ermöglicht eine abschließende Alkohololyse unter milden Bedingungen und liefert den Alkoxy-carbenkomplex (**B**).³² Die Verwendung chiraler Alkohole ermöglicht so die Synthese optisch aktiver *Fischer*-Carbenkomplexe.³³ Durch Aminolyse der Alkoxy-carbenkomplexe **A** sind Aminocarbenkomplexe **C** zugänglich.

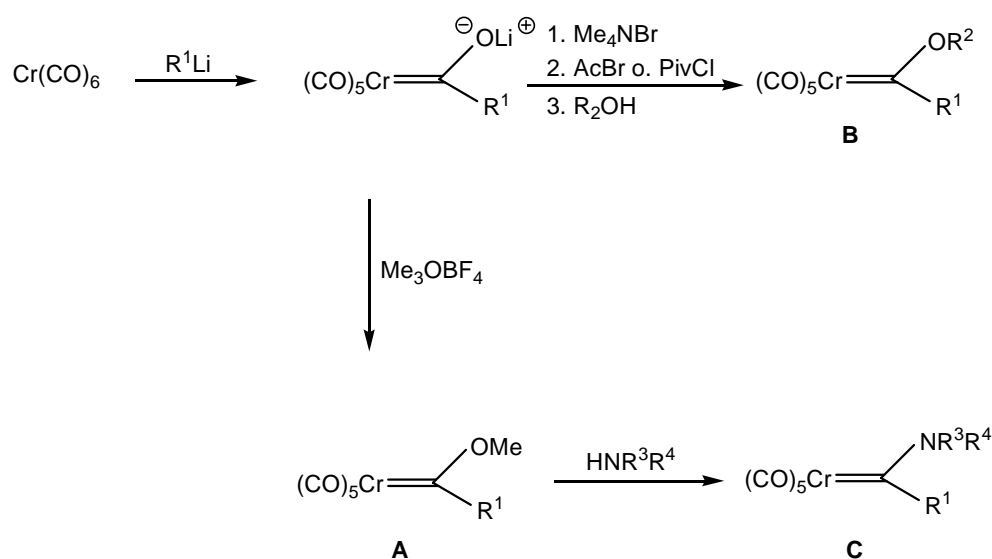


Abb. 2-6:
Fischer-Route.

Ein alternativer Zugang zu *Fischer*-Carbenkomplexen wurde von *M. F. Semmelhack* und *L. S. Hegedus* entwickelt (Abb. 2-7).³⁴ In dieser Reaktionsabfolge wird Hexacarbonylchrom(0) zunächst mit der Interkalationsverbindung C_8K , elementarem Kalium oder Kaliumnaphthalid zu Dikaliumpentacarbonylchromat(-II) reduziert. Anschließend wird dieses Nucleophil mit einem Carbonsäurechlorid umgesetzt. Das entstehende Acylmetallat (**A**) kann wie bei dem Verfahren nach *Fischer* mit *Meerweinsalz* [Me_3OBF_4] alkyliert werden. Die Reaktion des Chromats an Carbonsäureamid liefert den Aminocarbenkomplex (**C**),

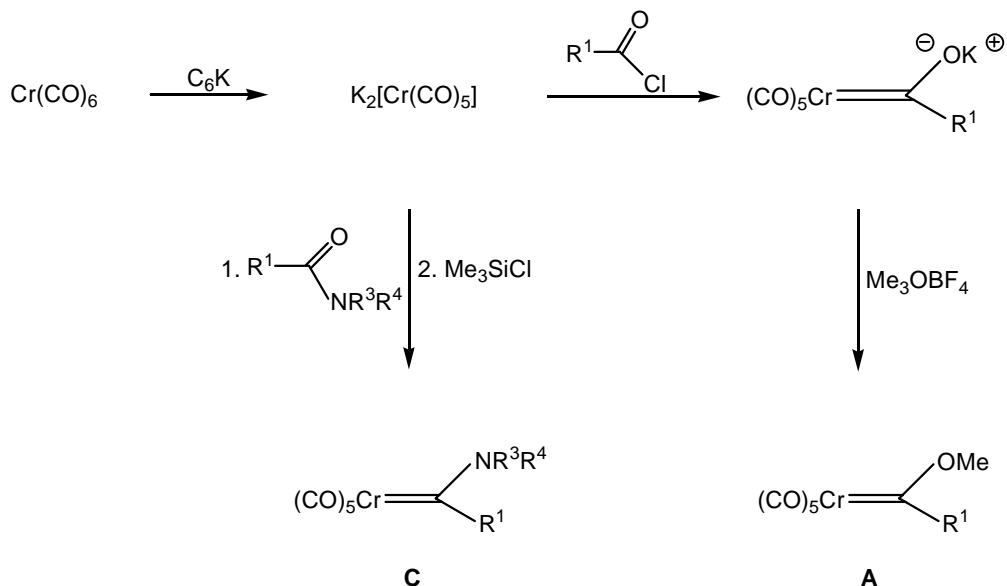
32. E.O. Fischer, T. Selmayr, F.R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947.

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

34. a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032; b) C.W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 420; c) M.F. Semmelhack, G.R. Lee, *Organometallics* **1987**, *6*, 1839; d) R. Imwinkelried, L.S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, *7*, 702; e) M.A. Schwindt, J.R. Miller, L.S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 143.

wobei in diesem Fall der Zusatz von Trimethylsilylchlorid als Desoxygenierungsmittel erforderlich ist.

Abb. 2-7:
Semmelhack-
Hegedus-Verfahren.



2.1.3 Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen

Die Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen lassen sich in ligandenzentrierte Umsetzung und metallzentrierte Umsetzungen einteilen. Das Reaktionsverhalten von Fischer-Carbenkomplexen ist in (Abb. 2-8) illustriert. Die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms, für die die elektronenziehende Wirkung des Pentacarbonylchrom(0)-Fragments verantwortlich ist, ermöglicht einen nucleophilen Angriff von Alkoholen oder Aminen (**A**).³⁵ Demgegenüber reagieren Elektrophile bevorzugt mit dem benachbarten Heteroatom (**B**), was auch den ersten Schritt auf dem Weg zu Carbinkomplexen darstellt.³⁶ Die CH-Acidität in α -Position zum Carbenkohlenstoffatom kann zur Bindungsknüpfung mit Elektrophilen eingesetzt werden (**C**). Weiterhin kann der Carbenkomplex im Sinne einer Feineinstellung durch einen Ligandenaustausch an Metallzentrum modifiziert werden (**D**). In der Regel wird hier ein Kohlenstoffmonoxid gegen einen Phosphorliganden wie zum Beispiel Triphe-

35. J. Barluenga, J. Flórez, F.J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 5.

36. a) E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618; b) E. Riedel (Hrsg.), C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1999**, 628.

nylphosphan (PPh_3), Trimethylphosphan (PMe_3) oder Triphenylphosphit [P(OPh)_3] ausgetauscht.

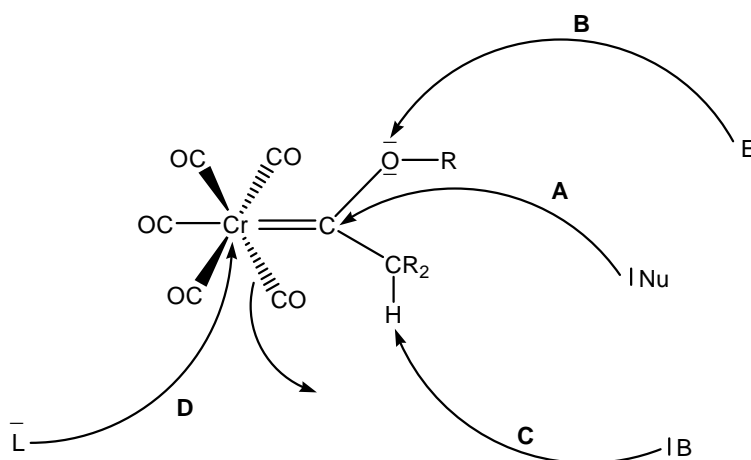


Abb. 2-8:
Die generelle
Reaktivität von
Fischer-Carben-
komplexen.

2.1.4 Synthesepotential von Fischer-Carbenkomplexen in der Organischen Synthese

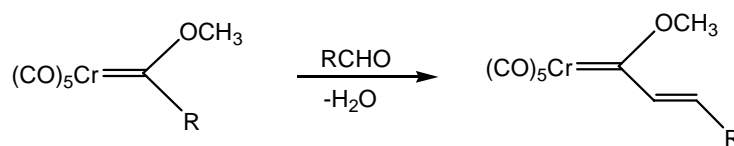
2.1.4.1 Ligandenzentrierte Reaktionen von Fischer-Carbenkomplexen

Basierend auf dem dargestellten Reaktionsverhalten ergibt sich für den synthetisch arbeitenden Chemiker ein breites Spektrum an strukturellen Umwandlungen und zahlreiche Folgereaktionen. Durch die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms ist die CH-Acidität in α -Position beträchtlich erhöht, so dass Carbenkomplexe mit Alkoxiden oder Lithiumorganylen deprotoniert und die entstehenden Anionen als C-Nucleophile in aldolartigen Reaktionen eingesetzt werden können (Abb. 2-9).³⁷ Die aus entsprechenden Aldolkondensationen hervorgehenden α,β -ungesättigten Carbenkomplexe können wiederum als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen³⁸ oder als Akzeptoren in *Michael*-Additionen³⁹ (Abb. 2-10) reagieren.

37. a) C.P. Casey, R.A. Boggs, R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947; b) R.Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.

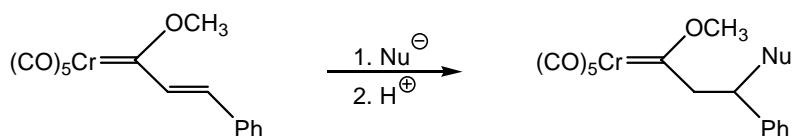
38. a) W.D. Wulff, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726; b) W.D. Wulff, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565; c) K.H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, C23; d) W.D. Wulff, D.C. Yang, K.S. Chan, J.S. McCallum, P.C. Tang, S.R. Gilbertson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813; e) K.H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H.G. Alt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 826.

Abb. 2-9:
Aldolkondensation eines Carbenkomplexes.



Es gibt zahlreiche Beispiele für nucleophile Additionen an das Carbenkohlenstoffatom; die Umsetzung von Alkoxy-carbenkomplexen mit Thiolen,⁴⁰ primären und sekundären Aminen⁴¹ sowie Aryllithium-Verbindungen⁴² bietet einen Zugang zu Thio-, Amino- und Arylcarbenkomplexen.

Abb. 2-10:
Michael-Addition.



In weiteren wichtigen Reaktionen, neben Diels-Alder-Reaktionen, die zu einer Modifizierung von Carbenkomplexen unter Erhalt der Carbenfunktionalität führen, wurden α,β -ungesättigte Carbenliganden auch in [3+2]-Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen,⁴³ in thermischen [2+2]-Cycloadditionen mit elektronenreichen Alkenen⁴⁴ sowie in *Pauson-Khand*-Reaktionen (Abb. 2-11) eingesetzt.⁴⁵

39. C.P. Casey, W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 77, 345; b) E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 57; c) J. Barluenga, J.M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 236.

40. E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 150.

41. E.O. Fischer, M. Leupold, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 599.

42. a) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833; b) E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 656.

43. a) K.S. Chan, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5229; b) K.S. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 2602.

44. a) K.L. Faron, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8727; b) K.H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1235.

45. a) F. Camps, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, *Angew. Chem.* **1991**, 109, 1540; b) K.H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C58.

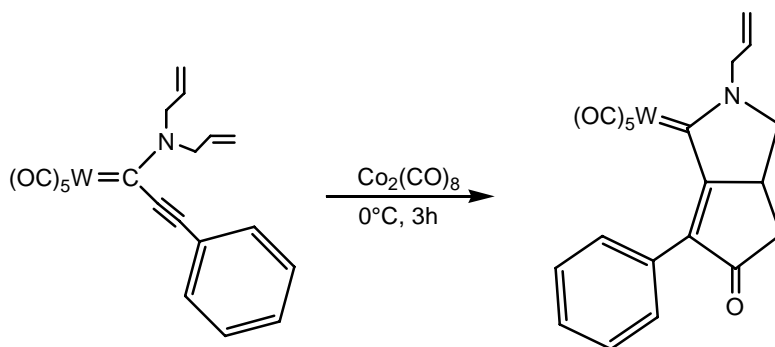


Abb. 2-11:
Pauson-Khand
Reaktion.

2.1.4.2 Metallzentrierte Reaktionen von *Fischer-Carbenkomplexen*

Carbenkomplexe gehen eine Reihe Templat-gesteuerter, unter direkter Beteiligung des Metalls verlaufender, Reaktionen ein. Hierbei handelt es sich um C-C-Bindungsknüpfungsmethoden in Form formaler Cycloadditionen. So war die als formale [2+1] - Cycloaddition verlaufende Cyclopropanierung von elektronen-armen Alkenen eine am intensivsten untersuchten Reaktion von Carbenkomplexen, die hierbei als Carben-Transfer-Reagenzien auftreten.⁴⁶

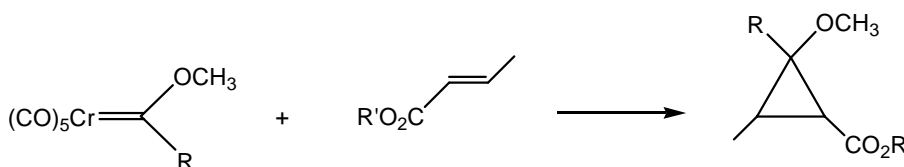
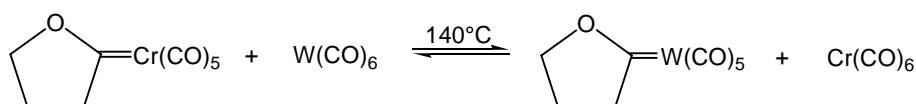


Abb. 2-12:
Cyclopropanie-
rung akzeptor-
substituierter
Alkene.

Neben mannigfaltigen weiteren Cycloadditionsreaktionen spielen Carbenkomplexe eine Rolle bei der Olefinmetathese.^{45a} Insbesondere eröffnen katalytische Transmetallierungen von Carbenkomplexen (Abb. 2-13) ein vielversprechendes Forschungsgebiet.⁴⁷

46. a) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1273; b) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1356; c) E.O. Fischer, K.H. Dötz, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3966; d) A. Wienand, H.-U. Reissig, *Organometallics* **1990**, *9*, 3133; e) J. Pfeiffer, M. Nieger, K.H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011; f) J. Barluenga, S. Lopez, A.A. Trabanco, A. Fernandez-Acebes, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8145.

Abb. 2-13:
Transmetallie-
rungsreaktion von
Carbenkomplex-
en der Gruppe VI.

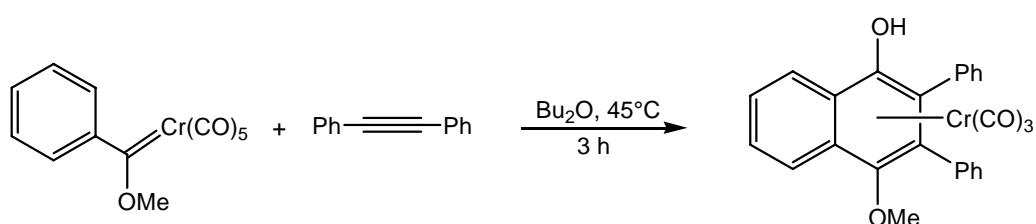


Die wichtigste Reaktion von *Fischer*-Carbenkomplexen beruht auf ihrer Umsetzung mit Alkinen, die sich zum Aufbau hochsubstituierter ausgedehnter Aromatengerüste eignet. Diese Reaktion wird in dieser Arbeit im folgenden Kapitel beschrieben.

2.1.5 Die Chrom(0)-vermittelte [3+2+1]-Benzanellierung

Die [2+1]-Cycloaddition freier Carbene mit Alkenen zu Cyclopropanen ist bekannt; sie lässt sich auch mit metallkoordinierten Carbenen durchführen. Bei der Umsetzung eines chromkomplexierten Carbens mit Diphenylacetylen stieß *K.H. Dötz* 1975 jedoch auf einen neuen Reaktionstyp, die [3+2+1]-Benzanellierung. Statt des erwarteten Cyclopropens entstand unter Aufbau eines neuen aromatischen Rings ein Tricarbonyl-Aren-Chrom-Komplex (Abb. 2-14).⁴⁸ Die Benzanellierung entspricht formal einer [3+2+1]-Cycloaddition, bei der ein α,β -ungesättigter Carbenligand, ein Alkin und ein Carbonylligand an einem Chromtemplat verknüpft werden.

Abb. 2-14:
Erste literaturbe-
schriebene
[3+2+1]-Benzanel-
lierung.



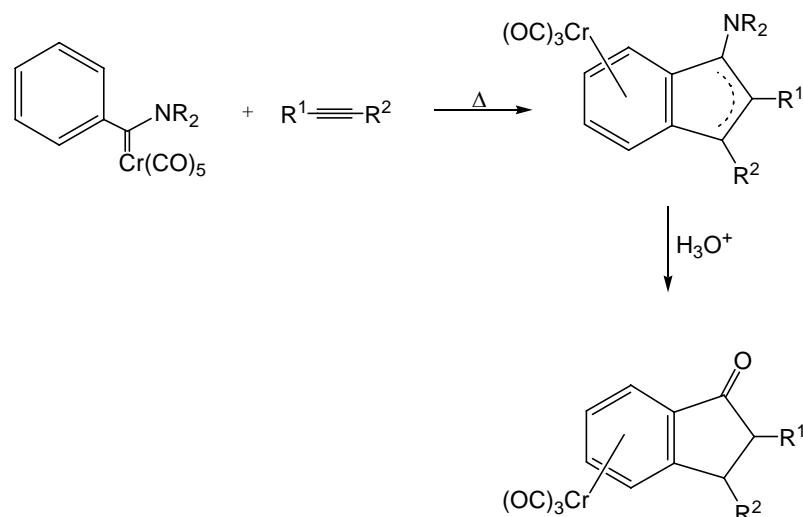
47. a) M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185; b) M. Gomez-Gallego, M.J. Mancheo, M.A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 44; c) M.A. Sierra, M.J. Mancheño, E. Sáez, J.C. del Amo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6812; d) I. Fernández, M.J. Mancheño, R. Vicente, L.A. López, M.A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11222; e) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, 20, 346; f) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, 20, 3574; g) J. Barluenga, R. Vicente, L.A. López, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5642.

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

Pentacarbonyl[phenyl(methoxy)carben]chrom(0) reagiert bereits unter milden Bedingungen mit einer Anzahl nicht-heteroatoms substituierter Alkine zu 4-Methoxy-1-naphtholen. In der Benzohomologisierung wird Chrom als Zentralmetall verwendet, weil andere Metalle nur geringe Tendenz zur Carbonylinser-tion aufweisen. Die höheren Homologen der 6. Nebengruppe, Molybdän⁴⁹ und Wolfram^{49a,d, 50} liefern mit Alkinen nicht die Benzannellierungs-, sondern bevorzugt Cyclopentanellierungsprodukte. Es lässt sich darüber hinaus auch die Bildung von Furanen oder Cyclobutenonen beobachten. Für die Benzannellierung und die Cyclopentanellierung ist die Donorfähigkeit des Carbenliganden entscheidend. Aminocarbenkomplexe besitzen eine höhere thermische Stabilität als Alkoxy-carbenkomplexe, was sowohl zu einer Verminderung der Decarbonylierungsgeschwindigkeit als auch der CO-Insertion führt. Aus diesem Grund benötigt man für die Anellierung von Aminocarbenkomplexen erhöhte Temperaturen (>90°C) und erhält aus Aminocarbenkomplexen nicht die Benzannellierungs-, sondern bevorzugt die Cyclopentanellierungsprodukte,⁵¹ also eine Bildung von Aminoinden-Derivaten als 5-Ring-Produkte, die durch Hydrolyse in Indanone übergehen (Abb. 2-15).^{51d,e}

-
49. 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) K.H. Dötz, H. Larbig, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 579; d) W.D. Wulff, B.M. Bax, T.A. Brandvold, K.S. Chan, A.M. Gilbert, R.P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, *13*, 102; e) D.F. Harvey, E.M. Grenzer, P.K. Ganzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6719.
50. a) N. Hoa Tran Huy, P. Lefloch, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 303; b) H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos, L. Geoffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064.
51. a) K.H. Dötz, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 898; b) K.H. Dötz, I. Pruskil, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2059; c) K.H. Dötz, R. Dietz, C. Kappenstein, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3682; d) K.H. Dötz, D.B. Grotjahn, *Synlett* **1991**, *6*, 381; e) K.H. Dötz, D.B. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1425.

Abb. 2-15:
Cyclopentanellierung
mit Aminocarben-
komplexen
des Chroms.



Durch *N*-Acylierung wird die Donorfähigkeit des Aminosubstituenten reduziert, was zu einer Verminderung der Elektronendichte am Metallatom führt und einen Zugang zu Benzanellierungsprodukten auch aus Aminocarbenkomplexen ermöglicht. Weiterhin wurden die Einflüsse des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur sowie der Konzentration der Reaktanden untersucht, wobei eine Bevorzugung der Sechsringsynthese für verdünnte Lösungen in koordinierenden Lösungsmitteln unter milden Bedingungen gefunden wurde.

Basierend sowohl auf experimentellen Befunden als auch auf theoretischen Berechnungen wurde der in Abb. 2-16 gezeigte Mechanismus für die Benzanellierung vorgeschlagen.⁵²

52. a) K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449; b) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; c) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769; d) M. Bos, W.D. Wulff, R.A. Miller, S. Chamberlain, T.A. Brandvold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9293; e) M. Gleichmann, B.A. Heß, K.H. Dötz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551; f) M. Torrent, M. Duran, M. Sola, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1309.

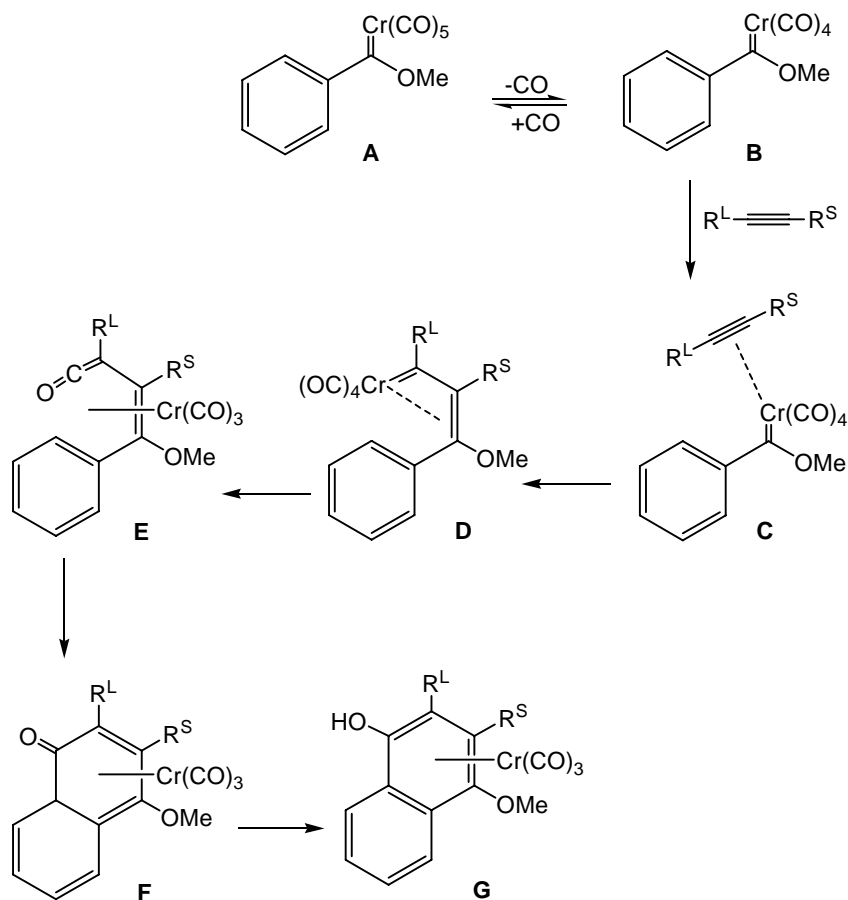


Abb. 2-16:
Mechanismus der
chromvermittel-
ten [3+2+1]-Benz-
anellierung.

Der erste und zugleich geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die thermisch induzierte, reversible Abspaltung eines Carbonylliganden vom Pentacarbonylchrom(0)-Carben-Komplex (**A**) zum koordinativ ungesättigten Tetracarbonylchrom(0)-Carben-Komplex (**B**). Dies ist in Einklang mit der Reaktivitätsverminderung in Anwesenheit freien Kohlenstoffmonoxids⁵³ und wurde durch kinetische Untersuchungen gestützt.⁵⁴ Im Anschluss an die Decarbonylierung findet eine Koordination des Alkins zu einem η^2 -Alkin-Carbenkomplex (**C**). Durch die Insertion des Alkins wird ein intermediärer η^3 -Vinylcarbenkomplex (**D**) gebildet, welcher über Insertion eines Carbonylliganden den η^4 -Vinylketenkomplex (**E**) liefert.⁵⁵ Im nächsten Schritt resultiert aus einem elektrozyklischen Ringschluß ein η^4 -Cyclohexadienonkomplex (**F**), der schließlich zum η^6 -koordinierten Tricarbonylchrom(0)-Hydrochinon (**G**) tautomerisiert. Ein Cyclohexadienonkomplex wurde mit Molybdän als Zentralmetall isoliert und

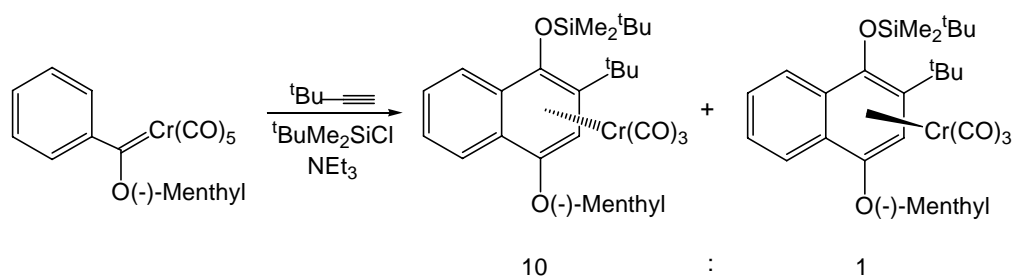
53. K.H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1555.

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

55. K.H. Dötz, J. Mühlemeier, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2023.

vollständig identifiziert.^{49d} Die durch die Benzanellierung erhaltenen Tricarbonyl-Chrom(0)-Komplexe zeichnen sich durch ein unsymmetrisches Substitutionsmuster aus und besitzen daher eine Chiralitätsebene. Dies ermöglicht, das Chromfragment bei diastereoselektiver Reaktionsführung selektiv an eine der beiden Seiten des aromatischen Reaktionsprodukts zu binden. Bei Benzanellierung mit chiralen Alkoxy-Carbenkomplexen, die unter Verwendung chiraler Alkohole aus dem „chiral pool“ gewonnen werden können, lassen sich bemerkenswert hohe Diastereoselektivitäten erzielen (Abb. 2-17).

Abb. 2-17:
Diastereoselektive Benzanellierung.



Besonders hohe Diastereoselektivitäten können dann beobachtet werden, wenn sowohl Alkine als auch Carbenkomplexe durch Mitbringen einer chiralen Information eine asymmetrische Induktion bewirken können. Neben der hohen, zu den Sechsringprodukten führenden Chemoselektivität, ist die Regioselektivität der Alkininsertion ein wichtiges Kriterium für den Synthesewert der Benzanellierung. Das Ausmaß der Regioselektivität hängt dabei von dem relativen sterischen Anspruch der Alkinsubstituenten ab, wobei terminale Alkine nahezu vollständig regioselektiv inkorporiert werden.^{56,57} Dominiert bei der Benzanellierung eine sterische Kontrolle, so verläuft die Reaktion mit normaler Regioselektivität, bei der im Endprodukt der größere Rest R^L in *ortho*-Position zur Hydroxygruppe angeordnet ist (Abb. 2-16). Die Ursache hierfür sind repulsive Wechselwirkungen der Carbonylliganden mit dem zur Methoxygruppe β -stehenden Substituenten im Intermediat **D**, die mit dessen Größe stark zunehmen, so daß hier bevorzugt der kleinere Alkin-Substituent R^S eingebaut wird.

Eine inverse Regioselektivität läßt sich bei der Benzanellierung mit Stanylalkinen⁵⁸ oder bei intramolekularer Reaktionsführung⁵⁹ beobachten. Die Benzanellie-

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

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

r-ung eröffnet einen eleganten Syntheseweg, um zahlreiche Naturstoffe wie z.B. die Vitamine E und K,⁶⁰ Steroide,⁶¹ Antibiotika (Desoxyfrenolicin, Nanaomycin A, Daunomycinon)⁶² und den Antitumor-Wirkstoff Fredericamycin A⁶³ (Abb. 2-18) zu synthetisieren.

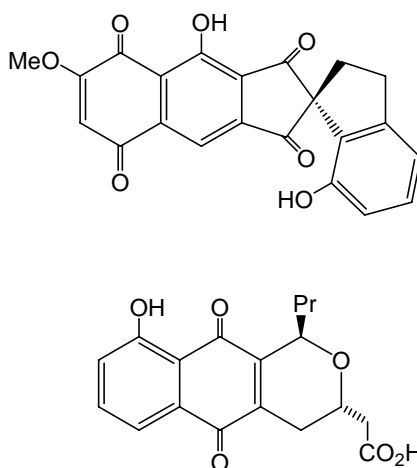


Abb. 2-18:
Antitumor-Wirkstoff Fredericamycin A (oben) und Antibiotikum Desoxyfrenolicin (unten).

2.2 Aren-Chrom-Komplexe

2.2.1 Synthese von Tricarbonyl(Aren)-Chrom-Komplexen

Zur Synthese tricarbonylchromkomplexierter aromatischer Ringsysteme können verschiedene Wege beschrieben werden. Die erste Synthese eines Tricarbonyl-Chrom(0)-Komplexes⁶⁴ gelang *E.O. Fischer* und *K. Öfele* 1957 durch die Umsetzung von Dibenzolchrom mit Hexacarbonylchrom(0) in Benzol. Ein anderer Syntheseweg zur Darstellung von Tricarbonylchrom(0)-komplexierten

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

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

60. a) K.H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* 1981, *209*, C4; b) K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlmeier, *Chem. Ber.* 1982, *115*, 1278; c) K.H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750.

61. J. Bao, W.D. Wulff, V. Dragisich, S. Wenglowky, R.G. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7616.

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

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

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

Aromaten (Halbsandwichverbindungen) verläuft über eine thermisch induzierte Decarbonylierung durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom(0) mit dem aromatischen Liganden in einem $n\text{Bu}_2\text{O}:\text{THF}$ -Lösungsmittelgemisch, üblicherweise in einem Verhältnis von 5:1 bis 10:1, wobei bei einer Temperatur von ca. 120°C mehrere Stunden refluxiert wird.⁶⁵ Der Nachteil dieser Methode beruht auf der hohen Reaktionstemperatur. Dieses Problem kann durch die Verwendung isolierbarer Überträgerreagenzien mit labilen Liganden wie Acetonitril,⁶⁶ Ammoniak⁶⁷ oder Pyridin⁶⁸ sowie Naphthalen („Kündigs-Reagenz“)⁶⁹ umgangen werden, die gegebenenfalls durch Zusatz von Lewis-Säuren meist bereits bei tiefen Temperaturen glatt abreagieren. Des Weiteren sind Halbsandwichkomplexe auch durch photochemisch induzierte Decarbonylierung zugänglich.⁷⁰ Eine neue Studie zeigt, dass Mikrowellenbestrahlung zur Synthese von $(\eta^6\text{-Aren})\text{-tricarbonylchrom}$ mit guter Ausbeute verwendet werden kann. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der kürzeren Reaktionszeit.⁷¹ Die Benzanellierung von Chrom-Carbenkomplexen bietet den Vorteil, dass beim Aufbau kondensierten Aromaten zunächst die kinetischen Produkte erhalten werden, die sich anschließend in die thermodynamisch stabilen Komplexisomeren umlagern lassen. Um zu quantifizieren, wie die Aromatizität des Liganden durch das Tricarbonylchrom(0)-Fragment beeinflusst wird, ist ein Verfahren entwickelt worden, das auf kern-unabhängigen chemischen Verschiebungen („nucleus independent chemical shifts“ (NICS)) basiert.⁷² Hier werden zur Beurteilung der Größe des im Molekül vorliegenden Ringstroms NICS-Werte in der Ringmitte (NICS(0)) oder in 1 \AA Abstand (NICS(1)) berechnet. Die Beiträge der π -Orbitale liegen im Fall von Benzen-Tricarbonyl-Chrom dicht an denen des freien Benzens, was für eine ähnlich ausgeprägte Aromatizität beider Verbindungen spricht.

65. C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 136.

66. G.R. Knox, D.G. Leppard, P.L. Pauson, W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 34, 347.

67. C.A. Razuvaev, A.N. Artemov, A.A. Aladjin, N.I. Sirotkin, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 111, 131.

68. K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1752.

69. a) E.P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernadelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 183;

b) E.P. Kündig, V. Desorby, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173.

70. a) K. Deckelmann, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 139; b) G.B.M. Kostermans, M. Bobeldijk, P.J. Kwakman, W.H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 291.

71. Y.T. Lee, S.Y. Choi, S.I. Lee, Y.K. Chung, T.J. Kang, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 6569.

72. P. von Ragué Schleyer, B. Kiran, D.V. Simion, T.S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 510.

2.2.2 Synthesepotential von Tricarbonyl(Aren)-Chrom-Komplexen

Bedingt durch die veränderte elektronische Struktur des aromatischen Rings, die sich unter anderem auch durch eine signifikante Hochfeldverschiebung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des komplexierten Rings im NMR-Spektrum bemerkbar macht, besitzen tricarbonylchromkomplexierte Aromaten ein gegenüber den freien Aromaten deutlich verändertes Reaktionsverhalten (Abb. 2-19), weswegen sie in der organischen Synthese breite Anwendung finden.⁷³

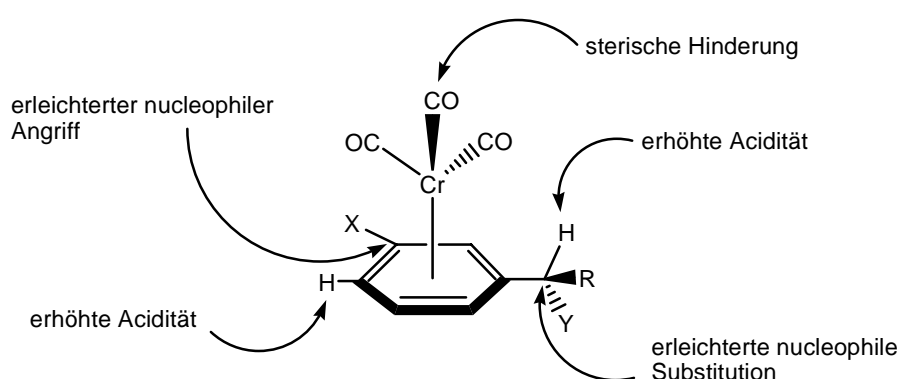


Abb. 2-19:
Reaktionsverhalten von Tricarbonyl(Aren-Chrom)-Komplexen.

Zum einen wird eine π -Seite des Aromaten durch das sterisch anspruchsvolle Chrom(0)-Fragment von einer Seite abgeschirmt, so dass stereodifferenzierende Reaktionen am aromatischen Liganden ermöglicht werden, zum anderen bewirkt die Komplexierung des aromatischen Rings eine Reaktivitätsumpolung: der Angriff von Nucleophilen an komplexierten Aromaten ist erleichtert,⁷⁴ während freie Aromaten fast ausschließlich von Elektrophilen angegriffen werden. Desweiteren zeigen die Wasserstoffatome des komplexierten aromatischen Rings und die Alkylgruppen in α -Position eine erhöhte Acidität, und auch die nu-

73. Übersichten: a) M.F. Semmelhack, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, 979; b) M.F. Semmelhack, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, 1017; c) S.G. Davies, T.D. McCarthy, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 12, 1039; d) M. Uemura in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds* (Ed.: P. Zanello), Elsevier, Amsterdam, **1994**, Vol. 5, 507; e) E.P. Kündig, *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis in Topics in Organometallic Chemistry* (Ed.: E.P. Kündig), Springer, Heidelberg, **2004**, Vol. 7.

74. a) F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1269; b) F. Rose-Munch, E. Rose, in *Modern Arene Chemistry*, D. Astruc (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 368.

cleophile Substitution α -ständiger Abgangsgruppen wird durch den Einfluß des Chromfragments erleichtert.

2.3 Phosphan-Aren-Chrom-Komplexe

Tricarbonyl(Aren)-Chrom-Komplexe reagieren unter thermischen Bedingungen (bei Erhitzen) in Gegenwart von Phosphanen unter Freisetzung des aromatischen Liganden.⁷⁵ Dagegen findet eine photochemisch induzierte Entfernung eines Carbonylliganden bereits bei oder sogar unterhalb Raumtemperatur statt. Die resultierende Dicarbonspezies läßt sich durch koordinationsfähige Lösungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran THF) oder einen Dummy-Liganden (z. B. Cycloocten) stabilisieren. Bei der Darstellung von Phosphan-Chrom-Komplexen wird entweder ein direktes photochemisches Verfahren angewandt, bei dem die Metall-Carbonyl-Bindung durch Belichtung gebrochen wird, in Gegenwart des zu addierenden Liganden wie Phosphan, Pyridin, Dimethylsulfoxid oder Isonitril belichtet wird, oder aber ein indirektes photochemisches Verfahren, unter Verwendung eines zunächst temporär eingeführten Intermediatliganden.⁷⁶

Weiterhin ist eine Ligandensubstitution auf elektrochemischem Weg erreichbar, wenn ein Oxidations-Reduktions-Cyclus in Gegenwart eines Phosphorliganden durchgeführt wird.⁷⁷

Die Ligandensubstitution an Tricarbonyl(Aren)-Chrom-Komplexen wurde zur Synthese von chrombasierten „chiral at metal“-Komplexen ausgenutzt.⁷⁸ Zur Synthese asymmetrisch substituierter Chromzentren werden sukzessive zwei Carbonylliganden gegen zwei unterschiedliche Phosphite ausgetauscht oder neben einem Phosphitliganden ein Thiocarbonylligand eingeführt.

Ein weiterer Ansatz beruht auf der Verwendung von Aren-Chrom-Komplexen in der organischen Chemie als neuartige „Traceless Linker“ (Abb. 2-20).⁷⁹ In diesem

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

76. a) W. Strohmeier, F.J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608; b) M. Heberhold, C.R. Jablonski, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 767; c) W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2859.

77. a) M.G. Peterleitner, M.V. Tolstaya, V.V. Krivykh, L.I. Denisovitch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 313; b) N. Camire, A. Nafady, W.E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7260.

78. a) G. Jaouen, R. Dabard, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, 377; b) G. Jaouen, A. Meyer, G. Simonneaux, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1889.

79. a) S.E. Gibson, N.J. Haley, M.A. Peplow, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1417; b) J. H. Rigby, M. A. Kondratenko, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3683.

Fall besitzt die Koordination aromatischer Moleküle an ein polymergebundenes Übergangsmetall den Vorteil, dass sowohl die Anbindung als auch die Freisetzung ohne chemische Modifikation des Substrats auskommt, weshalb dieses Verfahren als „traceless“ bezeichnet wird, im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden, aromatische Verbindungen an eine feste Phase zu binden, wie z.B. über Aryl-Silicium-Bindungen. Die Synthese des Carbonyl-Chrom-Linkers erfolgt durch die Belichtung des mit einem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment versehenen Aromaten unter Bindung an ein polymeres Phosphan, wobei die daraus resultierende polymere Dicarbonyl(Aren-Chrom)-Spezies für weitere Umsetzungen zugänglich ist.

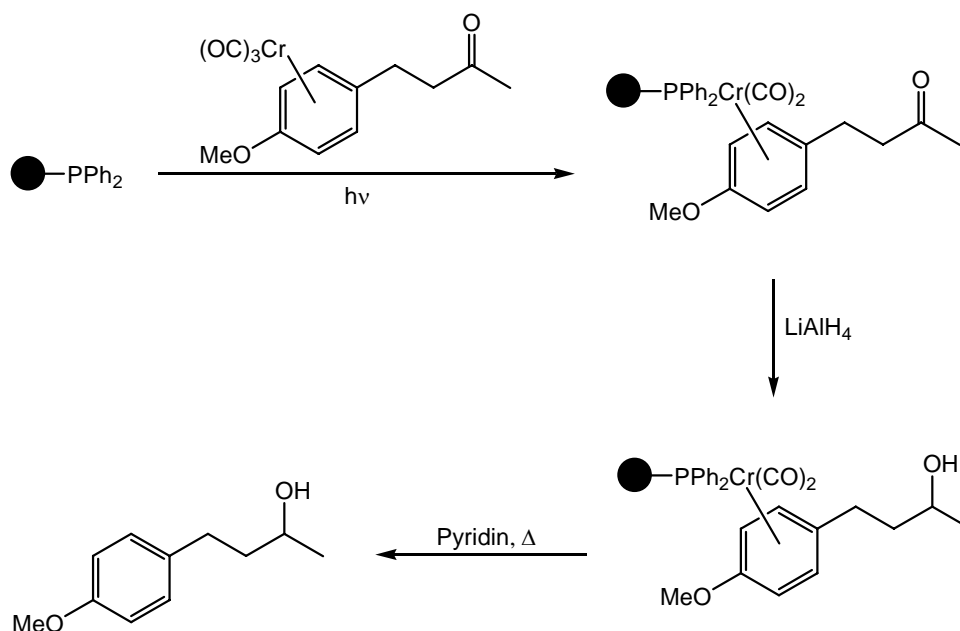


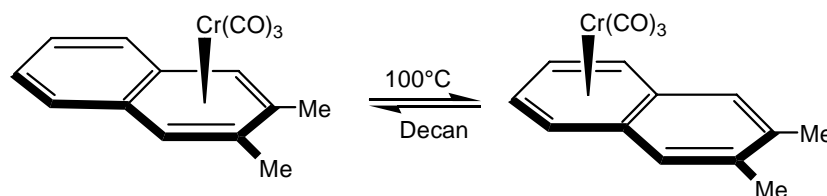
Abb. 2-20:
Aren-Chrom-Komplex als neuartiger traceless linker.

2.4 Haptotrope Wanderung des Tricarbonylfragments

Der Begriff „haptotrope Umlagerung“ steht für die Änderung der Position des Metallfragments innerhalb eines Komplexes unter einer permanenten Koordination des Metalls an den Aromaten. Die Umlagerung verläuft somit nach einem strikt intramolekularen Prozess. Eine Eigenheit von Tricarbonyl-Chrom(0)-komplexierten⁸⁰ polycyclischen Aromaten ist die haptotrope Umlagerung des Komplexfragmentes bei erhöhter Temperatur, bei der das Metallfragment entlang

der Ebene des aromatischen Liganden von einem auf einen anderen Ring verschoben wird.⁸¹ Die erste Umlagerung dieser Art wurde 1966 von B. Deubzer an Tricarbonyl-[1,2,3,4,4a,8a- η^6 -(2,3-dimethylnaphthalen)]chrom(0) beobachtet, welches bei 100°C in Decan reversibel umlagert (Abb. 2-21).⁸²

Abb. 2-21:
Intramolekulare
Umlagerung eines
Tricarbonyl-
Chrom(0)-Kom-
plexes in Decan.



Weitere Umlagerungen wurden in den nachfolgenden Jahren erforscht.⁸³ Prinzipiell kann der Wechsel des Metallfragments von einem auf einen anderen aromatischen Ring nach einem *intramolekularen*, einem *bimolekularen* oder einem *dissoziativen* Mechanismus erfolgen. Die Reaktion ist *intramolekular*, wenn das wandernde Tricarbonyl-Chrom-Fragment stets an das π -System des Liganden gebunden bleibt und im Lauf der Umlagerung entlang einer Ligandenseite verschoben wird. Ein *bimolekularer* Prozess ist mit dem wechselseitigen Austausch der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten zwischen zwei Komplexen verbunden oder beruht auf dem Transfer eines Chromfragments auf einen nicht koordinierten Liganden, der für diesen Mechanismus im Reaktionsgemisch vorliegen muss. Ein *dissoziativer* Mechanismus erfordert die Dekomplexierung des aromatischen Liganden und eine sich anschließende Rekomplexierung an einen Aromaten meist in koordinierenden, polaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, THF oder Dibutylether, wodurch ein en-

80. Diese Umlagerungen sind nicht auf das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment beschränkt, es sind auch Umlagerungen von Komplexfragmenten mit anderem Metall als Zentralteilchen bekannt; vgl. hierzu a) R. Crabtree, C. Parnell, *Organometallics* **1984**, 3, 1727 (Ir-Komplex); b) A. Stanger, H. Weismann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515, 183 (Ni-Komplex); c) T.A. Albright, P. Hofmann, P. Lillya, P.A. Dobosch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3396.

81. a) E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Ch. 1, 3.6, 6.1, 6.3, Pergamon, New York, **1995**; b) B. Mann, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 167; c) N.A. Ustynyuk, *Organomet. Chem. USSR* **1989**, 2, 20; d) Y.A. Ustynyuk, *Vest. Mosk. Univ. Ser. Khim.* **1982**, 23, 1555; e) K.M. Nicholas, R.C. Kerber, E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1971**, 7, 1519;

82. B. Deubzer, *Dissertation* **1966**, Technische Hochschule München.

83. a) K.H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1555; b) P.M. Treichel, R.U. Kirss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 853; c) B. Deubzer, H.P. Fritz, C.G. Kreiter, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 289; d) E.P. Kündig, V. Desorby, C. Grivet, B. Rudolf, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, 6, 1173; e) Y.F. Oprunencko, S. Malyugina, Y.A. Ustynyuk, N.A. Ustynyuk, *Izv. Akad. Nauk. USSR Ser. Khim.* **1985**, 2156.

antiomerenreines Edukt im Verlaufe der Umlagerung zwingend racemisiert.⁸⁴ Ein derartige Prozeß stellt keine haptotrope Metallwanderung im strengen Sinn dar.

In unpolaren, nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Hexafluorbenzol, Petrolether oder Pentan verläuft die Umlagerung *intramolekular* und unter Konfigurationserhalt stereoselektiv, wobei typische freie Aktivierungsenergien von 27-30 kcal/mol beobachtet werden. Dieser *intramolekulare* Verlauf wurde von Y.A. Ustyn-yuk (Abb. 2-22) bei der Umsetzung eines diastereomerenreinen Tricarbonyl(ace-naphthen)chrom(0)-Komplexes in Decan gefunden.⁸⁵

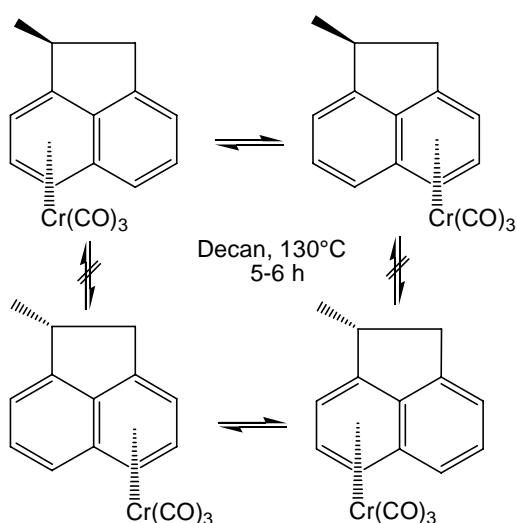


Abb. 2-22:
Intramolekulare
Umlagerung von
Tricarbonyl-
(methylacenaph-
then)chrom(0)-
Komplexen.

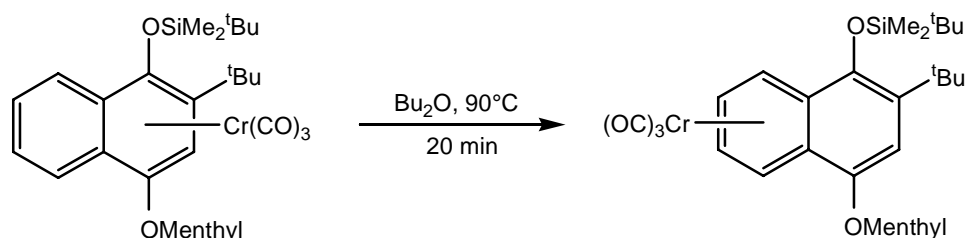
Y.F. Oprunenko hat die Lösungsmittelabhängigkeit haptotroper Umlagerungen am Beispiel enantiomerenreiner Tricarbonylchrom(0)-Komplexe substituierter Naphthalen untersucht und fand heraus, dass die Racemisierung während der Umlagerung in Hexafluorbenzol sehr gering ist (< 1%), in Toluol etwa 20 % beträgt und in Gegenwart von Dibutylether überwiegt (> 90%).^{84c} C. Stinner konnte eine intramolekulare Umlagerung eines enantiomerenreinen Tricarbonyl(menthyloxynaphthalen)chrom(0)-Komplexes in reinem Dibutylether

84. a) Y.F. Oprunenko, N.G. Akhmedov, D.N. Laikov, S.G. Malyugina, V.I. Mstislavsky, V.A. Roznyatovsky, Y.A. Ustynuk, N.A. Ustynuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 136; b) K.H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1751; c) Y.F. Oprunenko, S. Malyugina, P. Nesterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 42;

85. Y.F. Oprunenko, S.G. Malyugina, Y.A. Ustynuk, D.N. Kratsov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 357.

nachweisen (Abb. 2-23).⁸⁶ Die Reaktionszeit beträgt in diesem Fall 20 Minuten bei einer Temperatur von 90°C.

Abb. 2-23:
Intramolekulare
Umlagerung eines
Tricarbonyl-
chrom(0)-Kom-
plexes in Dibutyl-
ether unter Konfi-
gurationserhalt.



Die Umlagerung ist eine Gleichgewichtsreaktion, aber trotzdem gelingt es in den meisten Fällen durch geeignete Substitutionsmuster des organischen Liganden, das Tricarbonylchrom(0)-Fragment auf einem Ring zu fixieren. Es zeigt sich, dass sich das Chromkomplexfragment unter thermischer Reaktionskontrolle bevorzugt auf demjenigen Ring befindet, der sterisch weniger anspruchsvoll substituiert und dessen Elektronendichte gegenüber dem anderen Ring geringer ist. Es wandert also in hydrochinoiden Komplexen auf den akzeptorsubstituierten Ring, beziehungsweise es verläßt den donorsubstituierten Ring.^{82, 84a}

Theoretische Studien zur haptotropen Umlagerung sprechen für eine Wanderung des Metallfragments entlang der Peripherie des aromatischen Gerüsts (Abb. 2-24) und nicht für den direkten Weg über die ringverknüpfende Bindung. Dieses Resultat wird durch Extended Hückel und DFT Berechnungen gestützt.^{84a, 87}

86. a) K.H. Dötz, C. Stinner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535; b) R.P. Hsung, W.D. Wulff, S. Chamberlain, Y. Liu, R.-Y. Liu, H. Wang, J.F. Quinn, *Synthesis*, **2001**, 200.

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

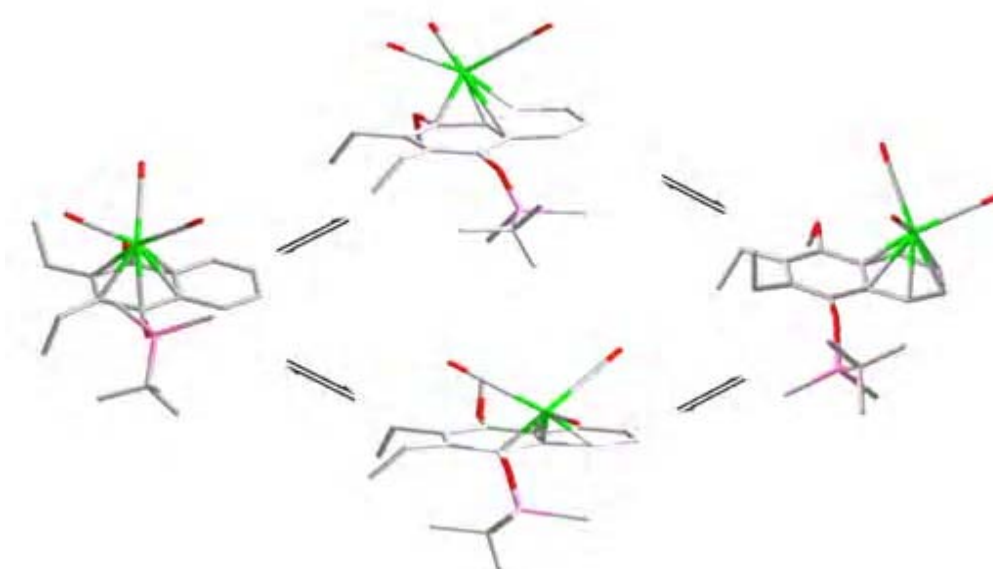


Abb. 2-24:
Mechanistische
Vorstellung einer
thermisch indu-
zierten Metallum-
lagerung.

Die haptotrope Wanderung in Naphthalenkomplexen beruht auf einem Metall-shift zwischen zwei benachbarten aromatischen Sechsringen. Weiterhin sind derartige Umlagerungen sowohl für Heptalene mit bicyclischen π -Systemen⁸⁸ als auch über Einfachbindungen wie im Biphenylensystem literaturbekannt. Im Biphenylensystem sind die aromatischen Ringe über zwei σ -Bindungen verknüpft, was zu einer Metallwanderung über einen cyclobutadienartigen Zentralring führt.⁸⁹ Es sind weiterhin Beispiele für Umlagerungen entlang eines ausgedehnten aromatischen Systems bekannt. Hierzu gehören das Phenanthren- und Triphenylensystem⁹⁰ (Abb. 2-25) und Systeme mit unterschiedlichen Ringgrößen wie z.B. Dibenzocyclooctadien⁹¹ oder auch Fluoren.⁹²

88. a) P. Uebelhart, A. Linden, H.-J. Hansen, Y.A. Ustynyuk, O.A. Trifonova, N.G. Akhmedov, V.I. Mstislavsky, *Hel. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1930; b) E.A. Ochteryanova, H.-J. Hansen, Y.A. Ustynyuk, *Hel. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1166.

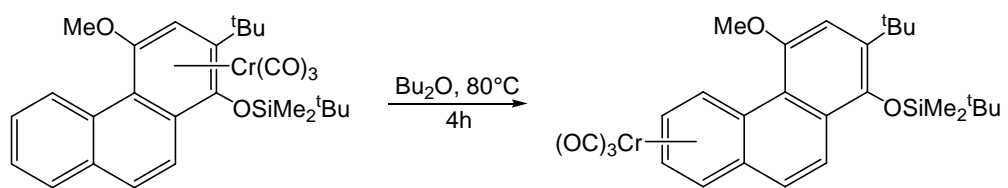
89. Y. Oprunenko, I. Gloriov, K. Lyssenko, S. Malyugina, D. Mityuk, V. Mstislavsky, H. Günther, G. von Firks, M. Ebener, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 27.

90. a) S.D. Cunningham, K. Öfele, B.R. Willeford, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3724; b) J. Bao, W.D. Wulff, J.B. Dominy, M.J. Fumo, E.B. Grant, A.C. Rob, M.C. Whitcomb, S.-M. Yeung, R.L. Ostrander, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3392; c) J. Stendel jr, *Diplomarbeit* **2000**, Universität Bonn; c) J. Stendel jr, *Dissertation* **2004**, Universität Bonn.

91. a) J. Müller, P. Göser, M. Elian, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 331; b) P. Berno, A. Ceccon, A. Gambaro, A. Venzo, P. Ganis, G. Valle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 935.

92. K.M. Nicholas, R.C. Kerber, E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1971**, *7*, 1519.

Abb. 2-22:
Haptotrope Umlagerung von Phenanthren-Chrom-Komplex.

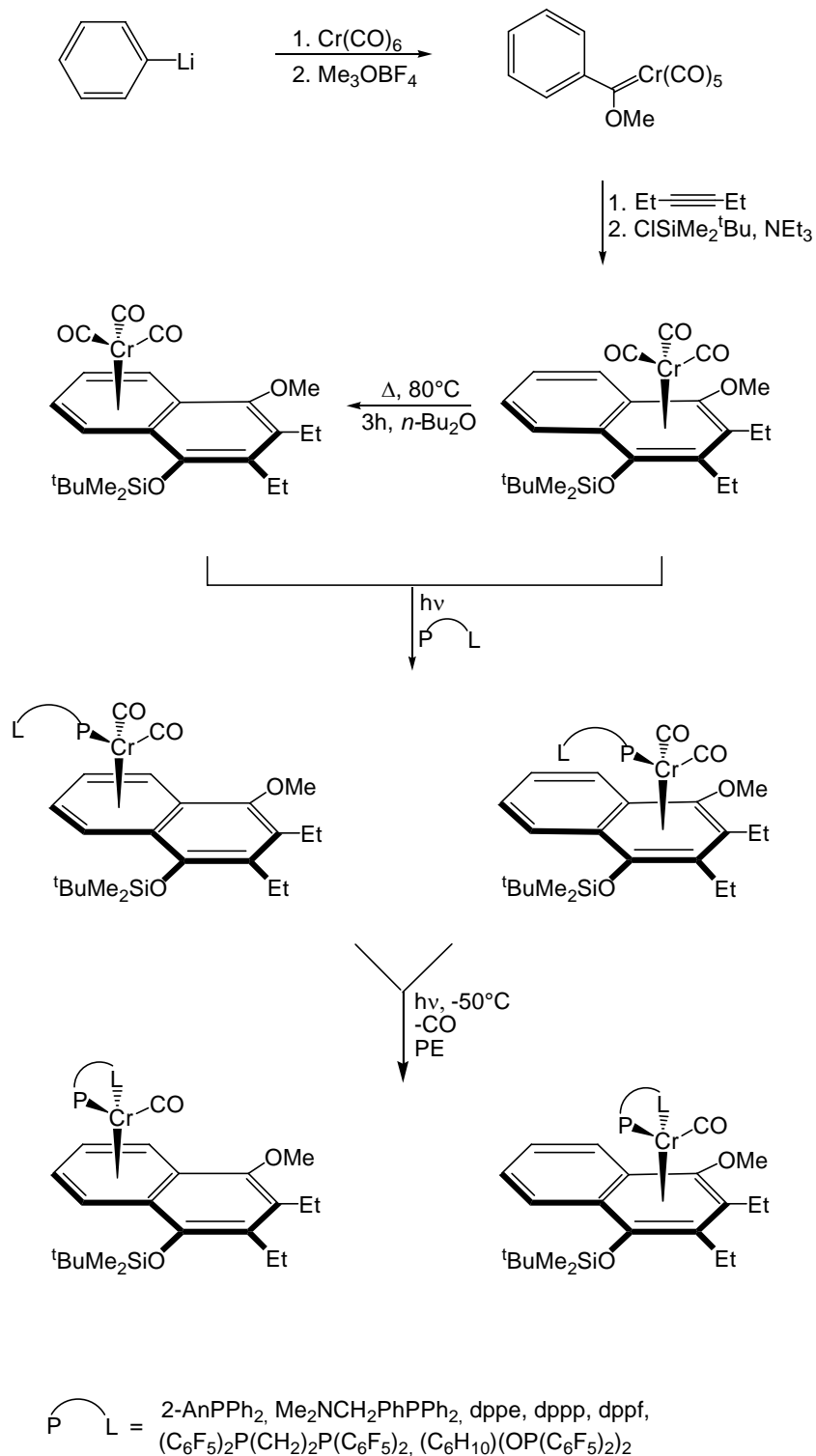


2.5 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, inwiefern eine Schaltung des Elektronenhaushalts des Metalltemplats durch eine gesteuerte, reversible Chelatisierung des Zentralmetallatoms zur Induktion der Metallwanderung ausgenutzt werden kann. Zunächst soll in einem durch Chrom(0)-vermittelte [3+2+1]-Benzanellierung selektiv als kinetischem Produkt erhaltenem Naphthalentricarbonyl-chrom(0)-Komplex ein Carbonylligand photochemisch abgespalten und sodann durch einen komplementären Triarylphosphan-Liganden, bei dem einer der Arylsubstituenten mit einer *ortho*-ständigen Donorfunktion substituiert ist, oder aber durch einen potentiell chelatbildenden Phosphorliganden ersetzt werden.

Der erhaltene Phosphan-Dicarbonylchrom(0)-Komplex soll daraufhin sowohl thermisch als auch photochemisch behandelt werden, um einen weiteren Decarbonylierungsschritt zu induzieren, wobei untersucht werden soll, ob dadurch eine Chelatisierung des Zentralatoms mit dem neu eingeführten Liganden erreicht werden kann und ob dieser Prozeß mit einer haptotropen Wanderung kompatibel ist. Eine entsprechende Chelatisierung des Chromatoms durch eine *ortho*-ständige Donorfunktion in einem Arylphosphanliganden eröffnet den Weg zu einem neuartigen „chiral-at-metal“-Komplex (Abb. 2-26).

Abb. 2-26:
 Syntheseroute zur
 Darstellung der
 Chrom-Chelat-
 Komplexe.



3

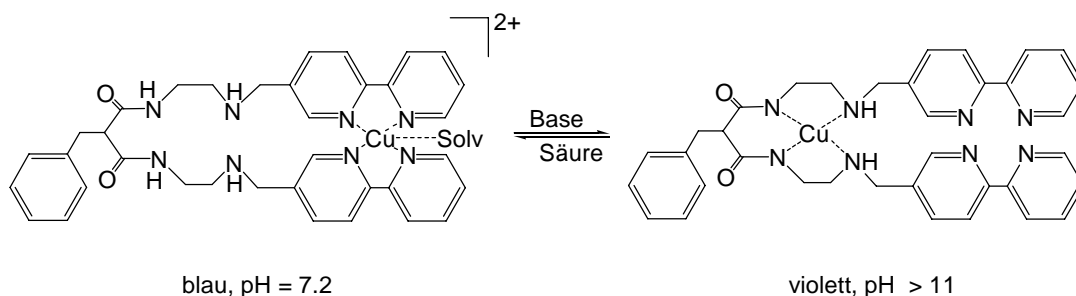
Spezieller Teil

3.1 Entwicklung eines metallorganischen Schalters

3.1.1 Einleitung und Zielsetzung

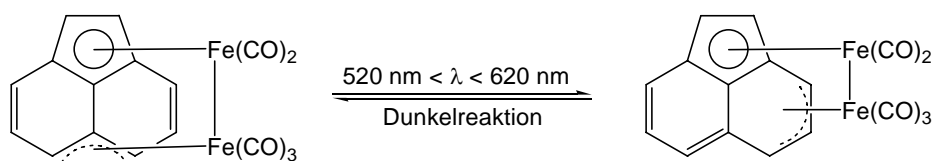
In neuerer Zeit ist es gerade in Hinblick auf das wachsende Interesse an molekularen Maschinen und Schaltern zu erheblichen Anstrengungen gekommen, Komplexumlagerungen im Sinne einer Schaltung zweier Zustände zu beeinflussen. Die Verwendung der haptotropen Umlagerung als Grundlage molekularer Schalter setzt die Möglichkeit der Richtungskontrolle durch externe Einflüsse voraus. Da eine äußere Einflußnahme auf die Komplexisomerisierung prinzipiell mittels pH-Wert-Änderungen, photochemischer Manipulation oder durch Oxidations- oder Reduktionsvorgänge meist relativ einfach zu bewerkstelligen ist, sind in den letzten Jahren verschiedene entsprechende schaltbare Systeme entwickelt worden. *Fabrizzi* publizierte 2001 ein Beispiel für einen intramolekularen Schaltvorgang, in dem ein Cu^{2+} -Ion mittels pH-Wert-Variation zwischen zwei definierten Positionen innerhalb eines Moleküls geschaltet werden kann (Abb. 3-1). Der Schaltvorgang kann hierbei anhand einer Farbveränderung beobachtet werden und ist lediglich durch die zunehmende Verdünnung des Reaktionsmedium infolge der kontinuierlichen Säure- bzw. Basenzugabe eingeschränkt.⁹³

Abb. 3-1:
pH-induzierte Metallumlagerung.



Eine redoxaktive Schaltung unter Verwendung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paares an ähnlichen Systemen wird ebenfalls in der Literatur beschrieben.⁹⁴ Ein auf der haptotropen Umlagerung eines Metallkomplexfragments innerhalb eines aromatischen Systems basierender Schalter wurde von *Nagashima* publiziert.⁹⁵ Hier wurde an einem Acenaphthylen-basierten Eisenkomplex bei Bestrahlung eine nahezu quantitative η^3, η^3 -Umlagerung beobachtet, die in der Dunkelheit vollständig reversibel ist (Abb. 3-2).

Abb. 3-2:
Photochemische Umlagerung von Eisen-Acenaphthylen-Komplex.



Die im Kapitel 2 vorgestellten haptotropen Metallumlagerungen des Tricarbonylchromfragments stellen jeweils Metallfragmentwanderungen unter Bildung des thermodynamisch begünstigten Koordinationsisomers dar. Mittels eines thermisch/photochemischen Ansatzes gelang erstmals das reversible intramolekulare Schalten eines Chrom-Komplexfragments innerhalb eines Naphthalenderivats (Abb. 3-3).⁹⁶

93. V. Amendola, L. Fabrizzi, C. Mangano, H. Miller, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2665.

94. C. Belle, J.-L. Pierre, E. Saint-Aman, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1399.

95. H. Nagashima, T. Fukahori, K. Itoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 786.

96. a) K.H. Dötz, H.C. Jahr, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 61; b) H.C. Jahr, *Dissertation* **2003**, Universität Bonn; c) H.C. Jahr, M. Nieger, K.H. Dötz, *Chem. Commun.* **2003**, 2866.

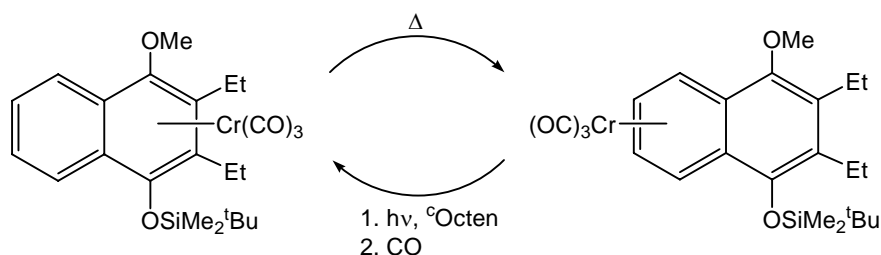


Abb. 3-3:
Tricarbonyl-
Chrom-Komplex-
basierter mole-
kularer Schalter.

3.1.2 Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung

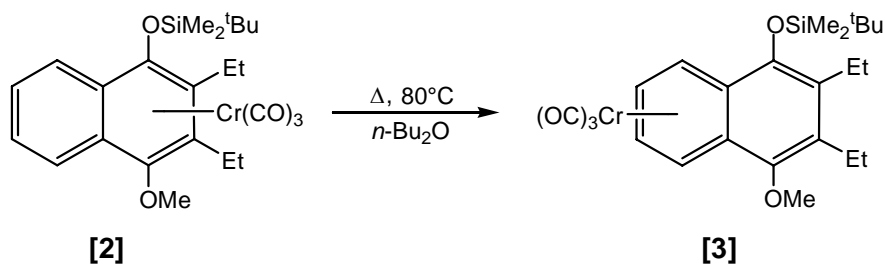
3.1.2.1 Vorbemerkungen

Wie im Kapitel 2 beschrieben, lässt sich das durch Chrom(0)-vermittelte [3+2+1]-Benzanellierung selektiv erhaltende kinetische Produkt **[2]** in das thermodynamisch stabilere Produkt umlagern.

3.1.2.2 Präparative Ergebnisse

Da die haptotrope Umlagerung erst bei erhöhter Temperatur abläuft, wird die Umlagerung in allen Fällen in *n*-Dibutylether (Sdp. 140 °C) als Solvens durchgeführt. Tricarbonylchrom(0)-Komplex **[2]** löst sich in diesem Solvens und wird ohne weitere Zusätze auf 80°C erwärmt (Abb. 3-4). Die Umlagerung wird IR-spektroskopisch verfolgt. Beobachtet wird die Abnahme der A_1 -Bande des Edukts bei 1955 cm^{-1} und die Bildung einer neuen A_1 -Produktbande ($\bar{\nu} = 1966\text{ cm}^{-1}$) bei etwas höherer Wellenzahl. Nach dem Verschwinden der A_1 -Bande des Edukts nach 2h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel bei 0°C mit Petrolether/Dichlormethan als Eluent aufgereinigt.

Abb. 3-4:
Thermisch indu-
zierte haptotrope
Umlagerung des
Tricarbonyl-
Chrom(0)-Kom-
plexes [2].



3.1.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.1.2.3.1 IR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der haptotropen Umlagerung stellt die IR-Spektroskopie eine ausgezeichnete Methode dar, da die Carbonylschwingungen empfindlich von den elektronischen Eigenschaften des an das Metall gebundenen aromatischen Rings beeinflusst werden. Die Bandenlagen der Carbonylschwingungen unterscheiden sich im Umlagerungsprodukt von denen des Edukts, was durch die Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den elektronenärmeren Ring und die damit verbundene geringere Metall-CO-Rückbindung bedingt ist. Im IR-Spektrum des Tricarbonylkomplexes **[3]** sind die total symmetrische A_1 -Schwingung der Carbonylliganden bei 1966 cm^{-1} (1960 cm^{-1} in CH_2Cl_2) und die zweifach entartete E-Schwingung bei 1897 sowie 1882 cm^{-1} (1887 sowie 1870 cm^{-1} in CH_2Cl_2) zu beobachten.

3.1.2.4 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich die Signale der aromatischen Wasserstoffatome verglichen mit denen des Komplexes **[2]** aufgrund der Koordination des unsubstituierten aromatischen Ringes des Naphthalenliganden durch das Tricarbonylmetallfragment im höheren Feld im Bereich zwischen $\delta = 6.44$ bis 5.45 ppm. Die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe sind aufgrund der planaren Chiralität des unterschiedlich geschützten Hydrochinon-Komplexes diastereotop und führen zu einem Multiplett im Bereich von $\delta = 2.84$ bis 2.51 ppm. Die Methylgruppen der Silylschutzgruppe sind ebenfalls diastereotop und zeigen Resonanz bei $\delta = 0.30$ ppm und $\delta = 0.28$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum besitzen die Signale der Carbonylliganden mit $\delta = 233.2$ ppm die höchste chemische Verschiebung, gefolgt von den Resonanzen der phenolischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 147.3$ ppm und $\delta = 144.7$ ppm. Die quartären Kohlenstoffatome des Arenliganden geben Signale bei $\delta = 136.2$, 132.5 ppm, 101.9 sowie $\delta = 101.4$ ppm, wobei sie durch das Chromfragment hochfeldverschoben sind, ebenso wie die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Ringsystems, die zwischen $\delta = 86.5$ und 92.2 ppm auftreten. Die Methylsignale der $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Schutzgruppe finden sich bei $\delta = -2.0$ ppm und $\delta = -2.7$ ppm, das der *tert.*-Butylgruppe bei $\delta = 19.4$ ppm.

3.1.2.5 Massenspektrometrie

Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum des Tricarbonylkomplexes **[3]** tritt der Molekülionenpeak mit einer Intensität von 9% auf. Der Verlust von zwei Carbonylliganden führt zu einem Fragment der Masse 424 (5). Die sukzessive Abspaltung aller drei Carbonylliganden führt zu einem Fragment der Masse 396, welches im Spektrum als Basispeak dargestellt wird. Das Kation des aromatischen Liganden wird mit einer Intensität von 22% beobachtet. Weitere Zerfallsreaktionen sind die Abspaltungen von Alkylgruppen. Eine Hochauflösung bestätigt die Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CrO}_5\text{Si}$.

3.1.3 Coligand-induzierte haptotrope Metallwanderungen

3.1.3.1 Vorbemerkungen

Ziel ist es, die haptotrope Metallwanderung auf anderem Weg als durch Zuführen thermischer Energie zu induzieren.

3.1.3.2 Präparative Ergebnisse

Der Komplex **[3]** wird bei tiefen Temperatur in Petrolether ultraviolette (UV) Strahlung ausgesetzt. Bei UV-Belichtung des Komplexes **[3]** erfolgt eine Photolyse einer Carbonyl-Metall-Bindung. Die derart erzeugte Dicarbonylspezies muß *in situ* durch einen geeigneten Liganden stabilisiert werden, der im Anschluss in einer Dunkelreaktion wieder gegen Kohlenstoffmonoxid unter Rück-

gewinnung eines Tricarbonylchrom-Komplexes substituiert werden kann (Abb. 3-5). Die UV-Bestrahlung des Komplexes **[3]** erfolgt deshalb in Gegenwart eines Überschusses an Cycloocten, der resultierende braunschwarze Dicarbonyl-Cycloocten-Komplex kann anhand der charakteristischen Carbonylschwingungen bei $\nu = 1905, 1849 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Interessanterweise werden unabhängig vom eingesetzten Regioisomer bei entsprechender Belichtung IR-Spektren mit identischen Bandenlagen erhalten, was auf die Bildung ein- und desselben Intermediat-Komplexes hinweist, für den prinzipiell beide Strukturen in Abb. 3-6 in Frage kommen. Dieser Dicarbonyl-Cycloocten-Komplex ist ausgesprochen thermolabil, was dessen Isolierung und Charakterisierung erschwert. Die Bildung des Dicarbonylkomplexes sowie die mit dieser einhergehende Abnahme des Edukt-Komplexes wird IR-spektroskopisch verfolgt; ist kein Tricarbonylkomplex mehr detektierbar, wird die UV-Bestrahlung beendet und unter Lichtausschluss ein leichter CO-Strom durch die Reaktionslösung eingeleitet. Dabei hellt sich die Lösung langsam auf, bis eine für den Tricarbonyl-Chrom-Komplex **[2]** charakteristische orange-rote Lösung vorliegt. Auch dieser Reaktionsschritt wird IR-spektroskopisch verfolgt. Auf diese Art und Weise gewinnt man das kinetisch bevorzugte Komplexisomer **[2]** neben dem entsprechenden nicht-kordinierten Naphthalen-Derivat als Nebenprodukt.

Abb. 3-5:
Coligand kontrollierte haptotrope Metallwanderung.

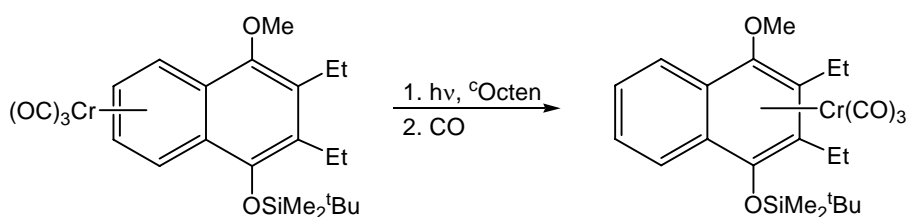
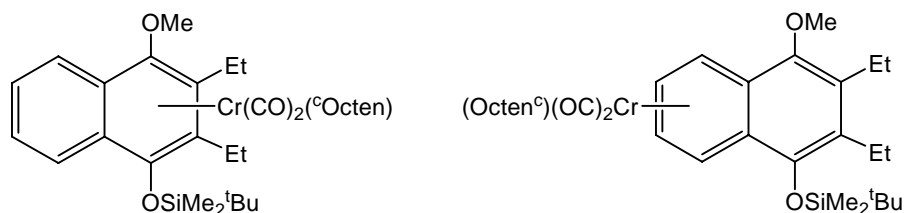


Abb. 3-6:
Vorstellbare Intermediate bei der Photolyse der Tricarbonylkomplexe **[2] und **[3]**.**



3.1.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.1.3.3.1 IR-Spektroskopie

Gruppentheoretisch betrachtet besitzen Aren-Tricarbonyl-Chrom(0)-komplexe am Zentralmetall eine lokale C_{3v} -Symmetrie. So wurden im IR-Spektrum zwei IR-aktive $\nu_{(CO)}$ -Absorptionen, eine totalsymmetrische Absorption der Rasse A_1 , und eine zweifach entartete der Rasse E beobachtet. Bei unsymmetrischer Substitution des Arylliganden spaltet die E-Bande auf.¹⁰¹ Dies kann aufgrund der kleinen Aufspaltung aber nicht immer beobachtet werden. Im IR-Spektrum des Tricarbonylchromkomplexes **[2]** ist die symmetrische Schwingung der Carbonylliganden bei 1955 cm^{-1} und die zweifach entartete Schwingung bei $1894, 1882\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.

3.1.3.3.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum erfahren aromatische Protonen aufgrund der Koordination eines Tricarbonylchrom(0)-Fragments eine Hochfeldverschiebung in der Größenordnung von 1.0 ppm . Da der bei der Benzanellierung neu gebildete aromatische Ring, der das Tricarbonylchrom(0)-Fragment trägt, aufgrund des gewählten Alkins persubstituiert ist, sind keine Protonen im typischen Bereich von $\delta = 6.5 - 4.5\text{ ppm}$ zu finden. Verantwortlich dafür sind vor allem die Änderung der magnetischen Anisotropie in der Metall-Aromaten-Bindung und die Verminderung des Ringstromeffekts.¹⁰² Die Signale der Protonen des unkomplexierten aromatischen Ringes weisen dagegen Verschiebungswerte von $\delta = 7.9 - 6.8\text{ ppm}$ auf. Das Resonanzsignal der Methoxygruppe ist mit einer Verschiebung von $\delta = 3.59\text{ ppm}$ im NMR-Spektrum leicht zuzuordnen, ebenso wie die Alkylkette.

Charakteristisch für Tricarbonyl(Aren)-Chrom(0)-Komplexe im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Hochfeldverschiebung von ungefähr 20 ppm der Arylkohlenstoffatome des Ringes, der das Metallfragment trägt. Die Signale sind typischerweise in einem Bereich von $110 - 98\text{ ppm}$ zu finden. Das auffälligste Signal ist das der Carbonylkohlenstoffatome des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments, denn es liegt mit 235 ppm in einem Bereich, in dem ansonsten keine Signale erwartet werden.

3.1.4 Elektrochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen

3.1.4.1 Elektrochemische Zelle und Elektroden in der Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist ein Standardverfahren der Elektrochemie, mit dem sich ein erster Überblick über ein elektrochemisches System gewinnen lässt.

In einem cyclovoltammetrischen Experiment wird die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Elektrode im Kontakt mit einem Elektrolyten gemessen. Häufig kommt hierbei eine Dreielektrodenanordnung zum Einsatz.

Das Potential der zu untersuchenden Arbeitselektrode (AE) wird zyklisch zwischen zwei Umkehrpunkten mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit v variiert. Dabei wird die Arbeitselektrode in einen Messkreis mit einer Referenzelektrode (RE) geschaltet, um an der Arbeitselektrode das Potential exakt einstellen zu können, ohne eine Verfälschung dieser Größe durch den Potentialabfall an der Gegenelektrode (GE).⁹⁷

In den vorliegenden Untersuchungen wird eine Arbeitselektrode aus glasartigem Kohlenstoff, eine Gegenelektrode aus Pt-Draht und Ag/AgCl als Referenzelektrode verwendet.

3.1.4.2 Vorbemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. W.E. Geiger, Burlington, Vermont (USA), die steuerbare haptotrope Umlagerung auf elektrochemischem Wege durchgeführt.

In Literatur sind bisher lediglich entweder thermisch⁸¹⁻⁸⁸ oder aber Coligand-induzierte⁹⁶ haptotrope Metallumlagerungen beschrieben. Im Folgenden wird der Nachweis erbracht, dass die haptotrope Metallumlagerung auch elektrochemisch eingeleitet werden kann.

3.1.4.3 Präparative Ergebnisse

Mit dem Ziel, die haptotrope Umlagerung von Chrom-Komplexen auf anderem Wege als durch Zuführen thermischer Energie zu initiieren, wird die Wanderung

97. a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823; b) I. Eisenhardt, *Polarographie and Voltammetrie*, VCH, Weinheim, **1991**.

durch Oxidation - Reduktion in einer Dichlormethanlösung bei -20°C untersucht. Hierbei wird $[(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}][\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$ als Leitsalz verwendet, da es elektrophile kationische Übergangsmetall-Komplexe stabilisiert und eine hohe Löslichkeit in relativ unpolaren organischen Lösungsmittel besitzt.⁹⁸ Man folgt dem Verlauf des Cyclovoltammogramms in positiver x-Richtung (negativer y-Richtung), so wird die elektrochemisch aktive Substanz oxidiert, während der Vorgang in der entgegengesetzten Richtung zur Reduktion führt. Zur Ermittlung des formalen Oxidationspotentials $E_{1/2}$ werden die Spitzenpotentiale (Peakpotentiale) zusammenaddiert und anschließend halbiert.

Im nachstehenden Cyclovoltammogramm des Komplexes **[2]** ist ein Elektronenübergang bei $E_{1/2} = 0.17\text{V}$ vs. $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ ($\text{Fc}^* = (\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Fe}$; $\text{Fc}^{*+} = (\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Fe}^+$) zu erkennen (Abb. 3-7). Nach den Redox-Prozessen, an dessen Ende der thermodynamisch stabile Komplexisomer **[3]** steht, weist das Cyclovoltammogramm keine Eigenschaften mehr auf, die auf den Komplex **[2]** hindeuten würden (s. Abb. 3-8).

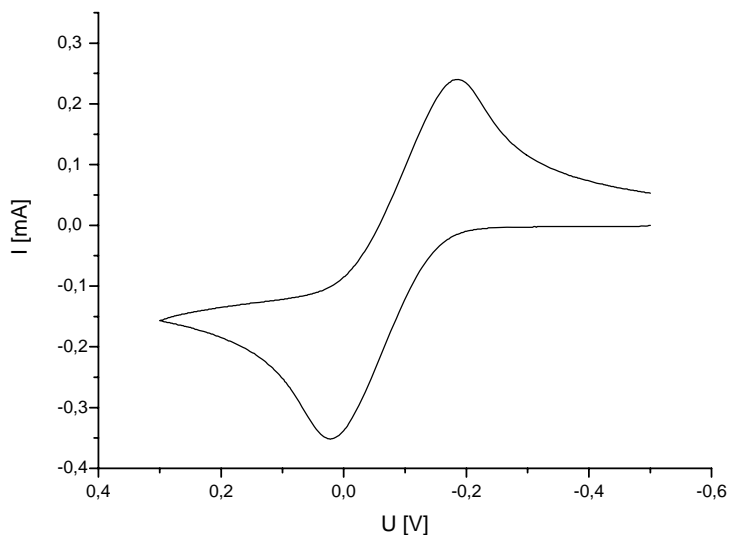


Abb. 3-7:
CV-Diagramm des
Komplexes [2] in
 CH_2Cl_2 .

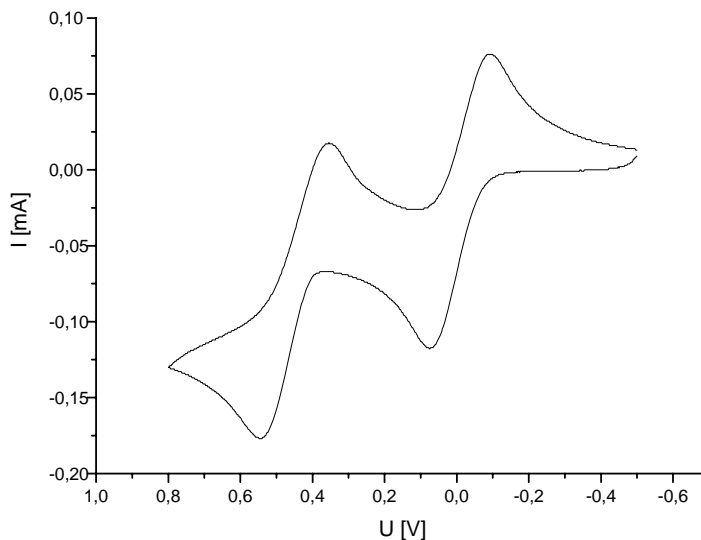
Cyclovoltammogramm von **[2]** in CH_2Cl_2 vs. Ag/AgCl ; $E_{1/2}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl} = -0.07\text{V}$,
 $c = 1.5 \text{ mmol L}^{-1}$, 200 mv s^{-1} , Glas-Kohlenstoffelektrode $\varnothing = 2\text{mm}$.

Dem Cyclovoltammogramm (Abb. 3-8) ist zu entnehmen, dass eine vollständige Umlagerung durch elektrochemische Induktion erfolgt, wobei dieses Resultat

98. M. Brookhart, B. Grant, A.F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

tat IR-spektroskopisch bestätigt werden kann. Es liegt ausschließlich das thermodynamisch stabile Komplexisomer **[3]** vor.

Abb. 3-8:
Cyclovoltammogramm nach den Redoxprozessen von Komplex [2].



Cyclovoltammogramm von **[3]** in CH_2Cl_2 vs. Ag/AgCl ; $E_{1/2}(1)$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl} = -0.03$ V, $E_{1/2}(2)$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl} = 0.45$ V, 200 mV s^{-1} , Glas-Kohlenstoffelektrode $\varnothing = 2 \text{ mm}$.

Zudem enthält das Cyclovoltammogramm zwei Elektronenübergänge bei $E_{1/2}(1) = 0.21 \text{ V}$ und $E_{1/2}(2) = 0.66 \text{ V}$ vs. $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ ($\text{Fc}^* = (\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Fe}$; $\text{Fc}^{*+} = (\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Fe}^+$). Der erste Elektronenübergang deutet auf den Komplex **[3]** hin. Der zweite Elektronenübergang ist auf den freien Naphthalen-Liganden zurückzuführen, der während der Redox-Prozesse entsteht. Beide Elektronenübergänge belegen die Reversibilität dieses Verfahrens. Der Prozessablauf ist in der unten stehenden Abb. 3-9 dargestellt.

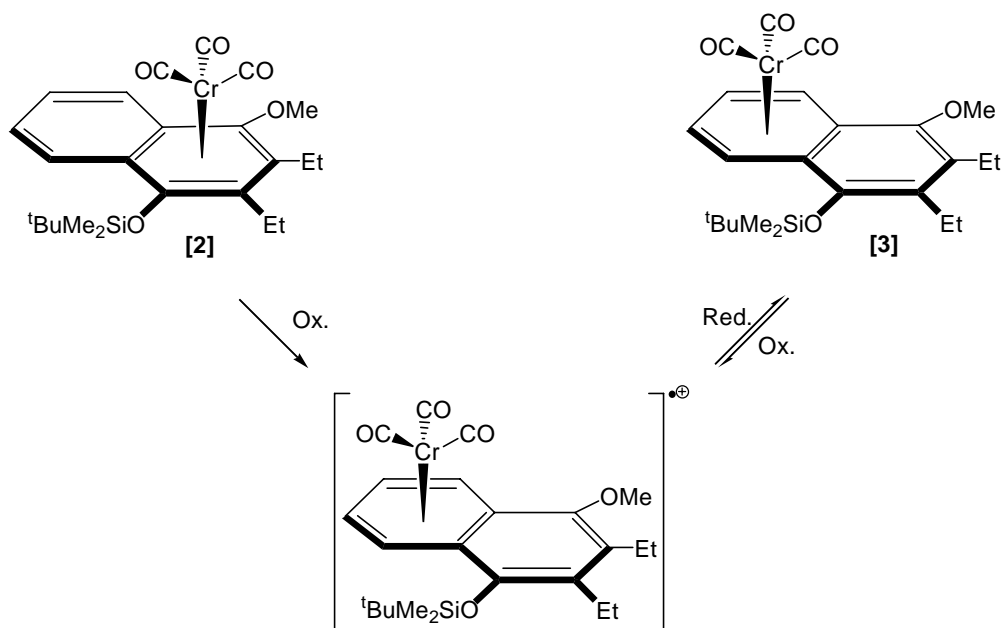


Abb. 3-9:
Der Prozessab-
lauf der redox-
gesteuerten hap-
totropen
Metallumlage-
rung.

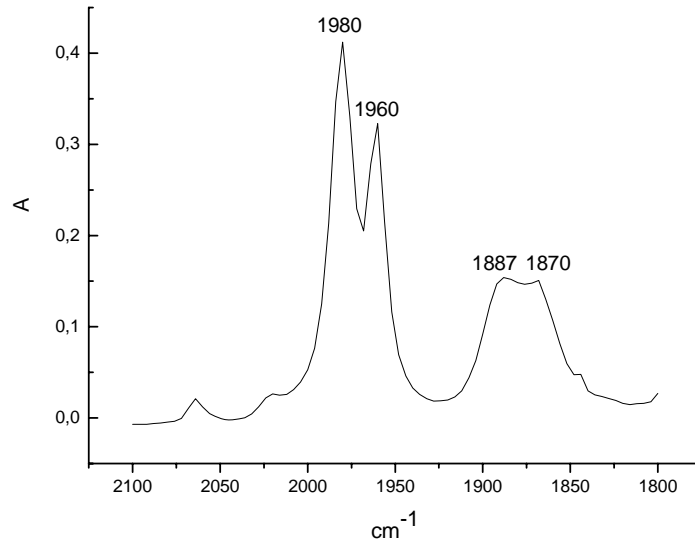
3.1.4.4 Spektroskopische Untersuchung

3.1.4.4.1 IR-Spektroskopie

Abb. 3-10 gibt das IR-Spektrum nach dem sukzessiven Oxidations-/Reduktionschritten des Komplexes **[2]** wieder. Das IR-Spektrum zeigt die A_1 -Bande bei 1960 cm^{-1} und die aufgespaltene E-Bande bei $1887, 1870\text{ cm}^{-1}$, was charakteristisch für das thermodynamisch stabile Komplexisomer **[3]** ist.

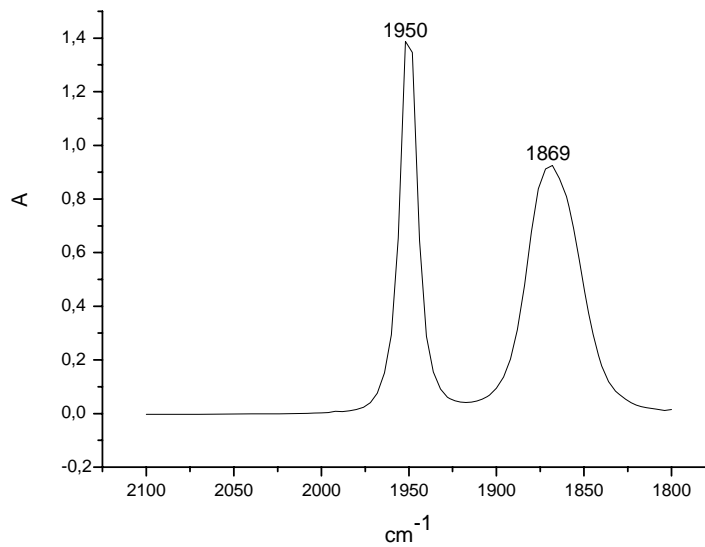
Außerdem ist die Carbonylschwingung des Hexacarbonylchrom-Komplexes bei 1980 cm^{-1} zu sehen, die auf die Zersetzung des Komplexes während der Redox-Prozesse hindeutet.

Abb. 3-10:
IR-Spektrum des
Komplexes [3] in
CH₂Cl₂.



Verglichen mit dem Umlagerungsprodukt **[2]** (IR (CH₂Cl₂): 1950 (A₁), 1869 (E) cm⁻¹) entspricht dies einem hypsochromen Shift der Carbonylschwingungen um etwa 10 cm⁻¹ (Abb. 3-11).

Abb. 3-11:
IR-Spektrum des
Komplexes [2] in
CH₂Cl₂.



3.2 Ligand-Tuning für haptotrope Metallwanderungen

3.2.1 Einleitung und Zielsetzung

Haptotrope Metallwanderungen in Aren-Chrom-Komplexen sind für eine große Anzahl aromatischer Liganden ausführlich beschrieben worden. Der Einfluß der Substitution eines CO-Liganden des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments durch einen anderen Liganden auf Kinetik und Thermodynamik der Umlagerung bei Naphthalenderivaten wurde sorgfältig untersucht und in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben.^{96a,b, 99} In diesem Zusammenhang werden sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten betrachtet. Der haptotrope Shift des metallorganischen Fragments wird durch die Einführung großer und/oder elektronenarmer Coliganden erleichtert (Abb. 3-12).

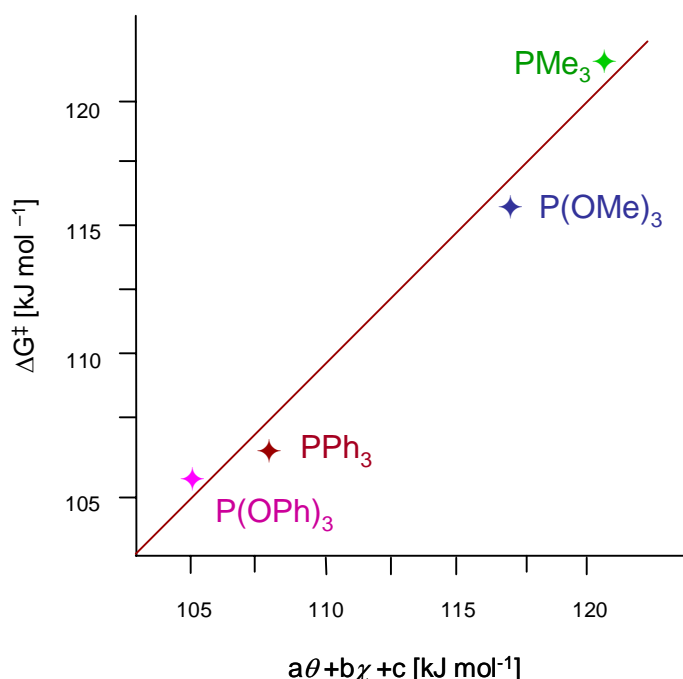


Abb. 3-12:
Einfluß der Coligandensphäre auf die Umlagerung (entnommen aus Lit.^{96a}).

99. a) D. Möhring, *Dissertation* **2007**, Universität Bonn; b) O. Joistgen, A. Pfletschinger, J. Ciupka, M. Dolg, M. Nieger, G. Schnakenburg, R. Frohlich, O. Kataeva, K.H. Dötz, *Organometallics* **2009**, 28, 3473.

Bekannt ist beispielweise die Synthese von (Aren)Cr(CO)₂(PR₃)-Komplexen, wobei PR₃ für Triphenylphosphan (PPh₃), Triphenylphosphit (P(OPh)₃), Trimethylphosphan (PMe₃) und Trimethylphosphit (P(OMe)₃) stehen kann.^{96a,b} Die Synthese von hemilabilen Phosphan-substituierten Chromkomplexen ist hingegen bisher nicht beschrieben worden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst Aren-Chrom-Komplexe mit einer Auswahl an hemilabilen chelatisierenden Phosphanliganden synthetisiert und anschließend Umlagerungsexperimente implementiert.

3.2.2 Synthese eines hemilabilen chelatbildenden Phosphorliganden

3.2.2.1 Synthese des 2-*N,N*-Dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan-Liganden

3.2.2.2 Vorbemerkungen

Die Synthese des 2-*N,N*-Dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan-Liganden ist in der Literatur mit 94% Ausbeute beschrieben.¹⁰⁰

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, die Elektronendonoreigenschaft des Amins zur Chelatisierung auszunutzen.

3.2.2.3 Präparative Ergebnisse

Zur Synthese von 2-*N,N*-Dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan **[4]** wird zunächst *N,N*-Dimethylaminobenzyl in Diethylether mit *n*-Butyllithium ortho lithiiert. Anschließend wird unter Kühlung bei 0°C Chlordiphenylphosphan zugegeben. Das dabei entstehende Phosphanligand **[4]** wird über konventionelle Säulenchromatographie mit Essigsäureethylester als Eluent gereinigt und mit 61% Ausbeute isoliert.

100. a) M.A. Alonso, J. A. Casares, P. Espinet, K. Soulantica, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3856; b) T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 652; c) L. Brammer, J. C. Mareque, C. D. Spilling, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 36.

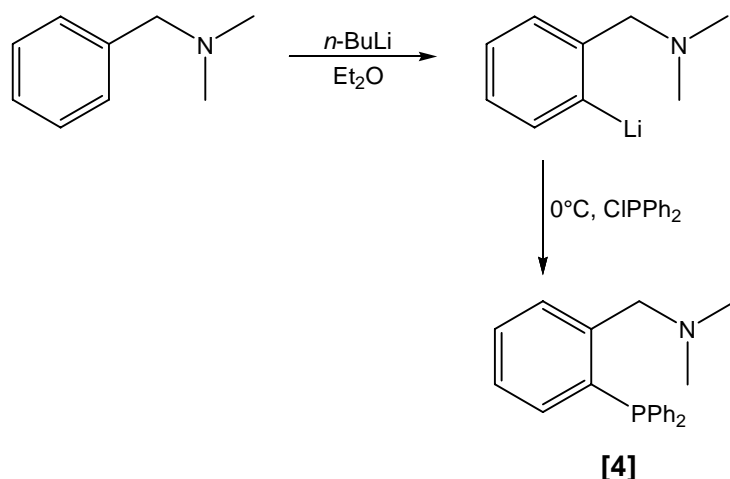


Abb. 3-13:
Synthese von 2-
***N,N*-Dimethylami-**
nobenzyl-diphenyl-
phosphan [4].

3.2.2.4 Spektroskopische Untersuchungen

3.2.2.4.1 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR Spektrum erscheinen die Signale der aromatischen Wasserstoffatome in einem Verschiebungsbereich zwischen $\delta = 7.49$ und $\delta = 6.90$ ppm. Die Methylenwasserstoffatomresonanz und die Methylgruppen der Aminogruppe werden bei $\delta = 3.63$ sowie $\delta = 2.06$ ppm beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die quartären Kohlenstoffatome tieffeldverschoben zu $\delta = 144.0$, $\delta = 137.9$ sowie $\delta = 136.8$ ppm, während die tertiären Kohlenstoffatome zwischen $\delta = 133.8$ und $\delta = 128.4$ ppm auftreten. Das Signal der Methylengruppe erscheint bei $\delta = 62.2$ ppm, die Resonanz der Aminomethylgruppen bei $\delta = 44.8$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet sich das Phosphor-Signal bei $\delta = -14.6$ ppm.

3.2.2.4.2 Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum weist einen Peak für das Molekülion mit einer Intensität von 5% auf. Der Verlust von Aminliganden führt zu einem Peak der Masse 275 (15), die Abspaltung des Phosphanliganden führt zum Basispeak des Spektrums bei einer Masse von 152. Die Hochauflösung bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NP}$ für das Molekülion.

3.2.3 Synthese eines potentiellen π -Akzeptor chelatbildenden Phosphorliganden

3.2.3.1 Synthese von *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan

3.2.3.1.1 Vorbemerkungen

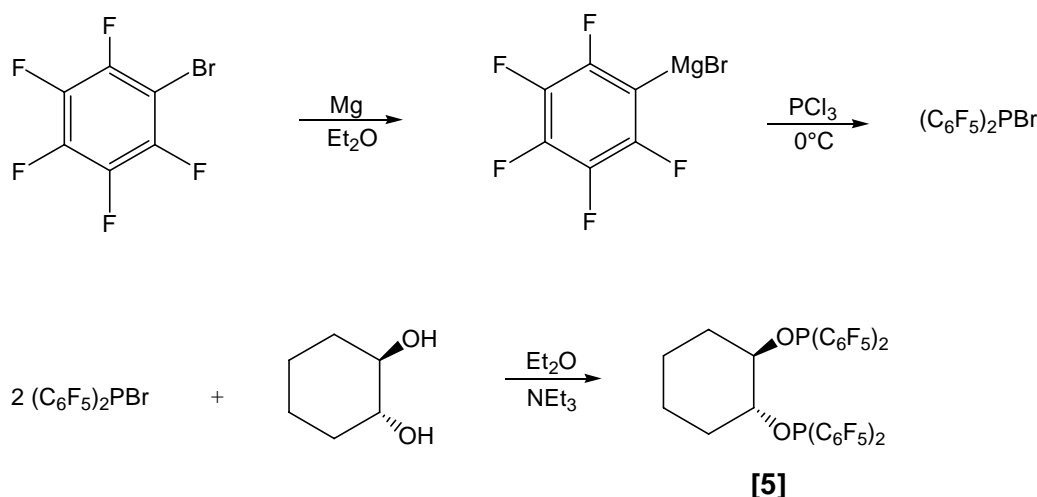
Die zweistufige Synthese ist in der Literatur nicht bekannt, jedoch sind ähnliche Verbindungen mit *trans*-1,2-Cyclopentandiol wird dokumentiert.¹⁰¹ Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen bidentaten Liganden zu finden, der die Bindungseigenschaften von Kohlenstoffmonoxid (CO) nachbildet,¹⁰² und eine Chelatisierung des Chromzentralatoms zu ermöglicht.

3.2.3.1.2 Präparative Ergebnisse

Zur Synthese von *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan [5] wird zunächst aus 1-Brom-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol in Diethylether das Grignard-Reagenz hergestellt und diese Grignard-Lösung *in situ* mit Phosphortrichlorid zur gewünschten Vorstufe umgesetzt. Diese bildet mit *trans*-Cyclohexandiol in Anwesenheit von Triethylamin den *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan (Abb. 3-14) in 50% Ausbeute.

101. a) E.P. Kündig, C. Dupre, B. Bourdin, A. Cunningham, Jr., D. Pons, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, *77*, 421; b) M. Fild, O. Glemser, I. Hollenberg, *Z. Naturforsch., B* **1996**, *21*, 920; c) R. Ali, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1990**, 2593.

102. a) A. F. Cunningham, Jr., E.P. Kündig, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1823; b) J. G. Morse, K. W. Morse, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 565; c) M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1624; d) M. F. Ernst, D. M. Roddick, *Organometallics* **1990**, *9*, 1586; e) J. D. Koola, D. M. Roddick, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1450; f) I. G. Phillips, R. G. Ball, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4038.



3.2.3.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.2.3.1.3.1 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum erfahren die Signale der Wasserstoffatome des Cyclohexanringes eine Verschiebung von $\delta = 3.99$ bzw. zwischen $\delta = 2.00$ und $\delta = 1.27$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der tertiären aromatischen Kohlenstoffatome durch die Fluoratome tieffeldverschoben zu $\delta = 145.8$ bis $\delta = 136.8$ ppm, während die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Aromaten bei $\delta = 113.2$ ppm erscheinen. Die Resonanzsignale der Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings treten bei $\delta = 84.5$, $\delta = 31.8$ und $\delta = 23.6$ ppm auf.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für das Phosphoratom bei $\delta = 87.3$ ppm.

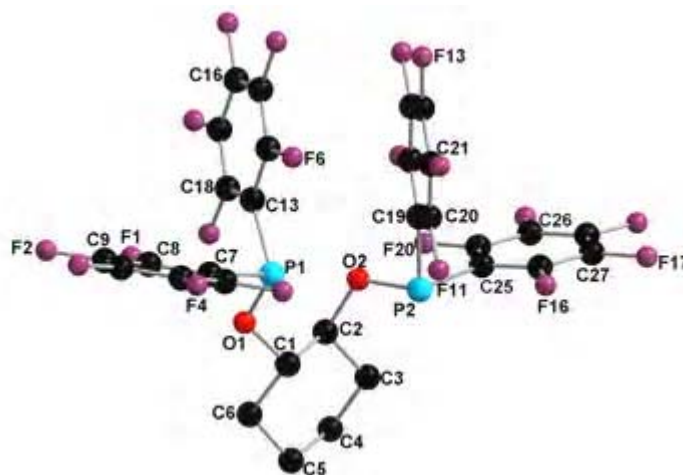
3.2.3.1.3.2 Massenspektrometrie

Der Molekülionenpeak im EI-Massenspektrum tritt mit einer Intensität von 3% auf. Es sind lediglich der freigesetzte aromatische Ligand ($m/z = 677$ (4)) sowie dessen Zerfallsprodukte zu beobachten. Die Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{F}_{20}\text{O}_2\text{P}_2$ wird durch die Hochauflösung des Massenspektrums bestätigt.

3.2.3.1.3 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung des *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan-Komplexes **[5]** in Hexan werden durch langsames Entweichen des Lösungsmittels weiße, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) erhalten (Abb. 3-15).

Abb. 3-15:
Molekülstruktur
des Liganden [5].



Ausgewählte Bindungslängen: P1-P2 3.5172(1), C1-O1 1.460(2), C1-C6 1.523(2), C2-O2 1.4659(19), C7-C12 1.389(2), C7-P1 1.8409(17), C8-F1 1.337(2), C13-P1 1.8538(17), C19-P2 1.8536(17), C25-P2 1.8619(17), C27-F17 1.345(2), O1-P1 1.6231(12), O2-P2 1.6254(13) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: O1-C1-C2-O2 -57.16(18), F1-C8-C9-F2 -0.6(3), P1-C7-C8-F1 -3.4(2), P2-C19-C20-F11 1.6(2), C2-O2-P2-C25 -106.13(12), C30-C25-P2-O2 4.42(17), C26-C25-P2-C19 -77.47(14)°.

Der Phosphor-Phosphor-Abstand beträgt 3.51 Å, der Abstand zwischen beiden Sauerstoffatomen 2.89 Å. Die Abstände zwischen den Phosphor- und Sauerstoffatomen sind fast gleich lang (1.62 Å), ebenso die Länge der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung (1.46 Å). Die Winkel zwischen C13-P1-C7 und C19-P2-C25 belaufen sich auf 95.8° bzw. 94.2°. Die vom Kohlenstoff-Sauerstoff- und Phosphoratom gebildeten Winkel betragen 98° bzw. 117° und weichen damit voneinander ab.

3.2.4 Synthese von (Naphthalen)Cr(CO)₂(R¹₂PR²)-Komplexen

Für die Synthese der R¹₂PR²-substituierten Chromkomplexe **[6]** - **[18]** wird entweder der Tricarbonylkomplex **[2]** oder dessen Regioisomer **[3]** photochemisch

decarbonyliert und die entstehende koordinativ ungesättigte Dicarbonspezies durch einen Cycloocten- oder Tetrahydrofuranliganden stabilisiert.¹⁰³ Das Benzannellierungsprodukt **[2]** wird zunächst umgesetzt und die entsprechenden (2-Anisyl)diphenylphosphan- (**[6]**, **[7]**), 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan- (**[8]**, **[9]**), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan- (**[10]**, **[11]**), 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan- (**[12]**, **[13]**), 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen- (**[14]**), 1,2-Bis(dipentafluorophosphino)ethan-Komplexe (**[16]**, **[17]**) und *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluor-phenyl)phosphino]oxy]cyclohexan-Komplex (**[18]**) in akzeptablen Ausbeuten erhalten (Abb. 3-16). Eine Rückgewinnung eines Teils des Eduktkomplexes **[2]** ist möglich. Überraschenderweise werden bei den meisten Reaktionen beide Koordinationsisomere der Komplexe isoliert, auch wenn das reine Regioisomer **[2]** eingesetzt, bei Temperaturen bis zu -50°C belichtet und die Phosphane bei Raumtemperatur zugegeben werden. Das Auftreten der thermodynamisch bevorzugten Komplexisomere ist völlig unerwartet, da freie Aktivierungsenthalpien für die Umlagerung einer Cr(CO)₃-Einheit entlang eines Naphthalenliganden typischerweise im Bereich zwischen 100 und 130 kJ/mol liegen und daher keine bemerkbare Umlagerung bei Raum- oder tieferen Temperaturen stattfinden sollte. Es sind nur wenige Beispiele für haptotrope Wanderungen von Chromkomplexen unter derartigen milden Bedingungen bekannt.¹⁰⁴ Dieser Befund lässt sich als Hinweis auf das Auftreten einer nicht- oder schwach stabilisierten, koordinativ ungesättigten Zwischenstufe bei der haptotropen Komplexumlagerung deuten.

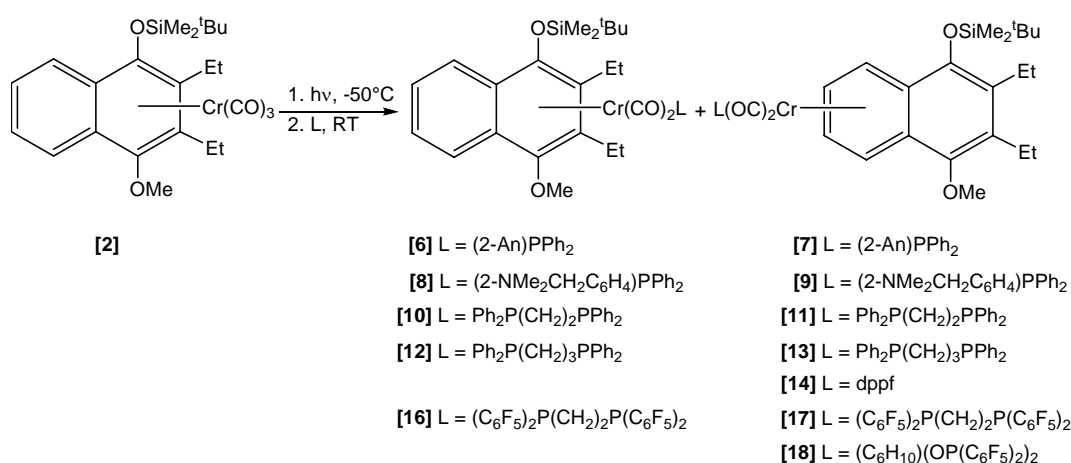


Abb. 3-16:
Photochemisch
induzierte Ligan-
densubstitution
in Tricarbonyl-
Naphthalen-
Chrom-Komple-
xen.

103. G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5159.

104. D. Paetsch, K.H. Dötz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 487.

Tab. 3-1:

Ausgewählte analytische Daten der Aren-Chrom-Komplexe [2], [3], [6]-[14] und [16] bis [18].

Cr(CO) ₂ L	$\nu_{(\text{CO})} A_1[\text{cm}^{-1}]^a$	$\nu_{(\text{CO})} E/B_1[\text{cm}^{-1}]^{a, b}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}^c$	$\delta^{31}\text{P}^c$
2 L = CO	1955	1894, 1882	234.8	-
3 L = CO	1966	1897, 1882	233.2	-
6 L = (2-An)PPh ₂	1889, 1869	1844, 1830	243.4, 241.5	85.9
7 L = (2-An)PPh ₂	1900	1853, 1844	240.4, 240.2	90.0
8 L = (2-NMe ₂ CH ₂)PPh ₂	1881	1829	243.1, 240.2	85.5
9 L = (2-NMe ₂ CH ₂)PPh ₂	1895	1844	240.2, 239.6	91.3
10 L = PPh ₂ (CH ₂) ₂ PPh ₂	1876	1824	245.0, 240.0	85.4, -11.0
11 L = PPh ₂ (CH ₂) ₂ PPh ₂	1886	1843	-	92.0, -11.3
12 L = PPh ₂ (CH ₂) ₃ PPh ₂	1876	1824	243.2, 240.9	78.3, -16.3
13 L = PPh ₂ (CH ₂) ₃ PPh ₂	1895	1825	241.2, 239.8	86.4, -16.3
14 L = dppf	1893	1840	241.0, 240.1	82.9, -17.8
16 L = (C ₆ F ₅) ₂ P(CH ₂) ₂ P(C ₆ F ₅) ₂	1895	1844	240.0, 238.7	73.0, -41.9
17 L = (C ₆ F ₅) ₂ P(CH ₂) ₂ P(C ₆ F ₅) ₂	1904	1852	240.4, 236.3	83.0, -41.9
18 L = (C ₆ H ₁₀)(OP(C ₆ F ₅) ₂) ₂	1916	1855	238.2, 234.8	177.0, 85.6

^a Gemessen in Petrolether. ^b E für 2 und 3; B₁ für 6 - 18. ^c Gemessen in C₆D₆ (2), CDCl₃ (3), THF (8) oder CD₂Cl₂ (6-7 und 9-18)

Das Verhältnis zwischen den beiden Koordinationsisomeren variiert in einem gewissen Bereich. Die Varianz ist abhängig von den für die Photolyse verwendeten Lösungsmitteln (Petrolether in Gegenwart von Cycloocten oder Tetrahydrofuran). Das Isomerenverhältnis beträgt durchschnittlich 0.0 : 1.0 bis 3.0 : 1.0.

Eine Mischung der Koordinationsisomere wird ebenfalls bei der Photolyse von Regioisomer **[3]** beobachtet. Bestrahlt man den Tricarbonylkomplex **[3]** in Petrolether in Gegenwart von Cycloocten oder Tetrahydrofuran und versetzt die entstandenen Dicarbonspezies anschließend mit hemilabilen bzw. potentiellen chelatisierenden Phosphanliganden, erhält man beide Komplexisomere in einem

variablen Verhältnis. Die Synthese der Komplexe **[6]**, **[8]**, **[13]** und **[16]** ausgehend vom Tricarbonylvorläufer **[3]** unterstreicht, daß die haptotrope Metallwanderung entgegen der für Tricarbonylchrom-Komplexe etablierten thermodynamischen Vorzugsrichtung erfolgt.

Ausgangsverbindung	Produkt		verhältnis	solvent
2	6	7	1.8 : 1	THF ^a
3	6	7	1 : 1.8	THF
2	8	9	2.5 : 1	THF
3	8	9	1.9 : 1	THF
2	10	11	2.3 : 1	PE/ ^c Octen ^b
3	10	11	1 : 1	THF
2	12	13	3 : 1	THF
3	12	13	1.7 : 1	THF
2	25	14	0 : 1	PE/ ^c Octen
2	16	17	2 : 1	THF
2	28	18	0 : 1	THF

^a THF : 200 ml. ^b Petrolether / Cycloocten : 200 ml / 7.5 ml.

Tab. 3-2:
Haptotropomere
Verhältnisse in
Abhängigkeit der
verwendeten
Lösungsmitteln.

3.2.4.1 Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphan-chrom(0)-Komplexe

3.2.4.1.1 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers **[6]**

3.2.4.1.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung **[6]** zeigt eine Aufspaltung der symmetrischen sowie der asymmetrischen Schwingungsbande. Die A₁-Bande bei 1889

cm^{-1} weist eine Schulter bei 1869 cm^{-1} auf. Die Schwingungen der Rasse B_1 werden bei 1844 und 1830 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **[6]** liegen die Signale der Wasserstoffatome des Naphthalenrings und des 2-AnPPh₂-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.79 \text{ ppm}$ und $\delta = 6.76 \text{ ppm}$. Die Verschiebung der beiden Methoxygruppen liegen bei $\delta = 3.52$ und $\delta = 3.40 \text{ ppm}$. Die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe führen zu Multipletts im Bereich von $\delta = 3.01$ bis $\delta = 2.75 \text{ ppm}$. Die Silicium-gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.48$ und $\delta = 0.36 \text{ ppm}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 243.3$ und $\delta = 241.5 \text{ ppm}$, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 18.8 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{CP}} = 20.7 \text{ Hz}$ auf. Zwischen $\delta = 127.3$ bis 161.4 und $\delta = 110.0$ liegen die Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphan-Ligandenresonanzen. Die tertiären Kohlenstoffatome des Naphthalenliganden erscheinen bei $\delta = 126.7 \text{ ppm}$ während die quartären Kohlenstoffatome des koordinierten Ringes im Bereich von $\delta = 104.8$ bis $\delta = 96.2 \text{ ppm}$ liegen. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe treten bei $\delta = -1.5 \text{ ppm}$ und $\delta = -2.5 \text{ ppm}$ auf.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für den Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphan-Liganden ein Singulett bei $\delta = 85.9 \text{ ppm}$.

3.2.4.1.1.3 Massenspektrometrie

Das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum weist den Peak des Molekülions mit einer Intensität von 2% auf. Charakteristische Fragmentierungsreaktionen des Komplexes **[6]** sind der Verlust zweier Carbonylliganden mit einem Fragment der Masse 688 (18%), sowie die Abspaltung des gesamten Chromfragments mit der Masse 344 (100%), was zum Basispeak des Spektrums führt. Die Zerfallsreaktionen des verbleibenden aromatischen Liganden werden hauptsächlich durch den Verlust von Alkylgruppen ausgemacht. Durch hochauflösende Massenspektrometrie wird die elementare Zusammensetzung des Molekülions zu $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_5\text{SiPCr}$ bestimmt.

3.2.4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [7]

3.2.4.1.2.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [7] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1900 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung absorbiert bei 1853 cm^{-1} und weist bei 1844 cm^{-1} eine Schulter auf.

3.2.4.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Resonanzen des Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphan-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.43\text{ ppm}$ und $\delta = 6.76\text{ ppm}$ auf. Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des chromkoordinierten Rings des Naphthalensystems zeigen eine Hochfeldverschiebung und erscheinen im Bereich von $\delta = 5.67\text{ ppm}$ und $\delta = 4.54\text{ ppm}$, im Vergleich mit dem unkomplexierten Ring zu erkennen. Die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe werden bei $\delta = 0.23$ und $\delta = 0.20\text{ ppm}$ beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die ebenfalls diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 240.4$ und $\delta = 240.2\text{ ppm}$. Durch Kopplung mit dem Phosphoratom spaltet das Signal bei $\delta = 240.4$ in Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{CP}} = 1.6\text{ Hz}$ auf, das Signal bei $\delta = 240.2\text{ ppm}$ keine aufgelöste Kopplung zeigt. Die phenolischen Kohlenstoffatome des hydrochinoiden Rings werden bei $\delta = 147.9$ und $\delta = 144.7\text{ ppm}$ und die Signale des 2-AnPPh₂-Liganden zwischen $\delta = 132.8$ bis 160.3 sowie $\delta = 110.6\text{ ppm}$ beobachtet. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des chromkoordinierten Rings besitzen Verschiebungen von $\delta = 89.8$ bis $\delta = 81.3\text{ ppm}$. Die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe zeigen Signale bei $\delta = -2.9$ und $\delta = -3.4\text{ ppm}$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Phosphor-Signal für den Diphenyl-(2-methoxyphenyl)phosphan-Liganden bei $\delta = 90.0\text{ ppm}$.

3.2.4.1.2.3 Massenspektrometrie

Das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum weist einen Peak für das Molekülion mit einer Intensität von 16% auf. Wie bei dem Koordinationsisomer [6] sind die Verluste von der Carbonylliganden mit einem Fragment der Masse 688

(20%) sowie die Abspaltung des gesamten Chromfragments mit der Masse 344 (100%) zu beobachten, was zum Basispeak des Spektrums führt. Durch hochauflösende Massenspektrometrie wird die elementare Zusammensetzung des Moleküls zu $C_{42}H_{49}O_5SiPCr$ bestimmt.

3.2.4.2 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan-chrom(0)-Komplexe

3.2.4.2.1 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [8]

3.2.4.2.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [8] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1881 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung führt zu einer Bande bei 1829 cm^{-1} .

3.2.4.2.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan-Komplexes [8] liegen die Signale der Wasserstoffatome des Naphthalenrings und des 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.59$ und $\delta = 6.27$ ppm. Die Verschiebung der Methoxygruppe liegt bei $\delta = 3.41$ ppm. Die Methylenwasserstoffatome der Aminogruppe liegen bei $\delta = 3.24$ ppm, während die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe zu Multipletts im Bereich von $\delta = 2.89$ bis $\delta = 2.56$ ppm führen. Die Signale der stickstoffgebundenen Methylgruppen treten bei $\delta = 1.72$ ppm auf und die Silicium-gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.36$ und $\delta = 0.25$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 243.1$ und $\delta = 240.2$ ppm, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz auf. Zwischen $\delta = 145.2$ und $\delta = 127.9$ ppm liegen die 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan-Ligandenresonanzen. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Naphthalenliganden erscheinen bei $\delta = 125.0$ bis $\delta = 123.9$ ppm, während die quartären Kohlenstoffatome des koordinierten Rings im Bereich von $\delta = 105.0$ bis

$\delta = 95.7$ ppm liegen. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe treten bei $\delta = -1.2$ und $\delta = -2.3$ ppm auf.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird das Phosphor-Signal des 2-*N,N*-Dimethylamino-benzyldiphenylphosphan-Liganden bei $\delta = 85.5$ ppm beobachtet.

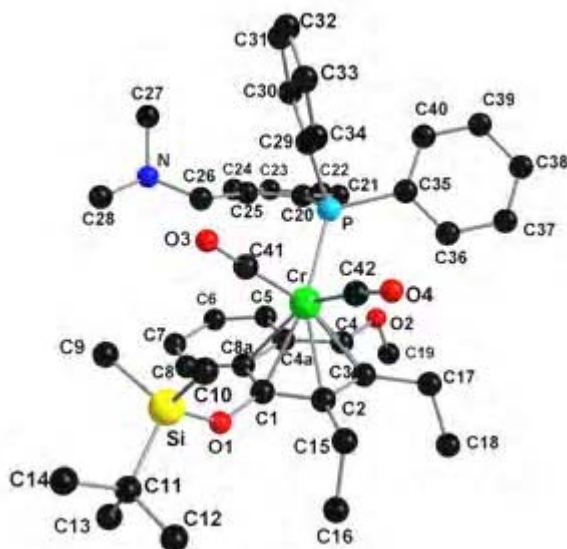
3.2.4.2.1.3 Massenspektrometrie

Das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum weist einen Peak für das Molekülion mit 20% Intensität auf. Der Verlust der Carbonyl- und des Phosphanliganden führt zu Fragmenten der Masse 715(4) und 399(38). Der Basispeak des Spektrums geht auf das Kation des aromatischen Liganden zurück, das unter Verlust von Alkylgruppen weiter fragmentiert. Die elementare Zusammensetzung $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{NPCrSi}$ wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie ermittelt.

3.2.4.2.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung des Dicarbonylkomplexes [8] in einer Mischung aus Heptan und Dichlormethan erhält man durch langsames Entweichen der Lösungsmittel rot braune, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) (Abb. 3-17). Die Chrom-Phosphor-Bindung besitzt eine Länge von 2.35 Å und liegt gestaffelt hinsichtlich der Kohlenstoffatome C4 und C4a, ebenso nehmen beide Carbonylliganden eine gestaffelte Konformation bezüglich der Kohlenstoffatome C1 und C2/C3 ein. Das Chromatom ist nicht zentrisch an den aromatischen Ring gebunden, sondern besitzt eine längere Bindung zu den ringverknüpfenden und eine verkürzte zu den ethylsubstituierten Kohlenstoffatomen.

Abb. 3-17:
Molekülstruktur
des Komplexes
[8].



Ausgewählte Bindungslängen: C1-Cr 2.2261(19), C2-Cr 2.2174(17), C3-Cr 2.2504(17), C4-Cr 2.2101(17), C4a-Cr 2.3559(18), C8a-Cr 2.3970(19), C1-C2 1.400(3), C2-C3 1.437(3), C3-C4 1.407(2), C4-C4a 1.439(3), C4a-C8a 1.424(3), C8a-C1 1.441(2), C20-P 1.8441(17), C26-N 1.472(2), Cr-P 2.3503(6) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: C5-C4a-C8a-C1 -179.31(16), C4-C4a-C8a-C8 -174.68(16), Cr-C1-C2-C3 -56.41(15), Cr-C3-C4-O2 124.11(17), P-C20-C21-C22 172.43(15), C24-C25-C26-N -24.4(3), C20-C25-C26-N 160.99(17), P-C35-C40-C39 -178.75(15), C36-C35-P-Cr 8.98(17), C25-C20-P-Cr 64.69(16)°.

3.2.4.2.3 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [9]

3.2.4.2.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [9] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1895 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung wird bei 1844 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.2.3.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Resonanzen des 2-*N,N*-Dimethylaminobenzyl-diphenylphosphan-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.48\text{ ppm}$ und $\delta = 5.71\text{ ppm}$ auf. Die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppen führen zu Multipletts im Be-

reich von $\delta = 3.36$ ppm und $\delta = 2.53$ ppm. Die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe werden bei $\delta = 0.21$ ppm und $\delta = 0.19$ ppm beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die ebenfalls diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 240.2$ ppm und $\delta = 239.6$ ppm. Durch Kopplung mit dem Phosphoratom spaltet das Signal in Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{CP}} = 19.4$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 20.5$ Hz auf. Die Signale phenolischen Kohlenstoffatome des hydrochinoiden Rings werden bei $\delta = 148.2$ und $\delta = 144.7$ ppm und die Signale des 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan-Liganden zwischen $\delta = 142.7$ und $\delta = 125.8$ ppm beobachtet. Die tertiären Kohlenstoffatome des chromkoordinierten Rings besitzen Verschiebungen von $\delta = 91.0$ und $\delta = 82.9$ ppm. Die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe absorbieren bei $\delta = -2.9$ und $\delta = -3.5$ ppm.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Resonanz des 2-*N,N*-dimethylaminobenzylidiphenylphosphan-Liganden bei $\delta = 91.3$ ppm.

3.2.4.2.3.3 Massenspektrometrie

Im elektronenstoßinduzierte Massenspektrum des Komplexes **[9]** wird der Peak für das Molekülion mit 25% Intensität beobachtet, der Verlust der Coligandsphäre führt zu Fragmenten der Masse 715(15) sowie 399(40). Der Basispeak des Spektrums geht auf das Kation des aromatischen Liganden zurück, das unter Verlust von Alkylgruppen weiter fragmentiert. Die Summenformel $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{NPCrSi}$ wird durch die hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt.

3.2.4.3 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-chrom(0)-Komplexe

3.2.4.3.1 Vorbemerkungen

Die Synthesen der 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-substituierten Chrom-Komplexe **[10]** und **[11]** können realisiert werden durch die Decarbonylierung des Tricarbonylchromkomplexes **[2]** oder **[3]** photochemisch in Petrolether in Gegenwart von Cycloocten als Dummy-Ligand. Trotz mehrmaliger konventioneller Säulenchromatographie können die beiden Chrom-Komplexe **[10]** und

[11] nicht getrennt werden. Eine Unterscheidung via ^{31}P -NMR-Spektrum ist hingegen möglich.

3.2.4.3.2 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [10]

3.2.4.3.2.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [10] zeigt die A_1 Schwingung der Carbonylliganden bei 1876 cm^{-1} . Die B_1 Bande wird bei 1824 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.3.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale der Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten des Phosphorliganden im Bereich zwischen von $\delta = 7.44$ bis $\delta = 7.15$ ppm. Die Methylwasserstoffatome der Ethylgruppen führen zu Multipletts zwischen $\delta = 2.90$ und $\delta = 2.41$ ppm; die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe werden bei $\delta = 0.50$ sowie $\delta = 0.44$ beobachtet.

Das ^{13}C -Spektrum zeigt die Carbonylliganden bei $\delta = 245.0$ und $\delta = 240.0$ ppm. Die tertiären Kohlenstoffatome des Naphthalenliganden erscheinen bei $\delta = 126.8$ und $\delta = 123.4$ ppm, während die quartären Kohlenstoffatome des koordinierten Rings im Bereich von $\delta = 102.3$ bis $\delta = 97.1$ ppm liegen. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe treten bei $\delta = -1.2$ und $\delta = -3.3$ ppm auf.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt der 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-Ligand bei einer Verschiebung von $\delta = 85.4$ (koordiniert) und $\delta = -11.0$ (nicht koordiniert) ppm auf.

3.2.4.3.2.3 Massenspektrometrie

Im ESI - Massenspektrum des Komplexes [10] wird der Peak für das Molekülion mit 10% Intensität beobachtet. Der Verlust der Carbonyl- und des Phosphanliganden führt zu Fragmenten der Masse 744 (5) und 396 (10). Die Freisetzung des aromatischen Liganden wird mit einer Intensität von 24% beobachtet, dieser zerfällt durch Verluste von Alkylgruppen.

3.2.4.3.3 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [11]

3.2.4.3.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Regioisomers [11] zeigt Absorption für die A_1 -Bande der Carbonylschwingung bei 1886 cm^{-1} , die B_1 -Schwingung wird bei 1843 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.3.3.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-Komplexes [11] liegen die Signale der Wasserstoffatome des Naphthalenrings und des 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.42$ und $\delta = 6.11$ ppm. Die Verschiebung der Methoxygruppe liegt bei $\delta = 3.88$ ppm. Während die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe zu Multipletts im Bereich von $\delta = 2.83$ bis $\delta = 2.65$ ppm führen, erscheinen die Silicium-gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 0.22$ und $\delta = 0.20$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt der 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-Liganden bei einer Verschiebung von $\delta = 92.0$ (koordiniert) und $\delta = -11.3$ (nicht koordiniert) ppm auf.

3.2.4.3.3.3 Massenspektrometrie

Der Molekülionpeak des Komplexes [11] wird im EI-Massenspektrum mit einer Intensität von 2% beobachtet. Wie auch beim regioisomeren Komplex [10] beginnt die Fragmentierung mit Abspaltungen der Carbonyl- ($m/z = 744$ (7)) und des Phosphanliganden ($m/z = 396$ (7)). Das Kation des aromatischen Liganden tritt mit einer Intensität von 45% auf und zerfällt unter Abspaltung von Alkylgruppe.

3.2.4.4 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-chrom(0)-Komplexe

3.2.4.4.1 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [12]

3.2.4.4.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [12] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1876 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung wird bei 1824 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.4.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-Komplexes [12] liegen die Signale der Wasserstoffatome des Naphthalenrings und des 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.64\text{ ppm}$ und $\delta = 6.65\text{ ppm}$. Die Verschiebung der Methoxygruppe liegt bei $\delta = 3.65\text{ ppm}$. Die Methylenwasserstoffatome des 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-Liganden liegen bei $\delta = 2.50$ bis $\delta = 2.12\text{ ppm}$, während die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe zu Multipletts im Bereich von $\delta = 2.90$ bis $\delta = 2.52\text{ ppm}$ führen. Die Siliciumgebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.47$ und $\delta = 0.38\text{ ppm}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 243.2$ und $\delta = 240.9\text{ ppm}$, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 20.1\text{ Hz}$ und $^2J_{\text{CP}} = 19.1\text{ Hz}$ auf. Zwischen $\delta = 139.2$ und $\delta = 137.8$ bis 127.4 liegen die 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan-Ligandenresonanzen. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Naphthalenliganden erscheinen bei $\delta = 124.7\text{ ppm}$, während die Signale der quartären Kohlenstoffatome des koordinierten Ringes im Bereich von $\delta = 98.5$ bis $\delta = 103.0\text{ ppm}$ liegen. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe treten bei $\delta = -1.7\text{ ppm}$ und $\delta = -3.0\text{ ppm}$ auf.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt der 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-Liganden bei einer Verschiebung von $\delta = 78.3$ (koordiniert) und $\delta = -16.3$ (nicht koordiniert) ppm auf.

3.2.4.4.1.3 Massenspektrometrie

Das elektronenstoßinduzierte Massenspektrum weist einen Peak für das Molekölion mit 14% Intensität auf. Der Verlust der Carbonyl- und des Phosphanliganden führt zu Fragmenten der Masse 808 (35) und 396 (1). Der Basispeak des Spektrums geht auf das Kation des aromatischen Liganden zurück, das unter Verlust von Alkylgruppen weiter fragmentiert. Mittels hochauflösender Massenspektrome-

trie wurde eine Zusammensetzung von für $C_{50}H_{58}O_4P_2CrSi$ das Molekölion ermittelt.

3.2.4.4.2 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [13]

3.2.4.4.2.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [13] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1895 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung führt zu einer Bande bei 1825 cm^{-1} .

3.2.4.4.2.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan-Komplexes [13] liegen die Signale der Wasserstoffatome des Naphthalenrings und des 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan-Liganden im Bereich zwischen $\delta = 7.30\text{ ppm}$ und $\delta = 5.35\text{ ppm}$. Die Verschiebungen der Methoxygruppe liegt bei $\delta = 3.60\text{ ppm}$. Die Methylenwasserstoffatome des 1,3-Bis(diphenylphosphan)propan-Liganden liegen bei $\delta = 2.48$ bis $\delta = 1.99\text{ ppm}$, während die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppe zu Multipletts im Bereich von $\delta = 2.87$ bis $\delta = 2.49\text{ ppm}$ führen. Die Silicium-gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.17$ und $\delta = 0.15\text{ ppm}$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 241.2$ und $\delta = 239.8\text{ ppm}$, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 20.8\text{ Hz}$ und $^2J_{\text{CP}} = 19.7\text{ Hz}$ auf. Die 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-Ligandenresonanzen liegen zwischen $\delta = 138.2$ und $\delta = 131.9$ bis 127.4 . Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des chromkoordinierten Rings werden bei $\delta = 89.5$ bis $\delta = 80.6\text{ ppm}$ beobachtet. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe besitzen Verschiebungen bei $\delta = -2.5$ und $\delta = -3.2\text{ ppm}$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt das Phosphorresonanzsignal des Liganden bei $\delta = 86.4$ (koordiniert) und $\delta = -16.3$ (nicht koordiniert) ppm auf.

3.2.4.4.2.3 Massenpektrometrie

Der Molekülionpeak des Komplexes **[13]** wird im EI-Massenspektrum mit einer Intensität von 2% beobachtet. Wie auch beim regioisomeren Komplex **[12]** beginnt die Fragmentierung mit Abspaltungen der Carbonyl- ($m/z = 345$ (7)) und des Phosphanliganden ($m/z = 343$ (7)). Das Kation des aromatischen Liganden tritt mit einer Intensität von 45% auf und zerfällt unter Abspaltung von Alkylgruppe. Den Basispeak des Spektrums macht das Trimethylsilyl-Kation aus. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie wurde eine Zusammensetzung von für $C_{50}H_{58}O_4CrSiP_2$ das Molekülion ermittelt.

3.2.4.5 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-chrom(0)-Komplex

3.2.4.5.1 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers **[14]**

3.2.4.5.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung **[14]** zeigt eine die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1893 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung erscheint bei 1840 cm^{-1} .

3.2.4.5.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum des 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen-Komplexes **[14]** liegen die Wasserstoffatome des Naphthalenrings und des Phosphanliganden im Bereich zwischen $\delta = 7.29 - 7.19$ und $\delta = 5.72$ bis $\delta = 3.62$ ppm. Die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppen führen zu vier Dubletts von Quartetts im Bereich von $\delta = 2.87$ bis $\delta = 2.48$ ppm, die Silicium-gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.27$ und $\delta = 0.24$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die diastereotopen Carbonylliganden bei $\delta = 241.0$ und $\delta = 240.1$ ppm mit Kopplungen von $^2J_{\text{CP}} = 21.6$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 19.4$ Hz beobachtet. Die phenolischen Kohlenstoffatome des hydrochinoiden Rings werden bei $\delta = 148.6$ und $\delta = 145.4$ ppm. Die tertiären Kohlenstoffatome des chromkoordinierten Rings besitzen Verschiebungen von $\delta = 91.8$ bis $\delta = 81.2$ ppm. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe treten bei $\delta = -2.5$ und $\delta = -3.4$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt das Phosphorresonanzsignal des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden bei $\delta = 82.9$ (koordiniert) und $\delta = -17.8$ (nicht koordiniert) ppm auf.

3.2.4.5.3 Massenspektrometrie

Der Molekülionpeak des Komplexes **[14]** wird im ESI-Massenspektrum mit einer Intensität von 18% beobachtet. Die Fragmentierung beginnt mit Abspaltungen der Carbonyl- ($m/z = 950$ (3)) und des Phosphanliganden ($m/z = 343$ (7)). Das Kation des aromatischen Liganden tritt mit einer Intensität von 45% auf und zerfällt unter Abspaltung von Alkylgruppe. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie wurde eine Zusammensetzung von für $\text{C}_{57}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{CrSiP}_2\text{Fe}$ das Molekülion ermittelt.

3.2.4.6 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan-chrom(0)-Komplex

3.2.4.6.1 Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes **[15]**

3.2.4.6.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung **[15]** zeigt die Schwingungen der Rasse A_1^1 bei 2052 cm^{-1} , die A_1^2 -Bande bei 1963 cm^{-1} und die B_1 führt zu einer Bande bei 1976 cm^{-1} ; die B_2 -Bande wird bei 1902 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.6.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Carbonylliganden bei $\delta = 232.1$ ppm, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz auf. Die aliphatischen Kohlenstoffatome liegen bei $\delta = 26.8$ ppm.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für den 1,2-Bis(dichlorphosphino)ethan-Liganden ein Signal bei $\delta = 240.0$ ppm.

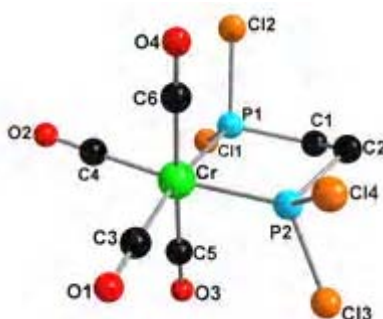
3.2.4.6.1.3 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von Komplex **[15]** sind der Molekülpeak $M^+ = 396$ (6) sowie als intensivitätsstärkstes Ion das carbonylfreie Fragment ($m/z = 284$ (97)) so wie dessen Zerfallsprodukte zu beobachten.

3.2.4.6.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung von **[15]** in einer Dichlormethan/Heptan-Mischung werden bei langsamem Entweichen der Lösungsmittel unter Kühlung gelbe, orthorhombische Kristalle der Raumgruppe $Pcab$ (Nr. 16) erhalten (Abb. 3-18). Der Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen beträgt 2.94 \AA und die Längen der Chrom-Phosphor-Bindungen betragen 2.24 \AA . Die Abstände zwischen den Phosphor- und Chloratomen sind gleich lang (2.04 \AA), ebenso die Länge der Chrom-Kohlenstoff-Bindung (1.14 \AA). Die Chrom-Kohlenstoff-Bindungen sind mit 1.89 \AA verkürzt, was durch die Phosphor-Chelat-Liganden verursacht wird.

Abb. 3-18:
Molekülstruktur
des Komplexes
[15].



Ausgewählte Bindungslängen: C1-C2 1.534(2), C1-P1 1.8351(15), C3-Cr1 1.8937(14), C2-P2 1.8386(15), C3-O1 1.1435(16), C3-Cr1 1.8937(14), C4-Cr1 1.8949(15), C5-Cr1 1.8994(13), Cl1-P1 2.0467(5), Cl2-P1 2.0443(5), Cr1-P1 2.2432(4), Cr1-P2 2.2450(4) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: P1-C1-C2-P2 $-45.44(12)$, C4-Cr1-P1-C1 $171.55(6)$, C5-Cr1-P1-C1 $79.89(7)$, C2-C1-P1-Cr1 $37.87(11)$, P1-Cr1-P2-C2 $-12.49(5)$, C3-Cr1-P2-C2 $-6(7)$, C2-C1-P1-Cl1 $167.50(9)$, P1-Cr1-P2-Cl3 $106.21(2)^\circ$.

3.2.4.7 1,2-Bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-chrom(0)-Komplexe

3.2.4.7.1 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers [16]

3.2.4.7.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung [16] zeigt die Schwingung der Rasse A_1 bei 1895 cm^{-1} , die B_1 -Bande wird bei 1844 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.7.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des Naphthalenliganden von $\delta = 7.95$ bis $\delta = 7.19$ ppm. Die Signale der diastereotopen Methylwasserstoffatome der Ethylgruppen liegen im Bereich von $\delta = 2.80$ bis $\delta = 2.41$ ppm, die Signale der Methylgruppen der Silylschutzgruppe erscheinen bei $\delta = 0.54$ und $\delta = 0.40$ ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes [16] zeigt die Carbonylliganden bei $\delta = 240.0$ und $\delta = 238.6$ ppm mit Kopplungskonstante von $^2J_{\text{CP}} = 21.6$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz. Die Resonanzsignale der tertiären Kohlenstoffatome des Naphthalenliganden besitzen Verschiebungen von $\delta = 126.6$ bis $\delta = 123.0$ ppm, während die quartären Kohlenstoffatome des koordinierten Rings im Bereich von $\delta = 106.2$ bis $\delta = 99.6$ ppm Signale zeigen. Die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe absorbieren bei $\delta = -1.7$ und $\delta = -3.1$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird der 1,2-Bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-Ligand bei $\delta = 73.0$ (koordiniert) und $\delta = -41.9$ (nicht koordiniert) ppm beobachtet.

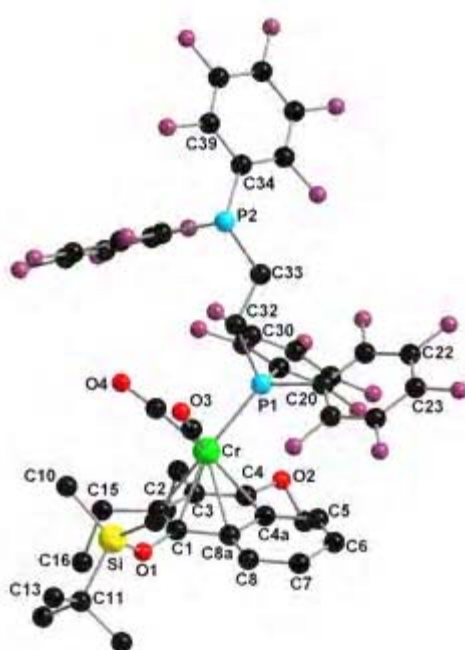
3.2.4.7.1.3 Massenspektrometrie

Im ESI-Massenspektrum wird das Molekülion mit 33% Intensität detektiert. Die Fragmentierung beginnt mit der sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden. Im Spektrum ist das charakteristische Zerfallsprodukt zu finden. Das Fragment der Masse 1155 (relative Intensität von 79%) und 397 (5) sind auf den Verlust von zwei Carbonyl- und Phosphanliganden zurückzuführen. Der Basispeak des Spektrums geht auf das Kation des aromatischen Liganden zurück. Die hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{F}_{20}\text{P}_2\text{CrSi}$ für das Molekülion.

3.2.4.7.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung des Dicarboxylphosphanchrom-Komplex **[16]** in einer Mischung aus Heptan und Dichlormethan werden durch langsames Entweichen der Lösungsmittel rote Kristalle der Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2) erhalten (Abb. 3-19). Das metallorganische Fragment zeigt eine gewisse Verzerrung, wobei die Chrom-Phosphor-Bindung gestaffelt bezüglich des Kohlenstoffatoms C4 und C4a steht, ebenso liegen beide Carbonylliganden entsprechend einer gestaffelten Konformation zwischen den Kohlenstoffatomen C2 und C3 sowie C1 und C8a.

Abb. 3-19:
Molekülstruktur
des Komplexes
[16].



Ausgewählte Bindungslängen: Cr-C1 2.249(3), Cr-C2 2.223(3), Cr-C3 2.238(2), Cr-C4 2.259(2), Cr-C4a 2.336(3), Cr-C8a 2.369(3), C1-C2 1.409(4), C2-C3 1.441(4), C3-C4 1.391(4), C4-C4a 1.442(4), C4a-C8a 1.426(4), C8a-C1 1.432(4), C32-P1 1.852(3), C33-P2 1.860(3), Cr-P1 2.2818(8), Cr-P2 6.1659(2) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: C5-C4a-C8a-C1 177.2(2), C4-C4a-C8a-C8a 174.3(2), O1-C1-Cr-P1 113.9(3), Cr-P1-C1-C2 44.2(6), Cr-P1-C7-C8 163.5(3), Cr-P1-C32-C33 -44.6(5), P1-C32-C33-P2 177.9(2)°.

Eine ähnliche Verzerrung wird bereits in der Struktur von Komplex **[8]** beobachtet, hier wird allerdings eine gestaffelte Konformation für die Chrom-Phosphor-Bindung beobachtet und eine ekliptische für einen der Carbonylliganden. Chromatom ist ähnlich wie bei dem Dicarboxyl- 2-*N,N*-dimethylaminobenzylphosphan-komplex **[8]** nicht zentrisch an den aromatischen Ring gebunden, sondern besitzt längere

Bindungen zu ringverknüpfenden und verkürzte zu den ethylsubstituierten Kohlenstoffatomen. Der Chrom-Phosphor-Abstand beträgt für Komplex **[16]** 2.28 Å, die im Vergleich zum 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylphosphan-Komplex **[8]** kürzere Bindung spiegelt die erhöhte π -Acidität des 1,2-Bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-Liganden wider.

3.2.4.7.3 Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationsisomers **[17]**

3.2.4.7.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung **[17]** zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1904 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung erscheint bei 1852 cm^{-1} .

3.2.4.7.3.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der aromatischen Wasserstoffatome durch Einflüsse des Chromfragments hochfeldverschoben bei $\delta = 6.08$ bis $\delta = 5.08$ ppm zu beobachten. Die Resonanzsignale der diastereotopen Methylwasserstoffatome der Ethylgruppen liegen im Bereich von $\delta = 2.80$ bis $\delta = 2.31$ ppm, die Signale der Methylgruppen der Silylschutzgruppe erscheinen bei $\delta = 0.25$ und $\delta = 0.20$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Carbonylliganden bei $\delta = 240.1$ und $\delta = 236.0$ ppm beobachtet, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit $^2J_{\text{CP}} = 22.6$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 21.3$ Hz auf. Die Signale der phenolischen Kohlenstoffatome des hydrochinoiden Rings werden bei $\delta = 146.7$ und $\delta = 144.6$ ppm beobachtet. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des chromkoordinierten Rings besitzen Verschiebungen von $\delta = 92.1$ bis $\delta = 81.4$ ppm. Die diastereotopen Methylgruppen der Silylschutzgruppe absorbieren bei $\delta = -2.7$ und $\delta = -3.7$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird die Phosphorsignale des 1,2-Bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-Liganden bei $\delta = 83.0$ (koordiniert) und $\delta = -41.9$ (nicht koordiniert) ppm beobachtet.

3.2.4.7.3 Massenspektrometrie

Im ESI-Massenspektrum wird das Molekülion mit 46% Intensität detektiert. Die Fragmentierung beginnt mit der sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden. Im Spektrum ist das charakteristische Zerfallsprodukt zu finden. Die Fragmente der Massen 1155 (relative Intensität von 49%) und 397 (6) sind auf den Verlust von zwei Carbonyl- bzw. des Phosphanliganden zurückzuführen. Es schließt sich die Abspaltung des Chromatoms ($m/z = 344$ (37)) an. Die hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt die Zusammensetzung $C_{49}H_{36}O_4F_{20}P_2CrSi$ für das Molekülion.

3.2.4.8 *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan-chrom(0)-Komplex

3.2.4.8.1 Spektroskopische Untersuchungen des koordinationsisomers [18]

3.2.4.8.1.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes [18] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1916 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung führt zu einer Bande bei 1855 cm^{-1} .

3.2.4.8.1.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des chromkoordinierten Rings des Naphthalensystems eine Hochfeldverschiebung in den Bereich von $\delta = 6.27$ und $\delta = 4.99$ ppm. Die Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppen führen zu Multipletts zwischen $\delta = 2.86$ und $\delta = 2.31$ ppm. Die diastereotropen Methylgruppen der Silylschutzgruppe zeigen Signale bei $\delta = 0.28$ sowie $\delta = 0.10$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Carbonylliganden als Dubletts bei $\delta = 238.2$ und $\delta = 234.8$ ppm zu beobachten, sie zeigen Kopplungen von $^2J_{\text{CP}} = 24.9$ Hz und $^2J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz. Die Resonanzsignale der phenolischen Kohlenstoffatome des Naphthalengerüsts erscheinen bei $\delta = 145.8$ und $\delta = 143.8$ ppm, während die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Ringsystems zwischen $\delta = 92.8$ und $\delta = 82.3$ auf-

treten. Die diastereotropen siliciumgebundenen Methylgruppen zeigen Resonanzen bei $\delta = -2.8$ und $\delta = -3.8$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird der *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan-Ligand bei $\delta = 177$ (koordiniert) und $\delta = 85.6$ (nicht koordiniert) ppm beobachtet.

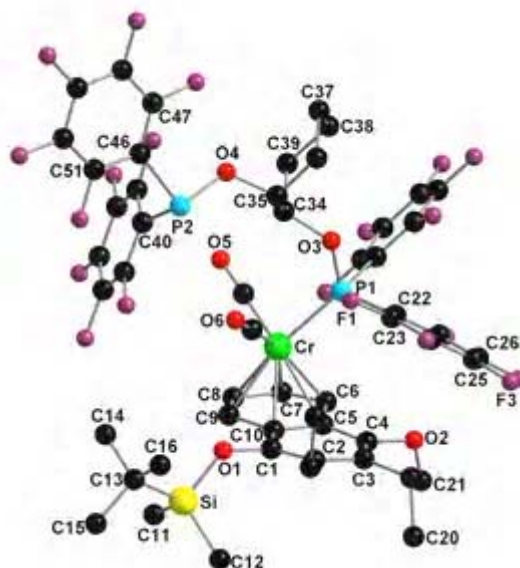
3.2.4.8.1.3 Massenspektrometrie

Das EI-Massenspektrum weist den Peak des Molekülions mit einer Intensität von 5% auf. Verluste der Carbonylliganden ($m/z = 1240$ (3)) sowie auch des Phosphanliganden ($m/z = 396$ (6)) treten als primäre Fragmentierungen auf. Der Basispeak des Spektrums geht auf das Kation des aromatischen Liganden zurück, das unter Verlust von Alkylgruppen weiter fragmentiert. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie wurde eine Zusammensetzung von $\text{C}_{53}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_2\text{CrSiF}_{20}$ für das Molekülion ermittelt.

3.2.4.8.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels werden von Komplex **[18]** aus einem Dichlormethan/Heptan-Gemisch rote, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) erhalten (Abb. 3-20). Das metallorganische Fragment zeigt eine Verzerrung der Ligandensphäre: Während die Chrom-Phosphor-Bindung eine gestaffelte Konformation zwischen den Kohlenstoffatomen C5 und C6 einnimmt, ist einer der Carbonylliganden ekliptisch bezüglich des Kohlenstoffatoms C10 positioniert. Der Chrom-Phosphor-Abstand beträgt für Komplex **[18]** 2.22 Å; diese im Vergleich zum 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylphosphan-Komplex **[8]** (2.35 Å) und 1,2-Bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-Komplex **[16]** (2.28 Å) verkürzte Bindung spiegelt die erhöhte π -Acidität des *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan-Liganden wider.

Abb. 3-20:
Molekülstruktur
des Komplexes
[17].



Ausgewählte Bindungslängen: Cr-C5 2.346(7), Cr-C6 2.226(7), Cr-C7 2.235(6), Cr-C8 2.188(7), Cr-C9 2.192(7), Cr-C10 2.310(6), C1-C2 1.373(8), C2-C3 1.441(9), C3-C4 1.350(8), C4-C5 1.430(8), C5-C10 1.425(9), C22-P1 1.853(6), C23-F1 1.321(7), Cr-P1 2.2269(18), O3-P1 1.620(5) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: C6-C5-C10-C1 -174.3(6), C3-C4-C5-Cr 83.6(8), C4-C5-C10-C9 -177.9(6), O2-C4-C5-C6 -5.9(10), P1-C22-C23-F1 -3.1(8), F1-C23-C24-F2 -2.7(9), O5-C52-Cr-P1 145(41), C51-C46-P2-O4 -12.6(6), C47-C46-P2-C40 -116.3(6), C15-C13-Si-C12 -57.5(7)°.

3.2.4.8.3 Spektroskopische Untersuchungen des Tetracarbonyl-Chelat-Komplexes [19]

3.2.4.8.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung [19] zeigt eine Aufspaltung der symmetrisch-ein sowie der antisymmetrischen Schwingungsbande. Die A_1^1 -Bande erscheint bei 2036 cm^{-1} und die A_1^2 -Bande bei 1928 cm^{-1} . Die Schwingungen der Rasse B_1 sowie B_2 werden bei 1942 und 1869 cm^{-1} beobachtet.

3.2.4.8.3.2 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -Resonanz des *trans*-Tetracarbonyl-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan-Liganden beträgt $\delta = 155\text{ ppm}$.

3.2.4.8.3.3 Massenspektrometrie

Die Fragmentierung von Tetracarbonylchromkomplex **[19]** beginnt mit der sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden. Im Spektrum ist das charakteristische Zerfallsprodukt zu finden. Das Fragment der Masse 896 (relative Intensität von 16%) ist auf den Verlust von vier Carbonylliganden zurückzuführen. Es wird von der Abspaltung des Chromatoms und der aromatischen Liganden gefolgt, womit der Basispeak von $M^+ = 344$ entsteht. Die hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt die Zusammensetzung $C_{34}H_{10}O_6F_{20}P_2Cr$ für das Molekülion.

3.2.4.8.3.4 Röntgenstrukturanalyse

Durch langsames Entweichen des Lösungsmittels werden von Komplex **[19]** aus einem Dichlormethan/Heptan-Gemisch rote, monokline Kristalle der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) erhalten (Abb. 3-21).

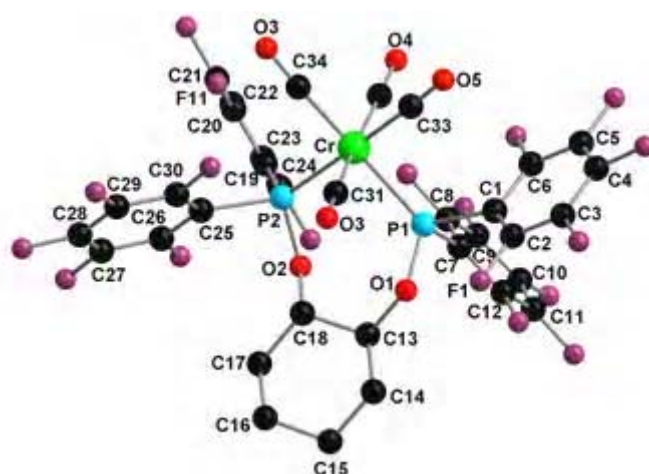


Abb. 3-21:
Molekülstruktur
des Komplexes
[19].

Ausgewählte Bindungslängen: Cr1-P1 2.3304(7), Cr1-P2 2.3204(6), O1-P1 1.6098(15), O2-P2 1.6225(15), C13-O1 1.449(2), C13-C18 1.516(3), C31-O3 1.149(3), C32-O4 1.150(3), C33-O5 1.145(3), C34-O6 1.141(3), C31-Cr1 1.899(3), C32-Cr1 1.894(3), C33-Cr1 1.870(2), C34-Cr1 1.880(3) Å.
Ausgewählte Torsionswinkel: O5-C33-Cr1-C34 15(4), O5-C33-Cr1-C32 102(4), O5-C33-Cr1-P2 -6(7), P1-C1-C2-F1 8.5(3), P1-C1-C2-C3 0.7(3), O1-C13-C18-C17 -167.96(18), P2-C19-C20-F11 0.0(3), O5-C33-Cr1-P1 -163(4), C20-C19-P2-Cr1 -70.82(17), P1-Cr1-P2-C25 135.39(9)°.

Der Metallacyclus bildet einen siebengliedrigen Chelatring aus. Der Phosphor-Chrom-Phosphor-Winkel beläuft sich auf 89.3° und ist damit nahezu rechtwinklig. Die Chrom-Phosphor-Bindungen sind mit 2.33 Å bzw. 2.32 Å deutlich länger als im 1,2-Bis(dichlorophosphino)ethan-chrom-Komplex [15], was eine erhöhte π -Acidität des Dichlorophosphinoethan-Liganden widerspiegelt. Die beiden senkrecht auf der Ebene des Metallacyclus stehenden CO-Gruppen sind von dem Chelatliganden etwas weggebogen. Die Chrom-Kohlenstoff-Bindungen sind mit 1.87 Å bzw. 1.88 Å geringfügig gegenüber den anderen Chrom-Carbonyl-Bindungen mit 1.89 Å bzw. 1.90 Å verkürzt, was durch den Phosphor-Chelat-Liganden verursacht wird.

3.2.4.9 Methacrylat-Chrom(0)-Komplex [20]

3.2.4.9.1 Einleitung und Zielsetzung

Ein synthetischer Weg zur Darstellung von Aren-Tricarbonyl-Chrom-Komplex besteht im Transfer des Tricarbonylchromfragments von einem geeigneten Vorläufer auf den entsprechenden aromatischen Ring.

Bei der Verwendung von $[\text{Cr}(\eta^6\text{-Benzen})(\text{CO})_3]$ ergibt sich das Problem, dass die thermisch induzierte Abspaltung des Arens drastische Reaktionsbedingungen ($>140^\circ\text{C}$) erfordert.¹⁰⁵ Der Komplex $[\text{Cr}(\eta^6\text{-Naphthalen})(\text{CO})_3]$ ist diesbezüglich eine Ausnahme. Gründe für den einfachen Ligandenaustausch bei $[\text{Cr}(\eta^6\text{-Naphthalen})(\text{CO})_3]$ verglichen mit $[\text{Cr}(\eta^6\text{-Benzen})(\text{CO})_3]$ liegen in der schwächeren Aren-Metall-Bindung und in der niedrigeren Aktivierungsenergie des Austauschprozesses.¹⁰⁶ Die Aren-Metall-Bindung in $[\text{Cr}(\eta^6\text{-Naphthalen})(\text{CO})_3]$ ist verhältnismäßig labil, die haptotrope $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Umlagerung, die zur Einleitung der Aren-Substitution postuliert wurde, ist Naphthalenliganden energetisch günstiger als für Benzen.¹⁰⁵

105. a) S.Zhang, J.K. Shen, F. Basolo, T.D. Ju, R.F. Lang, G. Kiss, C.D. Hoff, *Organometallics* **1994**, *13*, 3692; b) G. Garganico, P. Del Buttero, S. Maiorana, G. Riccardi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 989; c) A. Perez-Encabo, S.Perrio, A.M.Z. Slawin, S.E. Thomas, A.T. Wierchleyski, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, 629; d) E.P.Kündig, V. Desorby, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1173; e) M.F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Hrsg: L.S. Hegedus), Pergamon, Oxford, **1995**, 979, 1017; f) E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 197; g) E.L. Muetterties, J.R. Bleeke, E.J. Wucherer, T.A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499.

106. S.L. Mukerjee, R.F. Tang, T. Ju, G. Kiss, C.D. Hoff, S.P. Nolan, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4885.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, die Substitution einer der drei Carbonylgruppen in **[3]** durch einen Acrylatliganden einzuleiten.

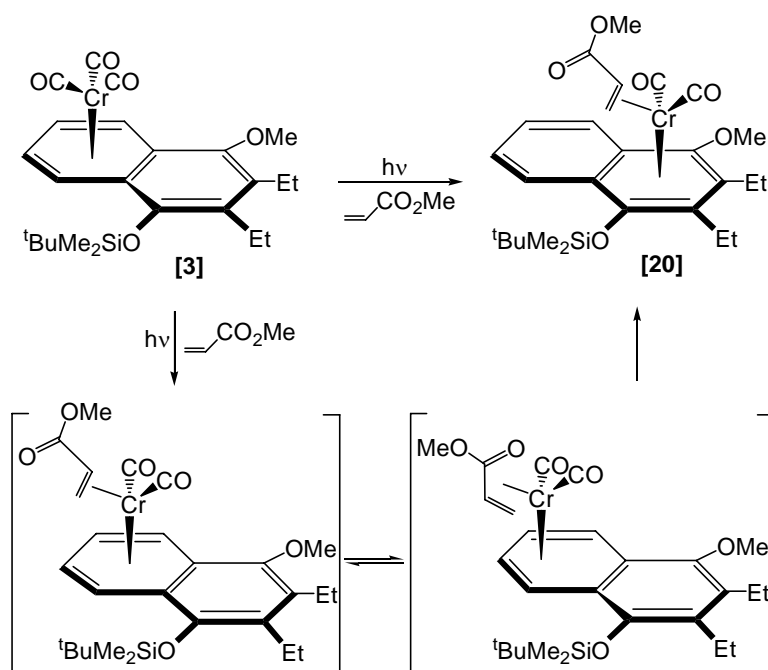


Abb. 3-22:
Vorschlag für den
Acrylat-assistierten
Aren-Metall-
Bindungsbruch.

Der Grundgedanke basiert auf der Fähigkeit des π -bindenden Acrylatliganden mit dem Übergangsmetall sowohl eine η^2 - als auch eine η^4 -Koordination eingehen zu können. Die haptotrope $\eta^2 \rightarrow \eta^4$ -Umlagerung des Acrylatliganden führt zur $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Umlagerung des koordinierten Arens.¹⁰⁷

3.2.4.9.2 Präparative Ergebnisse

Zur Untersuchung der Umlagerungseigenschaften von Methylacrylatchrom(0)-Komplex **[20]** wird eine Lösung des Tricarbonylkomplexes **[3]** in einer Mischung aus Petrolether und Cycloocten auf -50°C mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird 1 eq Methylacrylat zugegeben. Neben dem Methylacrylatkomplex **[20]**, der in 20% Ausbeute isoliert wird, erhält man das kinetisch stabile Komplexisomer **[2]** mit 23% Ausbeute, welches durch Erwärmen in Dibutylether bei 80°C für 3h wieder in Komplex **[3]**

107. a) T. Schmidt, R. Goddard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1563; b) T. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 139.

überführt werden kann. Hierdurch wurde ein molekularer Schalter auf der Basis einkerniger, metallorganischer Koordinationsverbindungen realisiert.

Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Reaktivität sowie für den labilisierenden Einfluß des Acrylatliganden auf die Aren-Metall-Bindung ist in Abb. 3-22 veranschaulicht.

3.2.4.9.3 Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes [20]

3.2.4.9.3.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Verbindung [20] zeigt die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden bei 1860 cm^{-1} . Die antisymmetrische Schwingung führt zu einer Bande bei 1830 cm^{-1} .

3.2.4.9.3.2 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -Spektrum von [20] treten die Arylresonanzen des Naphthalenliganden in einem Bereich von $\delta = 8.01$ bis $\delta = 7.43$ ppm auf, weiterhin werden Multipletts für die Methylwasserstoffatome der Ethylgruppen zwischen $\delta = 2.79$ und $\delta = 2.12$ ppm beobachtet. Die Signale der diastereotopen Methylgruppen der $^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Schutzgruppe liegen bei $\delta = 0.22$ und $\delta = 0.20$ ppm auf.

Im ^{31}C -NMR Spektrum des Komplexes [20] erscheinen die Carbonylliganden bei $\delta = 238.7$ ppm. Die Signale der phenolischen Kohlenstoffatome des Naphthalengerüsts erscheinen bei $\delta = 133.1$ und $\delta = 131.0$ ppm, während die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des Ringsystems zwischen $\delta = 124.8$ und $\delta = 121.5$ ppm auftreten. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome sind durch die Koordination des Chromfragments hochfeldverschoben zu $\delta = 102.0$ bis $\delta = 90.4$ ppm. Die Resonanzen der siliciumgebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = -2.9$ sowie $\delta = -4.0$ ppm.

3.2.4.9.3.3 Massenspektrometrie

Das ESI-Massenspektrum weist einen Peak für das Molekülion mit einer Intensität von 6% auf. Charakteristische Fragmentierungsreaktion des Komplexes [20] sind die Abspaltung des Methylacrylatliganden ($m/z = 452$ (2)) sowie der Verlust

zweier Carbonylliganden ($m/z = 394$ (5)). Durch den Verlust des metallorganischen Fragments wird der aromatische Ligand freigesetzt ($m/z = 345$ (67)).

3.2.5 Diskussion

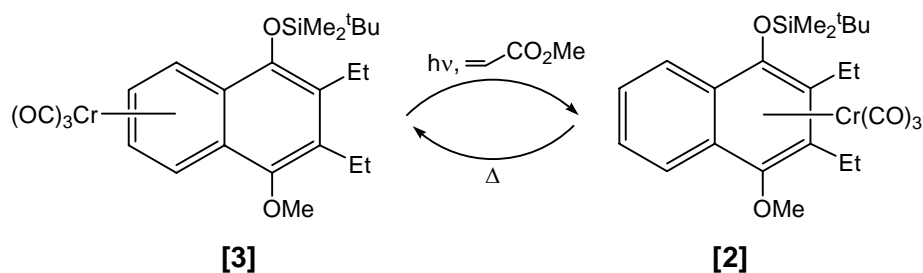
Es kann gezeigt werden, dass die haptotrope Metallwanderung in Chrom-Aren-Komplexen durch eine Modifizierung der Coligandensphäre des Metallzentrums beeinflusst werden kann. Es wird zudem nachgewiesen, dass bei der Einführung von nicht zu großen und sperrigen Donor-Liganden wie bspw. 2-Anisylidiphenylphosphan-, (2-*N,N*-Dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan-, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan- und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-Liganden jeweils beide Koordinationsisomere des entsprechenden Komplexes isolierbar sind. Die Anwesenheit der Liganden erleichtert möglicherweise die Schwächung der Aren-Metall-Bindung. Dementsprechend bewirkt das Einführen eines π -Akzeptor-Liganden wie *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenylphosphino)oxy]cyclohexan eine Stärkung der Metall-Aren-Bindung. Da der große räumliche Anspruch dieses Liganden¹⁰⁸ zu sterischen Wechselwirkung mit der großen ^tBuMe₂Si-Schutzgruppe führen kann, wird eine haptotrope Umlagerung zusätzlich erschwert. Um diese Vermutung zu untermauern, wird das räumlich ausgesprochen anspruchsvolle 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen als Ligand verwendet. In diesem Fall wird lediglich das thermodynamische Isomer isoliert, was in Einklang mit der obigen Vermutung steht.

Aus der Röntgenstruktur ist ersichtlich, dass die Chrom-Phosphor-Bindung im Komplex **[18]** mit 2.22 Å kürzer als in den Komplexen **[8]** und **[16]** mit 2.35 Å bzw. 2.28 Å, was durch die π -Acidität des Phosphorliganden erklärt werden kann.¹⁰⁸

Mit der Entwicklung einer photochemischen Induktionsvariante mittels Methylacrylat gelingt es, das metallorganische Fragment entgegen der bei Tricarbonylchrom-Komplexen bevorzugten Umlagerungsrichtung zu verschieben und somit das Produkt der thermischen Umlagerung **[3]** wieder in das Regioisomer **[2]** zu überführen und das Prinzip eines molekularen Schalters zu realisieren (Abb. 3-23).

108. C.A.Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.

Abb. 3-23:
Molekularer
Schalter durch
gesteuerte haptotrope Metallumlagerungen.



3.3 Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung

Thermisches und photochemisches Reaktionsverhalten der (Naphthalen)Cr(CO)₂(R¹₂PR²)-Komplexen

3.3.1 Vorbemerkungen

Zur Synthese von Aren-Monocarbonylphosphanchromchelate-Komplexen sind in der Literatur nur wenige Untersuchungen dokumentiert. Bekannt sind z.B. die thermisch induzierte Synthese von Methoxyarylcaben-Chelat-Komplexen¹⁰⁹ und die photochemisch induzierte Synthese von Monocarbonylphosphanchrom(0)-Komplexen.^{101,110, 111}

3.3.2 Präparative Ergebnisse

3.3.2.1 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [6] und [7]

3.3.2.1.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerungen der Komplexe [6] und [7]

109. K.H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 267-275.

110. V. I. Losilkina, N.K. Baranetskaya, V.N. Setkina, D.N. Kursanov, *Bulletin of the Academy of Science of the USSR* **1983**, 12, 2825.

111. W. Strohmeier, H. Hellmann, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2859-2866; b) W. Strohmeier, F.J. Müller, *Chem. Ber.* **1963**, 102, 3608-3612.

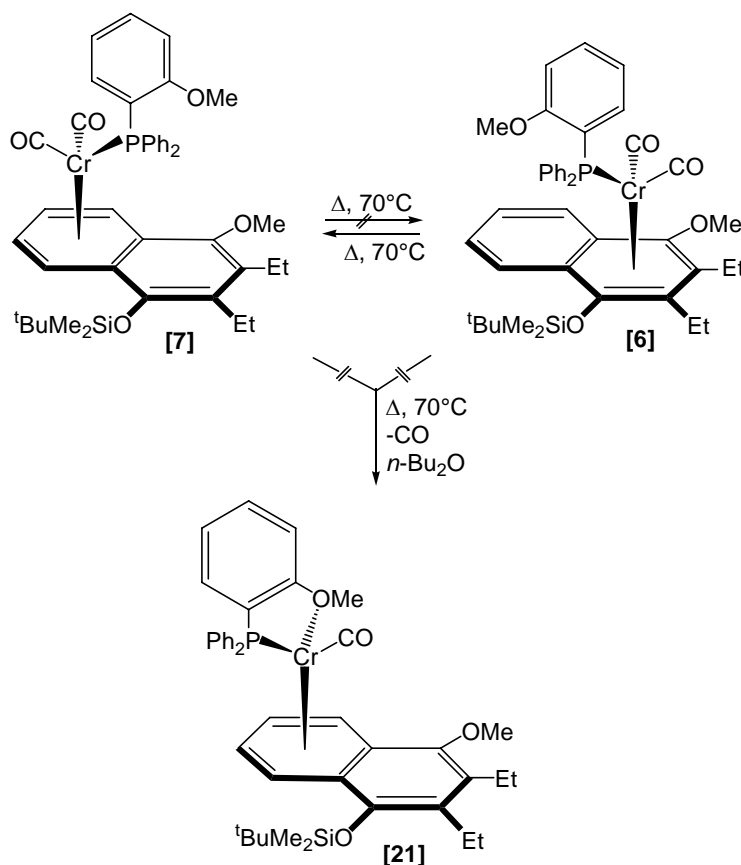


Abb. 3-24:
Haptotrope Metall-
wanderung ver-
sus Chelati-
sierung der Kom-
plexe [6] und [7].

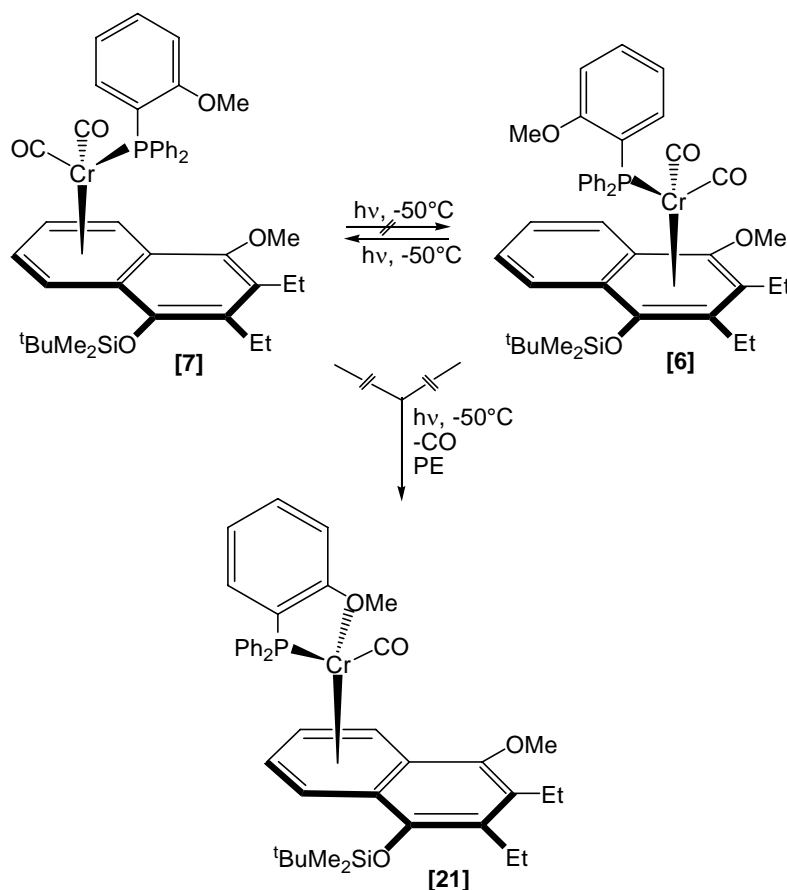
Zur Synthese des Monocarbonylphosphanchrom(0)-Komplexes [21] wird jeweils eine Lösung der Verbindungen [6] und [7] in *n*-Dibutylether auf 70°C für 4 Stunden erwärmt. (Abb. 3-24).

Bei dem Phosphanchrom(0)-Komplex [7] ergibt sich erneut keine Veränderung, wohingegen bei dem Phosphanchrom(0)-Komplex [6] eine vollständige Wanderung zu dem thermodynamisch stabileren Phosphanchrom(0)-Komplex [7] beobachtet wird. Eine Chelatisierung kann hier in keinem Fall nachgewiesen werden. Dies steht in Einklang mit der durch die Einführung des 2-AnPPh-Donorliganden verstärkten Rückbindung vom Chrom-Zentralatom zu den verbliebenen Carbonylliganden, deren Abspaltung daher erschwert ist.

3.3.2.1.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [6] und [7]

Außer der thermischen Reaktionsführung wird die Synthese des Chelat-Komplexes [21] auch photochemisch versucht.

Abb. 3-25:
Haptotrope Metall-
wanderung ver-
sus Chelati-
sierung der Kom-
plexe [6] und [7].



Die Verbindung [6] und [7] werden jeweils in Petrolether gelöst und anschließend bei - 50°C für 3 - 4 Stunden mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Es folgt üblicherweise die IR-spektroskopische Kontrolle. Bei dem Komplex [7] wird eine Farbveränderung von rotbraun zu farblos beobachtet, die mit einem Zerfall der Verbindung einhergeht. Aus der Ausgangsverbindung [6] bildet sich der thermodynamische Komplex [7]. Aufgrund der geringen Ausbeute wird das gebildete Produkt nicht aufgearbeitet. Nach dem photochemischen Verfahren findet ebenfalls keine Chelatisierung statt.

Bei drastischeren Reaktionsbedingungen z.B. langen Belichtungszeiten >20 Stunden ist die Bildung entsprechender Monocarbonyl-1,2-bis-(diphenylphosphinoethan)chrom-Chelat-Komplexe ausgehend von Tricarbonyl(Aren)-Chrom(0)-Komplexen und 1,2-Bis-diphenylphosphinoethan (dppe) in der Literatur beschrieben.¹¹²

112. V. I. Losilkina, N.K. Baranetskaya, V.N. Setkina, D.N. Kursanov, *Soviet Journal of Coordination Chemistry* **1979**, 5, 1816.

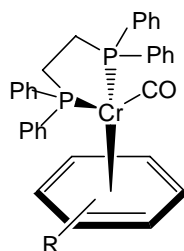


Abb. 3-26:
Monocarbonyl-1,2-bis(diphenylphosphan)chrom-Chelat-Komplex.

3.3.2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe [6] und [7]

3.3.2.1.3.1 IR-spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das IR-Spektrum der Komplexe [6] und [7] zeigt die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1900 , 1853 und 1844 cm^{-1} , die typisch für den Komplex [7] sind, und 1889 , 1844 und 1830 cm^{-1} , die den Komplex [6] identifizieren. Die Verschiebung bei 1940 cm^{-1} deutet eine nicht vollständig kompensierte Lösungsmittelabsorption an. Nach Erwärmung des Komplexes [6] auf 70°C zeigen sich nur noch die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden im IR-Spektrum bei 1900 cm^{-1} und die antisymmetrische Schwingung bei 1853 und 1844 cm^{-1} , die eine Metallumlagerung nachweist.

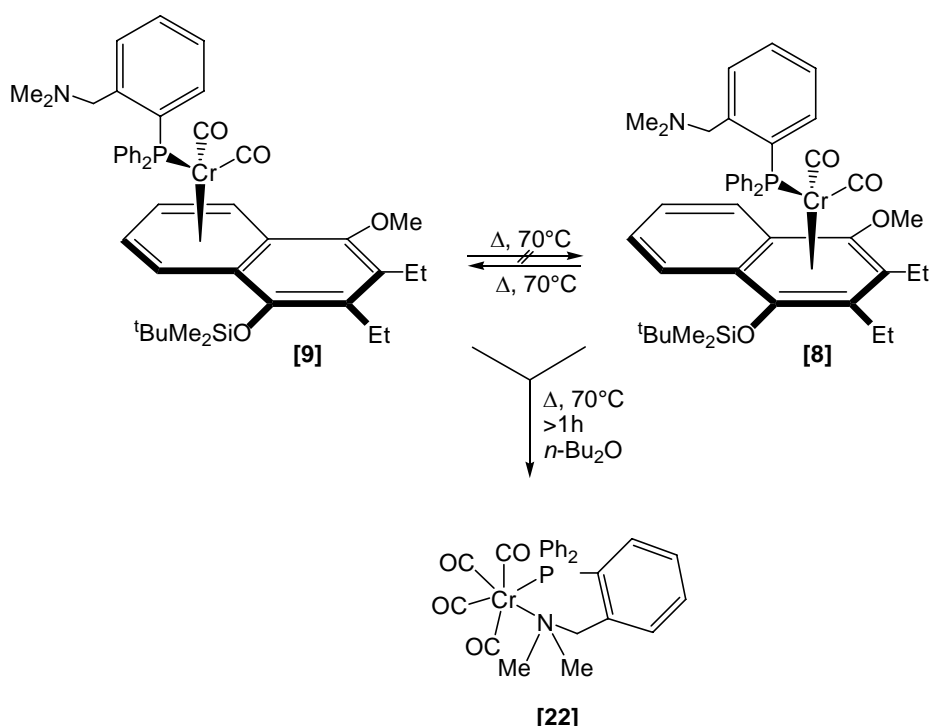
3.3.2.1.3.2 IR-spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Im IR-Spektrum werden die Valenzschwingungen des Komplexes [7] bei der Bestrahlung des Phosphan-Chrom-Komplexes [6] identifiziert. Das IR-Spektrum zeigt eine Aufspaltung der symmetrischen und der antisymmetrischen Schwingungsbande. Die A_1 -Bande erscheint bei 1900 cm^{-1} . Die Schwingungen der Rasse B_1 werden bei 1853 cm^{-1} und 1844 cm^{-1} beobachtet.

3.3.2.2 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerungen der Komplexe [8] und [9]

3.3.2.2.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [8] und [9]

Abb. 3-27:
Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung der Komplexe [8] und [9].



Zur Synthese des Monocarbonylphosphanchrom(0)-Komplexes wird jeweils eine Lösung der Verbindungen [8] und [9] in *n*-Dibutylether für 3 Stunden auf 70°C erwärmt. Der Verlauf der Reaktionen wird jeweils IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Ablauf eine Stunde ist das Koordinationsisomer [9] nachweisbar, infolge weitere Erwärmung bildet sich zunehmend das Zersetzungsprodukt [19]. Ebenfalls bei der Umsetzung des Koordinationsisomers [9] wird nach Ablauf eine Stunde das Zersetzungsprodukt [22] nachgewiesen.

Ein Monocarbonylphosphanchromchelate-Komplex kann hier in keinem Fall nachgewiesen werden. Dies steht in Einklang mit der durch die Einführung des Donorliganden 2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan- verstärkten Rückbindung von Chrom zu den verbliebenen Carbonylliganden, deren Abspaltung daher erschwert ist. Die Verwendung dieses Donorliganden führt jedoch zur Abspaltung des Naphthalenliganden. Allerdings wird ein Tetracarbonylphosphanchromchelate-Komplex [22] isoliert. Dieser wird durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Röntgenstrukturanalyse identifiziert.

3.3.2.2.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [8] und [9]

Ebenso wird der Versuch einer Synthese des Chelat-Komplexes auf photochemischen Wege durchgeführt.

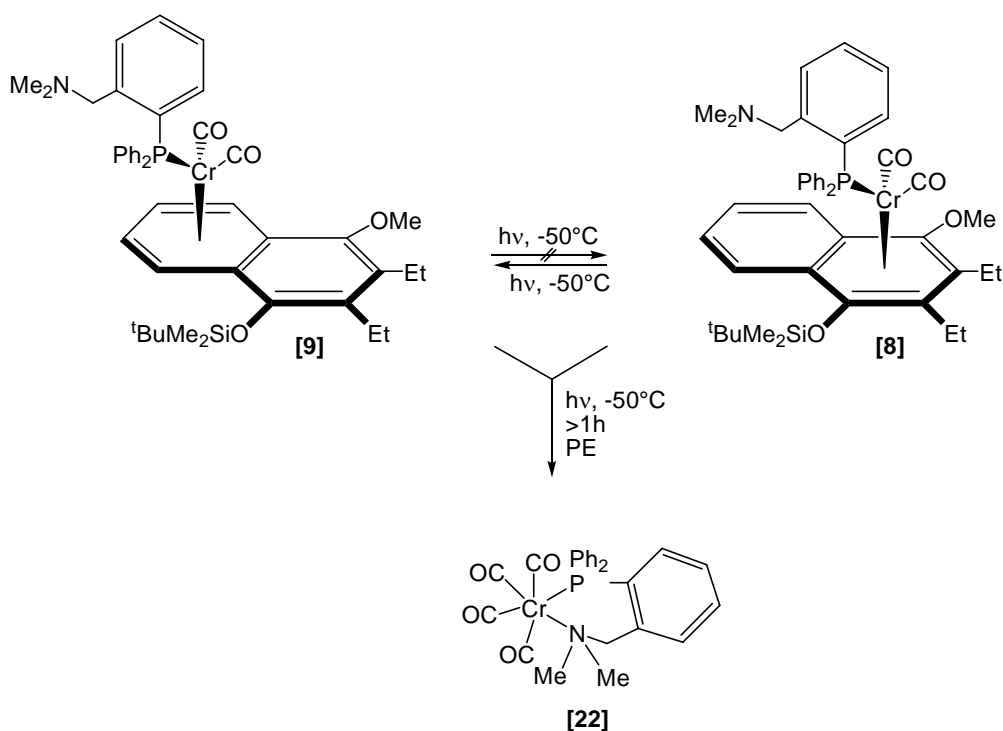


Abb. 3-28:
Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung der Komplexe [8] und [9].

Die jeweils in Petrolether gelösten Reaktionspartner [8] und [9] werden bei -50°C für 3 - 4 Stunden mit einer Quecksilber-dampflampe (125 W) bestrahlt.

Bei dem Reaktant [8] wird eine Farbveränderung von tiefrot zu orange-gelb beobachtet, die den Zerfall des Komplexes anzeigt. Ebenfalls wird bei dem Isomer [9] eine Farbänderung von rot-braun zu orange-gelb beobachtet. Nach Aufarbeitung kann der gebildete Komplex [22] in hoher Ausbeute erhalten werden.

Nach dem photochemischen Verfahren entsteht kein Monocarbonylphosphanechromchelate-Komplex. Stattdessen kann ein Tetracarbonylphosphanechromchelate-Komplex [22] isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgt mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse.

3.3.2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe [8] und [9]

3.3.2.2.3.1 IR-spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das IR-Spektrum der Komplexe **[8]** und **[9]** zeigt die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1895 cm^{-1} und 1844 cm^{-1} , die typisch für den Komplex **[9]** sind, und bei 1880 cm^{-1} , 1828 cm^{-1} , die den Komplex **[8]** identifizieren. Nach der Erwärmung des Komplexes **[8]** auf 70°C für 1 Stunde zeigen sich nur noch die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden im IR-Spektrum bei 1895 cm^{-1} und die antisymmetrische Schwingung bei 1844 cm^{-1} , die eine erfolgte Metallwanderung nachweisen. Bei Verlängerung der Reaktionszeit zeigt sich im IR-Spektrum die A_1^1 -Bande bei 2011 cm^{-1} , die A_1^2 -Bande bei 1891 cm^{-1} , die B_1 -Bande bei 1906 cm^{-1} sowie die B_2 -Bande bei 1870 cm^{-1} . Diese Carbonylliganden-Schwingungen sind ein eindeutiges Indiz für die Bildung des Tetracarbonylphosphanchrom-Chelat-Komplexes **[22]**.

3.3.2.2.3.2 IR-spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Im IR-Spektrum werden ebenso die Carbonylliganden-Schwingungen des Komplexes **[22]** bei der Bestrahlung des Phosphan-Chrom-Komplexes **[8]** bzw. **[9]** beobachtet. Das IR-Spektrum von Verbindung **[22]** zeigt eine Aufspaltung der symmetrischen sowie der asymmetrischen Schwingungsbanden. Die A_1 -Schwingung der Carbonylliganden führt zu einer Bande bei 2011 cm^{-1} , die A_1^2 bei 1891 cm^{-1} . Die Schwingungen der Rasse B_1 sowie B_2 werden bei 1906 cm^{-1} und 1870 cm^{-1} beobachtet.

3.3.2.2.3.3 NMR-spektroskopische Kontrolle der thermischen und photochemischen Experimente

Im ^1H -NMR-Spektrum treten die Protonensignale des 2,*N,N*-Dimethylamino-benzylphosphan-Liganden im Bereich von $\delta = 7.45$ bis 6.84 ppm auf. Die Signale der Methylen- sowie die beiden Methylgruppen werden bei $\delta = 3.31$ und $\delta = 2.55\text{ ppm}$ beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum besitzen die Carbonylliganden mit $\delta = 231.9\text{ ppm}$ die höchste chemische Verschiebung. Die Signale der Ethylgruppe liegt bei $\delta = 69.9\text{ ppm}$, die Signale der Methylgruppe absorbiert bei $\delta = 67.8\text{ ppm}$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Signal für den 2,*N,N*-Dimethylaminobenzylphosphan-Liganden bei $\delta = 48.2$ ppm.

3.3.2.2.3.4 Massenspektrometrische Kontrolle der thermischen und photochemischen Experimente

Das EI-Massenspektrum weist den Peak des Molekülions mit einer Intensität von 14% auf. Charakteristische Fragmentierungsreaktionen des Komplexes **[22]** sind der Verlust vierer Carbonylliganden ($m/z = 371$ (20)) sowie die Abspaltung des Chromfragments ($m/z = 319$ (48)). Die Zerfallsreaktionen des verbleibenden Phosphanliganden werden hauptsächlich durch den Verlust von aromatischen Liganden ausgemacht, wobei die Abspaltung einer Aminogruppe zum Basispeak des Spektrums führt.

3.3.2.2.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung des Komplexes **[22]** in Dichlormethan/Heptan-Gemisch werden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels orange-gelbe, monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) erhalten (Abb. 3-29).

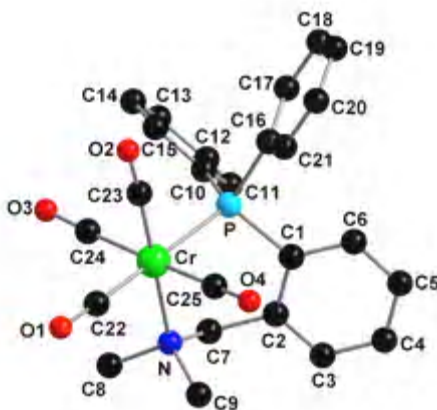


Abb. 3-29:
Molekülstruktur
des Komplexes
[21].

Ausgewählte Bindungslängen: C1-P 1.829(3), C3-H3 0.9500, C7-N 1.501(3), C22-O1 1.1665(3), C22-Cr 1.852(3), C23-O2 1.161(3), Cr-N 2.259(2), Cr-P 2.3810(8) Å.

Ausgewählte Bindungswinkel: C6-C1-C2 119.2(3), C6-C1-P 122.4(2), C4-C3-H3 119.7, N-C7-C2 115.5(2), C15-C10-P 118.51(19), O1-C22-Cr 175.7(3), C23-Cr-C22 88.21(12), C24-Cr-N 92.40(11), C23-Cr-P 90.53(8), C10-P-Cr 117.61(8)°.

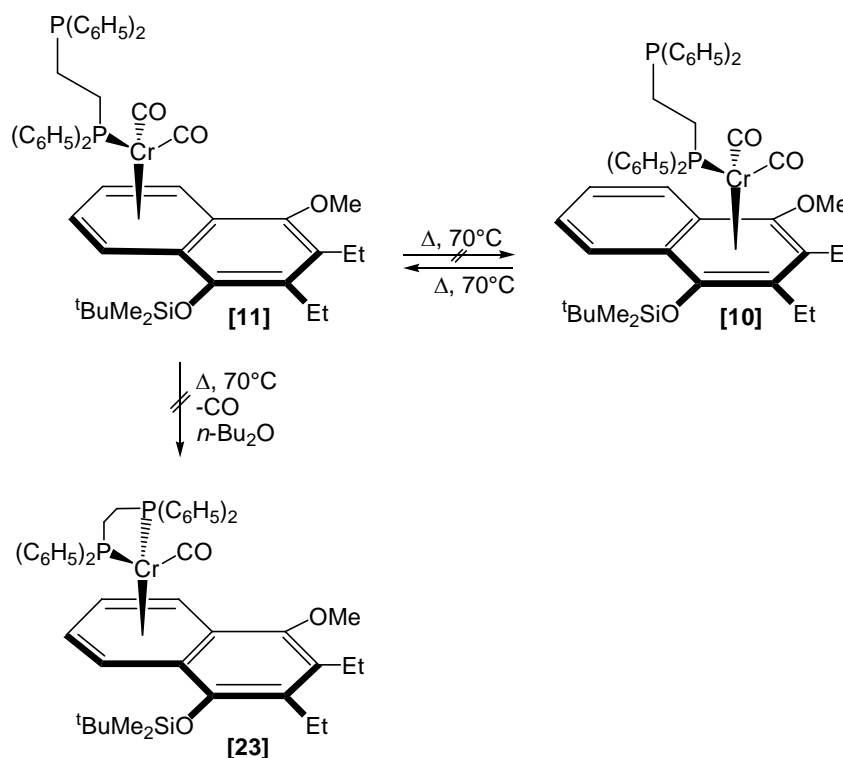
Ausgewählte Torsionswinkel: C6-C1-C2-C3 0.7 (4), P-C1-C2-C3 -177.69(19), C3-C2-C7-N 112.1(3), O2-C23-Cr-C25 -140(7), O2-C23-Cr-N 64(8), O2-C23-Cr-P 129(7), P-Cr-N-C7 -9.59(19), N-Cr-P-C10 81.23(12)°.

Die Ausbildung des sechsgliedrigen Metallacyclus erzwingt für das Zentralatom eine erhebliche Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie. Die Amino-Gruppe ist nahezu ideal tetraedrisch konfiguriert. Die Länge der Chrom-Stickstoff-Bindung beträgt 2.26 Å, während sich der Abstand zwischen dem Chrom- und dem Phosphoratom auf 2.38 Å beläuft. Dies ist 0.14 Å bzw. 0.06 Å länger als im Fall des Komplexes [15] bzw. [19]. Die beiden senkrecht auf der Ebene des Metallacyclus stehenden CO-Gruppen sind von dem Chelatliganden weggebogen. Eine der Chrom-Kohlenstoff-Bindungen der Carbonylverbindungen ist mit 1.83 Å deutlich gegenüber der anderen Chrom-Carbonyl-Bindungen verkürzt, was einen signifikanten *trans*-Effekt - verursacht durch den Stickstoff-Chelat-Liganden - anzeigt.

3.3.2.3 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [10] und [11]

3.3.2.3.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerungen der Komplexe [10] und [11]

Abb. 3-30:
Haptotrope Metallwanderung versus Chelatierung der Komplexe [10] und [11].



Zielmolekül ist das Monocarbonylphosphochrom(0)-Chelat-Komplexe [23]. Eine Lösung der Verbindungen [10] in *n*-Dibutylether wird für 3 Stunden auf 70°C

erwärmt. In einem zweiten Schlenkrohr wird die Verbindung **[11]** unter gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Umsetzungen IR-spektroskopisch überprüft. Eine haptotrope Umlagerung erfolgte bei dem Koordinationsisomer **[10]** zu dem Isomer **[11]**. Die Verbindung **[11]** zeigte hingegen nach dreistündiger thermischer Induktion keine Veränderung.

3.3.2.3.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe **[10]** und **[11]**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die Chelatisierung der Komplexe **[10]** und **[11]** auf photochemischem Wege zu induzieren. Die jeweils in Petrolether gelöste Verbindungen **[10]** und **[11]** werden bei -50°C für 3 - 4 Stunden mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Die Reaktionen werden jeweils IR-spektroskopisch verfolgt. Bei dem Komplex **[10]** wird eine partielle Umlagerung zum Komplex **[11]** beobachtet, während beim Komplex **[11]** keine Veränderung festgestellt werden kann.

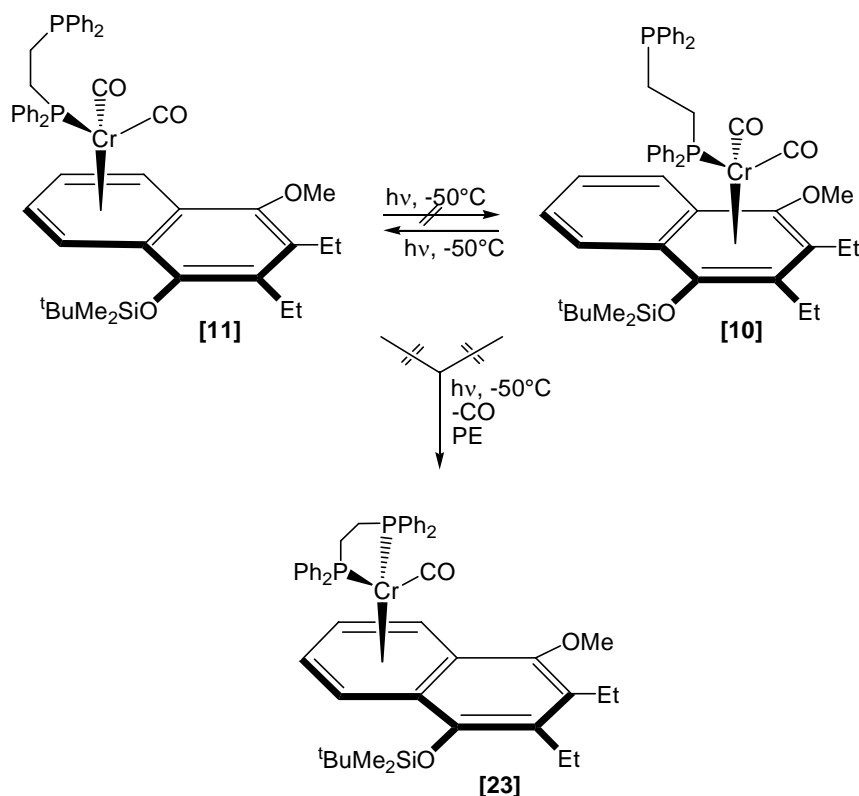


Abb. 3-31:
*Haptotrope
Metallumlage-
rung versus Che-
latisierung der
Komplexe **[10]**
und **[11]**.*

3.3.2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe [10] und [11]

3.3.2.3.3.1 IR-Spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das IR-Spektrum von Mischungen der Komplexe [10] und [11] zeigt die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1876 sowie 1824 cm^{-1} , die typisch für den Komplex [10] sind, und 1888 und 1843 cm^{-1} , die den Komplex [11] identifizieren. Nach der Erwärmung des Komplexes [10] auf 70°C zeigen sich die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden im IR-Spektrum bei 1886 cm^{-1} und die antisymmetrische Schwingung bei 1843 cm^{-1} , womit der Nachweis für eine Metallumlagerung erbracht ist.

3.3.2.3.3.2 IR-Spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Im IR-Spektrum werden die Valenzschwingungen des Komplexes [11] bei der Bestrahlung des Phosphan-Chrom-Komplexes [10] identifiziert. Das IR-Spektrum von Verbindung [11] zeigt eine Aufspaltung der symmetrischen sowie der antisymmetrischen Schwingungsbande. Die A_1 -Bande absorbiert bei 1886 cm^{-1} . Die B_1 -Schwingung wird bei 1843 cm^{-1} beobachtet.

3.3.2.4 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerungen der Komplexe [12] und [13]

3.3.2.4.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [12] und [13]

Zur Synthese des Monocarbonylphosphanchrom(0)-Komplexes [24] wird jeweils eine Lösung der Verbindungen [12] und [13] in *n*-Dibutylether auf 70°C für 4 Stunden erwärmt. Bei dem Phosphanchrom(0)-Komplex [13] ergibt sich erneut keine Veränderung, bei dem Phosphanchrom(0)-Komplex [12] wird hingegen eine Wanderung zu dem thermodynamisch stabileren Phosphanchrom(0)-Komplex [13] beobachtet. Eine Chelatisierung kann in keinem der beiden Fälle nachgewiesen werden. Ebenfalls steht dies in Einklang mit der- durch die Einführung des Do-

norliganden 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan- verstärkten Rückbindung von dem Chrom-Zentralatom zu den verbliebenen Carbonylliganden, deren Abspaltung daher erschwert ist (Vergl. Komplexe [10] und [11]).

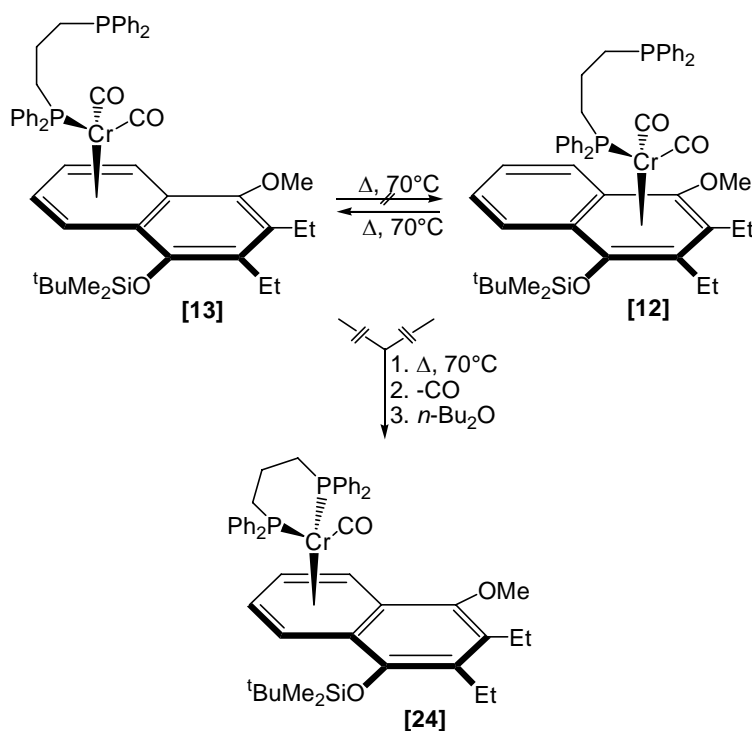
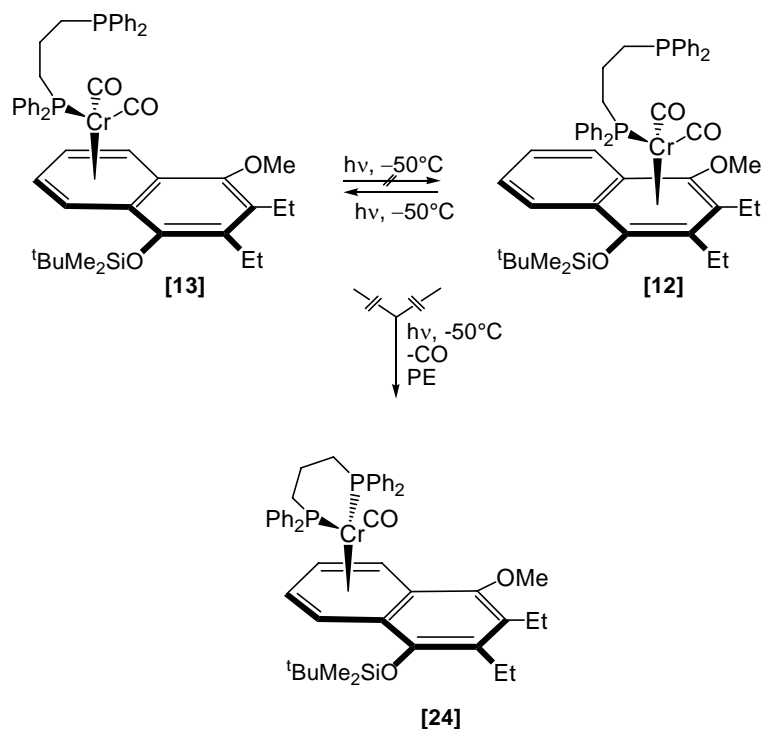


Abb. 3-32:
Haptotrope
Metallumlage-
rung versus Che-
latisierung der
Komplexe [12]
und [13].

3.3.2.4.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderungen der Komplexe [12] und [13]

Neben der thermischen Reaktionsführung wird weiterhin versucht, die Synthese des Chelat-Komplexes photochemisch zu induzieren. Die Verbindungen [12] und [13] werden jeweils in Petrolether gelöst und anschließend bei -50°C für 3 - 4 Stunden bestrahlt. IR-Spektroskopisch kann ebenfalls keine Chelatisierung nachgewiesen werden.

Abb. 3-32:
Haptotrope
Metallumlage-
rung versus Che-
latisierung der
Komplexe [12]
und [13].



3.3.2.4.3 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe [12] und [13]

3.3.2.4.3.1 IR-Spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das IR-Spektrum der Komplexe [12] und [13] zeigt die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1895 und 1825 cm⁻¹. Diese sind typisch für den Komplex [13]. Die ebenfalls beobachteten Schwingungen bei 1876 und 1824 cm⁻¹ sind auf den Komplex [12] zurückführbar. Nach der Erwärmung des Komplexes [12] auf 70°C für 3 Stunde zeigen sich nur noch die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylligand im IR-Spektrum bei 1895 cm⁻¹ und die antisymmetrische Schwingung bei 1825 cm⁻¹, womit der Nachweis für eine Metallwanderung erbracht ist.

3.3.2.4.3.2 IR-Spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Nach der Belichtung des Komplexes [12] bei -50°C für 3 Stunde in Petrolether zeigt sich die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden im IR-Spek-

trum bei 1895 cm^{-1} und die antisymmetrische Schwingung bei 1825 cm^{-1} , was eine erfolgte Metallwanderung nachweist. Bei dem Komplex **[13]** kann hingegen keine Veränderungen beobachtet werden. Eine Chelatisierung ist in keinem der beiden Fälle feststellbar.

3.3.2.5 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerungen des Komplexes **[14]**

3.3.2.5.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung des Komplexes **[14]**

Eine in *n*-Dibutylether gelöste Verbindung **[14]** wird auf 70°C für 3 Stunden erwärmt. Der Verlauf dieser Reaktion wird IR-spektroskopisch kontrolliert. Es kann bei dem Komplex **[14]** weder eine Chelatisierung noch eine Umlagerung nachgewiesen werden. Dies weist zweifelsfrei Komplex **[14]** als die thermodynamisch stabilere Verbindung nach.

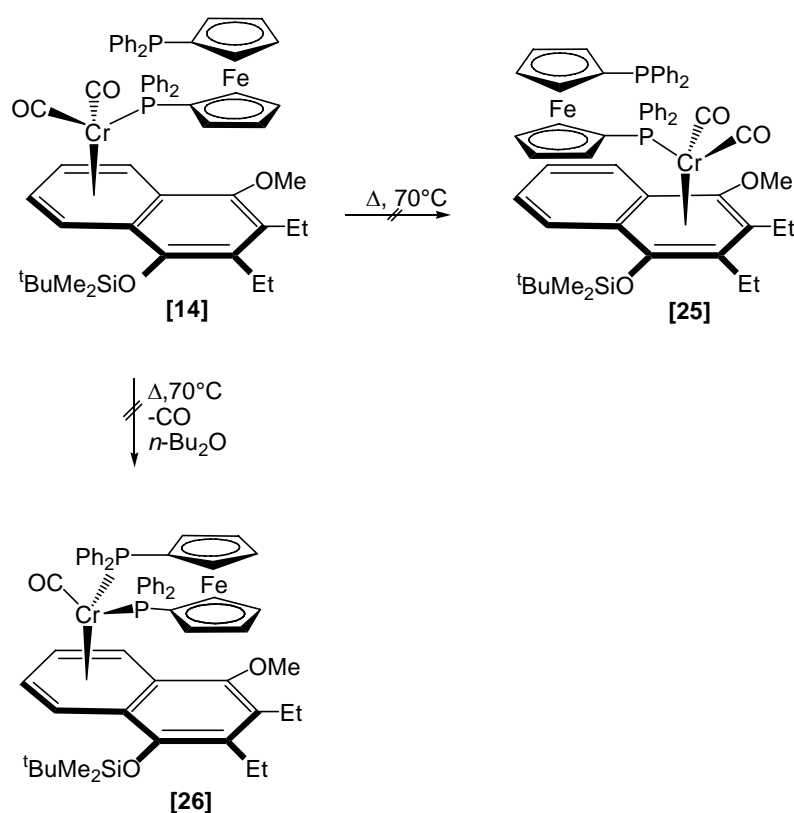
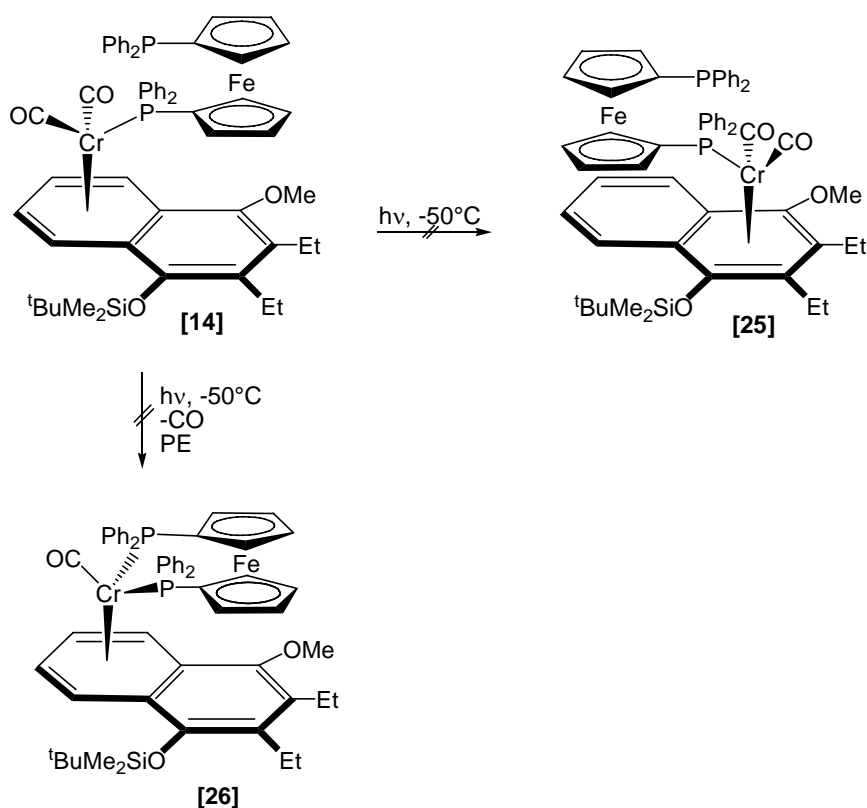


Abb. 3-34:
Haptotrope Metall-
umlagerung ver-
sus Chelatisie-
rung des Kom-
plexes [14].

3.3.2.5.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerung des Komplexes [14]

Neben der thermischen Reaktionsführung wird weiterhin versucht, die Synthese des Chelat-Komplexes photochemisch zu induzieren. Die in Petrolether gelöste Verbindung [14] wird bei -50°C für 3 - 4 Stunden mit einer Quecksilberdampfampe (125 W) bestrahlt. Der Verlauf dieser Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt. Es kann keine Chelatisierung nachgewiesen werden; es erfolgte lediglich eine Zersetzung des Komplexes.

Abb. 3-35:
Haptotrope Metall-
wanderung ver-
sus Chelati-
sierung des Kom-
plexes [14].



3.3.2.5.3 Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes [14]

3.3.2.5.3.1 IR-Spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das Ergebnis der thermischen Induktion des Phosphan-Chrom-Komplexes [14] zeigt im IR-Spektrum die symmetrische Valenzschwingung der Carbonylliganden

bei 1893 cm^{-1} , die antisymmetrische Schwingung bei 1840 cm^{-1} . Somit ist weder eine Chelatisierung noch eine Metallumlagerung nachgewiesen.

3.3.2.6 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerungen der Komplexe [16] und [17]

3.3.2.6.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung der Komplexe [16] und [17]

Eine Lösung der Verbindungen [16] und [17] werden jeweils in *n*-Dibutylether für 3 Stunden auf 65°C erwärmt. Üblicherweise wird der Verlauf der Reaktionen jeweils IR-spektroskopisch kontrolliert. Es erfolgt eine partielle Umlagerung bei der Verbindung [16] zum Isomer [17]. Es kann weder eine Chelatisierung noch eine Umlagerung des Komplexes [17] festgestellt werden. Dies weist somit Komplex [17] zweifelsfrei als die thermodynamisch stabilere Verbindung aus.

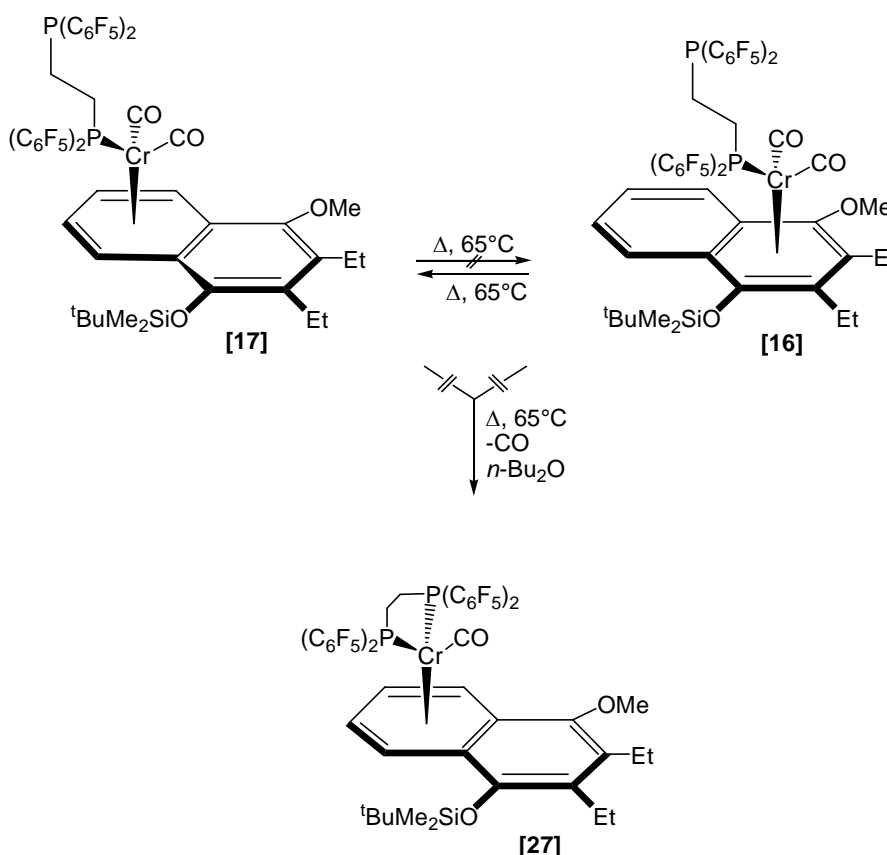
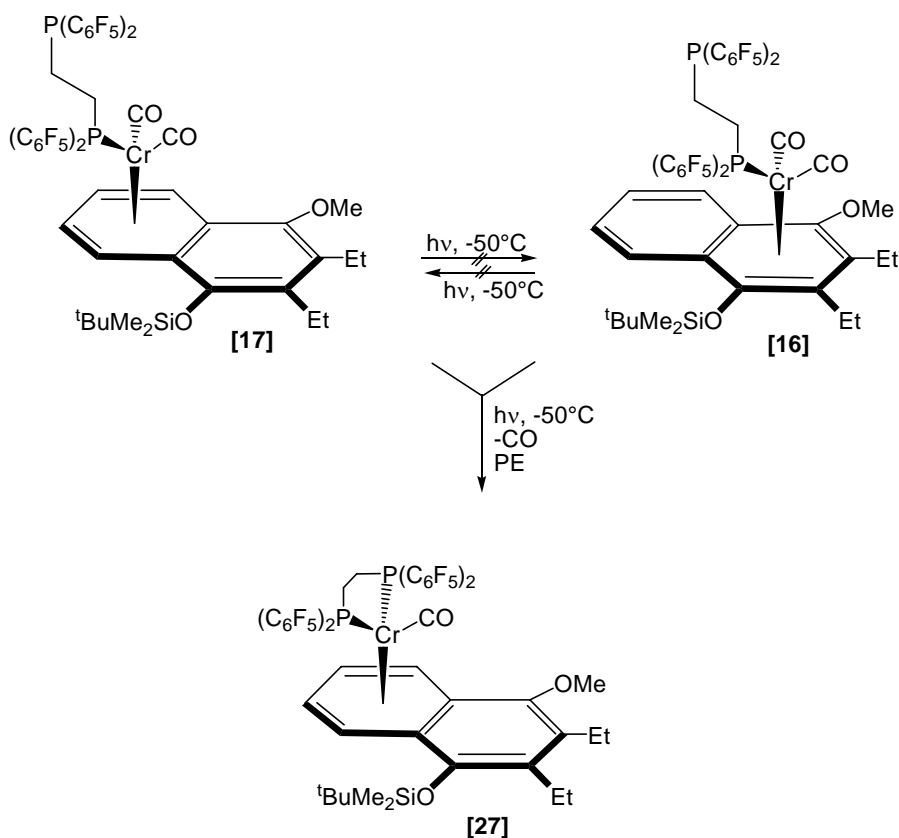


Abb. 3-36:
Haptotrope
Metallumlage-
rung versus Che-
latisierung der
Komplexe [16]
und [17].

3.3.2.6.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderung der Komplexe [16] und [17]

Außer der thermischen Reaktionsführung wird die Synthese des Chelat-Komplexes [27] auch photochemisch versucht. Die Verbindungen [16] und [17] werden jeweils in Petrolether gelöst und anschließend bei -50°C für 5 Stunden bestrahlt. Die Reaktionen werden jeweils IR-spektroskopisch verfolgt. Sowohl bei dem Komplex [16] als auch bei dem Isomer [17] wird eine Farbveränderung von rot zu braun beobachtet. Eine erfolgte Chelatisierung kann hier nachgewiesen werden. Diese läßt sich durch NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse bestätigen.

Abb. 3-37:
Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung der Komplexe [16] und [17].



3.3.2.6.3 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe [16] und [17]

3.3.2.6.3.1 IR-Spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das IR-Spektrum zeigt die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1916 und 1855 cm^{-1} , die den Komplex **[16]** identifizieren. Nach der Erwärmung des Komplexes **[16]** auf 70°C wurde eine partielle Metallwanderung zu dem Isomer **[17]** beobachtet.

3.3.2.6.3.2 IR-Spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Bei der Photolyse sowohl des Phosphan-Chrom-Komplexes **[16]** als auch **[17]** wird im IR-Spektrum die Valenzschwingung für die Verbindung **[27]** identifiziert. Das IR-Spektrum des Komplexes **[27]** zeigt eine einzige Schwingung des Carbonylliganden bei 1830 cm^{-1} , welche die Chelatisierung nachweist.

3.3.2.6.3.3 NMR-Spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale der durch das metallorganische Fragment hochfeldverschobenen Arylwasserstoffatome im Bereich von $\delta = 6.20$ ppm und $\delta = 4.87$ ppm; die Signale der Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppen liegen zwischen $\delta = 2.87$ und $\delta = 2.13$ ppm. Die Silicium-gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.23$ und $\delta = 0.20$ ppm.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden für die Phosphorliganden zwei Dubletts bei $\delta = 84.1$ und $\delta = 91.6$ ppm beobachtet.

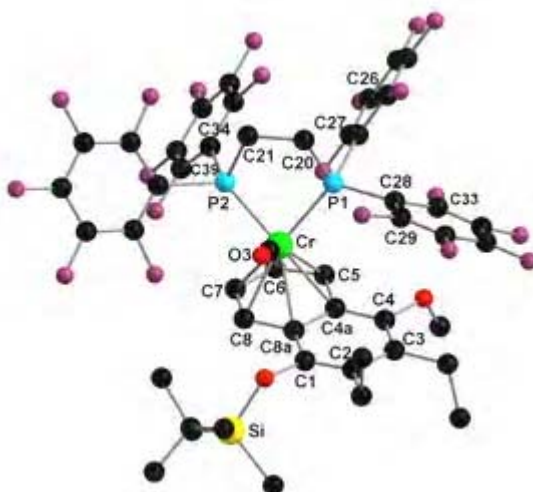
3.3.2.6.3.4 Massenspektrometrische Kontrolle der photochemischen Experimente

Im ESI-Massenspektrum wird das Molekülion mit 6% Intensität detektiert. Die Fragmentierung beginnt mit der sukzessiven Abspaltung des Carbonylliganden. Im Spektrum ist das charakteristische Zerfallsprodukt zu finden. Das Fragment der Masse 1154 (relative Intensität von 93%) ist auf den Verlust von einem Carbonylliganden zurückzuführen. Es wird von der Abspaltung des Phosphorliganden ($m/z = 396$ (4)) und des Chromatoms ($m/z = 344$ (64)) gefolgt. Durch hochauflösende Massenspektrometrie wird die Summenformel des Komplexes **[27]** zu $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{F}_{20}\text{P}_2\text{SiCr}$ bestimmt.

3.3.2.6.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung des Phosphan-Chrom-Chelat-Komplexes [27] in einer Mischung aus Heptan und Dichlormethan werden durch langsames Entweichen der Lösungsmittel rot braune Kristalle der Raumgruppe P23 erhalten (Abb. 3-38). Hier zeigt das metallorganische Fragment eine gewisse Verzerrung, wobei eine der Chrom-Phosphor-Bindungen (Länge 2.23 bzw. 2.24 Å) eine gestaffelte Konformation zwischen den Kohlenstoffatomen C4a und C5 liegt, die andere ekliptisch bezüglich des Kohlenstoffatoms C7 steht. Das Chromatom ist ähnlich wie bei den Dicarboxylkomplexen [8] und [16] nicht zentrisch an den aromatischen Ring gebunden, sondern besitzt längere Bindungen zu den ringverknüpfenden Kohlenstoffatomen.

Abb. 3-38:
Molekülstruktur
des Komplexes
[27].



Ausgewählte Bindungslängen: Cr-C4a 2.321(6), Cr-C5 2.209(6), Cr-C6 2.208(6), Cr-C7 2.177(6), Cr-C8 2.196(6), Cr-C8a 2.313(6), C1-C2 1.361(8), C2-C3 1.441(8), C3-C4 1.374(8), C4-C4a 1.417(8), C4a-C8a 1.422(8), Cr-P1 2.2375(19), Cr-P2 2.2256(19) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: C4-C4a-C8a-C1 4.4(8), Cr-C7-C8-C8a -59.9(8), C5-C4a-C8a-C1 -176.0(5), C3-C4-C4a-Cr 88.9(7), C29-C28-P1-Cr -73.8(5), C33-C28-P1-Cr 95.9(5), P1-C26-C27-C28 177.8(4), C39-C34-P2-Cr 72.3(5), C6-C7-Cr-P1 24.2(6), C8-C7-Cr-P2 -122.6(3), C7-C8-Cr-P1 -132.3(5), C7-C8-Cr-P2 66.4(4)°.

3.3.2.7 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerung des Komplexes [18]

3.3.2.7.1 Thermisch induzierte haptotrope Metallumlagerung des Komplexes [18]

Eine Lösung des Komplexes [18] wird in *n*-Dibutylether für 3 Stunden auf 90 °C erwärmt. Üblicherweise wird die Reaktion IR-spektroskopisch kontrolliert. Eine Veränderung der Verbindung [18] wird nicht beobachtet. Dies weist zweifelsfrei Komplex [18] als die thermodynamisch stabilere Verbindung aus.

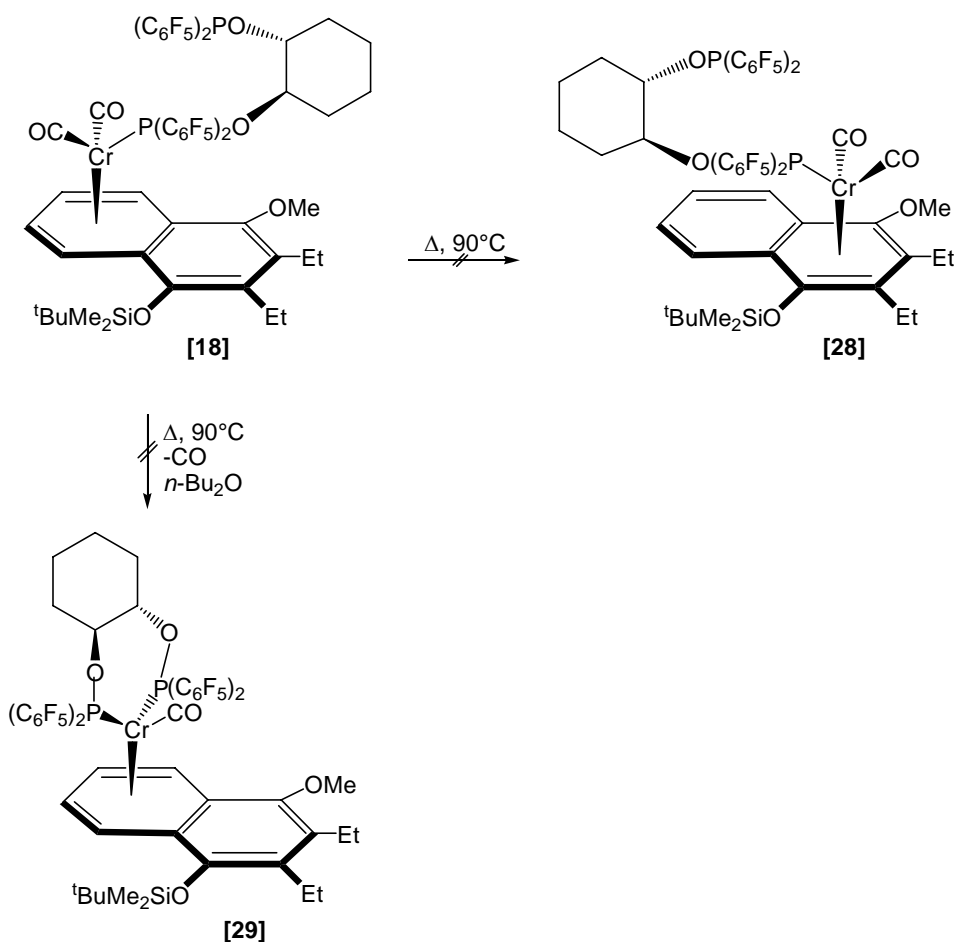


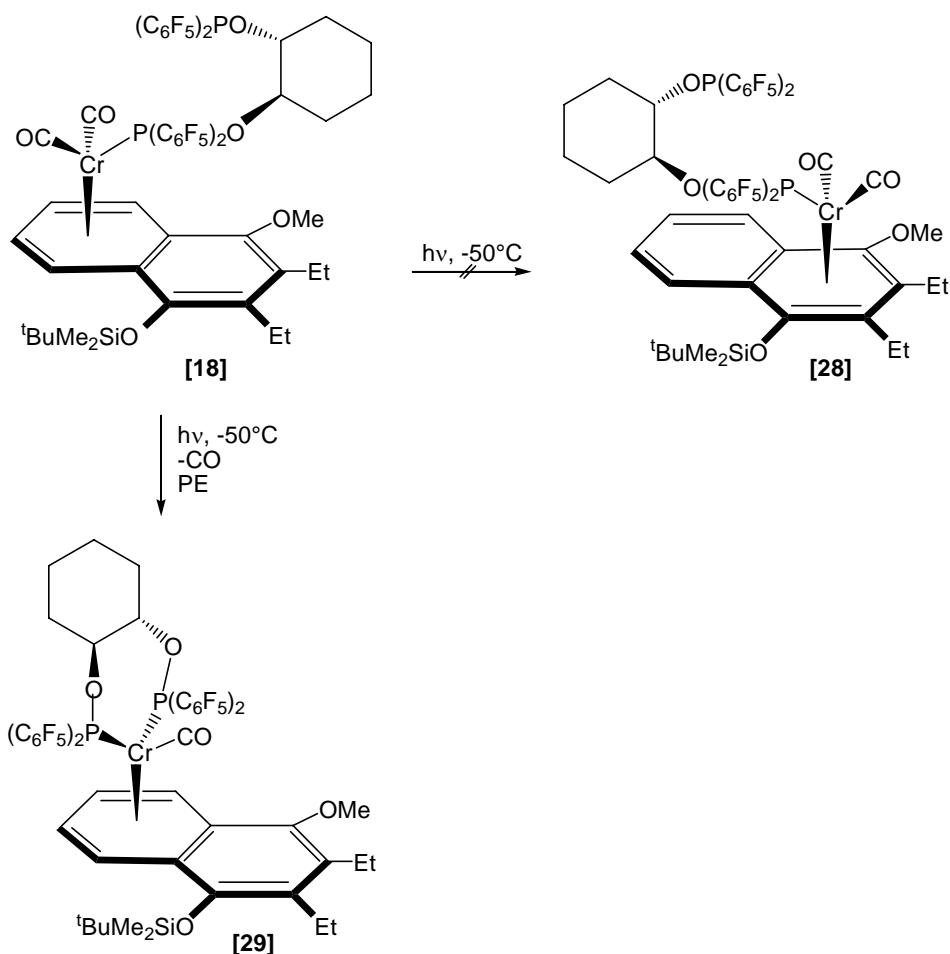
Abb. 3-39:
Haptotrope Metallwanderung versus Chelatisierung des Komplexes [18].

3.3.2.7.2 Photochemisch induzierte haptotrope Metallwanderung des Komplexes [18]

Neben der thermischen Reaktionsführung wird die Synthese des Chelat-Komplexes [29] auch photochemisch durchgeführt. Die Verbindung [18] wird in Petrolether gelöst und anschließend bei -50 °C für 5 Stunden mit einer Quecksilberdampfampe (125 W) bestrahlt. Die Vermutung einer erfolgten Chelatisierung durch eine Farbänderung von rot zu braun wird durch das IR-Spektrum

bestätigt. Diese lässt sich sowohl durch NMR-Spektroskopie als auch Röntgenstrukturanalyse bestätigen.

Abb. 3-40:
Haptotrope Metallumlagerung versus Chelatisierung des Komplexes [18].



3.3.2.7.3 Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes [18]

3.3.2.7.3.1 IR-Spektroskopische Kontrolle der thermischen Experimente

Das IR-Spektrum zeigt die Valenzschwingungen der Carbonylliganden bei 1916 und 1855 cm^{-1} , die den Komplex [18] identifizieren. Nach der Erwärmung des Komplexes [18] auf 90°C wird weder eine Metallwanderung noch eine Chelatisierung beobachtet.

3.3.2.7.3.2 IR-Spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Das Ergebniss der Photolyse des Phosphan-Chrom-Komplexes [18] zeigt im IR-Spektrum die Valenzschwingung des Carbonylliganden bei 1744 cm^{-1} für die Verbindung [29]. Somit ist die Chelatisierung nachgewiesen.

3.3.2.7.3.3 NMR-Spektroskopische Kontrolle der photochemischen Experimente

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale der durch das metallorganische Fragment hochfeldverschobenen Arylwasserstoffatome im Bereich von $\delta = 6.14$ und $\delta = 4.35$ ppm; die Signale der Methylenwasserstoffatome der Ethylgruppen liegen zwischen $\delta = 2.90$ und $\delta = 2.02$ ppm. Die Signale der Silicium-gebundenen Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0.31$ und $\delta = 0.23$ ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Signal des Carbonylliganden bei $\delta = 239.4$ ppm, durch Kopplung mit dem Phosphoratom spalten sie in Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{CP}} = 21.0$ Hz auf. Die Signale der phenolischen Kohlenstoffatome erscheinen bei $\delta = 143.8$ und $\delta = 142.3$ ppm. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome des chromkoordinierten Rings besitzen Verschiebungen von $\delta = 90.5$ bis $\delta = 80.0$ ppm. Die Methylresonanzen der Silylschutzgruppe treten bei $\delta = -2.2$ ppm und $\delta = -4.0$ ppm auf.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [29] zeigt Verschiebungen bei $\delta = 182.2$ und $\delta = 164.7$ ppm.

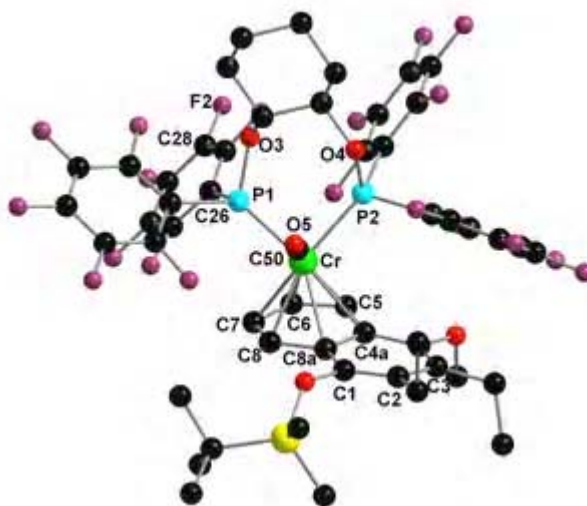
3.3.2.7.3.4 Massenspektrometrische Kontrolle der photochemischen Experimente

Im ESI-Massenspektrum wird das Molekülion mit 5% Intensität detektiert. Die Fragmentierung beginnt mit der sukzessiven Abspaltung des Carbonylliganden. Im Spektrum ist das charakteristische Zerfallsprodukt zu finden. Der Verlust des Carbonyl- und Phosphanliganden führt zu Fragmenten der Massen 1240(4) und 396(12). Der Basispeak des Spektrums geht auf das Kation des aromatischen Liganden zurück, das unter Verlust von Alkylgruppen weiter fragmentiert. Die elementare Zusammensetzung $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{F}_{20}\text{SiP}_2\text{Cr}$ wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie ermittelt.

3.3.2.7.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Aus einer Lösung des Phosphan-Chrom-Chelat-Komplexes [29] in einer Mischung aus Heptan und Dichlormethan werden durch langsames Entweichen der Lösungsmittel rot braune Kristalle der Raumgruppe P23 erhalten (Abb. 3-41).

Abb. 3-41:
Molekülstruktur
des Komplexes
[29].



Ausgewählte Bindungslängen: Cr1-C4a 2.380(4), Cr1-C5 2.222(5), Cr1-C6 2.206(5), Cr1-C7 2.191(5), Cr1-C8 2.206(5), Cr1-C8a 2.334(5), C1-C2 1.377(6), C2-C3 1.438(7), C3-C4 1.369(9), C4-C4a 1.424(5), C4a-C8a 1.418(6), C38-P2 1.864(5), Cr1-P1 2.2150(14), Cr1-P2 2.2348(15) Å.

Ausgewählte Torsionswinkel: C4-C4a-C8a-C1 9.1(6), Cr1-C7-C8-C8a -60.8(4), C5-C4a-C8a-C1 -173.8(4), C3-C4-C4a-Cr1 83.7(7), C7-C8-Cr1-P1 57.6(3), P1-C26-C27-F1 -2.6(6), P1-C26-C27-C28 177.8(4), F1-C27-C28-F2 1.9(7), C8-C7-Cr1-P1 -128.2(3), C38-P2-Cr1-C50 -154.5(2)°.

Hier zeigt das metallorganische Fragment, ähnlich wie beim Molekülstruktur [27], eine gewisse Verzerrung, wobei eine der Chrom-Phosphor-Bindungen (Länge 2.21 bzw. 2.23 Å) eine gestaffelte Konformation zwischen den Kohlenstoffatomen C4a und C5 einnimmt, die andere ekliptisch bezüglich des Kohlenstoffatoms C7 steht. Die Chrom-Phosphor-Abstände betragen für Komplex [29] 2.21 und 2.23 Å, die im Vergleich zum Komplex [27] (2.23 und 2.24 Å) kürzere Bindung spiegelt die erhöhte π -Acidität des *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan-Liganden wider. Das Chromatom ist wie in den vergleichbaren Strukturen der Komplexe [8], [16], und [27] nicht zentrisch an den aromatischen Ring gebunden, sondern besitzt längere Bindungen zu den ringverknüpfenden Kohlenstoffatomen.

3.3.3 Diskussion

Die Untersuchungen belegen, dass durch eine entsprechende Wahl des Liganden und der Reaktionsbedingungen eine Chelatisierung erreicht werden kann. Die Liganden dürfen weder Eigenschaften eines starken Donoren noch eines starken π -Akzeptors haben: Bei starken π -Akzeptorliganden kommt es zur Abspaltung des Naphthalenliganden unter Bildung von Tetracarbonylchromchelate-Komplexen. Der Ligand sollte zwischen diesen Extremen liegen und die Bindungseigenschaft von Kohlenstoffmonoxid emulieren.

4

Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

4.1.1 Haptotrope Metallumlagerungen

Es werden die thermische haptotrope Metallwanderung des durch [3+2+1]-Benzanellierung synthetisierten Tricarbonyl-Naphthalen-Komplexes **[2]** sowie die Kinetik der Umlagerung untersucht.⁹⁶

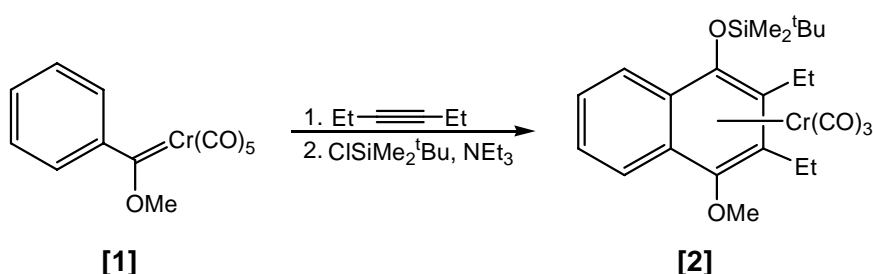
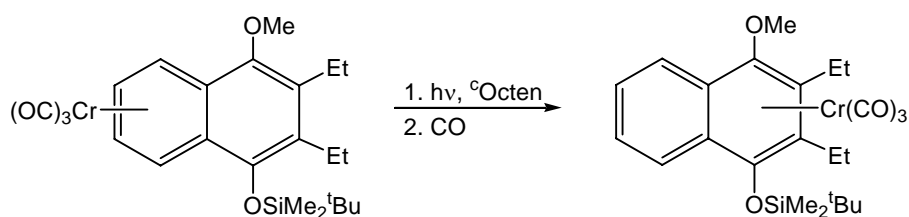


Abb. 4-1:
Thermisch induzierte haptotrope Wanderung des Tricarbonyl-Chrom-Komplexes [2].

Es kann nachgewiesen werden, dass das aus dem Benzanellierungsprodukt **[2]** und dessen Koordinationsisomer **[3]** bestehende Komplexpaar zu einem

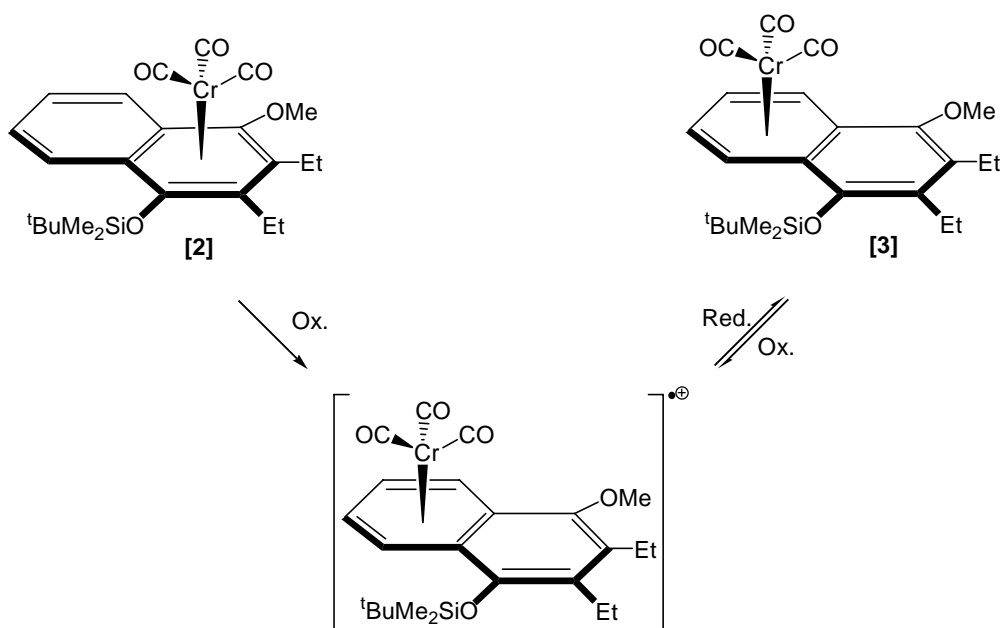
molekularen Schalter ausgebaut werden kann. Als erfolgreich erweist sich die Kombination einer geeigneten Modifikation der Coligandensphäre des Aren-Chrom-Komplexes mit einer photoinduzierten Anpassung der Coligandensphäre. Die Ligandenmodifikation des Komplexes (Carbonyl-Cycloocten-Austausch) lässt sich in einem nachfolgenden Schritt rückgängig machen, so dass die Verschiebung des Tricarbonyl-Chrom-Fragments entgegen der für Tricarbonylchrom-Komplexe etablierten thermodynamischen Vorzugsrichtung gelingt.⁹⁶ Hierdurch wird erstmals die steuerbare haptotrope Metallwanderung entlang des mehrkernigen Aromaten möglich.

Abb. 4-2:
Haptotrope Metallumlagerung entgegen der thermodynamischen Vorzugsrichtung.



Im Rahmen dieser Arbeit wird in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. W.E. Geiger Vermont, USA, die steuerbare haptotrope Umlagerung ebenfalls auf elektrochemischem Wege versucht. Erste cyclovoltammetrische Studien zeigen, dass die Metallwanderung auch redox-gesteuert induziert werden kann (Abb. 4-3).

Abb. 4-3:
Redox-gesteuerte haptotrope Metallwanderung.



Dies wird IR-spektroskopisch bestätigt. Der thermodynamische Komplex **[3]** stellt zweifelsfrei das stabilste Isomer dar.

Desweiteren wird der Versuch unternommen, durch Substitution einer der drei Carbonylgruppen in Verbindung **[3]** durch einen Acrylatliganden eine haptotrope Metallumlagerung zu induzieren (Abb. 4-4). Neben dem Methylacrylatkomplex **[20]** erhält man dabei das kinetisch stabile Komplexisomer **[2]**.

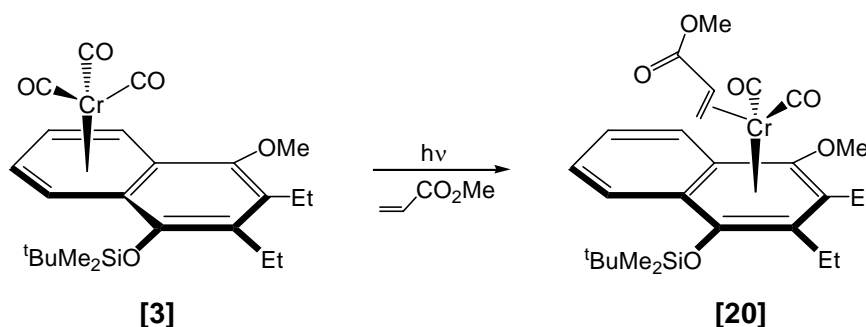


Abb. 4-4:
Synthese des
Methylacrylat-
Chrom(0)-Kom-
plexes [20].

Mit der Entwicklung einer photochemischen Induktionsvariante mittels Methylacrylat gelingt es, das metallorganische Fragment und somit das Produkt der thermischen Umlagerung **[3]** in das Regioisomer **[2]** zurückzuführen (Abb. 4-5).

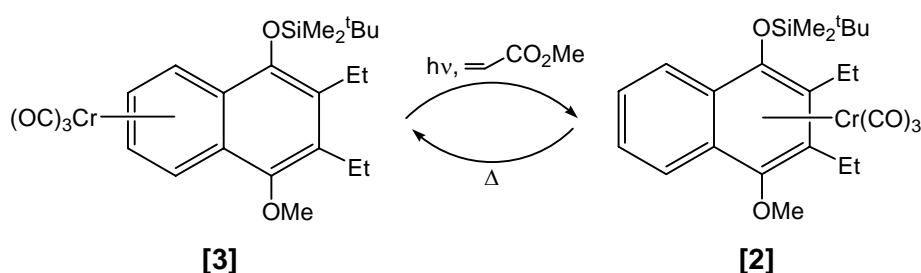


Abb. 4-5:
Molekularer
Schalter durch
gesteuerte hapt-
otrope Metallum-
lagerungen.

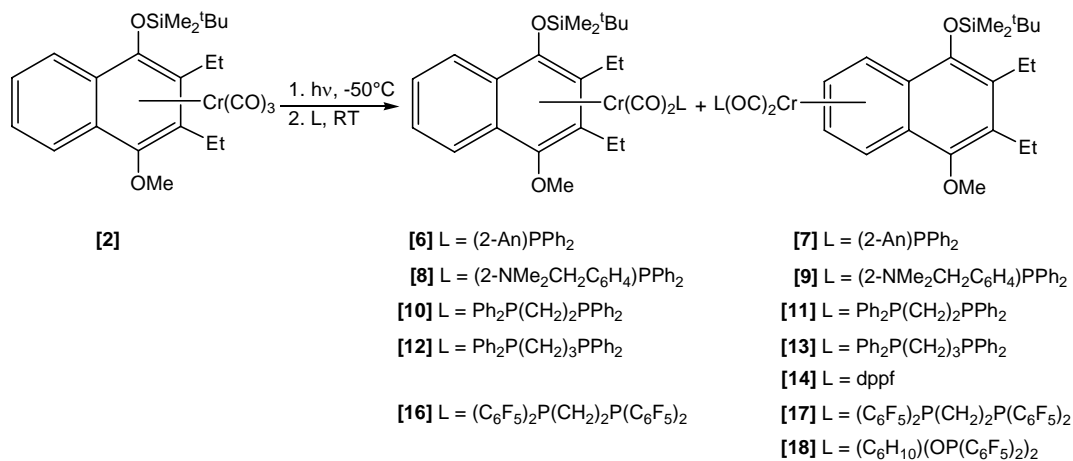
Somit wird ein molekularer Schalter auf der Basis einkerniger, metallorganischer Koordinationsverbindungen realisiert.

4.1.2 Ligand-Tuning für haptotrope Metallwanderungen

Die Phosphan-Chrom-Komplexe von Naphthalenderivaten (**[6]** - **[14]** und **[16]**-**[18]**) sind photochemisch aus dem entsprechenden Tricarbonylkomplex **[2]** über einen intermediär gebildeten Cycloocten- bzw. Tetrahydrofuranom-

plex zugänglich. Der Austausch des Alkens bzw. Tetrahydrofurans gegen den Phosphorliganden wird teilweise von einem haptotropen Metallshift begleitet (Abb. 4-6).

Abb. 4-6:
Photochemische Ligandsubstitution in Tricarbonyl-Naphthalen-Chrom-Komplexen.



Bei der Einführung von großen und sperrigen Phosphorliganden wie 1,1'-Diphenylphosphinoferrocen und *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan wird sogar eine vollständige haptotrope Metallumlagerung festgestellt (Abb. 4-7).

Abb. 4-7:
Molekülstruktur des Dicarbonyl-Chrom-Komplexes [18].



Wenn die photoinduzierte Substitution eines Carbonylliganden ausgehend vom thermodynamisch stabileren Regioisomer [3] durchgeführt wird, stellt man ebenso

eine haptotrope Wanderung, diesmal entgegen der für Tricarbonylchrom-Komplexe thermodynamisch bevorzugten Reaktionsrichtung, fest.

Außerdem wird gezeigt, dass die Einführung des Phosphorliganden 1,2-Bis(dichlorophosphinoethan), der die Eigenschaften eines starken π -Akzeptors besitzt, zur Abspaltung des Naphthalenliganden führt, wobei ein Tetracarbonyl-Chrom-Chelat-Komplex gebildet wird (Abb. 4-8).



Abb. 4-8:
Molekülstruktur
des Chrom-Chelat-Komplexes
[15].

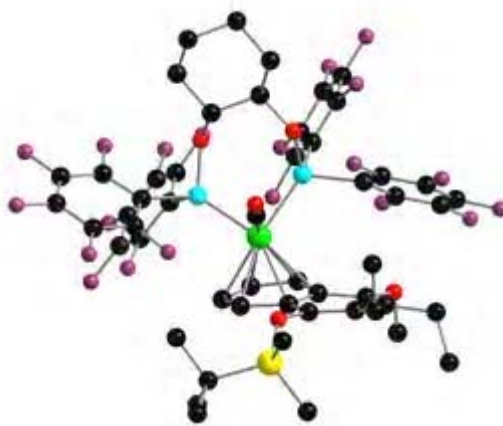
4.1.3 Chelatisierung versus Umlagerung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß eines chelatisierungsfähigen Co-liganden auf die haptotrope Metallwanderung sowie deren Steuerungsmöglichkeit untersucht. Zunächst wird ein Tricarbonyl(Aren)-Chrom(0)-Komplex über die Benzanellierung synthetisiert. Sowohl das kinetische als auch das durch die haptotrope Umlagerung erhaltene thermodynamisch stabilere Produkt wird photochemisch decarbonyliert und mit verschiedenen Phosphanen als potentiell hemilabilen- und chelatisierenden Liganden umgesetzt. Hier wird nachgewiesen, dass die Metallwanderung sich auch in Gegenwart eines potentiell hemilabilen Chelatliganden kontrolliert induzieren läßt. Damit kann eine thermooptische Schalfunktion implementiert werden. Der Verlauf der Metallwanderung wird IR-spektroskopisch über die Valenzschwingungsbanden der Carbonylliganden verfolgt und bestätigt. Hierauf aufbauend werden Versuche sowohl zur thermisch⁸⁶ als auch zur photochemisch^{106, 117} induzierten Chelatisierung durchgeführt. Unter den gewählten Bedingungen dominiert beim Einsatz bestimmter Phosphorliganden (Tab. 4-1) die Wanderung gegenüber der konkurrierenden Chelatisierung. Eine Isolierung sowie vollständige Charakterisierung ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Naphthalenkomplexe [6], [8],

[10] und [12] als kinetische und der Isomere [7], [9], [11] und [13] als thermodynamische Produkte der Ligandenaustauschreaktion.

Beim Einsatz anderer Liganden dominiert hingegen die Chelatisierung gegenüber der konkurrierenden Umlagerung.

Abb. 4-9:
Chelatisierung
dominiert gegen-
über Umlagerung
(Molekülstruktur
der Monocarbo-
nyl-Chrom-Chelat-
Komplexe [27]
und [29]).

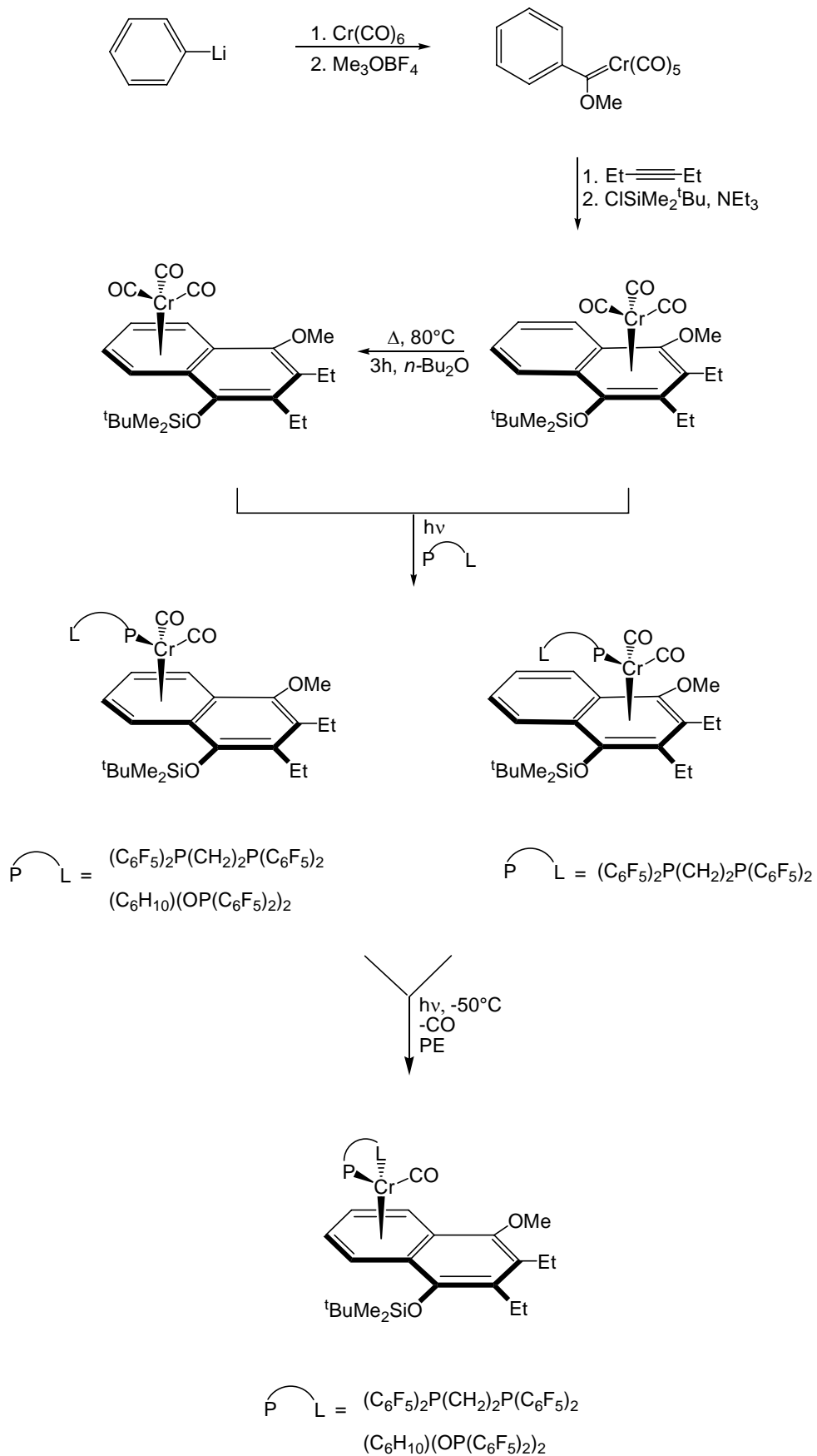


Cr(CO) ₂ L	Umlagerung	Chelatisierung
	hν ^a	hν ^a
6 L = (2-An)PPh ₂	X	-
7 L = (2-An)PPh ₂	-	-
8 L = (2-NMe ₂ CH ₂)PPh ₂	X	-
9 L = (2-NMe ₂ CH ₂)PPh ₂	-	-
10 L = PPh ₂ (CH ₂) ₂ PPh ₂	X	-
11 L = PPh ₂ (CH ₂) ₂ PPh ₂	-	-
12 L = PPh ₂ (CH ₂) ₃ PPh ₂	X	-
13 L = PPh ₂ (CH ₂) ₃ PPh ₂	-	-
14 L = dppf	-	-
16 L = (C ₆ F ₅) ₂ P(CH ₂) ₂ P(C ₆ F ₅) ₂	-	X
17 L = (C ₆ F ₅) ₂ P(CH ₂) ₂ P(C ₆ F ₅) ₂	-	X
18 L = (C ₆ H ₁₀)(OP(C ₆ F ₅) ₂) ₂	-	X

^a Belichtung bei -50°C in Petrolether.

Tab. 4-1:
Chelatisierung
versus konkurrierender Umlagerung.

Abb. 4-11:
Chelatisierung
und Umlagerung
entgegen der für
Tricarbonyl-
chrom-komplexe
etablierten ther-
modynamischen
Vorzugsrichtung.



4.2 Ausblick

Aus dem Einsatz verschiedener Chelatliganden mit unterschiedlichen Substitutionsmustern wie etwa ortho-donorsubstituierter Arylcarbenliganden ergibt sich ein weiterer Ansatzpunkt für steuerbare haptotrope Metallwanderung (Abb. 4-12).

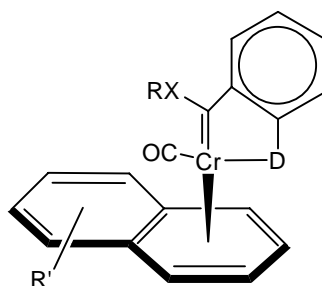


Abb. 4-12:
Komplexierung
eines ortho-do-
norsubstituierten
Arylcarbenligan-
den an Naph-
thalingerüst.

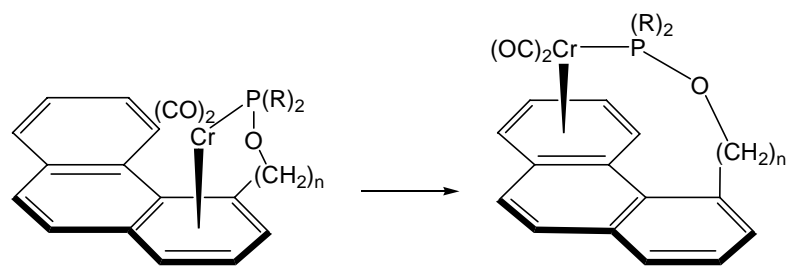
Bei Donorsubstituenten wie OH, SH und NH₂ sollte sich über den pH-Wert die Chelatisierung und eventuell auch indirekt die Metallwanderung steuern lassen.

In Chelatkomplexen polycyclischer Aromaten, in denen der phosphorbasierte Ligand durch eine Alkyl-Linkerkette mit dem Arenliganden verknüpft ist, könnte über die Länge des Linkers eine gezielte Koordination bestimmter Ringe des Aromaten erreicht werden. Zusätzlich kann die induzierte haptotrope Umlagerung über unterschiedliche Methoden variiert werden (Abb. 4-13).⁸⁶ Dies ist von besonderem Interesse, da die Koordination interner Ringe polycyclischer Systeme sehr selten ist.¹¹³ In der Fachliteratur finden sich Beispiele für derartige Chelatkomplexe mit einkernigem Arenliganden.^{76a, 114}

113. Z.Y. Own, S.M. Wang, J.F. Chung, D.W. Miller, P.P. Fu, *Ionrg. Chem.* **1993**, 32, 152.

114. a) A.N. Nesmeyanov, Y.T. Struchkov, V.G. Adrianov, V.V. Krivykh, M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 51; b) A.N. Nesmeyanov, V.V. Krivykh, M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 159; c) A.N. Nesmeyanov, V.V. Krivykh, G.A. Panosyan, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 167; d) P. Szczecinski, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 119.

Abb. 4-13:
Haptotrope Umla-
gerung eines
Aren-Chrom-Kom-
plexes mit linker-
verknüpftem
Phosphorligan-
den.



R = Ph, OPh, F

5

Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle metallorganischen Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitausschluß mit Argon als Inertgas und in trockenen, im Vakuum ausgeheizten Schlenkgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert, getrocknet und über Molsieb 4 Å aufbewahrt. Dabei wurden Diethylether, Heptan, Hexan und Petrolether (PE) 40/60 über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan, Di-*n*-butylether und tert.-Butylmethylether über Calciumhydrid, sowie Toluol über Natrium getrocknet. Flüssige Ausgangsverbindungen und deuterierte Lösungsmittel wie CDCl_3 , CD_2Cl_2 , Aceton- d_6 und Benzol- d_6 (C_6D_6) wurden durch mehrere Entgasungszyklen („freeze, pump and thaw“) von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt. Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid getrocknet und mit Argon gesättigt.

5.2 Chromatographische Verfahren

5.2.1 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Karten aus Kieselgel auf Aluminiumfolie mit Fluoreszenzindikator der Firma *Merck* (Typ 60 F₂₅₄) verwendet. Die Dünnschichtchromatographie von den metallorganischen Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Farblose Verbindungen werden unter der UV-Lampe ($\lambda = 356 \text{ nm}$) erkannt.

5.2.2 Säulenchromatographie

Alle metallorganischen Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre säulenchromatographisch getrennt. Die Isolierung der Verbindungen in dieser Arbeit wurden mittels Kieselgel des Herstellers *Machery Nagel* mit einer Korngröße von 0.015 - 0.025 mm (Typ *MN 60*) durchgeführt. Vor der Benutzung wurde das Kieselgel im Vakuum entgast und anschließend unter Argon aufbewahrt.

5.3 Analytische Methoden

5.3.1 IR- Spektroskopie

IR Spektren wurden in Lösung unter Verwendung einer Natriumchlorid-Küvette an einem *Nicolet 550 FT-IR-Spektrometer* gemessen. Folgende Abkürzungen wurden zur Charakterisierung der Banden verwendet:

w: schwach (weak)

m: mittel (middle)

s: stark (strong)

vs: sehr stark (very strong)

sh: schulter (shoulder)

5.3.2 NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Messungen sowie die DEPT 135-Spektren wurden an Spektrometern der Typen *DRX 500* und *DPX 400* der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messung der empfindlichen Verbindungen wurden am *DRX 500*-Spektrometer bei tiefen Temperaturen (-10°C) durchgeführt. Die Kopplungskonstante J wird in Hertz (Hz), die chemische Verschiebung δ in ppm angegeben. Die Kalibrierung der Spektren wird anhand der Lösungsmittel vorgeneommen. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s: Singulett

d: Dublett

t: Triplett

q: Quartett

qui: Quintett

m: Multiplett

p: pseudo

dd: Dublett von Dublett, etc.

5.3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* aufgenommen. Die Spektren unter Verwendung der Elektronenstoßionisation wurden mit Hochauflösung an einem Gerät des Typs *MS 50* der Firma *Kratos* gemessen. Die relativen Intensitäten der Peaks wurden in Prozent des Basispeaks angegeben. Alle Messungen von Massen über 800 g/mol wurden mit der Elektrospray-Ionisationstechnik (ESI) an einem *microTOF-Q* Flugzeitspektrometers mit HPLC-Anlage Agilent 1200 Series der Firma *Bruker* durchgeführt.

5.3.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse wurden an einem Gerät des Typs *KappaCCD* des Herstellers *Enraf-Nonius* durchgeführt.

5.4 Belichtungsverfahren

5.4.1 Die Belichtungsapparatur

Die Bestrahlung bei der Durchführung photochemischer Reaktionen erfolgte mit 125 W-Hg-Hochdrucklampe des Typs *TPK 125* der Firma *Philips*, die mit einem Vorschaltgerät *DEMA HPK 125 (125 W, 50 Hz)* betrieben wurde. Innenrohr und Kühlfinger der Firma *Mangels* bestanden aus Quarzglas.

5.5 Darstellung literaturbekannter Verbindungen

Pentacarbonyl[(methoxy)phenylcarben]chrom(0) [1]¹⁵

Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [2]

Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [3]

2-*N,N*-Dimethylaminobenzylidiphenylphosphan [4]

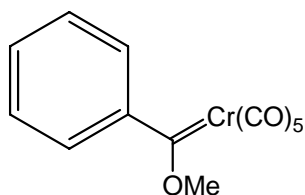
5.6 Synthesevorschriften und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen

5.6.1 Pentacarbonyl[(methoxy)phenylcarben]chrom(0) [1]

2.20 g (10.0 mmol) Hexacarbonylchrom werden bei 0 °C in 100 ml Diethylether suspendiert. Zu der Suspension werden 8 ml (14.0 mmol) einer 1.8 M Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan/Diethylether zugetropft. Die Suspension verfärbt sich über gelb und braun zu einer rot-braunen Lösung, aus der nach 1,5 Stunden das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wird. Der Rückstand wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen, bei -30 °C mit 1.77 g (12.0 mmol) Trimethyloxo-

115.a) E.O. Fischer, T.A. Selmayr, F.R. Kreißl, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2574; b) B.C. Söderberg, C. York, E.A. Harriston, H.J. Caprara, A.H. Flury, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3712.

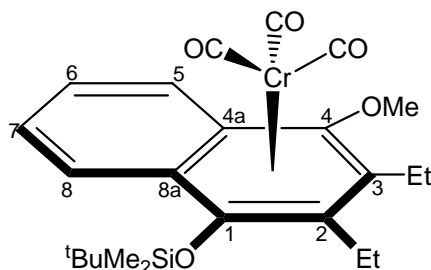
niumtetrafluoroborat versetzt und 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel säulenchromatographisch bei 5 °C gereinigt (PE/CH₂Cl₂ 3:1).



[1]

C₁₃H₈O₆Cr	$M = 312.20 \text{ g mol}^{-1}$
Ausbeute	2.2 g (7.0 mmol, 70%), orangeroter Feststoff und nadelartige orangefarbene Kristalle.
R_f	0.56 (PE/CH ₂ Cl ₂ 8:1).
IR (PE)	$\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063 \text{ (s, A}_1\text{)}, 1953 \text{ (s, E)} \text{ cm}^{-1}$.
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.41\text{-}7.26$ (m, 5H, ArH), 4.54 (s, 3H, OCH ₃).
¹³C-NMR	(100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 351.9$ (C=Cr), 224.8, 216.8 (Cr(CO) ₅), 154.4 (1ArC), 133.1, 131.0, 130.7, 128.8, 123.6, (5ArCH), 67.7 (OCH ₃).
EI-MS	m/z (%) = 312 (7) [M ⁺], 284 (10) [M ⁺ -CO], 256 (13) [M ⁺ -2CO], 228 (11) [M ⁺ -3CO], 200 (20) [M ⁺ -4CO], 172 (100) [M ⁺ -5CO], 157 (12) [M ⁺ -5CO-CH ₃], 129 (51) [M ⁺ -6CO-CH ₃], 77 (5) [M ⁺ -Cr-6CO-CH ₃].

5.6.2 Tricarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [2]



[2]

Eine Lösung von 1.26 g (4.0 mmol) Carbenkomplex [1] und 4 Äquivalenten (2.0 ml, 16.0 mmol) 3-Hexin in 50 ml *tert*-Butylmethylether wurde in drei Entgasungszyklen von Sauerstoffresten befreit und 60 Minuten auf 55 °C erwärmt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur kommen lassen und mit 3.20 g (16.0 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und 2 ml Triethylamin (16.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden die Reaktionsprodukte durch Säulenchromatographie bei 0 °C an Kieselgel mit PE/CH₂Cl₂ 1:1 isoliert.

C₂₄H₃₂O₅SiCr $M = 480.60 \text{ g mol}^{-1}$.

Ausbeute 1.79 g (3.7 mmol, 92%) roter Feststoff.

R_f 0.74 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1955 \text{ (s, A}_1\text{)}, 1894, 1882 \text{ (s, E) cm}^{-1}$.

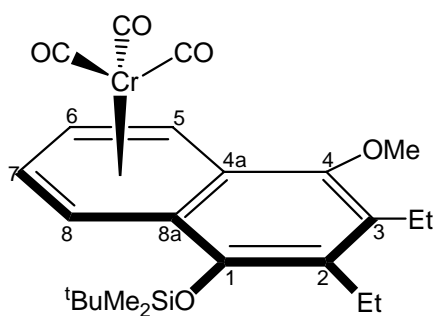
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.89 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 9.0 \text{ Hz, 1H, ArH)}$, $7.59 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, ArH)}$, $6.95 \text{ (pt, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, ArH)}$, $6.83 \text{ (pt, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, ArH)}$, $3.59 \text{ (s, 3H, OCH}_3\text{)}$, $2.68\text{--}2.45 \text{ (m, 4H, 2CH}_2\text{)}$, $1.13 \text{ (t, } ^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{)}$, $1.10 \text{ (t, } ^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{)}$, $0.92 \text{ (s, 9H, 3CH}_3\text{)}$, $0.24 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}$, $0.20 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{)}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 234.8$ ($\text{Cr}(\text{CO})_3$), 139.1, 137.1 (2ArC), 127.7, 126.2, 125.4, 123.8 (4ArCH), 108.6, 103.5, 101.8, 97.9 (4ArCH), 65.4 (OCH_3), 26.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 20.5 (CH_2), 19.0 (CH_2), 16.8 (CH_3), 15.5 (CH_3), -2.9 (SiCH_3), -2.1 (SiCH_3).

EI-MS m/z (%) = 480 (4) [M^+], 396 (34) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 344 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 329(26) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{CH}_3$], 287 (11) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 258 (24) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3$], 243 (14) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2\text{CH}_3 - \text{CH}_3$].

5.6.3 Thermisch induzierte haptotrope Umlagerung

5.6.3.1 Tricarbonyl[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [3]



[3]

1.79 g (3.7 mmol) Tricarbonylkomplex [2] wird in 50 ml Dibutylether unter Argonatmosphäre bei 90 °C für 3 h erwärmt. Das Lösungsmittel wird dann nach 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel säulenchromatographisch bei 0 °C gereinigt (PE/ CH_2Cl_2 1:1).

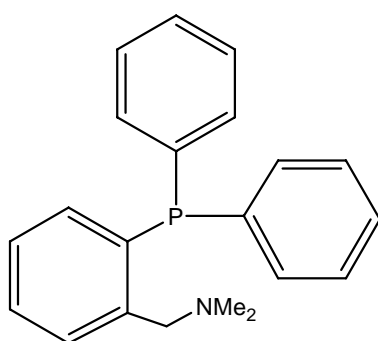
C₂₄H₃₂O₅SiCr	$M = 480.60 \text{ g mol}^{-1}$
Ausbeute	1.57 g (3.3 mmol, 88%) roter Feststoff.
Rf	0.92 (PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1).
IR (PE)	$\nu_{\text{(C=O)}} = 1966 \text{ (s, A}_1\text{)}, 1897 \text{ (s, E)}, 1882 \text{ (s, E)} \text{ cm}^{-1}$.
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.44$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, ArH), 6.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, ArH), 5.47 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, ArH), 5.45 (p, t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, ArH), 3.96 (s, 3H, OCH ₃), $2.84 - 2.51$ (m, 4H, 2CH ₂), 1.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, CH ₃), 1.15 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 1.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, CH ₃), 0.3 (s, 3H, SiCH ₃), 0.28 (s, 3H, SiCH ₃).
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl₃): $\delta = 233.2$ (Cr(CO) ₃), 147.3 , 144.7 (C1 und C4), 136.2 , 132.5 (C2, C3), 101.9 , 101.4 (C4a und 8a), 92.2 , 92.0 , 87.1 , 86.5 (C5-C8), 62.7 (OCH ₃), 26.6 (C(CH ₃) ₃), 20.8 , 21.1 (2CH ₂), 19.4 (C(CH ₃) ₃), 16.3 (CH ₂ CH ₃), 15.0 (CH ₂ CH ₃), -2.7 , -2.0 (Si(CH ₃) ₂).
EI-MS	m/z (%) = 480 (9) [M ⁺], 424 (5) [M ⁺ -2CO], 396 (100) [M ⁺ -3CO], 344 (22) [M ⁺ -Cr(CO) ₃], 329 (6) [M ⁺ -Cr(CO) ₃ -CH ₃], 287 (4) [M ⁺ -Cr(CO) ₃ -C(CH ₃) ₃], 258 (7) [M ⁺ -Cr(CO) ₃ -C(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₃], 243 (5) [M ⁺ -Cr(CO) ₃ -C(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₃ -CH ₃].

5.6.4 Hemilabile, π -Akzeptor-chelatbildende Phosphorliganden

5.6.4.1 2-*N,N*-Dimethylaminobenzoldiphenylphosphan [4]

In einem ausgeheizten Seithahnkolben werden unter Argonatmosphäre und Rühren 12 ml (30.0 mmol, 2.5 M-Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium mit 40 ml Diethylether verdünnt und mit 3.8 ml *N,N*-Dimethylaminobenzyl (25.0 mmol) versetzt. Das Gemisch wird 18 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es bildet sich ein kristalliner Feststoff. Die orange Suspension wird unter Rühren mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und mit einer Spritze 5.6 ml (30.0 mmol) Chordiphenylphosphan langsam zugetropft. Starke Eintrübung und gleichzeitige Aufhellung der Reaktionslösung. Es wird 1h im Eisbad nachgerührt und der Reaktion im Anschluss erlaubt, auf Raumtemperatur aufzuwärmen.

Zur Aufarbeitung wird die Mischung erneut mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und langsam mit 5 ml destilliertes Wasser gequencht. Die Reaktionslösung wird zwischen 100 ml (2 M) HCl und 100 ml Diethylether verteilt und die organische Phase erneut mit 100 ml (2 M) HCl extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen mit NaOH auf pH 12 eingestellt. Diese alkalische Phase wird nun mit 3 x 75 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das resultierende orange Öl wird säulenchromatographisch mit Essigester als Eluent gereinigt. Im Anschluss fällt das Produkt als hellgelbes Öl an.



[4]

C₂₁H₂₂NP

$M = 319.38 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute

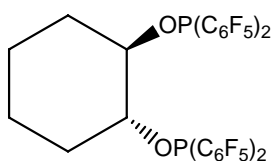
4.8 g (7.0 mmol, 61%), hellgelbes Öl.

R_f	0.43 (Essigester).
HR-MS	ber: 319. 1490 gef: 319. 1489
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (m, 1H, ArH), 7.3 (m, 11H, ArH, 2C ₆ H ₅), 7.11 (m, 1H, ArH), 6.90 (m, 1H, ArH), 3.63 (s, 2H, CH ₂ N), 2.06 (s, 6H, N(CH ₃) ₂).
¹³C-NMR	(300 MHz, CDCl₃): δ = 144.0 (d, ² J _{CP} = 29.2 Hz, PCC), 137.9 (d, ¹ J _{CP} = 13.4 Hz, 2PC), 136.8 (d, ¹ J _{CP} = 20.5 Hz, PC), 133.8 (d, ² J _{CP} = 13.4 Hz, 5PCCH), 129.2 (2PCCHCHCH), 128.8 (PCCCHCH), 128.4 (d, ³ J _{CP} = 8.8 Hz, 5PCCHCH), 127.3 (PCCHCH), 62.2 (CH ₂ N), 44.8 (N(CH ₃) ₂).
³¹P-NMR	(121.5 MHz, CDCl₃): δ = -14.6.
EI-MS	m/z (%) = 319 (5) [M ⁺], 275 (15) [M ⁺ -N(CH ₃) ₂], 152 (100) [M ⁺² -P(C ₆ H ₄)CH ₂ N(CH ₃) ₂].

5.6.4.2 *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan [5]

Eine Suspension von 6 g (244.0 mmol) Magnesiumspänen in 120 ml Diethylether wird mit einer katalytischen Menge Iod versetzt und erhitzt, bis die Reaktion anspringt. Dann werden 25.4 ml (200.0 mmol) Pentafluorbrombenzol zugetropft. Die Lösung verfärbt sich dunkelgrau und trüb. Die frisch hergestellte Grignard-Lösung wird nun zu einer mit einem Eisbad gekühlten Lösung von 8.8 ml (100.0 mmol) Phosphortrichlorid in 80 ml Diethylether zugetropft und über Nacht bei 20°C nachgerührt; ein Feststoff fällt aus. Die dunkelbraune Suspension wird dann über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird bei 140°C als Bis-pentafluorphenylphosphorbromid leicht gelbliches Öl Vakuumdestilliert, das weiter zu einer Lösung von 1.97 g (17.0 mmol) *trans*-1,2-Cyclohexandiol und 4.7 ml (34.0 mmol) Triethylamin in 200 ml Diethylether in einem ausgeheizten 500 ml Seithahn-

kolben unter Argon bei 0°C 15.2 g (34.0 mmol) tropfenweise zugegeben wird. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt, über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt als gelb-braunes Öl wird an Kieselgel mit Petrolether / Dichlormethan 1:1 als Eluent aufgereinigt. Das resultierende farblose Öl wird in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen und im Kühlschrank abgekühlt. Sobald Kristallisation einsetzt wird das *n*-Hexan unter vermindertem Druck entfernt und die weißen Kristalle erneut aus 30 ml *n*-Hexan bei -30°C umkristallisiert.



[5]

C₃₀H₁₀O₂F₂₀P₂	$M = 844.31 \text{ g mol}^{-1}$
Ausbeute	9.3 g (7.0 mmol, 68%), weißer Feststoff.
R_f	0.82 (PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1).
HR-MS	ber: 844. 3086 gef: 843. 9837
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.99$ (m, 2H, 2OCH), 2.03-2.00 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, 2H, CH ₂), 1.68-1.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 2H, CH ₂), 1.54-1.52 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, 2H, CH ₂), 1.34-1.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, 2H, CH ₂).
¹³C-NMR	(500 MHz, CDCl₃): $\delta = 145.8$ (8PCCF), 142.2 (4PCCFCFCF), 136.8 (8PCCFCF), 84.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.0$ Hz, 2POCH), 31.8 (2POCHCH ₂), 23.6 (2POCHCH ₂ CH ₂).

³¹P-NMR	(500 MHz, CDCl₃): $\delta = 87.3$ (quint., $J = 38.5$).
EI-MS	m/z (%) = 844(3) [M ⁺], 677 (4) [M ⁺ -C ₆ F ₅], 479 (34) [M ⁺ -P(C ₆ F ₅) ₂], 463 (30) [M ⁺ -OP(C ₆ F ₅) ₂], 366 (100) [M ⁺ -OP(C ₆ F ₅) ₂ F ₅], 296 (19) [M ⁺ -OP(C ₆ F ₅) ₂ (C ₆ F ₅)], 265 (6) [M ⁺ -OP(C ₆ F ₅) ₂ P(C ₆ F ₅)].

5.6.5 Phosphan-Dicarbonyl-Chrom-Komplexe

5.6.5.1 Synthese von (Naphthalen)Cr(CO)₂(R¹₂PR²)-Komplexen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der (Naphthalen)Cr(CO)₂(R¹₂PR²)-Komplexe.

Methode A.

Eine Lösung des Tricarbonylkomplexes **[2]** in 200 ml Petrolether wird zusammen mit 7.5 ml Cycloocten bei -50°C für 3 h mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Die Rotbraune Lösung des Cycloocten-Komplexes wird in ein Schlenk-Rohr umgefüllt, in dem der Phosphan-Ligand vorgelegt wurde. Die Reaktionslösung rührt über Nacht. Nach der Entfernung des Lösungsmittel werden die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt.

Methode B.

Eine Lösung des Tricarbonylkomplexes **[2]** in 200 ml THF wird bei -50°C für 3h mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Die braune Lösung des THF-Komplexes wird in ein Schlenkrohr umgefüllt, in dem der Phosphan-Ligand vorgelegt wurde. Die Reaktionslösung rührt über Nacht. Nach der Entfernung des Lösungsmittel werden die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt.

Methode C.

Eine Lösung des Tricarbonylkomplexes [3] in 200 ml Petrolether wird zusammen mit 7.5 ml Cycloocten bei -50°C für 3 h mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Die Rotbraune Lösung des Cycloocten-Komplexes wird in ein Schlenk-Rohr umgefüllt, in dem der Phosphan-Ligand vorgelegt wurde. Die Reaktionslösung rührt über Nacht. Nach der Entfernung des Lösungsmittel werden die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt.

Methode D.

Eine Lösung des Tricarbonylkomplexes [3] in 200 ml THF wird bei -50°C für 3h mit einer Quecksilberdampflampe (125 W) bestrahlt. Die braune Lösung des THF-Komplexes wird in ein Schlenkrohr umgefüllt, in dem der Phosphan-Ligand vorgelegt wurde. Die Reaktionslösung rührt über Nacht. Nach der Entfernung des Lösungsmittel werden die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt.

5.6.5.2 Dicarbonylphosphanchrom-Komplexe [6] und [7]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 1000 mg (2.08 mmol)

Phosphan-Ligand: 880 mg (2.8 mmol)

Ausbeute: 730 mg (0.98 mmol, 47%), Verhältnis [6]/[7]: 1.3 : 1

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 1000 mg (2.08 mmol)

Phosphan-Ligand: 880 mg (2.8 mmol)

Ausbeute: 960 mg (1.29 mmol, 62%), Verhältnis [6]/[7]: 1.8 : 1

Methode C:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 1200 mg (2.50 mmol)

Phosphan-Ligand: 970 mg (3.3 mmol)

Ausbeute [6] + [7]: 840 mg (0.91 mmol, 45%), Verhältnis **[6]/[7]:** 1 : 1.5

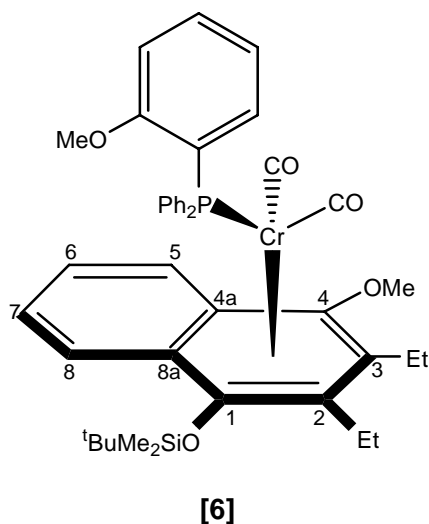
Methode D:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 980 mg (1.60 mmol)

Phosphan-Ligand: 700 mg (2.4 mmol)

Ausbeute [6] + [7]: 735 mg (0.99 mmol, 62%), Verhältnis **[6]/[7]:** 1 : 1.8

5.6.5.2.1 Dicarbonyl(diphenyl-2-methoxyphenylphosphan)[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [6]



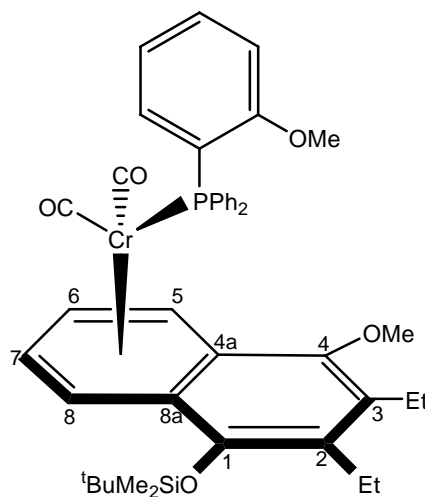
C₄₂H₄₉O₅SiPCr $M = 744.90 \text{ g mol}^{-1}$

R_f 0.57 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1889 \text{ (vs)}, 1869 \text{ (sh)}, 1844 \text{ (m)}, 1830 \text{ (s)}$
 cm^{-1} .

HR-MS	ber: 744. 9092 gef: 744. 2496
¹H-NMR	(500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.79 (d, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, 1H, ArPCCH), 7.42 (t, ³ J _{HH} = 8.5 Hz, 1H, ArPCCH), 7.30-7.11 (m, 10H, 2C ₆ H ₅), 6.89-6.76 (m, 2H, ArPCCH), 6.70 -6.52 (m, 4H, ArH), 3.52 (s, 3H, OCH ₃), 3.40 (s, 3H, OCH ₃), 3.01 - 2.75 (m, 4H, 2CH ₂), 1.41 (t, ³ J _{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH ₃), 1.32 (t, ³ J _{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH ₃), 1.12 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 0.48 (s, 3H, SiCH ₃), 0.36 (s, 3H, SiCH ₃).
¹³C-NMR	(125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 243.3 (d, ² J _{CP} = 20.7 Hz, Cr-CO), 241.5 (d, ² J _{CP} = 18.8 Hz, CrCO), 161.4 (d, ² J _{CP} = 5.2 Hz, ArPCCOCH ₃), 139.5 (d, ¹ J _{CP} = 20.0 Hz, 2PC), 134.3 (d, ¹ J _{CP} = 6.8 Hz, 1PC) , 133.9 (d, ² J _{CP} = 12.4 Hz, 4PCCH), 127.3 (d, ³ J _{CP} = 10.8 Hz, 4PCCHCH), 126.7 (ArCH), 126.0, 125.2 (C1, C4), 120.0 (PCCOCH ₃ CH), 110.0 (PCCOCH ₃ CHCH), 104.8, 101.1, 99.1, 96.2 (C2, C3, C4a und C8a), 62.0 (OCH ₃), 54.8 (OCH ₃), 26.6 [C(CH ₃) ₃], 21.6, 21.6 (2 CH ₂), 19.5 [C(CH ₃) ₃], 16.1 (CH ₃), 16.1 (CH ₃), -1.5 [Si(CH ₃)], -2.5 [Si(CH ₃)].
³¹P-NMR	(202 MHz, CD₂Cl₂): δ = 85.9.
MS-EI	m/z (%) = 744 (2) [M ⁺], 688 (18) [M ⁺ -2CO], 344 (100) [M ⁺ -Cr(CO) ₂ (Ph ₂ PPhOCH ₃)], 329 (25) [M ⁺ -Cr(CO) ₂ (Ph ₂ PPhOCH ₃ -CH ₃)], 292 (71) [M ⁺ -Ph ₂ PPhOCH ₃], 258 (29) [M ⁺ -Cr(CO) ₂ (Ph ₂ PPhOCH ₃ -C(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₃)], 243 (16) [M ⁺ -Cr(CO) ₂ (Ph ₂ PPhOCH ₃ -C(CH ₃) ₃ -CH ₂ CH ₃ -CH ₃).

5.6.5.2.2 Dicarbonyl(diphenyl-2-methoxyphenyl)phosphan)[(η⁶-4a,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [7]



[7]

C₄₂H₄₉O₅SiPCr $M = 744.90 \text{ g mol}^{-1}$.**R_f**0.65 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).**IR (PE)** $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1900 \text{ (vs)}, 1853 \text{ (s)}, 1844 \text{ (sh)} \text{ cm}^{-1}$.**HR-MS**

ber: 744.9092

gef: 744.2497

¹H-NMR

(400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.43$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, ArP-CCH), 7.30- 7.15 (m, 10H, 2C₆H₅), 6.95- 6.88 (m, 2H, ArPCCH), 6.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, ArPCCH), 5.67 - 4.54 (4H, ArH), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.56 (s, 3H, OCH₃), 2.76 (m, 2H, CH₂), 2.50 (m, 2H, CH₂), 1.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 1.05 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 0.23 (s, 3H, SiCH₃), 0.20 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 240.4$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, Cr-CO), 240.2 (CrCO), 160.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz,

PCCOCH₃), 147.9 , 144.7 (C1, C4), 139.5 (d, ¹J_{CP} = 20.0 Hz, 2PC), 134.1 (d, ¹J_{CP} = 8.4 Hz, 1PC), 133.0 (d, ²J_{CP} = 4.0 Hz, 4PCCH), 132.8 (d, ²J_{CP} = 4.0 Hz, 1PCCH), 131.1, 129.9 (C2, C3), 128.2 (2PCCHCHCH), 127.3 (d, ³J_{CP} = 2.0 Hz, 4PCCHCHCHCH), 120.1 (PCCOCH₃CH), 110.6 (PCCOCH₃CHCH), 99.6, 97.0 (C4a, C8a), 89.8, 89.3, 85.0, 81.3 (C5-C8), 61.3 (OCH₃), 54.7 (OCH₃), 26.0 (C(CH₃)₃), 20.4 (CH₂), 20.0 (CH₂), 18.7 (C(CH₃)₃), 15.7 (CH₃), 14.6 (CH₃), -2.9 (SiCH₃), -3.4 (SiCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 90.0.

MS-EI m/z (%) = 744 (2) [M⁺], 688 (18) [M⁺-2CO], 396 (11) [M⁺-2CO-Ph₂PPhOCH₃], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃)], 329 (25) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-CH₃)], 292 (71) [M⁺-Ph₂PPhOCH₃], 287 (20) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-C(CH₃)₃)], 258 (29) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-C(CH₃)₃-CH₂CH₃)], 243 (16) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃).

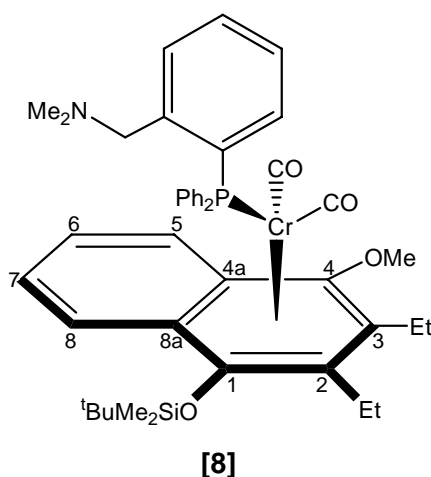
5.6.5.3 Dicarbonylphosphanchrom-Komplexe [8] und [9]

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 1.0 g (2.08 mmol)

Phosphan-Ligand: 1.50 g (4.70 mmol)

Ausbeute [8] + [9]: 700 mg (0.91 mmol, 44%), Verhältnis [8]/[9]: 2.5 : 1

Methode D:**Tricarbonylchrom-Komplex [3]:** 500 mg (1.04 mmol)**Phosphan-Ligand:** 650 mg (2.04 mmol)**Ausbeute [8] + [9]:** 210 mg (0.27 mmol, 26%), Verhältnis **[8]/[9]:** 1.9 : 1**5.6.5.3.1 Dicarbonyl-2-*N,N*-dimethylaminobenzylidiphosphan)-
[[η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-
methoxynaphthalen]chrom(0) [8]****C₄₄H₅₄O₄SiPNCr** $M = 771.32 \text{ g mol}^{-1}$.**R_f** 0.65 (PE/TBME 3:2).**IR (PE)** $\nu(\text{C=O}) = 1881 \text{ (vs)}, 1829 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.**HR-MS**
ber: 771.3038
gef: 771.3035**¹H-NMR** **(400 MHz, THF):** $\delta = 7.59 \text{ (dd, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz, 1H, H8/5)}, 7.33 \text{ (dd, } ^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz, 1H, H7/6)}, 7.16 \text{ (t, } ^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz, 1H, H6/7)}, 6.89\text{--}7.10 \text{ (m, 11H, H5/8, 2C}_6\text{H}_5\text{)}, 6.60 \text{ (t, } ^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz, 1H, PCCHCHCH)}, 6.54 \text{ (1H, PCCHCH)}$,

6.27 (d, $^2J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, PCCH), 3.41 (s, 3H, OCH₃), 3.24 (s, 2H, CH₂N), 2.89 (m, 1H, CH₂), 2.71 (m, 1H, CH₂), 2.56 (m, 2H, CH₂), 1.72 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 1.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 0.95 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.36 (s, 3H, SiCH₃), 0.25 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

(100.6 MHz, THF): $\delta = 243.1$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz, Cr-CO), 240.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz, CrCO), 145.2 (PCC), 138.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 34.6$ Hz, 1PC), 134.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.4$ Hz, 2PC), 129.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 28.7$ Hz, 5PCCH), 129.0 (2PCCHCHCH), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, 4PCCHCH), 125.9 (PCCCHCH), 125.0, 123.9 (C1, C4), 105.0, 101.4, 99.8, 95.7 (C2, C3, C4a und C8a), 62.3 (OCH₃), 61.4 (CH₂N), 45.5 (N(CH₃)₂), 26.4 [C(CH₃)₃], 22.3, 22.0 (2 CH₂), 19.9 [C(CH₃)₃], 16.4 (CH₃), 16.2 (CH₃), -1.2 [Si(CH₃)], -2.3 [Si(CH₃)].

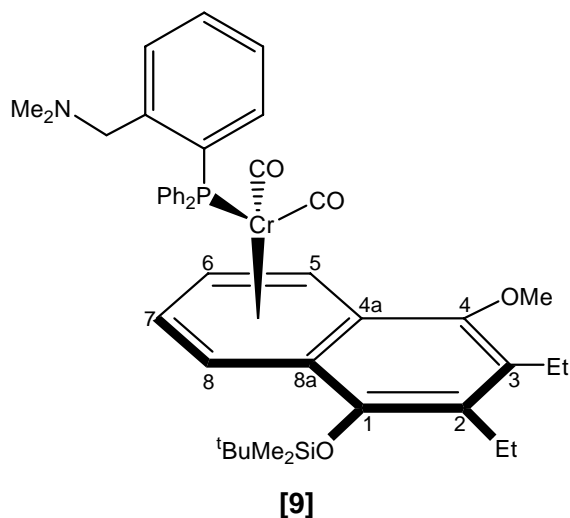
³¹P-NMR

(162 MHz, THF): $\delta = 85.5$.

MS-ESI

m/z (%) = 772 (20) [M⁺+ H], 745 (3) [M⁺- CO], 716 (4) [M⁺-2CO], 656 (2) [M⁺-(CO)₂CH₂N(CH₃)₂], 399 (38) [M⁺-2-(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂)], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂)], 329 (22) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-CH₃)], 287 (1) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-C(CH₃)₃)], 258 (13) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-C(CH₃)₃-CH₂CH₃)], 243 (16) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃)], 73 (34) [Si(CH₃)₃⁺].

5.6.5.3.2 Dicarbonyl-2-*N,N*-dimethylaminobenzylidiphenylphosphan)[(η^6 -4a,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [9]



$C_{44}H_{54}O_4SiPNCr$ $M = 771.32 \text{ g mol}^{-1}$.

Rf 0.45 (PE/TBME 3:2).

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1895 \text{ (vs)}, 1844 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

HR-MS
ber: 771.3035
gef: 771.3034

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.48\text{-}7.12$ (m, 13H, 2PCCHCH, H8/5, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 6.91 (s, 1H, PCCH), 5.71 (1H, PCCHCHCH), 4.76 (1H, H6/7), 4.53 (1H, H6/7), 3.89 (s, 2H, CH_2N), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 3.36 (m, 2H, CH_2), 2.81 (m, 1H, CH_2), 2.53 (m, 1H, CH_2), 2.07 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.04 (s, 9H $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.21 (s, 3H, SiCH_3), 0.19 (s, 3H, SiCH_3).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 240.2 (d, ²J_{CP} = 19.4 Hz, CrCO), 239.6 (d, ²J_{CP} = 20.5 Hz, CrCO), 148.2, 144.7 (C1, C4), 142.7 (PCC), 138.5 (d, ¹J_{CP} = 25.3 Hz, PC), 137.6 (d, ¹J_{CP} = 21.4 Hz, 2PC), 133.4 (d, ²J_{CP} = 11.0 Hz, 5PCCH), 132.8 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, 1PCCH), 130.3 (C2, C3), 128.7 (2PCCHCHCH), 127.8 (4PCCHCH, 1PCCCH), 125.8 (PCC-CHCHCH), 99.7, 97.0 (C4a, C8a), 91.0, 89.8, 84.7, 82.9 (C5-C8), 62.1 (CH₂N), 61.5 (OCH₃), 45.1 (N(CH₃)₂), 26.0 (C(CH₃)₃), 20.6 (CH₂), 20.1 (CH₂), 18.7 (C(CH₃)₃), 15.7 (CH₃), 14.5 (CH₃), -2.9 (SiCH₃), -3.5 (SiCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 91.3.

MS-EI m/z (%) = 772 (25) [M⁺], 715 (15) [M⁺-2CO], 656 (1) [M⁺-(CO)₂CH₂N(CH₃)₂], 399 (40) [M⁺-2-(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂)], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂)], 329 (33) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-CH₃)], 287 (13) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-C(CH₃)₃)], 258 (32) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-C(CH₃)₃-CH₂CH₃)], 243 (14) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhCH₂N(CH₃)₂-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃)], 73 (27) [Si(CH₃)₃⁺].

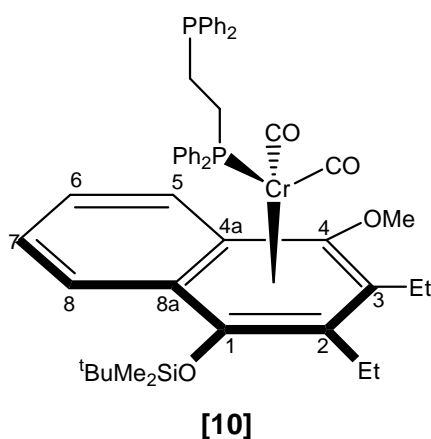
5.6.5.4 Dicarbonylphosphanchrom-Komplexe [10] und [11]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 500 mg (1.04 mmol)

Phosphan-Ligand: 500 mg (4.7 mmol)

Ausbeute [10] + [11]: 260 mg (0.31 mmol, 29%), Verhältnis [10]/[11]: 2.3 : 1

Methode D:**Tricarbonylchrom-Komplex [3]:** 600 mg (1.25 mmol)**Phosphan-Ligand:** 600 mg (1.50 mmol)**Ausbeute [10] + [11]:** 320 mg (0.38 mmol, 30%), Verhältnis [10]/[11]: 1 : 1**5.6.5.4.1 Dicarbonyl-1,2-bis(diphenylphosphinoethan)[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [10]****C₄₉H₅₆O₄SiP₂Cr** $M = 851.02 \text{ g mol}^{-1}$.**R_f** 0.46 (PE/CH₂Cl₂ 2:1).**IR (PE)** $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1876 \text{ (vs)}, 1824 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR **(400 MHz, CD₂Cl₂):** $\delta = 8.08$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, H5/8), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, H5/8), 7.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, H6/7), 7.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, H6/7), $7.44 - 7.15$ (m, 10H, 2C₆H₅), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 2.83 (m, 1H, CH₂), 2.77 (m, 1H, CH₂), 2.51 (m, 1H, CH₂), 2.41 (m, 1H, CH₂), 2.26 (m, 2H, CH₂), 2.15 (m, 2H, CH₂), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 1.25 (t, $^3J_{\text{HH}} =$

7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.12 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.50 (s, 3H, SiCH₃), 0.44 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

(100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 245.3 (CrCO), 240.0 (CrCO), 148.0 (d, ¹J_{CP} = 31.5 Hz, 2PC), 134.1 (d, ¹J_{CP} = 32.2 Hz, 2PC), 133.3 (d, ²J_{CP} = 11.0 Hz, 4PCCH), 131.9 (d, ²J_{CP} = 7.8 Hz, 4PCCH), 130.6 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, 4PCCHCHCH), 128.6 (4PCCHCH), 127.4 (4PCCHCH), 126.4, 125.8 (C1, C4), 124.9, 124.1, 123.4, 121.7 (4ArCH), 102.3, 99.6, 98.7, 98.6 (C2, C3, C4a, C8a), 62.1 (OCH₃), 26.8 (CH₂), 25.9 (C(CH₃)₃), 25.6 (CH₂), 20.5 (CH₂), 20.1 (CH₂), 19.3 (C(CH₃)₃), 15.9 (CH₃), 15.7 (CH₃), -1.5 (SiCH₃), -3.3 (SiCH₃).

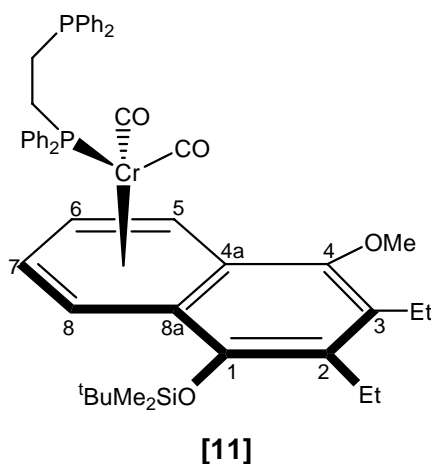
³¹P-NMR

(162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 85.0 und δ = -11.0.

MS-EI

m/z (%) = 851 (14) [M⁺], 808 (5) [M⁺ - 2CO], 428 (11) [M⁺ - 2CO - Ph₂P(CH₂)₃Ph₂], 396 (1) [M⁺ - 2CO - Ph₂P(CH₂)₃PPh₂], 344 (100) [M⁺ - Cr(CO) - Ph₂P(CH₂)₃PPh₂], 329 (25) [M⁺ - Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-CH₃), 287 (16) [M⁺ - Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-C(CH₃)₃), 258 (29) [M⁺ - Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-C(CH₃)₃-CH₂CH₃), 243 (16) [M⁺ - Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃], 73 (40) [Si(CH₂)₃⁺].

5.6.5.4.2 Dicarboxyl-1,2-bis(diphenylphosphinoethan)[(η^6 -4,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [11]



$C_{49}H_{56}O_4SiP_2Cr$ $M = 851.02 \text{ g mol}^{-1}$.

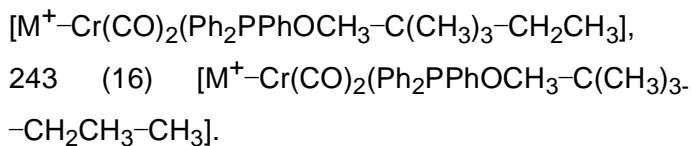
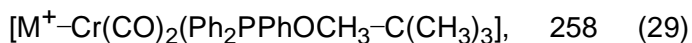
Rf 0.43 (PE/CH₂Cl₂ 2:1).

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1886 \text{ (vs)}, 1843 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.42 - 7.30 \text{ (m, 10H, } 2C_6H_5)$, 6.67 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 1H, H5/8), 6.29 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, H5/8), 6.11 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 1H, H6/6), 5.67 (1H, H6/7), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 2.85 (m, 2H, CH₂), 2.65 (m, 2H, CH₂), 2.23 (m, 2H, CH₂), 2.12 (m, 2H, CH₂), 1.15 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.10 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.08 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.22 (s, 3H, SiCH₃), 0.20 (s, 3H, SiCH₃).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 92.0$ und $\delta = -11.3$.

MS-EI m/z (%) = 744 (2) [M⁺], 688 (18) [M⁺-2CO], 396 (11) [M⁺-2CO-Ph₂PPhOCH₃], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃)], 329 (25) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂PPhOCH₃-CH₃)], 292 (71)



5.6.5.5 Dicarbonylphosphanchrom-Komplexe [12] und [13]

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 700 mg (1.46 mmol)

Phosphan-Ligand: 800 mg (1.90 mmol)

Ausbeute [12] + [13]: 580 mg (0.67 mmol, 46%), Verhältnis [12]/[13]: 3 : 1

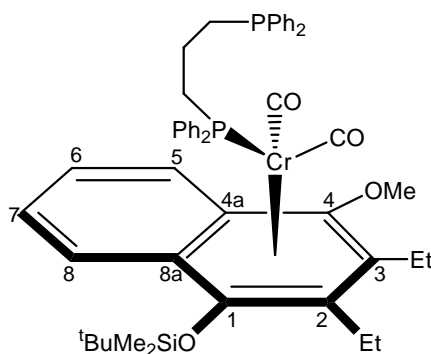
Methode D:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 500 mg (1.04 mmol)

Phosphan-Ligand: 600 mg (1.50 mmol)

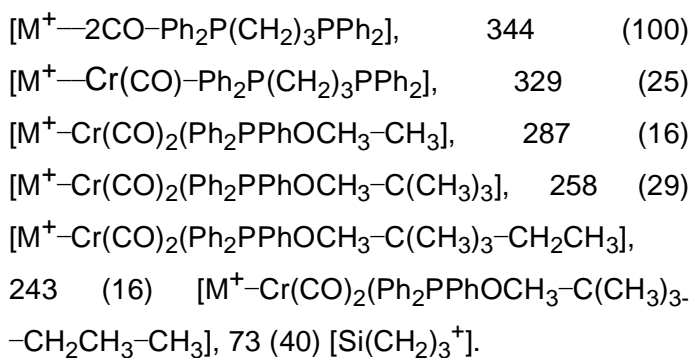
Ausbeute [12] + [13]: 365 mg (0.42 mmol, 41%), Verhältnis [12]/[13]: 1.7 : 1

5.6.5.5.1 Dicarbonyl-1,3-bis(diphenylphosphinopropan)[(η⁶-1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [12]

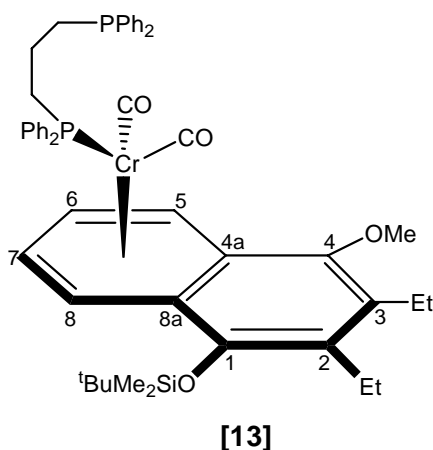


[12]

C₅₀H₅₈O₄SiP₂Cr	$M = 864.31 \text{ g mol}^{-1}$.
Rf	0.53 (PE/CH ₂ Cl ₂ 2:1).
IR (PE)	$\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1876 \text{ (vs)}, 1824 \text{ (s) cm}^{-1}$.
HR-MS	ber: 864.2878 gef: 864.2531
¹H-NMR	(400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.62$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 1H, H8/5), 7.31 (s, 10H, 2C ₆ H ₅), 7.10- 7.23 (m, 11H, H5/8, 2C ₆ H ₅), 6.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 1H, H7/6), 6.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 1H, H6/7), 3.65 (s, 3H, OCH ₃), 2.82 (m, 1H, CH ₂), 2.71 (m, 1H, CH ₂), 2.68-2.52 (m, 2H, CH ₂), 2.50-2.12 (m, 6H, CH ₂), 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, CH ₃), 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, CH ₃), 1.10 (s, 9H C(CH ₃) ₃), 0.47 (s, 3H, SiCH ₃), 0.38 (s, 3H, SiCH ₃).
¹³C-NMR	(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 243.2$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.1 \text{ Hz}$, Cr-CO), 240.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.1 \text{ Hz}$, CrCO), 139.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 31.5 \text{ Hz}$, 2PC), 137.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32.2 \text{ Hz}$, 2PC), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0 \text{ Hz}$, 4PCCH), 131.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.8 \text{ Hz}$, 4PCCH), 128.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2 \text{ Hz}$, 4PCCHCHCH), 127.9 (4PCCHCH), 127.4 (4PCCHCH), 124.7, 124.5, 123.2, 123.1 (4ArCH), 126.4, 125.9 (C1, C4), 103.0, 99.6, 99.3, 98.5 (C2, C3, C4a, C8a), 62.6 (OCH ₃), 32.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 9.7 \text{ Hz}$, PCH ₂), 30.1 (CH ₂), 27.8 (2CH ₂), 26.3 (C(CH ₃) ₃), 25.8 (CH ₂), 21.2 (CH ₂), 21.1 (CH ₂), 19.5 (CH ₂), 19.1 (C(CH ₃) ₃), 15.9 (CH ₃), 15.7 (CH ₃), -1.7 (SiCH ₃), -3.0 (SiCH ₃).
³¹P-NMR	(162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 78.3$ und $\delta = -16.3$.
MS-EI	m/z (%) = 865 (14) [M ⁺], 808 (5) [M ⁺² -2CO], 428 (11) [M ⁺ -2CO-Ph ₂ P(CH ₂) ₃ Ph ₂], 396 (1)



5.6.5.5.2 Dicarbonyl-1,3-bis(diphenylphosphinopropan)[(η^6 -4,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [13]



C₅₀H₅₈O₄SiP₂Cr

$M = 864.31 \text{ g mol}^{-1}$.

R_f

0.46 (PE/CH₂Cl₂ 2:1).

IR (PE)

$\nu_{(C=O)} = 1895 \text{ (vs)}, 1825 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

HR-MS

ber: 864.3059

gef: 864.3030

¹H-NMR

(400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.30 \text{ (m, 10H, 2C}_6\text{H}_5)$, $7.16 \text{ (m, 10H, 2C}_6\text{H}_5)$, $6.64 \text{ (dm, } ^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz, 1H, H5/8)}$,

6.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, H5/8), 5.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, H6/7), 5.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, H6/7), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 2.87 (m, 2H, CH₂), 2.49 (m, 2H, CH₂), 2.48-1.99 (m, 6H, CH₂), 1.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.02 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.17 (s, 3H, SiCH₃), 0.15 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 241.2$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.8$ Hz, Cr-CO), 239.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.7$ Hz, CrCO), 147.8, 144.6 (C1, C4), 138.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 31.5$ Hz, 2PC), 136.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32.2$ Hz, 2PC), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, 4PCCH), 131.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, 4PCCH), 130.2 (C2/C3), 128.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, 4PCCHCHCH), 127.9 (4PCCHCH), 127.4 (4PCCHCH), 99.7, 97.2 (C4a, C8a), 89.5, 89.2, 85.8, 80.6 (C5-C8), 62.1 (OCH₃), 32.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, PCH₂), 30.1 (CH₂), 27.8 (2CH₂), 26.3 (C(CH₃)₃), 25.8 (CH₂), 21.2 (CH₂), 21.1 (CH₂), 19.5 (CH₂), 19.1 (C(CH₃)₃), 15.9 (CH₃), 15.7 (CH₃), -2.5 (SiCH₃), -3.2 (SiCH₃).

³¹P-NMR

(162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 86.4$ und -16.3 .

MS-EI

m/z (%) = 865 (16) [M⁺], 809 (2) [M⁺-2CO], 429 (11) [M⁺-2CO-Ph₂P(CH₂)₃Ph₂], 396 (1) [M⁺-2CO-Ph₂P(CH₂)₃PPh₂], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂-Ph₂P(CH₂)₃PPh₂], 329 (35) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₃PPh₂-CH₃), 287 (7) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₃PPh₂-C(CH₃)₃), 258 (15) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₃PPh₂-C(CH₃)₃-CH₂CH₃), 243 (9) [M⁺-Cr(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₃PPh₂-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃], 73 (16) [Si(CH₂)₃⁺].

5.6.5.6 Dicarbonylphosphanchrom-Komplex [14]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 400 mg (0.83 mmol)

Phosphan-Ligand: 500 mg (0.90 mmol)

Ausbeute [14]: 198 mg (0.20 mmol, 24%)

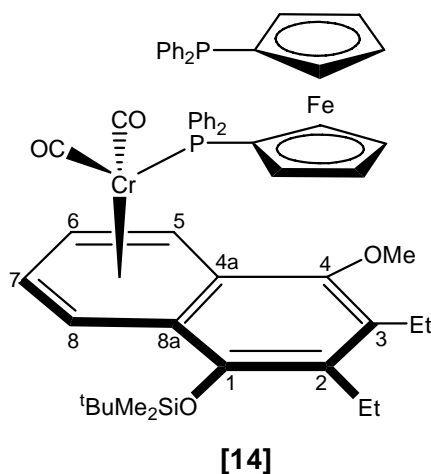
Methode D:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 400 mg (0.83 mmol)

Phosphan-Ligand: 500 mg (0.90 mmol)

Ausbeute [14]: 220 mg (0.24 mmol, 26%)

5.6.5.6.1 Dicarbonyl-1,1'-bis(diphenylphosphinoferrocen)[(η⁶-4,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [14]



C₅₇H₆₀O₄P₂SiFeCr $M = 1006.96 \text{ g mol}^{-1}$.

R_f 0.55 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

IR (PE) $\nu_{\text{(C=O)}} = 1893 \text{ (vs)}, 1840 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

HR-MS

ber: 1006.2567

gef: 1006.2585

¹H-NMR

(400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.19-7.29 (m, 10H, 2C₆H₅), 5.72 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, H5/8), 5.49 (dd, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H5/8), 4.59 („t“dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 1H, H6/7), 4.44 („t“dd, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, H6/7), 4.21 (d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 1H, 1PCCHCHCH), 4.13 (1H, 1PCCHCHCH), 3.95 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, 2PCCHCH), 3.85 (2H, 2PCCHCH), 3.75 (OCH₃), 3.62 (dd, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, 2PCCH), 3.54 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, 2PCCH), 2.87 (dq, ²J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH₂), 2.82 (dq, ²J_{HH} = 14.6 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH₂), 2.75 (dq, ²J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH₂), 2.48 (dq, ²J_{HH} = 14.8 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH₂), 1.16 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.14 (s, 9H C(CH₃)₃), 1.10 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 0.27 (s, 3H, SiCH₃), 0.24 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

(100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 241.0 (d, ²J_{CP} = 21.1 Hz, Cr-CO), 240.1 (d, ²J_{CP} = 19.2 Hz, CrCO), 148.6, 145.4 (C1, C4), 142.4 (d, ¹J_{CP} = 32.0 Hz, 2PC), 140.0 (d, ¹J_{CP} = 26.8 Hz, 2PC), 133.9 (dd, ²J_{CP} = 11 Hz, 4PCCH), 133.0 (dd, ²J_{CP} = 14 Hz, 4PCCH), 130.2 (C2/3), 128.9 (2PCCHCHCH), 128.6 (d, ³J_{CP} = 8.0 Hz, 4PCCHCH), 127.8 (d, ³J_{CP} = 6.9 Hz, 4PCCHCH), 98.8, 98.1 (C4a, C8a), 91.8, 89.9, 86.3, 81.2 (C5-C8), 83.8 (d, ¹J_{CP} = 27.5 Hz, PC), 77.3 (d, ¹J_{CP} = 31.4 Hz, PC), 75.3 (dd, ³J_{CP} = 8.8 Hz, 2PCCHCH), 74.1 (dd, ²J_{CP} = 19.9 Hz, 2PCCH), 72.5 (dd, ³J_{CP} = 9.0 Hz, 2PCCHCH), 61.5 (OCH₃), 26.4 (C(CH₃)₃), 21.0 (CH₂), 20.6 (CH₂), 19.3 (C(CH₃)₃), 16.1 (CH₃), 15.1 (CH₃), -2.5 (SiCH₃), -3.4 (SiCH₃).

³¹P-NMR

(500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 83.9 und δ = -16.3.

MS-ESI m/z (%) = 1296 (5) [M⁺], 1240 (3) [M⁺-2CO], 875 (7) [M⁺-2CO-P(C₆F₅)₂], 861 (52) [M⁺-2CO-(C₆F₅)₂PO], 396 (6) [M⁺-2CO-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄], 329 (31) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-CH₃], 258 (27) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-C(CH₃)₃-CH₂CH₃], 243 (15) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃].

5.6.5.7 Tetracarbonylphosphanchrom-Komplex [15]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 600 mg (1.25 mmol)

Phosphan-Ligand: 320 mg (1.38 mmol)

Ausbeute [15]: 350 mg (0.88 mmol, 71%)

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 600 mg (1.25 mmol)

Phosphan-Ligand: 320 mg (1.38 mmol)

Ausbeute [15]: 360 mg (0.91 mmol, 73%)

Methode C:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 500 mg (1.04 mmol)

Phosphan-Ligand: 270 mg (1.14 mmol)

Ausbeute [15]: 296 mg (0.75 mmol, 72%)

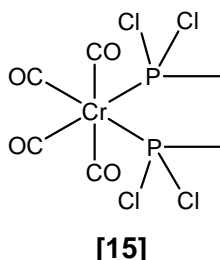
Methode D:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 500 mg (1.04 mmol)

Phosphan-Ligand: 270 mg (1.14 mmol)

Ausbeute [15]: 312 mg (0.76 mmol, 73%)

5.6.5.7.1 Tetracarbonyl-1,2-bis(dichlorphosphino)ethan-chrom(0) [15]



C₆H₄OCl₄PCr	$M = 396.80 \text{ g mol}^{-1}$.
R_f	0.65 (PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1).
IR (PE)	$\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 2052(\text{m}), 1963(\text{s}), 1976(\text{s}), 1902(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.
¹³C-NMR	(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 232.1$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 24.0$ Hz, Cr-CO), 26.8 (2CH ₂).
³¹P-NMR	(500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 240.0$ (d, $J = 6.2$ Hz).
MS-EI	m/z (%) = 396 (6) [M ⁺], 284 (97) [M ⁺ -4CO], 195 (100) [M ⁺ -Cr(CO) ₄ -Cl], 160 (54) [M ⁺ -Cr(CO) ₄ -Cl ₂], 131 (24) [M ⁺ -Cr(CO) ₄ -PCl ₂].

5.6.5.8 Dicarbonylphosphanchrom-Komplexe [16] und [17]

Methode A:**Tricarbonylchrom-Komplex [2]:** 650 mg (1.35 mmol)**Phosphan-Ligand:** 1000 mg (1.32 mmol)**Ausbeute [16] + [17]:** 325 mg (0.43 mmol, 32%), Verhältnis [16]/[17]: 1.8 : 1

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 700 mg (1.46 mmol)

Phosphan-Ligand: 1000 mg (1.32 mmol)

Ausbeute [16] + [17]: 370 mg (0.49 mmol, 33%), Verhältnis [16]/[17]: 2 : 1

Methode C:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 550 mg (1.14 mmol)

Phosphan-Ligand: 1000 mg (1.32 mmol)

Ausbeute [16] + [17]: 295 mg (0.39 mmol, 34%), Verhältnis [16]/[17]: 1 : 1.6

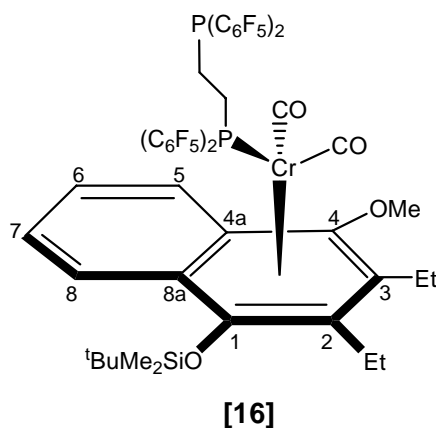
Methode D:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 550 mg (1.14 mmol)

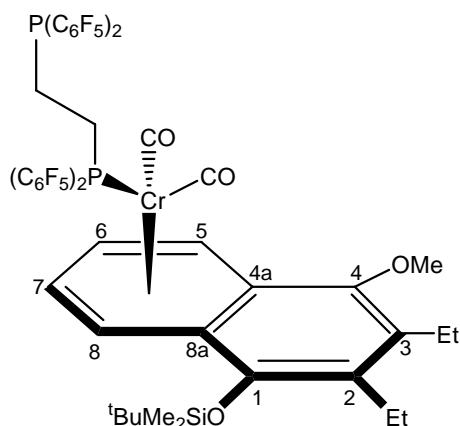
Phosphan-Ligand: 1000 mg (1.32 mmol)

Ausbeute [16] + [17]: 310 mg (0.41 mmol, 36%), Verhältnis [16]/[17]: 1 : 2

**5.6.5.8.1 Dicarbonyl-1,2-bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-
[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-
4-methoxynaphthalen]chrom(0) [16]**



Rf	0.49 (PE/CH ₂ Cl ₂ 3:1).
IR (PE)	$\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1895 \text{ (s)}, 1844 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.
HR-MS	ber: 1210.0837 gef: 1210.0836
¹H-NMR	(500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.94$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, H5/8), 7.36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H5/8), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H, H6/7), 7.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 1H, H6/7), 3.64 (s, 3H, OCH ₃), 2.80 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, CH ₂), 2.70 (m, 1H, CH ₂), 2.57 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, CH ₂), 2.41 (m, 1H, CH ₂), 1.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH ₃), 1.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH ₃), 1.15 (s, 9H C(CH ₃) ₃), 0.54 (s, 3H, SiCH ₃), 0.40 (s, 3H, SiCH ₃).
¹³C-NMR	(125 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 240.0$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.6$ Hz, CrCO), 238.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.7$ Hz, CrCO), 148.7 (2PC), 144.9 (2PC), 133.2 (C1/C4), 130.0 (C1/C4), 126.9 , 125.8 , 125.7 (3ArCH), 125.0 (4PCCF), 124.1 (4PCCF), 123.4 (4PCCFCF), 122.9 (ArCH), 121.8 (4PCCFCF), 106.2 101.4 , 101.2 , 99.6 (C2, C3, C4a, C8a), 62.8 (OCH ₃), 26.4 (C(CH ₃) ₃), 25.9 (2CH ₂), 20.5 (CH ₂), 21.1 (CH ₂), 20.5 (CH ₂), 19.2 (C(CH ₃) ₃), 15.6 (CH ₃), 15.3 (CH ₃), -1.7 (SiCH ₃), -3.1 (SiCH ₃).
³¹P-NMR	(202 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 73.0$ und -41.9 .
MS-ESI	m/z (%) = 1233 (33) [M ⁺ + Na], 1155 (79) [M ⁺ -2CO], 821 (13) [M ⁺ - 2CO-(C ₆ F ₅) ₂], 623 (2) [M ⁺² -2CO-(C ₆ F ₅) ₂ P(C ₆ F ₅)], 428 (54) [M ⁺ -2CO-(C ₆ F ₅) ₄ P(CH ₂) ₂], 397 (5) [M ⁺ -(CO) ₂ -(C ₆ F ₅) ₄ P ₂ (CH ₂) ₂], 344 (100) [M ⁺ -Cr(CO) ₂ -(C ₆ F ₅) ₄ P ₂ (CH ₂) ₂].

**5.6.5.8.2 Dicarbonyl-1,2-bis(dipentafluorphenylphosphino)ethan-
 [(η^6 -4,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-
 4-methoxynaphthalen]chrom(0) [17]**

[17]

C₄₉H₃₆O₄SiP₂CrF₂₀ $M = 1210.81 \text{ g mol}^{-1}$.

R_f 0.45 (PE/CH₂Cl₂ 3:1).

IR (PE) $\bar{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 1904 \text{ (s)}, 1859 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

HR-MS
 ber: 1210.0837
 gef: 1210.0836

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.08$ (dm, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$, 1H, H5/8), 5.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 1H, H5/8), 5.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, 1H, H6/7), 5.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, 1H, H6/7), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 2.80 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 2.59 (m, 1H, CH₂), 2.41 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 2.31 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 1.11 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 0.25 (s, 3H, SiCH₃), 0.20 (s, 3H, SiCH₃).

^{13}C -NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 240.1$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.6$ Hz, Cr-CO), 236.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.3$ Hz, CrCO), 148.1 (2PC), 144.9 (2PC), 146.7, 144.6 (C1, C4), 134.6 (C2/C3), 132.9 (2PCCFCFCF), 131.8 (C2/C3), 129.7 (2PCCFCFCF), 125.0 (4PCCF), 124.1 (4PCCF), 123.4 (4PCCFCF), 121.8 (4PCCFCF), 101.4, 100.1 (C4a, C8a), 92.1 90.8, 86.0, 81.4 (C5-C8), 62.1 (OCH₃), 25.9 (2CH₂), 25.7 (C(CH₃)₃), 20.5 (CH₂), 20.1 (CH₂), 19.5 (CH₂), 18.7 (C(CH₃)₃), 15.7 (CH₃), 14.7 (CH₃), -2.7 (SiCH₃), -3.7 (SiCH₃).

^{31}P -NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 83.0$ und -41.9 .

MS-ESI m/z (%) = 1233 (46) [$\text{M}^+ + \text{Na}$], 1155 (49) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 821 (13) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - (\text{C}_6\text{F}_5)_2$], 623 (3) [$\text{M}^{+2} - 2\text{CO} - (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)$], 428 (47) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{P}(\text{CH}_2)_2$], 397 (6) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_2 - (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{P}_2(\text{CH}_2)_2$], 344 (37) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_2 - (\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{P}_2(\text{CH}_2)_2$].

5.6.5.9 Phosphanchrom-Komplexe [18] und [19]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 690 mg (1.44 mmol)

Phosphan-Ligand: 1800 mg (2.20 mmol)

Ausbeute [18] + [19]: 585 mg (0.45 mmol, 31%), Verhältnis [18]/[19]: 2.2 : 1

Methode B:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 530 mg (1.10 mmol)

Phosphan-Ligand: 1000 mg (1.18 mmol)

Ausbeute [18] + [19]: 460 mg (0.35 mmol, 32%), Verhältnis [18]/[19]: 2.4 : 1

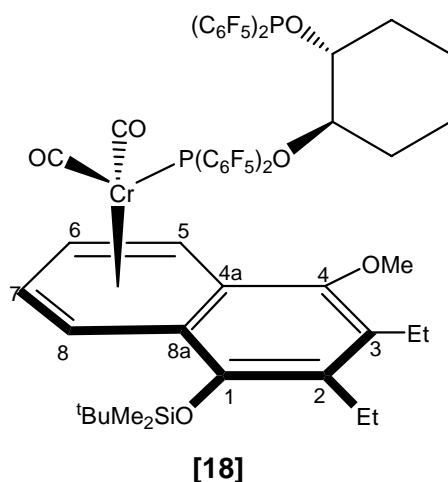
Methode D:

Tricarbonylchrom-Komplex [3]: 530 mg (1.10 mmol)

Phosphan-Ligand: 1000 mg (1.18 mmol)

Ausbeute [18] + [19]: 475 mg (0.37 mmol, 33%), Verhältnis **[18]/[19]:** 2.5 : 1

5.6.5.9.1 *trans*-Dicarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorphenylphosphin-oxycyclohexan)][(η^6 -4,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [18]



C₅₃H₄₂O₆F₂₀P₂SiCr $M = 1296.90 \text{ g mol}^{-1}$.

R_f 0.65 (PE/CH₂Cl₂ 1:1).

IR (PE) $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1916 \text{ (vs)}, 1855 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$.

HR-MS
ber: 1296.1205
gef: 1296.1206

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.30 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, H5/8)}, 7.17 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, H5/8)}, 6.22 \text{ d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz, 1H, H6/7)}, 6.10 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz, 1H, ArH)}, 4.83 \text{ (s, 1H, POCH)}, 4.42 \text{ (s, 1H, POCH)}, 3.80 \text{ (s, 3H, OMe)}$

OCH₃), 2.85 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, CH₂), 2.75 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, CH₂), 2.45 (m, 2H, CH₂), 1.29-1.72 (m, 8H, POCHCH₂), 1.15 (s, 9H C(CH₃)₃), 1.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, CH₃), 0.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, CH₃), 0.28 (s, 3H, SiCH₃), 0.10 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

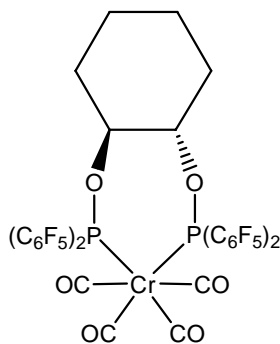
(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 238.2$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 24.9$ Hz, Cr-CO), 234.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, CrCO), 146.9 (4PCCF), 145.8 , 143.8 (C1, C4), 144.4 (4PCCF), 138.6 (2PCCFCFCF), 136.6 (PCCFCFCF), 135.0 (4PCCFCF), 132.8 (C2/C3), 132.5 (4PCCFCF), 101.5 (4PC), 99.7 (C4a, C8a), 92.8, 91.8, 85.9, 82.3 (C5-C8), 73.6 (POCH), 62.0 (OCH₃), 27.8 (2POCHCH₂), 27.2 (2POCHCH₂), 25.6 (C(CH₃)₃), 23.8 (2POCHCH₂CH₂), 22.5 (2POCHCH₂CH₂), 20.5 (CH₂), 19.5 (CH₂), 18.6 (C(CH₃)₃), 15.9 (CH₃), 13.9 (CH₃), -2.8 (SiCH₃), -3.8 (SiCH₃).

³¹P-NMR

(500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 177.0$ und 85.6.

MS-ESI

m/z (%) = 1296 (5) [M⁺], 1240 (3) [M⁺-2CO], 875 (7) [M⁺-2CO-P(C₆F₅)₂], 861 (52) [M⁺-2CO-(C₆F₅)₂PO], 396 (6) [M⁺-2CO-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄], 329 (31) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-CH₃], 258 (27) [M⁺-Cr(CO₂)-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-C(CH₃)₃-CH₂CH₃], 243 (15) [M⁺-Cr(CO)₂-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃].

5.6.5.9.2 *trans*-Tetracarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorophenylphosphinoxy)cyclohexan]chrom(0) [19]

[19]

C₃₄H₁₀O₆F₂₀P₂Cr	$M = 1007.90 \text{ g mol}^{-1}$.
R_f	0.65 (PE/CH ₂ Cl ₂ 1:1).
IR (PE)	$\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 2036 \text{ (m)}, 1943 \text{ (vs)}, 1892 \text{ (s)} \text{ und } 1869 \text{ (s)}$ cm^{-1} .
HR-MS	ber: 1008.0357 gef: 1008.0353
¹H-NMR	(400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 4.38 \text{ (s, 1H, POCH)}, 4.01 \text{ (s, 1H, POCH)}, 1.25\text{-}1.77 \text{ (m, 8H, POCHCH}_2\text{)}$.
³¹P-NMR	(162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 155.0$.
MS-EI	$m/z \text{ (%) = } 1008 \text{ (15) [M}^+], 924 \text{ (27) [M}^+-3\text{CO}], 896 \text{ (16) [M}^+-4\text{CO}], 844 \text{ (4) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4], 677 \text{ (1) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4(\text{C}_6\text{F}_5)], 463 \text{ (13) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4\text{OP(C}_6\text{F}_5)_2], 344 \text{ (100) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4\text{OP(C}_6\text{F}_5)_2], 296 \text{ (11) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_3], 129 \text{ (2) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4\text{OP(C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5)], 81 \text{ (22) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4\text{OP(C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2], 100 \text{ (1) [M}^+-\text{Cr(CO)}_4\text{O}_2\text{P}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

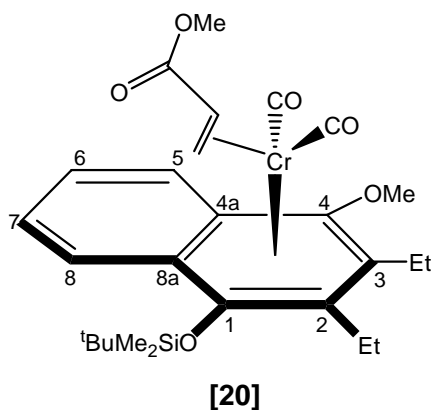
5.6.5.10 Phosphanchrom-Komplex [20]

Methode A:

Tricarbonylchrom-Komplex [2]: 690 mg (1.44 mmol)

Methylacrylat: 1800 mg (2.20 mmol)

Ausbeute [18] + [19]: 585 mg (0.45 mmol, 31%), Verhältnis [18]/[19]: 2.2 : 1

5.6.5.10.1 Dicarbonyl[(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]methylacrylat-Chrom(0) [20]
 $C_{27}H_{39}O_6SiCr$ $M = 538.19 \text{ g mol}^{-1}$.

Ausbeute 0.23 g (0.43 mmol, 37%) brauner Feststoff.

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1860 \text{ (s)}, 1830 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ **(400 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 8.01 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, H5/8)}, 7.95 \text{ (d, } ^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz, 1H, H5/8)}, 7.55 \text{ (t, } ^3J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz, 1H, H6/7)}, 7.43 \text{ (m, 1H, ArH)}, 4.38 \text{ (s, 1H, POCH)}, 3.90 \text{ (s, 3H, OCH}_3\text{)}, 3.86 \text{ (s, 3H, OCH}_3\text{)}, 3.44 \text{ (1H, CH)}, 2.82 \text{ (m, 2H, CH}_2\text{)}, 2.67 \text{ (m, 1H, CH}_2\text{)}, 2.54 \text{ (dq, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz, 1H, CH}_2\text{)}, 2.29 \text{ (dq, } ^2J_{\text{HH}} = 14.3 \text{ Hz, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz, 1H, CH}_2\text{)}, 2.12 \text{ (dq, } ^2J_{\text{HH}} = 14.3 \text{ Hz, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz, 1H, CH}_2\text{)}, 1.12 \text{ (t, } ^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz, 3H, CH}_3\text{)},$

1.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, CH₃), 0.88 (s, 9H C(CH₃)₃), 0.26 (s, 3H, SiCH₃), 0.22 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR

(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 238.7$ (CrCO), 214.2 (CO), 133.1, 130.1 (C1, C4), 124.8, 123.9, 123.2, 121.5 (C5-C8), 102.0, 92.9, 90.6, 90.4 (C2, C3, C4a, C8a), 78.6 (CH), 67.7 (CH₂), 61.6 (2OCH₃), 25.4 (C(CH₃)₃), 22.3 (CH₂), 20.0 (CH₂), 18.9 (C(CH₃)₃), 15.7 (CH₃), 13.5 (CH₃), -2.9 (SiCH₃), -4.0 (SiCH₃).

MS-EI

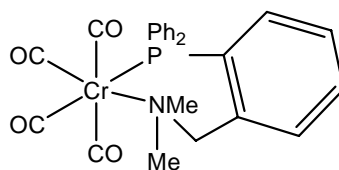
m/z (%) = 537 (6) [M⁺], 452 (2) [M⁺-C₂H₃CO₂CH₃], 394 (5) [M⁺-2CO], 345 (67) [M⁺-(C₂H₃CO₂CH₃)Cr(CO)₂], 329 (4) [M⁺-(C₂H₃CO₂CH₃)Cr(CO)₂CH₃].

5.6.6 Haptotrope Metallwanderung *versus* Chelatisierung

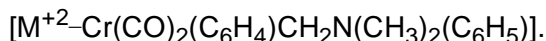
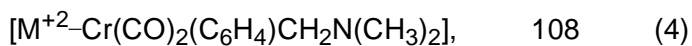
5.6.6.1 Thermisch und photochemisch induzierte haptotrope Metallumlagerung und/oder Chelatisierung

5.6.6.1.1 Tetracarbonyl-2-*N,N*-(dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan)chrom(0) [22]

Eine Lösung aus 0.30 g (0.39 mmol) des Phosphan-Chrom-Komplexes **[8]** oder **[9]** wird in 50 ml Dibutylether bei 90 °C für 3-4 h erwärmt, bis der Phosphan-Chrom-Komplex **[8]** (IR (PE): $\bar{\nu} = 1880$ (s), 1828 (m) cm⁻¹) bzw. **[9]** (IR (PE): $\bar{\nu} = 1895$ (s), 1844 (m) cm⁻¹) nicht mehr nachweisbar ist und stattdessen die Banden für den Tetracarbonyl-phosphan-Chrom-Komplex **[22]** (IR (PE): $\bar{\nu} = 2011$ (m), 1906 (s), 1891 (s), 1870 (s) cm⁻¹) beobachtet werden.

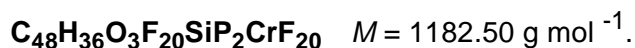
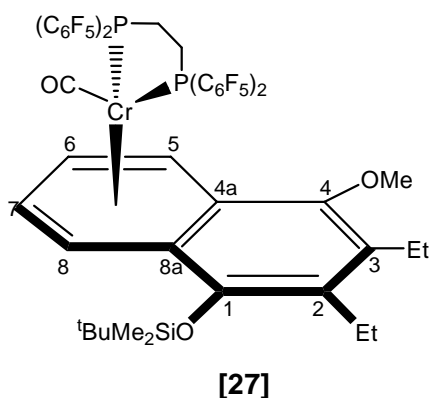
**[22]**

C₂₅H₂₂O₄NPCr	$M = 483.43 \text{ g mol}^{-1}$.
Ausbeute	0,12 g (0.25 mmol, 64%).
Rf	0.47 (PE/CH ₂ Cl ₂ 3:1).
IR (PE)	$\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 2011 \text{ (m)}, 1906 \text{ (s)}, 1891 \text{ (s)}, 1870 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$
HR-MS	ber: 483.0584 gef: 483.0593
¹H-NMR	(400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.45$ (m, 12H, ArPCCCHCH, 2 C ₆ H ₅), 7.29 (t, ³ J _{HH} = 7.1 Hz, 1H, ArPCCHCH), 6.84 (t, ³ J _{HH} = 7.7 Hz, 1H, ArPCCH), 3.31 (s, 2H, CH ₂ N), 2.55 (s, 6H, (N(CH ₃) ₂)).
¹³C-NMR	(100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 231.9$ (d, ² J _{CP} = 23.9 Hz, Cr-CO), 139.5 (d, ² J _{CP} = 18.4 Hz, PCC), 133.3 (d, ¹ J _{CP} = 20.0 Hz, 2PC), 132.9 (d, ¹ J _{CP} = 15.0 Hz, PC), 131.2 (PCCCHCHCHCH), 130.5 (PCCCH), 130.0 (PCCCHCH), 129.9 (PCCCHCHCH), 69.9 (CH ₂ N), 67.8 (N(CH ₃) ₂).
³¹P-NMR	(162 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 48.2$.
MS-EI	m/z (%) = 483 (14) [M ⁺], 455 (3) [M ⁺ -CO], 427 (2) [M ⁺ -2CO], 399 (4) [M ⁺ -3CO], 371 (20) [M ⁺ -4CO], 319 (48) [M ⁺ -Cr(CO) ₄], 275 (100) [M ⁺ -Cr(CO) ₄ N(CH ₃) ₂], 261 (1) [M ⁺ -Cr(CO) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂], 183 (22)



5.6.6.1.2 Monocarbonyl-1,2-[bis(dipentafluorphenylphosphino)-ethan][(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [27]

Man löst 0.21 g (0.17 mmol) des Komplexes [16] in 150 ml Petrolether und bestrahlt die Lösung mit einer Quecksilberdampflampe (125W) bei -50°C für 3-4 h bis der Dicarboxyl-Chrom-Komplex [16] (IR (PE): $\bar{\nu} = 1895$ (vs), 1844 (m) cm^{-1}) nicht mehr nachweisbar ist und stattdessen nur ein einzige Bande für den Monocarbonyl-Phosphan-Chrom-Komplex [27] (IR (PE): $\bar{\nu} = 1830$ (vs), beobachtet wird. Zusätzlich wurde eine Farbänderung von rot zu braun festgestellt. Dies deutet auf eine erfolgreiche Chelatisierung hin.



Ausbeute 0.09 g (0.08 mmol, 45%) brauner Feststoff.

R_f 0.55 (PE/CH₂Cl₂ 4:1).

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1830$ (vs) cm^{-1} .

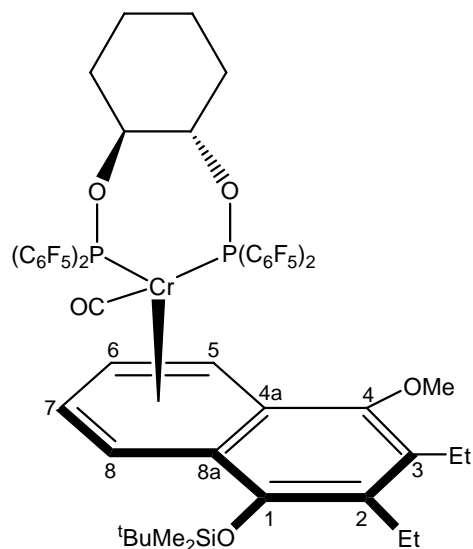
HR-MS ber: 1182.0888

gef: 1182.0886

¹H-NMR	(500 MHz, C₄D₈O): δ = 6.20 (s, 1H, H5/8), 5.69 (s, 1H, H5/8), 5.50 (d, ³ J _{HH} = 6.6 Hz, 1H, H6/7), 4.87 (s, 1H, H6/7), 3.64 (s, 3H, OCH ₃), 2.97 - 2.46 (m, 4H, 2CH ₂), 2.38 (m, 1H, CH ₂), 2.13 (m, 1H, CH ₂), 1.08 (t, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH ₃), 1.04 (t, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH ₃), 0.98 (s, 9H C(CH ₃) ₃), 0.23 (s, 3H, SiCH ₃), 0.20 (s, 3H, SiCH ₃).
³¹P-NMR	(500 MHz, C₄D₈O): δ = 91.6 (d, J = 33.6) und δ = 84.1 (d, J = 33.6).
MS-ESI	m/z (%) = 1268 (5) [M ⁺ + Na], 1154 (93) [M ⁺ - CO], 1060 (4) [M ⁺ - CO - 5F], 893 (5) [M ⁺ - CO - (C ₆ F ₁₀)], 883 (74) [M ⁺² - (CO) - (C ₇ F ₁₀)], 859 (100) [M ⁺² - (CO) - (C ₉ F ₁₀)], 842 (56) [M ⁺² - (CO) - (C ₁₀ F ₁₀)], 820 (4) [M ⁺² - (CO) - (C ₆ F ₅) ₂], 344 (31) [M ⁺ - CrCO - P ₂ (C ₂₄ F ₂₀) - (C ₂ H ₄)], 329 (31) [M ⁺ - Cr(CO) - P ₂ (C ₆ F ₅) ₄ - (C ₂ H ₄) - CH ₃].

5.6.6.1.3 *trans*-Monocarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorophenylphosphin-oxycyclohexan)]($\eta^{6-4,5,6,7,8,8a}$)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom(0) [29]

Eine Lösung aus 0.32 g (0.25 mmol) des Komplexes [18] wird in 150 ml Petro-lether bei -50°C für 3-4 h mit einer Quecksilberdampfampe (125 W) bestrahlt bis der Dicarbonyl-Chrom-Komplex [18] (IR (PE): $\bar{\nu}$ = 1900 (vs), 1853 (s), 1844 (sh) cm⁻¹) nicht mehr nachweisbar ist. Stattdessen kann nur ein einzige Bande für den Monocarbonyl-Phosphan-Chrom-Komplex [29] (IR (PE): $\bar{\nu}$ = 1744 (vs)) beobachtet werden.



[29]

$C_{52}H_{42}O_5F_{20}SiP_2Cr$ $M = 1268.85 \text{ g mol}^{-1}$.

Ausbeute 0.41 g (0.55 mmol, 24%) brauner Feststoff.

Rf 0.55 (PE/CH₂Cl₂ 4:1).

IR (PE) $\nu_{(C=O)} = 1744 \text{ (vs) cm}^{-1}$.

HR-MS ber: 1268.1409
gef: 1268.1408

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 6.14$ (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, H5/8), 5.73 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, 1H, H5/8), 5.43 (dm, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 1H, H6/7), 4.35 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 1H, H6/7), 4.10 (m, 2H, POCH), 3.57 (s, 3H, OCH₃), 2.90 (dq, $^2J_{HH} = 14.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, CH₂), 2.46 (dq, $^2J_{HH} = 14.7$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, CH₂), 2.33 (dq, $^2J_{HH} = 14.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, CH₂), 2.02 (dq, $^2J_{HH} = 14.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, CH₂), 1.84 (m, 2H, POCHCH₂), 1.51 (m, 2H, POCHCH₂), 1.44 - 1.26 (m, 4H, POCHCH₂CH₂), 1.14 (s, 9H C(CH₃)₃), 1.07 (t, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, 3H, CH₃), 1.02 (t, $^3J_{HH} = 7.4$

Hz, 3H, CH₃), 0.31 (s, 3H, SiCH₃), 0.23 (s, 3H, SiCH₃).

¹³C-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 239.4 (d, ²J_{CP} = 21.0 Hz, Cr-CO), 146.6 (8PCCF), 145.4 (4PCCFCFCF), 143.8, 142.3 (C1, C4), 134.1 (8PCCFCF), 131.8 (C2/3), 101.9 (4PC), 98.7 (C4a, C8a), 90.5, 88.8, 86.9, 80.0 (C5-C8), 67.8 (2POCH), 61.8 (OCH₃), 29.8 (2CH₂), 25.7 (C(CH₃)₃), 23.5 (2CH₂), 20.5 (CH₂), 19.2 (CH₂), 18.6 (C(CH₃)₃), 16.2 (CH₃), 13.9 (CH₃), -2.2 (SiCH₃), -4.0 (SiCH₃).

³¹P-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 182.2 und 164.7.

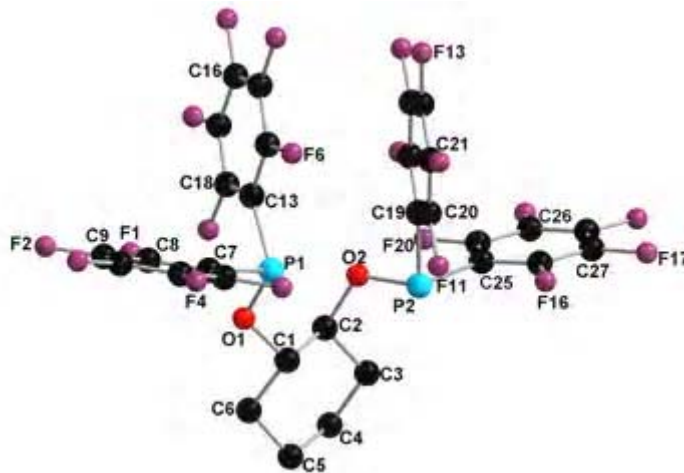
MS-ESI m/z (%) = 1268 (5) [M⁺+ Na], 1240 (62) [M⁺-CO], 875 (4) [M⁺-CO-P(C₆F₅)₂], 396 (12) [M⁺-CO-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄], 344 (100) [M⁺-Cr(CO)-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄], 329 (31) [M⁺-Cr(CO)-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-CH₃], 258 (27) [M⁺-Cr(CO)-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-C(CH₃)₃-CH₂CH₃], 243 (15) [M⁺-Cr(CO)-(C₆H₁₀)O₂P₂(C₆F₅)₄-C(CH₃)₃-CH₂CH₃-CH₃], 73 (31) [Si(CH₃)₃⁺].

6

Anhang

6.1 Röntgenstrukturanalysen

6.1.1 *trans*-1,2-Bis[bis(pentafluorphenyl)phosphinoxy]cyclohexan [5]



Crystal data and structure refinement for [5].

Empirical formula	C ₃₀ H ₁₀ F ₂₀ O ₂ P ₂
Formula weight	844.32
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 8.92020(10) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 20.6288(4) Å $\beta = 93.1437(8)^\circ$. c = 16.1082(3) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2959.66(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.895 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.306 mm ⁻¹
F(000)	1664
Crystal size	0.8 x 0.4 x 0.4 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.49 to 30.00°.
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 12, -29 ≤ k ≤ 27, -22 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	27518 / 8593 [R(int) = 0.0339]
Completeness to $\theta = 30.00^\circ$	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission	0.90119 and 0.87235
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8593 / 0 / 528
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1112
R indices (all data)	R1 = 0.0541, wR2 = 0.1161
Largest diff. peak and hole	1.368 and -0.527 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-12675(2)	-3511(1)	-1263(1)	25(1)
C(2)	-13047(2)	-3866(1)	-1641(1)	31(1)
C(3)	-14047(2)	-3984(1)	-1714(1)	40(1)
C(4)	-14704(2)	-3738(1)	-1412(1)	43(1)
C(5)	-14366(2)	-3400(2)	-1031(1)	40(1)
C(6)	-13370(2)	-3289(1)	-962(1)	33(1)
C(7)	-11207(2)	-3691(1)	-610(1)	27(1)
C(8)	-10919(2)	-3351(1)	-212(1)	30(1)
C(9)	-10817(2)	-3738(2)	183(1)	38(1)
C(10)	-11007(2)	-4488(2)	189(1)	43(1)
C(11)	-11287(2)	-4852(2)	-195(1)	39(1)
C(12)	-11379(2)	-4453(1)	-586(1)	33(1)
C(13)	-9783(2)	-3946(1)	-1419(1)	25(1)

	x	y	z	Ueq
C(14)	-9645(2)	-4551(1)	-1762(1)	35(1)
C(15)	-8561(2)	-4778(1)	-1792(1)	37(1)
C(16)	-7941(2)	-4097(1)	-1895(1)	32(1)
C(17)	-8033(2)	-3523(1)	-1528(1)	28(1)
C(18)	-9101(2)	-3287(1)	-1483(1)	24(1)
C(19)	-9182(2)	-1548(1)	-618(1)	24(1)
C(20)	-9222(2)	-776(1)	-593(1)	26(1)
C(21)	-8918(2)	-377(1)	-224(1)	32(1)
C(22)	-8554(2)	-752(2)	144(1)	33(1)
C(23)	-8490(2)	-1516(1)	134(1)	29(1)
C(24)	-8812(2)	-1907(1)	-239(1)	26(1)
C(25)	-8616(2)	-1549(1)	-1486(1)	23(1)
C(26)	-7635(2)	-1586(1)	-1341(1)	27(1)
C(27)	-6869(2)	-1302(1)	-1580(1)	31(1)
C(28)	-7082(2)	-968(1)	-1979(1)	32(1)
C(29)	-8038(2)	-913(1)	-2137(1)	30(1)
C(30)	-8794(2)	-1199(1)	-1891(1)	26(1)
C(31)	-11143(2)	-2237(1)	-1911(1)	27(1)
C(32)	-11616(2)	-1590(1)	-746(1)	29(1)
C(33)	-12640(2)	-1864(1)	-1459(1)	29(1)
C(34)	-11210(2)	-916(1)	-1480(1)	29(1)
C(35)	-15000	-2112(2)	-2500	57(1)
Cl(1)	-16023(1)	-2658(1)	-2365(1)	73(1)
Cr(1)	-11286(1)	-1925(1)	-1316(1)	23(1)
F(1)	-12440(1)	-4101(1)	-1955(1)	43(1)
F(2)	-14372(1)	-4337(1)	-2084(1)	58(1)
F(3)	-15683(1)	-3826(1)	-1479(1)	69(1)
F(4)	-14998(1)	-3170(1)	-730(1)	62(1)
F(5)	-13067(1)	-2926(1)	-589(1)	42(1)
F(6)	-10749(1)	-2615(1)	-198(1)	36(1)
F(7)	-10543(1)	-3385(1)	558(1)	56(1)
F(8)	-10920(1)	-4866(1)	570(1)	67(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Ueq</i>
F(9)	-11446(1)	-5590(1)	-194(1)	53(1)
F(10)	-11657(1)	-4843(1)	-952(1)	41(1)
F(11)	-9554(1)	-381(1)	-948(1)	34(1)
F(12)	-8973(1)	370(1)	-224(1)	45(1)
F(13)	-8254(1)	-381(1)	508(1)	48(1)
F(14)	-8125(1)	-1885(1)	488(1)	39(1)
F(15)	-8736(1)	-2652(1)	-219(1)	33(1)
F(16)	-7373(1)	-1920(1)	-955(1)	34(1)
F(17)	-5932(1)	-1366(1)	-1426(1)	42(1)
F(18)	-6338(1)	-714(1)	-2220(1)	51(1)
F(19)	-8241(1)	-596(1)	-2531(1)	41(1)
F(20)	-9709(1)	-1127(1)	-2068(1)	34(1)
O(1)	-10816(1)	-3737(1)	-1469(1)	26(1)
O(2)	-9152(1)	-2810(1)	-1087(1)	23(1)
O(3)	-11123(1)	-2415(1)	-2276(1)	36(1)
O(4)	-11892(1)	-1353(1)	-419(1)	41(1)
O(5)	-13462(1)	-1798(1)	-1556(1)	42(1)
O(6)	-11203(1)	-298(1)	-1570(1)	41(1)
P(1)	-11399(1)	-3190(1)	-1147(1)	22(1)
P(2)	-9599(1)	-1976(1)	-1150(1)	21(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [5].

C(1)-O(1)	1.460(2)
C(1)-C(6)	1.523(2)
(1)-C(2)	1.524(2)
C(1)-H(1)	1.05(2)
C(2)-O(2)	1.4659(19)
C(2)-C(3)	1.522(2)
C(2)-H(2)	0.99(2)
C(3)-C(4)	1.533(2)
C(3)-H(3A)	0.95(2)
C(3)-H(3B)	0.89(2)
C(4)-C(5)	1.522(3)
C(4)-H(4A)	1.00(3)
C(4)-H(4B)	1.09(2)
C(5)-C(6)	1.537(3)
C(5)-H(5A)	0.99(3)
C(5)-H(5B)	1.02(2)
C(6)-H(6A)	0.92(2)
C(6)-H(6B)	0.99(2)
C(7)-C(12)	1.389(2)
C(7)-C(8)	1.389(2)
C(7)-P(1)	1.8409(17)
C(8)-F(1)	1.337(2)
C(8)-C(9)	1.382(3)
C(9)-F(2)	1.339(2)
C(9)-C(10)	1.382(3)
C(10)-F(3)	1.341(2)
C(10)-C(11)	1.372(3)
C(11)-F(4)	1.339(2)
C(11)-C(12)	1.387(3)
C(12)-F(5)	1.339(2)
C(13)-C(18)	1.387(2)

C(13)-C(14)	1.391(2)
C(13)-P(1)	1.8538(17)
C(14)-F(6)	1.346(2)
C(14)-C(15)	1.380(2)
C(15)-F(7)	1.343(2)
C(15)-C(16)	1.377(3)
C(16)-F(8)	1.339(2)
C(16)-C(17)	1.384(3)
C(17)-F(9)	1.334(2)
C(17)-C(18)	1.387(3)
C(18)-F(10)	1.338(2)
C(19)-C(24)	1.381(2)
C(19)-C(20)	1.389(2)
C(19)-P(2)	1.8536(17)
C(20)-F(11)	1.334(2)
C(20)-C(21)	1.395(3)
C(21)-F(12)	1.332(2)
C(21)-C(22)	1.385(3)
C(22)-F(13)	1.337(2)
C(22)-C(23)	1.373(3)
C(23)-F(14)	1.340(2)
C(23)-C(24)	1.377(2)
C(24)-F(15)	1.3425(19)
C(25)-C(26)	1.387(2)
C(25)-C(30)	1.392(2)
C(25)-P(2)	1.8619(17)
C(26)-F(16)	1.346(2)
C(26)-C(27)	1.375(3)

C(27)-F(17)	1.345(2)
C(27)-C(28)	1.377(3)
C(28)-F(18)	1.339(2)
C(28)-C(29)	1.381(3)
C(29)-F(19)	1.334(2)
C(29)-C(30)	1.389(2)
C(30)-F(20)	1.333(2)
O(1)-P(1)	1.6231(12)
O(2)-P(2)	1.6254(13)
O(1)-C(1)-C(6)	106.07(13)
O(1)-C(1)-C(2)	111.48(13)
C(6)-C(1)-C(2)	109.74(14)
O(1)-C(1)-H(1)	110.4(11)
C(6)-C(1)-H(1)	110.8(11)
C(2)-C(1)-H(1)	108.4(11)
O(2)-C(2)-C(3)	112.78(14)
O(2)-C(2)-C(1)	111.20(13)
C(3)-C(2)-C(1)	110.39(14)
O(2)-C(2)-H(2)	104.9(12)
C(3)-C(2)-H(2)	111.4(12)
C(1)-C(2)-H(2)	105.8(12)
C(2)-C(3)-C(4)	110.42(15)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.7(13)
C(4)-C(3)-H(3A)	108.1(14)
C(2)-C(3)-H(3B)	111.5(15)
C(4)-C(3)-H(3B)	107.6(15)
H(3A)-C(3)-H(3B)	109(2)
C(5)-C(4)-C(3)	110.71(15)
C(5)-C(4)-H(4A)	108.1(15)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.0(14)
C(5)-C(4)-H(4B)	108.2(12)

C(3)-C(4)-H(4B)	112.2(12)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.5(18)
C(4)-C(5)-C(6)	110.78(15)
C(4)-C(5)-H(5A)	110.4(14)
C(6)-C(5)-H(5A)	107.4(14)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.4(13)
C(6)-C(5)-H(5B)	110.7(13)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108(2)
C(1)-C(6)-C(5)	110.14(15)
C(1)-C(6)-H(6A)	107.4(14)
C(5)-C(6)-H(6A)	114.4(13)
C(1)-C(6)-H(6B)	108.4(13)
C(5)-C(6)-H(6B)	112.7(14)
H(6A)-C(6)-H(6B)	103.3(19)
C(12)-C(7)-C(8)	116.80(15)
C(12)-C(7)-P(1)	118.56(13)
C(8)-C(7)-P(1)	124.55(13)
F(1)-C(8)-C(9)	117.94(17)
F(1)-C(8)-C(7)	120.02(15)
C(9)-C(8)-C(7)	122.03(17)
F(2)-C(9)-C(10)	120.15(17)
F(2)-C(9)-C(8)	120.53(19)
C(10)-C(9)-C(8)	119.31(19)
F(3)-C(10)-C(11)	120.1(2)
F(3)-C(10)-C(9)	119.4(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.48(17)
F(4)-C(11)-C(10)	120.17(17)
F(4)-C(11)-C(12)	120.7(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.16(18)
F(5)-C(12)-C(11)	117.59(16)
F(5)-C(12)-C(7)	120.20(15)
C(11)-C(12)-C(7)	122.20(18)
C(18)-C(13)-C(14)	116.24(15)

C(18)-C(13)-P(1)	128.13(13)
C(14)-C(13)-P(1)	115.49(13)
F(6)-C(14)-C(15)	118.34(15)
F(6)-C(14)-C(13)	118.53(15)
C(15)-C(14)-C(13)	123.13(17)
F(7)-C(15)-C(16)	120.11(17)
F(7)-C(15)-C(14)	120.87(18)
C(16)-C(15)-C(14)	119.01(17)
F(8)-C(16)-C(15)	120.13(19)
F(8)-C(16)-C(17)	119.98(19)
C(15)-C(16)-C(17)	119.88(17)
F(9)-C(17)-C(16)	120.17(17)
F(9)-C(17)-C(18)	119.98(18)
C(16)-C(17)-C(18)	119.82(17)
F(10)-C(18)-C(13)	121.58(15)
F(10)-C(18)-C(17)	116.51(16)
C(13)-C(18)-C(17)	121.90(16)
C(24)-C(19)-C(20)	116.79(15)
C(24)-C(19)-P(2)	123.83(12)
C(20)-C(19)-P(2)	119.34(13)
F(11)-C(20)-C(19)	120.88(16)
F(11)-C(20)-C(21)	117.45(15)
C(19)-C(20)-C(21)	121.68(17)
F(12)-C(21)-C(22)	120.43(17)
F(12)-C(21)-C(20)	120.40(18)
C(22)-C(21)-C(20)	119.16(16)
F(13)-C(22)-C(23)	120.43(17)
F(13)-C(22)-C(21)	119.40(16)
C(23)-C(22)-C(21)	120.15(16)
F(14)-C(23)-C(22)	119.94(16)
F(14)-C(23)-C(24)	120.64(16)
C(22)-C(23)-C(24)	119.41(17)
F(15)-C(24)-C(23)	117.20(15)

F(15)-C(24)-C(19)	119.98(15)
C(23)-C(24)-C(19)	122.82(16)
C(26)-C(25)-C(30)	115.97(16)
C(26)-C(25)-P(2)	114.95(13)
C(30)-C(25)-P(2)	129.05(13)
F(16)-C(26)-C(27)	118.52(16)
F(16)-C(26)-C(25)	117.94(15)
C(27)-C(26)-C(25)	123.54(17)
F(17)-C(27)-C(26)	120.31(17)
F(17)-C(27)-C(28)	120.54(16)
C(26)-C(27)-C(28)	119.10(16)
F(18)-C(28)-C(27)	120.24(17)
F(18)-C(28)-C(29)	120.05(17)
C(27)-C(28)-C(29)	119.68(16)
F(19)-C(29)-C(28)	119.66(16)
F(19)-C(29)-C(30)	120.30(16)
C(28)-C(29)-C(30)	120.04(16)
F(20)-C(30)-C(29)	116.99(15)
F(20)-C(30)-C(25)	121.35(15)
C(29)-C(30)-C(25)	121.66(16)
C(1)-O(1)-P(1)	117.05(10)
C(2)-O(2)-P(2)	120.34(11)
O(1)-P(1)-C(7)	100.31(7)
O(1)-P(1)-C(13)	102.22(7)
C(7)-P(1)-C(13)	95.80(7)
O(2)-P(2)-C(19)	98.86(7)
O(2)-P(2)-C(25)	103.35(7)
C(19)-P(2)-C(25)	94.27(7)

Torsion angles [°] for [5].

O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	-57.16(18)
C(6)-C(1)-C(2)-O(2)	-174.38(14)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	176.88(13)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	59.66(19)
O(2)-C(2)-C(3)-C(4)	176.66(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-58.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	56.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-55.9(2)
O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.34(14)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-58.79(19)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	57.3(2)
C(12)-C(7)-C(8)-F(1)	-179.85(15)
P(1)-C(7)-C(8)-F(1)	-3.4(2)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.8(2)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	175.63(14)
F(1)-C(8)-C(9)-F(2)	-0.6(3)
C(7)-C(8)-C(9)-F(2)	-179.64(16)
F(1)-C(8)-C(9)-C(10)	179.57(16)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.5(3)
F(2)-C(9)-C(10)-F(3)	-0.9(3)
C(8)-C(9)-C(10)-F(3)	178.91(17)
F(2)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.89(17)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(3)
F(3)-C(10)-C(11)-F(4)	0.5(3)
C(9)-C(10)-C(11)-F(4)	179.48(17)
F(3)-C(10)-C(11)-C(12)	-179.03(17)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.1(3)
F(4)-C(11)-C(12)-F(5)	0.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)-F(5)	-179.78(16)
F(4)-C(11)-C(12)-C(7)	-179.81(16)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.3(3)

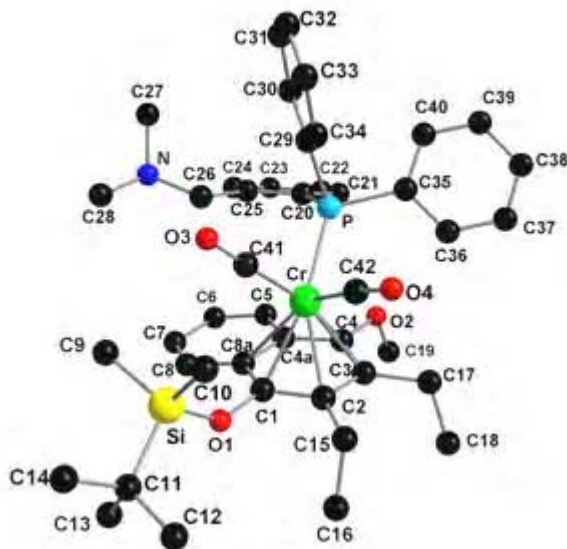
C(8)-C(7)-C(12)-F(5)	-179.81(15)
P(1)-C(7)-C(12)-F(5)	3.5(2)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	0.7(2)
P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	-175.98(14)
C(18)-C(13)-C(14)-F(6)	179.90(14)
P(1)-C(13)-C(14)-F(6)	3.8(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.5(2)
P(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-175.67(14)
F(6)-C(14)-C(15)-F(7)	0.7(2)
C(13)-C(14)-C(15)-F(7)	-179.83(16)
F(6)-C(14)-C(15)-C(16)	-179.24(16)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.2(3)
F(7)-C(15)-C(16)-F(8)	0.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)-F(8)	-179.30(16)
F(7)-C(15)-C(16)-C(17)	179.39(17)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.7(3)
F(8)-C(16)-C(17)-F(9)	1.2(3)
C(15)-C(16)-C(17)-F(9)	-177.40(17)
F(8)-C(16)-C(17)-C(18)	179.06(17)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.4(3)
C(14)-C(13)-C(18)-F(10)	178.25(15)
P(1)-C(13)-C(18)-F(10)	-6.2(2)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-0.7(2)
P(1)-C(13)-C(18)-C(17)	174.85(14)
F(9)-C(17)-C(18)-F(10)	-0.9(3)
C(16)-C(17)-C(18)-F(10)	-178.71(17)
F(9)-C(17)-C(18)-C(13)	178.11(16)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.3(3)
C(24)-C(19)-C(20)-F(11)	179.35(15)
P(2)-C(19)-C(20)-F(11)	1.6(2)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.6(3)
P(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-178.33(14)
F(11)-C(20)-C(21)-F(12)	2.0(3)

C(19)-C(20)-C(21)-F(12)	-178.01(16)
F(11)-C(20)-C(21)-C(22)	-179.44(16)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.5(3)
F(12)-C(21)-C(22)-F(13)	-0.1(3)
C(20)-C(21)-C(22)-F(13)	-178.63(16)
F(12)-C(21)-C(22)-C(23)	178.28(16)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.2(3)
F(13)-C(22)-C(23)-F(14)	-0.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)-F(14)	-178.44(16)
F(13)-C(22)-C(23)-C(24)	178.46(16)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.1(3)
F(14)-C(23)-C(24)-F(15)	-1.2(2)
C(22)-C(23)-C(24)-F(15)	-179.70(15)
F(14)-C(23)-C(24)-C(19)	178.33(15)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-0.2(3)
C(20)-C(19)-C(24)-F(15)	179.93(15)
P(2)-C(19)-C(24)-F(15)	-2.4(2)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	0.4(3)
P(2)-C(19)-C(24)-C(23)	178.07(13)
C(30)-C(25)-C(26)-F(16)	179.25(15)
P(2)-C(25)-C(26)-F(16)	1.0(2)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.2(3)
P(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-178.38(14)
F(16)-C(26)-C(27)-F(17)	-0.9(3)
C(25)-C(26)-C(27)-F(17)	178.48(16)
F(16)-C(26)-C(27)-C(28)	-178.62(16)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.8(3)
F(17)-C(27)-C(28)-F(18)	0.0(3)
C(26)-C(27)-C(28)-F(18)	177.70(16)
F(17)-C(27)-C(28)-C(29)	-178.15(16)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.4(3)
F(18)-C(28)-C(29)-F(19)	0.9(3)
C(27)-C(28)-C(29)-F(19)	179.01(16)

F(18)-C(28)-C(29)-C(30)	-178.62(16)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.5(3)
F(19)-C(29)-C(30)-F(20)	1.2(2)
C(28)-C(29)-C(30)-F(20)	-179.31(15)
F(19)-C(29)-C(30)-C(25)	-178.35(15)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	1.1(3)
C(26)-C(25)-C(30)-F(20)	179.65(15)
P(2)-C(25)-C(30)-F(20)	-2.4(3)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	-0.8(2)
P(2)-C(25)-C(30)-C(29)	177.13(13)
C(6)-C(1)-O(1)-P(1)	-164.23(11)
C(2)-C(1)-O(1)-P(1)	76.36(15)
C(3)-C(2)-O(2)-P(2)	47.71(18)
C(1)-C(2)-O(2)-P(2)	-76.91(16)
C(1)-O(1)-P(1)-C(7)	142.13(11)
C(1)-O(1)-P(1)-C(13)	-119.55(11)
C(12)-C(7)-P(1)-O(1)	-131.58(13)
C(8)-C(7)-P(1)-O(1)	52.02(15)
C(12)-C(7)-P(1)-C(13)	124.83(14)
C(8)-C(7)-P(1)-C(13)	-51.56(15)
C(18)-C(13)-P(1)-O(1)	7.11(17)
C(14)-C(13)-P(1)-O(1)	-177.31(12)
C(18)-C(13)-P(1)-C(7)	109.00(16)
C(14)-C(13)-P(1)-C(7)	-75.41(13)
C(2)-O(2)-P(2)-C(19)	157.30(12)

C(2)-O(2)-P(2)-C(25)	-106.13(12)
C(24)-C(19)-P(2)-O(2)	48.01(15)
C(20)-C(19)-P(2)-O(2)	-134.41(14)
C(24)-C(19)-P(2)-C(25)	-56.22(16)
C(20)-C(19)-P(2)-C(25)	121.35(14)
C(26)-C(25)-P(2)-O(2)	-177.63(13)
C(30)-C(25)-P(2)-O(2)	4.42(17)
C(26)-C(25)-P(2)-C(19)	-77.47(14)
C(30)-C(25)-P(2)-C(19)	104.59(17)

6.1.2 Dicarbonyl-(2-*N,N*-dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan)[(η^0 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom [8]



Crystal data und structure refinement for [8].

Empirical formula $C_{44} H_{54} Cr N O_4 P Si$

Formula weight 771.94

Temperature	123(2) K
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.7656(3) Å α = 90°. b = 16.8989(5) Å β = 104.3300(14)°. c = 21.3691(6) Å γ = 90°.
Volume	4116.5(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.246 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.388 mm ⁻¹
F(000)	1640
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.60 to 29.00°.
Limiting indices	-16<=h<=15, -23<=k<=22, -22<=l<=29
Reflections collected / unique	37824 / 10765 [R(int) = 0.0649]
Completeness to θ = 29.00°	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.98670 and 0.85024
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	10765 / 0 / 479
Goodness-of-fit on F^2	0.937
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0908
indices (all data)	R1 = 0.0834, wR2 = 0.1010
Largest diff. peak and hole	0.825 and -0.422 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 8. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	4139(2)	575(1)	3664(1)	18(1)
C(2)	4977(1)	393(1)	3321(1)	18(1)
C(3)	4736(2)	-208(1)	2830(1)	18(1)
C(4)	3623(2)	-568(1)	2679(1)	19(1)
C(4A)	2806(2)	-447(1)	3073(1)	19(1)
C(5)	1754(2)	-899(1)	2984(1)	24(1)
C(6)	1055(2)	-826(1)	3399(1)	29(1)
C(7)	1345(2)	-285(1)	3916(1)	30(1)
C(8)	2320(2)	183(1)	4004(1)	25(1)
C(8A)	3081(2)	115(1)	3584(1)	19(1)
C(9)	2570(2)	2160(1)	4342(1)	28(1)
C(10)	4595(2)	2719(1)	3790(1)	30(1)
C(11)	5049(2)	2157(1)	5208(1)	26(1)
C(12)	6366(2)	2167(2)	5248(1)	47(1)
C(13)	4790(2)	1503(1)	5644(1)	41(1)
C(14)	4707(2)	2965(1)	5447(1)	41(1)
C(15)	6162(2)	804(1)	3513(1)	23(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(16)	6941(2)	462(1)	4136(1)	33(1)
C(17)	5631(2)	-457(1)	2463(1)	22(1)
C(18)	6629(2)	-966(1)	2867(1)	30(1)
C(19)	3659(2)	-1911(1)	2406(1)	31(1)
C(20)	706(1)	-48(1)	1593(1)	18(1)
C(21)	660(2)	-771(1)	1270(1)	23(1)
C(22)	-175(2)	-1343(1)	1303(1)	27(1)
C(23)	-979(2)	-1195(1)	1661(1)	28(1)
C(24)	-951(2)	-483(1)	1983(1)	26(1)
C(25)	-118(2)	96(1)	1963(1)	22(1)
C(26)	-50(2)	827(1)	2379(1)	23(1)
C(27)	-2014(2)	1334(1)	2001(1)	39(1)
C(28)	-933(2)	1578(1)	3081(1)	40(1)
C(29)	1214(2)	1540(1)	1231(1)	18(1)
C(30)	47(2)	1542(1)	876(1)	28(1)
C(31)	-440(2)	2206(1)	533(1)	34(1)
C(32)	227(2)	2879(1)	536(1)	31(1)
C(33)	1384(2)	2888(1)	890(1)	27(1)
C(34)	1872(2)	2225(1)	1233(1)	23(1)
C(35)	2465(2)	286(1)	914(1)	20(1)
C(36)	3596(2)	-9(1)	1007(1)	24(1)
C(37)	4000(2)	-291(1)	490(1)	29(1)
C(38)	3293(2)	-272(1)	-125(1)	31(1)
C(39)	2166(2)	44(1)	-229(1)	29(1)
C(40)	1765(2)	316(1)	280(1)	26(1)
C(41)	2596(2)	1645(1)	2717(1)	21(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(42)	4269(2)	1293(1)	2235(1)	20(1)
Cr	3326(1)	724(1)	2613(1)	16(1)
N	-1157(1)	1012(1)	2552(1)	29(1)
P	1942(1)	630(1)	1613(1)	18(1)
O(1)	4433(1)	1084(1)	4184(1)	21(1)
O(2)	3323(1)	-1119(1)	2186(1)	23(1)
O(3)	2135(1)	2249(1)	2761(1)	30(1)
O(4)	4938(1)	1653(1)	2022(1)	28(1)
Si	4145(1)	2015(1)	4355(1)	21(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [8].

C(1)-O(1)	1.379(2)
C(1)-C(2)	1.400(3)
C(1)-C(8A)	1.441(2)
C(1)-Cr	2.2261(19)
C(2)-C(3)	1.437(3)
C(2)-C(15)	1.520(2)
C(2)-Cr	2.2174(17)
C(3)-C(4)	1.407(2)
C(3)-C(17)	1.521(2)
C(3)-Cr	2.2504(17)
C(4)-O(2)	1.385(2)
C(4)-C(4A)	1.439(3)
C(4)-Cr	2.2101(17)
C(4A)-C(8A)	1.424(3)
C(4A)-C(5)	1.427(2)
C(4A)-Cr	2.3559(18)
C(5)-C(6)	1.356(3)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.410(3)

C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.367(3)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(8A)	1.420(3)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(8A)-Cr	2.3970(19)
C(9)-Si	1.8628(18)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si	1.863(2)
C(10)-H(10C)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800
C(11)-C(13)	1.523(3)
C(11)-C(12)	1.530(3)
C(11)-C(14)	1.547(3)
C(11)-Si	1.884(2)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.530(3)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-H(16C)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800

C(17)-C(18)	1.538(2)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-O(2)	1.441(2)
C(19)-H(19C)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800
C(20)-C(21)	1.397(3)
C(20)-C(25)	1.415(3)
C(20)-P	1.8441(17)
C(21)-C(22)	1.392(2)
C(21)-H(21A)	0.9500
C(22)-C(23)	1.379(3)
C(22)-H(22A)	0.9500
C(23)-C(24)	1.382(3)
C(23)-H(23A)	0.9500
C(24)-C(25)	1.394(2)
C(24)-H(24A)	0.9500
C(25)-C(26)	1.514(3)
C(26)-N	1.472(2)
C(26)-H(26A)	0.9900
C(26)-H(26B)	0.9900
C(27)-N	1.454(3)
C(27)-H(27A)	0.9800
C(27)-H(27B)	0.9800
C(27)-H(27C)	0.9800
C(28)-N	1.454(3)
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800

C(29)-C(34)	1.393(2)
C(29)-C(30)	1.394(2)
C(29)-P	1.8488(18)
C(30)-C(31)	1.384(3)
C(30)-H(30A)	0.9500
C(31)-C(32)	1.382(3)
C(31)-H(31A)	0.9500
C(32)-C(33)	1.384(3)
C(32)-H(32A)	0.9500
C(33)-C(34)	1.383(3)
C(33)-H(33A)	0.9500
C(34)-H(34A)	0.9500
C(35)-C(36)	1.389(2)
C(35)-C(40)	1.400(3)
C(35)-P	1.844(2)
C(36)-C(37)	1.391(3)
C(36)-H(36A)	0.9500
C(37)-C(38)	1.371(3)
C(37)-H(37A)	0.9500
C(38)-C(39)	1.396(3)
C(38)-H(38A)	0.9500
C(39)-C(40)	1.369(3)
C(39)-H(39A)	0.9500
C(40)-H(40A)	0.9500
C(41)-O(3)	1.171(2)
C(41)-Cr	1.8164(19)
C(42)-O(4)	1.172(2)
C(42)-Cr	1.804(2)
Cr-P	2.3503(6)
O(1)-Si	1.6698(13)

O(1)-C(1)-C(2)	119.34(15)
O(1)-C(1)-C(8A)	117.86(16)
C(2)-C(1)-C(8A)	121.30(17)
O(1)-C(1)-Cr	134.52(12)
C(2)-C(1)-Cr	71.29(11)
C(8A)-C(1)-Cr	78.42(11)
C(1)-C(2)-C(3)	119.98(16)
C(1)-C(2)-C(15)	118.39(17)
C(3)-C(2)-C(15)	121.49(16)
C(1)-C(2)-Cr	71.97(10)
C(3)-C(2)-Cr	72.48(10)
C(15)-C(2)-Cr	131.24(12)
C(4)-C(3)-C(2)	118.47(17)
C(4)-C(3)-C(17)	119.14(17)
C(2)-C(3)-C(17)	122.39(15)
C(4)-C(3)-Cr	70.06(10)
C(2)-C(3)-Cr	69.99(10)
C(17)-C(3)-Cr	131.09(13)
O(2)-C(4)-C(3)	120.78(17)
O(2)-C(4)-C(4A)	117.31(15)
C(3)-C(4)-C(4A)	121.56(17)
O(2)-C(4)-Cr	127.54(13)
C(3)-C(4)-Cr	73.17(10)
C(4A)-C(4)-Cr	77.24(10)
C(8A)-C(4A)-C(5)	118.94(18)
C(8A)-C(4A)-C(4)	119.06(16)
C(5)-C(4A)-C(4)	121.93(17)
C(8A)-C(4A)-Cr	74.15(10)
C(5)-C(4A)-Cr	134.53(13)
C(4)-C(4A)-Cr	66.20(10)
C(6)-C(5)-C(4A)	120.70(19)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.6

C(4A)-C(5)-H(5A)	119.6
C(5)-C(6)-C(7)	120.26(18)
C(5)-C(6)-H(6A)	119.9
C(7)-C(6)-H(6A)	119.9
C(8)-C(7)-C(6)	121.0(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	119.5
C(6)-C(7)-H(7A)	119.5
C(7)-C(8)-C(8A)	120.40(19)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.8
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.8
C(8)-C(8A)-C(4A)	118.66(17)
C(8)-C(8A)-C(1)	122.94(18)
C(4A)-C(8A)-C(1)	118.38(17)
C(8)-C(8A)-Cr	137.92(13)
C(4A)-C(8A)-Cr	71.00(11)
C(1)-C(8A)-Cr	65.48(10)
Si-C(9)-H(9A)	109.5
Si-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Si-C(10)-H(10C)	109.5
Si-C(10)-H(10B)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5
Si-C(10)-H(10A)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
C(13)-C(11)-C(12)	109.11(18)
C(13)-C(11)-C(14)	109.31(19)
C(12)-C(11)-C(14)	108.32(18)
C(13)-C(11)-Si	110.40(14)
C(12)-C(11)-Si	112.13(15)

C(14)-C(11)-Si	107.50(14)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5
C(2)-C(15)-C(16)	112.01(16)
C(2)-C(15)-H(15A)	109.2
C(16)-C(15)-H(15A)	109.2
C(2)-C(15)-H(15B)	109.2
C(16)-C(15)-H(15B)	109.2
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.9
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(3)-C(17)-C(18)	113.24(17)
C(3)-C(17)-H(17A)	108.9

C(18)-C(17)-H(17A)	108.9
C(3)-C(17)-H(17B)	108.9
C(18)-C(17)-H(17B)	108.9
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.7
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5
H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
C(21)-C(20)-C(25)	118.61(16)
C(21)-C(20)-P	119.20(14)
C(25)-C(20)-P	121.70(14)
C(22)-C(21)-C(20)	121.49(18)
C(22)-C(21)-H(21A)	119.3
C(20)-C(21)-H(21A)	119.3
C(23)-C(22)-C(21)	119.49(18)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.3
C(21)-C(22)-H(22A)	120.3
C(22)-C(23)-C(24)	119.95(18)
C(22)-C(23)-H(23A)	120.0
C(24)-C(23)-H(23A)	120.0
C(23)-C(24)-C(25)	121.72(19)
C(23)-C(24)-H(24A)	119.1
C(25)-C(24)-H(24A)	119.1
C(24)-C(25)-C(20)	118.73(18)
C(24)-C(25)-C(26)	119.33(18)

C(20)-C(25)-C(26)	121.73(16)
N-C(26)-C(25)	113.56(15)
N-C(26)-H(26A)	108.9
C(25)-C(26)-H(26A)	108.9
N-C(26)-H(26B)	108.9
C(25)-C(26)-H(26B)	108.9
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.7
N-C(27)-H(27A)	109.5
N-C(27)-H(27B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
N-C(27)-H(27C)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N-C(28)-H(28A)	109.5
N-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
N-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
C(34)-C(29)-C(30)	118.02(17)
C(34)-C(29)-P	119.60(13)
C(30)-C(29)-P	121.98(14)
C(31)-C(30)-C(29)	120.95(18)
C(31)-C(30)-H(30A)	119.5
C(29)-C(30)-H(30A)	119.5
C(32)-C(31)-C(30)	120.28(18)
C(32)-C(31)-H(31A)	119.9
C(30)-C(31)-H(31A)	119.9
C(31)-C(32)-C(33)	119.51(19)
C(31)-C(32)-H(32A)	120.2
C(33)-C(32)-H(32A)	120.2
C(34)-C(33)-C(32)	120.21(18)
C(34)-C(33)-H(33A)	119.9

C(32)-C(33)-H(33A)	119.9
C(33)-C(34)-C(29)	121.03(17)
C(33)-C(34)-H(34A)	119.5
C(29)-C(34)-H(34A)	119.5
C(36)-C(35)-C(40)	117.72(18)
C(36)-C(35)-P	119.78(15)
C(40)-C(35)-P	122.50(14)
C(35)-C(36)-C(37)	120.86(19)
C(35)-C(36)-H(36A)	119.6
C(37)-C(36)-H(36A)	119.6
C(38)-C(37)-C(36)	120.52(18)
C(38)-C(37)-H(37A)	119.7
C(36)-C(37)-H(37A)	119.7
C(37)-C(38)-C(39)	119.3(2)
C(37)-C(38)-H(38A)	120.3
C(39)-C(38)-H(38A)	120.3
C(40)-C(39)-C(38)	120.1(2)
C(40)-C(39)-H(39A)	119.9
C(38)-C(39)-H(39A)	119.9
C(39)-C(40)-C(35)	121.41(18)
C(39)-C(40)-H(40A)	119.3
C(35)-C(40)-H(40A)	119.3
O(3)-C(41)-Cr	177.32(18)
O(4)-C(42)-Cr	175.78(16)
C(42)-Cr-C(41)	87.71(8)
C(42)-Cr-C(4)	116.77(7)
C(41)-Cr-C(4)	155.50(8)
C(42)-Cr-C(2)	84.74(7)
C(41)-Cr-C(2)	119.58(8)
C(4)-Cr-C(2)	67.02(7)
C(42)-Cr-C(1)	110.76(7)
C(41)-Cr-C(1)	94.15(8)
C(4)-Cr-C(1)	78.58(7)

C(2)-Cr-C(1)	36.74(7)
C(42)-Cr-C(3)	87.79(7)
C(41)-Cr-C(3)	157.03(8)
C(4)-Cr-C(3)	36.77(6)
C(2)-Cr-C(3)	37.52(7)
C(1)-Cr-C(3)	66.59(7)
C(42)-Cr-P	89.58(6)
C(41)-Cr-P	85.82(6)
C(4)-Cr-P	93.08(5)
C(2)-Cr-P	153.60(5)
C(1)-Cr-P	159.66(5)
C(3)-Cr-P	116.66(5)
C(42)-Cr-C(4A)	152.44(7)
C(41)-Cr-C(4A)	119.28(8)
C(4)-Cr-C(4A)	36.56(6)
C(2)-Cr-C(4A)	77.19(6)
C(1)-Cr-C(4A)	64.90(6)
C(3)-Cr-C(4A)	65.22(6)
P-Cr-C(4A)	97.40(5)
C(42)-Cr-C(8A)	146.76(7)
C(41)-Cr-C(8A)	95.76(8)
C(4)-Cr-C(8A)	64.62(7)
C(2)-Cr-C(8A)	64.80(6)
C(1)-Cr-C(8A)	36.10(6)
C(3)-Cr-C(8A)	76.24(6)
P-Cr-C(8A)	123.62(5)
C(4A)-Cr-C(8A)	34.86(6)
C(28)-N-C(27)	109.78(18)
C(28)-N-C(26)	109.48(15)
C(27)-N-C(26)	110.79(17)
C(35)-P-C(20)	101.85(8)
C(35)-P-C(29)	96.66(8)
C(20)-P-C(29)	103.25(8)

C(35)-P-Cr	117.60(6)
C(20)-P-Cr	115.36(6)
C(29)-P-Cr	119.05(6)
C(1)-O(1)-Si	137.76(12)
C(4)-O(2)-C(19)	112.24(15)
O(1)-Si-C(9)	112.07(8)
O(1)-Si-C(10)	110.75(8)
C(9)-Si-C(10)	110.34(9)
O(1)-Si-C(11)	103.61(8)
C(9)-Si-C(11)	108.61(9)
C(10)-Si-C(11)	111.29(9)

Torsion angles [°] for [8].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	172.38(15)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	6.6(3)
Cr-C(1)-C(2)-C(3)	-56.41(15)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	-3.5(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(15)	-169.25(16)
Cr-C(1)-C(2)-C(15)	127.74(16)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr	-131.21(16)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr	63.00(16)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3.8(3)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	179.49(16)
Cr-C(2)-C(3)-C(4)	-52.39(15)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	-177.16(16)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	-1.4(3)
Cr-C(2)-C(3)-C(17)	126.68(17)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr	56.16(15)
C(15)-C(2)-C(3)-Cr	-128.12(17)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	176.47(16)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-2.6(3)

Cr-C(3)-C(4)-O(2)	124.11(17)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-10.5(3)
C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	170.43(16)
Cr-C(3)-C(4)-C(4A)	-62.83(15)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr	52.36(15)
C(17)-C(3)-C(4)-Cr	-126.74(16)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-179.97(15)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	6.7(3)
Cr-C(4)-C(4A)-C(8A)	-54.08(15)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	3.0(3)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	-170.25(17)
Cr-C(4)-C(4A)-C(5)	128.92(17)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr	-125.89(16)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr	60.82(15)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-3.2(3)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	173.78(18)
Cr-C(4A)-C(5)-C(6)	-99.3(2)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	1.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-1.8(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	0.1(3)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-178.16(18)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	93.0(2)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	2.4(3)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-174.68(16)
Cr-C(4A)-C(8A)-C(8)	134.94(16)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-179.31(16)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	3.6(3)
Cr-C(4A)-C(8A)-C(1)	-46.77(14)
C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr	-132.54(16)
C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr	50.38(15)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	2.0(3)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	167.94(17)

Cr-C(1)-C(8A)-C(8)	-132.57(17)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-176.26(15)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-10.3(3)
Cr-C(1)-C(8A)-C(4A)	49.22(15)
O(1)-C(1)-C(8A)-Cr	134.53(15)
C(2)-C(1)-C(8A)-Cr	-59.49(15)
C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	75.5(2)
C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	-100.2(2)
Cr-C(2)-C(15)-C(16)	165.88(15)
C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	-106.8(2)
C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	74.1(2)
Cr-C(3)-C(17)-C(18)	165.01(13)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.3(3)
P-C(20)-C(21)-C(22)	172.43(15)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.0(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.5(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	0.9(3)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-173.79(18)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-0.8(3)
P-C(20)-C(25)-C(24)	-172.74(14)
C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	173.79(17)
P-C(20)-C(25)-C(26)	1.9(2)
C(24)-C(25)-C(26)-N	-24.4(3)
C(20)-C(25)-C(26)-N	160.99(17)
C(34)-C(29)-C(30)-C(31)	0.2(3)
P-C(29)-C(30)-C(31)	-172.44(17)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.2(3)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.7(3)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.7(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(29)	-0.3(3)
C(30)-C(29)-C(34)-C(33)	-0.2(3)
P-C(29)-C(34)-C(33)	172.65(16)

C(40)-C(35)-C(36)-C(37)	-2.3(3)
P-C(35)-C(36)-C(37)	178.24(14)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	1.0(3)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	0.9(3)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-1.4(3)
C(38)-C(39)-C(40)-C(35)	0.0(3)
C(36)-C(35)-C(40)-C(39)	1.8(3)
P-C(35)-C(40)-C(39)	-178.75(15)
O(4)-C(42)-Cr-C(41)	111(2)
O(4)-C(42)-Cr-C(4)	-70(2)
O(4)-C(42)-Cr-C(2)	-9(2)
O(4)-C(42)-Cr-C(1)	17(2)
O(4)-C(42)-Cr-C(3)	-46(2)
O(4)-C(42)-Cr-P	-163(2)
O(4)-C(42)-Cr-C(4A)	-58(2)
O(4)-C(42)-Cr-C(8A)	14(2)
O(3)-C(41)-Cr-C(42)	32(4)
O(3)-C(41)-Cr-C(4)	-146(3)
O(3)-C(41)-Cr-C(2)	115(4)
O(3)-C(41)-Cr-C(1)	143(4)
O(3)-C(41)-Cr-C(3)	111(4)
O(3)-C(41)-Cr-P	-58(4)
O(3)-C(41)-Cr-C(4A)	-154(4)
O(3)-C(41)-Cr-C(8A)	179(100)
O(2)-C(4)-Cr-C(42)	-74.57(17)
C(3)-C(4)-Cr-C(42)	41.65(14)
C(4A)-C(4)-Cr-C(42)	170.64(11)
O(2)-C(4)-Cr-C(41)	103.2(2)
C(3)-C(4)-Cr-C(41)	-140.60(18)
C(4A)-C(4)-Cr-C(41)	-11.6(2)
O(2)-C(4)-Cr-C(2)	-145.57(17)
C(3)-C(4)-Cr-C(2)	-29.35(11)
C(4A)-C(4)-Cr-C(2)	99.64(12)

O(2)-C(4)-Cr-C(1)	177.79(16)
C(3)-C(4)-Cr-C(1)	-65.99(11)
C(4A)-C(4)-Cr-C(1)	63.00(11)
O(2)-C(4)-Cr-C(3)	-116.2(2)
C(4A)-C(4)-Cr-C(3)	128.99(16)
O(2)-C(4)-Cr-P	16.51(15)
C(3)-C(4)-Cr-P	132.73(11)
C(4A)-C(4)-Cr-P	-98.28(10)
O(2)-C(4)-Cr-C(4A)	114.79(19)
C(3)-C(4)-Cr-C(4A)	-128.99(16)
O(2)-C(4)-Cr-C(8A)	142.53(17)
C(3)-C(4)-Cr-C(8A)	-101.25(12)
C(4A)-C(4)-Cr-C(8A)	27.74(10)
C(1)-C(2)-Cr-C(42)	135.93(11)
C(3)-C(2)-Cr-C(42)	-93.24(12)
C(15)-C(2)-Cr-C(42)	23.62(18)
C(1)-C(2)-Cr-C(41)	51.58(13)
C(3)-C(2)-Cr-C(41)	-177.59(11)
C(15)-C(2)-Cr-C(41)	-60.7(2)
C(1)-C(2)-Cr-C(4)	-102.04(11)
C(3)-C(2)-Cr-C(4)	28.80(10)
C(15)-C(2)-Cr-C(4)	145.7(2)
C(3)-C(2)-Cr-C(1)	130.83(15)
C(15)-C(2)-Cr-C(1)	-112.3(2)
C(1)-C(2)-Cr-C(3)	-130.83(15)
C(15)-C(2)-Cr-C(3)	116.9(2)
C(1)-C(2)-Cr-P	-145.74(10)
C(3)-C(2)-Cr-P	-14.91(18)
C(15)-C(2)-Cr-P	101.95(18)
C(1)-C(2)-Cr-C(4A)	-65.01(11)
C(3)-C(2)-Cr-C(4A)	65.83(11)
C(15)-C(2)-Cr-C(4A)	-177.31(19)
C(1)-C(2)-Cr-C(8A)	-30.40(10)

C(3)-C(2)-Cr-C(8A)	100.44(11)
C(15)-C(2)-Cr-C(8A)	-142.7(2)
O(1)-C(1)-Cr-C(42)	65.33(19)
C(2)-C(1)-Cr-C(42)	-47.79(12)
C(8A)-C(1)-Cr-C(42)	-176.79(10)
O(1)-C(1)-Cr-C(41)	-23.79(18)
C(2)-C(1)-Cr-C(41)	-136.91(11)
C(8A)-C(1)-Cr-C(41)	94.09(11)
O(1)-C(1)-Cr-C(4)	179.84(18)
C(2)-C(1)-Cr-C(4)	66.72(11)
C(8A)-C(1)-Cr-C(4)	-62.28(10)
O(1)-C(1)-Cr-C(2)	113.1(2)
C(8A)-C(1)-Cr-C(2)	-129.00(15)
O(1)-C(1)-Cr-C(3)	143.26(19)
C(2)-C(1)-Cr-C(3)	30.14(10)
C(8A)-C(1)-Cr-C(3)	-98.86(11)
O(1)-C(1)-Cr-P	-112.94(17)
C(2)-C(1)-Cr-P	133.94(13)
C(8A)-C(1)-Cr-P	4.9(2)
O(1)-C(1)-Cr-C(4A)	-144.28(19)
C(2)-C(1)-Cr-C(4A)	102.60(11)
C(8A)-C(1)-Cr-C(4A)	-26.40(10)
O(1)-C(1)-Cr-C(8A)	-117.9(2)
C(2)-C(1)-Cr-C(8A)	129.00(15)
C(4)-C(3)-Cr-C(42)	-143.58(13)
C(2)-C(3)-Cr-C(42)	84.23(12)
C(17)-C(3)-Cr-C(42)	-31.80(17)
C(4)-C(3)-Cr-C(41)	137.6(2)
C(2)-C(3)-Cr-C(41)	5.4(2)
C(17)-C(3)-Cr-C(41)	-110.6(2)
C(2)-C(3)-Cr-C(4)	-132.20(17)
C(17)-C(3)-Cr-C(4)	111.8(2)
C(4)-C(3)-Cr-C(2)	132.20(17)

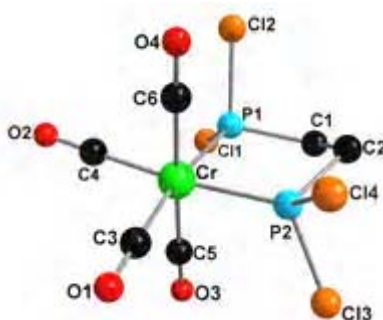
C(17)-C(3)-Cr-C(2)	-116.0(2)
C(4)-C(3)-Cr-C(1)	102.65(12)
C(2)-C(3)-Cr-C(1)	-29.55(10)
C(17)-C(3)-Cr-C(1)	-145.58(18)
C(4)-C(3)-Cr-P	-55.16(12)
C(2)-C(3)-Cr-P	172.64(9)
C(17)-C(3)-Cr-P	56.62(17)
C(4)-C(3)-Cr-C(4A)	30.66(11)
C(2)-C(3)-Cr-C(4A)	-101.54(12)
C(17)-C(3)-Cr-C(4A)	142.43(18)
C(4)-C(3)-Cr-C(8A)	65.83(12)
C(2)-C(3)-Cr-C(8A)	-66.37(11)
C(17)-C(3)-Cr-C(8A)	177.60(17)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(42)	114.32(18)
C(5)-C(4A)-Cr-C(42)	-130.4(2)
C(4)-C(4A)-Cr-C(42)	-18.3(2)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(41)	-52.87(13)
C(5)-C(4A)-Cr-C(41)	62.4(2)
C(4)-C(4A)-Cr-C(41)	174.51(11)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(4)	132.62(15)
C(5)-C(4A)-Cr-C(4)	-112.2(2)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(2)	64.05(11)
C(5)-C(4A)-Cr-C(2)	179.3(2)
C(4)-C(4A)-Cr-C(2)	-68.56(11)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(1)	27.28(10)
C(5)-C(4A)-Cr-C(1)	142.5(2)
C(4)-C(4A)-Cr-C(1)	-105.33(12)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(3)	101.79(11)
C(5)-C(4A)-Cr-C(3)	-143.0(2)
C(4)-C(4A)-Cr-C(3)	-30.83(10)
C(8A)-C(4A)-Cr-P	-142.21(9)
C(5)-C(4A)-Cr-P	-27.0(2)
C(4)-C(4A)-Cr-P	85.17(10)

C(5)-C(4A)-Cr-C(8A)	115.2(2)
C(4)-C(4A)-Cr-C(8A)	-132.62(15)
C(8)-C(8A)-Cr-C(42)	118.2(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(42)	-129.73(14)
C(1)-C(8A)-Cr-C(42)	5.48(18)
C(8)-C(8A)-Cr-C(41)	23.6(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(41)	135.65(11)
C(1)-C(8A)-Cr-C(41)	-89.15(11)
C(8)-C(8A)-Cr-C(4)	-141.1(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(4)	-29.02(10)
C(1)-C(8A)-Cr-C(4)	106.18(11)
C(8)-C(8A)-Cr-C(2)	143.7(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(2)	-104.29(11)
C(1)-C(8A)-Cr-C(2)	30.91(10)
C(8)-C(8A)-Cr-C(1)	112.8(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(1)	-135.20(15)
C(8)-C(8A)-Cr-C(3)	-178.3(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(3)	-66.21(10)
C(1)-C(8A)-Cr-C(3)	68.99(10)
C(8)-C(8A)-Cr-P	-65.2(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-P	46.86(11)
C(1)-C(8A)-Cr-P	-177.94(8)
C(8)-C(8A)-Cr-C(4A)	-112.0(2)
C(1)-C(8A)-Cr-C(4A)	135.20(15)
C(25)-C(26)-N-C(28)	164.87(18)
C(25)-C(26)-N-C(27)	-73.9(2)
C(36)-C(35)-P-C(20)	-118.14(15)
C(40)-C(35)-P-C(20)	62.41(17)
C(36)-C(35)-P-C(29)	136.77(15)
C(40)-C(35)-P-C(29)	-42.68(17)
C(36)-C(35)-P-Cr	8.98(17)
C(40)-C(35)-P-Cr	-170.47(13)
C(21)-C(20)-P-C(35)	21.36(17)

C(25)-C(20)-P-C(35)	-166.76(15)
C(21)-C(20)-P-C(29)	121.22(15)
C(25)-C(20)-P-C(29)	-66.90(17)
C(21)-C(20)-P-Cr	-107.20(15)
C(25)-C(20)-P-Cr	64.69(16)
C(34)-C(29)-P-C(35)	-83.98(17)
C(30)-C(29)-P-C(35)	88.58(18)
C(34)-C(29)-P-C(20)	172.14(16)
C(30)-C(29)-P-C(20)	-15.31(19)
C(34)-C(29)-P-Cr	42.78(18)
C(30)-C(29)-P-Cr	-144.66(15)
C(42)-Cr-P-C(35)	50.99(9)
C(41)-Cr-P-C(35)	138.73(9)
C(4)-Cr-P-C(35)	-65.80(8)
C(2)-Cr-P-C(35)	-26.22(13)
C(1)-Cr-P-C(35)	-130.62(15)
C(3)-Cr-P-C(35)	-36.32(9)
C(4A)-Cr-P-C(35)	-102.27(8)
C(8A)-Cr-P-C(35)	-127.13(8)
C(42)-Cr-P-C(20)	171.27(8)
C(41)-Cr-P-C(20)	-101.00(9)
C(4)-Cr-P-C(20)	54.48(8)
C(2)-Cr-P-C(20)	94.05(13)
C(1)-Cr-P-C(20)	-10.34(16)
C(3)-Cr-P-C(20)	83.95(8)
C(4A)-Cr-P-C(20)	18.01(8)
C(8A)-Cr-P-C(20)	-6.85(9)
C(42)-Cr-P-C(29)	-65.12(9)
C(41)-Cr-P-C(29)	22.61(9)
C(4)-Cr-P-C(29)	178.09(8)
C(2)-Cr-P-C(29)	-142.34(12)
C(1)-Cr-P-C(29)	113.26(15)
C(3)-Cr-P-C(29)	-152.44(8)

C(4A)-Cr-P-C(29)	141.62(8)
C(8A)-Cr-P-C(29)	116.75(9)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	106.44(19)
C(8A)-C(1)-O(1)-Si	-87.3(2)
Cr-C(1)-O(1)-Si	14.3(3)
C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	87.7(2)
C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	-85.63(19)
Cr-C(4)-O(2)-C(19)	179.59(13)
C(1)-O(1)-Si-C(9)	65.6(2)
C(1)-O(1)-Si-C(10)	-58.12(19)
C(1)-O(1)-Si-C(11)	-177.54(17)
C(13)-C(11)-Si-O(1)	-52.91(16)
C(12)-C(11)-Si-O(1)	68.98(16)
C(14)-C(11)-Si-O(1)	-172.07(13)
C(13)-C(11)-Si-C(9)	66.39(17)
C(12)-C(11)-Si-C(9)	-171.72(15)
C(14)-C(11)-Si-C(9)	-52.77(16)
C(13)-C(11)-Si-C(10)	-171.95(15)
C(12)-C(11)-Si-C(10)	-50.06(18)
C(14)-C(11)-Si-C(10)	68.89(16)

6.1.3 Tetracarbonyl-1,2-bis(dichlorophenylphosphino)ethan-chrom [15]



Crystal data and structure refinement for [15].

Empirical formula	C ₆ H ₄ Cl ₄ Cr O ₄ P ₂	
Formula weight	395.83	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P c a b	
Unit cell dimensions	a = 12.0850(2) Å	α = 90°.
	b = 13.7969(3) Å	β = 90°.
	c = 16.3635(4) Å	γ = 90°.
Volume	2728.38(10) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.927 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.851 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Crystal size	0.60 x 0.32 x 0.20 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	2.89 to 34.97°.	
Limiting indices	-19 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected / unique	24473 / 5898 [R(int) = 0.0497]	
Completeness to θ = 34.97°	98.3 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6912 and 0.6506
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5898 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F^2	0.914
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0559
R indices (all data)	R1 = 0.0567, wR2 = 0.0610
Largest diff. peak and hole	0.467 and -0.687 e.Å ⁻³

Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for 15. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	7933(1)	191(1)	4965(1)	24(1)
C(2)	8396(1)	-253(1)	4177(1)	26(1)
C(3)	6038(1)	1411(1)	2427(1)	20(1)
C(4)	6207(1)	2814(1)	3650(1)	20(1)
C(5)	5377(1)	1014(1)	3957(1)	19(1)
C(6)	8009(1)	2010(1)	2999(1)	18(1)
Cl(1)	6575(1)	1766(1)	5740(1)	26(1)
Cl(2)	8880(1)	2196(1)	4941(1)	31(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cl(3)	6367(1)	-1139(1)	3410(1)	33(1)
Cl(4)	8286(1)	-302(1)	2335(1)	30(1)
Cr(1)	6685(1)	1522(1)	3477(1)	14(1)
O(1)	5655(1)	1319(1)	1793(1)	33(1)
O(2)	5938(1)	3600(1)	3754(1)	32(1)
O(3)	4608(1)	688(1)	4254(1)	28(1)
O(4)	8809(1)	2289(1)	2712(1)	28(1)
P(1)	7469(1)	1423(1)	4718(1)	17(1)
P(2)	7404(1)	30(1)	3359(1)	18(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for 15.

C(1)-C(2)	1.534(2)
C(1)-P(1)	1.8351(15)
C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-P(2)	1.8386(15)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(3)-O(1)	1.1435(16)
C(3)-Cr(1)	1.8937(14)
C(4)-O(2)	1.1449(17)
C(4)-Cr(1)	1.8949(15)
C(5)-O(3)	1.1409(15)

C(5)-Cr(1)	1.8994(13)
C(6)-O(4)	1.1416(16)
C(6)-Cr(1)	1.9033(13)
Cl(1)-P(1)	2.0467(5)
Cl(2)-P(1)	2.0443(5)
Cl(3)-P(2)	2.0453(5)
Cl(4)-P(2)	2.0381(5)
Cr(1)-P(2)	2.2432(4)
Cr(1)-P(1)	2.2450(4)
C(2)-C(1)-P(1)	107.15(10)
C(2)-C(1)-H(1A)	110.3
P(1)-C(1)-H(1A)	110.3
C(2)-C(1)-H(1B)	110.3
P(1)-C(1)-H(1B)	110.3
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5
C(1)-C(2)-P(2)	106.88(9)
C(1)-C(2)-H(2A)	110.3
P(2)-C(2)-H(2A)	110.3
C(1)-C(2)-H(2B)	110.3
P(2)-C(2)-H(2B)	110.3
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.6
O(1)-C(3)-Cr(1)	178.21(14)
O(2)-C(4)-Cr(1)	178.70(12)
O(3)-C(5)-Cr(1)	178.11(13)
O(4)-C(6)-Cr(1)	178.97(13)
C(3)-Cr(1)-C(4)	94.89(6)
C(3)-Cr(1)-C(5)	90.06(5)
C(4)-Cr(1)-C(5)	91.80(6)
C(3)-Cr(1)-C(6)	90.18(5)
C(4)-Cr(1)-C(6)	89.17(6)
C(5)-Cr(1)-C(6)	178.98(6)
C(3)-Cr(1)-P(2)	90.43(5)

C(4)-Cr(1)-P(2)	173.94(4)
C(5)-Cr(1)-P(2)	91.10(4)
C(6)-Cr(1)-P(2)	87.91(4)
C(3)-Cr(1)-P(1)	171.83(5)
C(4)-Cr(1)-P(1)	92.95(4)
C(5)-Cr(1)-P(1)	87.40(4)
C(6)-Cr(1)-P(1)	92.23(4)
P(2)-Cr(1)-P(1)	81.858(15)
C(1)-P(1)-Cl(2)	100.94(5)
C(1)-P(1)-Cl(1)	101.27(5)
Cl(2)-P(1)-Cl(1)	99.97(2)
C(1)-P(1)-Cr(1)	112.65(5)
Cl(2)-P(1)-Cr(1)	118.80(2)
Cl(1)-P(1)-Cr(1)	120.140(19)
C(2)-P(2)-Cl(4)	102.13(5)
C(2)-P(2)-Cl(3)	101.69(6)
Cl(4)-P(2)-Cl(3)	100.18(2)
C(2)-P(2)-Cr(1)	112.59(5)
Cl(4)-P(2)-Cr(1)	118.69(2)
Cl(3)-P(2)-Cr(1)	118.88(2)

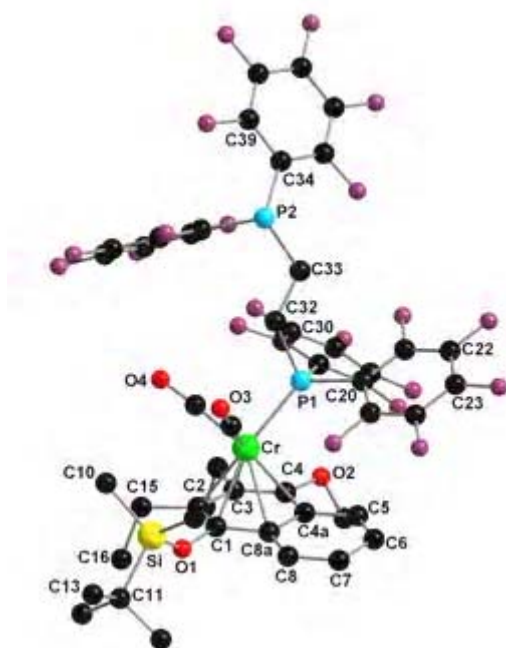
Torsion angles [°] for [15].

P(1)-C(1)-C(2)-P(2)	-45.44(12)
O(1)-C(3)-Cr(1)-C(4)	-176(100)
O(1)-C(3)-Cr(1)-C(5)	-84(4)
O(1)-C(3)-Cr(1)-C(6)	95(4)
O(1)-C(3)-Cr(1)-P(2)	7(4)
O(1)-C(3)-Cr(1)-P(1)	-12(4)
O(2)-C(4)-Cr(1)-C(3)	-117(6)
O(2)-C(4)-Cr(1)-C(5)	153(6)
O(2)-C(4)-Cr(1)-C(6)	-26(6)

O(2)-C(4)-Cr(1)-P(2)	35(6)
O(2)-C(4)-Cr(1)-P(1)	66(6)
O(3)-C(5)-Cr(1)-C(3)	121(4)
O(3)-C(5)-Cr(1)-C(4)	-144(4)
O(3)-C(5)-Cr(1)-C(6)	18(6)
O(3)-C(5)-Cr(1)-P(2)	31(4)
O(3)-C(5)-Cr(1)-P(1)	-51(4)
O(4)-C(6)-Cr(1)-C(3)	-97(7)
O(4)-C(6)-Cr(1)-C(4)	169(100)
O(4)-C(6)-Cr(1)-C(5)	7(9)
O(4)-C(6)-Cr(1)-P(2)	-6(7)
O(4)-C(6)-Cr(1)-P(1)	76(7)
C(2)-C(1)-P(1)-Cl(2)	-89.89(9)
C(2)-C(1)-P(1)-Cl(1)	167.50(9)
C(2)-C(1)-P(1)-Cr(1)	37.87(11)
C(3)-Cr(1)-P(1)-C(1)	7.9(3)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(1)	171.55(6)
C(5)-Cr(1)-P(1)-C(1)	79.89(7)
C(6)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-99.16(7)
P(2)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-11.60(5)
C(3)-Cr(1)-P(1)-Cl(2)	125.5(3)
C(4)-Cr(1)-P(1)-Cl(2)	-70.80(5)
C(5)-Cr(1)-P(1)-Cl(2)	-162.47(5)
C(6)-Cr(1)-P(1)-Cl(2)	18.48(5)
P(2)-Cr(1)-P(1)-Cl(2)	106.05(2)
C(3)-Cr(1)-P(1)-Cl(1)	-111.3(3)
C(4)-Cr(1)-P(1)-Cl(1)	52.40(5)
C(5)-Cr(1)-P(1)-Cl(1)	-39.26(5)
C(6)-Cr(1)-P(1)-Cl(1)	141.69(5)
P(2)-Cr(1)-P(1)-Cl(1)	-130.75(2)
C(1)-C(2)-P(2)-Cl(4)	166.92(9)
C(1)-C(2)-P(2)-Cl(3)	-89.83(10)
C(1)-C(2)-P(2)-Cr(1)	38.51(12)

C(3)-Cr(1)-P(2)-C(2)	170.23(7)
C(4)-Cr(1)-P(2)-C(2)	18.8(4)
C(5)-Cr(1)-P(2)-C(2)	-99.71(7)
C(6)-Cr(1)-P(2)-C(2)	80.06(7)
P(1)-Cr(1)-P(2)-C(2)	-12.49(5)
C(3)-Cr(1)-P(2)-Cl(4)	51.07(4)
C(4)-Cr(1)-P(2)-Cl(4)	-100.4(4)
C(5)-Cr(1)-P(2)-Cl(4)	141.13(4)
C(6)-Cr(1)-P(2)-Cl(4)	-39.10(5)
P(1)-Cr(1)-P(2)-Cl(4)	-131.65(2)
C(3)-Cr(1)-P(2)-Cl(3)	-71.08(4)
C(4)-Cr(1)-P(2)-Cl(3)	137.5(4)
C(5)-Cr(1)-P(2)-Cl(3)	18.99(4)
C(6)-Cr(1)-P(2)-Cl(3)	-161.24(4)
P(1)-Cr(1)-P(2)-Cl(3)	106.21(2)

6.1.4 Dicarbonyl-1,2-[bis(dipentafluorophenylphosphino)ethan][(η^6 -1,2,3,4,4a,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom [16]



Crystal data and structure refinement for [16].

Empirical formula	C ₄₉ H ₃₆ Cr F ₂₀ O ₄ P ₂ Si	
Formula weight	1210.39	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.2669(4) Å	α = 96.4614(16)°.
	b = 12.7609(4) Å	β = 105.2440(16)°.
	c = 17.9178(4) Å	γ = 99.0847(14)°.
Volume	2637.00(13) Å ³	
Z, Calculated density	1, 1.685 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.570 mm ⁻¹	
F(000)	1346	
Crystal size	0.36 x 0.36 x 0.36 mm	
Diffractometer	Nonius KappaCCD	
θ range for data collection	2.67 to 28.00°.	
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	38077 / 12653 [R(int) = 0.0765]	
Completeness to θ = 28.00	99.4 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.83843 and 0.79661
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12653 / 0 / 759
Goodness-of-fit on F^2	0.960
Final R indices [$ I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1141
R indices (all data)	R1 = 0.0899, wR2 = 0.1280
Largest diff. peak and hole	1.476 and -0.982 e. \AA^{-3}

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 16. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	5314(2)	8226(2)	3930(1)	19(1)
C(2)	5466(2)	7317(2)	4296(1)	20(1)
C(3)	6580(2)	7021(2)	4480(1)	20(1)
C(4)	7475(2)	7634(2)	4283(1)	18(1)
C(4A)	7339(2)	8572(2)	3915(1)	18(1)
C(5)	8260(2)	9209(2)	3720(2)	21(1)
C(6)	8123(2)	10135(2)	3441(2)	24(1)
C(7)	7055(2)	10485(2)	3320(2)	24(1)
C(8)	6140(2)	9875(2)	3468(2)	22(1)
C(8A)	6249(2)	8892(2)	3766(1)	19(1)
C(9)	3313(3)	9131(3)	2277(2)	30(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(10)	2264(2)	7156(2)	2823(2)	27(1)
C(11)	2340(2)	9468(2)	3671(2)	23(1)
C(12)	2062(3)	9018(3)	4367(2)	29(1)
C(13)	1215(3)	9613(3)	3090(2)	31(1)
C(14)	3135(3)	10573(2)	3972(2)	32(1)
C(15)	4466(2)	6704(2)	4520(2)	26(1)
C(16)	4307(3)	7251(3)	5280(2)	34(1)
C(17)	6808(3)	6037(2)	4861(2)	25(1)
C(18)	7053(3)	6233(3)	5753(2)	35(1)
C(19)	9355(2)	8049(2)	5157(2)	25(1)
C(20)	7880(2)	7283(2)	1933(1)	20(1)
C(21)	8785(2)	7040(2)	1663(1)	21(1)
C(22)	9381(2)	7713(3)	1290(2)	27(1)
C(23)	9060(3)	8688(3)	1161(2)	29(1)
C(24)	8153(3)	8952(2)	1402(2)	26(1)
C(25)	7571(2)	8262(2)	1776(1)	21(1)
C(26)	8108(2)	5708(2)	2998(1)	18(1)
C(27)	9252(2)	6162(2)	3368(1)	19(1)
C(28)	9988(2)	5650(2)	3859(2)	22(1)
C(29)	9585(3)	4646(2)	3991(2)	25(1)
C(30)	8453(3)	4170(2)	3660(2)	23(1)
C(31)	7738(2)	4702(2)	3180(2)	21(1)
C(32)	6177(2)	5399(2)	1582(1)	21(1)
C(33)	6796(2)	4641(2)	1193(2)	20(1)
C(34)	6401(2)	2550(2)	185(1)	22(1)
C(35)	7573(2)	2549(2)	362(2)	24(1)
C(36)	8000(3)	1661(3)	143(2)	28(1)
C(37)	7259(3)	735(2)	-271(2)	31(1)
C(38)	6083(3)	706(2)	-463(2)	29(1)
C(39)	5684(2)	1597(2)	-238(2)	23(1)
C(40)	4782(2)	3063(2)	926(2)	21(1)
C(41)	3618(3)	3099(2)	720(2)	27(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Ueq</i>
C(42)	2889(3)	2702(3)	1128(2)	33(1)
C(43)	3327(3)	2265(3)	1787(2)	31(1)
C(44)	4472(3)	2206(2)	2012(2)	27(1)
C(45)	5175(2)	2579(2)	1583(2)	22(1)
C(46)	4937(2)	7130(2)	2267(2)	24(1)
C(47)	5145(2)	5719(2)	3063(2)	23(1)
C(48)	10400(4)	2827(4)	2240(2)	70(1)
Cl(1)	9135(1)	2369(1)	2424(1)	74(1)
Cl(2)	10805(1)	4237(1)	2384(1)	71(1)
Cl(3)	11899(2)	5526(2)	748(1)	48(1)
C(49)	10587(19)	4670(20)	342(16)	139(11)
Cl(4)	9553(4)	5231(3)	-297(2)	62(1)
Cr	5969(1)	7068(1)	3195(1)	18(1)
F(1)	9152(1)	6107(1)	1765(1)	26(1)
F(2)	10261(2)	7448(2)	1059(1)	37(1)
F(3)	9640(2)	9354(2)	816(1)	44(1)
F(4)	7828(2)	9893(1)	1282(1)	35(1)
F(5)	6687(1)	8579(1)	1974(1)	25(1)
F(6)	9697(1)	7159(1)	3276(1)	22(1)
F(7)	11087(1)	6133(1)	4214(1)	31(1)
F(8)	10305(2)	4141(1)	4459(1)	33(1)
F(9)	8044(2)	3195(1)	3804(1)	32(1)
F(10)	6623(1)	4211(1)	2889(1)	26(1)
F(11)	8346(1)	3429(1)	767(1)	36(1)
F(12)	9143(2)	1702(2)	344(1)	42(1)
F(13)	7665(2)	-128(2)	-481(1)	43(1)
F(14)	5353(2)	-194(1)	-875(1)	41(1)
F(15)	4538(1)	1528(1)	-440(1)	32(1)
F(16)	3159(1)	3526(2)	80(1)	37(1)
F(17)	1766(2)	2724(2)	890(1)	50(1)
F(18)	2635(2)	1880(2)	2202(1)	48(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
F(19)	4899(2)	1777(1)	2659(1)	36(1)
F(20)	6278(1)	2457(1)	1806(1)	26(1)
O(1)	4300(2)	8585(2)	3841(1)	22(1)
O(2)	8563(2)	7383(2)	4463(1)	21(1)
O(3)	4268(2)	7092(2)	1655(1)	33(1)
O(4)	4547(2)	4874(2)	2981(1)	35(1)
P(1)	7030(1)	6413(1)	2445(1)	17(1)
P(2)	5709(1)	3693(1)	374(1)	21(1)
Si	3081(1)	8560(1)	3146(1)	21(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [16].

C(1)-O(1)	1.369(3)
C(1)-C(2)	1.409(4)
C(1)-C(8A)	1.432(4)
C(1)-Cr	2.249(3)
C(2)-C(3)	1.441(4)
C(2)-C(15)	1.518(4)
C(2)-Cr	2.223(3)
C(3)-C(4)	1.391(4)
C(3)-C(17)	1.525(4)
C(3)-Cr	2.238(2)
C(4)-O(2)	1.386(3)
C(4)-C(4A)	1.442(4)
C(4)-Cr	2.259(2)
C(4A)-C(8A)	1.426(4)
C(4A)-C(5)	1.429(4)
C(4A)-Cr	2.336(3)
C(5)-C(6)	1.351(4)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.421(4)

C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.365(4)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(8A)	1.429(4)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(8A)-Cr	2.369(3)
C(9)-Si	1.860(3)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si	1.856(3)
C(10)-H(10C)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.524(4)
C(11)-C(14)	1.533(4)
C(11)-C(13)	1.545(4)
C(11)-Si	1.894(3)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.533(4)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-H(16C)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800

C(17)-C(18)	1.529(4)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-O(2)	1.443(3)
C(19)-H(19C)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800
C(20)-C(21)	1.385(4)
C(20)-C(25)	1.399(4)
C(20)-P(1)	1.877(3)
C(21)-F(1)	1.352(3)
C(21)-C(22)	1.381(4)
C(22)-F(2)	1.331(3)
C(22)-C(23)	1.388(4)
C(23)-F(3)	1.329(3)
C(23)-C(24)	1.369(4)
C(24)-F(4)	1.347(3)
C(24)-C(25)	1.386(4)
C(25)-F(5)	1.333(3)
C(26)-C(27)	1.384(4)
C(26)-C(31)	1.396(4)
C(26)-P(1)	1.852(3)
C(27)-F(6)	1.349(3)
C(27)-C(28)	1.382(4)
C(28)-F(7)	1.343(3)
C(28)-C(29)	1.368(4)
C(29)-F(8)	1.345(3)
C(29)-C(30)	1.367(4)
C(30)-F(9)	1.345(3)
C(30)-C(31)	1.377(4)

C(31)-F(10)	1.348(3)
C(32)-C(33)	1.536(4)
C(32)-P(1)	1.852(3)
C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900
C(33)-P(2)	1.860(3)
C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-C(35)	1.389(4)
C(34)-C(39)	1.389(4)
C(34)-P(2)	1.843(3)
C(35)-F(11)	1.343(3)
C(35)-C(36)	1.381(4)
C(36)-F(12)	1.343(3)
C(36)-C(37)	1.371(4)
C(37)-F(13)	1.334(3)
C(37)-C(38)	1.385(4)
C(38)-F(14)	1.343(3)
C(38)-C(39)	1.369(4)
C(39)-F(15)	1.342(3)
C(40)-C(41)	1.387(4)
C(40)-C(45)	1.398(4)
C(40)-P(2)	1.844(3)
C(41)-F(16)	1.352(3)
C(41)-C(42)	1.370(4)
C(42)-F(17)	1.337(3)
C(42)-C(43)	1.379(4)
C(43)-F(18)	1.341(3)
C(43)-C(44)	1.372(4)
C(44)-F(19)	1.353(3)
C(44)-C(45)	1.365(4)
C(45)-F(20)	1.347(3)
C(46)-O(3)	1.175(3)

C(46)-Cr	1.823(3)
C(47)-O(4)	1.175(3)
C(47)-Cr	1.810(3)
C(48)-Cl(1)	1.699(5)
C(48)-Cl(2)	1.760(5)
C(48)-H(48A)	0.9900
C(48)-H(48B)	0.9900
Cl(3)-C(49)	1.72(2)
C(49)-Cl(4)	1.770(18)
C(49)-H(49A)	0.9900
C(49)-H(49B)	0.9900
Cr-P(1)	2.2818(8)
O(1)-Si	1.6693(19)
O(1)-C(1)-C(2)	119.2(2)
O(1)-C(1)-C(8A)	118.1(2)
C(2)-C(1)-C(8A)	121.9(2)
O(1)-C(1)-Cr	134.84(17)
C(2)-C(1)-Cr	70.61(15)
C(8A)-C(1)-Cr	76.54(15)
C(1)-C(2)-C(3)	119.2(2)
C(1)-C(2)-C(15)	119.2(2)
C(3)-C(2)-C(15)	121.6(2)
C(1)-C(2)-Cr	72.66(14)
C(3)-C(2)-Cr	71.73(15)
C(15)-C(2)-Cr	129.51(19)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(2)
C(4)-C(3)-C(17)	118.6(2)
C(2)-C(3)-C(17)	122.3(2)
C(4)-C(3)-Cr	72.83(14)
C(2)-C(3)-Cr	70.59(14)
C(17)-C(3)-Cr	126.62(18)
O(2)-C(4)-C(3)	120.6(2)
O(2)-C(4)-C(4A)	116.8(2)

C(3)-C(4)-C(4A)	122.6(2)
O(2)-C(4)-Cr	129.81(17)
C(3)-C(4)-Cr	71.15(14)
C(4A)-C(4)-Cr	74.61(14)
C(8A)-C(4A)-C(5)	119.1(2)
C(8A)-C(4A)-C(4)	118.3(2)
C(5)-C(4A)-C(4)	122.6(2)
C(8A)-C(4A)-Cr	73.62(15)
C(5)-C(4A)-Cr	130.71(18)
C(4)-C(4A)-Cr	68.85(14)
C(6)-C(5)-C(4A)	120.5(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.7
C(4A)-C(5)-H(5A)	119.7
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	119.6
C(7)-C(6)-H(6A)	119.6
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	119.8
C(6)-C(7)-H(7A)	119.8
C(7)-C(8)-C(8A)	120.6(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.7
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.7
C(4A)-C(8A)-C(8)	118.5(2)
C(4A)-C(8A)-C(1)	118.8(2)
C(8)-C(8A)-C(1)	122.6(2)
C(4A)-C(8A)-Cr	71.09(15)
C(8)-C(8A)-Cr	134.87(18)
C(1)-C(8A)-Cr	67.44(15)
Si-C(9)-H(9A)	109.5
Si-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5

H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Si-C(10)-H(10C)	109.5
Si-C(10)-H(10B)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5
Si-C(10)-H(10A)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
C(12)-C(11)-C(14)	108.4(2)
C(12)-C(11)-C(13)	109.4(2)
C(14)-C(11)-C(13)	108.5(2)
C(12)-C(11)-Si	111.9(2)
C(14)-C(11)-Si	109.02(19)
C(13)-C(11)-Si	109.50(19)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5
C(2)-C(15)-C(16)	112.7(2)
C(2)-C(15)-H(15A)	109.1

C(16)-C(15)-H(15A)	109.1
C(2)-C(15)-H(15B)	109.1
C(16)-C(15)-H(15B)	109.1
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.8
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(3)-C(17)-C(18)	113.9(2)
C(3)-C(17)-H(17A)	108.8
C(18)-C(17)-H(17A)	108.8
C(3)-C(17)-H(17B)	108.8
C(18)-C(17)-H(17B)	108.8
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.7
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5
H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
C(21)-C(20)-C(25)	114.9(2)
C(21)-C(20)-P(1)	126.4(2)
C(25)-C(20)-P(1)	118.7(2)
F(1)-C(21)-C(22)	115.4(2)
F(1)-C(21)-C(20)	120.7(2)

C(22)-C(21)-C(20)	123.9(3)
F(2)-C(22)-C(21)	121.2(3)
F(2)-C(22)-C(23)	119.5(3)
C(21)-C(22)-C(23)	119.3(3)
F(3)-C(23)-C(24)	121.1(3)
F(3)-C(23)-C(22)	120.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	119.0(3)
F(4)-C(24)-C(23)	119.9(3)
F(4)-C(24)-C(25)	119.5(3)
C(23)-C(24)-C(25)	120.6(3)
F(5)-C(25)-C(24)	116.2(3)
F(5)-C(25)-C(20)	121.4(2)
C(24)-C(25)-C(20)	122.4(3)
C(27)-C(26)-C(31)	114.6(2)
C(27)-C(26)-P(1)	125.3(2)
C(31)-C(26)-P(1)	119.3(2)
F(6)-C(27)-C(28)	116.6(2)
F(6)-C(27)-C(26)	120.3(2)
C(28)-C(27)-C(26)	123.1(3)
F(7)-C(28)-C(29)	119.7(2)
F(7)-C(28)-C(27)	120.7(3)
C(29)-C(28)-C(27)	119.6(3)
F(8)-C(29)-C(30)	120.4(3)
F(8)-C(29)-C(28)	119.6(3)
C(30)-C(29)-C(28)	120.0(3)
F(9)-C(30)-C(29)	120.4(2)
F(9)-C(30)-C(31)	120.5(3)
C(29)-C(30)-C(31)	119.1(3)
F(10)-C(31)-C(30)	116.7(2)
F(10)-C(31)-C(26)	119.9(2)
C(30)-C(31)-C(26)	123.5(3)
C(33)-C(32)-P(1)	118.98(19)
C(33)-C(32)-H(32A)	107.6

P(1)-C(32)-H(32A)	107.6
C(33)-C(32)-H(32B)	107.6
P(1)-C(32)-H(32B)	107.6
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.0
C(32)-C(33)-P(2)	108.69(18)
C(32)-C(33)-H(33A)	110.0
P(2)-C(33)-H(33A)	110.0
C(32)-C(33)-H(33B)	110.0
P(2)-C(33)-H(33B)	110.0
H(33A)-C(33)-H(33B)	108.3
C(35)-C(34)-C(39)	115.3(3)
C(35)-C(34)-P(2)	127.4(2)
C(39)-C(34)-P(2)	117.0(2)
F(11)-C(35)-C(36)	117.0(3)
F(11)-C(35)-C(34)	120.4(2)
C(36)-C(35)-C(34)	122.5(3)
F(12)-C(36)-C(37)	120.1(3)
F(12)-C(36)-C(35)	119.8(3)
C(37)-C(36)-C(35)	120.1(3)
F(13)-C(37)-C(36)	120.5(3)
F(13)-C(37)-C(38)	120.4(3)
C(36)-C(37)-C(38)	119.1(3)
F(14)-C(38)-C(39)	121.0(3)
F(14)-C(38)-C(37)	119.4(3)
C(39)-C(38)-C(37)	119.6(3)
F(15)-C(39)-C(38)	117.2(3)
F(15)-C(39)-C(34)	119.4(2)
C(38)-C(39)-C(34)	123.4(3)
C(41)-C(40)-C(45)	115.5(3)
C(41)-C(40)-P(2)	119.8(2)
C(45)-C(40)-P(2)	124.6(2)
F(16)-C(41)-C(42)	117.3(3)
F(16)-C(41)-C(40)	119.5(3)

C(42)-C(41)-C(40)	123.1(3)
F(17)-C(42)-C(41)	120.8(3)
F(17)-C(42)-C(43)	120.2(3)
C(41)-C(42)-C(43)	119.1(3)
F(18)-C(43)-C(44)	119.7(3)
F(18)-C(43)-C(42)	120.3(3)
C(44)-C(43)-C(42)	119.9(3)
F(19)-C(44)-C(45)	120.3(3)
F(19)-C(44)-C(43)	119.8(3)
C(45)-C(44)-C(43)	119.9(3)
F(20)-C(45)-C(44)	117.6(2)
F(20)-C(45)-C(40)	120.0(2)
C(44)-C(45)-C(40)	122.4(3)
O(3)-C(46)-Cr	175.1(3)
O(4)-C(47)-Cr	175.5(2)
Cl(1)-C(48)-Cl(2)	114.4(2)
Cl(1)-C(48)-H(48A)	108.7
Cl(2)-C(48)-H(48A)	108.7
Cl(1)-C(48)-H(48B)	108.7
Cl(2)-C(48)-H(48B)	108.7
H(48A)-C(48)-H(48B)	107.6
Cl(3)-C(49)-Cl(4)	114.3(13)
Cl(3)-C(49)-H(49A)	108.7
Cl(4)-C(49)-H(49A)	108.7
Cl(3)-C(49)-H(49B)	108.7
Cl(4)-C(49)-H(49B)	108.7
H(49A)-C(49)-H(49B)	107.6
C(47)-Cr-C(46)	83.65(13)
C(47)-Cr-C(2)	84.71(11)
C(46)-Cr-C(2)	119.11(11)
C(47)-Cr-C(3)	88.61(11)
C(46)-Cr-C(3)	156.41(11)
C(2)-Cr-C(3)	37.68(10)

C(47)-Cr-C(1)	110.57(11)
C(46)-Cr-C(1)	95.55(11)
C(2)-Cr-C(1)	36.73(10)
C(3)-Cr-C(1)	66.42(10)
C(47)-Cr-C(4)	118.06(11)
C(46)-Cr-C(4)	158.28(12)
C(2)-Cr-C(4)	65.97(10)
C(3)-Cr-C(4)	36.02(10)
C(1)-Cr-C(4)	76.88(9)
C(47)-Cr-P(1)	88.57(9)
C(46)-Cr-P(1)	85.67(9)
C(2)-Cr-P(1)	153.24(8)
C(3)-Cr-P(1)	116.46(8)
C(1)-Cr-P(1)	160.86(8)
C(4)-Cr-P(1)	95.01(7)
C(47)-Cr-C(4A)	153.91(11)
C(46)-Cr-C(4A)	121.83(11)
C(2)-Cr-C(4A)	77.90(9)
C(3)-Cr-C(4A)	65.77(9)
C(1)-Cr-C(4A)	64.89(9)
C(4)-Cr-C(4A)	36.54(9)
P(1)-Cr-C(4A)	98.24(7)
C(47)-Cr-C(8A)	146.58(11)
C(46)-Cr-C(8A)	97.62(11)
C(2)-Cr-C(8A)	65.40(10)
C(3)-Cr-C(8A)	76.96(9)
C(1)-Cr-C(8A)	36.02(9)
C(4)-Cr-C(8A)	64.25(9)
P(1)-Cr-C(8A)	124.85(7)
C(4A)-Cr-C(8A)	35.28(9)
C(1)-O(1)-Si	139.59(16)
C(4)-O(2)-C(19)	113.3(2)
C(26)-P(1)-C(32)	104.02(12)

C(26)-P(1)-C(20)	102.97(12)
C(32)-P(1)-C(20)	97.99(12)
C(26)-P(1)-Cr	112.05(8)
C(32)-P(1)-Cr	114.38(9)
C(20)-P(1)-Cr	123.01(9)
C(34)-P(2)-C(40)	97.98(13)
C(34)-P(2)-C(33)	105.30(12)
C(40)-P(2)-C(33)	99.41(12)
O(1)-Si-C(10)	109.58(12)
O(1)-Si-C(9)	113.57(12)
C(10)-Si-C(9)	109.05(14)
O(1)-Si-C(11)	102.01(11)
C(10)-Si-C(11)	113.62(13)
C(9)-Si-C(11)	108.97(13)

Torsions angle for [16].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-172.1(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.8(4)
Cr-C(1)-C(2)-C(3)	56.6(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	5.2(4)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(15)	174.5(2)
Cr-C(1)-C(2)-C(15)	-126.1(2)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr	131.3(2)
C(8A)-C(1)-C(2)-Cr	-59.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.7(4)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.9(2)
Cr-C(2)-C(3)-C(4)	56.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	-178.8(2)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	4.0(4)
Cr-C(2)-C(3)-C(17)	-121.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr	-57.1(2)

C(15)-C(2)-C(3)-Cr	125.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	179.0(2)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-2.9(4)
Cr-C(3)-C(4)-O(2)	-125.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	1.3(4)
C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	179.5(2)
Cr-C(3)-C(4)-C(4A)	56.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr	-55.3(2)
C(17)-C(3)-C(4)-Cr	122.9(2)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-176.3(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	1.5(4)
Cr-C(4)-C(4A)-C(8A)	56.5(2)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	1.6(4)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	179.3(2)
Cr-C(4)-C(4A)-C(5)	-125.6(2)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr	127.2(2)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr	-55.0(2)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	3.9(4)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	-174.0(2)
Cr-C(4A)-C(5)-C(6)	96.9(3)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.3(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	1.8(4)
(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-3.6(4)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	174.3(2)
Cr-C(4A)-C(8A)-C(8)	-131.5(2)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	177.2(2)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-4.8(3)
Cr-C(4A)-C(8A)-C(1)	49.3(2)
C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr	127.9(2)
C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr	-54.2(2)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	0.8(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	180.0(2)

C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	-90.3(3)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	175.0(2)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	5.6(4)
Cr-C(1)-C(8A)-C(4A)	-51.0(2)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-4.1(4)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-173.5(2)
Cr-C(1)-C(8A)-C(8)	129.9(2)
O(1)-C(1)-C(8A)-Cr	-134.0(2)
C(2)-C(1)-C(8A)-Cr	56.6(2)
C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	-79.3(3)
C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	97.9(3)
Cr-C(2)-C(15)-C(16)	-170.4(2)
C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	99.1(3)
C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	-82.8(3)
Cr-C(3)-C(17)-C(18)	-171.7(2)
C(25)-C(20)-C(21)-F(1)	-178.7(2)
P(1)-C(20)-C(21)-F(1)	-0.9(4)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	2.2(4)
P(1)-C(20)-C(21)-C(22)	-180.0(2)
F(1)-C(21)-C(22)-F(2)	-0.6(4)
C(20)-C(21)-C(22)-F(2)	178.5(2)
F(1)-C(21)-C(22)-C(23)	179.9(2)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.0(4)
F(2)-C(22)-C(23)-F(3)	-0.8(4)
C(21)-C(22)-C(23)-F(3)	178.7(2)
F(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-180.0(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.5(4)
F(3)-C(23)-C(24)-F(4)	0.8(4)
C(22)-C(23)-C(24)-F(4)	180.0(2)
F(3)-C(23)-C(24)-C(25)	-178.5(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.6(4)
F(4)-C(24)-C(25)-F(5)	1.9(4)
C(23)-C(24)-C(25)-F(5)	-178.7(2)

F(4)-C(24)-C(25)-C(20)	-178.6(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	0.7(4)
C(21)-C(20)-C(25)-F(5)	177.3(2)
P(1)-C(20)-C(25)-F(5)	-0.6(3)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-2.1(4)
P(1)-C(20)-C(25)-C(24)	179.9(2)
C(31)-C(26)-C(27)-F(6)	-176.2(2)
P(1)-C(26)-C(27)-F(6)	-7.1(4)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	2.2(4)
P(1)-C(26)-C(27)-C(28)	171.2(2)
F(6)-C(27)-C(28)-F(7)	-0.5(4)
C(26)-C(27)-C(28)-F(7)	-178.9(2)
F(6)-C(27)-C(28)-C(29)	178.6(2)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.2(4)
F(7)-C(28)-C(29)-F(8)	-1.9(4)
C(27)-C(28)-C(29)-F(8)	178.9(2)
F(7)-C(28)-C(29)-C(30)	176.9(2)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-2.2(4)
F(8)-C(29)-C(30)-F(9)	0.5(4)
C(28)-C(29)-C(30)-F(9)	-178.3(2)
F(8)-C(29)-C(30)-C(31)	-179.5(2)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	1.6(4)
F(9)-C(30)-C(31)-F(10)	2.0(4)
C(29)-C(30)-C(31)-F(10)	-177.9(2)
F(9)-C(30)-C(31)-C(26)	-179.1(2)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	0.9(4)
C(27)-C(26)-C(31)-F(10)	176.1(2)
P(1)-C(26)-C(31)-F(10)	6.3(3)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	-2.8(4)
P(1)-C(26)-C(31)-C(30)	-172.5(2)
P(1)-C(32)-C(33)-P(2)	177.95(14)
C(39)-C(34)-C(35)-F(11)	179.7(2)
P(2)-C(34)-C(35)-F(11)	5.4(4)

C(39)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.8(4)
P(2)-C(34)-C(35)-C(36)	-175.2(2)
F(11)-C(35)-C(36)-F(12)	0.8(4)
C(34)-C(35)-C(36)-F(12)	-178.7(2)
F(11)-C(35)-C(36)-C(37)	180.0(2)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	0.5(4)
F(12)-C(36)-C(37)-F(13)	-0.4(4)
C(35)-C(36)-C(37)-F(13)	-179.6(2)
F(12)-C(36)-C(37)-C(38)	179.1(3)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-0.1(4)
F(13)-C(37)-C(38)-F(14)	-1.2(4)
C(36)-C(37)-C(38)-F(14)	179.4(2)
F(13)-C(37)-C(38)-C(39)	179.6(2)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	0.1(4)
F(14)-C(38)-C(39)-F(15)	0.6(4)
C(37)-C(38)-C(39)-F(15)	179.8(2)
F(14)-C(38)-C(39)-C(34)	-179.7(2)
C(37)-C(38)-C(39)-C(34)	-0.5(4)
C(35)-C(34)-C(39)-F(15)	-179.5(2)
P(2)-C(34)-C(39)-F(15)	-4.5(3)
C(35)-C(34)-C(39)-C(38)	0.8(4)
P(2)-C(34)-C(39)-C(38)	175.8(2)
C(45)-C(40)-C(41)-F(16)	-178.2(2)
P(2)-C(40)-C(41)-F(16)	4.8(4)
C(45)-C(40)-C(41)-C(42)	0.7(4)
P(2)-C(40)-C(41)-C(42)	-176.4(2)
F(16)-C(41)-C(42)-F(17)	1.1(4)
C(40)-C(41)-C(42)-F(17)	-177.8(3)
F(16)-C(41)-C(42)-C(43)	-179.7(3)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	1.5(5)
F(17)-C(42)-C(43)-F(18)	-1.4(5)
C(41)-C(42)-C(43)-F(18)	179.3(3)
F(17)-C(42)-C(43)-C(44)	177.5(3)

C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-1.8(5)
F(18)-C(43)-C(44)-F(19)	-1.2(4)
C(42)-C(43)-C(44)-F(19)	179.9(3)
F(18)-C(43)-C(44)-C(45)	178.8(3)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-0.1(5)
F(19)-C(44)-C(45)-F(20)	3.1(4)
C(43)-C(44)-C(45)-F(20)	-176.9(3)
F(19)-C(44)-C(45)-C(40)	-177.6(3)
C(43)-C(44)-C(45)-C(40)	2.3(4)
C(41)-C(40)-C(45)-F(20)	176.7(2)
P(2)-C(40)-C(45)-F(20)	-6.5(4)
C(41)-C(40)-C(45)-C(44)	-2.6(4)
P(2)-C(40)-C(45)-C(44)	174.2(2)
O(4)-C(47)-Cr-C(46)	-64(3)
O(4)-C(47)-Cr-C(2)	56(3)
O(4)-C(47)-Cr-C(3)	94(3)
O(4)-C(47)-Cr-C(1)	30(3)
O(4)-C(47)-Cr-C(4)	115(3)
O(4)-C(47)-Cr-P(1)	-150(3)
O(4)-C(47)-Cr-C(4A)	104(3)
O(4)-C(47)-Cr-C(8A)	30(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(47)	-32(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(2)	-112(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(3)	-103(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(1)	-142(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(4)	150(3)
O(3)-C(46)-Cr-P(1)	57(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(4A)	154(3)
O(3)-C(46)-Cr-C(8A)	-178(100)
C(1)-C(2)-Cr-C(47)	-135.57(17)
C(3)-C(2)-Cr-C(47)	94.59(17)
C(15)-C(2)-Cr-C(47)	-21.7(3)
C(1)-C(2)-Cr-C(46)	-55.87(19)

C(3)-C(2)-Cr-C(46)	174.29(17)
C(15)-C(2)-Cr-C(46)	58.0(3)
C(1)-C(2)-Cr-C(3)	129.8(2)
C(15)-C(2)-Cr-C(3)	-116.3(3)
C(3)-C(2)-Cr-C(1)	-129.8(2)
C(15)-C(2)-Cr-C(1)	113.9(3)
C(1)-C(2)-Cr-C(4)	100.48(17)
C(3)-C(2)-Cr-C(4)	-29.37(15)
C(15)-C(2)-Cr-C(4)	-145.6(3)
C(1)-C(2)-Cr-P(1)	148.29(15)
C(3)-C(2)-Cr-P(1)	18.4(3)
C(15)-C(2)-Cr-P(1)	-97.8(3)
C(1)-C(2)-Cr-C(4A)	64.00(15)
C(3)-C(2)-Cr-C(4A)	-65.85(16)
C(15)-C(2)-Cr-C(4A)	177.9(3)
C(1)-C(2)-Cr-C(8A)	29.09(14)
C(3)-C(2)-Cr-C(8A)	-100.76(17)
C(15)-C(2)-Cr-C(8A)	143.0(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(47)	146.47(17)
C(2)-C(3)-Cr-C(47)	-83.14(17)
C(17)-C(3)-Cr-C(47)	33.3(2)
C(4)-C(3)-Cr-C(46)	-142.9(3)
C(2)-C(3)-Cr-C(46)	-12.6(4)
C(17)-C(3)-Cr-C(46)	103.9(4)
C(4)-C(3)-Cr-C(2)	-130.4(2)
C(17)-C(3)-Cr-C(2)	116.4(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(1)	-100.32(18)
C(2)-C(3)-Cr-C(1)	30.07(15)
C(17)-C(3)-Cr-C(1)	146.5(3)
C(2)-C(3)-Cr-C(4)	130.4(2)
C(17)-C(3)-Cr-C(4)	-113.2(3)
C(4)-C(3)-Cr-P(1)	58.77(17)
C(2)-C(3)-Cr-P(1)	-170.84(13)

C(17)-C(3)-Cr-P(1)	-54.4(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(4A)	-28.46(15)
C(2)-C(3)-Cr-C(4A)	101.93(17)
C(17)-C(3)-Cr-C(4A)	-141.7(3)
C(4)-C(3)-Cr-C(8A)	-63.91(16)
C(2)-C(3)-Cr-C(8A)	66.48(16)
C(17)-C(3)-Cr-C(8A)	-177.1(3)
O(1)-C(1)-Cr-C(47)	-64.1(3)
C(2)-C(1)-Cr-C(47)	48.12(18)
C(8A)-C(1)-Cr-C(47)	179.38(15)
O(1)-C(1)-Cr-C(46)	21.1(3)
C(2)-C(1)-Cr-C(46)	133.40(17)
C(8A)-C(1)-Cr-C(46)	-95.34(16)
O(1)-C(1)-Cr-C(2)	-112.3(3)
C(8A)-C(1)-Cr-C(2)	131.3(2)
O(1)-C(1)-Cr-C(3)	-143.1(3)
C(2)-C(1)-Cr-C(3)	-30.80(15)
C(8A)-C(1)-Cr-C(3)	100.46(16)
O(1)-C(1)-Cr-C(4)	-179.5(3)
C(2)-C(1)-Cr-C(4)	-67.25(16)
C(8A)-C(1)-Cr-C(4)	64.01(15)
O(1)-C(1)-Cr-P(1)	113.9(3)
C(2)-C(1)-Cr-P(1)	-133.8(2)
C(8A)-C(1)-Cr-P(1)	-2.5(3)
O(1)-C(1)-Cr-C(4A)	143.8(3)
C(2)-C(1)-Cr-C(4A)	-103.94(17)
C(8A)-C(1)-Cr-C(4A)	27.32(14)
O(1)-C(1)-Cr-C(8A)	116.5(3)
C(2)-C(1)-Cr-C(8A)	-131.3(2)
O(2)-C(4)-Cr-C(47)	75.8(3)
C(3)-C(4)-Cr-C(47)	-38.7(2)
C(4A)-C(4)-Cr-C(47)	-171.87(16)
O(2)-C(4)-Cr-C(46)	-106.1(3)

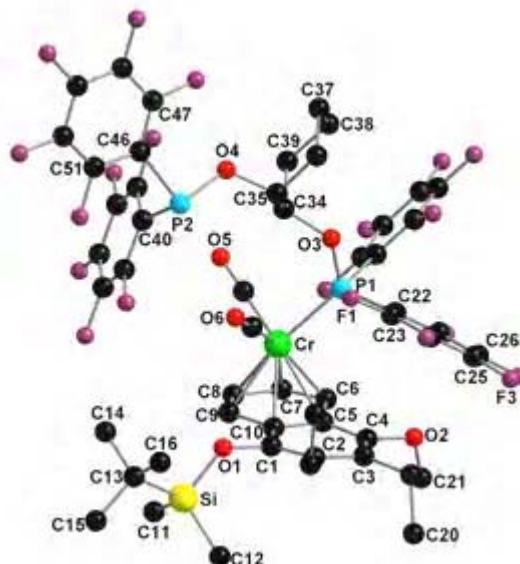
C(3)-C(4)-Cr-C(46)	139.3(3)
C(4A)-C(4)-Cr-C(46)	6.2(4)
O(2)-C(4)-Cr-C(2)	145.2(3)
C(3)-C(4)-Cr-C(2)	30.65(16)
C(4A)-C(4)-Cr-C(2)	-102.48(17)
O(2)-C(4)-Cr-C(3)	114.6(3)
C(4A)-C(4)-Cr-C(3)	-133.1(2)
O(2)-C(4)-Cr-C(1)	-177.6(2)
C(3)-C(4)-Cr-C(1)	67.80(17)
C(4A)-C(4)-Cr-C(1)	-65.34(15)
O(2)-C(4)-Cr-P(1)	-15.2(2)
C(3)-C(4)-Cr-P(1)	-129.78(15)
C(4A)-C(4)-Cr-P(1)	97.09(14)
O(2)-C(4)-Cr-C(4A)	-112.3(3)
C(3)-C(4)-Cr-C(4A)	133.1(2)
O(2)-C(4)-Cr-C(8A)	-141.7(3)
C(3)-C(4)-Cr-C(8A)	103.73(18)
C(4A)-C(4)-Cr-C(8A)	-29.40(14)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(47)	-113.6(3)
C(5)-C(4A)-Cr-C(47)	131.9(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(47)	16.5(3)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(46)	52.64(19)
C(5)-C(4A)-Cr-C(46)	-61.9(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(46)	-177.30(16)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(2)	-64.27(15)
C(5)-C(4A)-Cr-C(2)	-178.8(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(2)	65.79(15)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(3)	-101.98(16)
C(5)-C(4A)-Cr-C(3)	143.5(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(3)	28.08(15)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(1)	-27.86(14)
C(5)-C(4A)-Cr-C(1)	-142.4(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(1)	102.20(16)

C(8A)-C(4A)-Cr-C(4)	-130.1(2)
C(5)-C(4A)-Cr-C(4)	115.4(3)
C(8A)-C(4A)-Cr-P(1)	142.65(14)
C(5)-C(4A)-Cr-P(1)	28.1(2)
C(4)-C(4A)-Cr-P(1)	-87.29(14)
C(5)-C(4A)-Cr-C(8A)	-114.5(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(8A)	130.1(2)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(47)	132.9(2)
C(8)-C(8A)-Cr-C(47)	-115.3(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(47)	-1.0(3)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(46)	-137.05(16)
C(8)-C(8A)-Cr-C(46)	-25.3(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(46)	88.96(16)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(2)	104.36(16)
C(8)-C(8A)-Cr-C(2)	-143.9(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(2)	-29.63(14)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(3)	66.30(15)
C(8)-C(8A)-Cr-C(3)	178.1(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(3)	-67.69(15)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(1)	134.0(2)
C(8)-C(8A)-Cr-C(1)	-114.2(3)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(4)	30.40(14)
C(8)-C(8A)-Cr-C(4)	142.2(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(4)	-103.59(16)
C(4A)-C(8A)-Cr-P(1)	-47.03(16)
C(8)-C(8A)-Cr-P(1)	64.8(3)
C(1)-C(8A)-Cr-P(1)	178.99(12)
C(8)-C(8A)-Cr-C(4A)	111.8(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(4A)	-134.0(2)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	-103.0(3)
C(8A)-C(1)-O(1)-Si	87.2(3)
Cr-C(1)-O(1)-Si	-12.0(4)
C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	-100.0(3)

C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	77.8(3)
Cr-C(4)-O(2)-C(19)	169.70(19)
C(27)-C(26)-P(1)-C(32)	139.9(2)
C(31)-C(26)-P(1)-C(32)	-51.5(2)
C(27)-C(26)-P(1)-C(20)	38.1(3)
C(31)-C(26)-P(1)-C(20)	-153.3(2)
C(27)-C(26)-P(1)-Cr	-96.0(2)
C(31)-C(26)-P(1)-Cr	72.6(2)
C(33)-C(32)-P(1)-C(26)	-37.7(2)
C(33)-C(32)-P(1)-C(20)	67.9(2)
C(33)-C(32)-P(1)-Cr	-160.25(18)
C(21)-C(20)-P(1)-C(26)	32.6(3)
C(25)-C(20)-P(1)-C(26)	-149.7(2)
C(21)-C(20)-P(1)-C(32)	-73.9(2)
C(25)-C(20)-P(1)-C(32)	103.8(2)
C(21)-C(20)-P(1)-Cr	160.08(19)
C(25)-C(20)-P(1)-Cr	-22.2(2)
C(47)-Cr-P(1)-C(26)	-77.42(13)
C(46)-Cr-P(1)-C(26)	-161.16(13)
C(2)-Cr-P(1)-C(26)	-2.2(2)
C(3)-Cr-P(1)-C(26)	10.30(13)
C(1)-Cr-P(1)-C(26)	104.4(2)
C(4)-Cr-P(1)-C(26)	40.62(12)
C(4A)-Cr-P(1)-C(26)	77.28(11)
C(8A)-Cr-P(1)-C(26)	102.56(12)
C(47)-Cr-P(1)-C(32)	40.64(13)
C(46)-Cr-P(1)-C(32)	-43.10(14)
C(2)-Cr-P(1)-C(32)	115.89(19)
C(3)-Cr-P(1)-C(32)	128.36(13)
C(1)-Cr-P(1)-C(32)	-137.6(2)
C(4)-Cr-P(1)-C(32)	158.68(12)
C(4A)-Cr-P(1)-C(32)	-164.66(12)
C(8A)-Cr-P(1)-C(32)	-139.38(12)

C(47)-Cr-P(1)-C(20)	159.09(13)
C(46)-Cr-P(1)-C(20)	75.35(14)
C(2)-Cr-P(1)-C(20)	-125.66(19)
C(3)-Cr-P(1)-C(20)	-113.19(13)
C(1)-Cr-P(1)-C(20)	-19.1(2)
C(4)-Cr-P(1)-C(20)	-82.87(12)
C(4A)-Cr-P(1)-C(20)	-46.21(12)
C(8A)-Cr-P(1)-C(20)	-20.93(13)
C(35)-C(34)-P(2)-C(40)	-125.6(2)
C(39)-C(34)-P(2)-C(40)	60.1(2)
C(35)-C(34)-P(2)-C(33)	-23.5(3)
C(39)-C(34)-P(2)-C(33)	162.2(2)
C(41)-C(40)-P(2)-C(34)	-130.2(2)
C(45)-C(40)-P(2)-C(34)	53.1(3)
C(41)-C(40)-P(2)-C(33)	122.8(2)
C(45)-C(40)-P(2)-C(33)	-53.9(3)
C(32)-C(33)-P(2)-C(34)	-159.98(18)
C(32)-C(33)-P(2)-C(40)	-59.0(2)
C(1)-O(1)-Si-C(10)	65.5(3)
C(1)-O(1)-Si-C(9)	-56.7(3)
C(1)-O(1)-Si-C(11)	-173.8(3)
C(12)-C(11)-Si-O(1)	-62.7(2)
C(14)-C(11)-Si-O(1)	57.2(2)
C(13)-C(11)-Si-O(1)	175.76(19)
C(12)-C(11)-Si-C(10)	55.1(2)
C(14)-C(11)-Si-C(10)	175.06(19)
C(13)-C(11)-Si-C(10)	-66.4(2)
C(12)-C(11)-Si-C(9)	176.9(2)
C(14)-C(11)-Si-C(9)	-63.1(2)
C(13)-C(11)-Si-C(9)	55.4(2)

6.1.5 *trans*-Dicarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorophenylphosphinoxy-cyclohexan)][(η^6 -4,5,6,7,8,8a)-1-*tert*-butyldimethylsilyloxy-2,3-diethyl-4-methoxynaphthalen]chrom [18]



Crystal data and structure refinement for [18].

Empirical formula	C ₆₀ H ₅₈ Cr F ₂₀ O ₆ P ₂ Si	
Formula weight	1397.09	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 14.9739(16) Å	α = 90°.
	b = 21.342(2) Å	β = 109.330(3)°.
	c = 20.275(2) Å	γ = 90°.
Volume	6114.1(11) Å ³	

Z, Calculated density	4, 1.518 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.370 mm ⁻¹
F(000)	2856
Crystal size	0.60 x 0.20 x 0.15 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	1.73 to 27.53°.
Limiting indices	-19<=h<=11, -21<=k<=21, -23<=l<=26
Reflections collected / unique	14613 / 8593 [R(int) = 0.0770]
Completeness to $\theta = 27.53^\circ$	61.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9465 and 0.8083
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8593 / 0 / 812
Goodness-of-fit on F ²	1.089
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0851, wR2 = 0.2271
R indices (all data)	R1 = 0.1143, wR2 = 0.2702
Extinction coefficient	0.0090(10)
Largest diff. peak and hole	0.737 and -1.006 e.A ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 18. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	3536(4)	5566(3)	2459(3)	38(1)
C(2)	4042(4)	6097(3)	2730(3)	37(1)
C(3)	3962(4)	6634(3)	2283(3)	38(1)
C(4)	3327(4)	6627(3)	1630(3)	38(1)
C(5)	2716(4)	6105(3)	1359(3)	36(1)
C(6)	1973(4)	6114(3)	694(3)	40(2)
C(7)	1488(5)	5566(3)	415(3)	43(2)
C(8)	1627(5)	5022(3)	828(3)	45(2)
C(9)	2277(4)	5013(3)	1505(3)	44(2)
C(10)	2857(4)	5552(3)	1773(3)	37(1)
C(11)	4047(6)	3943(4)	2162(4)	69(2)
C(12)	5583(5)	4750(4)	3114(4)	62(2)
C(13)	4232(6)	4000(4)	3723(4)	60(2)
C(14)	3245(8)	3742(5)	3517(6)	95(3)
C(15)	4945(7)	3451(4)	3916(4)	73(3)
C(16)	4434(8)	4434(4)	4356(4)	74(3)
C(17)	4578(4)	6131(3)	3513(3)	46(2)
C(18)	3954(6)	6366(4)	3902(3)	59(2)
C(19)	4608(4)	7189(3)	2547(3)	44(2)
C(20)	5620(5)	7072(3)	2548(4)	54(2)
C(21)	3657(6)	7056(4)	651(4)	53(2)
C(22)	1439(4)	7335(3)	1919(3)	34(1)
C(23)	1865(4)	7379(3)	2648(3)	36(1)
C(24)	2552(4)	7834(3)	2945(3)	37(1)
C(25)	2821(4)	8244(3)	2530(3)	42(2)
C(26)	2427(4)	8212(3)	1815(3)	41(2)
C(27)	1731(4)	7759(3)	1528(3)	38(1)
C(28)	-261(4)	7095(3)	769(3)	32(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(29)	-663(4)	7658(3)	853(3)	39(2)
C(30)	-1400(4)	7951(3)	330(3)	41(2)
C(31)	-1757(5)	7648(3)	-314(3)	47(2)
C(32)	-1381(5)	7095(3)	-420(3)	45(2)
C(33)	-626(4)	6831(3)	108(3)	38(2)
C(34)	-597(4)	6291(3)	2210(3)	33(1)
C(35)	-450(4)	6350(3)	2992(3)	35(1)
C(36)	-849(4)	6950(3)	3167(3)	41(2)
C(37)	-1884(4)	7040(3)	2730(3)	45(2)
C(38)	-2014(4)	7014(3)	1947(3)	46(2)
C(39)	-1633(4)	6394(3)	1769(3)	39(1)
C(40)	-581(5)	4640(3)	2861(3)	44(2)
C(41)	158(6)	4287(3)	2802(4)	51(2)
C(42)	58(7)	3908(4)	2212(4)	63(2)
C(43)	-807(7)	3880(4)	1698(4)	63(2)
C(44)	-1558(7)	4224(4)	1750(4)	59(2)
C(45)	-1453(5)	4588(3)	2331(3)	50(2)
C(46)	-1107(4)	4945(3)	4057(3)	40(2)
C(47)	-1868(5)	5240(4)	4152(3)	54(2)
C(48)	-2283(6)	5018(4)	4621(4)	61(2)
C(49)	-1948(7)	4478(5)	4995(3)	69(3)
C(50)	-1189(7)	4170(4)	4905(3)	60(2)
C(51)	-796(6)	4404(3)	4446(3)	50(2)
C(52)	72(4)	5452(3)	1143(3)	40(2)
C(53)	1379(4)	5623(3)	2356(3)	40(2)
C(54)	4210(11)	2696(6)	465(7)	123(5)
C(55)	3731(11)	3144(7)	-87(6)	120(5)
C(56)	3661(9)	3819(7)	132(6)	110(4)
C(57)	4624(10)	4099(6)	519(7)	110(4)
C(58)	4589(9)	4794(6)	731(6)	100(4)
C(59)	5556(12)	5028(7)	1204(8)	157(8)
C(60)	5547(13)	5710(6)	1442(8)	138(6)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Cr	1258(1)	5770(1)	1428(1)	33(1)
F(1)	1658(3)	6985(2)	3079(2)	45(1)
F(2)	2938(3)	7867(2)	3644(2)	51(1)
F(3)	3506(3)	8671(2)	2820(2)	58(1)
F(4)	2707(3)	8597(2)	1408(2)	56(1)
F(5)	1386(3)	7743(2)	822(2)	47(1)
F(6)	-355(3)	7978(2)	1467(2)	45(1)
F(7)	-1767(3)	8489(2)	437(2)	55(1)
F(8)	-2466(3)	7915(2)	-824(2)	64(1)
F(9)	-1715(3)	6801(2)	-1040(2)	57(1)
F(10)	-296(3)	6292(2)	-53(2)	48(1)
F(11)	1001(3)	4291(2)	3299(2)	58(1)
F(12)	797(5)	3566(2)	2187(3)	86(2)
F(13)	-908(5)	3524(2)	1134(2)	89(2)
F(14)	-2392(4)	4200(2)	1228(2)	79(2)
F(15)	-2207(3)	4907(2)	2365(2)	59(1)
F(16)	-2242(3)	5770(2)	3814(2)	66(1)
F(17)	-3011(4)	5329(3)	4716(3)	85(2)
F(18)	-2359(5)	4265(3)	5449(2)	99(2)
F(19)	-857(5)	3647(2)	5279(2)	83(2)
F(20)	-36(4)	4097(2)	4387(2)	63(1)
O(1)	3604(3)	5034(2)	2861(2)	42(1)
O(2)	3233(3)	7142(2)	1186(2)	41(1)
O(3)	7(3)	6768(2)	2062(2)	36(1)
O(4)	-952(3)	5822(2)	3167(2)	38(1)
O(5)	-705(3)	5236(2)	949(2)	47(1)
O(6)	1470(3)	5523(2)	2931(2)	46(1)
P(1)	607(1)	6687(1)	1533(1)	32(1)
P(2)	-328(1)	5232(1)	3572(1)	39(1)
Si	4368(1)	4438(1)	2962(1)	44(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [18].

C(1)-C(2)	1.373(8)
C(1)-O(1)	1.382(8)
C(1)-C(10)	1.426(7)
C(2)-C(3)	1.441(9)
C(2)-C(17)	1.526(8)
C(3)-C(4)	1.350(8)
C(3)-C(19)	1.511(8)
C(4)-O(2)	1.398(8)
C(4)-C(5)	1.430(8)
C(5)-C(10)	1.425(9)
C(5)-C(6)	1.437(7)
C(5)-Cr	2.346(7)
C(6)-C(7)	1.394(9)
C(6)-Cr	2.226(7)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-C(8)	1.406(10)
C(7)-Cr	2.235(6)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(9)	1.396(8)
C(8)-Cr	2.188(7)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(9)-C(10)	1.434(8)
C(9)-Cr	2.192(7)
C(9)-H(9A)	0.9500
C(10)-Cr	2.310(6)
C(11)-Si	1.859(8)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-Si	1.865(8)
C(12)-H(12C)	0.9800

C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.501(14)
C(13)-C(16)	1.530(12)
C(13)-C(15)	1.545(10)
C(13)-Si	1.872(9)
C(14)-H(14A)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(15)-H(15A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800
C(17)-C(18)	1.494(11)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-H(18C)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800
C(19)-C(20)	1.536(9)
C(19)-H(19A)	0.9900
C(19)-H(19B)	0.9900
C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-O(2)	1.439(9)
C(21)-H(21C)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800
C(22)-C(27)	1.367(9)
C(22)-C(23)	1.406(7)

C(22)-P(1)	1.853(6)
C(23)-F(1)	1.321(7)
C(23)-C(24)	1.397(8)
C(24)-F(2)	1.343(6)
C(24)-C(25)	1.365(10)
C(25)-F(3)	1.352(6)
C(25)-C(26)	1.374(8)
C(26)-F(4)	1.328(8)
C(26)-C(27)	1.398(8)
C(27)-F(5)	1.352(6)
C(28)-C(29)	1.379(9)
C(28)-C(33)	1.388(8)
C(28)-P(1)	1.873(5)
C(29)-F(6)	1.360(6)
C(29)-C(30)	1.400(7)
C(30)-F(7)	1.322(8)
C(30)-C(31)	1.396(9)
C(31)-F(8)	1.339(6)
C(31)-C(32)	1.357(10)
C(32)-F(9)	1.343(7)
C(32)-C(33)	1.392(8)
C(33)-F(10)	1.334(8)
C(34)-O(3)	1.457(7)
C(34)-C(39)	1.529(7)
C(34)-C(35)	1.532(8)
C(34)-H(34)	1.0000
C(35)-O(4)	1.461(7)
C(35)-C(36)	1.503(9)
C(35)-H(35)	1.0000
C(36)-C(37)	1.521(8)
C(36)-H(36A)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900
C(37)-C(38)	1.534(9)

C(37)-H(37A)	0.9900
C(37)-H(37B)	0.9900
C(38)-C(39)	1.530(10)
C(38)-H(38A)	0.9900
C(38)-H(38B)	0.9900
C(39)-H(39A)	0.9900
C(39)-H(39B)	0.9900
C(40)-C(41)	1.376(11)
C(40)-C(45)	1.394(9)
C(40)-P(2)	1.861(7)
C(41)-F(11)	1.328(8)
C(41)-C(42)	1.410(11)
C(42)-F(12)	1.340(11)
C(42)-C(43)	1.369(13)
C(43)-F(13)	1.340(9)
C(43)-C(44)	1.375(13)
C(44)-F(14)	1.344(9)
C(44)-C(45)	1.376(11)
C(45)-F(15)	1.340(9)
C(46)-C(47)	1.370(11)
C(46)-C(51)	1.389(10)
C(46)-P(2)	1.861(7)
C(47)-F(16)	1.346(9)
C(47)-C(48)	1.380(11)
C(48)-F(17)	1.343(11)
C(48)-C(49)	1.380(13)
C(49)-F(18)	1.345(9)
C(49)-C(50)	1.376(14)
C(50)-F(19)	1.349(9)
C(50)-C(51)	1.351(11)
C(51)-F(20)	1.354(9)
C(52)-O(5)	1.191(8)
C(52)-Cr	1.808(6)

C(53)-O(6)	1.148(7)
C(53)-Cr	1.856(7)
C(54)-C(55)	1.467(16)
C(54)-H(54C)	0.9800
C(54)-H(54B)	0.9800
C(54)-H(54A)	0.9800
C(55)-C(56)	1.522(18)
C(55)-H(55A)	0.9900
C(55)-H(55B)	0.9900
C(56)-C(57)	1.517(17)
C(56)-H(56A)	0.9900
C(56)-H(56B)	0.9900
C(57)-C(58)	1.550(18)
C(57)-H(57A)	0.9900
C(57)-H(57B)	0.9900
C(58)-C(59)	1.532(18)
C(58)-H(58A)	0.9900
C(58)-H(58B)	0.9900
C(59)-C(60)	1.536(19)
C(59)-H(59A)	0.9900
C(59)-H(59B)	0.9900
C(60)-H(60A)	0.9800
C(60)-H(60B)	0.9800
C(60)-H(60C)	0.9800
Cr-P(1)	2.2269(18)
O(1)-Si	1.677(4)
O(3)-P(1)	1.620(5)
O(4)-P(2)	1.620(4)

C(2)-C(1)-O(1)	121.3(5)
C(2)-C(1)-C(10)	121.9(6)
O(1)-C(1)-C(10)	116.6(5)
C(1)-C(2)-C(3)	119.0(5)
C(1)-C(2)-C(17)	119.1(6)
C(3)-C(2)-C(17)	121.5(5)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(5)
C(4)-C(3)-C(19)	121.1(6)
C(2)-C(3)-C(19)	119.3(5)
C(3)-C(4)-O(2)	120.7(5)
C(3)-C(4)-C(5)	122.6(6)
O(2)-C(4)-C(5)	116.7(5)
C(10)-C(5)-C(4)	117.9(5)
C(10)-C(5)-C(6)	118.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)	123.3(5)
C(10)-C(5)-Cr	70.8(4)
C(4)-C(5)-Cr	134.7(5)
C(6)-C(5)-Cr	67.2(4)
C(7)-C(6)-C(5)	120.5(6)
C(7)-C(6)-Cr	72.1(4)
C(5)-C(6)-Cr	76.3(4)
C(7)-C(6)-H(6A)	119.8
C(5)-C(6)-H(6A)	119.8
Cr-C(6)-H(6A)	123.3
C(6)-C(7)-C(8)	119.9(5)
C(6)-C(7)-Cr	71.5(4)
C(8)-C(7)-Cr	69.7(4)
C(6)-C(7)-H(7A)	120.1
C(8)-C(7)-H(7A)	120.1
Cr-C(7)-H(7A)	131.6
C(9)-C(8)-C(7)	120.9(6)
C(9)-C(8)-Cr	71.6(4)

C(7)-C(8)-Cr	73.3(4)
C(9)-C(8)-H(8A)	119.6
C(7)-C(8)-H(8A)	119.6
Cr-C(8)-H(8A)	127.7
C(8)-C(9)-C(10)	120.0(6)
C(8)-C(9)-Cr	71.2(4)
C(10)-C(9)-Cr	75.9(4)
C(8)-C(9)-H(9A)	120.0
C(10)-C(9)-H(9A)	120.0
Cr-C(9)-H(9A)	124.4
C(5)-C(10)-C(1)	118.4(5)
C(5)-C(10)-C(9)	119.2(5)
C(1)-C(10)-C(9)	122.2(6)
C(5)-C(10)-Cr	73.6(3)
C(1)-C(10)-Cr	128.6(5)
C(9)-C(10)-Cr	67.0(3)
Si-C(11)-H(11A)	109.5
Si-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
Si-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
Si-C(12)-H(12C)	109.5
Si-C(12)-H(12B)	109.5
H(12C)-C(12)-H(12B)	109.5
Si-C(12)-H(12A)	109.5
H(12C)-C(12)-H(12A)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12A)	109.5
C(14)-C(13)-C(16)	111.0(9)
C(14)-C(13)-C(15)	109.1(8)
C(16)-C(13)-C(15)	108.5(6)
C(14)-C(13)-Si	108.7(6)
C(16)-C(13)-Si	110.1(6)

C(15)-C(13)-Si	109.5(6)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
C(13)-C(15)-H(15A)	109.5
C(13)-C(15)-H(15B)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(13)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(13)-C(16)-H(16C)	109.5
C(13)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
C(13)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(18)-C(17)-C(2)	111.1(5)
C(18)-C(17)-H(17A)	109.4
C(2)-C(17)-H(17A)	109.4
C(18)-C(17)-H(17B)	109.4
C(2)-C(17)-H(17B)	109.4
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.0
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18C)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
H(18C)-C(18)-H(18A)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18A)	109.5
C(3)-C(19)-C(20)	112.8(6)
C(3)-C(19)-H(19A)	109.0

C(20)-C(19)-H(19A)	109.0
C(3)-C(19)-H(19B)	109.0
C(20)-C(19)-H(19B)	109.0
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.8
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
O(2)-C(21)-H(21C)	109.5
O(2)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21C)-C(21)-H(21B)	109.5
O(2)-C(21)-H(21A)	109.5
H(21C)-C(21)-H(21A)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21A)	109.5
C(27)-C(22)-C(23)	116.4(5)
C(27)-C(22)-P(1)	123.2(4)
C(23)-C(22)-P(1)	120.2(4)
F(1)-C(23)-C(24)	117.3(5)
F(1)-C(23)-C(22)	121.9(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.8(6)
F(2)-C(24)-C(25)	120.3(5)
F(2)-C(24)-C(23)	119.3(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120.4(5)
F(3)-C(25)-C(24)	120.0(5)
F(3)-C(25)-C(26)	119.5(6)
C(24)-C(25)-C(26)	120.5(5)
F(4)-C(26)-C(25)	120.7(5)
F(4)-C(26)-C(27)	121.0(5)
C(25)-C(26)-C(27)	118.3(6)
F(5)-C(27)-C(22)	120.9(5)
F(5)-C(27)-C(26)	115.4(5)

C(22)-C(27)-C(26)	123.6(5)
C(29)-C(28)-C(33)	115.0(5)
C(29)-C(28)-P(1)	120.9(4)
C(33)-C(28)-P(1)	123.6(5)
F(6)-C(29)-C(28)	121.4(4)
F(6)-C(29)-C(30)	114.4(6)
C(28)-C(29)-C(30)	124.2(5)
F(7)-C(30)-C(31)	120.3(5)
F(7)-C(30)-C(29)	122.1(5)
C(31)-C(30)-C(29)	117.7(6)
F(8)-C(31)-C(32)	120.8(5)
F(8)-C(31)-C(30)	119.1(6)
C(32)-C(31)-C(30)	120.1(5)
F(9)-C(32)-C(31)	120.5(5)
F(9)-C(32)-C(33)	119.3(6)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(5)
F(10)-C(33)-C(28)	121.7(5)
F(10)-C(33)-C(32)	115.6(5)
C(28)-C(33)-C(32)	122.7(6)
O(3)-C(34)-C(39)	111.0(5)
O(3)-C(34)-C(35)	105.7(4)
C(39)-C(34)-C(35)	111.3(5)
O(3)-C(34)-H(34)	109.6
C(39)-C(34)-H(34)	109.6
C(35)-C(34)-H(34)	109.6
O(4)-C(35)-C(36)	108.9(5)
O(4)-C(35)-C(34)	106.2(4)
C(36)-C(35)-C(34)	112.5(5)
O(4)-C(35)-H(35)	109.8
C(36)-C(35)-H(35)	109.8
C(34)-C(35)-H(35)	109.8
C(35)-C(36)-C(37)	112.2(5)
C(35)-C(36)-H(36A)	109.2

C(37)-C(36)-H(36A)	109.2
C(35)-C(36)-H(36B)	109.2
C(37)-C(36)-H(36B)	109.2
H(36A)-C(36)-H(36B)	107.9
C(36)-C(37)-C(38)	110.7(6)
C(36)-C(37)-H(37A)	109.5
C(38)-C(37)-H(37A)	109.5
C(36)-C(37)-H(37B)	109.5
C(38)-C(37)-H(37B)	109.5
H(37A)-C(37)-H(37B)	108.1
C(39)-C(38)-C(37)	110.2(5)
C(39)-C(38)-H(38A)	109.6
C(37)-C(38)-H(38A)	109.6
C(39)-C(38)-H(38B)	109.6
C(37)-C(38)-H(38B)	109.6
H(38A)-C(38)-H(38B)	108.1
C(34)-C(39)-C(38)	111.8(5)
C(34)-C(39)-H(39A)	109.3
C(38)-C(39)-H(39A)	109.3
C(34)-C(39)-H(39B)	109.3
C(38)-C(39)-H(39B)	109.3
H(39A)-C(39)-H(39B)	107.9
C(41)-C(40)-C(45)	117.7(7)
C(41)-C(40)-P(2)	118.4(5)
C(45)-C(40)-P(2)	123.4(6)
F(11)-C(41)-C(40)	121.4(6)
F(11)-C(41)-C(42)	117.0(7)
C(40)-C(41)-C(42)	121.6(7)
F(12)-C(42)-C(43)	122.2(8)
F(12)-C(42)-C(41)	119.1(8)
C(43)-C(42)-C(41)	118.6(8)
F(13)-C(43)-C(42)	119.0(9)
F(13)-C(43)-C(44)	120.2(8)

C(42)-C(43)-C(44)	120.7(7)
F(14)-C(44)-C(43)	119.4(7)
F(14)-C(44)-C(45)	120.6(9)
C(43)-C(44)-C(45)	120.1(7)
F(15)-C(45)-C(44)	118.1(6)
F(15)-C(45)-C(40)	120.7(6)
C(44)-C(45)-C(40)	121.1(8)
C(47)-C(46)-C(51)	116.1(7)
C(47)-C(46)-P(2)	128.3(5)
C(51)-C(46)-P(2)	115.0(6)
F(16)-C(47)-C(46)	122.7(7)
F(16)-C(47)-C(48)	115.6(8)
C(46)-C(47)-C(48)	121.7(8)
F(17)-C(48)-C(47)	120.1(8)
F(17)-C(48)-C(49)	119.9(8)
C(47)-C(48)-C(49)	120.0(9)
F(18)-C(49)-C(50)	121.0(9)
F(18)-C(49)-C(48)	119.5(10)
C(50)-C(49)-C(48)	119.5(7)
F(19)-C(50)-C(51)	122.0(9)
F(19)-C(50)-C(49)	119.2(7)
C(51)-C(50)-C(49)	118.8(8)
C(50)-C(51)-F(20)	116.9(7)
C(50)-C(51)-C(46)	124.0(8)
F(20)-C(51)-C(46)	119.1(7)
O(5)-C(52)-Cr	179.0(6)
O(6)-C(53)-Cr	178.5(6)
C(55)-C(54)-H(54C)	109.5
C(55)-C(54)-H(54B)	109.5
H(54C)-C(54)-H(54B)	109.5
C(55)-C(54)-H(54A)	109.5
H(54C)-C(54)-H(54A)	109.5
H(54B)-C(54)-H(54A)	109.5

C(54)-C(55)-C(56)	117.2(11)
C(54)-C(55)-H(55A)	108.0
C(56)-C(55)-H(55A)	108.0
C(54)-C(55)-H(55B)	108.0
C(56)-C(55)-H(55B)	108.0
H(55A)-C(55)-H(55B)	107.2
C(57)-C(56)-C(55)	112.2(12)
C(57)-C(56)-H(56A)	109.2
C(55)-C(56)-H(56A)	109.2
C(57)-C(56)-H(56B)	109.2
C(55)-C(56)-H(56B)	109.2
H(56A)-C(56)-H(56B)	107.9
C(56)-C(57)-C(58)	113.9(11)
C(56)-C(57)-H(57A)	108.8
C(58)-C(57)-H(57A)	108.8
C(56)-C(57)-H(57B)	108.8
C(58)-C(57)-H(57B)	108.8
H(57A)-C(57)-H(57B)	107.7
C(59)-C(58)-C(57)	111.9(10)
C(59)-C(58)-H(58A)	109.2
C(57)-C(58)-H(58A)	109.2
C(59)-C(58)-H(58B)	109.2
C(57)-C(58)-H(58B)	109.2
H(58A)-C(58)-H(58B)	107.9
C(58)-C(59)-C(60)	113.7(13)
C(58)-C(59)-H(59A)	108.8
C(60)-C(59)-H(59A)	108.8
C(58)-C(59)-H(59B)	108.8
C(60)-C(59)-H(59B)	108.8
H(59A)-C(59)-H(59B)	107.7
C(59)-C(60)-H(60A)	109.5
C(59)-C(60)-H(60B)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5

C(59)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5
C(52)-Cr-C(53)	90.9(3)
C(52)-Cr-C(8)	87.1(3)
C(53)-Cr-C(8)	118.8(3)
C(52)-Cr-C(9)	109.4(3)
C(53)-Cr-C(9)	88.3(3)
C(8)-Cr-C(9)	37.2(2)
C(52)-Cr-C(6)	123.3(2)
C(53)-Cr-C(6)	145.7(2)
C(8)-Cr-C(6)	66.6(3)
C(9)-Cr-C(6)	79.2(3)
C(52)-Cr-P(1)	86.9(2)
C(53)-Cr-P(1)	87.22(19)
C(8)-Cr-P(1)	153.36(18)
C(9)-Cr-P(1)	163.13(16)
C(6)-Cr-P(1)	95.57(17)
C(52)-Cr-C(7)	93.8(3)
C(53)-Cr-C(7)	154.8(3)
C(8)-Cr-C(7)	37.0(3)
C(9)-Cr-C(7)	66.8(2)
C(6)-Cr-C(7)	36.4(2)
P(1)-Cr-C(7)	117.69(18)
C(52)-Cr-C(10)	146.2(3)
C(53)-Cr-C(10)	85.1(2)
C(8)-Cr-C(10)	66.0(2)
C(9)-Cr-C(10)	37.0(2)
C(6)-Cr-C(10)	65.7(2)
P(1)-Cr-C(10)	126.26(16)
C(7)-Cr-C(10)	77.2(2)
C(52)-Cr-C(5)	158.5(2)
C(53)-Cr-C(5)	109.4(2)

C(8)-Cr-C(5)	77.2(2)
C(9)-Cr-C(5)	65.7(2)
C(6)-Cr-C(5)	36.51(19)
P(1)-Cr-C(5)	100.56(15)
C(7)-Cr-C(5)	64.8(2)
C(10)-Cr-C(5)	35.6(2)
C(1)-O(1)-Si	127.5(4)
C(4)-O(2)-C(21)	114.3(5)
C(34)-O(3)-P(1)	125.5(3)
C(35)-O(4)-P(2)	117.8(3)
O(3)-P(1)-C(22)	94.8(2)
O(3)-P(1)-C(28)	96.5(2)
C(22)-P(1)-C(28)	100.9(2)
O(3)-P(1)-Cr	120.81(16)
C(22)-P(1)-Cr	116.20(19)
C(28)-P(1)-Cr	122.34(19)
O(4)-P(2)-C(40)	101.5(2)
O(4)-P(2)-C(46)	99.6(3)
C(40)-P(2)-C(46)	100.6(3)
O(1)-Si-C(11)	110.9(3)
O(1)-Si-C(12)	109.7(3)
C(11)-Si-C(12)	107.7(4)
O(1)-Si-C(13)	102.9(3)
C(11)-Si-C(13)	111.6(4)
C(12)-Si-C(13)	114.1(4)

Torsion angles [°] for [18].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.5(6)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-7.0(10)
O(1)-C(1)-C(2)-C(17)	-8.7(9)
C(10)-C(1)-C(2)-C(17)	165.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	6.4(9)
C(17)-C(2)-C(3)-C(4)	-166.2(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(19)	-172.2(6)
C(17)-C(2)-C(3)-C(19)	15.2(9)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	179.8(6)
C(19)-C(3)-C(4)-O(2)	-1.5(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.3(10)
C(19)-C(3)-C(4)-C(5)	178.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-6.4(10)
O(2)-C(4)-C(5)-C(10)	174.0(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	173.6(6)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-5.9(10)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr	83.6(8)
O(2)-C(4)-C(5)-Cr	-95.9(7)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-8.9(10)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	171.1(6)
Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-59.3(6)
C(10)-C(5)-C(6)-Cr	50.4(6)
C(4)-C(5)-C(6)-Cr	-129.6(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	9.3(10)
Cr-C(6)-C(7)-C(8)	-52.0(6)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr	61.3(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.8(11)
Cr-C(7)-C(8)-C(9)	-55.7(6)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr	52.9(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-4.0(11)
Cr-C(8)-C(9)-C(10)	-60.5(6)

C(7)-C(8)-C(9)-Cr	56.5(6)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	5.7(9)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	-174.3(6)
Cr-C(5)-C(10)-C(1)	-125.5(6)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-177.9(6)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	2.1(10)
Cr-C(5)-C(10)-C(9)	50.9(6)
C(4)-C(5)-C(10)-Cr	131.2(6)
C(6)-C(5)-C(10)-Cr	-48.8(5)
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	0.9(10)
O(1)-C(1)-C(10)-C(5)	175.6(6)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	-175.4(6)
O(1)-C(1)-C(10)-C(9)	-0.6(9)
C(2)-C(1)-C(10)-Cr	-90.3(8)
O(1)-C(1)-C(10)-Cr	84.4(7)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	4.3(10)
Cr-C(9)-C(10)-C(5)	-53.9(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	-179.6(6)
Cr-C(9)-C(10)-C(1)	122.3(6)
C(8)-C(9)-C(10)-Cr	58.1(6)
C(1)-C(2)-C(17)-C(18)	-86.8(7)
C(3)-C(2)-C(17)-C(18)	85.8(8)
C(4)-C(3)-C(19)-C(20)	-102.7(7)
C(2)-C(3)-C(19)-C(20)	75.9(8)
C(27)-C(22)-C(23)-F(1)	-178.2(6)
P(1)-C(22)-C(23)-F(1)	-3.1(8)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.4(9)
P(1)-C(22)-C(23)-C(24)	174.7(5)
F(1)-C(23)-C(24)-F(2)	-2.7(9)
C(22)-C(23)-C(24)-F(2)	179.4(5)
F(1)-C(23)-C(24)-C(25)	178.0(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.2(9)
F(2)-C(24)-C(25)-F(3)	2.7(9)

C(23)-C(24)-C(25)-F(3)	-178.1(6)
F(2)-C(24)-C(25)-C(26)	180.0(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.8(10)
F(3)-C(25)-C(26)-F(4)	-0.6(9)
C(24)-C(25)-C(26)-F(4)	-177.9(6)
F(3)-C(25)-C(26)-C(27)	178.9(6)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.6(9)
C(23)-C(22)-C(27)-F(5)	177.9(5)
P(1)-C(22)-C(27)-F(5)	3.0(8)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	1.3(9)
P(1)-C(22)-C(27)-C(26)	-173.6(5)
F(4)-C(26)-C(27)-F(5)	0.7(9)
C(25)-C(26)-C(27)-F(5)	-178.7(5)
F(4)-C(26)-C(27)-C(22)	177.6(6)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-1.9(10)
C(33)-C(28)-C(29)-F(6)	-178.0(6)
P(1)-C(28)-C(29)-F(6)	8.9(8)
C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	1.4(9)
P(1)-C(28)-C(29)-C(30)	-171.7(5)
F(6)-C(29)-C(30)-F(7)	-1.0(9)
C(28)-C(29)-C(30)-F(7)	179.6(6)
F(6)-C(29)-C(30)-C(31)	-179.6(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.9(10)
F(7)-C(30)-C(31)-F(8)	0.9(10)
C(29)-C(30)-C(31)-F(8)	179.6(6)
F(7)-C(30)-C(31)-C(32)	-179.7(7)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-1.1(10)
F(8)-C(31)-C(32)-F(9)	-0.2(11)
C(30)-C(31)-C(32)-F(9)	-179.6(6)
F(8)-C(31)-C(32)-C(33)	178.2(6)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.1(11)
C(29)-C(28)-C(33)-F(10)	179.0(6)
P(1)-C(28)-C(33)-F(10)	-8.2(9)

C(29)-C(28)-C(33)-C(32)	-3.7(9)
P(1)-C(28)-C(33)-C(32)	169.1(5)
F(9)-C(32)-C(33)-F(10)	-0.4(9)
C(31)-C(32)-C(33)-F(10)	-178.8(6)
F(9)-C(32)-C(33)-C(28)	-177.8(6)
C(31)-C(32)-C(33)-C(28)	3.7(11)
O(3)-C(34)-C(35)-O(4)	-172.6(4)
C(39)-C(34)-C(35)-O(4)	66.8(6)
O(3)-C(34)-C(35)-C(36)	68.5(6)
C(39)-C(34)-C(35)-C(36)	-52.1(6)
O(4)-C(35)-C(36)-C(37)	-63.7(6)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	53.7(7)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-56.0(8)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	56.8(7)
O(3)-C(34)-C(39)-C(38)	-63.8(7)
C(35)-C(34)-C(39)-C(38)	53.6(7)
C(37)-C(38)-C(39)-C(34)	-56.2(7)
C(45)-C(40)-C(41)-F(11)	-177.3(6)
P(2)-C(40)-C(41)-F(11)	10.6(9)
C(45)-C(40)-C(41)-C(42)	3.2(11)
P(2)-C(40)-C(41)-C(42)	-168.9(6)
F(11)-C(41)-C(42)-F(12)	1.5(11)
C(40)-C(41)-C(42)-F(12)	-178.9(7)
F(11)-C(41)-C(42)-C(43)	178.4(7)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-2.1(12)
F(12)-C(42)-C(43)-F(13)	-3.5(12)
C(41)-C(42)-C(43)-F(13)	179.7(7)
F(12)-C(42)-C(43)-C(44)	178.1(7)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	1.3(12)
F(13)-C(43)-C(44)-F(14)	-0.1(11)
C(42)-C(43)-C(44)-F(14)	178.2(7)
F(13)-C(43)-C(44)-C(45)	179.8(6)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-1.8(12)

F(14)-C(44)-C(45)-F(15)	1.1(10)
C(43)-C(44)-C(45)-F(15)	-178.9(7)
F(14)-C(44)-C(45)-C(40)	-177.0(7)
C(43)-C(44)-C(45)-C(40)	3.0(11)
C(41)-C(40)-C(45)-F(15)	178.3(6)
P(2)-C(40)-C(45)-F(15)	-10.0(10)
C(41)-C(40)-C(45)-C(44)	-3.6(10)
P(2)-C(40)-C(45)-C(44)	168.1(5)
C(51)-C(46)-C(47)-F(16)	179.7(6)
P(2)-C(46)-C(47)-F(16)	9.2(9)
C(51)-C(46)-C(47)-C(48)	1.5(9)
P(2)-C(46)-C(47)-C(48)	-168.9(5)
F(16)-C(47)-C(48)-F(17)	-0.2(9)
C(46)-C(47)-C(48)-F(17)	178.1(6)
F(16)-C(47)-C(48)-C(49)	-179.9(6)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	-1.6(10)
F(17)-C(48)-C(49)-F(18)	0.5(10)
C(47)-C(48)-C(49)-F(18)	-179.8(6)
F(17)-C(48)-C(49)-C(50)	-178.6(6)
C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	1.1(10)
F(18)-C(49)-C(50)-F(19)	0.1(10)
C(48)-C(49)-C(50)-F(19)	179.1(6)
F(18)-C(49)-C(50)-C(51)	-179.6(6)
C(48)-C(49)-C(50)-C(51)	-0.6(10)
F(19)-C(50)-C(51)-F(20)	-1.4(9)
C(49)-C(50)-C(51)-F(20)	178.3(6)
F(19)-C(50)-C(51)-C(46)	-179.1(5)
C(49)-C(50)-C(51)-C(46)	0.5(10)
C(47)-C(46)-C(51)-C(50)	-1.0(9)
P(2)-C(46)-C(51)-C(50)	170.7(5)
C(47)-C(46)-C(51)-F(20)	-178.7(5)
P(2)-C(46)-C(51)-F(20)	-7.0(7)
C(54)-C(55)-C(56)-C(57)	56.7(19)

C(55)-C(56)-C(57)-C(58)	178.1(11)
C(56)-C(57)-C(58)-C(59)	172.3(13)
C(57)-C(58)-C(59)-C(60)	-178.5(14)
O(5)-C(52)-Cr-C(53)	-128(41)
O(5)-C(52)-Cr-C(8)	-9(41)
O(5)-C(52)-Cr-C(9)	-39(41)
O(5)-C(52)-Cr-C(6)	50(41)
O(5)-C(52)-Cr-P(1)	145(41)
O(5)-C(52)-Cr-C(7)	27(41)
O(5)-C(52)-Cr-C(10)	-45(41)
O(5)-C(52)-Cr-C(5)	33(41)
O(6)-C(53)-Cr-C(52)	119(23)
O(6)-C(53)-Cr-C(8)	32(23)
O(6)-C(53)-Cr-C(9)	9(23)
O(6)-C(53)-Cr-C(6)	-58(23)
O(6)-C(53)-Cr-P(1)	-154(23)
O(6)-C(53)-Cr-C(7)	18(23)
O(6)-C(53)-Cr-C(10)	-28(23)
O(6)-C(53)-Cr-C(5)	-54(23)
C(9)-C(8)-Cr-C(52)	-128.1(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(52)	100.3(4)
C(9)-C(8)-Cr-C(53)	-38.6(5)
C(7)-C(8)-Cr-C(53)	-170.3(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(9)	-131.6(6)
C(9)-C(8)-Cr-C(6)	103.5(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(6)	-28.1(4)
C(9)-C(8)-Cr-P(1)	154.6(4)
C(7)-C(8)-Cr-P(1)	23.0(7)
C(9)-C(8)-Cr-C(7)	131.6(6)
C(9)-C(8)-Cr-C(10)	30.8(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(10)	-100.8(4)
C(9)-C(8)-Cr-C(5)	66.6(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(5)	-65.0(4)

C(8)-C(9)-Cr-C(52)	56.4(5)
C(10)-C(9)-Cr-C(52)	-174.5(4)
C(8)-C(9)-Cr-C(53)	146.8(4)
C(10)-C(9)-Cr-C(53)	-84.1(4)
C(10)-C(9)-Cr-C(8)	129.0(6)
C(8)-C(9)-Cr-C(6)	-65.3(4)
C(10)-C(9)-Cr-C(6)	63.8(4)
C(8)-C(9)-Cr-P(1)	-138.5(6)
C(10)-C(9)-Cr-P(1)	-9.5(9)
C(8)-C(9)-Cr-C(7)	-29.3(4)
C(10)-C(9)-Cr-C(7)	99.7(4)
C(8)-C(9)-Cr-C(10)	-129.0(6)
C(8)-C(9)-Cr-C(5)	-101.0(4)
C(10)-C(9)-Cr-C(5)	28.0(4)
C(7)-C(6)-Cr-C(52)	-40.9(5)
C(5)-C(6)-Cr-C(52)	-169.8(4)
C(7)-C(6)-Cr-C(53)	135.9(5)
C(5)-C(6)-Cr-C(53)	7.0(6)
C(7)-C(6)-Cr-C(8)	28.6(4)
C(5)-C(6)-Cr-C(8)	-100.3(4)
C(7)-C(6)-Cr-C(9)	65.3(4)
C(5)-C(6)-Cr-C(9)	-63.5(3)
C(7)-C(6)-Cr-P(1)	-130.9(3)
C(5)-C(6)-Cr-P(1)	100.2(3)
C(5)-C(6)-Cr-C(7)	-128.9(5)
C(7)-C(6)-Cr-C(10)	101.7(4)
C(5)-C(6)-Cr-C(10)	-27.2(3)
C(7)-C(6)-Cr-C(5)	128.9(5)
C(6)-C(7)-Cr-C(52)	146.8(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(52)	-80.1(4)
C(6)-C(7)-Cr-C(53)	-112.8(6)
C(8)-C(7)-Cr-C(53)	20.4(8)
C(6)-C(7)-Cr-C(8)	-133.2(6)

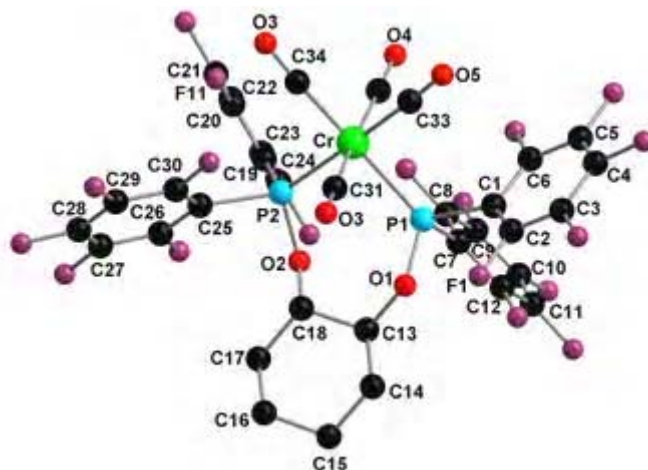
C(6)-C(7)-Cr-C(9)	-103.8(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(9)	29.4(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(6)	133.2(6)
C(6)-C(7)-Cr-P(1)	58.2(4)
C(8)-C(7)-Cr-P(1)	-168.6(3)
C(6)-C(7)-Cr-C(10)	-66.3(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(10)	66.9(4)
C(6)-C(7)-Cr-C(5)	-30.8(3)
C(8)-C(7)-Cr-C(5)	102.4(4)
C(5)-C(10)-Cr-C(52)	142.0(4)
C(1)-C(10)-Cr-C(52)	-104.5(6)
C(9)-C(10)-Cr-C(52)	9.3(6)
C(5)-C(10)-Cr-C(53)	-133.7(4)
C(1)-C(10)-Cr-C(53)	-20.1(6)
C(9)-C(10)-Cr-C(53)	93.7(4)
C(5)-C(10)-Cr-C(8)	101.8(4)
C(1)-C(10)-Cr-C(8)	-144.7(6)
C(9)-C(10)-Cr-C(8)	-30.9(4)
C(5)-C(10)-Cr-C(9)	132.7(5)
C(1)-C(10)-Cr-C(9)	-113.8(7)
C(5)-C(10)-Cr-C(6)	27.8(3)
C(1)-C(10)-Cr-C(6)	141.4(6)
C(9)-C(10)-Cr-C(6)	-104.9(4)
C(5)-C(10)-Cr-P(1)	-50.7(4)
C(1)-C(10)-Cr-P(1)	62.8(6)
C(9)-C(10)-Cr-P(1)	176.6(3)
C(5)-C(10)-Cr-C(7)	64.4(3)
C(1)-C(10)-Cr-C(7)	177.9(6)
C(9)-C(10)-Cr-C(7)	-68.3(4)
C(1)-C(10)-Cr-C(5)	113.5(7)
C(9)-C(10)-Cr-C(5)	-132.7(5)
C(10)-C(5)-Cr-C(52)	-110.4(7)
C(4)-C(5)-Cr-C(52)	139.0(7)

C(6)-C(5)-Cr-C(52)	24.0(8)
C(10)-C(5)-Cr-C(53)	49.8(4)
C(4)-C(5)-Cr-C(53)	-60.8(6)
C(6)-C(5)-Cr-C(53)	-175.8(4)
C(10)-C(5)-Cr-C(8)	-66.5(3)
C(4)-C(5)-Cr-C(8)	-177.2(6)
C(6)-C(5)-Cr-C(8)	67.8(4)
C(10)-C(5)-Cr-C(9)	-29.1(3)
C(4)-C(5)-Cr-C(9)	-139.7(6)
C(6)-C(5)-Cr-C(9)	105.3(4)
C(10)-C(5)-Cr-C(6)	-134.3(5)
C(4)-C(5)-Cr-C(6)	115.0(7)
C(10)-C(5)-Cr-P(1)	140.6(3)
C(4)-C(5)-Cr-P(1)	29.9(6)
C(6)-C(5)-Cr-P(1)	-85.1(3)
C(10)-C(5)-Cr-C(7)	-103.6(4)
C(4)-C(5)-Cr-C(7)	145.7(6)
C(6)-C(5)-Cr-C(7)	30.7(4)
C(4)-C(5)-Cr-C(10)	-110.6(7)
C(6)-C(5)-Cr-C(10)	134.3(5)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	-89.8(7)
C(10)-C(1)-O(1)-Si	95.4(6)
C(3)-C(4)-O(2)-C(21)	103.8(7)
C(5)-C(4)-O(2)-C(21)	-76.6(7)
C(39)-C(34)-O(3)-P(1)	-97.4(5)
C(35)-C(34)-O(3)-P(1)	141.8(4)
C(36)-C(35)-O(4)-P(2)	-135.6(4)
C(34)-C(35)-O(4)-P(2)	103.1(4)
C(34)-O(3)-P(1)-C(22)	-159.9(4)
C(34)-O(3)-P(1)-C(28)	98.6(4)
C(34)-O(3)-P(1)-Cr	-35.4(4)
C(27)-C(22)-P(1)-O(3)	-138.3(5)
C(23)-C(22)-P(1)-O(3)	47.0(5)

C(27)-C(22)-P(1)-C(28)	-40.7(6)
C(23)-C(22)-P(1)-C(28)	144.6(5)
C(27)-C(22)-P(1)-Cr	93.8(5)
C(23)-C(22)-P(1)-Cr	-80.9(5)
C(29)-C(28)-P(1)-O(3)	45.9(5)
C(33)-C(28)-P(1)-O(3)	-126.5(5)
C(29)-C(28)-P(1)-C(22)	-50.2(5)
C(33)-C(28)-P(1)-C(22)	137.4(5)
C(29)-C(28)-P(1)-Cr	179.0(4)
C(33)-C(28)-P(1)-Cr	6.5(6)
C(52)-Cr-P(1)-O(3)	60.5(2)
C(53)-Cr-P(1)-O(3)	-30.6(2)
C(8)-Cr-P(1)-O(3)	137.9(5)
C(9)-Cr-P(1)-O(3)	-105.4(7)
C(6)-Cr-P(1)-O(3)	-176.3(2)
C(7)-Cr-P(1)-O(3)	153.3(2)
C(10)-Cr-P(1)-O(3)	-112.4(3)
C(5)-Cr-P(1)-O(3)	-139.7(2)
C(52)-Cr-P(1)-C(22)	174.2(3)
C(53)-Cr-P(1)-C(22)	83.1(3)
C(8)-Cr-P(1)-C(22)	-108.5(5)
C(9)-Cr-P(1)-C(22)	8.3(7)
C(6)-Cr-P(1)-C(22)	-62.6(3)
C(7)-Cr-P(1)-C(22)	-93.1(3)
C(10)-Cr-P(1)-C(22)	1.2(3)
C(5)-Cr-P(1)-C(22)	-26.1(3)
C(52)-Cr-P(1)-C(28)	-61.7(3)
C(53)-Cr-P(1)-C(28)	-152.8(3)
C(8)-Cr-P(1)-C(28)	15.6(5)
C(9)-Cr-P(1)-C(28)	132.4(7)
C(6)-Cr-P(1)-C(28)	61.4(3)
C(7)-Cr-P(1)-C(28)	31.0(3)
C(10)-Cr-P(1)-C(28)	125.3(3)

C(5)-Cr-P(1)-C(28)	98.0(3)
C(35)-O(4)-P(2)-C(40)	-105.5(4)
C(35)-O(4)-P(2)-C(46)	151.5(4)
C(41)-C(40)-P(2)-O(4)	137.2(5)
C(45)-C(40)-P(2)-O(4)	-34.4(6)
C(41)-C(40)-P(2)-C(46)	-120.6(6)
C(45)-C(40)-P(2)-C(46)	67.8(6)
C(47)-C(46)-P(2)-O(4)	-12.6(6)
C(51)-C(46)-P(2)-O(4)	176.8(4)
C(47)-C(46)-P(2)-C(40)	-116.3(6)
C(51)-C(46)-P(2)-C(40)	73.1(5)
C(1)-O(1)-Si-C(11)	-73.4(6)
C(1)-O(1)-Si-C(12)	45.4(5)
C(1)-O(1)-Si-C(13)	167.2(5)
C(14)-C(13)-Si-O(1)	64.6(7)
C(16)-C(13)-Si-O(1)	-57.1(6)
C(15)-C(13)-Si-O(1)	-176.3(5)
C(14)-C(13)-Si-C(11)	-54.3(7)
C(16)-C(13)-Si-C(11)	-176.0(6)
C(15)-C(13)-Si-C(11)	64.8(7)
C(14)-C(13)-Si-C(12)	-176.5(6)
C(16)-C(13)-Si-C(12)	61.7(7)
C(15)-C(13)-Si-C(12)	-57.5(7)

6.1.6 *trans*-Tetracarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorophenylphosphinoxy)cyclohexan]chrom [19]



Crystal data and structure refinement for [19].

Empirical formula	$C_{69} H_{22} Cl_2 Cr_2 F_{40} O_{12} P_4$	
Formula weight	2101.65	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)	
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c	
Unit cell dimensions	$a = 13.53140(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.9313(2)$ Å	$\beta = 92.1896(4)^\circ$.
	$c = 30.2011(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$7322.51(14)$ Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.906 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.623 mm ⁻¹
F(000)	4136
Crystal size	0.80 x 0.72 x 0.40 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.64 to 27.50°.
Limiting indices	-15 \leq h \leq 17, -19 \leq k \leq 23, -37 \leq l \leq 39
Reflections collected / unique	24363 / 8231 [R(int) = 0.0418]
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	97.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.80982 and 0.68649
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8231 / 0 / 582
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I $>$ 2 σ (I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0956
R indices (all data)	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1019
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.474 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 19. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	-12675(2)	-3511(1)	-1263(1)	25(1)
C(2)	-13047(2)	-3866(1)	-1641(1)	31(1)
C(3)	-14047(2)	-3984(1)	-1714(1)	40(1)
C(4)	-14704(2)	-3738(1)	-1412(1)	43(1)
C(5)	-14366(2)	-3400(2)	-1031(1)	40(1)
C(6)	-13370(2)	-3289(1)	-962(1)	33(1)
C(7)	-11207(2)	-3691(1)	-610(1)	27(1)
C(8)	-10919(2)	-3351(1)	-212(1)	30(1)
C(9)	-10817(2)	-3738(2)	183(1)	38(1)
C(10)	-11007(2)	-4488(2)	189(1)	43(1)
C(11)	-11287(2)	-4852(2)	-195(1)	39(1)
C(12)	-11379(2)	-4453(1)	-586(1)	33(1)
C(13)	-9783(2)	-3946(1)	-1419(1)	25(1)
C(14)	-9645(2)	-4551(1)	-1762(1)	35(1)
C(15)	-8561(2)	-4778(1)	-1792(1)	37(1)
C(16)	-7941(2)	-4097(1)	-1895(1)	32(1)
C(17)	-8033(2)	-3523(1)	-1528(1)	28(1)
C(18)	-9101(2)	-3287(1)	-1483(1)	24(1)
C(19)	-9182(2)	-1548(1)	-618(1)	24(1)
C(20)	-9222(2)	-776(1)	-593(1)	26(1)
C(21)	-8918(2)	-377(1)	-224(1)	32(1)
C(22)	-8554(2)	-752(2)	144(1)	33(1)
C(23)	-8490(2)	-1516(1)	134(1)	29(1)
C(24)	-8812(2)	-1907(1)	-239(1)	26(1)
C(25)	-8616(2)	-1549(1)	-1486(1)	23(1)
C(26)	-7635(2)	-1586(1)	-1341(1)	27(1)
C(27)	-6869(2)	-1302(1)	-1580(1)	31(1)
C(28)	-7082(2)	-968(1)	-1979(1)	32(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(29)	-8038(2)	-913(1)	-2137(1)	30(1)
C(30)	-8794(2)	-1199(1)	-1891(1)	26(1)
C(31)	-11143(2)	-2237(1)	-1911(1)	27(1)
C(32)	-11616(2)	-1590(1)	-746(1)	29(1)
C(33)	-12640(2)	-1864(1)	-1459(1)	29(1)
C(34)	-11210(2)	-916(1)	-1480(1)	29(1)
C(35)	-15000	-2112(2)	-2500	57(1)
Cl(1)	-16023(1)	-2658(1)	-2365(1)	73(1)
Cr(1)	-11286(1)	-1925(1)	-1316(1)	23(1)
F(1)	-12440(1)	-4101(1)	-1955(1)	43(1)
F(2)	-14372(1)	-4337(1)	-2084(1)	58(1)
F(3)	-15683(1)	-3826(1)	-1479(1)	69(1)
F(4)	-14998(1)	-3170(1)	-730(1)	62(1)
F(5)	-13067(1)	-2926(1)	-589(1)	42(1)
F(6)	-10749(1)	-2615(1)	-198(1)	36(1)
F(7)	-10543(1)	-3385(1)	558(1)	56(1)
F(8)	-10920(1)	-4866(1)	570(1)	67(1)
F(9)	-11446(1)	-5590(1)	-194(1)	53(1)
F(10)	-11657(1)	-4843(1)	-952(1)	41(1)
F(11)	-9554(1)	-381(1)	-948(1)	34(1)
F(12)	-8973(1)	370(1)	-224(1)	45(1)
F(13)	-8254(1)	-381(1)	508(1)	48(1)
F(14)	-8125(1)	-1885(1)	488(1)	39(1)
F(15)	-8736(1)	-2652(1)	-219(1)	33(1)
F(16)	-7373(1)	-1920(1)	-955(1)	34(1)
F(17)	-5932(1)	-1366(1)	-1426(1)	42(1)
F(18)	-6338(1)	-714(1)	-2220(1)	51(1)
F(19)	-8241(1)	-596(1)	-2531(1)	41(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
F(20)	-9709(1)	-1127(1)	-2068(1)	34(1)
O(1)	-10816(1)	-3737(1)	-1469(1)	26(1)
O(2)	-9152(1)	-2810(1)	-1087(1)	23(1)
O(3)	-11123(1)	-2415(1)	-2276(1)	36(1)
O(4)	-11892(1)	-1353(1)	-419(1)	41(1)
O(5)	-13462(1)	-1798(1)	-1556(1)	42(1)
O(6)	-11203(1)	-298(1)	-1570(1)	41(1)
P(1)	-11399(1)	-3190(1)	-1147(1)	22(1)
P(2)	-9599(1)	-1976(1)	-1150(1)	21(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [19].

C(1)-C(2)	1.384(3)
C(1)-C(6)	1.390(3)
C(1)-P(1)	1.841(2)
C(2)-F(1)	1.346(3)
C(2)-C(3)	1.379(3)
C(3)-F(2)	1.342(3)
C(3)-C(4)	1.372(4)
C(4)-F(3)	1.342(3)
C(4)-C(5)	1.363(4)
C(5)-F(4)	1.338(3)
C(5)-C(6)	1.371(3)
C(6)-F(5)	1.350(3)
C(7)-C(12)	1.389(3)
C(7)-C(8)	1.391(3)
C(7)-P(1)	1.864(2)
C(8)-F(6)	1.341(3)
C(8)-C(9)	1.381(3)
C(9)-F(7)	1.338(3)
C(9)-C(10)	1.370(4)

C(10)-F(8)	1.337(3)
C(10)-C(11)	1.369(4)
C(11)-F(9)	1.339(3)
C(11)-C(12)	1.384(3)
C(12)-F(10)	1.350(3)
C(13)-O(1)	1.449(2)
C(13)-C(18)	1.516(3)
C(13)-C(14)	1.516(3)
C(13)-H(13)	1.0000
C(14)-C(15)	1.528(3)
C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.520(3)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-C(17)	1.522(3)
C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900
C(17)-C(18)	1.517(3)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-O(2)	1.474(3)
C(18)-H(18)	1.0000
C(19)-C(20)	1.387(3)
C(19)-C(24)	1.390(3)
C(19)-P(2)	1.848(2)
C(20)-F(11)	1.349(2)
C(20)-C(21)	1.373(3)
C(21)-F(12)	1.340(3)
C(21)-C(22)	1.376(3)
C(22)-F(13)	1.333(3)
C(22)-C(23)	1.373(4)
C(23)-F(14)	1.335(2)

C(23)-C(24)	1.384(3)
C(24)-F(15)	1.341(2)
C(25)-C(26)	1.384(3)
C(25)-C(30)	1.387(3)
C(25)-P(2)	1.868(2)
C(26)-F(16)	1.346(3)
C(26)-C(27)	1.384(3)
C(27)-F(17)	1.338(3)
C(27)-C(28)	1.367(3)
C(28)-F(18)	1.342(3)
C(28)-C(29)	1.366(3)
C(29)-F(19)	1.339(3)
C(29)-C(30)	1.385(3)
C(30)-F(20)	1.336(2)
C(31)-O(3)	1.149(3)
C(31)-Cr(1)	1.899(3)
C(32)-O(4)	1.150(3)
C(32)-Cr(1)	1.894(3)
C(33)-O(5)	1.145(3)
C(33)-Cr(1)	1.870(2)
C(34)-O(6)	1.141(3)
C(34)-Cr(1)	1.880(3)
C(35)-Cl(1)	1.755(3)
C(35)-Cl(1)#1	1.755(3)
C(35)-H(35A)	0.9900
C(35)-H(35B)	0.9900
Cr(1)-P(2)	2.3204(6)
Cr(1)-P(1)	2.3304(7)
O(1)-P(1)	1.6098(15)
O(2)-P(2)	1.6225(15)

C(2)-C(1)-C(6)	115.9(2)
C(2)-C(1)-P(1)	127.52(18)
C(6)-C(1)-P(1)	116.02(18)
F(1)-C(2)-C(3)	117.4(2)
F(1)-C(2)-C(1)	120.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	121.8(2)
F(2)-C(3)-C(4)	120.3(2)
F(2)-C(3)-C(2)	119.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)
F(3)-C(4)-C(5)	118.5(3)
F(3)-C(4)-C(3)	121.5(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(2)
F(4)-C(5)-C(4)	120.5(2)
F(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(2)
F(5)-C(6)-C(5)	117.6(2)
F(5)-C(6)-C(1)	119.4(2)
C(5)-C(6)-C(1)	123.0(2)
(12)-C(7)-C(8)	115.3(2)
C(12)-C(7)-P(1)	120.14(19)
C(8)-C(7)-P(1)	124.49(18)
F(6)-C(8)-C(9)	117.1(2)
F(6)-C(8)-C(7)	120.1(2)
C(9)-C(8)-C(7)	122.8(2)
F(7)-C(9)-C(10)	119.9(2)
F(7)-C(9)-C(8)	120.6(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.5(3)
F(8)-C(10)-C(11)	119.9(3)
F(8)-C(10)-C(9)	119.9(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(2)
F(9)-C(11)-C(10)	120.6(2)
F(9)-C(11)-C(12)	120.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.2(2)

F(10)-C(12)-C(11)	116.4(2)
F(10)-C(12)-C(7)	120.6(2)
C(11)-C(12)-C(7)	123.0(3)
O(1)-C(13)-C(18)	111.96(17)
O(1)-C(13)-C(14)	104.96(17)
C(18)-C(13)-C(14)	112.32(19)
O(1)-C(13)-H(13)	109.2
C(18)-C(13)-H(13)	109.2
C(14)-C(13)-H(13)	109.2
C(13)-C(14)-C(15)	112.0(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.2
C(15)-C(14)-H(14A)	109.2
C(13)-C(14)-H(14B)	109.2
C(15)-C(14)-H(14B)	109.2
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9
C(16)-C(15)-C(14)	109.7(2)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.7
C(14)-C(15)-H(15A)	109.7
C(16)-C(15)-H(15B)	109.7
C(14)-C(15)-H(15B)	109.7
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.2
C(15)-C(16)-C(17)	109.48(19)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.8
C(17)-C(16)-H(16A)	109.8
C(15)-C(16)-H(16B)	109.8
C(17)-C(16)-H(16B)	109.8
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.2
C(18)-C(17)-C(16)	110.98(18)
C(18)-C(17)-H(17A)	109.4
C(16)-C(17)-H(17A)	109.4
C(18)-C(17)-H(17B)	109.4
C(16)-C(17)-H(17B)	109.4
H(17A)-C(17)-H(17B)	108.0

O(2)-C(18)-C(13)	107.62(17)
O(2)-C(18)-C(17)	107.94(17)
C(13)-C(18)-C(17)	112.37(18)
O(2)-C(18)-H(18)	109.6
C(13)-C(18)-H(18)	109.6
C(17)-C(18)-H(18)	109.6
C(20)-C(19)-C(24)	115.6(2)
C(20)-C(19)-P(2)	116.78(17)
C(24)-C(19)-P(2)	127.66(17)
F(11)-C(20)-C(21)	116.8(2)
F(11)-C(20)-C(19)	119.6(2)
C(21)-C(20)-C(19)	123.6(2)
F(12)-C(21)-C(20)	120.5(2)
F(12)-C(21)-C(22)	120.3(2)
C(20)-C(21)-C(22)	119.2(2)
F(13)-C(22)-C(23)	119.9(2)
F(13)-C(22)-C(21)	120.7(2)
C(23)-C(22)-C(21)	119.4(2)
F(14)-C(23)-C(22)	119.9(2)
F(14)-C(23)-C(24)	119.7(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(2)
F(15)-C(24)-C(23)	116.6(2)
F(15)-C(24)-C(19)	121.5(2)
C(23)-C(24)-C(19)	121.8(2)
C(26)-C(25)-C(30)	115.64(19)
C(26)-C(25)-P(2)	120.16(17)
C(30)-C(25)-P(2)	124.18(16)
F(16)-C(26)-C(27)	116.0(2)
F(16)-C(26)-C(25)	120.90(19)
C(27)-C(26)-C(25)	123.1(2)
F(17)-C(27)-C(28)	120.6(2)
F(17)-C(27)-C(26)	120.4(2)
C(28)-C(27)-C(26)	119.0(2)

F(18)-C(28)-C(29)	120.5(2)
F(18)-C(28)-C(27)	119.2(2)
C(29)-C(28)-C(27)	120.3(2)
F(19)-C(29)-C(28)	120.0(2)
F(19)-C(29)-C(30)	120.2(2)
C(28)-C(29)-C(30)	119.7(2)
F(20)-C(30)-C(29)	116.3(2)
F(20)-C(30)-C(25)	121.49(19)
C(29)-C(30)-C(25)	122.2(2)
O(3)-C(31)-Cr(1)	175.48(19)
O(4)-C(32)-Cr(1)	173.5(2)
O(5)-C(33)-Cr(1)	177.0(2)
O(6)-C(34)-Cr(1)	176.8(2)
Cl(1)-C(35)-Cl(1)#1	112.3(2)
Cl(1)-C(35)-H(35A)	109.1
Cl(1)#1-C(35)-H(35A)	109.1
Cl(1)-C(35)-H(35B)	109.1
Cl(1)#1-C(35)-H(35B)	109.1
H(35A)-C(35)-H(35B)	107.9
C(33)-Cr(1)-C(34)	86.92(9)
C(33)-Cr(1)-C(32)	85.83(10)
C(34)-Cr(1)-C(32)	87.23(10)
C(33)-Cr(1)-C(31)	86.16(10)
C(34)-Cr(1)-C(31)	91.39(10)
C(32)-Cr(1)-C(31)	171.94(9)
C(33)-Cr(1)-P(2)	178.63(8)
C(34)-Cr(1)-P(2)	91.80(7)
C(32)-Cr(1)-P(2)	94.59(7)
C(31)-Cr(1)-P(2)	93.39(7)
C(33)-Cr(1)-P(1)	91.99(7)
C(34)-Cr(1)-P(1)	177.28(8)
C(32)-Cr(1)-P(1)	95.18(7)
C(31)-Cr(1)-P(1)	86.05(7)

P(2)-Cr(1)-P(1)	89.27(2)
C(13)-O(1)-P(1)	126.05(14)
C(18)-O(2)-P(2)	117.95(13)
O(1)-P(1)-C(1)	99.95(9)
O(1)-P(1)-C(7)	100.17(9)
C(1)-P(1)-C(7)	96.49(10)
O(1)-P(1)-Cr(1)	115.00(6)
C(1)-P(1)-Cr(1)	109.40(7)
C(7)-P(1)-Cr(1)	130.66(8)
O(2)-P(2)-C(19)	100.45(9)
O(2)-P(2)-C(25)	99.87(9)
C(19)-P(2)-C(25)	95.89(9)
O(2)-P(2)-Cr(1)	114.88(6)
C(19)-P(2)-Cr(1)	115.91(7)
C(25)-P(2)-Cr(1)	125.52(7)

Torsion angles [°] for [19].

C(6)-C(1)-C(2)-F(1)	179.7(2)
P(1)-C(1)-C(2)-F(1)	8.5(3)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.7(3)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-170.55(19)
F(1)-C(2)-C(3)-F(2)	1.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-F(2)	-179.3(2)
F(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.9(4)
F(2)-C(3)-C(4)-F(3)	-1.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-F(3)	178.2(2)
F(2)-C(3)-C(4)-C(5)	177.9(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.2(4)
F(3)-C(4)-C(5)-F(4)	0.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)-F(4)	-178.9(2)

F(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2.1(4)
F(4)-C(5)-C(6)-F(5)	-1.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)-F(5)	177.4(2)
F(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-179.6(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.5(4)
C(2)-C(1)-C(6)-F(5)	-178.7(2)
P(1)-C(1)-C(6)-F(5)	-6.5(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.8(4)
P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	171.4(2)
C(12)-C(7)-C(8)-F(6)	-178.97(18)
P(1)-C(7)-C(8)-F(6)	-0.7(3)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.6(3)
P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	177.69(18)
F(6)-C(8)-C(9)-F(7)	-1.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)-F(7)	-179.6(2)
F(6)-C(8)-C(9)-C(10)	178.3(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.1(4)
F(7)-C(9)-C(10)-F(8)	0.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)-F(8)	-179.3(2)
F(7)-C(9)-C(10)-C(11)	-179.9(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	0.6(4)
F(8)-C(10)-C(11)-F(9)	-2.0(3)
C(9)-C(10)-C(11)-F(9)	178.0(2)
F(8)-C(10)-C(11)-C(12)	179.6(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.3(4)
F(9)-C(11)-C(12)-F(10)	1.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)-F(10)	-180.0(2)
F(9)-C(11)-C(12)-C(7)	-178.8(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.4(3)
C(8)-C(7)-C(12)-F(10)	-179.62(19)
P(1)-C(7)-C(12)-F(10)	2.0(3)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	0.9(3)

P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	-177.49(17)
O(1)-C(13)-C(14)-C(15)	173.5(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	51.7(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-56.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	60.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-59.3(3)
O(1)-C(13)-C(18)-O(2)	73.3(2)
C(14)-C(13)-C(18)-O(2)	-168.87(18)
O(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-167.96(18)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-50.2(3)
C(16)-C(17)-C(18)-O(2)	172.73(18)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	54.2(3)
C(24)-C(19)-C(20)-F(11)	178.79(18)
P(2)-C(19)-C(20)-F(11)	0.0(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.3(3)
P(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-178.50(18)
F(11)-C(20)-C(21)-F(12)	1.2(3)
C(19)-C(20)-C(21)-F(12)	179.7(2)
F(11)-C(20)-C(21)-C(22)	-178.74(19)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-0.2(3)
F(12)-C(21)-C(22)-F(13)	0.1(3)
C(20)-C(21)-C(22)-F(13)	-179.9(2)
F(12)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.0(2)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.9(3)
F(13)-C(22)-C(23)-F(14)	-0.1(3)
C(21)-C(22)-C(23)-F(14)	179.0(2)
F(13)-C(22)-C(23)-C(24)	179.12(19)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.7(3)
F(14)-C(23)-C(24)-F(15)	0.1(3)
C(22)-C(23)-C(24)-F(15)	-179.14(19)
F(14)-C(23)-C(24)-C(19)	-178.88(19)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	1.9(3)
C(20)-C(19)-C(24)-F(15)	179.93(18)

P(2)-C(19)-C(24)-F(15)	-1.4(3)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-1.1(3)
P(2)-C(19)-C(24)-C(23)	177.55(16)
C(30)-C(25)-C(26)-F(16)	-179.2(2)
P(2)-C(25)-C(26)-F(16)	-0.7(3)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.5(3)
P(2)-C(25)-C(26)-C(27)	177.93(18)
F(16)-C(26)-C(27)-F(17)	-0.1(3)
C(25)-C(26)-C(27)-F(17)	-178.8(2)
F(16)-C(26)-C(27)-C(28)	178.7(2)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.1(4)
F(17)-C(27)-C(28)-F(18)	1.1(4)
C(26)-C(27)-C(28)-F(18)	-177.8(2)
F(17)-C(27)-C(28)-C(29)	179.2(2)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.3(4)
F(18)-C(28)-C(29)-F(19)	-0.8(4)
C(27)-C(28)-C(29)-F(19)	-178.9(2)
F(18)-C(28)-C(29)-C(30)	177.9(2)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.2(4)
F(19)-C(29)-C(30)-F(20)	-1.0(3)
C(28)-C(29)-C(30)-F(20)	-179.7(2)
F(19)-C(29)-C(30)-C(25)	178.4(2)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	-0.3(4)
C(26)-C(25)-C(30)-F(20)	-180.0(2)
P(2)-C(25)-C(30)-F(20)	1.6(3)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	0.7(3)
P(2)-C(25)-C(30)-C(29)	-177.74(18)
O(5)-C(33)-Cr(1)-C(34)	15(4)
O(5)-C(33)-Cr(1)-C(32)	102(4)
O(5)-C(33)-Cr(1)-C(31)	-77(4)
O(5)-C(33)-Cr(1)-P(2)	-6(7)
O(5)-C(33)-Cr(1)-P(1)	-163(4)
O(6)-C(34)-Cr(1)-C(33)	42(4)

O(6)-C(34)-Cr(1)-C(32)	-44(4)
O(6)-C(34)-Cr(1)-C(31)	128(4)
O(6)-C(34)-Cr(1)-P(2)	-138(4)
O(6)-C(34)-Cr(1)-P(1)	108(4)
O(4)-C(32)-Cr(1)-C(33)	-28.1(19)
O(4)-C(32)-Cr(1)-C(34)	59.0(19)
O(4)-C(32)-Cr(1)-C(31)	-21(2)
O(4)-C(32)-Cr(1)-P(2)	150.6(19)
O(4)-C(32)-Cr(1)-P(1)	-119.7(19)
O(3)-C(31)-Cr(1)-C(33)	7(3)
O(3)-C(31)-Cr(1)-C(34)	-80(3)
O(3)-C(31)-Cr(1)-C(32)	0(3)
O(3)-C(31)-Cr(1)-P(2)	-172(3)
O(3)-C(31)-Cr(1)-P(1)	99(3)
C(18)-C(13)-O(1)-P(1)	-66.1(2)
C(14)-C(13)-O(1)-P(1)	171.80(15)
C(13)-C(18)-O(2)-P(2)	-115.76(16)
C(17)-C(18)-O(2)-P(2)	122.73(16)
C(13)-O(1)-P(1)-C(1)	-156.55(17)
C(13)-O(1)-P(1)-C(7)	-58.04(18)
C(13)-O(1)-P(1)-Cr(1)	86.46(17)
C(2)-C(1)-P(1)-O(1)	-24.2(2)
C(6)-C(1)-P(1)-O(1)	164.58(18)
C(2)-C(1)-P(1)-C(7)	-125.8(2)
C(6)-C(1)-P(1)-C(7)	63.02(19)
C(2)-C(1)-P(1)-Cr(1)	96.9(2)
C(6)-C(1)-P(1)-Cr(1)	-74.31(18)
C(12)-C(7)-P(1)-O(1)	-47.98(19)
C(8)-C(7)-P(1)-O(1)	133.80(18)
C(12)-C(7)-P(1)-C(1)	53.39(19)
C(8)-C(7)-P(1)-C(1)	-124.83(19)
C(12)-C(7)-P(1)-Cr(1)	175.96(14)
C(8)-C(7)-P(1)-Cr(1)	-2.3(2)

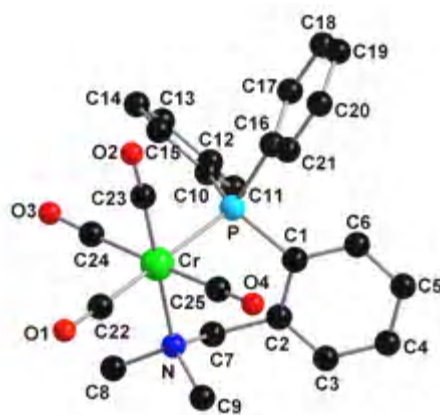
C(33)-Cr(1)-P(1)-O(1)	114.87(10)
C(34)-Cr(1)-P(1)-O(1)	48.6(15)
C(32)-Cr(1)-P(1)-O(1)	-159.14(9)
C(31)-Cr(1)-P(1)-O(1)	28.86(9)
P(2)-Cr(1)-P(1)-O(1)	-64.59(7)
C(33)-Cr(1)-P(1)-C(1)	3.38(11)
C(34)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-62.9(15)
C(32)-Cr(1)-P(1)-C(1)	89.37(10)
C(31)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-82.63(10)
P(2)-Cr(1)-P(1)-C(1)	-176.08(8)
C(33)-Cr(1)-P(1)-C(7)	-114.02(12)
C(34)-Cr(1)-P(1)-C(7)	180(100)
C(32)-Cr(1)-P(1)-C(7)	-28.03(11)
C(31)-Cr(1)-P(1)-C(7)	159.96(11)
P(2)-Cr(1)-P(1)-C(7)	66.51(9)
C(18)-O(2)-P(2)-C(19)	-164.93(14)
C(18)-O(2)-P(2)-C(25)	-67.00(15)
C(18)-O(2)-P(2)-Cr(1)	69.95(14)
C(20)-C(19)-P(2)-O(2)	164.77(16)
C(24)-C(19)-P(2)-O(2)	-13.9(2)
C(20)-C(19)-P(2)-C(25)	63.56(18)
C(24)-C(19)-P(2)-C(25)	-115.1(2)
C(20)-C(19)-P(2)-Cr(1)	-70.82(17)
C(24)-C(19)-P(2)-Cr(1)	110.52(18)
C(26)-C(25)-P(2)-O(2)	-52.71(19)
C(30)-C(25)-P(2)-O(2)	125.63(19)
C(26)-C(25)-P(2)-C(19)	49.00(19)
C(30)-C(25)-P(2)-C(19)	-132.66(19)
C(26)-C(25)-P(2)-Cr(1)	176.83(15)
C(30)-C(25)-P(2)-Cr(1)	-4.8(2)
C(33)-Cr(1)-P(2)-O(2)	-146(3)
C(34)-Cr(1)-P(2)-O(2)	-166.39(10)
C(32)-Cr(1)-P(2)-O(2)	106.25(10)

C(31)-Cr(1)-P(2)-O(2)	-74.89(9)
P(1)-Cr(1)-P(2)-O(2)	11.11(7)
C(33)-Cr(1)-P(2)-C(19)	98(3)
C(34)-Cr(1)-P(2)-C(19)	77.02(11)
C(32)-Cr(1)-P(2)-C(19)	-10.34(11)
C(31)-Cr(1)-P(2)-C(19)	168.52(11)
P(1)-Cr(1)-P(2)-C(19)	-105.47(8)
C(33)-Cr(1)-P(2)-C(25)	-22(3)
C(34)-Cr(1)-P(2)-C(25)	-42.11(11)
C(32)-Cr(1)-P(2)-C(25)	-129.48(11)
C(31)-Cr(1)-P(2)-C(25)	49.39(11)
P(1)-Cr(1)-P(2)-C(25)	135.39(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

$$1 -x-3,y,-z-1/2$$

6.1.7 Tetracarbonyl-(2-*N,N*-dimethylaminobenzyl)diphenylphosphan-chrom [22]



Crystal data and structure refinement for [22].

Empirical formula	C ₂₅ H ₂₂ Cr N O ₄ P
Formula weight	483.41
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K _α)
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.2087(15) Å α = 90°. b = 9.9887(8) Å β = 100.720(5)°. c = 15.5941(10) Å γ = 90°.
Volume	2327.6(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.379 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.591 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.36 x 0.16 x 0.12 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	2.73 to 29.00°.
Limiting indices	-17 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 14
Reflections collected / unique	18389 / 5888 [R(int) = 0.0847]
Completeness to θ = 29.00°	95.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission	0.93828 and 0.89198
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5888 / 0 / 291
Goodness-of-fit on F^2	0.874
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0789
R indices (all data)	R1 = 0.1453, wR2 = 0.0957
Largest diff. peak and hole	0.401 and -0.383 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 22. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	6034(2)	6077(3)	3682(2)	31(1)
C(2)	6648(2)	7128(3)	3740(2)	35(1)
C(3)	7508(2)	6963(3)	4225(2)	41(1)
C(4)	7759(2)	5762(3)	4653(2)	45(1)
C(5)	7149(2)	4732(3)	4603(2)	39(1)
C(6)	6292(2)	4882(3)	4120(2)	33(1)
C(7)	6389(2)	8468(3)	3318(2)	40(1)
C(8)	6092(2)	9914(3)	2089(2)	51(1)
C(9)	7087(2)	8063(3)	2080(2)	49(1)
C(10)	4322(2)	7290(2)	3711(2)	28(1)
C(11)	4722(2)	7716(3)	4545(2)	33(1)
C(12)	4241(2)	8515(3)	5024(2)	40(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(13)	3377(2)	8881(3)	4689(2)	44(1)
C(14)	2972(2)	8437(3)	3866(2)	40(1)
C(15)	3444(2)	7658(3)	3387(2)	34(1)
C(16)	4410(2)	4656(3)	2998(2)	29(1)
C(17)	3874(2)	4295(3)	3588(2)	33(1)
C(18)	3518(2)	3013(3)	3585(2)	37(1)
C(19)	3694(2)	2074(3)	2992(2)	37(1)
C(20)	4211(2)	2431(3)	2391(2)	40(1)
C(21)	4568(2)	3699(3)	2394(2)	36(1)
C(22)	5188(2)	7930(3)	559(2)	42(1)
C(23)	4108(2)	6288(3)	1089(2)	35(1)
C(24)	4242(2)	8629(3)	1736(2)	32(1)
C(25)	5814(2)	5833(3)	1429(2)	40(1)
Cr	5073(1)	7255(1)	1639(1)	33(1)
N	6236(2)	8483(2)	2339(1)	39(1)
O(1)	5219(2)	8296(2)	-144(1)	60(1)
O(2)	3484(2)	5715(2)	727(1)	52(1)
O(3)	3683(2)	9407(2)	1729(1)	43(1)
O(4)	6239(2)	4955(2)	1245(1)	58(1)
P	4926(1)	6309(1)	3006(1)	29(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [22].

C(1)-C(6)	1.395(3)
C(1)-C(2)	1.397(4)
C(1)-P	1.829(3)
C(2)-C(3)	1.394(4)
C(2)-C(7)	1.511(4)
C(3)-C(4)	1.391(4)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.377(4)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.387(4)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-N	1.501(3)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-N	1.487(3)
C(8)-H(8A)	0.9800
C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800
C(9)-N	1.487(4)
C(9)-H(9C)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9A)	0.9800
C(10)-C(15)	1.387(4)
C(10)-C(11)	1.395(3)
C(10)-P	1.840(3)
C(11)-C(12)	1.390(4)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.370(4)
C(12)-H(12)	0.9500
(13)-C(14)	1.390(4)

C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.370(4)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.386(4)
C(16)-C(21)	1.393(3)
C(16)-P	1.827(3)
C(17)-C(18)	1.390(4)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.376(4)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.379(4)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.378(4)
C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-O(1)	1.165(3)
C(22)-Cr	1.852(3)
C(23)-O(2)	1.161(3)
C(23)-Cr	1.831(3)
C(24)-O(3)	1.151(3)
C(24)-Cr	1.890(3)
C(25)-O(4)	1.157(3)
C(25)-Cr	1.880(3)
Cr-N	2.259(2)
Cr-P	2.3810(8)

C(6)-C(1)-C(2)	119.2(3)
C(6)-C(1)-P	122.4(2)
C(2)-C(1)-P	118.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.6(3)
C(3)-C(2)-C(7)	118.9(3)
C(1)-C(2)-C(7)	121.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.5(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7
C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(3)
C(5)-C(4)-H(4)	120.1
C(3)-C(4)-H(4)	120.1
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(6)-C(5)-H(5)	119.8
C(5)-C(6)-C(1)	120.6(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7
C(1)-C(6)-H(6)	119.7
N-C(7)-C(2)	115.5(2)
N-C(7)-H(7A)	108.4
C(2)-C(7)-H(7A)	108.4
N-C(7)-H(7B)	108.4
C(2)-C(7)-H(7B)	108.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.5
N-C(8)-H(8A)	109.5
N-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
N-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
N-C(9)-H(9C)	109.5
N-C(9)-H(9B)	109.5

H(9C)-C(9)-H(9B)	109.5
N-C(9)-H(9A)	109.5
H(9C)-C(9)-H(9A)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9A)	109.5
C(15)-C(10)-C(11)	118.8(2)
C(15)-C(10)-P	118.51(19)
C(11)-C(10)-P	122.7(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.6(3)
C(12)-C(11)-H(11)	120.2
C(10)-C(11)-H(11)	120.2
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(3)
C(13)-C(12)-H(12)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.6
C(12)-C(13)-C(14)	119.7(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.2
C(14)-C(13)-H(13)	120.2
C(15)-C(14)-C(13)	119.9(3)
C(15)-C(14)-H(14)	120.1
C(13)-C(14)-H(14)	120.1
C(14)-C(15)-C(10)	121.2(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.4
C(10)-C(15)-H(15)	119.4
C(17)-C(16)-C(21)	117.8(3)
C(17)-C(16)-P	122.4(2)
C(21)-C(16)-P	119.8(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.9(3)
C(16)-C(17)-H(17)	119.5
C(18)-C(17)-H(17)	119.5
C(19)-C(18)-C(17)	120.4(3)
C(19)-C(18)-H(18)	119.8
C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(18)-C(19)-C(20)	119.2(3)
C(18)-C(19)-H(19)	120.4

C(20)-C(19)-H(19)	120.4
C(21)-C(20)-C(19)	120.6(3)
C(21)-C(20)-H(20)	119.7
C(19)-C(20)-H(20)	119.7
C(20)-C(21)-C(16)	121.0(3)
C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(16)-C(21)-H(21)	119.5
O(1)-C(22)-Cr	175.7(3)
O(2)-C(23)-Cr	177.7(3)
O(3)-C(24)-Cr	173.3(2)
O(4)-C(25)-Cr	175.5(3)
C(23)-Cr-C(22)	88.21(12)
C(23)-Cr-C(25)	88.53(13)
C(22)-Cr-C(25)	87.49(12)
C(23)-Cr-C(24)	86.05(12)
C(22)-Cr-C(24)	89.21(12)
C(25)-Cr-C(24)	173.74(12)
C(23)-Cr-N	178.26(11)
C(22)-Cr-N	92.56(11)
C(25)-Cr-N	93.06(12)
C(24)-Cr-N	92.40(11)
C(23)-Cr-P	90.53(8)
C(22)-Cr-P	177.93(9)
C(25)-Cr-P	90.84(9)
C(24)-Cr-P	92.35(8)
N-Cr-P	88.74(6)
C(9)-N-C(8)	107.0(2)
C(9)-N-C(7)	107.2(2)
C(8)-N-C(7)	105.3(2)

C(9)-N-Cr	111.03(17)
C(8)-N-Cr	109.35(17)
C(7)-N-Cr	116.47(17)
C(16)-P-C(1)	103.80(12)
C(16)-P-C(10)	102.97(13)
C(1)-P-C(10)	103.41(12)
C(16)-P-Cr	117.66(8)
C(1)-P-Cr	109.66(9)
C(10)-P-Cr	117.61(8)

Torsion angles [°] for [22].

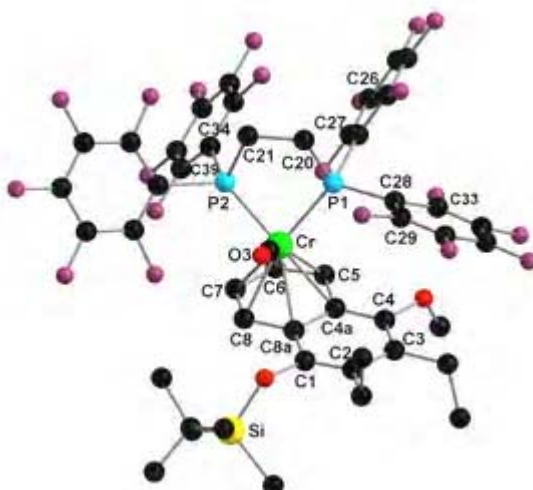
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.7(4)
P-C(1)-C(2)-C(3)	-177.69(19)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-176.8(2)
P-C(1)-C(2)-C(7)	4.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(4)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	177.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.4(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.4(4)
P-C(1)-C(6)-C(5)	177.9(2)
C(3)-C(2)-C(7)-N	112.1(3)
C(1)-C(2)-C(7)-N	-70.4(3)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.3(4)
P-C(10)-C(11)-C(12)	176.6(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.5(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.7(5)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.5(4)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	0.8(4)

P-C(10)-C(15)-C(14)	-177.2(2)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	0.9(4)
P-C(16)-C(17)-C(18)	-177.6(2)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.1(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.4(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.6(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-0.5(4)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	-0.7(4)
P-C(16)-C(21)-C(20)	177.9(2)
O(2)-C(23)-Cr-C(22)	-52(7)
O(2)-C(23)-Cr-C(25)	-140(7)
O(2)-C(23)-Cr-C(24)	37(7)
O(2)-C(23)-Cr-N	64(8)
O(2)-C(23)-Cr-P	129(7)
O(1)-C(22)-Cr-C(23)	-8(4)
O(1)-C(22)-Cr-C(25)	80(4)
O(1)-C(22)-Cr-C(24)	-95(4)
O(1)-C(22)-Cr-N	173(4)
O(1)-C(22)-Cr-P	44(6)
O(4)-C(25)-Cr-C(23)	46(4)
O(4)-C(25)-Cr-C(22)	-42(4)
O(4)-C(25)-Cr-C(24)	16(4)
O(4)-C(25)-Cr-N	-134(4)
O(4)-C(25)-Cr-P	137(4)
O(3)-C(24)-Cr-C(23)	-22(2)
O(3)-C(24)-Cr-C(22)	67(2)
O(3)-C(24)-Cr-C(25)	8(3)
O(3)-C(24)-Cr-N	159(2)
O(3)-C(24)-Cr-P	-112(2)
C(2)-C(7)-N-C(9)	-60.2(3)
C(2)-C(7)-N-C(8)	-173.9(3)
C(2)-C(7)-N-Cr	64.8(3)
C(23)-Cr-N-C(9)	179(100)

C(22)-Cr-N-C(9)	-64.96(19)
C(25)-Cr-N-C(9)	22.66(19)
C(24)-Cr-N-C(9)	-154.27(18)
P-Cr-N-C(9)	113.43(17)
C(23)-Cr-N-C(8)	-63(3)
C(22)-Cr-N-C(8)	52.9(2)
C(25)-Cr-N-C(8)	140.53(19)
C(24)-Cr-N-C(8)	-36.4(2)
P-Cr-N-C(8)	-128.70(18)
C(23)-Cr-N-C(7)	56(3)
C(22)-Cr-N-C(7)	172.0(2)
C(25)-Cr-N-C(7)	-100.4(2)
C(24)-Cr-N-C(7)	82.7(2)
P-Cr-N-C(7)	-9.59(19)
C(17)-C(16)-P-C(1)	93.4(2)
C(21)-C(16)-P-C(1)	-85.1(2)
C(17)-C(16)-P-C(10)	-14.1(3)
C(21)-C(16)-P-C(10)	167.4(2)
C(17)-C(16)-P-Cr	-145.3(2)
C(21)-C(16)-P-Cr	36.2(2)
C(6)-C(1)-P-C(16)	-5.6(2)
C(2)-C(1)-P-C(16)	172.7(2)
C(6)-C(1)-P-C(10)	101.6(2)
C(2)-C(1)-P-C(10)	-80.0(2)
C(6)-C(1)-P-Cr	-132.1(2)
C(2)-C(1)-P-Cr	46.2(2)
C(15)-C(10)-P-C(16)	-72.7(2)
C(11)-C(10)-P-C(16)	109.4(2)
C(15)-C(10)-P-C(1)	179.4(2)
C(11)-C(10)-P-C(1)	1.6(3)
C(15)-C(10)-P-Cr	58.4(2)
C(11)-C(10)-P-Cr	-119.4(2)
C(23)-Cr-P-C(16)	26.87(14)

C(22)-Cr-P-C(16)	-26(3)
C(25)-Cr-P-C(16)	-61.67(14)
C(24)-Cr-P-C(16)	112.94(14)
N-Cr-P-C(16)	-154.71(13)
C(23)-Cr-P-C(1)	145.11(13)
C(22)-Cr-P-C(1)	93(3)
C(25)-Cr-P-C(1)	56.57(13)
C(24)-Cr-P-C(1)	-128.82(12)
N-Cr-P-C(1)	-36.47(12)
C(23)-Cr-P-C(10)	-97.19(14)
C(22)-Cr-P-C(10)	-150(3)
C(25)-Cr-P-C(10)	174.27(14)
C(24)-Cr-P-C(10)	-11.12(13)
N-Cr-P-C(10)	81.23(12)

6.1.8 Monocarbonyl-1,2-[bis(dipentafluorophenylphosphino)ethan]-chrom [27]



Crystal data and structure refinement for [27].

Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆ Cr F ₂₀ O ₃ P ₂ Si
Formula weight	1282.80
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å (Mo-K α)
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.7889(15) Å α = 96.120(11)°. b = 13.567(3) Å β = 101.439(10)°. c = 20.732(4) Å γ = 100.159(10)°.
Volume	2359.1(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.665 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.459 mm ⁻¹
F(000)	1192
Crystal size	0.40 x 0.08 x 0.01 mm
Diffractometer	X8-KappaApexII
θ range for data collection	1.97 to 26.00°.
Limiting indices	-10 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25
Reflections collected / unique	22289 / 8848 [R(int) = 0.0794]
Completeness to θ = 25.02°	95.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission	0.9954 and 0.8378
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8848 / 0 / 677
Goodness-of-fit on F^2	1.007
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0732, wR2 = 0.1482
R indices (all data)	R1 = 0.1532, wR2 = 0.1829
Extinction coefficient	0.0033(7)
Largest diff. peak and hole	0.708 and -0.931 e.Å ⁻³

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 27. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	7611(6)	5070(4)	2250(3)	21(1)
C(2)	6758(7)	4535(4)	2625(3)	22(1)
C(3)	6913(6)	4921(4)	3315(3)	21(1)
C(4)	7832(7)	5866(4)	3563(3)	22(1)
C(4A)	8658(6)	6457(4)	3168(3)	19(1)
C(5)	9575(7)	7467(5)	3415(3)	28(2)
C(6)	10481(7)	7987(5)	3030(3)	28(2)
C(7)	10379(7)	7580(4)	2371(3)	27(1)
C(8)	9417(7)	6631(5)	2099(3)	25(1)
C(8A)	8603(6)	6043(4)	2503(3)	19(1)
C(9)	10539(7)	4762(5)	1243(3)	28(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(10)	8758(8)	2912(5)	1626(3)	36(2)
C(11)	7288(7)	3749(5)	333(3)	27(1)
C(12)	7109(7)	4767(5)	91(3)	29(2)
C(13)	8091(7)	3153(5)	-122(3)	32(2)
C(14)	5629(7)	3131(5)	318(3)	37(2)
C(15)	5549(7)	3574(4)	2300(3)	27(1)
C(16)	3943(7)	3830(5)	2016(3)	39(2)
C(17)	6124(7)	4296(4)	3761(3)	28(1)
C(18)	6970(8)	3435(5)	3943(3)	35(2)
C(19)	9270(7)	6122(5)	4686(3)	34(2)
C(20)	4843(7)	8732(5)	2375(3)	26(1)
C(21)	5651(7)	9173(5)	1853(3)	28(1)
C(22)	6757(7)	9391(4)	3666(3)	24(1)
C(23)	5570(7)	9776(5)	3894(3)	26(1)
C(24)	5843(8)	10605(5)	4389(3)	32(2)
C(25)	7383(8)	11078(5)	4680(3)	32(2)
C(26)	8608(7)	10734(5)	4478(3)	31(2)
C(27)	8291(7)	9905(5)	3981(3)	27(1)
C(28)	5077(6)	7402(4)	3422(3)	24(1)
C(29)	3801(7)	6639(4)	3085(3)	24(1)
C(30)	3013(7)	5928(5)	3391(3)	29(2)
C(31)	3520(7)	5903(5)	4061(3)	30(2)
C(32)	4792(7)	6640(5)	4416(3)	28(2)
C(33)	5530(7)	7357(4)	4104(3)	25(1)
C(34)	9141(7)	10159(4)	2269(3)	22(1)
C(35)	8850(7)	10953(5)	2689(3)	28(1)
C(36)	10054(8)	11731(4)	3045(3)	31(2)
C(37)	11569(8)	11771(5)	2991(3)	34(2)
C(38)	11919(7)	11034(5)	2566(3)	30(2)
C(39)	10703(7)	10262(4)	2217(3)	26(1)

	x	y	z	U_{eq}
C(40)	7790(7)	8992(5)	1025(3)	27(1)
C(41)	7314(8)	9767(5)	698(3)	34(2)
C(42)	7209(9)	9793(5)	31(3)	43(2)
C(43)	7625(8)	9030(5)	-344(3)	37(2)
C(44)	8131(8)	8256(5)	-44(3)	33(2)
C(45)	8218(7)	8244(5)	630(3)	32(2)
C(46)	6255(7)	6961(4)	1842(3)	24(1)
O(1)	7462(5)	4721(3)	1587(2)	25(1)
O(2)	7953(5)	6294(3)	4216(2)	26(1)
O(3)	5190(5)	6519(3)	1420(2)	34(1)
F(1)	4034(4)	9328(3)	3658(2)	34(1)
F(2)	4630(4)	10932(3)	4586(2)	39(1)
F(3)	7667(4)	11864(3)	5170(2)	41(1)
F(4)	10115(4)	11185(3)	4765(2)	39(1)
F(5)	9575(4)	9617(3)	3821(2)	31(1)
F(6)	3279(4)	6573(3)	2417(2)	30(1)
F(7)	1766(4)	5210(3)	3036(2)	37(1)
F(8)	2787(4)	5200(3)	4359(2)	42(1)
F(9)	5372(4)	6602(3)	5064(2)	40(1)
F(10)	6796(4)	8019(2)	4485(2)	30(1)
F(11)	7373(4)	10972(3)	2771(2)	36(1)
F(12)	9701(5)	12469(3)	3453(2)	46(1)
F(13)	12740(5)	12528(3)	3338(2)	51(1)
F(14)	13413(4)	11067(3)	2491(2)	42(1)
F(15)	11107(4)	9557(2)	1804(2)	32(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
F(16)	6905(5)	10548(3)	1042(2)	46(1)
F(17)	6690(6)	10555(3)	-252(2)	59(1)
F(18)	7500(6)	9033(3)	-1000(2)	57(1)
F(19)	8513(5)	7499(3)	-414(2)	45(1)
F(20)	8729(4)	7457(3)	877(2)	39(1)
Si	8520(2)	4037(1)	1208(1)	24(1)
P(1)	6287(2)	8271(1)	2997(1)	22(1)
P(2)	7721(2)	8929(1)	1929(1)	23(1)
Cr	7979(1)	7627(1)	2482(1)	22(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [29].

C(1)-C(2)	1.361(8)
C(1)-O(1)	1.378(6)
C(1)-C(8A)	1.429(7)
C(2)-C(3)	1.441(8)
C(2)-C(15)	1.525(8)
C(3)-C(4)	1.374(8)
C(3)-C(17)	1.505(8)
C(4)-O(2)	1.391(6)
C(4)-C(4A)	1.417(8)
C(4A)-C(8A)	1.422(8)
C(4A)-C(5)	1.445(8)
C(4A)-Cr	2.321(6)
C(5)-C(6)	1.394(9)
C(5)-Cr	2.209(6)
C(5)-H(5A)	0.9500
C(6)-C(7)	1.398(8)
C(6)-Cr	2.208(6)
C(6)-H(6A)	0.9500

C(7)-C(8)	1.401(8)
C(7)-Cr	2.177(6)
C(7)-H(7A)	0.9500
C(8)-C(8A)	1.423(8)
C(8)-Cr	2.196(6)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(8A)-Cr	2.313(6)
C(9)-Si	1.854(6)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si	1.857(7)
C(10)-H(10C)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800
C(11)-C(13)	1.532(8)
C(11)-C(12)	1.540(8)
C(11)-C(14)	1.541(8)
C(11)-Si	1.881(6)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.531(9)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-H(16C)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800

C(16)-H(16A)	0.9800
C(17)-C(18)	1.533(8)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-O(2)	1.429(7)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-C(21)	1.524(8)
C(20)-P(1)	1.862(6)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-P(2)	1.885(6)
C(21)-H(21A)	0.9900
C(21)-H(21B)	0.9900
C(22)-C(23)	1.385(8)
C(22)-C(27)	1.397(8)
C(22)-P(1)	1.873(6)
C(23)-F(1)	1.347(6)
C(23)-C(24)	1.391(8)
C(24)-F(2)	1.342(7)
C(24)-C(25)	1.376(9)
C(25)-F(3)	1.344(7)
C(25)-C(26)	1.367(9)
C(26)-F(4)	1.345(7)
C(26)-C(27)	1.390(8)
C(27)-F(5)	1.346(7)
C(28)-C(29)	1.394(8)
C(28)-C(33)	1.403(8)
C(28)-P(1)	1.857(6)

C(29)-F(6)	1.357(6)
C(29)-C(30)	1.372(8)
C(30)-F(7)	1.357(6)
C(30)-C(31)	1.378(9)
C(31)-F(8)	1.332(7)
C(31)-C(32)	1.383(8)
C(32)-F(9)	1.348(7)
C(32)-C(33)	1.365(8)
C(33)-F(10)	1.347(6)
C(34)-C(39)	1.381(8)
C(34)-C(35)	1.403(8)
C(34)-P(2)	1.872(6)
C(35)-F(11)	1.347(7)
C(35)-C(36)	1.382(8)
C(36)-C(37)	1.351(9)
C(36)-F(12)	1.360(7)
C(37)-F(13)	1.345(6)
C(37)-C(38)	1.377(9)
C(38)-F(14)	1.346(7)
C(38)-C(39)	1.378(8)
C(39)-F(15)	1.356(7)
C(40)-C(45)	1.387(9)
C(40)-C(41)	1.391(9)
C(40)-P(2)	1.898(6)
C(41)-F(16)	1.356(7)
C(41)-C(42)	1.372(9)
C(42)-F(17)	1.346(8)
C(42)-C(43)	1.373(10)
C(43)-F(18)	1.343(7)
C(43)-C(44)	1.371(9)
C(44)-F(19)	1.346(7)
C(44)-C(45)	1.385(9)
C(45)-F(20)	1.342(7)

C(46)-O(3)	1.169(6)
C(46)-Cr	1.826(6)
O(1)-Si	1.668(4)
P(1)-Cr	2.2375(19)
P(2)-Cr	2.2256(19)
C(2)-C(1)-O(1)	120.7(5)
C(2)-C(1)-C(8A)	122.4(5)
O(1)-C(1)-C(8A)	116.7(5)
C(1)-C(2)-C(3)	119.8(5)
C(1)-C(2)-C(15)	119.7(5)
C(3)-C(2)-C(15)	120.3(5)
C(4)-C(3)-C(2)	118.5(5)
C(4)-C(3)-C(17)	120.6(5)
C(2)-C(3)-C(17)	121.0(5)
C(3)-C(4)-O(2)	120.7(5)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.2(5)
O(2)-C(4)-C(4A)	117.1(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)	119.2(5)
C(4)-C(4A)-C(5)	122.8(5)
C(8A)-C(4A)-C(5)	118.0(5)
C(4)-C(4A)-Cr	133.2(4)
C(8A)-C(4A)-Cr	71.8(3)
C(5)-C(4A)-Cr	67.3(3)
C(6)-C(5)-C(4A)	120.8(6)
C(6)-C(5)-Cr	71.6(3)
C(4A)-C(5)-Cr	75.6(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.6
C(4A)-C(5)-H(5A)	119.6
Cr-C(5)-H(5A)	124.8
C(5)-C(6)-C(7)	120.1(6)
C(5)-C(6)-Cr	71.6(3)
C(7)-C(6)-Cr	70.2(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.0

C(7)-C(6)-H(6A)	120.0
Cr-C(6)-H(6A)	130.9
C(6)-C(7)-C(8)	120.5(6)
C(6)-C(7)-Cr	72.6(3)
C(8)-C(7)-Cr	72.1(3)
C(6)-C(7)-H(7A)	119.8
C(8)-C(7)-H(7A)	119.8
Cr-C(7)-H(7A)	127.7
C(7)-C(8)-C(8A)	120.3(5)
C(7)-C(8)-Cr	70.6(3)
C(8A)-C(8)-Cr	76.1(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.8
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.8
Cr-C(8)-H(8A)	125.1
C(4A)-C(8A)-C(8)	119.8(5)
C(4A)-C(8A)-C(1)	117.5(5)
C(8)-C(8A)-C(1)	122.5(5)
C(4A)-C(8A)-Cr	72.4(3)
C(8)-C(8A)-Cr	67.2(3)
C(1)-C(8A)-Cr	129.1(4)
Si-C(9)-H(9A)	109.5
Si-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Si-C(10)-H(10C)	109.5
Si-C(10)-H(10B)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5
Si-C(10)-H(10A)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
C(13)-C(11)-C(12)	110.1(5)

C(13)-C(11)-C(14)	109.3(5)
C(12)-C(11)-C(14)	108.9(5)
C(13)-C(11)-Si	110.6(4)
C(12)-C(11)-Si	107.6(4)
C(14)-C(11)-Si	110.4(4)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5
C(2)-C(15)-C(16)	110.4(5)
C(2)-C(15)-H(15A)	109.6
C(16)-C(15)-H(15A)	109.6
C(2)-C(15)-H(15B)	109.6
C(16)-C(15)-H(15B)	109.6
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.1
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5

H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(3)-C(17)-C(18)	111.8(5)
C(3)-C(17)-H(17A)	109.3
C(18)-C(17)-H(17A)	109.3
C(3)-C(17)-H(17B)	109.3
C(18)-C(17)-H(17B)	109.3
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.9
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19A)	109.5
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
C(21)-C(20)-P(1)	110.3(4)
C(21)-C(20)-H(20A)	109.6
P(1)-C(20)-H(20A)	109.6
C(21)-C(20)-H(20B)	109.6
P(1)-C(20)-H(20B)	109.6
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.1
C(20)-C(21)-P(2)	112.4(4)
C(20)-C(21)-H(21A)	109.1
P(2)-C(21)-H(21A)	109.1
C(20)-C(21)-H(21B)	109.1
P(2)-C(21)-H(21B)	109.1
H(21A)-C(21)-H(21B)	107.9
C(23)-C(22)-C(27)	114.2(5)

C(23)-C(22)-P(1)	121.5(4)
C(27)-C(22)-P(1)	124.3(5)
F(1)-C(23)-C(22)	120.8(5)
F(1)-C(23)-C(24)	115.0(5)
C(22)-C(23)-C(24)	124.1(6)
F(2)-C(24)-C(25)	120.4(6)
F(2)-C(24)-C(23)	120.7(5)
C(25)-C(24)-C(23)	118.9(6)
F(3)-C(25)-C(26)	120.6(6)
F(3)-C(25)-C(24)	119.6(6)
C(26)-C(25)-C(24)	119.8(6)
F(4)-C(26)-C(25)	120.2(6)
F(4)-C(26)-C(27)	120.0(6)
C(25)-C(26)-C(27)	119.8(6)
F(5)-C(27)-C(26)	115.3(5)
F(5)-C(27)-C(22)	121.5(5)
C(26)-C(27)-C(22)	123.2(6)
C(29)-C(28)-C(33)	113.9(5)
C(29)-C(28)-P(1)	123.5(4)
C(33)-C(28)-P(1)	122.0(4)
F(6)-C(29)-C(30)	116.5(5)
F(6)-C(29)-C(28)	119.9(5)
C(30)-C(29)-C(28)	123.6(5)
F(7)-C(30)-C(29)	120.8(5)
F(7)-C(30)-C(31)	118.8(5)
C(29)-C(30)-C(31)	120.4(5)
F(8)-C(31)-C(30)	120.8(5)
F(8)-C(31)-C(32)	121.0(6)
C(30)-C(31)-C(32)	118.1(6)
F(9)-C(32)-C(33)	120.0(5)
F(9)-C(32)-C(31)	119.5(6)
C(33)-C(32)-C(31)	120.4(5)
F(10)-C(33)-C(32)	116.2(5)

F(10)-C(33)-C(28)	120.1(5)
C(32)-C(33)-C(28)	123.6(5)
C(39)-C(34)-C(35)	114.1(5)
C(39)-C(34)-P(2)	119.7(4)
C(35)-C(34)-P(2)	125.2(4)
F(11)-C(35)-C(36)	117.2(6)
F(11)-C(35)-C(34)	120.8(5)
C(36)-C(35)-C(34)	122.0(6)
C(37)-C(36)-F(12)	119.7(5)
C(37)-C(36)-C(35)	121.0(6)
F(12)-C(36)-C(35)	119.2(6)
F(13)-C(37)-C(36)	121.0(6)
F(13)-C(37)-C(38)	119.4(6)
C(36)-C(37)-C(38)	119.6(5)
F(14)-C(38)-C(37)	120.8(5)
F(14)-C(38)-C(39)	120.7(6)
C(37)-C(38)-C(39)	118.5(6)
F(15)-C(39)-C(38)	116.3(5)
F(15)-C(39)-C(34)	119.1(5)
C(38)-C(39)-C(34)	124.7(6)
C(45)-C(40)-C(41)	114.9(6)
C(45)-C(40)-P(2)	123.0(5)
C(41)-C(40)-P(2)	122.0(5)
F(16)-C(41)-C(42)	116.5(6)
F(16)-C(41)-C(40)	119.6(5)
C(42)-C(41)-C(40)	123.9(6)
F(17)-C(42)-C(41)	120.2(7)
F(17)-C(42)-C(43)	120.5(6)
C(41)-C(42)-C(43)	119.3(6)
F(18)-C(43)-C(44)	120.7(6)
F(18)-C(43)-C(42)	120.0(6)
C(44)-C(43)-C(42)	119.2(6)
F(19)-C(44)-C(43)	119.2(6)

F(19)-C(44)-C(45)	120.4(6)
C(43)-C(44)-C(45)	120.4(6)
F(20)-C(45)-C(44)	115.9(6)
F(20)-C(45)-C(40)	121.8(6)
C(44)-C(45)-C(40)	122.3(7)
O(3)-C(46)-Cr	177.4(6)
C(1)-O(1)-Si	131.1(4)
C(4)-O(2)-C(19)	114.9(4)
O(1)-Si-C(9)	112.1(2)
O(1)-Si-C(10)	109.8(3)
C(9)-Si-C(10)	107.1(3)
O(1)-Si-C(11)	101.4(2)
C(9)-Si-C(11)	111.5(3)
C(10)-Si-C(11)	115.0(3)
C(28)-P(1)-C(20)	105.8(3)
C(28)-P(1)-C(22)	96.3(3)
C(20)-P(1)-C(22)	98.2(3)
C(28)-P(1)-Cr	116.94(19)
C(20)-P(1)-Cr	109.0(2)
C(22)-P(1)-Cr	127.5(2)
C(34)-P(2)-C(21)	107.7(3)
C(34)-P(2)-C(40)	95.8(3)
C(21)-P(2)-C(40)	96.0(3)
C(34)-P(2)-Cr	117.46(19)
C(21)-P(2)-Cr	109.6(2)
C(40)-P(2)-Cr	127.3(2)
C(46)-Cr-C(7)	121.2(2)
C(46)-Cr-C(8)	89.7(2)
C(7)-Cr-C(8)	37.4(2)
C(46)-Cr-C(6)	156.6(3)
C(7)-Cr-C(6)	37.2(2)
C(8)-Cr-C(6)	67.0(2)
C(46)-Cr-C(5)	143.0(2)

C(7)-Cr-C(5)	66.9(2)
C(8)-Cr-C(5)	79.2(2)
C(6)-Cr-C(5)	36.8(2)
C(46)-Cr-P(2)	83.84(19)
C(7)-Cr-P(2)	95.74(17)
C(8)-Cr-P(2)	113.90(17)
C(6)-Cr-P(2)	104.24(17)
C(5)-Cr-P(2)	132.94(17)
C(46)-Cr-P(1)	87.1(2)
C(7)-Cr-P(1)	151.13(17)
C(8)-Cr-P(1)	164.28(17)
C(6)-Cr-P(1)	115.57(17)
C(5)-Cr-P(1)	94.23(17)
P(2)-Cr-P(1)	81.06(7)
C(46)-Cr-C(8A)	84.2(2)
C(7)-Cr-C(8A)	66.1(2)
C(8)-Cr-C(8A)	36.7(2)
C(6)-Cr-C(8A)	77.5(2)
C(5)-Cr-C(8A)	65.8(2)
P(2)-Cr-C(8A)	148.17(15)
P(1)-Cr-C(8A)	127.60(15)
C(46)-Cr-C(4A)	106.3(2)
C(7)-Cr-C(4A)	78.2(2)
C(8)-Cr-C(4A)	66.0(2)
C(6)-Cr-C(4A)	66.0(2)
C(5)-Cr-C(4A)	37.1(2)
P(2)-Cr-C(4A)	169.83(15)
P(1)-Cr-C(4A)	100.23(15)
C(8A)-Cr-C(4A)	35.73(19)

Torsion angles [°] for [27].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.1(5)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-3.8(8)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	-3.8(8)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(15)	171.4(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	5.2(8)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	-170.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	-173.3(5)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	11.5(8)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	176.6(5)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-4.9(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-1.7(8)
C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	176.8(5)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-3.1(8)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(8A)	178.5(5)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	177.4(5)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	-1.0(8)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr	88.9(7)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr	-89.5(6)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	174.4(5)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-5.1(8)
Cr-C(4A)-C(5)-C(6)	-57.8(5)
C(4)-C(4A)-C(5)-Cr	-127.8(5)
C(8A)-C(4A)-C(5)-Cr	52.7(5)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	7.0(9)
Cr-C(5)-C(6)-C(7)	-52.8(5)
C(4A)-C(5)-C(6)-Cr	59.8(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-2.5(9)
Cr-C(6)-C(7)-C(8)	-56.0(5)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr	53.5(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-3.6(9)
Cr-C(7)-C(8)-C(8A)	-59.9(5)

C(6)-C(7)-C(8)-Cr	56.3(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	179.5(5)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-1.0(8)
Cr-C(4A)-C(8A)-C(8)	49.5(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	4.4(8)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-176.0(5)
Cr-C(4A)-C(8A)-C(1)	-125.5(5)
C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr	130.0(5)
C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr	-50.5(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	5.3(8)
Cr-C(8)-C(8A)-C(4A)	-51.9(5)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-179.9(5)
Cr-C(8)-C(8A)-C(1)	122.9(5)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr	57.2(5)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-1.0(8)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	174.4(5)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	-175.9(5)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-0.5(8)
C(2)-C(1)-C(8A)-Cr	-90.2(7)
O(1)-C(1)-C(8A)-Cr	85.2(6)
C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	-87.0(7)
C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	88.2(7)
C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	-104.8(6)
C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	73.6(7)
P(1)-C(20)-C(21)-P(2)	8.7(5)
C(27)-C(22)-C(23)-F(1)	-177.0(5)
P(1)-C(22)-C(23)-F(1)	2.7(8)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	0.4(9)
P(1)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.9(5)
F(1)-C(23)-C(24)-F(2)	-2.2(9)
C(22)-C(23)-C(24)-F(2)	-179.8(6)
F(1)-C(23)-C(24)-C(25)	177.0(5)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.6(10)

F(2)-C(24)-C(25)-F(3)	0.8(9)
C(23)-C(24)-C(25)-F(3)	-178.4(5)
F(2)-C(24)-C(25)-C(26)	179.6(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.5(10)
F(3)-C(25)-C(26)-F(4)	-0.5(10)
C(24)-C(25)-C(26)-F(4)	-179.3(6)
F(3)-C(25)-C(26)-C(27)	178.6(6)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.2(10)
F(4)-C(26)-C(27)-F(5)	-0.2(8)
C(25)-C(26)-C(27)-F(5)	-179.3(6)
F(4)-C(26)-C(27)-C(22)	179.2(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	0.1(10)
C(23)-C(22)-C(27)-F(5)	179.1(5)
P(1)-C(22)-C(27)-F(5)	-0.5(8)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-0.2(9)
P(1)-C(22)-C(27)-C(26)	-179.8(5)
C(33)-C(28)-C(29)-F(6)	-177.7(5)
P(1)-C(28)-C(29)-F(6)	-7.2(8)
C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	2.2(9)
P(1)-C(28)-C(29)-C(30)	172.8(5)
F(6)-C(29)-C(30)-F(7)	-0.8(9)
C(28)-C(29)-C(30)-F(7)	179.2(5)
F(6)-C(29)-C(30)-C(31)	176.3(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-3.6(10)
F(7)-C(30)-C(31)-F(8)	-1.1(9)
C(29)-C(30)-C(31)-F(8)	-178.3(6)
F(7)-C(30)-C(31)-C(32)	-179.9(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	2.9(10)
F(8)-C(31)-C(32)-F(9)	4.9(9)
C(30)-C(31)-C(32)-F(9)	-176.3(6)
F(8)-C(31)-C(32)-C(33)	-179.8(6)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.0(10)
F(9)-C(32)-C(33)-F(10)	-2.2(9)

C(31)-C(32)-C(33)-F(10)	-177.4(5)
F(9)-C(32)-C(33)-C(28)	175.0(6)
C(31)-C(32)-C(33)-C(28)	-0.2(10)
C(29)-C(28)-C(33)-F(10)	176.8(5)
P(1)-C(28)-C(33)-F(10)	6.1(8)
C(29)-C(28)-C(33)-C(32)	-0.3(9)
P(1)-C(28)-C(33)-C(32)	-171.0(5)
C(39)-C(34)-C(35)-F(11)	177.8(5)
P(2)-C(34)-C(35)-F(11)	-14.2(8)
C(39)-C(34)-C(35)-C(36)	-3.5(9)
P(2)-C(34)-C(35)-C(36)	164.5(5)
F(11)-C(35)-C(36)-C(37)	-179.8(6)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	1.5(10)
F(11)-C(35)-C(36)-F(12)	-0.1(9)
C(34)-C(35)-C(36)-F(12)	-178.8(5)
F(12)-C(36)-C(37)-F(13)	0.4(10)
C(35)-C(36)-C(37)-F(13)	-179.8(6)
F(12)-C(36)-C(37)-C(38)	-178.6(6)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	1.1(10)
F(13)-C(37)-C(38)-F(14)	-0.5(10)
C(36)-C(37)-C(38)-F(14)	178.6(6)
F(13)-C(37)-C(38)-C(39)	179.6(6)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.3(10)
F(14)-C(38)-C(39)-F(15)	-0.1(9)
C(37)-C(38)-C(39)-F(15)	179.8(5)
F(14)-C(38)-C(39)-C(34)	179.1(6)
C(37)-C(38)-C(39)-C(34)	-1.1(10)
C(35)-C(34)-C(39)-F(15)	-177.5(5)
P(2)-C(34)-C(39)-F(15)	13.7(8)
C(35)-C(34)-C(39)-C(38)	3.4(9)
P(2)-C(34)-C(39)-C(38)	-165.4(5)
C(45)-C(40)-C(41)-F(16)	-178.5(5)
P(2)-C(40)-C(41)-F(16)	5.4(8)

C(45)-C(40)-C(41)-C(42)	2.2(9)
P(2)-C(40)-C(41)-C(42)	-173.9(5)
F(16)-C(41)-C(42)-F(17)	-1.4(10)
C(40)-C(41)-C(42)-F(17)	177.9(6)
F(16)-C(41)-C(42)-C(43)	179.2(6)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-1.5(11)
F(17)-C(42)-C(43)-F(18)	-0.7(10)
C(41)-C(42)-C(43)-F(18)	178.7(6)
F(17)-C(42)-C(43)-C(44)	-179.2(6)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	0.2(10)
F(18)-C(43)-C(44)-F(19)	0.5(10)
C(42)-C(43)-C(44)-F(19)	178.9(6)
F(18)-C(43)-C(44)-C(45)	-178.3(6)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	0.1(10)
F(19)-C(44)-C(45)-F(20)	1.4(9)
C(43)-C(44)-C(45)-F(20)	-179.9(6)
F(19)-C(44)-C(45)-C(40)	-178.0(5)
C(43)-C(44)-C(45)-C(40)	0.7(10)
C(41)-C(40)-C(45)-F(20)	178.8(5)
P(2)-C(40)-C(45)-F(20)	-5.1(8)
C(41)-C(40)-C(45)-C(44)	-1.8(9)
P(2)-C(40)-C(45)-C(44)	174.3(5)
C(2)-C(1)-O(1)-Si	-94.7(6)
C(8A)-C(1)-O(1)-Si	89.8(6)
C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	93.4(6)
C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	-88.1(6)
C(1)-O(1)-Si-C(9)	-69.5(5)
C(1)-O(1)-Si-C(10)	49.4(5)
C(1)-O(1)-Si-C(11)	171.5(5)
C(13)-C(11)-Si-O(1)	177.4(4)
C(12)-C(11)-Si-O(1)	57.1(4)
C(14)-C(11)-Si-O(1)	-61.6(5)
C(13)-C(11)-Si-C(9)	57.9(5)

C(12)-C(11)-Si-C(9)	-62.4(5)
C(14)-C(11)-Si-C(9)	179.0(4)
C(13)-C(11)-Si-C(10)	-64.3(5)
C(12)-C(11)-Si-C(10)	175.4(4)
C(14)-C(11)-Si-C(10)	56.8(5)
C(29)-C(28)-P(1)-C(20)	47.7(6)
C(33)-C(28)-P(1)-C(20)	-142.5(5)
C(29)-C(28)-P(1)-C(22)	148.1(5)
C(33)-C(28)-P(1)-C(22)	-42.1(5)
C(29)-C(28)-P(1)-Cr	-73.8(5)
C(33)-C(28)-P(1)-Cr	95.9(5)
C(21)-C(20)-P(1)-C(28)	-162.0(4)
C(21)-C(20)-P(1)-C(22)	99.0(4)
C(21)-C(20)-P(1)-Cr	-35.4(4)
C(23)-C(22)-P(1)-C(28)	-55.6(5)
C(27)-C(22)-P(1)-C(28)	124.0(5)
C(23)-C(22)-P(1)-C(20)	51.4(5)
C(27)-C(22)-P(1)-C(20)	-129.0(5)
C(23)-C(22)-P(1)-Cr	173.1(4)
C(27)-C(22)-P(1)-Cr	-7.3(6)
C(39)-C(34)-P(2)-C(21)	-163.5(5)
C(35)-C(34)-P(2)-C(21)	29.0(6)
C(39)-C(34)-P(2)-C(40)	-65.4(5)
C(35)-C(34)-P(2)-C(40)	127.2(5)
C(39)-C(34)-P(2)-Cr	72.3(5)
C(35)-C(34)-P(2)-Cr	-95.2(5)
C(20)-C(21)-P(2)-C(34)	-107.8(4)
C(20)-C(21)-P(2)-C(40)	154.2(4)
C(20)-C(21)-P(2)-Cr	21.1(5)
C(45)-C(40)-P(2)-C(34)	122.8(5)
C(41)-C(40)-P(2)-C(34)	-61.4(5)
C(45)-C(40)-P(2)-C(21)	-128.6(5)
C(41)-C(40)-P(2)-C(21)	47.1(5)

C(45)-C(40)-P(2)-Cr	-8.4(6)
C(41)-C(40)-P(2)-Cr	167.3(4)
O(3)-C(46)-Cr-C(7)	5(12)
O(3)-C(46)-Cr-C(8)	-16(12)
O(3)-C(46)-Cr-C(6)	-14(12)
O(3)-C(46)-Cr-C(5)	-87(12)
O(3)-C(46)-Cr-P(2)	98(12)
O(3)-C(46)-Cr-P(1)	179(100)
O(3)-C(46)-Cr-C(8A)	-52(12)
O(3)-C(46)-Cr-C(4A)	-81(12)
C(6)-C(7)-Cr-C(46)	-167.7(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(46)	-36.4(4)
C(6)-C(7)-Cr-C(8)	-131.3(5)
C(8)-C(7)-Cr-C(6)	131.3(5)
C(6)-C(7)-Cr-C(5)	-28.5(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(5)	102.8(4)
C(6)-C(7)-Cr-P(2)	106.1(3)
C(8)-C(7)-Cr-P(2)	-122.6(3)
C(6)-C(7)-Cr-P(1)	24.2(6)
C(8)-C(7)-Cr-P(1)	155.5(3)
C(6)-C(7)-Cr-C(8A)	-101.1(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(8A)	30.2(3)
C(6)-C(7)-Cr-C(4A)	-65.7(4)
C(8)-C(7)-Cr-C(4A)	65.6(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(46)	149.5(4)
C(8A)-C(8)-Cr-C(46)	-80.8(3)
C(8A)-C(8)-Cr-C(7)	129.7(5)
C(7)-C(8)-Cr-C(6)	-29.6(4)
C(8A)-C(8)-Cr-C(6)	100.2(4)
C(7)-C(8)-Cr-C(5)	-66.0(4)
C(8A)-C(8)-Cr-C(5)	63.7(3)
C(7)-C(8)-Cr-P(2)	66.4(4)
C(8A)-C(8)-Cr-P(2)	-163.9(3)

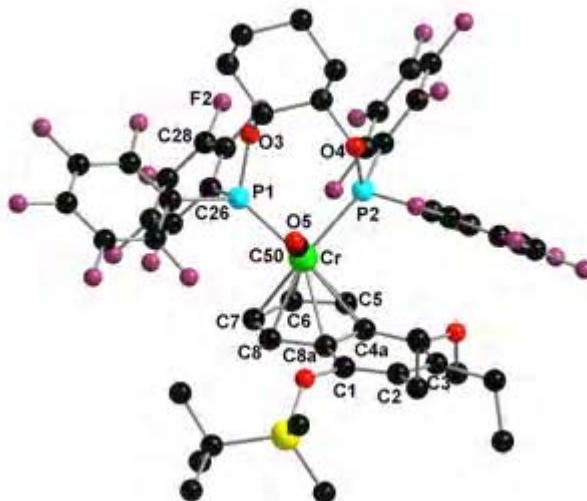
C(7)-C(8)-Cr-P(1)	-132.3(5)
C(8A)-C(8)-Cr-P(1)	-2.6(8)
C(7)-C(8)-Cr-C(8A)	-129.7(5)
C(7)-C(8)-Cr-C(4A)	-102.5(4)
C(8A)-C(8)-Cr-C(4A)	27.3(3)
C(5)-C(6)-Cr-C(46)	-105.5(7)
C(7)-C(6)-Cr-C(46)	27.4(8)
C(5)-C(6)-Cr-C(7)	-132.9(5)
C(5)-C(6)-Cr-C(8)	-103.2(4)
C(7)-C(6)-Cr-C(8)	29.7(3)
C(7)-C(6)-Cr-C(5)	132.9(5)
C(5)-C(6)-Cr-P(2)	146.5(3)
C(7)-C(6)-Cr-P(2)	-80.6(3)
C(5)-C(6)-Cr-P(1)	59.8(4)
C(7)-C(6)-Cr-P(1)	-167.3(3)
C(5)-C(6)-Cr-C(8A)	-66.2(4)
C(7)-C(6)-Cr-C(8A)	66.7(4)
C(5)-C(6)-Cr-C(4A)	-30.4(3)
C(7)-C(6)-Cr-C(4A)	102.5(4)
C(6)-C(5)-Cr-C(46)	140.5(5)
C(4A)-C(5)-Cr-C(46)	10.5(6)
C(6)-C(5)-Cr-C(7)	28.8(4)
C(4A)-C(5)-Cr-C(7)	-101.2(4)
C(6)-C(5)-Cr-C(8)	65.8(4)
C(4A)-C(5)-Cr-C(8)	-64.2(3)
C(4A)-C(5)-Cr-C(6)	-130.0(5)
C(6)-C(5)-Cr-P(2)	-46.9(5)
C(4A)-C(5)-Cr-P(2)	-176.9(3)
C(6)-C(5)-Cr-P(1)	-128.6(4)
C(4A)-C(5)-Cr-P(1)	101.4(3)
C(6)-C(5)-Cr-C(8A)	101.8(4)
C(4A)-C(5)-Cr-C(8A)	-28.2(3)
C(6)-C(5)-Cr-C(4A)	130.0(5)

C(34)-P(2)-Cr-C(46)	178.3(3)
C(21)-P(2)-Cr-C(46)	55.0(3)
C(40)-P(2)-Cr-C(46)	-59.2(3)
C(34)-P(2)-Cr-C(7)	-60.8(3)
C(21)-P(2)-Cr-C(7)	175.9(3)
C(40)-P(2)-Cr-C(7)	61.7(3)
C(34)-P(2)-Cr-C(8)	-94.8(3)
C(21)-P(2)-Cr-C(8)	141.9(3)
C(40)-P(2)-Cr-C(8)	27.7(3)
C(34)-P(2)-Cr-C(6)	-24.0(3)
C(21)-P(2)-Cr-C(6)	-147.3(3)
C(40)-P(2)-Cr-C(6)	98.5(3)
C(34)-P(2)-Cr-C(5)	2.8(3)
C(21)-P(2)-Cr-C(5)	-120.5(3)
C(40)-P(2)-Cr-C(5)	125.3(3)
C(34)-P(2)-Cr-P(1)	90.2(2)
C(21)-P(2)-Cr-P(1)	-33.0(2)
C(40)-P(2)-Cr-P(1)	-147.2(2)
C(34)-P(2)-Cr-C(8A)	-113.2(3)
C(21)-P(2)-Cr-C(8A)	123.6(3)
C(40)-P(2)-Cr-C(8A)	9.4(4)
C(34)-P(2)-Cr-C(4A)	-7.9(9)
C(21)-P(2)-Cr-C(4A)	-131.1(9)
C(40)-P(2)-Cr-C(4A)	114.7(9)
C(28)-P(1)-Cr-C(46)	73.6(3)
C(20)-P(1)-Cr-C(46)	-46.3(3)
C(22)-P(1)-Cr-C(46)	-163.3(3)
C(28)-P(1)-Cr-C(7)	-116.5(4)
C(20)-P(1)-Cr-C(7)	123.6(4)
C(22)-P(1)-Cr-C(7)	6.6(4)
C(28)-P(1)-Cr-C(8)	-4.9(6)
C(20)-P(1)-Cr-C(8)	-124.8(6)
C(22)-P(1)-Cr-C(8)	118.2(6)

C(28)-P(1)-Cr-C(6)	-100.6(3)
C(20)-P(1)-Cr-C(6)	139.5(3)
C(22)-P(1)-Cr-C(6)	22.5(3)
C(28)-P(1)-Cr-C(5)	-69.3(3)
C(20)-P(1)-Cr-C(5)	170.8(3)
C(22)-P(1)-Cr-C(5)	53.7(3)
C(28)-P(1)-Cr-P(2)	157.8(2)
C(20)-P(1)-Cr-P(2)	37.9(2)
C(22)-P(1)-Cr-P(2)	-79.1(2)
C(28)-P(1)-Cr-C(8A)	-6.9(3)
C(20)-P(1)-Cr-C(8A)	-126.8(3)
C(22)-P(1)-Cr-C(8A)	116.2(3)
C(28)-P(1)-Cr-C(4A)	-32.4(2)
C(20)-P(1)-Cr-C(4A)	-152.3(2)
C(22)-P(1)-Cr-C(4A)	90.7(3)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(46)	-128.5(4)
C(8)-C(8A)-Cr-C(46)	97.2(4)
C(1)-C(8A)-Cr-C(46)	-16.9(5)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(7)	103.5(4)
C(8)-C(8A)-Cr-C(7)	-30.7(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(7)	-144.9(6)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(8)	134.3(5)
C(1)-C(8A)-Cr-C(8)	-114.2(6)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(6)	66.1(3)
C(8)-C(8A)-Cr-C(6)	-68.1(3)
C(1)-C(8A)-Cr-C(6)	177.7(5)
C(4A)-C(8A)-Cr-C(5)	29.2(3)
C(8)-C(8A)-Cr-C(5)	-105.0(4)
C(1)-C(8A)-Cr-C(5)	140.8(6)
C(4A)-C(8A)-Cr-P(2)	163.0(3)
C(8)-C(8A)-Cr-P(2)	28.8(5)
C(1)-C(8A)-Cr-P(2)	-85.4(6)
C(4A)-C(8A)-Cr-P(1)	-46.6(4)

C(8)-C(8A)-Cr-P(1)	179.1(3)
C(1)-C(8A)-Cr-P(1)	64.9(5)
C(8)-C(8A)-Cr-C(4A)	-134.3(5)
C(1)-C(8A)-Cr-C(4A)	111.6(6)
C(4)-C(4A)-Cr-C(46)	-59.1(6)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(46)	54.2(4)
C(5)-C(4A)-Cr-C(46)	-173.4(4)
C(4)-C(4A)-Cr-C(7)	-178.5(6)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(7)	-65.2(3)
C(5)-C(4A)-Cr-C(7)	67.2(4)
C(4)-C(4A)-Cr-C(8)	-141.3(6)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(8)	-27.9(3)
C(5)-C(4A)-Cr-C(8)	104.4(4)
C(4)-C(4A)-Cr-C(6)	144.4(6)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(6)	-102.3(4)
C(5)-C(4A)-Cr-C(6)	30.1(4)
C(4)-C(4A)-Cr-C(5)	114.3(7)
C(8A)-C(4A)-Cr-C(5)	-132.4(5)
C(4)-C(4A)-Cr-P(2)	127.3(8)
C(8A)-C(4A)-Cr-P(2)	-119.4(8)
C(5)-C(4A)-Cr-P(2)	13.0(11)
C(4)-C(4A)-Cr-P(1)	30.9(5)
C(8A)-C(4A)-Cr-P(1)	144.2(3)
C(5)-C(4A)-Cr-P(1)	-83.4(3)
C(4)-C(4A)-Cr-C(8A)	-113.3(6)
C(5)-C(4A)-Cr-C(8A)	132.4(5)

6.1.9 *trans*-Monocarbonyl-1,2-bis[bis(pentafluorophenylphosphinoxy)cyclohexan]chrom [29]



Crystal data and structure refinement for [29].

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₂ Cr F ₂₀ O ₅ P ₂ Si	
Formula weight	1268.89	
Temperature	123(2) K	
Wavelength	0.71073 Å (Mo-Kα)	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 26.9560(6) Å	α = 90°.
	b = 11.2744(3) Å	β = 107.6880(11)°.
	c = 36.9741(9) Å	γ = 90°.
Volume	10705.7(5) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.575 Mg/m ³	

Absorption coefficient	0.413 mm ⁻¹
F(000)	5136
Crystal size	0.38 x 0.08 x 0.06 mm
Diffractometer	Nonius KappaCCD
θ range for data collection	1.90 to 25.02°.
Limiting indices	-31<=h<=32, -13<=k<=13, -42<=l<=43
Reflections collected / unique	78659 / 18524 [R(int) = 0.1232]
Completeness to $\theta = 25.02^\circ$	98.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.99237 and 0.88554
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18524 / 0 / 1459
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0950
R indices (all data)	R1 = 0.1592, wR2 = 0.1180
Largest diff. peak and hole	0.460 and -0.635 e.Å ⁻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.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	300(2)	7914(5)	3673(1)	25(1)
C(2)	89(2)	6794(4)	3603(1)	25(1)
C(3)	149(2)	6138(4)	3286(2)	24(1)
C(4)	457(2)	6589(4)	3085(2)	26(1)
C(4A)	729(2)	7683(4)	3182(1)	20(1)
C(5)	1090(2)	8117(4)	2997(1)	24(1)
C(6)	1270(2)	9284(4)	3045(1)	25(1)
C(7)	1137(2)	10004(4)	3313(2)	30(1)
C(8)	837(2)	9558(4)	3531(1)	26(1)
C(8A)	618(2)	8401(4)	3463(1)	21(1)
C(9)	-333(2)	8541(5)	4498(1)	44(2)
C(10)	-870(2)	8925(4)	3636(1)	35(2)
C(11)	-179(2)	10852(5)	4122(2)	42(2)
C(12)	-211(2)	11476(5)	3749(2)	48(2)
C(13)	-599(2)	11378(5)	4281(2)	52(2)
C(14)	365(2)	11102(5)	4413(2)	55(2)
C(15)	-174(2)	6224(4)	3866(1)	32(1)
C(16)	216(2)	5723(5)	4226(2)	54(2)
C(17)	-162(2)	5021(4)	3153(2)	33(2)
C(18)	-740(2)	5260(4)	2953(2)	41(2)
C(19)	202(2)	6409(5)	2411(1)	44(2)
C(20)	2879(2)	8096(4)	4379(1)	21(1)
C(21)	3414(2)	8455(4)	4642(1)	27(1)
C(22)	3572(2)	7733(4)	5002(1)	32(1)
C(23)	3558(2)	6408(4)	4915(1)	33(2)
C(24)	3021(2)	6059(4)	4665(1)	28(1)
C(25)	2857(2)	6778(4)	4300(1)	22(1)
C(26)	2519(2)	10276(4)	3480(1)	19(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(27)	2913(2)	9892(4)	3334(1)	23(1)
C(28)	3088(2)	10512(5)	3076(2)	26(1)
C(29)	2874(2)	11601(5)	2952(1)	25(1)
C(30)	2490(2)	12040(4)	3088(2)	24(1)
C(31)	2324(2)	11390(4)	3347(2)	24(1)
C(32)	2357(2)	10681(4)	4176(1)	25(1)
C(33)	1985(2)	11059(4)	4342(1)	26(1)
C(34)	2060(2)	11984(4)	4596(2)	32(2)
C(35)	2521(2)	12604(5)	4694(2)	34(2)
C(36)	2899(2)	12295(4)	4537(2)	32(2)
C(37)	2821(2)	11336(5)	4287(2)	29(1)
C(38)	2456(2)	6288(4)	3413(1)	21(1)
C(39)	2539(2)	6926(4)	3115(2)	22(1)
C(40)	2901(2)	6640(5)	2935(1)	24(1)
C(41)	3195(2)	5639(5)	3045(2)	24(1)
C(42)	3121(2)	4947(4)	3327(2)	25(1)
C(43)	2761(2)	5265(4)	3505(1)	24(1)
C(44)	1597(2)	5355(4)	3579(1)	19(1)
C(45)	1418(2)	4783(4)	3850(2)	25(1)
C(46)	1100(2)	3815(5)	3762(2)	29(1)
C(47)	947(2)	3363(4)	3400(2)	32(2)
C(48)	1115(2)	3876(5)	3123(2)	30(1)
C(49)	1432(2)	4861(5)	3218(2)	28(1)
C(50)	1537(2)	8103(4)	4097(2)	22(1)
C(51)	4650(2)	4540(4)	6332(1)	23(1)
C(52)	4872(2)	5646(5)	6390(1)	24(1)
C(53)	4825(2)	6330(4)	6706(1)	22(1)
C(54)	4526(2)	5944(4)	6919(1)	23(1)
C(54A)	4245(2)	4843(4)	6842(1)	20(1)
C(55)	3894(2)	4444(4)	7038(1)	23(1)
C(56)	3707(2)	3304(5)	7004(1)	30(1)
C(57)	3822(2)	2530(4)	6734(2)	31(2)

	x	y	z	U_{eq}
C(58)	4109(2)	2934(4)	6502(2)	25(1)
C(58A)	4336(2)	4102(4)	6557(1)	21(1)
C(59)	5159(2)	1566(5)	6293(2)	85(3)
C(60)	5774(2)	3469(5)	6073(2)	53(2)
C(61)	4822(2)	2434(5)	5454(2)	50(2)
C(62)	4757(3)	3551(7)	5205(2)	97(3)
C(63)	5169(2)	1575(7)	5338(2)	113(3)
C(64)	4279(2)	1863(5)	5387(2)	70(2)
C(65)	5133(2)	6148(4)	6115(1)	32(1)
C(66)	4742(2)	6794(5)	5787(2)	55(2)
C(67)	5121(2)	7500(4)	6811(2)	31(1)
C(68)	5702(2)	7317(4)	7023(2)	41(2)
C(69)	4807(2)	6178(5)	7587(1)	45(2)
C(70)	2081(2)	5795(4)	5770(1)	24(1)
C(71)	1906(2)	6522(4)	5414(1)	30(1)
C(72)	1352(2)	6197(4)	5176(1)	33(2)
(73)	1317(2)	4882(4)	5086(1)	35(2)
C(74)	1487(2)	4150(4)	5447(1)	30(1)
C(75)	2039(2)	4465(4)	5690(1)	22(1)
C(76)	3379(2)	7180(4)	6459(1)	20(1)
C(77)	3554(2)	7711(4)	6812(1)	20(1)
C(78)	3867(2)	8694(4)	6881(2)	28(1)
C(79)	4022(2)	9178(4)	6596(2)	29(1)
C(80)	3855(2)	8689(4)	6238(2)	26(1)
C(81)	3544(2)	7697(4)	6176(2)	28(1)
C(82)	2538(2)	6268(4)	6654(1)	20(1)
C(83)	2468(2)	5627(4)	6955(1)	20(1)
C(84)	2122(2)	5927(4)	7147(1)	20(1)
C(85)	1827(2)	6966(4)	7042(2)	23(1)
(86)	1887(2)	7631(4)	6747(2)	23(1)
C(87)	2233(2)	7286(4)	6561(1)	22(1)
C(88)	2556(2)	1890(4)	5867(1)	23(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
C(89)	2912(2)	1479(4)	5699(1)	25(1)
C(90)	2819(2)	587(4)	5428(2)	28(1)
C(91)	2335(2)	57(4)	5319(1)	28(1)
C(92)	1965(2)	421(4)	5479(2)	27(1)
C(93)	2078(2)	1323(4)	5743(2)	25(1)
C(94)	2456(2)	2253(4)	6580(1)	20(1)
C(95)	2658(2)	1121(4)	6697(1)	21(1)
C(96)	2533(2)	464(4)	6964(2)	24(1)
C(97)	2179(2)	881(4)	7131(1)	24(1)
C(98)	1958(2)	1999(4)	7026(1)	22(1)
C(99)	2096(2)	2635(4)	6756(1)	22(1)
C(100)	3401(2)	4366(4)	5937(2)	23(1)
O(1)	236(1)	8614(3)	3962(1)	30(1)
O(2)	519(1)	5974(3)	2774(1)	31(1)
O(3)	2802(1)	8736(3)	4024(1)	22(1)
O(4)	2340(1)	6387(2)	4095(1)	21(1)
O(5)	1515(1)	7911(3)	4401(1)	31(1)
O(6)	4685(1)	3843(3)	6035(1)	32(1)
O(7)	4480(1)	6582(3)	7227(1)	29(1)
O(8)	2613(1)	6155(3)	5959(1)	24(1)
O(9)	2143(1)	3841(3)	6048(1)	22(1)
O(10)	3401(1)	4525(3)	5624(1)	35(1)
P(1)	2258(1)	9424(1)	3819(1)	22(1)
P(2)	1989(1)	6739(1)	3670(1)	21(1)
P(3)	2982(1)	5794(1)	6380(1)	22(1)
P(4)	2690(1)	3127(1)	6233(1)	22(1)
Cr(1)	1523(1)	8409(1)	3605(1)	22(1)
Cr(2)	3435(1)	4113(1)	6435(1)	22(1)
Si(1)	-286(1)	9208(1)	4049(1)	33(1)
Si(2)	5105(1)	2842(1)	5971(1)	38(1)
F(1)	3160(1)	8836(2)	3445(1)	28(1)
F(2)	3462(1)	10060(2)	2944(1)	35(1)

	x	y	z	U_{eq}
F(3)	3030(1)	12220(2)	2699(1)	34(1)
F(4)	2282(1)	13122(2)	2978(1)	33(1)
F(5)	1968(1)	11924(2)	3483(1)	30(1)
F(6)	1520(1)	10527(2)	4262(1)	35(1)
F(7)	1690(1)	12284(2)	4756(1)	40(1)
F(8)	2600(1)	13497(2)	4944(1)	47(1)
F(9)	3356(1)	12886(2)	4622(1)	48(1)
F(10)	3222(1)	11071(2)	4150(1)	35(1)
F(11)	2249(1)	7912(2)	2985(1)	27(1)
F(12)	2968(1)	7344(2)	2662(1)	32(1)
F(13)	3550(1)	5330(2)	2873(1)	42(1)
F(14)	3405(1)	3943(2)	3432(1)	35(1)
F(15)	2710(1)	4525(2)	3779(1)	33(1)
F(16)	1542(1)	5200(2)	4203(1)	37(1)
F(17)	944(1)	3285(2)	4038(1)	45(1)
F(18)	619(1)	2416(2)	3319(1)	43(1)
F(19)	962(1)	3428(2)	2772(1)	44(1)
F(20)	1577(1)	5339(2)	2930(1)	30(1)
F(21)	3429(1)	7257(2)	7110(1)	29(1)
F(22)	4034(1)	9167(2)	7233(1)	42(1)
F(23)	4342(1)	10125(2)	6661(1)	42(1)
F(24)	4004(1)	9181(2)	5956(1)	45(1)
F(25)	3415(1)	7233(2)	5825(1)	40(1)
F(26)	2759(1)	4654(2)	7089(1)	25(1)
F(27)	2062(1)	5262(2)	7431(1)	30(1)
F(28)	1488(1)	7299(2)	7224(1)	33(1)
F(29)	1614(1)	8647(2)	6653(1)	33(1)
F(30)	2280(1)	8021(2)	6286(1)	31(1)
F(31)	3405(1)	1910(2)	5799(1)	38(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
F(32)	3183(1)	255(2)	5271(1)	39(1)
F(33)	2234(1)	-808(2)	5057(1)	42(1)
F(34)	1495(1)	-90(3)	5376(1)	45(1)
F(35)	1692(1)	1609(2)	5894(1)	32(1)
F(36)	2989(1)	596(2)	6531(1)	29(1)
F(37)	2741(1)	-615(2)	7060(1)	32(1)
F(38)	2036(1)	225(2)	7385(1)	36(1)
F(39)	1607(1)	2413(2)	7183(1)	32(1)
(40)	1847(1)	3685(2)	6664(1)	26(1)

Bond lengths [Å] and angles [°] for [29].

C(1)-C(2)	1.377(6)
C(1)-O(1)	1.383(6)
C(1)-C(8A)	1.428(7)
C(2)-C(3)	1.438(7)
C(2)-C(15)	1.510(7)
C(3)-C(4)	1.369(7)
C(3)-C(17)	1.510(6)
C(4)-O(2)	1.396(6)
C(4)-C(4A)	1.424(6)
C(4A)-C(8A)	1.418(6)
C(4A)-C(5)	1.436(6)
C(4A)-Cr(1)	2.380(4)
C(5)-C(6)	1.396(6)
C(5)-Cr(1)	2.222(5)
C(5)-H(5A)	1.0000
C(6)-C(7)	1.409(7)
C(6)-Cr(1)	2.206(5)
C(6)-H(6A)	1.0000
C(7)-C(8)	1.396(7)

C(7)-Cr(1)	2.191(5)
C(7)-H(7A)	1.0000
C(8)-C(8A)	1.423(6)
C(8)-Cr(1)	2.206(5)
C(8)-H(8A)	1.0000
C(8A)-Cr(1)	2.334(5)
C(9)-Si(1)	1.863(5)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(10)-Si(1)	1.859(4)
C(10)-H(10C)	0.9800
C(10)-H(10B)	0.9800
C(10)-H(10A)	0.9800
C(11)-C(12)	1.528(7)
C(11)-C(13)	1.542(7)
C(11)-C(14)	1.559(6)
C(11)-Si(1)	1.883(5)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9800
C(13)-H(13B)	0.9800
C(13)-H(13C)	0.9800
C(14)-H(14C)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.532(6)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-H(16C)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800
C(16)-H(16A)	0.9800

C(17)-C(18)	1.532(6)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-O(2)	1.438(5)
C(19)-H(19C)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19A)	0.9800
C(20)-O(3)	1.457(5)
C(20)-C(25)	1.512(6)
C(20)-C(21)	1.528(5)
C(20)-H(20)	1.0000
C(21)-C(22)	1.509(6)
C(21)-H(21A)	0.9900
C(21)-H(21B)	0.9900
C(22)-C(23)	1.527(6)
C(22)-H(22A)	0.9900
C(22)-H(22B)	0.9900
C(23)-C(24)	1.513(5)
C(23)-H(23A)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900
C(24)-C(25)	1.520(6)
C(24)-H(24A)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900
C(25)-O(4)	1.438(5)
C(25)-H(25)	1.0000
C(26)-C(31)	1.392(6)
C(26)-C(27)	1.398(7)
C(26)-P(1)	1.879(5)
C(27)-F(1)	1.365(5)
C(27)-C(28)	1.375(7)

C(28)-F(2)	1.348(6)
C(28)-C(29)	1.374(6)
C(29)-F(3)	1.334(5)
C(29)-C(30)	1.373(7)
C(30)-F(4)	1.352(5)
C(30)-C(31)	1.384(7)
C(31)-F(5)	1.353(5)
C(32)-C(33)	1.393(7)
C(32)-C(37)	1.403(6)
C(32)-P(1)	1.897(5)
C(33)-F(6)	1.341(5)
C(33)-C(34)	1.377(7)
C(34)-F(7)	1.346(6)
C(34)-C(35)	1.376(7)
C(35)-F(8)	1.339(5)
C(35)-C(36)	1.361(7)
C(36)-F(9)	1.351(5)
C(36)-C(37)	1.397(7)
C(37)-F(10)	1.356(5)
C(38)-C(39)	1.390(7)
C(38)-C(43)	1.396(6)
C(38)-P(2)	1.864(5)
C(39)-F(11)	1.360(5)
C(39)-C(40)	1.376(7)
C(40)-F(12)	1.338(5)
C(40)-C(41)	1.368(6)
C(41)-F(13)	1.346(5)
C(41)-C(42)	1.365(7)
C(42)-F(14)	1.355(5)
C(42)-C(43)	1.376(7)
C(43)-F(15)	1.351(5)
C(44)-C(49)	1.390(7)
C(44)-C(45)	1.393(7)

C(44)-P(2)	1.858(5)
C(45)-F(16)	1.333(5)
C(45)-C(46)	1.364(6)
C(46)-F(17)	1.356(6)
C(46)-C(47)	1.373(7)
C(47)-F(18)	1.361(5)
C(47)-C(48)	1.367(7)
C(48)-F(19)	1.335(6)
C(48)-C(49)	1.380(7)
C(49)-F(20)	1.351(6)
C(50)-O(5)	1.163(5)
C(50)-Cr(1)	1.842(6)
C(51)-C(52)	1.371(6)
C(51)-O(6)	1.378(5)
C(51)-C(58A)	1.443(7)
C(52)-C(53)	1.437(7)
C(52)-C(65)	1.510(7)
C(53)-C(54)	1.358(7)
C(53)-C(67)	1.530(6)
C(54)-O(7)	1.384(6)
C(54)-C(54A)	1.437(6)
C(54A)-C(58A)	1.422(6)
C(54A)-C(55)	1.428(6)
C(54A)-Cr(2)	2.391(4)
C(55)-C(56)	1.372(6)
C(55)-Cr(2)	2.229(5)
C(55)-H(55A)	1.0000
C(56)-C(57)	1.430(7)
C(56)-Cr(2)	2.205(5)
C(56)-H(56A)	1.0000
C(57)-C(58)	1.392(7)
C(57)-Cr(2)	2.189(5)
C(57)-H(57A)	1.0000

C(58)-C(58A)	1.441(6)
C(58)-Cr(2)	2.202(4)
C(58)-H(58A)	1.0000
C(58A)-Cr(2)	2.329(4)
C(59)-Si(2)	1.844(6)
C(59)-H(59A)	0.9800
C(59)-H(59B)	0.9800
C(59)-H(59C)	0.9800
C(60)-Si(2)	1.865(5)
C(60)-H(60C)	0.9800
C(60)-H(60B)	0.9800
C(60)-H(60A)	0.9800
C(61)-C(63)	1.497(8)
C(61)-C(62)	1.540(8)
C(61)-C(64)	1.549(7)
C(61)-Si(2)	1.886(6)
C(62)-H(62A)	0.9800
C(62)-H(62B)	0.9800
C(62)-H(62C)	0.9800
C(63)-H(63A)	0.9800
C(63)-H(63B)	0.9800
C(63)-H(63C)	0.9800
C(64)-H(64C)	0.9800
C(64)-H(64B)	0.9800
C(64)-H(64A)	0.9800
C(65)-C(66)	1.527(6)
C(65)-H(65A)	0.9900
C(65)-H(65B)	0.9900
C(66)-H(66C)	0.9800
C(66)-H(66B)	0.9800
C(66)-H(66A)	0.9800
C(67)-C(68)	1.536(5)
C(67)-H(67A)	0.9900

C(67)-H(67B)	0.9900
C(68)-H(68A)	0.9800
C(68)-H(68B)	0.9800
C(68)-H(68C)	0.9800
C(69)-O(7)	1.431(5)
C(69)-H(69C)	0.9800
C(69)-H(69B)	0.9800
C(69)-H(69A)	0.9800
C(70)-O(8)	1.448(5)
C(70)-C(71)	1.499(6)
C(70)-C(75)	1.526(6)
C(70)-H(70)	1.0000
C(71)-C(72)	1.529(6)
C(71)-H(71A)	0.9900
C(71)-H(71B)	0.9900
C(72)-C(73)	1.517(6)
C(72)-H(72A)	0.9900
C(72)-H(72B)	0.9900
C(73)-C(74)	1.517(6)
C(73)-H(73A)	0.9900
C(73)-H(73B)	0.9900
C(74)-C(75)	1.527(6)
C(74)-H(74A)	0.9900
C(74)-H(74B)	0.9900
C(75)-O(9)	1.451(5)
C(75)-H(75)	1.0000
C(76)-C(77)	1.382(6)
C(76)-C(81)	1.386(7)
C(76)-P(3)	1.868(5)
C(77)-F(21)	1.347(5)
C(77)-C(78)	1.368(6)
C(78)-F(22)	1.350(6)
C(78)-C(79)	1.363(7)

C(79)-F(23)	1.347(5)
C(79)-C(80)	1.378(7)
C(80)-F(24)	1.345(5)
C(80)-C(81)	1.374(6)
C(81)-F(25)	1.341(5)
C(82)-C(83)	1.387(6)
C(82)-C(87)	1.393(6)
C(82)-P(3)	1.868(5)
C(83)-F(26)	1.352(5)
C(83)-C(84)	1.375(6)
C(84)-F(27)	1.338(5)
C(84)-C(85)	1.402(6)
C(85)-F(28)	1.344(5)
C(85)-C(86)	1.374(7)
C(86)-F(29)	1.349(5)
C(86)-C(87)	1.372(7)
C(87)-F(30)	1.347(5)
C(88)-C(89)	1.375(6)
C(88)-C(93)	1.387(6)
C(88)-P(4)	1.899(5)
C(89)-F(31)	1.355(5)
C(89)-C(90)	1.388(7)
C(90)-F(32)	1.336(5)
C(90)-C(91)	1.380(6)
C(91)-F(33)	1.341(5)
C(91)-C(92)	1.370(7)
C(92)-F(34)	1.339(5)
C(92)-C(93)	1.376(6)
C(93)-F(35)	1.361(5)
C(94)-C(99)	1.389(6)
C(94)-C(95)	1.404(6)
C(94)-P(4)	1.873(5)
C(95)-C(96)	1.355(7)

C(95)-F(36)	1.363(5)
C(96)-F(37)	1.342(5)
C(96)-C(97)	1.368(7)
C(97)-F(38)	1.339(5)
C(97)-C(98)	1.398(6)
C(98)-F(39)	1.336(5)
C(98)-C(99)	1.370(7)
C(99)-F(40)	1.353(5)
C(100)-O(10)	1.170(5)
C(100)-Cr(2)	1.837(6)
O(1)-Si(1)	1.675(3)
O(3)-P(1)	1.628(3)
O(4)-P(2)	1.618(3)
O(6)-Si(2)	1.666(3)
O(8)-P(3)	1.623(3)
O(9)-P(4)	1.637(3)
P(1)-Cr(1)	2.2150(14)
P(2)-Cr(1)	2.2348(15)
P(3)-Cr(2)	2.2309(15)
P(4)-Cr(2)	2.2177(14)
C(2)-C(1)-O(1)	121.7(5)
C(2)-C(1)-C(8A)	122.3(5)
O(1)-C(1)-C(8A)	116.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)	118.7(5)
C(1)-C(2)-C(15)	121.3(5)
C(3)-C(2)-C(15)	119.9(5)
C(4)-C(3)-C(2)	119.3(5)
C(4)-C(3)-C(17)	120.0(5)
C(2)-C(3)-C(17)	120.4(5)
C(3)-C(4)-O(2)	120.5(5)
C(3)-C(4)-C(4A)	122.4(5)
O(2)-C(4)-C(4A)	117.1(5)

C(8A)-C(4A)-C(4)	118.2(5)
C(8A)-C(4A)-C(5)	118.6(5)
C(4)-C(4A)-C(5)	123.1(5)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)	70.7(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)	139.0(3)
C(5)-C(4A)-Cr(1)	65.9(2)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.3(5)
C(6)-C(5)-Cr(1)	71.0(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)	77.9(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.3
C(4A)-C(5)-H(5A)	119.3
Cr(1)-C(5)-H(5A)	119.3
C(5)-C(6)-C(7)	118.7(5)
C(5)-C(6)-Cr(1)	72.3(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)	70.8(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.3
C(7)-C(6)-H(6A)	120.3
Cr(1)-C(6)-H(6A)	120.3
C(8)-C(7)-C(6)	121.0(5)
C(8)-C(7)-Cr(1)	72.0(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.9(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	119.0
C(6)-C(7)-H(7A)	119.0
Cr(1)-C(7)-H(7A)	119.0
C(7)-C(8)-C(8A)	120.6(5)
C(7)-C(8)-Cr(1)	70.9(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)	76.7(3)
C(7)-C(8)-H(8A)	119.6
C(8A)-C(8)-H(8A)	119.6
Cr(1)-C(8)-H(8A)	119.6
C(4A)-C(8A)-C(8)	119.0(5)
C(4A)-C(8A)-C(1)	118.2(5)
C(8)-C(8A)-C(1)	122.8(5)

C(4A)-C(8A)-Cr(1)	74.3(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)	66.9(2)
C(1)-C(8A)-Cr(1)	129.6(3)
Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10C)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10B)	109.5
Si(1)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10C)-C(10)-H(10A)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10A)	109.5
C(12)-C(11)-C(13)	108.7(5)
C(12)-C(11)-C(14)	108.9(5)
C(13)-C(11)-C(14)	108.2(4)
C(12)-C(11)-Si(1)	111.0(4)
C(13)-C(11)-Si(1)	109.6(4)
C(14)-C(11)-Si(1)	110.3(4)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(11)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
C(11)-C(13)-H(13A)	109.5
C(11)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(11)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5

C(11)-C(14)-H(14C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14B)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14C)-C(14)-H(14A)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14A)	109.5
C(2)-C(15)-C(16)	112.5(4)
C(2)-C(15)-H(15A)	109.1
C(16)-C(15)-H(15A)	109.1
C(2)-C(15)-H(15B)	109.1
C(16)-C(15)-H(15B)	109.1
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.8
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16C)-C(16)-H(16A)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16A)	109.5
C(3)-C(17)-C(18)	113.1(4)
C(3)-C(17)-H(17A)	109.0
C(18)-C(17)-H(17A)	109.0
C(3)-C(17)-H(17B)	109.0
C(18)-C(17)-H(17B)	109.0
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.8
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19C)	109.5
O(2)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19C)-C(19)-H(19B)	109.5

O(2)-C(19)-H(19A)	109.5
H(19C)-C(19)-H(19A)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19A)	109.5
O(3)-C(20)-C(25)	108.9(4)
O(3)-C(20)-C(21)	106.8(4)
C(25)-C(20)-C(21)	110.9(4)
O(3)-C(20)-H(20)	110.1
C(25)-C(20)-H(20)	110.1
C(21)-C(20)-H(20)	110.1
C(22)-C(21)-C(20)	112.1(4)
C(22)-C(21)-H(21A)	109.2
C(20)-C(21)-H(21A)	109.2
C(22)-C(21)-H(21B)	109.2
C(20)-C(21)-H(21B)	109.2
H(21A)-C(21)-H(21B)	107.9
C(21)-C(22)-C(23)	110.9(4)
C(21)-C(22)-H(22A)	109.5
C(23)-C(22)-H(22A)	109.5
C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
C(23)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	108.0
C(24)-C(23)-C(22)	110.0(4)
C(24)-C(23)-H(23A)	109.7
C(22)-C(23)-H(23A)	109.7
C(24)-C(23)-H(23B)	109.7
C(22)-C(23)-H(23B)	109.7
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.2
C(23)-C(24)-C(25)	111.7(4)
C(23)-C(24)-H(24A)	109.3
C(25)-C(24)-H(24A)	109.3
C(23)-C(24)-H(24B)	109.3
C(25)-C(24)-H(24B)	109.3
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.9

O(4)-C(25)-C(20)	112.2(3)
O(4)-C(25)-C(24)	106.2(4)
C(20)-C(25)-C(24)	111.6(4)
O(4)-C(25)-H(25)	108.9
C(20)-C(25)-H(25)	108.9
C(24)-C(25)-H(25)	108.9
C(31)-C(26)-C(27)	113.2(5)
C(31)-C(26)-P(1)	121.2(4)
C(27)-C(26)-P(1)	125.6(4)
F(1)-C(27)-C(28)	114.5(5)
F(1)-C(27)-C(26)	120.8(5)
C(28)-C(27)-C(26)	124.7(5)
F(2)-C(28)-C(29)	120.0(5)
F(2)-C(28)-C(27)	120.7(5)
C(29)-C(28)-C(27)	119.3(5)
F(3)-C(29)-C(30)	120.0(5)
F(3)-C(29)-C(28)	120.9(5)
C(30)-C(29)-C(28)	119.0(5)
F(4)-C(30)-C(29)	120.3(5)
F(4)-C(30)-C(31)	119.6(5)
C(29)-C(30)-C(31)	120.1(5)
F(5)-C(31)-C(30)	115.9(5)
F(5)-C(31)-C(26)	120.3(5)
C(30)-C(31)-C(26)	123.7(5)
C(33)-C(32)-C(37)	114.0(5)
C(33)-C(32)-P(1)	124.5(4)
C(37)-C(32)-P(1)	121.5(4)
F(6)-C(33)-C(34)	115.0(5)
F(6)-C(33)-C(32)	121.0(4)
C(34)-C(33)-C(32)	124.0(5)
F(7)-C(34)-C(35)	119.2(5)
F(7)-C(34)-C(33)	121.1(5)
C(35)-C(34)-C(33)	119.7(6)

F(8)-C(35)-C(36)	120.2(5)
F(8)-C(35)-C(34)	120.2(6)
C(36)-C(35)-C(34)	119.5(5)
F(9)-C(36)-C(35)	121.5(5)
F(9)-C(36)-C(37)	118.6(5)
C(35)-C(36)-C(37)	119.9(5)
F(10)-C(37)-C(36)	116.2(5)
F(10)-C(37)-C(32)	121.0(5)
C(36)-C(37)-C(32)	122.8(5)
C(39)-C(38)-C(43)	113.4(5)
C(39)-C(38)-P(2)	124.0(4)
C(43)-C(38)-P(2)	122.6(4)
F(11)-C(39)-C(40)	115.9(5)
F(11)-C(39)-C(38)	119.3(5)
C(40)-C(39)-C(38)	124.8(5)
F(12)-C(40)-C(41)	121.0(5)
F(12)-C(40)-C(39)	120.2(5)
C(41)-C(40)-C(39)	118.7(5)
F(13)-C(41)-C(42)	120.2(5)
F(13)-C(41)-C(40)	120.2(5)
C(42)-C(41)-C(40)	119.5(5)
F(14)-C(42)-C(41)	119.6(5)
F(14)-C(42)-C(43)	120.1(5)
C(41)-C(42)-C(43)	120.3(5)
F(15)-C(43)-C(42)	116.4(5)
F(15)-C(43)-C(38)	120.5(5)
C(42)-C(43)-C(38)	123.1(5)
C(49)-C(44)-C(45)	115.2(5)
C(49)-C(44)-P(2)	120.5(4)
C(45)-C(44)-P(2)	124.1(4)
F(16)-C(45)-C(46)	117.8(5)
F(16)-C(45)-C(44)	120.2(5)
C(46)-C(45)-C(44)	121.9(5)

F(17)-C(46)-C(45)	119.4(5)
F(17)-C(46)-C(47)	120.0(5)
C(45)-C(46)-C(47)	120.7(5)
F(18)-C(47)-C(48)	120.5(5)
F(18)-C(47)-C(46)	119.3(5)
C(48)-C(47)-C(46)	120.2(5)
F(19)-C(48)-C(47)	119.5(5)
F(19)-C(48)-C(49)	122.4(5)
C(47)-C(48)-C(49)	118.1(5)
F(20)-C(49)-C(48)	115.2(5)
F(20)-C(49)-C(44)	120.8(5)
C(48)-C(49)-C(44)	124.0(5)
O(5)-C(50)-Cr(1)	176.2(4)
C(52)-C(51)-O(6)	120.7(5)
C(52)-C(51)-C(58A)	121.7(5)
O(6)-C(51)-C(58A)	117.4(4)
C(51)-C(52)-C(53)	118.2(5)
C(51)-C(52)-C(65)	120.4(5)
C(53)-C(52)-C(65)	121.3(5)
C(54)-C(53)-C(52)	120.9(5)
C(54)-C(53)-C(67)	119.0(5)
C(52)-C(53)-C(67)	120.1(5)
C(53)-C(54)-O(7)	121.9(5)
C(53)-C(54)-C(54A)	122.2(5)
O(7)-C(54)-C(54A)	115.9(5)
C(58A)-C(54A)-C(55)	118.7(5)
C(58A)-C(54A)-C(54)	117.0(5)
C(55)-C(54A)-C(54)	124.3(5)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)	70.1(3)
C(55)-C(54A)-Cr(2)	65.9(3)
C(54)-C(54A)-Cr(2)	138.3(3)
C(56)-C(55)-C(54A)	122.0(5)
C(56)-C(55)-Cr(2)	71.0(3)

C(54A)-C(55)-Cr(2)	78.3(3)
C(56)-C(55)-H(55A)	118.9
C(54A)-C(55)-H(55A)	118.9
Cr(2)-C(55)-H(55A)	118.9
C(55)-C(56)-C(57)	119.0(5)
C(55)-C(56)-Cr(2)	72.9(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)	70.4(3)
C(55)-C(56)-H(56A)	120.2
C(57)-C(56)-H(56A)	120.2
Cr(2)-C(56)-H(56A)	120.2
C(58)-C(57)-C(56)	120.6(5)
C(58)-C(57)-Cr(2)	72.0(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)	71.6(3)
C(58)-C(57)-H(57A)	119.2
C(56)-C(57)-H(57A)	119.2
Cr(2)-C(57)-H(57A)	119.2
C(57)-C(58)-C(58A)	120.2(5)
C(57)-C(58)-Cr(2)	71.0(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)	76.3(3)
C(57)-C(58)-H(58A)	119.8
C(58A)-C(58)-H(58A)	119.8
Cr(2)-C(58)-H(58A)	119.8
C(54A)-C(58A)-C(58)	118.7(5)
C(54A)-C(58A)-C(51)	119.3(5)
C(58)-C(58A)-C(51)	122.0(5)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)	74.8(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)	66.7(2)
C(51)-C(58A)-Cr(2)	130.2(3)
Si(2)-C(59)-H(59A)	109.5
Si(2)-C(59)-H(59B)	109.5
H(59A)-C(59)-H(59B)	109.5
Si(2)-C(59)-H(59C)	109.5
H(59A)-C(59)-H(59C)	109.5

H(59B)-C(59)-H(59C)	109.5
Si(2)-C(60)-H(60C)	109.5
Si(2)-C(60)-H(60B)	109.5
H(60C)-C(60)-H(60B)	109.5
Si(2)-C(60)-H(60A)	109.5
H(60C)-C(60)-H(60A)	109.5
H(60B)-C(60)-H(60A)	109.5
C(63)-C(61)-C(62)	108.9(6)
C(63)-C(61)-C(64)	109.1(5)
C(62)-C(61)-C(64)	108.2(5)
C(63)-C(61)-Si(2)	110.7(4)
C(62)-C(61)-Si(2)	110.2(4)
C(64)-C(61)-Si(2)	109.6(4)
C(61)-C(62)-H(62A)	109.5
C(61)-C(62)-H(62B)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(61)-C(62)-H(62C)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(61)-C(63)-H(63A)	109.5
C(61)-C(63)-H(63B)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63B)	109.5
C(61)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63A)-C(63)-H(63C)	109.5
H(63B)-C(63)-H(63C)	109.5
C(61)-C(64)-H(64C)	109.5
C(61)-C(64)-H(64B)	109.5
H(64C)-C(64)-H(64B)	109.5
C(61)-C(64)-H(64A)	109.5
H(64C)-C(64)-H(64A)	109.5
H(64B)-C(64)-H(64A)	109.5
C(52)-C(65)-C(66)	111.3(4)
C(52)-C(65)-H(65A)	109.4

C(66)-C(65)-H(65A)	109.4
C(52)-C(65)-H(65B)	109.4
C(66)-C(65)-H(65B)	109.4
H(65A)-C(65)-H(65B)	108.0
C(65)-C(66)-H(66C)	109.5
C(65)-C(66)-H(66B)	109.5
H(66C)-C(66)-H(66B)	109.5
C(65)-C(66)-H(66A)	109.5
H(66C)-C(66)-H(66A)	109.5
H(66B)-C(66)-H(66A)	109.5
C(53)-C(67)-C(68)	112.7(4)
C(53)-C(67)-H(67A)	109.1
C(68)-C(67)-H(67A)	109.1
C(53)-C(67)-H(67B)	109.1
C(68)-C(67)-H(67B)	109.1
H(67A)-C(67)-H(67B)	107.8
C(67)-C(68)-H(68A)	109.5
C(67)-C(68)-H(68B)	109.5
H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5
C(67)-C(68)-H(68C)	109.5
H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5
H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5
O(7)-C(69)-H(69C)	109.5
O(7)-C(69)-H(69B)	109.5
H(69C)-C(69)-H(69B)	109.5
O(7)-C(69)-H(69A)	109.5
H(69C)-C(69)-H(69A)	109.5
H(69B)-C(69)-H(69A)	109.5
O(8)-C(70)-C(71)	105.8(4)
O(8)-C(70)-C(75)	111.9(4)
C(71)-C(70)-C(75)	112.4(4)
O(8)-C(70)-H(70)	108.9
C(71)-C(70)-H(70)	108.9

C(75)-C(70)-H(70)	108.9
C(70)-C(71)-C(72)	111.5(4)
C(70)-C(71)-H(71A)	109.3
C(72)-C(71)-H(71A)	109.3
C(70)-C(71)-H(71B)	109.3
C(72)-C(71)-H(71B)	109.3
H(71A)-C(71)-H(71B)	108.0
C(73)-C(72)-C(71)	110.2(4)
C(73)-C(72)-H(72A)	109.6
C(71)-C(72)-H(72A)	109.6
C(73)-C(72)-H(72B)	109.6
C(71)-C(72)-H(72B)	109.6
H(72A)-C(72)-H(72B)	108.1
C(72)-C(73)-C(74)	110.9(4)
C(72)-C(73)-H(73A)	109.5
C(74)-C(73)-H(73A)	109.5
C(72)-C(73)-H(73B)	109.5
C(74)-C(73)-H(73B)	109.5
H(73A)-C(73)-H(73B)	108.1
C(73)-C(74)-C(75)	111.7(4)
C(73)-C(74)-H(74A)	109.3
C(75)-C(74)-H(74A)	109.3
C(73)-C(74)-H(74B)	109.3
C(75)-C(74)-H(74B)	109.3
H(74A)-C(74)-H(74B)	107.9
O(9)-C(75)-C(70)	108.4(4)
O(9)-C(75)-C(74)	107.8(4)
C(70)-C(75)-C(74)	110.2(4)
O(9)-C(75)-H(75)	110.1
C(70)-C(75)-H(75)	110.1
C(74)-C(75)-H(75)	110.1
C(77)-C(76)-C(81)	115.9(5)
C(77)-C(76)-P(3)	121.8(4)

C(81)-C(76)-P(3)	122.2(4)
F(21)-C(77)-C(78)	116.7(5)
F(21)-C(77)-C(76)	120.6(4)
C(78)-C(77)-C(76)	122.7(5)
F(22)-C(78)-C(79)	119.8(5)
F(22)-C(78)-C(77)	120.4(5)
C(79)-C(78)-C(77)	119.8(5)
F(23)-C(79)-C(78)	120.7(5)
F(23)-C(79)-C(80)	119.5(5)
C(78)-C(79)-C(80)	119.7(5)
F(24)-C(80)-C(81)	121.1(5)
F(24)-C(80)-C(79)	119.4(5)
C(81)-C(80)-C(79)	119.5(5)
F(25)-C(81)-C(80)	116.5(5)
F(25)-C(81)-C(76)	121.2(5)
C(80)-C(81)-C(76)	122.3(5)
C(83)-C(82)-C(87)	114.5(5)
C(83)-C(82)-P(3)	123.5(4)
C(87)-C(82)-P(3)	121.9(4)
F(26)-C(83)-C(84)	114.9(5)
F(26)-C(83)-C(82)	120.7(4)
C(84)-C(83)-C(82)	124.4(5)
F(27)-C(84)-C(83)	122.0(4)
F(27)-C(84)-C(85)	119.5(5)
C(83)-C(84)-C(85)	118.6(5)
F(28)-C(85)-C(86)	120.5(5)
F(28)-C(85)-C(84)	120.6(5)
C(86)-C(85)-C(84)	118.9(5)
F(29)-C(86)-C(87)	120.8(5)
F(29)-C(86)-C(85)	118.8(5)
C(87)-C(86)-C(85)	120.4(5)
F(30)-C(87)-C(86)	116.0(5)
F(30)-C(87)-C(82)	120.7(5)

C(86)-C(87)-C(82)	123.3(5)
C(89)-C(88)-C(93)	113.6(5)
C(89)-C(88)-P(4)	124.2(4)
C(93)-C(88)-P(4)	122.1(4)
F(31)-C(89)-C(88)	121.1(4)
F(31)-C(89)-C(90)	113.8(5)
C(88)-C(89)-C(90)	125.0(5)
F(32)-C(90)-C(91)	120.4(5)
F(32)-C(90)-C(89)	121.5(5)
C(91)-C(90)-C(89)	118.1(5)
F(33)-C(91)-C(92)	120.9(5)
F(33)-C(91)-C(90)	119.6(5)
C(92)-C(91)-C(90)	119.5(5)
F(34)-C(92)-C(91)	120.0(5)
F(34)-C(92)-C(93)	120.3(5)
C(91)-C(92)-C(93)	119.7(5)
F(35)-C(93)-C(92)	115.8(4)
F(35)-C(93)-C(88)	120.2(5)
C(92)-C(93)-C(88)	124.0(5)
C(99)-C(94)-C(95)	113.5(5)
C(99)-C(94)-P(4)	125.8(4)
C(95)-C(94)-P(4)	120.6(4)
C(96)-C(95)-F(36)	115.6(5)
C(96)-C(95)-C(94)	124.2(5)
F(36)-C(95)-C(94)	120.1(5)
F(37)-C(96)-C(95)	120.8(5)
F(37)-C(96)-C(97)	119.0(5)
C(95)-C(96)-C(97)	120.2(5)
F(38)-C(97)-C(96)	121.0(5)
F(38)-C(97)-C(98)	120.3(5)
C(96)-C(97)-C(98)	118.8(5)
F(39)-C(98)-C(99)	121.3(5)
F(39)-C(98)-C(97)	119.5(5)

C(99)-C(98)-C(97)	119.2(5)
F(40)-C(99)-C(98)	114.6(5)
F(40)-C(99)-C(94)	121.2(5)
C(98)-C(99)-C(94)	124.2(5)
O(10)-C(100)-Cr(2)	177.4(4)
C(1)-O(1)-Si(1)	133.4(3)
C(4)-O(2)-C(19)	114.3(4)
C(20)-O(3)-P(1)	121.1(3)
C(25)-O(4)-P(2)	128.6(3)
C(51)-O(6)-Si(2)	135.5(3)
C(54)-O(7)-C(69)	114.6(4)
C(70)-O(8)-P(3)	128.3(3)
C(75)-O(9)-P(4)	121.3(3)
O(3)-P(1)-C(26)	94.94(19)
O(3)-P(1)-C(32)	96.66(18)
C(26)-P(1)-C(32)	94.6(2)
O(3)-P(1)-Cr(1)	120.08(12)
C(26)-P(1)-Cr(1)	120.08(14)
C(32)-P(1)-Cr(1)	123.81(17)
O(4)-P(2)-C(44)	95.87(19)
O(4)-P(2)-C(38)	98.14(19)
C(44)-P(2)-C(38)	96.6(2)
O(4)-P(2)-Cr(1)	117.04(13)
C(44)-P(2)-Cr(1)	114.69(14)
C(38)-P(2)-Cr(1)	128.30(17)
O(8)-P(3)-C(82)	98.19(19)
O(8)-P(3)-C(76)	95.55(18)
C(82)-P(3)-C(76)	96.1(2)
O(8)-P(3)-Cr(2)	117.36(13)
C(82)-P(3)-Cr(2)	128.18(17)
C(76)-P(3)-Cr(2)	115.09(14)
O(9)-P(4)-C(94)	95.51(19)
O(9)-P(4)-C(88)	96.36(18)

C(94)-P(4)-C(88)	94.1(2)
O(9)-P(4)-Cr(2)	120.24(12)
C(94)-P(4)-Cr(2)	119.58(15)
C(88)-P(4)-Cr(2)	124.34(17)
C(50)-Cr(1)-C(7)	120.3(2)
C(50)-Cr(1)-C(8)	89.8(2)
C(7)-Cr(1)-C(8)	37.02(17)
C(50)-Cr(1)-C(6)	156.7(2)
C(7)-Cr(1)-C(6)	37.38(18)
C(8)-Cr(1)-C(6)	67.19(19)
C(50)-Cr(1)-P(1)	89.79(15)
C(7)-Cr(1)-P(1)	89.51(13)
C(8)-Cr(1)-P(1)	111.41(13)
C(6)-Cr(1)-P(1)	95.28(13)
C(50)-Cr(1)-C(5)	145.01(19)
C(7)-Cr(1)-C(5)	66.30(18)
C(8)-Cr(1)-C(5)	78.40(18)
C(6)-Cr(1)-C(5)	36.76(16)
P(1)-Cr(1)-C(5)	125.20(14)
C(50)-Cr(1)-P(2)	83.96(15)
C(7)-Cr(1)-P(2)	155.75(17)
C(8)-Cr(1)-P(2)	158.54(14)
C(6)-Cr(1)-P(2)	118.76(15)
P(1)-Cr(1)-P(2)	89.13(5)
C(5)-Cr(1)-P(2)	95.11(13)
C(50)-Cr(1)-C(8A)	85.81(19)
C(7)-Cr(1)-C(8A)	65.44(18)
C(8)-Cr(1)-C(8A)	36.39(15)
C(6)-Cr(1)-C(8A)	77.68(18)
P(1)-Cr(1)-C(8A)	147.36(13)
C(5)-Cr(1)-C(8A)	65.16(18)
P(2)-Cr(1)-C(8A)	122.40(13)
C(50)-Cr(1)-C(4A)	109.18(19)

C(7)-Cr(1)-C(4A)	76.15(17)
C(8)-Cr(1)-C(4A)	64.40(17)
C(6)-Cr(1)-C(4A)	65.01(17)
P(1)-Cr(1)-C(4A)	160.17(13)
C(5)-Cr(1)-C(4A)	36.16(16)
P(2)-Cr(1)-C(4A)	98.33(12)
C(8A)-Cr(1)-C(4A)	35.01(16)
C(100)-Cr(2)-C(57)	120.3(2)
C(100)-Cr(2)-C(58)	89.8(2)
C(57)-Cr(2)-C(58)	36.97(17)
C(100)-Cr(2)-C(56)	157.2(2)
C(57)-Cr(2)-C(56)	37.98(18)
C(58)-Cr(2)-C(56)	67.59(19)
C(100)-Cr(2)-P(4)	88.69(15)
C(57)-Cr(2)-P(4)	90.26(13)
C(58)-Cr(2)-P(4)	111.53(13)
C(56)-Cr(2)-P(4)	96.74(14)
C(100)-Cr(2)-C(55)	145.1(2)
C(57)-Cr(2)-C(55)	66.22(18)
C(58)-Cr(2)-C(55)	78.47(18)
C(56)-Cr(2)-C(55)	36.04(16)
P(4)-Cr(2)-C(55)	126.17(14)
C(100)-Cr(2)-P(3)	85.28(15)
C(57)-Cr(2)-P(3)	154.42(17)
C(58)-Cr(2)-P(3)	158.97(13)
C(56)-Cr(2)-P(3)	116.87(15)
P(4)-Cr(2)-P(3)	88.82(5)
C(55)-Cr(2)-P(3)	94.07(13)
C(100)-Cr(2)-C(58A)	85.86(19)
C(57)-Cr(2)-C(58A)	65.77(18)
C(58)-Cr(2)-C(58A)	36.94(16)
C(56)-Cr(2)-C(58A)	77.76(18)
P(4)-Cr(2)-C(58A)	147.86(13)

C(55)-Cr(2)-C(58A)	65.04(17)
P(3)-Cr(2)-C(58A)	122.15(13)
C(100)-Cr(2)-C(54A)	109.66(19)
C(57)-Cr(2)-C(54A)	76.03(17)
C(58)-Cr(2)-C(54A)	64.71(17)
C(56)-Cr(2)-C(54A)	64.25(17)
P(4)-Cr(2)-C(54A)	160.87(13)
C(55)-Cr(2)-C(54A)	35.80(16)
P(3)-Cr(2)-C(54A)	97.80(12)
C(58A)-Cr(2)-C(54A)	35.04(15)
O(1)-Si(1)-C(10)	109.0(2)
O(1)-Si(1)-C(9)	107.4(2)
C(10)-Si(1)-C(9)	113.1(2)
O(1)-Si(1)-C(11)	108.7(2)
C(10)-Si(1)-C(11)	109.9(2)
C(9)-Si(1)-C(11)	108.6(3)
O(6)-Si(2)-C(59)	111.1(3)
O(6)-Si(2)-C(60)	111.8(2)
C(59)-Si(2)-C(60)	106.5(3)
O(6)-Si(2)-C(61)	103.0(2)
C(59)-Si(2)-C(61)	113.0(3)
C(60)-Si(2)-C(61)	111.5(3)

Torsion angles [°] for [29].

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	177.0(4)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	-6.0(7)
O(1)-C(1)-C(2)-C(15)	-6.7(7)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(15)	170.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	6.4(7)
C(15)-C(2)-C(3)-C(4)	-169.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(17)	-168.0(4)
C(15)-C(2)-C(3)-C(17)	15.7(6)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	-179.5(4)
C(17)-C(3)-C(4)-O(2)	-5.1(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	1.0(7)
C(17)-C(3)-C(4)-C(4A)	175.5(4)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-8.9(7)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(8A)	171.6(4)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	174.2(4)
O(2)-C(4)-C(4A)-C(5)	-5.3(6)
C(3)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	83.7(7)
O(2)-C(4)-C(4A)-Cr(1)	-95.8(6)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-9.7(6)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	167.2(4)
Cr(1)-C(4A)-C(5)-C(6)	-58.7(4)
C(8A)-C(4A)-C(5)-Cr(1)	49.0(4)
C(4)-C(4A)-C(5)-Cr(1)	-134.1(4)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	6.8(6)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-55.3(4)
C(4A)-C(5)-C(6)-Cr(1)	62.1(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.1(7)
Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-54.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	56.0(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-6.0(7)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(8A)	-60.8(4)

C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	54.8(4)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-172.4(4)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	4.6(6)
Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(8)	51.5(4)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	9.1(6)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-173.8(4)
Cr(1)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-126.9(4)
C(4)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	136.1(4)
C(5)-C(4A)-C(8A)-Cr(1)	-46.9(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	3.0(7)
Cr(1)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-55.0(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	-178.6(4)
Cr(1)-C(8)-C(8A)-C(1)	123.4(4)
C(7)-C(8)-C(8A)-Cr(1)	58.0(4)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-1.9(7)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(4A)	175.3(4)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	179.7(4)
O(1)-C(1)-C(8A)-C(8)	-3.1(6)
C(2)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	-94.4(5)
O(1)-C(1)-C(8A)-Cr(1)	82.7(5)
C(1)-C(2)-C(15)-C(16)	-78.3(6)
C(3)-C(2)-C(15)-C(16)	97.9(5)
C(4)-C(3)-C(17)-C(18)	-102.5(6)
C(2)-C(3)-C(17)-C(18)	71.9(6)
O(3)-C(20)-C(21)-C(22)	-172.6(4)
C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	-54.1(6)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	55.8(6)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-56.7(6)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	56.8(6)
O(3)-C(20)-C(25)-O(4)	-70.3(5)
C(21)-C(20)-C(25)-O(4)	172.4(4)
O(3)-C(20)-C(25)-C(24)	170.7(4)
C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	53.4(5)

C(23)-C(24)-C(25)-O(4)	-178.4(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	-55.9(6)
C(31)-C(26)-C(27)-F(1)	177.8(4)
P(1)-C(26)-C(27)-F(1)	-2.6(6)
C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.8(7)
P(1)-C(26)-C(27)-C(28)	177.8(4)
F(1)-C(27)-C(28)-F(2)	1.9(7)
C(26)-C(27)-C(28)-F(2)	-178.5(4)
F(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-178.5(4)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.2(8)
F(2)-C(28)-C(29)-F(3)	0.5(7)
C(27)-C(28)-C(29)-F(3)	-179.1(4)
F(2)-C(28)-C(29)-C(30)	179.5(4)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.2(7)
F(3)-C(29)-C(30)-F(4)	-2.7(7)
C(28)-C(29)-C(30)-F(4)	178.3(4)
F(3)-C(29)-C(30)-C(31)	179.1(4)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.2(8)
F(4)-C(30)-C(31)-F(5)	-2.2(7)
C(29)-C(30)-C(31)-F(5)	175.9(4)
F(4)-C(30)-C(31)-C(26)	-179.2(4)
C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	-1.0(8)
C(27)-C(26)-C(31)-F(5)	-175.1(4)
P(1)-C(26)-C(31)-F(5)	5.2(6)
C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	1.8(7)
P(1)-C(26)-C(31)-C(30)	-177.9(4)
C(37)-C(32)-C(33)-F(6)	179.5(4)
P(1)-C(32)-C(33)-F(6)	0.9(7)
C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.4(8)
P(1)-C(32)-C(33)-C(34)	-179.0(4)
F(6)-C(33)-C(34)-F(7)	2.1(7)
C(32)-C(33)-C(34)-F(7)	-178.0(5)
F(6)-C(33)-C(34)-C(35)	-178.9(4)

C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.0(8)
F(7)-C(34)-C(35)-F(8)	-0.3(7)
C(33)-C(34)-C(35)-F(8)	-179.3(5)
F(7)-C(34)-C(35)-C(36)	179.1(5)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.0(8)
F(8)-C(35)-C(36)-F(9)	-1.3(8)
C(34)-C(35)-C(36)-F(9)	179.4(4)
F(8)-C(35)-C(36)-C(37)	177.8(4)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-1.6(8)
F(9)-C(36)-C(37)-F(10)	0.5(7)
C(35)-C(36)-C(37)-F(10)	-178.6(5)
F(9)-C(36)-C(37)-C(32)	-178.7(4)
C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	2.2(8)
C(33)-C(32)-C(37)-F(10)	179.7(4)
P(1)-C(32)-C(37)-F(10)	-1.7(7)
C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	-1.2(7)
P(1)-C(32)-C(37)-C(36)	177.5(4)
C(43)-C(38)-C(39)-F(11)	176.9(4)
P(2)-C(38)-C(39)-F(11)	-3.3(6)
C(43)-C(38)-C(39)-C(40)	-3.3(7)
P(2)-C(38)-C(39)-C(40)	176.5(4)
F(11)-C(39)-C(40)-F(12)	3.0(7)
C(38)-C(39)-C(40)-F(12)	-176.8(4)
F(11)-C(39)-C(40)-C(41)	-178.2(4)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	2.0(8)
F(12)-C(40)-C(41)-F(13)	-1.7(7)
C(39)-C(40)-C(41)-F(13)	179.5(4)
F(12)-C(40)-C(41)-C(42)	179.3(4)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.5(7)
F(13)-C(41)-C(42)-F(14)	-0.4(7)
C(40)-C(41)-C(42)-F(14)	178.7(4)
F(13)-C(41)-C(42)-C(43)	179.7(4)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-1.3(8)

F(14)-C(42)-C(43)-F(15)	-0.4(7)
C(41)-C(42)-C(43)-F(15)	179.5(4)
F(14)-C(42)-C(43)-C(38)	179.8(4)
C(41)-C(42)-C(43)-C(38)	-0.3(8)
C(39)-C(38)-C(43)-F(15)	-177.4(4)
P(2)-C(38)-C(43)-F(15)	2.8(6)
C(39)-C(38)-C(43)-C(42)	2.4(7)
P(2)-C(38)-C(43)-C(42)	-177.4(4)
C(49)-C(44)-C(45)-F(16)	-178.3(4)
P(2)-C(44)-C(45)-F(16)	-2.4(7)
C(49)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.6(7)
P(2)-C(44)-C(45)-C(46)	175.2(4)
F(16)-C(45)-C(46)-F(17)	-3.1(7)
C(44)-C(45)-C(46)-F(17)	179.1(4)
F(16)-C(45)-C(46)-C(47)	178.2(4)
C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	0.4(8)
F(17)-C(46)-C(47)-F(18)	2.9(7)
C(45)-C(46)-C(47)-F(18)	-178.4(4)
F(17)-C(46)-C(47)-C(48)	-178.2(4)
C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	0.4(8)
F(18)-C(47)-C(48)-F(19)	-1.1(7)
C(46)-C(47)-C(48)-F(19)	-179.9(4)
F(18)-C(47)-C(48)-C(49)	177.7(4)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	-1.1(8)
F(19)-C(48)-C(49)-F(20)	0.0(7)
C(47)-C(48)-C(49)-F(20)	-178.8(4)
F(19)-C(48)-C(49)-C(44)	179.7(4)
C(47)-C(48)-C(49)-C(44)	0.9(8)
C(45)-C(44)-C(49)-F(20)	179.7(4)
P(2)-C(44)-C(49)-F(20)	3.7(6)
C(45)-C(44)-C(49)-C(48)	-0.1(7)
P(2)-C(44)-C(49)-C(48)	-176.1(4)
O(6)-C(51)-C(52)-C(53)	-179.8(4)

C(58A)-C(51)-C(52)-C(53)	5.7(7)
O(6)-C(51)-C(52)-C(65)	3.4(7)
C(58A)-C(51)-C(52)-C(65)	-171.1(4)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	-6.4(7)
C(65)-C(52)-C(53)-C(54)	170.4(4)
C(51)-C(52)-C(53)-C(67)	172.4(4)
C(65)-C(52)-C(53)-C(67)	-10.8(6)
C(52)-C(53)-C(54)-O(7)	179.3(4)
C(67)-C(53)-C(54)-O(7)	0.4(7)
C(52)-C(53)-C(54)-C(54A)	0.2(7)
C(67)-C(53)-C(54)-C(54A)	-178.7(4)
C(53)-C(54)-C(54A)-C(58A)	6.5(7)
O(7)-C(54)-C(54A)-C(58A)	-172.6(4)
C(53)-C(54)-C(54A)-C(55)	-174.7(4)
O(7)-C(54)-C(54A)-C(55)	6.2(6)
C(53)-C(54)-C(54A)-Cr(2)	-83.4(7)
O(7)-C(54)-C(54A)-Cr(2)	97.5(6)
C(58A)-C(54A)-C(55)-C(56)	10.6(7)
C(54)-C(54A)-C(55)-C(56)	-168.1(4)
Cr(2)-C(54A)-C(55)-C(56)	58.6(4)
C(58A)-C(54A)-C(55)-Cr(2)	-48.0(4)
C(54)-C(54A)-C(55)-Cr(2)	133.3(4)
C(54A)-C(55)-C(56)-C(57)	-6.9(7)
Cr(2)-C(55)-C(56)-C(57)	55.2(4)
C(54A)-C(55)-C(56)-Cr(2)	-62.1(4)
C(55)-C(56)-C(57)-C(58)	-1.5(7)
Cr(2)-C(56)-C(57)-C(58)	55.0(4)
C(55)-C(56)-C(57)-Cr(2)	-56.4(4)
C(56)-C(57)-C(58)-C(58A)	5.9(7)
Cr(2)-C(57)-C(58)-C(58A)	60.7(4)
C(56)-C(57)-C(58)-Cr(2)	-54.8(4)
C(55)-C(54A)-C(58A)-C(58)	-5.9(6)
C(54)-C(54A)-C(58A)-C(58)	173.0(4)

Cr(2)-C(54A)-C(58A)-C(58)	-52.0(4)
C(55)-C(54A)-C(58A)-C(51)	174.2(4)
C(54)-C(54A)-C(58A)-C(51)	-7.0(6)
Cr(2)-C(54A)-C(58A)-C(51)	128.0(4)
C(55)-C(54A)-C(58A)-Cr(2)	46.2(4)
C(54)-C(54A)-C(58A)-Cr(2)	-135.0(4)
C(57)-C(58)-C(58A)-C(54A)	-2.1(6)
Cr(2)-C(58)-C(58A)-C(54A)	55.9(4)
C(57)-C(58)-C(58A)-C(51)	177.9(4)
Cr(2)-C(58)-C(58A)-C(51)	-124.1(4)
C(57)-C(58)-C(58A)-Cr(2)	-58.1(4)
C(52)-C(51)-C(58A)-C(54A)	1.0(7)
O(6)-C(51)-C(58A)-C(54A)	-173.7(4)
C(52)-C(51)-C(58A)-C(58)	-179.0(4)
O(6)-C(51)-C(58A)-C(58)	6.4(6)
C(52)-C(51)-C(58A)-Cr(2)	95.7(5)
O(6)-C(51)-C(58A)-Cr(2)	-78.9(5)
C(51)-C(52)-C(65)-C(66)	87.4(6)
C(53)-C(52)-C(65)-C(66)	-89.3(5)
C(54)-C(53)-C(67)-C(68)	101.9(5)
C(52)-C(53)-C(67)-C(68)	-77.0(6)
O(8)-C(70)-C(71)-C(72)	177.7(4)
C(75)-C(70)-C(71)-C(72)	55.4(6)
C(70)-C(71)-C(72)-C(73)	-56.2(6)
C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	56.7(6)
C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	-56.9(6)
O(8)-C(70)-C(75)-O(9)	69.4(5)
C(71)-C(70)-C(75)-O(9)	-171.8(4)
O(8)-C(70)-C(75)-C(74)	-172.9(4)
C(71)-C(70)-C(75)-C(74)	-54.1(6)
C(73)-C(74)-C(75)-O(9)	172.7(4)
C(73)-C(74)-C(75)-C(70)	54.6(6)
C(81)-C(76)-C(77)-F(21)	-178.1(4)

P(3)-C(76)-C(77)-F(21)	-1.9(6)
C(81)-C(76)-C(77)-C(78)	0.6(7)
P(3)-C(76)-C(77)-C(78)	176.8(4)
F(21)-C(77)-C(78)-F(22)	-0.1(7)
C(76)-C(77)-C(78)-F(22)	-178.9(4)
F(21)-C(77)-C(78)-C(79)	178.0(4)
C(76)-C(77)-C(78)-C(79)	-0.8(7)
F(22)-C(78)-C(79)-F(23)	0.1(7)
C(77)-C(78)-C(79)-F(23)	-178.0(4)
F(22)-C(78)-C(79)-C(80)	179.4(4)
C(77)-C(78)-C(79)-C(80)	1.3(8)
F(23)-C(79)-C(80)-F(24)	-1.5(7)
C(78)-C(79)-C(80)-F(24)	179.1(4)
F(23)-C(79)-C(80)-C(81)	177.6(4)
C(78)-C(79)-C(80)-C(81)	-1.7(8)
F(24)-C(80)-C(81)-F(25)	2.2(7)
C(79)-C(80)-C(81)-F(25)	-177.0(4)
F(24)-C(80)-C(81)-C(76)	-179.2(4)
C(79)-C(80)-C(81)-C(76)	1.6(8)
C(77)-C(76)-C(81)-F(25)	177.5(4)
P(3)-C(76)-C(81)-F(25)	1.4(7)
C(77)-C(76)-C(81)-C(80)	-1.0(7)
P(3)-C(76)-C(81)-C(80)	-177.2(4)
C(87)-C(82)-C(83)-F(26)	-176.6(4)
P(3)-C(82)-C(83)-F(26)	5.9(6)
C(87)-C(82)-C(83)-C(84)	1.4(7)
P(3)-C(82)-C(83)-C(84)	-176.2(4)
F(26)-C(83)-C(84)-F(27)	-3.4(6)
C(82)-C(83)-C(84)-F(27)	178.6(4)
F(26)-C(83)-C(84)-C(85)	176.2(4)
C(82)-C(83)-C(84)-C(85)	-1.8(7)
F(27)-C(84)-C(85)-F(28)	0.3(7)
C(83)-C(84)-C(85)-F(28)	-179.4(4)

F(27)-C(84)-C(85)-C(86)	-179.1(4)
C(83)-C(84)-C(85)-C(86)	1.3(7)
F(28)-C(85)-C(86)-F(29)	2.5(7)
C(84)-C(85)-C(86)-F(29)	-178.2(4)
F(28)-C(85)-C(86)-C(87)	-179.8(4)
C(84)-C(85)-C(86)-C(87)	-0.4(7)
F(29)-C(86)-C(87)-F(30)	0.3(7)
C(85)-C(86)-C(87)-F(30)	-177.4(4)
F(29)-C(86)-C(87)-C(82)	177.7(4)
C(85)-C(86)-C(87)-C(82)	0.0(7)
C(83)-C(82)-C(87)-F(30)	176.9(4)
P(3)-C(82)-C(87)-F(30)	-5.5(6)
C(83)-C(82)-C(87)-C(86)	-0.4(7)
P(3)-C(82)-C(87)-C(86)	177.2(4)
C(93)-C(88)-C(89)-F(31)	-177.7(4)
P(4)-C(88)-C(89)-F(31)	2.9(7)
C(93)-C(88)-C(89)-C(90)	0.3(8)
P(4)-C(88)-C(89)-C(90)	-179.1(4)
F(31)-C(89)-C(90)-F(32)	-3.4(7)
C(88)-C(89)-C(90)-F(32)	178.5(5)
F(31)-C(89)-C(90)-C(91)	177.4(4)
C(88)-C(89)-C(90)-C(91)	-0.7(8)
F(32)-C(90)-C(91)-F(33)	0.8(7)
C(89)-C(90)-C(91)-F(33)	-180.0(4)
F(32)-C(90)-C(91)-C(92)	-179.2(5)
C(89)-C(90)-C(91)-C(92)	0.1(8)
F(33)-C(91)-C(92)-F(34)	0.2(8)
C(90)-C(91)-C(92)-F(34)	-179.8(4)
F(33)-C(91)-C(92)-C(93)	-179.0(4)
C(90)-C(91)-C(92)-C(93)	1.0(8)
F(34)-C(92)-C(93)-F(35)	2.3(7)
C(91)-C(92)-C(93)-F(35)	-178.5(4)
F(34)-C(92)-C(93)-C(88)	179.3(4)

C(91)-C(92)-C(93)-C(88)	-1.5(8)
C(89)-C(88)-C(93)-F(35)	177.7(4)
P(4)-C(88)-C(93)-F(35)	-2.9(6)
C(89)-C(88)-C(93)-C(92)	0.8(7)
P(4)-C(88)-C(93)-C(92)	-179.7(4)
C(99)-C(94)-C(95)-C(96)	-2.1(7)
P(4)-C(94)-C(95)-C(96)	175.7(4)
C(99)-C(94)-C(95)-F(36)	175.6(4)
P(4)-C(94)-C(95)-F(36)	-6.6(6)
F(36)-C(95)-C(96)-F(37)	2.0(7)
C(94)-C(95)-C(96)-F(37)	179.8(4)
F(36)-C(95)-C(96)-C(97)	-175.9(4)
C(94)-C(95)-C(96)-C(97)	1.9(8)
F(37)-C(96)-C(97)-F(38)	-0.5(7)
C(95)-C(96)-C(97)-F(38)	177.5(4)
F(37)-C(96)-C(97)-C(98)	-179.1(4)
C(95)-C(96)-C(97)-C(98)	-1.2(7)
F(38)-C(97)-C(98)-F(39)	0.6(7)
C(96)-C(97)-C(98)-F(39)	179.3(4)
F(38)-C(97)-C(98)-C(99)	-177.7(4)
C(96)-C(97)-C(98)-C(99)	1.0(7)
F(39)-C(98)-C(99)-F(40)	-0.6(6)
C(97)-C(98)-C(99)-F(40)	177.7(4)
F(39)-C(98)-C(99)-C(94)	-179.7(4)
C(97)-C(98)-C(99)-C(94)	-1.4(7)
C(95)-C(94)-C(99)-F(40)	-177.2(4)
P(4)-C(94)-C(99)-F(40)	5.1(6)
C(95)-C(94)-C(99)-C(98)	1.9(7)
P(4)-C(94)-C(99)-C(98)	-175.8(4)
C(2)-C(1)-O(1)-Si(1)	-62.7(6)
C(8A)-C(1)-O(1)-Si(1)	120.1(4)
C(3)-C(4)-O(2)-C(19)	100.0(5)
C(4A)-C(4)-O(2)-C(19)	-80.5(5)

C(25)-C(20)-O(3)-P(1)	106.8(4)
C(21)-C(20)-O(3)-P(1)	-133.4(3)
C(20)-C(25)-O(4)-P(2)	64.6(5)
C(24)-C(25)-O(4)-P(2)	-173.3(3)
C(52)-C(51)-O(6)-Si(2)	89.1(6)
C(58A)-C(51)-O(6)-Si(2)	-96.1(5)
C(53)-C(54)-O(7)-C(69)	-98.7(5)
C(54A)-C(54)-O(7)-C(69)	80.5(5)
C(71)-C(70)-O(8)-P(3)	171.9(3)
C(75)-C(70)-O(8)-P(3)	-65.4(5)
C(70)-C(75)-O(9)-P(4)	-106.7(4)
C(74)-C(75)-O(9)-P(4)	134.1(3)
C(20)-O(3)-P(1)-C(26)	166.9(3)
C(20)-O(3)-P(1)-C(32)	71.7(3)
C(20)-O(3)-P(1)-Cr(1)	-63.9(3)
C(31)-C(26)-P(1)-O(3)	-150.3(4)
C(27)-C(26)-P(1)-O(3)	30.1(4)
C(31)-C(26)-P(1)-C(32)	-53.2(4)
C(27)-C(26)-P(1)-C(32)	127.2(4)
C(31)-C(26)-P(1)-Cr(1)	80.6(4)
C(27)-C(26)-P(1)-Cr(1)	-99.1(4)
C(33)-C(32)-P(1)-O(3)	-131.4(4)
C(37)-C(32)-P(1)-O(3)	50.1(4)
C(33)-C(32)-P(1)-C(26)	133.0(4)
C(37)-C(32)-P(1)-C(26)	-45.5(4)
C(33)-C(32)-P(1)-Cr(1)	1.8(5)
C(37)-C(32)-P(1)-Cr(1)	-176.6(3)
C(25)-O(4)-P(2)-C(44)	153.5(4)
C(25)-O(4)-P(2)-C(38)	56.0(4)
C(25)-O(4)-P(2)-Cr(1)	-84.9(4)
C(49)-C(44)-P(2)-O(4)	-145.4(4)
C(45)-C(44)-P(2)-O(4)	39.0(4)
C(49)-C(44)-P(2)-C(38)	-46.5(4)

C(45)-C(44)-P(2)-C(38)	137.9(4)
C(49)-C(44)-P(2)-Cr(1)	91.2(4)
C(45)-C(44)-P(2)-Cr(1)	-84.4(4)
C(39)-C(38)-P(2)-O(4)	-140.2(4)
C(43)-C(38)-P(2)-O(4)	39.6(4)
C(39)-C(38)-P(2)-C(44)	122.9(4)
C(43)-C(38)-P(2)-C(44)	-57.3(4)
C(39)-C(38)-P(2)-Cr(1)	-5.9(5)
C(43)-C(38)-P(2)-Cr(1)	173.9(3)
C(70)-O(8)-P(3)-C(82)	-54.6(4)
C(70)-O(8)-P(3)-C(76)	-151.6(4)
C(70)-O(8)-P(3)-Cr(2)	86.4(4)
C(83)-C(82)-P(3)-O(8)	139.5(4)
C(87)-C(82)-P(3)-O(8)	-37.8(4)
C(83)-C(82)-P(3)-C(76)	-123.9(4)
C(87)-C(82)-P(3)-C(76)	58.7(4)
C(83)-C(82)-P(3)-Cr(2)	4.8(5)
C(87)-C(82)-P(3)-Cr(2)	-172.6(3)
C(77)-C(76)-P(3)-O(8)	143.4(4)
C(81)-C(76)-P(3)-O(8)	-40.7(4)
C(77)-C(76)-P(3)-C(82)	44.5(4)
C(81)-C(76)-P(3)-C(82)	-139.5(4)
C(77)-C(76)-P(3)-Cr(2)	-92.9(4)
C(81)-C(76)-P(3)-Cr(2)	83.1(4)
C(75)-O(9)-P(4)-C(94)	-164.5(3)
C(75)-O(9)-P(4)-C(88)	-69.8(3)
C(75)-O(9)-P(4)-Cr(2)	66.5(3)
C(99)-C(94)-P(4)-O(9)	-32.3(4)
C(95)-C(94)-P(4)-O(9)	150.2(4)
C(99)-C(94)-P(4)-C(88)	-129.1(4)
C(95)-C(94)-P(4)-C(88)	53.4(4)
C(99)-C(94)-P(4)-Cr(2)	97.2(4)
C(95)-C(94)-P(4)-Cr(2)	-80.3(4)

C(89)-C(88)-P(4)-O(9)	134.9(4)
C(93)-C(88)-P(4)-O(9)	-44.5(4)
C(89)-C(88)-P(4)-C(94)	-129.1(4)
C(93)-C(88)-P(4)-C(94)	51.5(4)
C(89)-C(88)-P(4)-Cr(2)	1.2(5)
C(93)-C(88)-P(4)-Cr(2)	-178.1(3)
O(5)-C(50)-Cr(1)-C(7)	59(6)
O(5)-C(50)-Cr(1)-C(8)	36(6)
O(5)-C(50)-Cr(1)-C(6)	45(7)
O(5)-C(50)-Cr(1)-P(1)	148(6)
O(5)-C(50)-Cr(1)-C(5)	-33(7)
O(5)-C(50)-Cr(1)-P(2)	-123(6)
O(5)-C(50)-Cr(1)-C(8A)	0(6)
O(5)-C(50)-Cr(1)-C(4A)	-26(6)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(50)	-38.7(4)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(50)	-171.2(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(8)	-132.5(5)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(6)	132.5(5)
C(8)-C(7)-Cr(1)-P(1)	-128.2(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-P(1)	99.4(3)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(5)	102.5(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(5)	-29.9(3)
C(8)-C(7)-Cr(1)-P(2)	145.1(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-P(2)	12.6(5)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(8A)	30.2(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(8A)	-102.2(3)
C(8)-C(7)-Cr(1)-C(4A)	65.7(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)-C(4A)	-66.8(3)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(50)	147.3(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(50)	-83.2(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(7)	129.5(5)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(6)	-29.1(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(6)	100.4(3)

C(7)-C(8)-Cr(1)-P(1)	57.6(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-P(1)	-172.9(3)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(5)	-65.8(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(5)	63.6(3)
C(7)-C(8)-Cr(1)-P(2)	-140.0(4)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-P(2)	-10.5(6)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(8A)	-129.5(5)
C(7)-C(8)-Cr(1)-C(4A)	-101.2(3)
C(8A)-C(8)-Cr(1)-C(4A)	28.3(3)
C(5)-C(6)-Cr(1)-C(50)	-110.6(5)
C(7)-C(6)-Cr(1)-C(50)	19.6(6)
C(5)-C(6)-Cr(1)-C(7)	-130.2(4)
C(5)-C(6)-Cr(1)-C(8)	-101.4(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)-C(8)	28.8(3)
C(5)-C(6)-Cr(1)-P(1)	147.5(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)-P(1)	-82.2(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)-C(5)	130.2(4)
C(5)-C(6)-Cr(1)-P(2)	55.6(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)-P(2)	-174.1(2)
C(5)-C(6)-Cr(1)-C(8A)	-64.8(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)-C(8A)	65.5(3)
C(5)-C(6)-Cr(1)-C(4A)	-30.2(3)
C(7)-C(6)-Cr(1)-C(4A)	100.1(3)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(50)	70.3(2)
C(26)-P(1)-Cr(1)-C(50)	-172.9(2)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(50)	-53.0(2)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(7)	-169.4(2)
C(26)-P(1)-Cr(1)-C(7)	-52.6(2)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(7)	67.3(2)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(8)	160.0(2)
C(26)-P(1)-Cr(1)-C(8)	-83.2(2)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(8)	36.7(2)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(6)	-132.4(2)

C(26)-P(1)-Cr(1)-C(6)	-15.6(2)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(6)	104.3(2)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(5)	-109.3(2)
C(26)-P(1)-Cr(1)-C(5)	7.5(2)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(5)	127.4(2)
O(3)-P(1)-Cr(1)-P(2)	-13.61(16)
C(26)-P(1)-Cr(1)-P(2)	103.16(19)
C(32)-P(1)-Cr(1)-P(2)	-136.93(19)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(8A)	152.2(3)
C(26)-P(1)-Cr(1)-C(8A)	-91.0(3)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(8A)	28.9(3)
O(3)-P(1)-Cr(1)-C(4A)	-126.2(4)
C(26)-P(1)-Cr(1)-C(4A)	-9.5(4)
C(32)-P(1)-Cr(1)-C(4A)	110.4(4)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(50)	139.8(4)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(50)	10.4(5)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(7)	30.4(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(7)	-99.1(3)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(8)	67.3(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(8)	-62.2(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(6)	-129.5(4)
C(6)-C(5)-Cr(1)-P(1)	-40.9(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-P(1)	-170.3(2)
C(6)-C(5)-Cr(1)-P(2)	-133.4(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-P(2)	97.1(3)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(8A)	103.1(3)
C(4A)-C(5)-Cr(1)-C(8A)	-26.3(3)
C(6)-C(5)-Cr(1)-C(4A)	129.5(4)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(50)	-27.2(2)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(50)	83.9(2)
C(38)-P(2)-Cr(1)-C(50)	-154.5(2)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(7)	149.5(3)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(7)	-99.3(4)

C(38)-P(2)-Cr(1)-C(7)	22.2(4)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(8)	-101.0(4)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(8)	10.2(4)
C(38)-P(2)-Cr(1)-C(8)	131.7(4)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(6)	158.19(19)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(6)	-90.6(2)
C(38)-P(2)-Cr(1)-C(6)	30.9(2)
O(4)-P(2)-Cr(1)-P(1)	62.65(14)
C(44)-P(2)-Cr(1)-P(1)	173.81(19)
C(38)-P(2)-Cr(1)-P(1)	-64.63(19)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(5)	-172.08(19)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(5)	-60.9(2)
C(38)-P(2)-Cr(1)-C(5)	60.6(2)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(8A)	-108.4(2)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(8A)	2.8(3)
C(38)-P(2)-Cr(1)-C(8A)	124.4(2)
O(4)-P(2)-Cr(1)-C(4A)	-135.80(19)
C(44)-P(2)-Cr(1)-C(4A)	-24.6(2)
C(38)-P(2)-Cr(1)-C(4A)	96.9(2)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(50)	-132.8(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(50)	95.3(3)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(50)	-18.9(5)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(7)	101.2(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(7)	-30.7(3)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(7)	-145.0(5)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(8)	131.9(5)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(8)	-114.3(6)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(6)	63.8(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(6)	-68.1(3)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(6)	177.6(5)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-P(1)	144.2(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-P(1)	12.3(4)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-P(1)	-101.9(5)

C(4A)-C(8A)-Cr(1)-C(5)	27.1(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(5)	-104.8(3)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(5)	141.0(5)
C(4A)-C(8A)-Cr(1)-P(2)	-52.6(3)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-P(2)	175.5(3)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-P(2)	61.2(5)
C(8)-C(8A)-Cr(1)-C(4A)	-131.9(5)
C(1)-C(8A)-Cr(1)-C(4A)	113.9(6)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(50)	50.8(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(50)	-60.3(6)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(50)	-173.7(3)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(7)	-66.8(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(7)	-177.9(6)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(7)	68.7(3)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(8)	-29.3(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(8)	-140.4(6)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(8)	106.1(3)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(6)	-104.8(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(6)	144.1(6)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(6)	30.7(3)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-P(1)	-111.6(4)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-P(1)	137.3(5)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-P(1)	23.9(5)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-C(5)	-135.4(4)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(5)	113.4(7)
C(8A)-C(4A)-Cr(1)-P(2)	137.3(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-P(2)	26.2(6)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-P(2)	-87.3(3)
C(4)-C(4A)-Cr(1)-C(8A)	-111.1(7)
C(5)-C(4A)-Cr(1)-C(8A)	135.4(4)
O(10)-C(100)-Cr(2)-C(57)	-57(9)
O(10)-C(100)-Cr(2)-C(58)	-35(9)
O(10)-C(100)-Cr(2)-C(56)	-42(10)

O(10)-C(100)-Cr(2)-P(4)	-146(9)
O(10)-C(100)-Cr(2)-C(55)	35(10)
O(10)-C(100)-Cr(2)-P(3)	125(9)
O(10)-C(100)-Cr(2)-C(58A)	2(9)
O(10)-C(100)-Cr(2)-C(54A)	28(9)
C(58)-C(57)-Cr(2)-C(100)	38.5(4)
C(56)-C(57)-Cr(2)-C(100)	170.7(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)-C(58)	132.2(4)
C(58)-C(57)-Cr(2)-C(56)	-132.2(4)
C(58)-C(57)-Cr(2)-P(4)	127.2(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)-P(4)	-100.7(3)
C(58)-C(57)-Cr(2)-C(55)	-102.8(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)-C(55)	29.4(3)
C(58)-C(57)-Cr(2)-P(3)	-145.0(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)-P(3)	-12.8(5)
C(58)-C(57)-Cr(2)-C(58A)	-30.7(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)-C(58A)	101.5(3)
C(58)-C(57)-Cr(2)-C(54A)	-66.3(3)
C(56)-C(57)-Cr(2)-C(54A)	65.9(3)
C(57)-C(58)-Cr(2)-C(100)	-147.4(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-C(100)	83.4(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-C(57)	-129.1(5)
C(57)-C(58)-Cr(2)-C(56)	29.5(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-C(56)	-99.6(3)
C(57)-C(58)-Cr(2)-P(4)	-58.9(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-P(4)	171.9(2)
C(57)-C(58)-Cr(2)-C(55)	65.6(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-C(55)	-63.6(3)
C(57)-C(58)-Cr(2)-P(3)	136.4(4)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-P(3)	7.2(6)
C(57)-C(58)-Cr(2)-C(58A)	129.1(5)
C(57)-C(58)-Cr(2)-C(54A)	100.6(3)
C(58A)-C(58)-Cr(2)-C(54A)	-28.6(3)

C(55)-C(56)-Cr(2)-C(100)	109.3(5)
C(57)-C(56)-Cr(2)-C(100)	-21.1(7)
C(55)-C(56)-Cr(2)-C(57)	130.3(4)
C(55)-C(56)-Cr(2)-C(58)	101.5(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)-C(58)	-28.8(3)
C(55)-C(56)-Cr(2)-P(4)	-148.0(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)-P(4)	81.7(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)-C(55)	-130.3(4)
C(55)-C(56)-Cr(2)-P(3)	-55.9(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)-P(3)	173.8(2)
C(55)-C(56)-Cr(2)-C(58A)	64.2(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)-C(58A)	-66.1(3)
C(55)-C(56)-Cr(2)-C(54A)	29.8(3)
C(57)-C(56)-Cr(2)-C(54A)	-100.5(3)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(100)	-73.3(2)
C(94)-P(4)-Cr(2)-C(100)	169.4(2)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(100)	50.3(2)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(57)	166.4(2)
C(94)-P(4)-Cr(2)-C(57)	49.1(2)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(57)	-70.0(2)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(58)	-162.6(2)
C(94)-P(4)-Cr(2)-C(58)	80.1(2)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(58)	-39.0(2)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(56)	128.9(2)
C(94)-P(4)-Cr(2)-C(56)	11.6(2)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(56)	-107.5(2)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(55)	106.2(2)
C(94)-P(4)-Cr(2)-C(55)	-11.1(2)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(55)	-130.2(2)
O(9)-P(4)-Cr(2)-P(3)	11.99(16)
C(94)-P(4)-Cr(2)-P(3)	-105.30(19)
C(88)-P(4)-Cr(2)-P(3)	135.60(19)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(58A)	-153.4(3)

C(94)-P(4)-Cr(2)-C(58A)	89.3(3)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(58A)	-29.8(3)
O(9)-P(4)-Cr(2)-C(54A)	122.8(4)
C(94)-P(4)-Cr(2)-C(54A)	5.5(4)
C(88)-P(4)-Cr(2)-C(54A)	-113.6(4)
C(56)-C(55)-Cr(2)-C(100)	-140.2(4)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-C(100)	-10.1(5)
C(56)-C(55)-Cr(2)-C(57)	-30.8(3)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-C(57)	99.2(3)
C(56)-C(55)-Cr(2)-C(58)	-67.6(3)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-C(58)	62.4(3)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-C(56)	130.1(4)
C(56)-C(55)-Cr(2)-P(4)	40.7(3)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-P(4)	170.8(2)
C(56)-C(55)-Cr(2)-P(3)	132.2(3)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-P(3)	-97.7(3)
C(56)-C(55)-Cr(2)-C(58A)	-104.0(3)
C(54A)-C(55)-Cr(2)-C(58A)	26.0(3)
C(56)-C(55)-Cr(2)-C(54A)	-130.1(4)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(100)	26.7(2)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(100)	154.3(2)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(100)	-84.6(2)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(57)	-150.3(3)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(57)	-22.6(4)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(57)	98.5(4)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(58)	103.6(4)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(58)	-128.7(4)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(58)	-7.6(5)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(56)	-159.1(2)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(56)	-31.4(2)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(56)	89.7(2)
O(8)-P(3)-Cr(2)-P(4)	-62.11(15)
C(82)-P(3)-Cr(2)-P(4)	65.54(19)

C(76)-P(3)-Cr(2)-P(4)	-173.36(18)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(55)	171.71(19)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(55)	-60.6(2)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(55)	60.5(2)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(58A)	108.8(2)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(58A)	-123.6(2)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(58A)	-2.5(2)
O(8)-P(3)-Cr(2)-C(54A)	135.90(19)
C(82)-P(3)-Cr(2)-C(54A)	-96.5(2)
C(76)-P(3)-Cr(2)-C(54A)	24.7(2)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-C(100)	133.7(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-C(100)	-95.1(3)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-C(100)	17.9(5)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-C(57)	-100.4(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-C(57)	30.8(3)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-C(57)	143.8(5)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-C(58)	-131.2(4)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-C(58)	113.0(6)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-C(56)	-62.3(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-C(56)	68.9(3)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-C(56)	-178.1(5)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-P(4)	-145.4(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-P(4)	-14.3(4)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-P(4)	98.8(5)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-C(55)	-26.6(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-C(55)	104.6(3)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-C(55)	-142.4(5)
C(54A)-C(58A)-Cr(2)-P(3)	51.9(3)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-P(3)	-176.9(3)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-P(3)	-63.9(5)
C(58)-C(58A)-Cr(2)-C(54A)	131.2(4)
C(51)-C(58A)-Cr(2)-C(54A)	-115.8(6)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-C(100)	-50.0(3)

C(55)-C(54A)-Cr(2)-C(100)	173.9(3)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-C(100)	58.7(6)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-C(57)	67.6(3)
C(55)-C(54A)-Cr(2)-C(57)	-68.6(3)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-C(57)	176.2(6)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-C(58)	30.0(3)
C(55)-C(54A)-Cr(2)-C(58)	-106.1(3)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-C(58)	138.7(6)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-C(56)	106.1(3)
C(55)-C(54A)-Cr(2)-C(56)	-30.0(3)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-C(56)	-145.2(6)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-P(4)	112.9(4)
C(55)-C(54A)-Cr(2)-P(4)	-23.2(5)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-P(4)	-138.4(4)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-C(55)	136.1(4)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-C(55)	-115.2(7)
C(58A)-C(54A)-Cr(2)-P(3)	-137.7(3)
C(55)-C(54A)-Cr(2)-P(3)	86.1(3)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-P(3)	-29.1(6)
C(55)-C(54A)-Cr(2)-C(58A)	-136.1(4)
C(54)-C(54A)-Cr(2)-C(58A)	108.7(7)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(10)	-6.0(5)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(9)	116.9(5)
C(1)-O(1)-Si(1)-C(11)	-125.8(5)
C(12)-C(11)-Si(1)-O(1)	71.2(4)
C(13)-C(11)-Si(1)-O(1)	-168.7(4)
C(14)-C(11)-Si(1)-O(1)	-49.6(4)
C(12)-C(11)-Si(1)-C(10)	-48.0(4)
C(13)-C(11)-Si(1)-C(10)	72.1(5)
C(14)-C(11)-Si(1)-C(10)	-168.8(4)
C(12)-C(11)-Si(1)-C(9)	-172.3(4)
C(13)-C(11)-Si(1)-C(9)	-52.1(4)
C(14)-C(11)-Si(1)-C(9)	66.9(4)

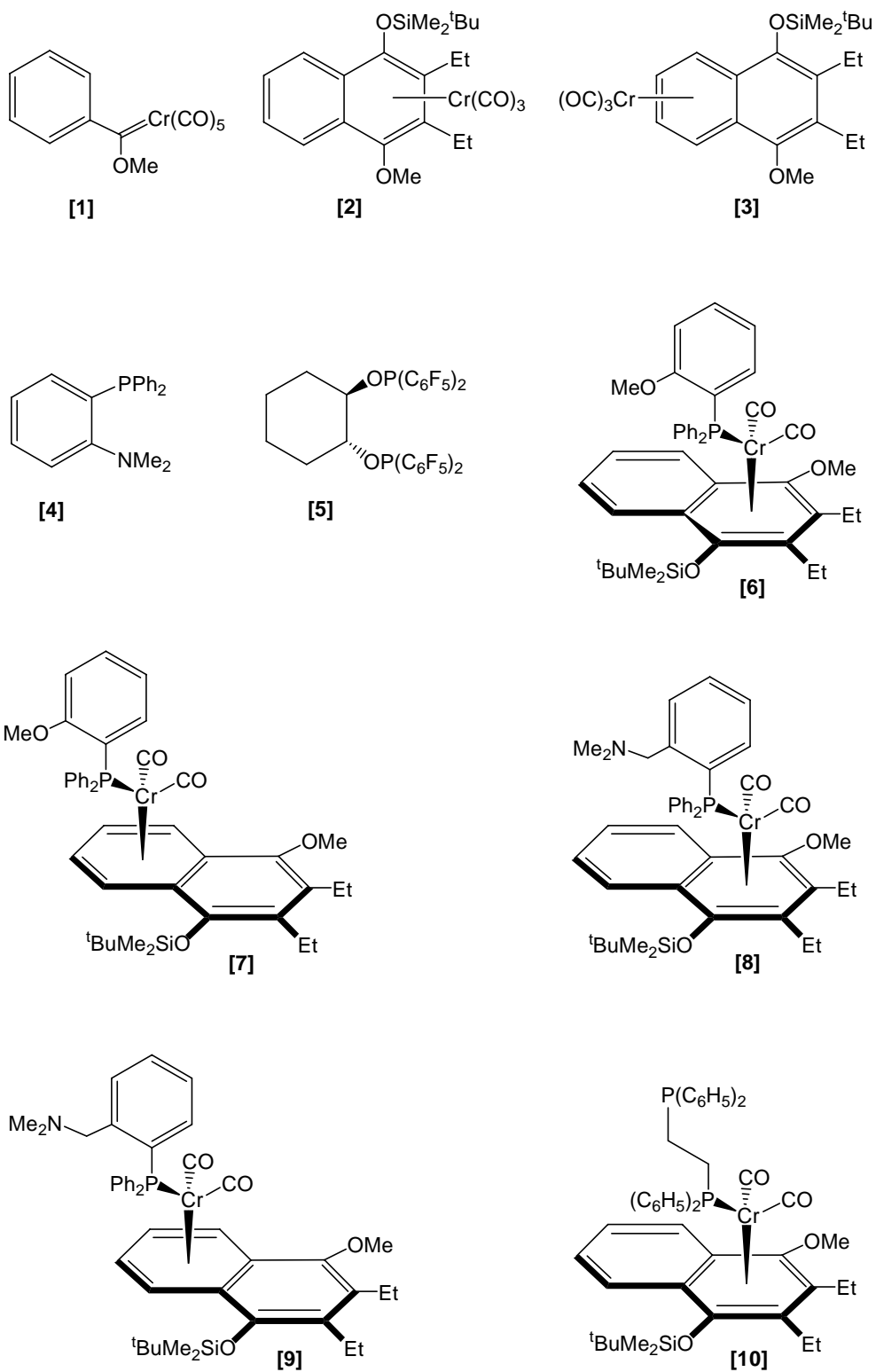
C(51)-O(6)-Si(2)-C(59)	61.1(6)
C(51)-O(6)-Si(2)-C(60)	-57.8(6)
C(51)-O(6)-Si(2)-C(61)	-177.6(5)
C(63)-C(61)-Si(2)-O(6)	176.9(5)
C(62)-C(61)-Si(2)-O(6)	56.4(5)
C(64)-C(61)-Si(2)-O(6)	-62.6(4)
C(63)-C(61)-Si(2)-C(59)	-63.1(6)
C(62)-C(61)-Si(2)-C(59)	176.4(4)
C(64)-C(61)-Si(2)-C(59)	57.4(5)
C(63)-C(61)-Si(2)-C(60)	56.9(6)
C(62)-C(61)-Si(2)-C(60)	-63.7(5)
C(64)-C(61)-Si(2)-C(60)	177.3(4)

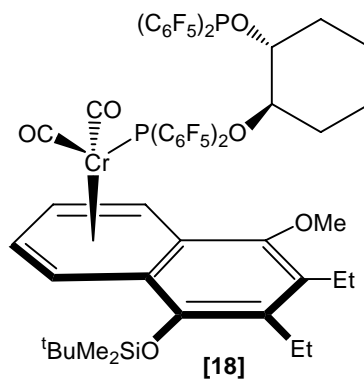
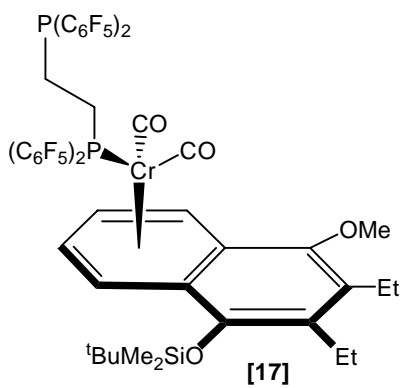
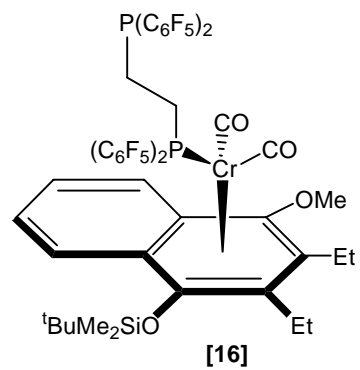
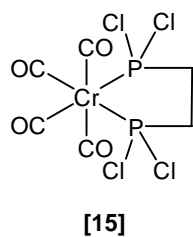
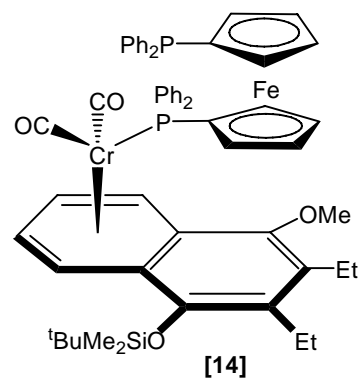
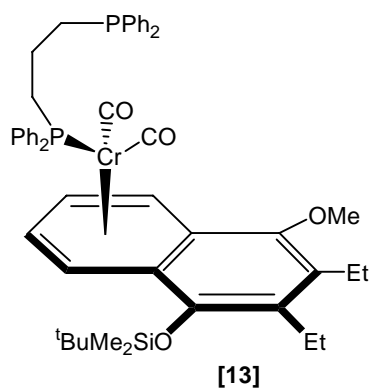
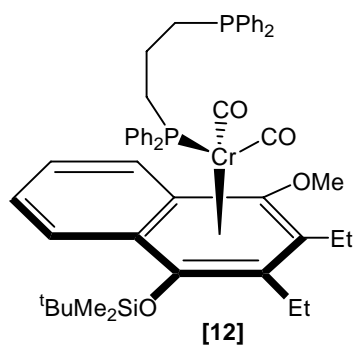
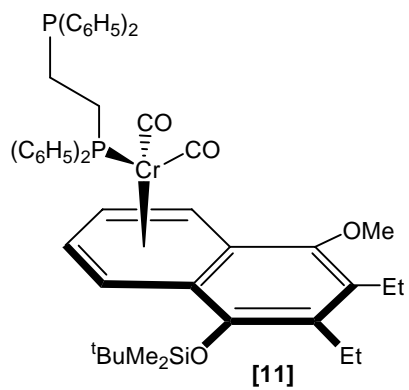
6.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

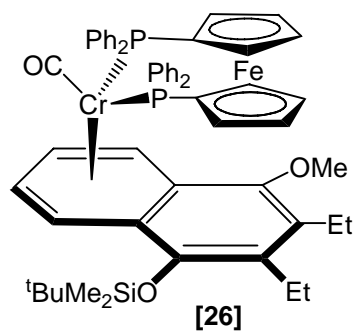
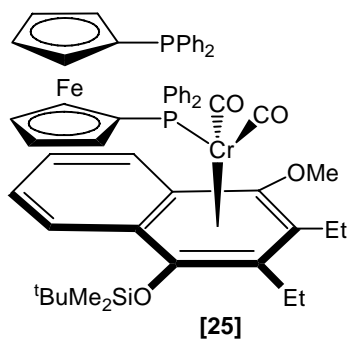
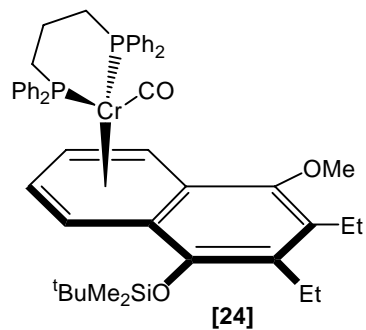
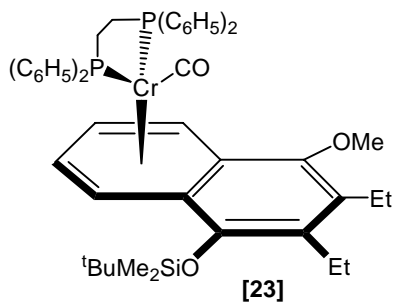
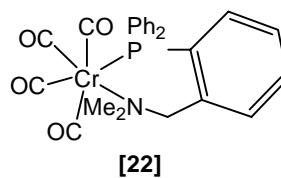
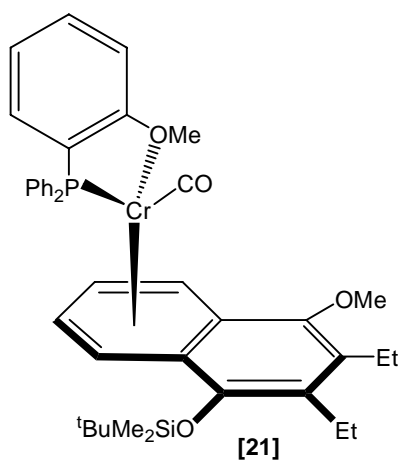
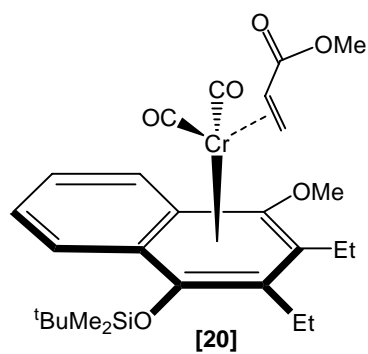
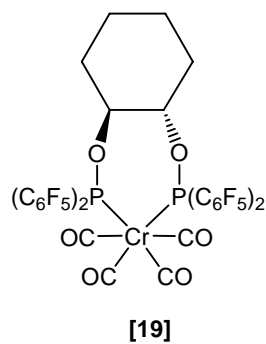
Å	Angström
Abb.	Abbildung
2-An	2-Anisyl
Ar	Aromat
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
bzw	beziehungsweise
δ	chemische Verschiebung
D	Donor
dppe	1,2-Bis-diphenylphosphinonethan
dppp	1,2-Bis-diphenylphosphinopropan
dppf	1,2-Bis-diphenylphosphinoferrocen
DC	Dünnschichtchromatographie
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethylgruppe
gef	gefunden
h	Stunde
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
L	Ligand
M	molare Masse
M ⁺	Molekülion
Me	Methylgruppe
MHz	Megahertz
MS	Massenspektroskopie
ν_{CO}	Valenzschwingungen der Carbonylliganden
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PE	Petrolether 40/60
Pr	Propylgruppe
ppm	parts per million

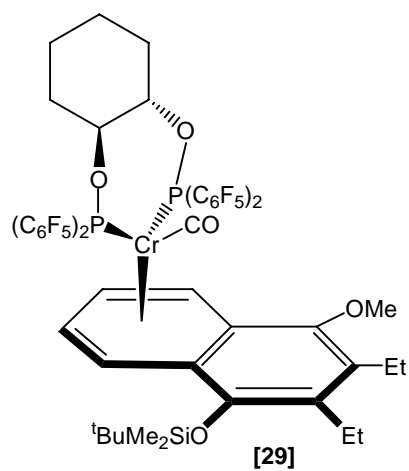
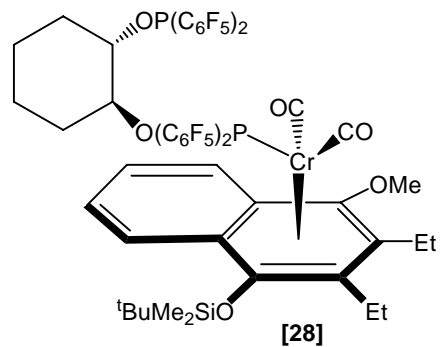
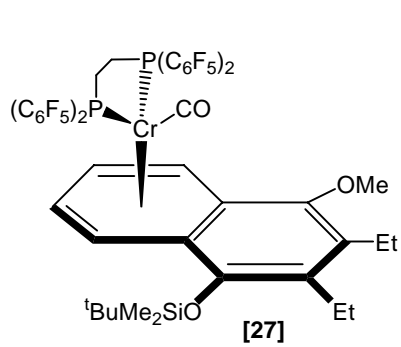
R	Substituent
R _f	relative Fließgeschwindigkeit, Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
TBDMSCI	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid
^t Bu	<i>tert.</i> -Butylrest
^t BuOMe	<i>tert.</i> -Butylmethylether
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Vgl.	Vergleich
vs	versus
z.B.	zum Beispiel

6.3 Liste der nummerierten Verbindungen



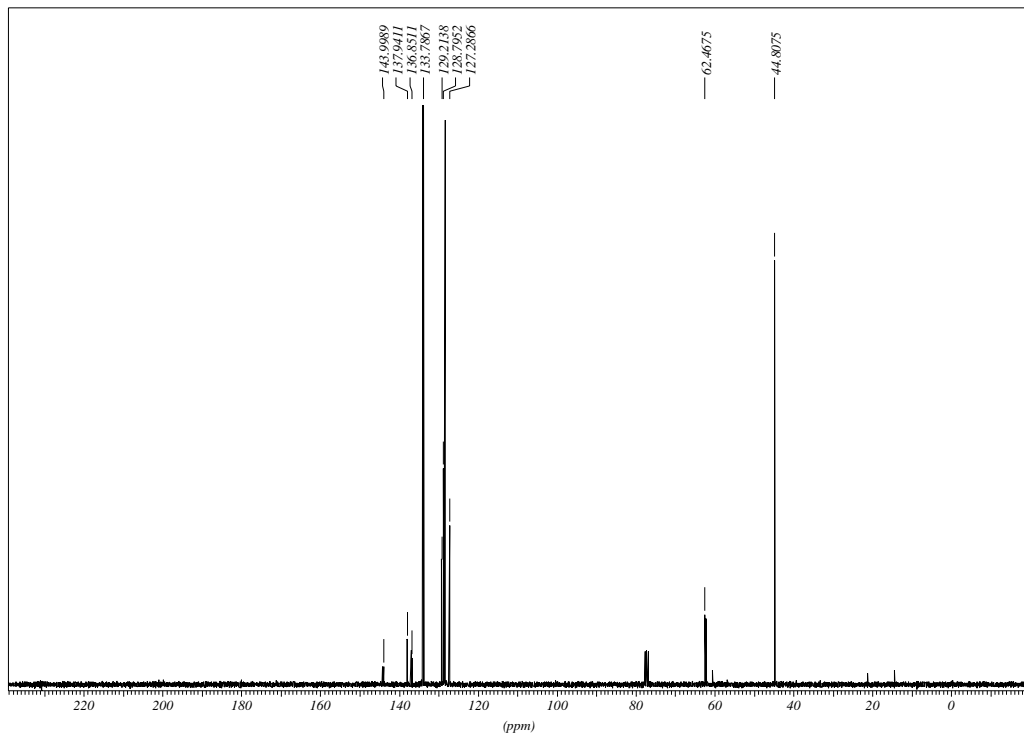
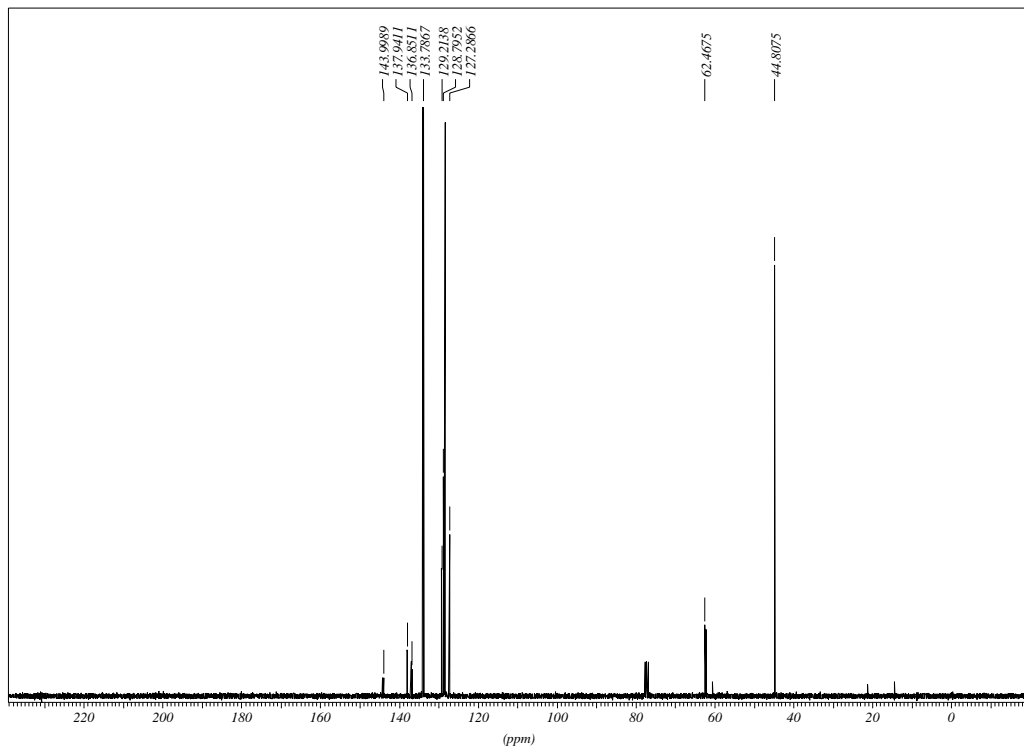


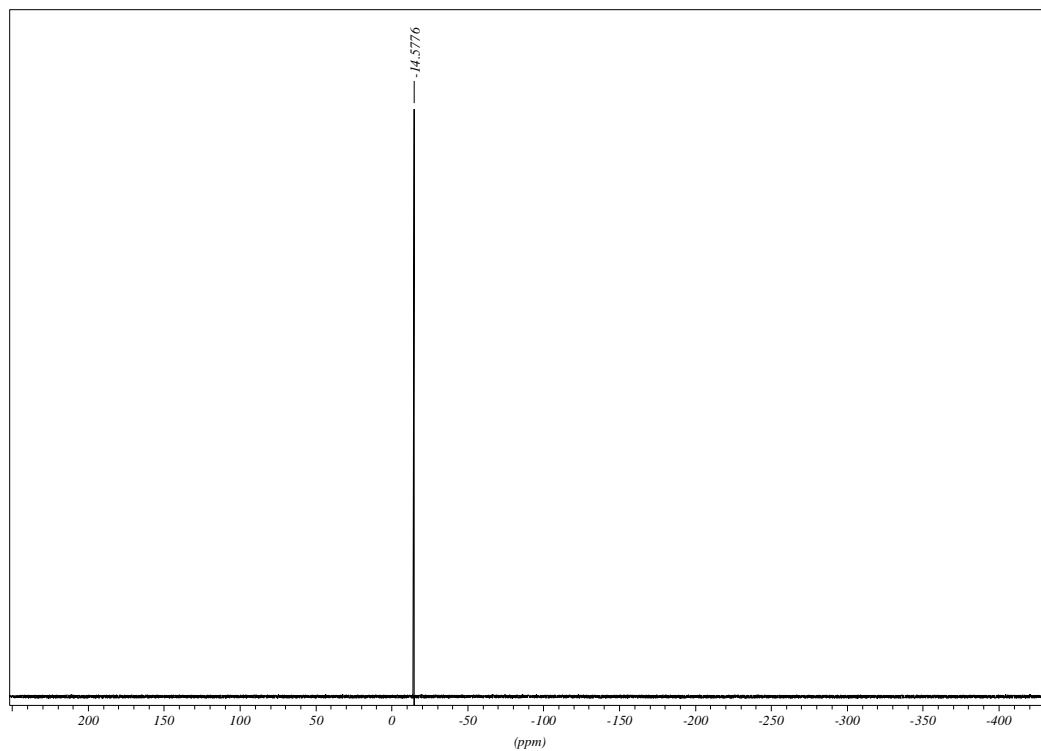
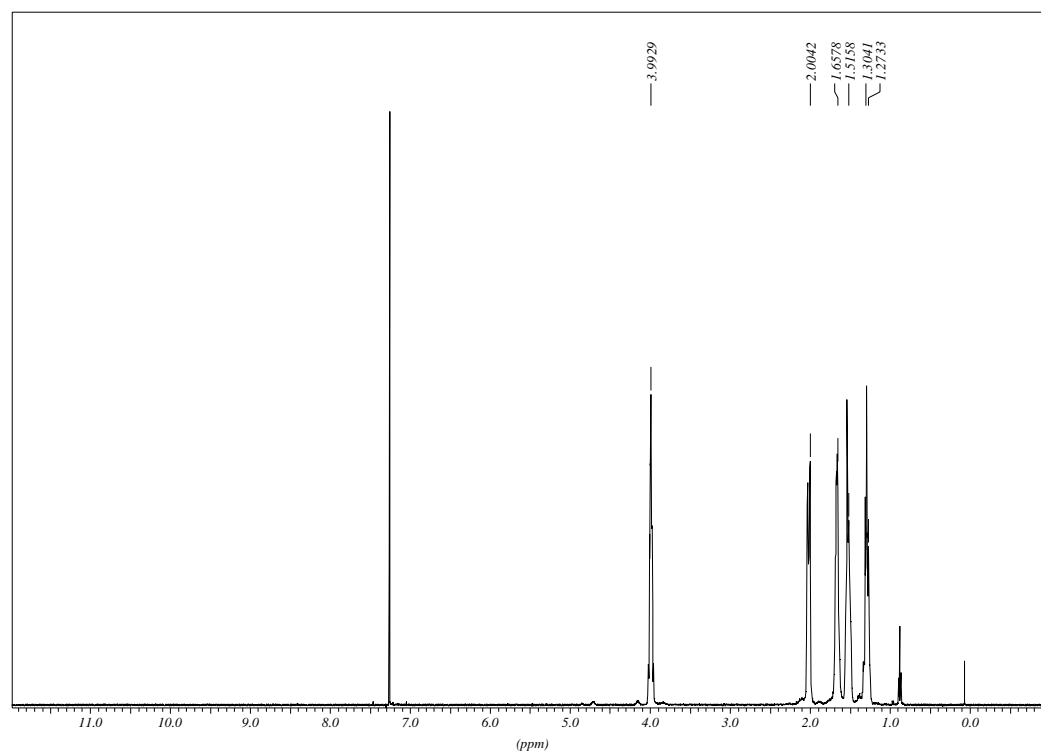


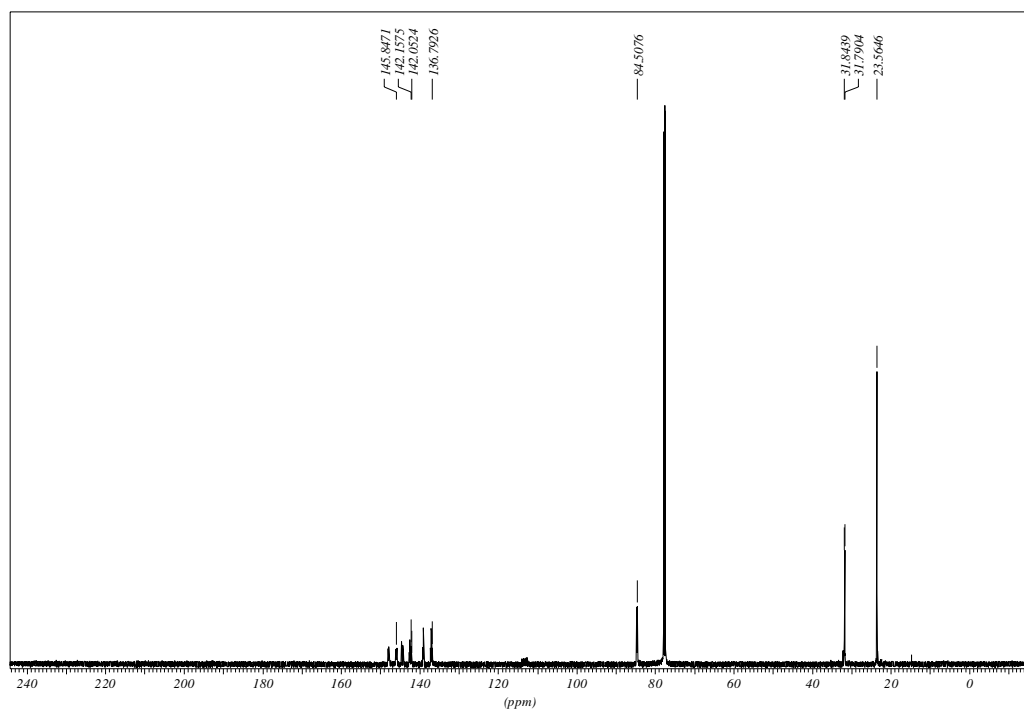
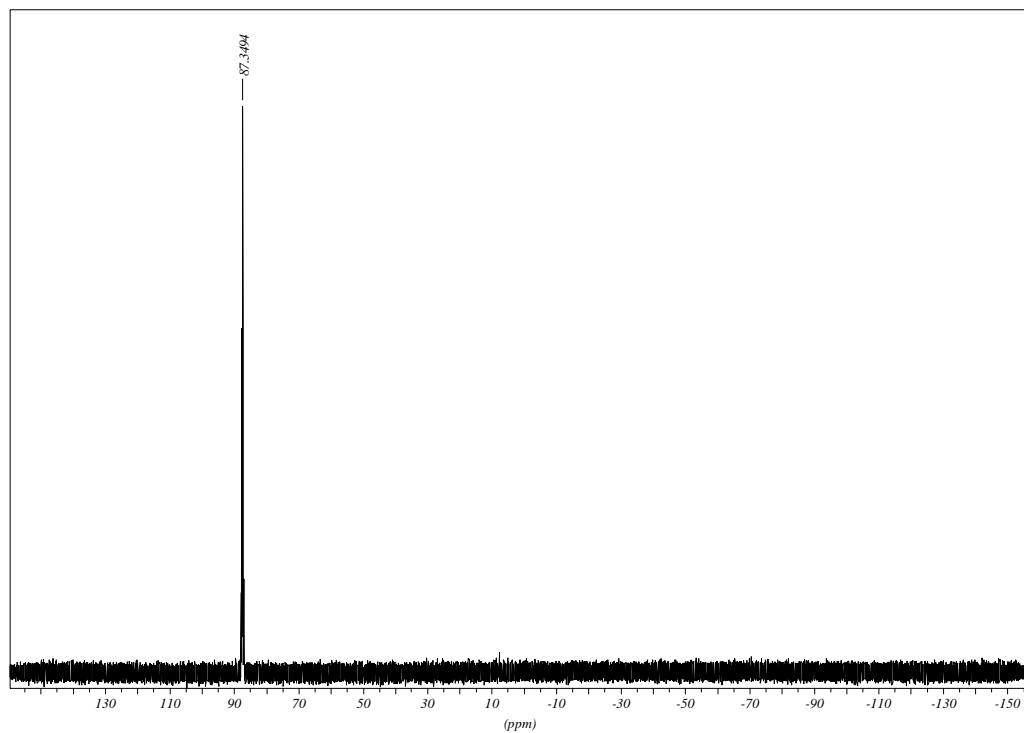


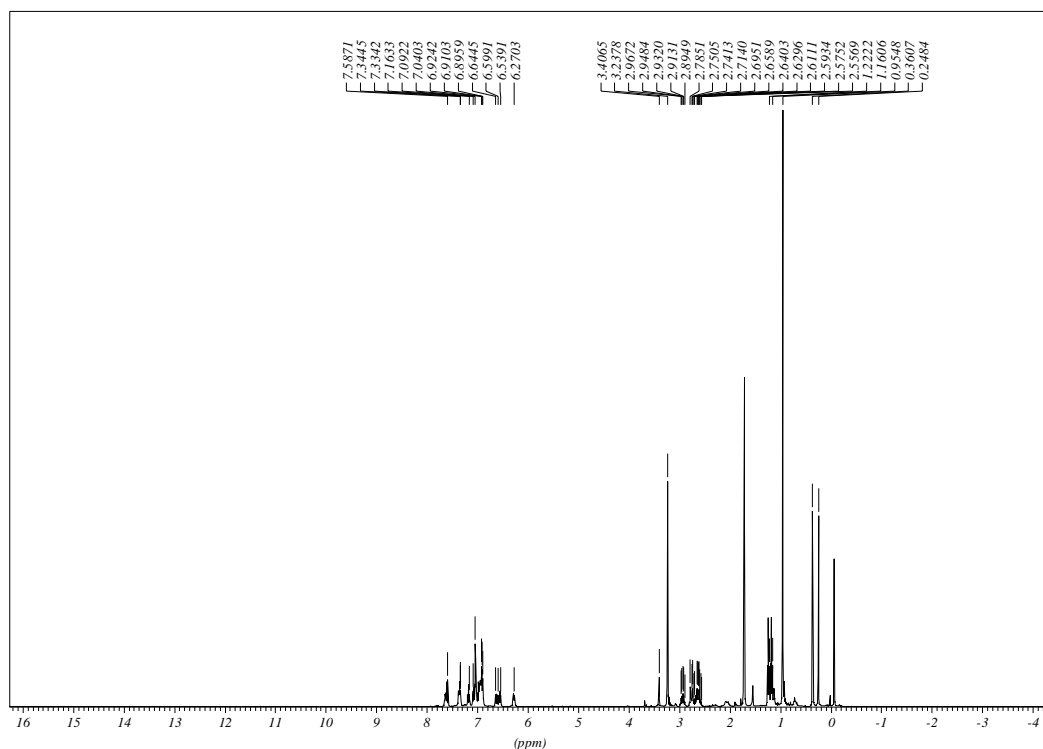
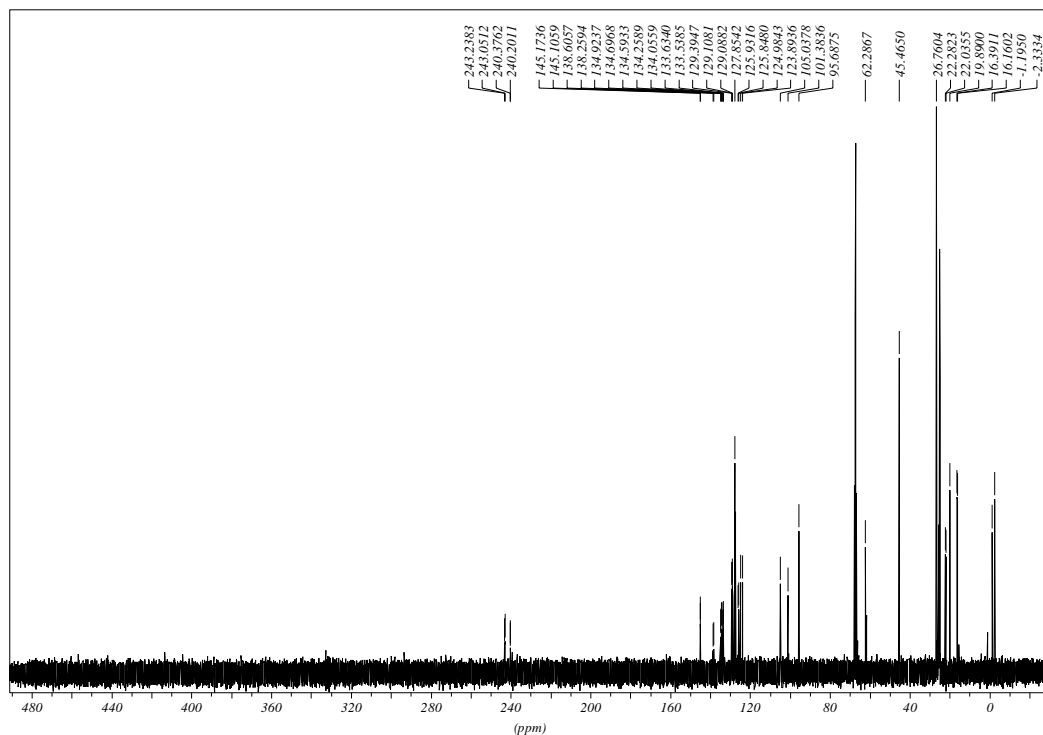
6.4 Ausgewählte NMR-Spektren

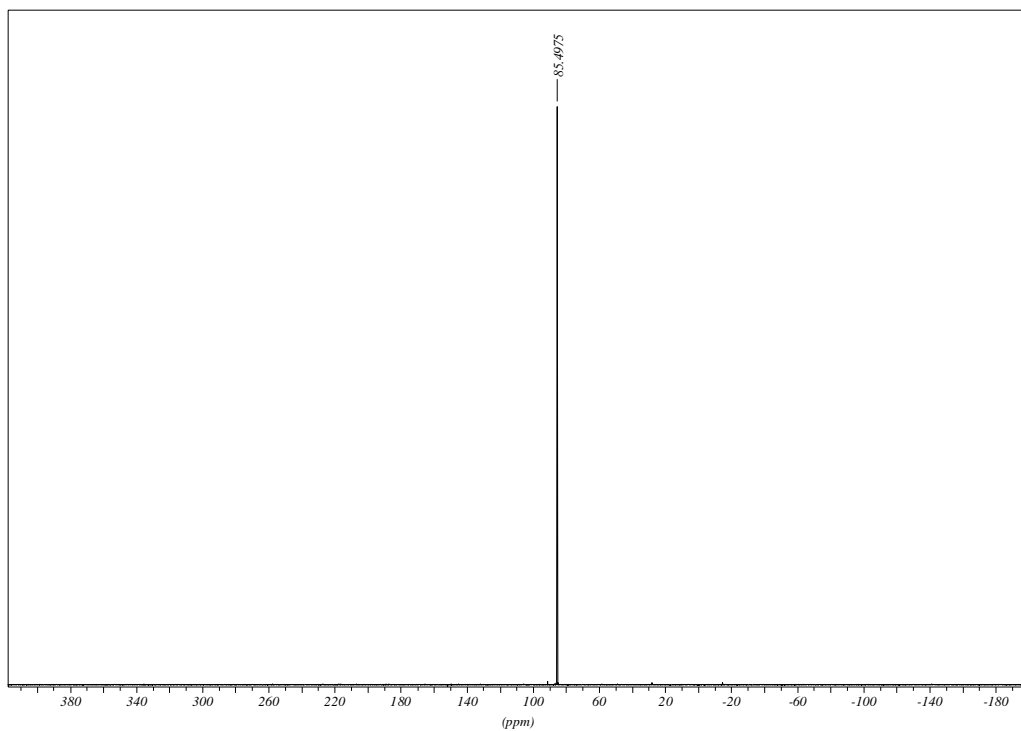
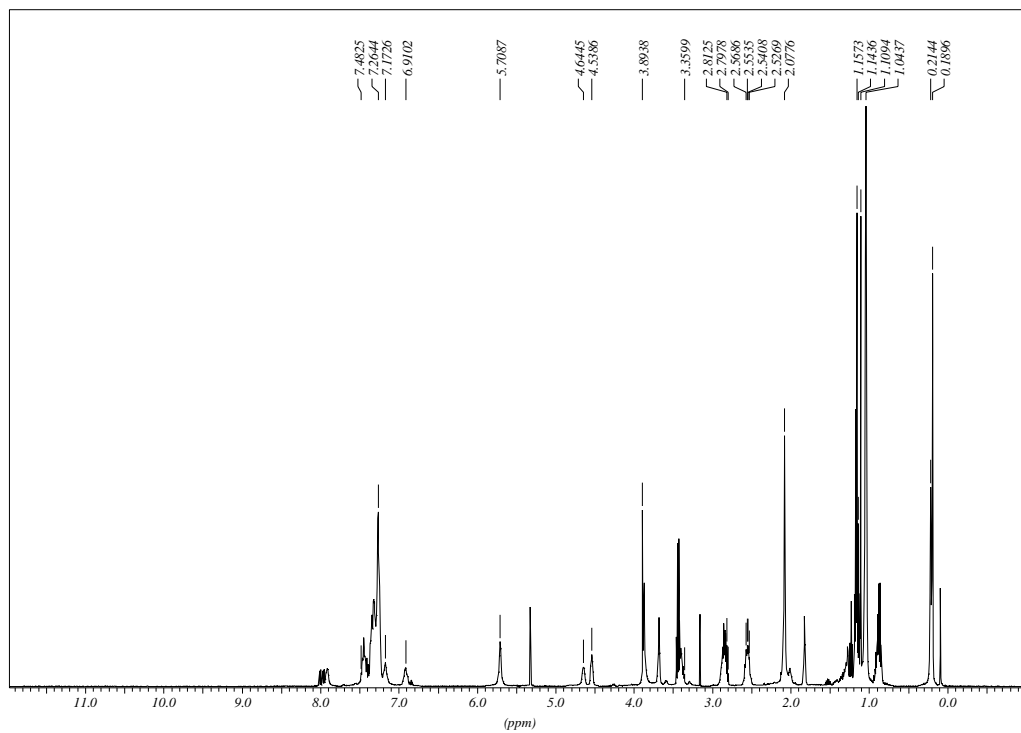
1. ^1H -NMR-Spektrum von [4]
2. ^{13}C -NMR-Spektrum von [4]
3. ^{31}P -NMR-Spektrum von [4]
4. ^1H -NMR-Spektrum von [5]
5. ^{13}C -NMR-Spektrum von [5]
6. ^{31}P -NMR-Spektrum von [5]
7. ^1H -NMR-Spektrum von [8]
8. ^{13}C -NMR-Spektrum von [8]
9. ^{31}P -NMR-Spektrum von [8]
10. ^1H -NMR-Spektrum von [9]
11. ^{13}C -NMR-Spektrum von [9]
12. ^{31}P -NMR-Spektrum von [9]
13. ^1H -NMR-Spektrum von [14]
14. ^{13}C -NMR-Spektrum von [14]
15. ^{31}P -NMR-Spektrum von [14]
16. ^{13}C -NMR-Spektrum von [15]
17. ^{31}P -NMR-Spektrum von [15]
18. ^1H -NMR-Spektrum von [16]
19. ^{13}C -NMR-Spektrum von [16]
20. ^{31}P -NMR-Spektrum von [16]
21. ^1H -NMR-Spektrum von [17]
22. ^{13}C -NMR-Spektrum von [17]
23. ^1H -NMR-Spektrum von [18]
24. ^{13}C -NMR-Spektrum von [18]
25. ^{31}P -NMR-Spektrum von [18]
26. ^1H -NMR-Spektrum von [22]
27. ^{13}C -NMR-Spektrum von [22]
28. ^{31}P -NMR-Spektrum von [22]
29. ^1H -NMR-Spektrum von [27]
30. ^{31}P -NMR-Spektrum von [27]
31. ^1H -NMR-Spektrum von [29]
32. ^{13}C -NMR-Spektrum von [29]
33. ^{31}P -NMR-Spektrum von [29]

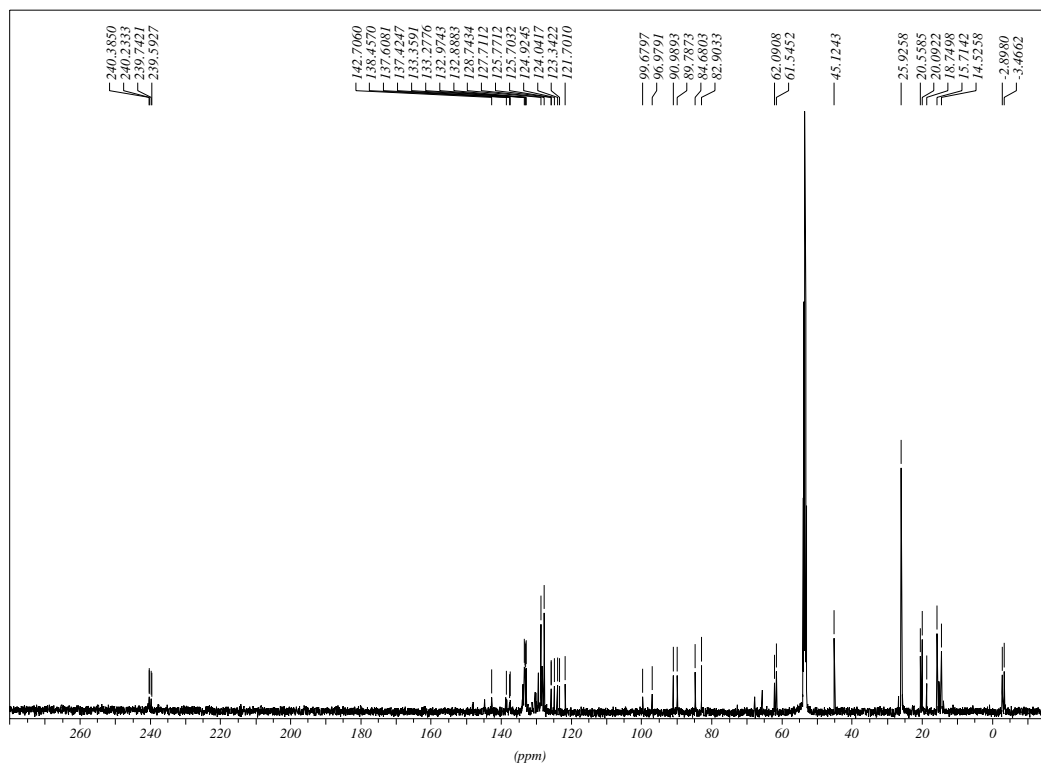
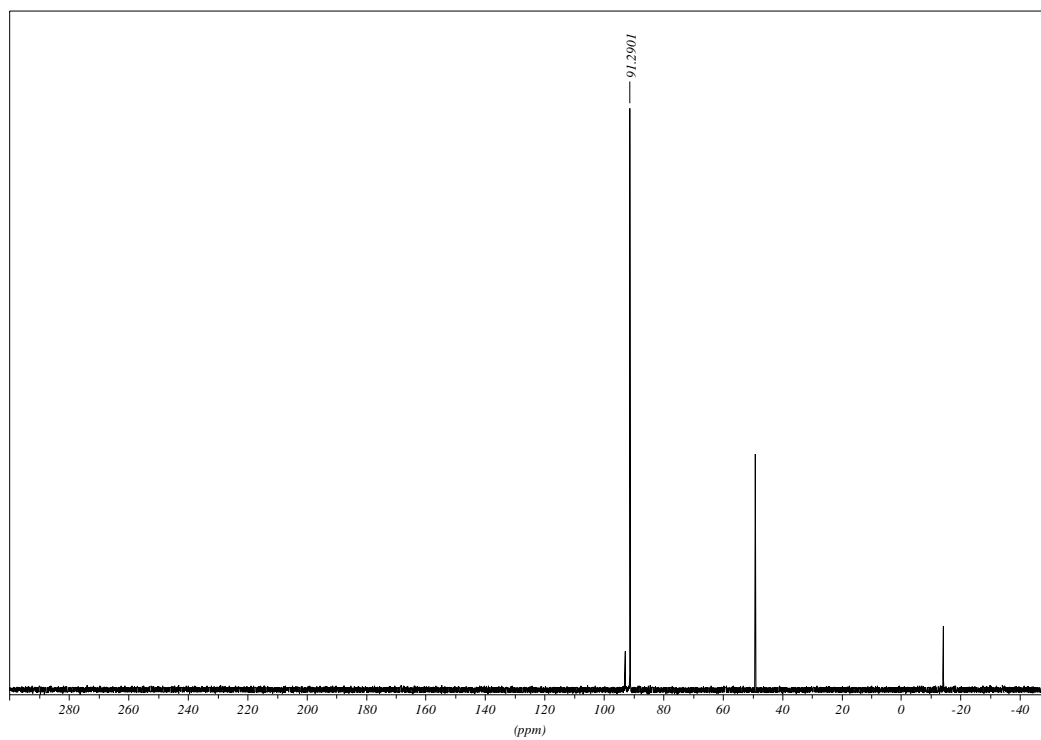
6.4.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [4]6.4.2 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [4]

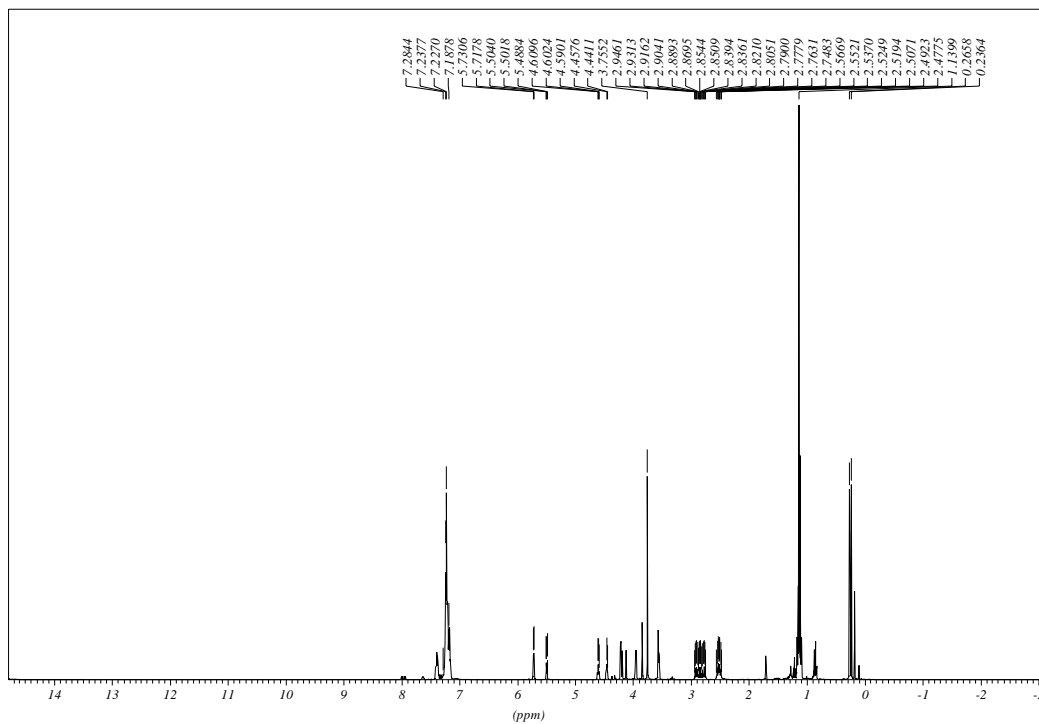
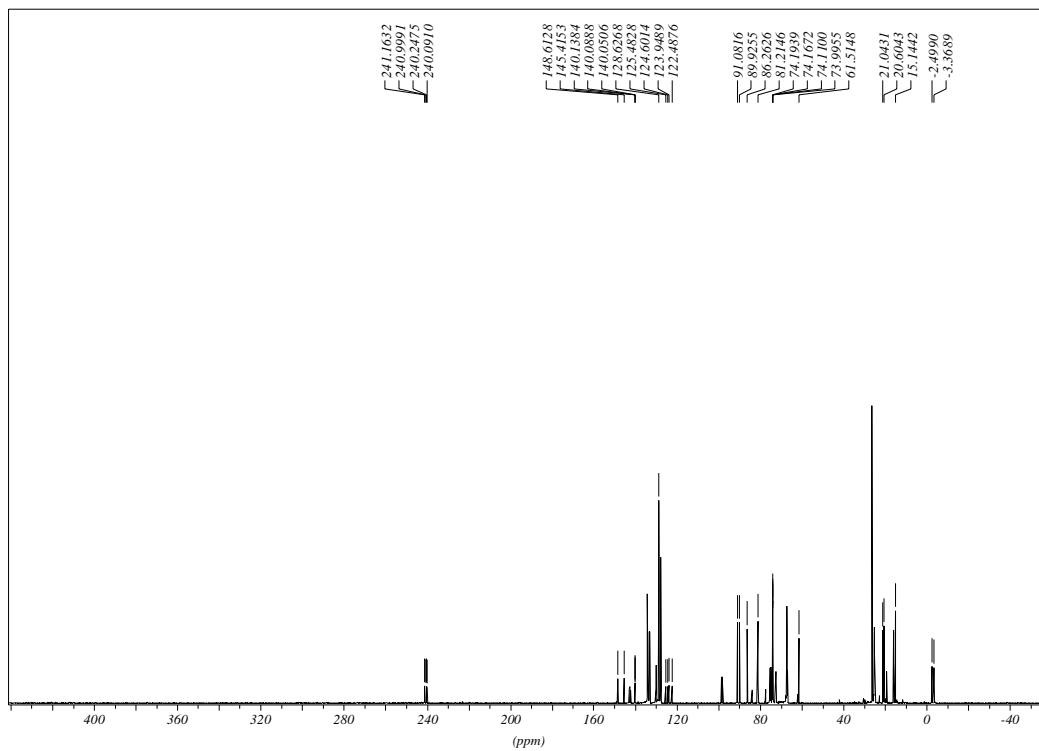
6.4.3 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [4]6.4.4 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [5]

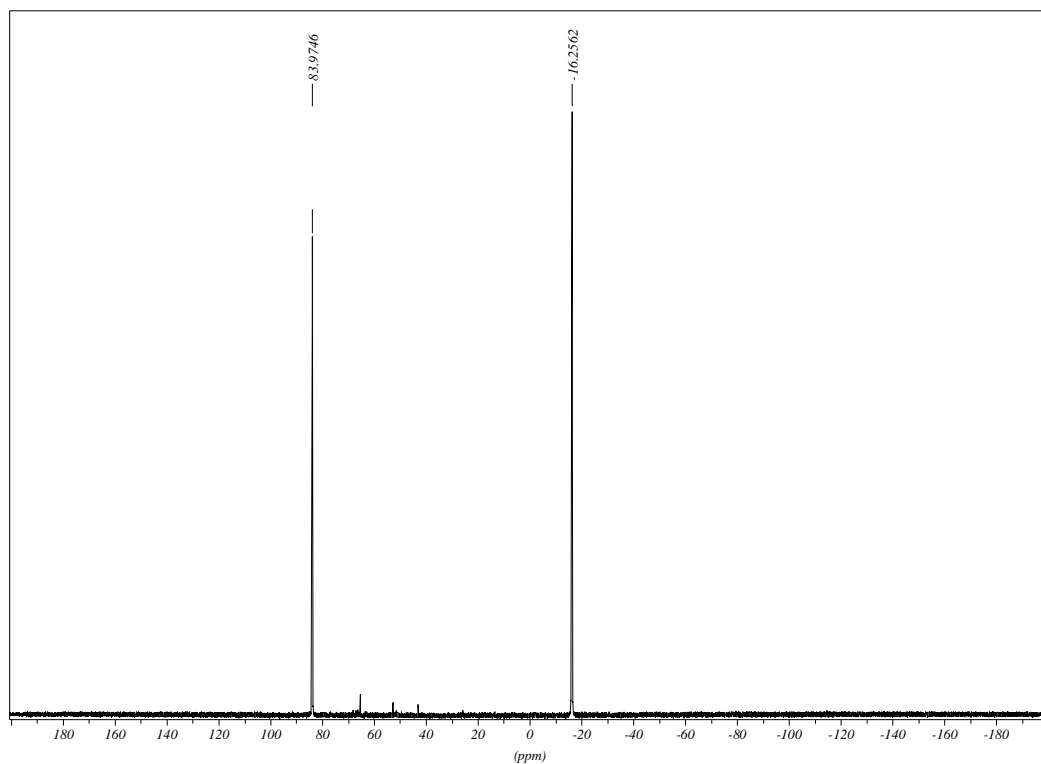
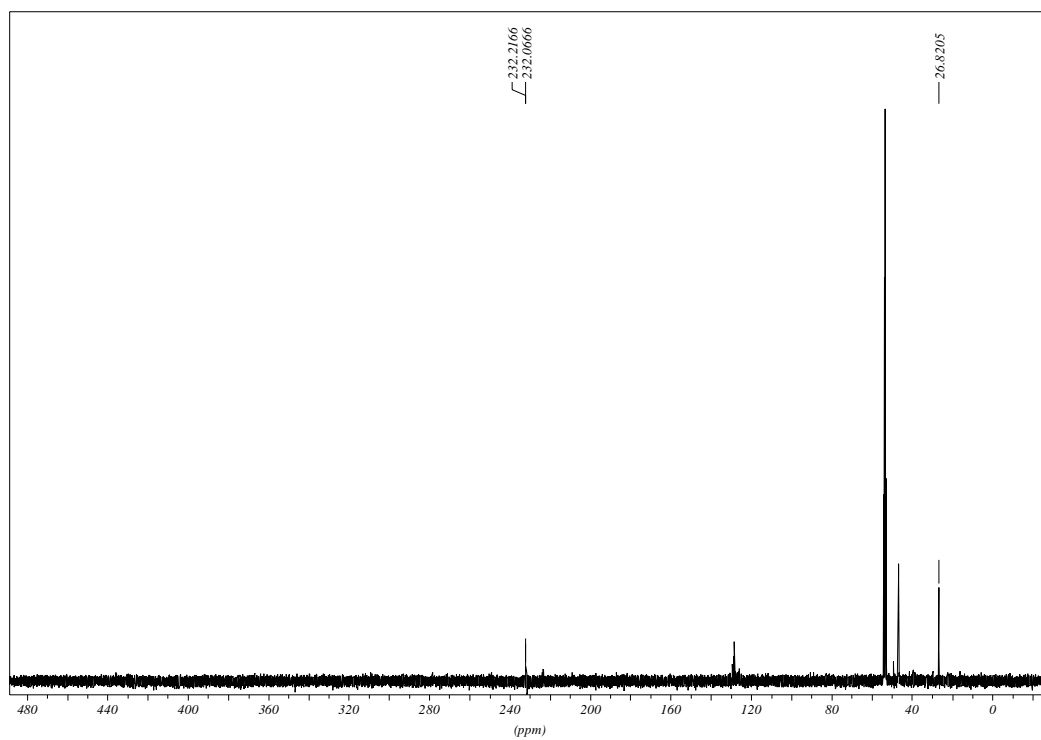
6.4.5 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [5]6.4.6 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [5]

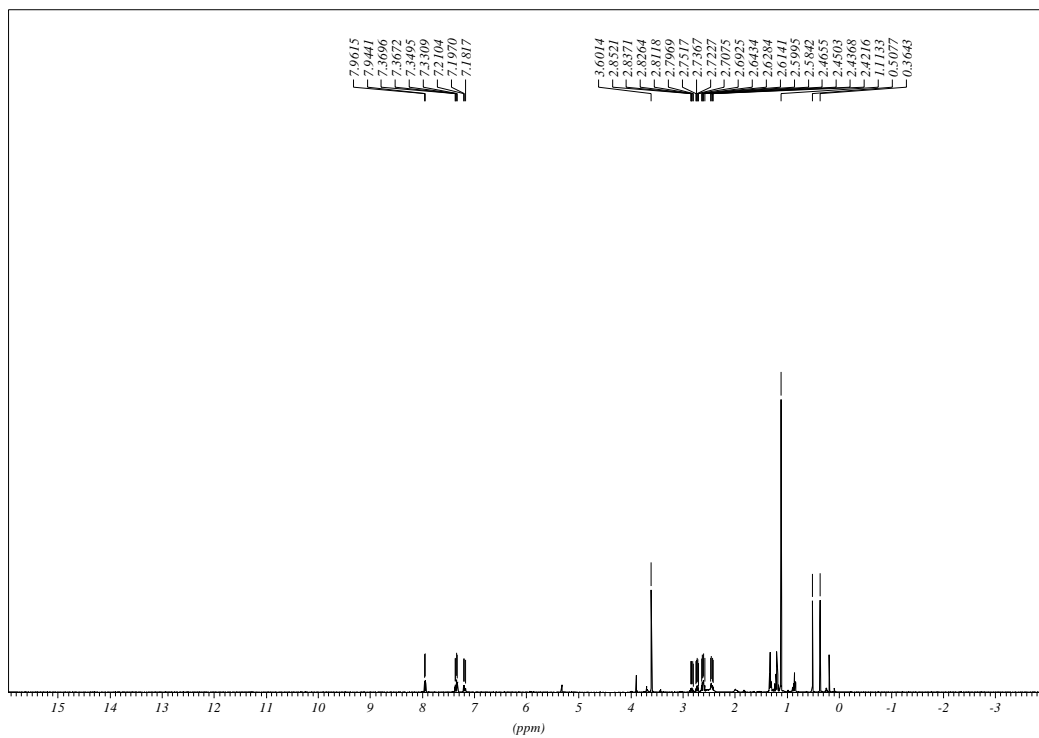
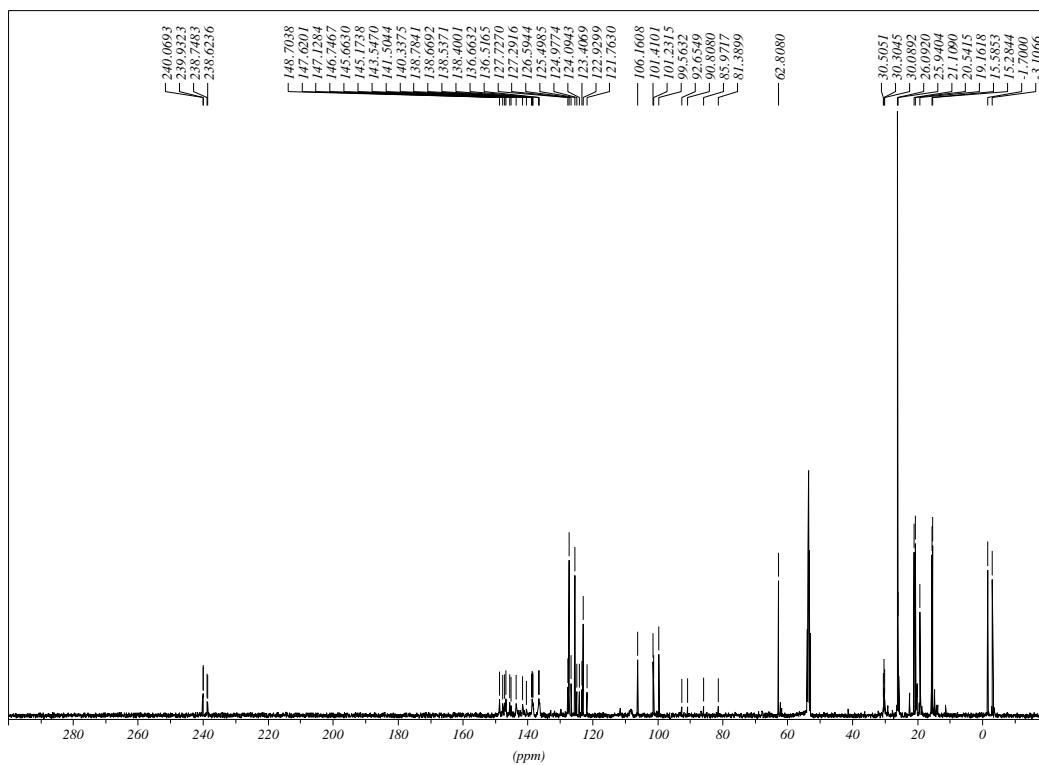
6.4.7 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [8]6.4.8 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [8]

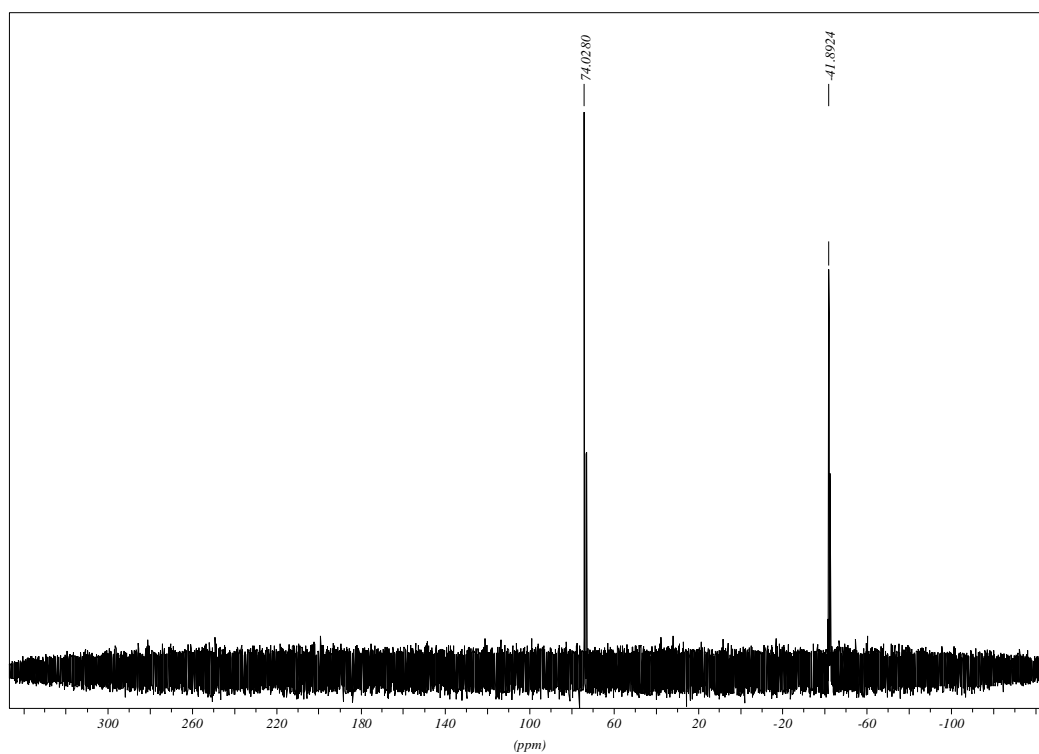
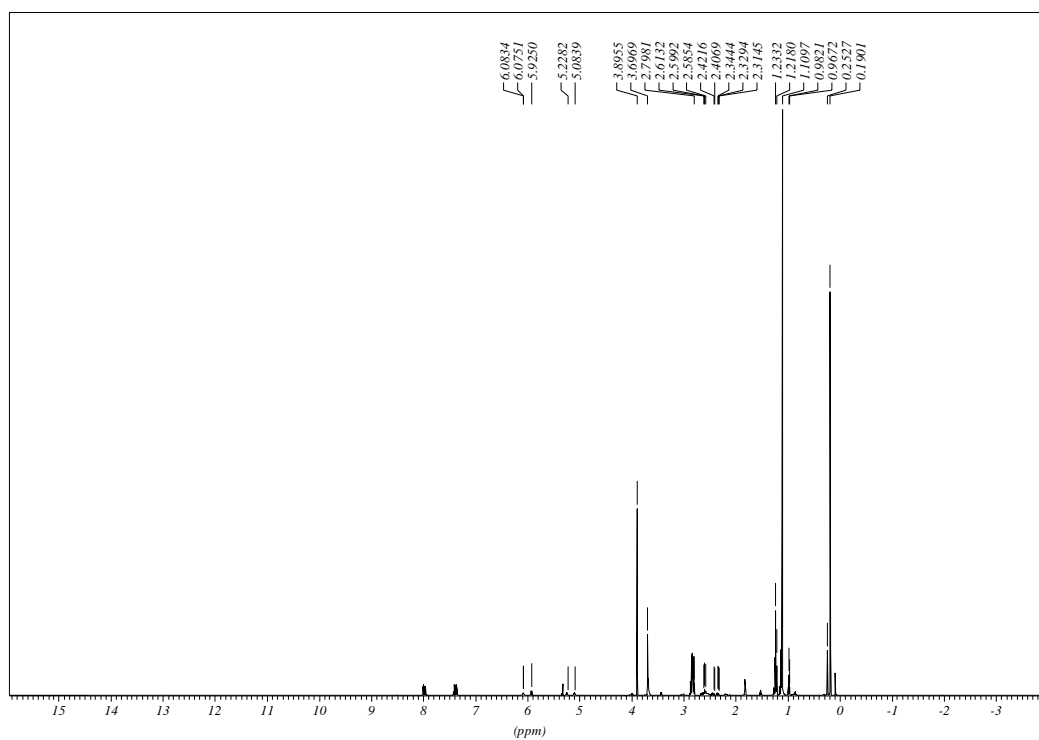
6.4.9 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [8]6.4.10 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [9]

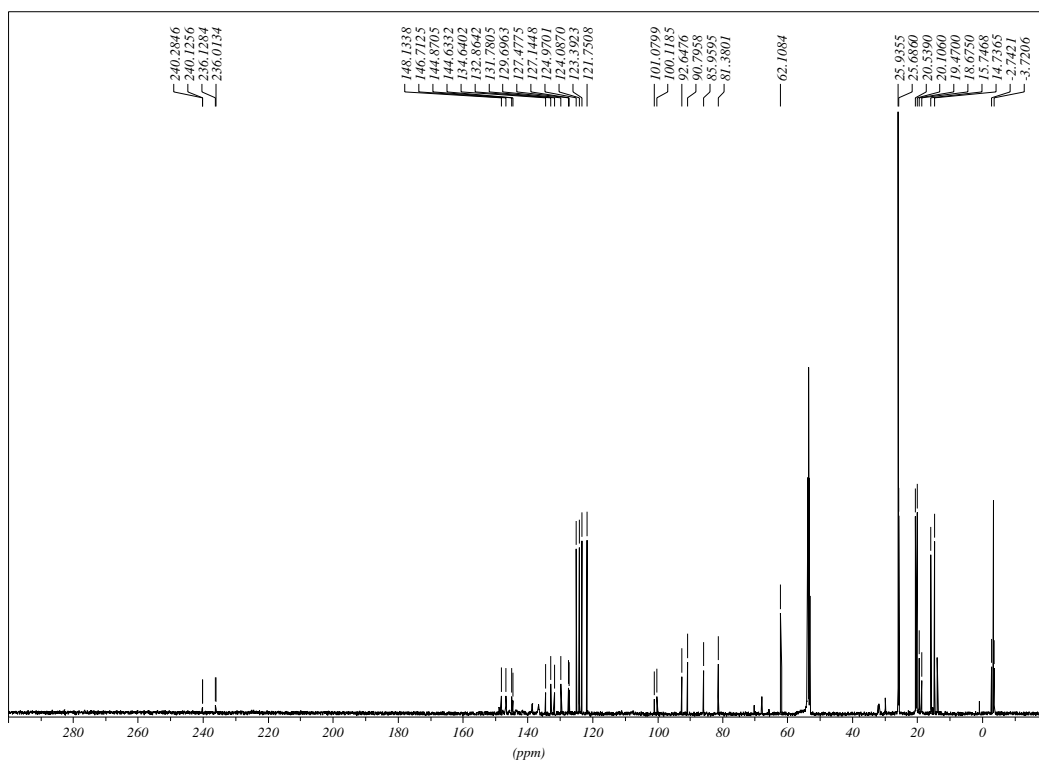
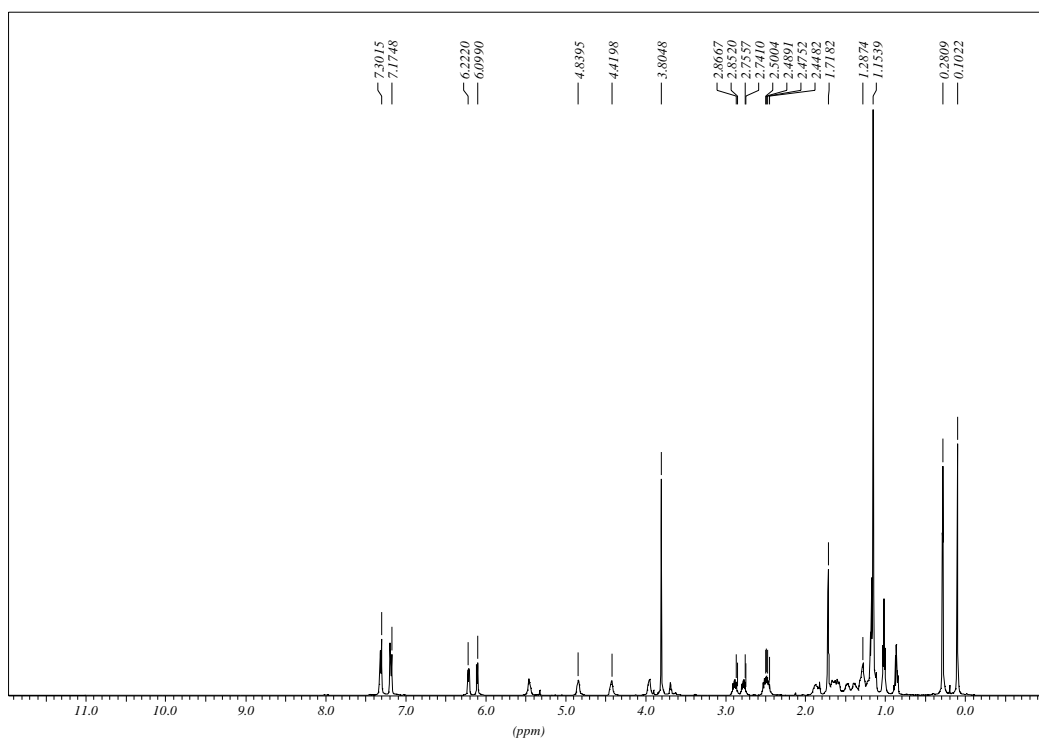
6.4.11 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [9]6.4.12 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [9]

6.4.13 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [14]6.4.14 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [14]

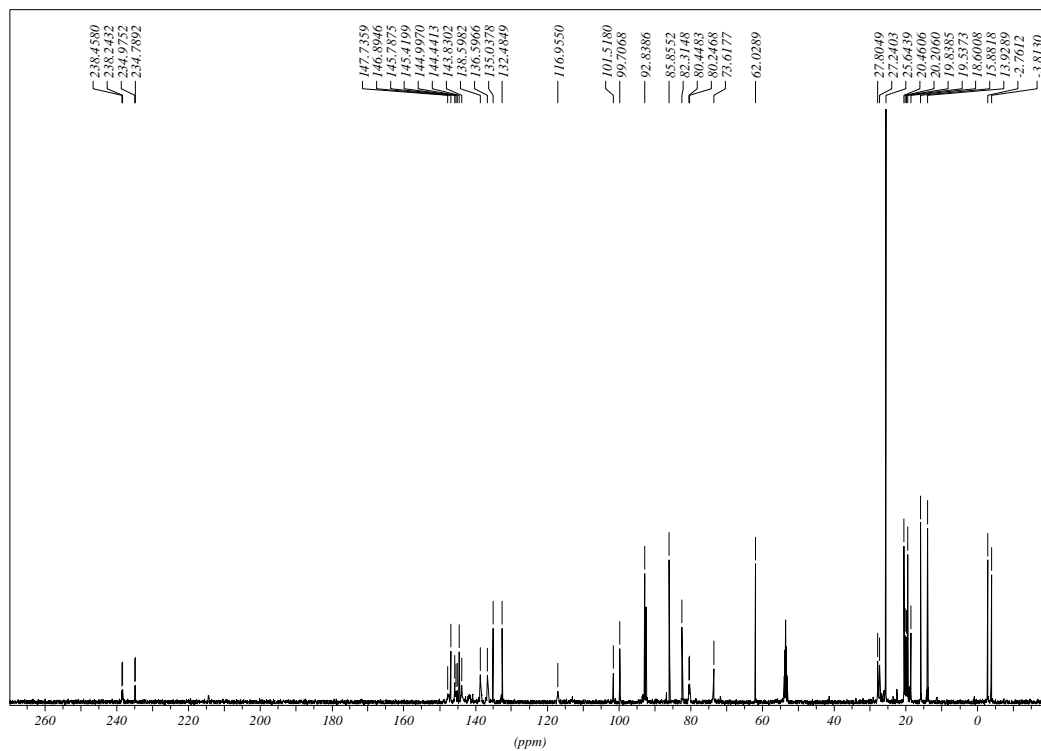
6.4.15 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [14]6.4.16 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [15]

6.4.17 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [16]6.4.18 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [16]

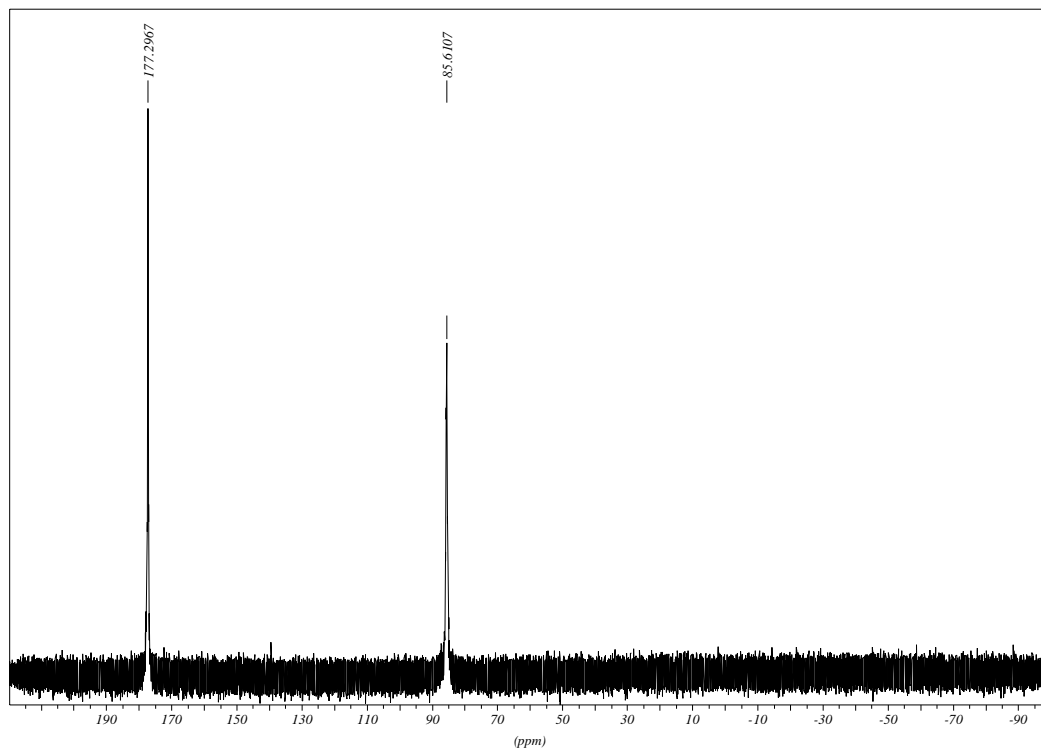
6.4.19 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [16]6.4.20 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [17]

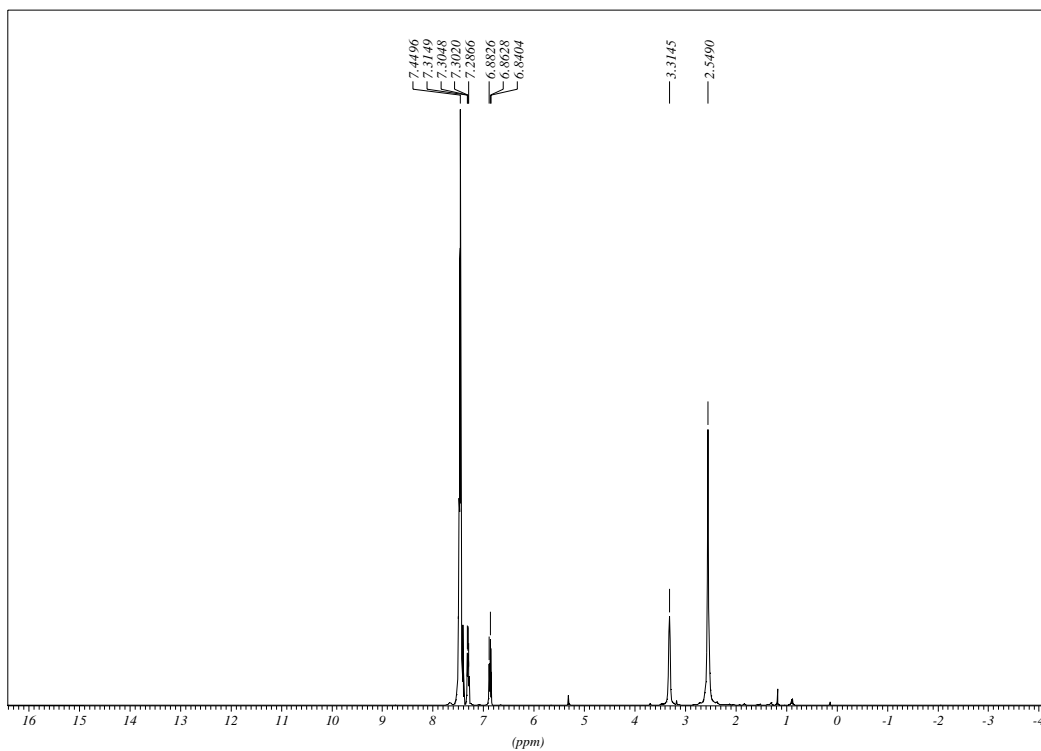
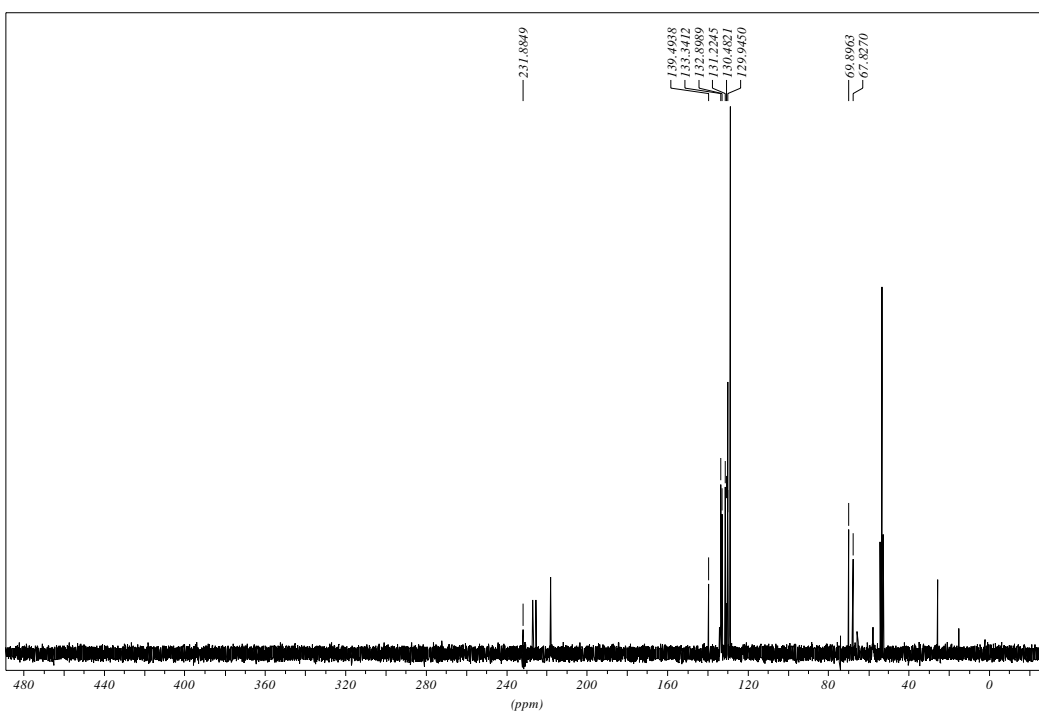
6.4.21 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [17]6.4.22 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [18]

6.4.23 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [18]

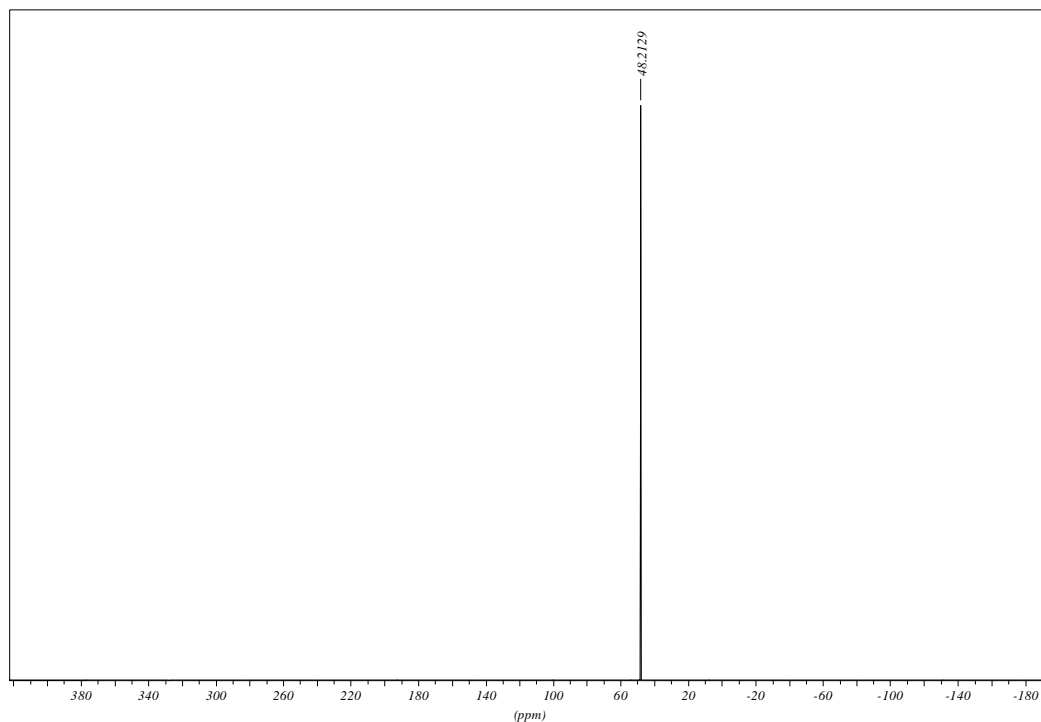


6.4.24 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [18]

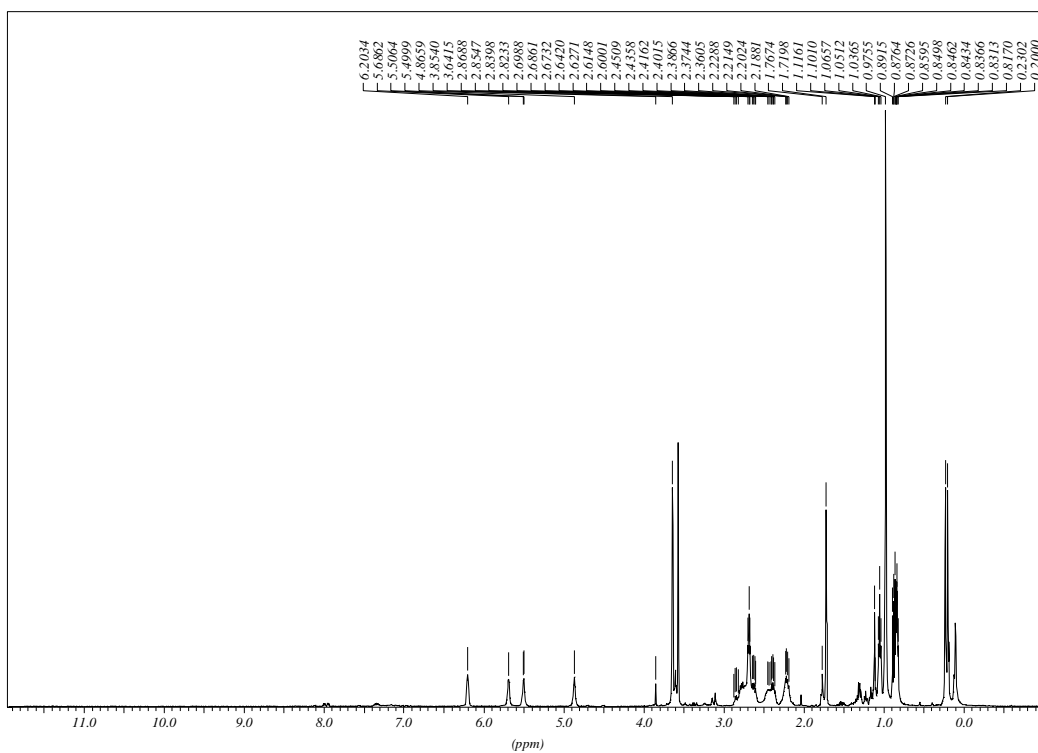


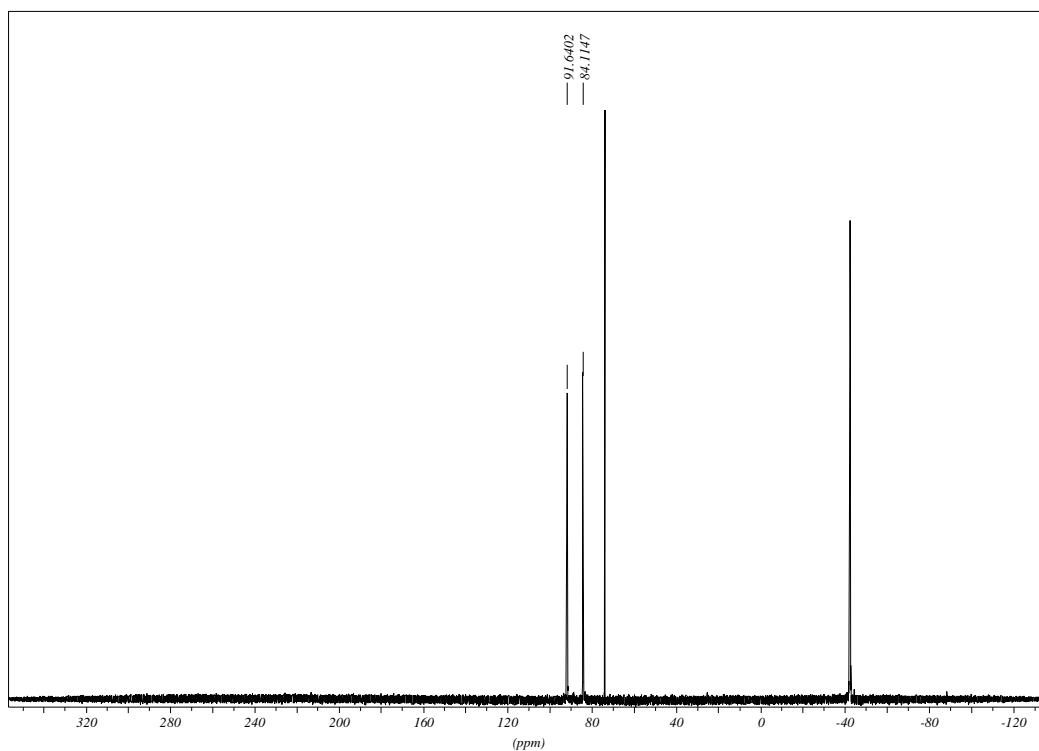
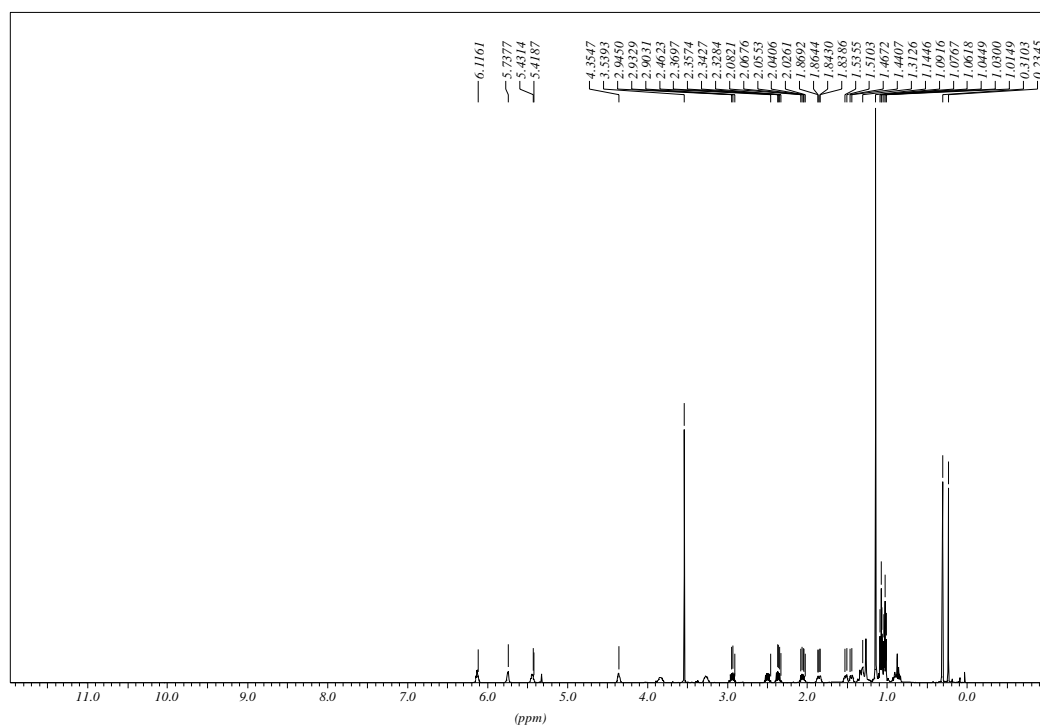
6.4.25 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [22]6.4.26 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung [22]

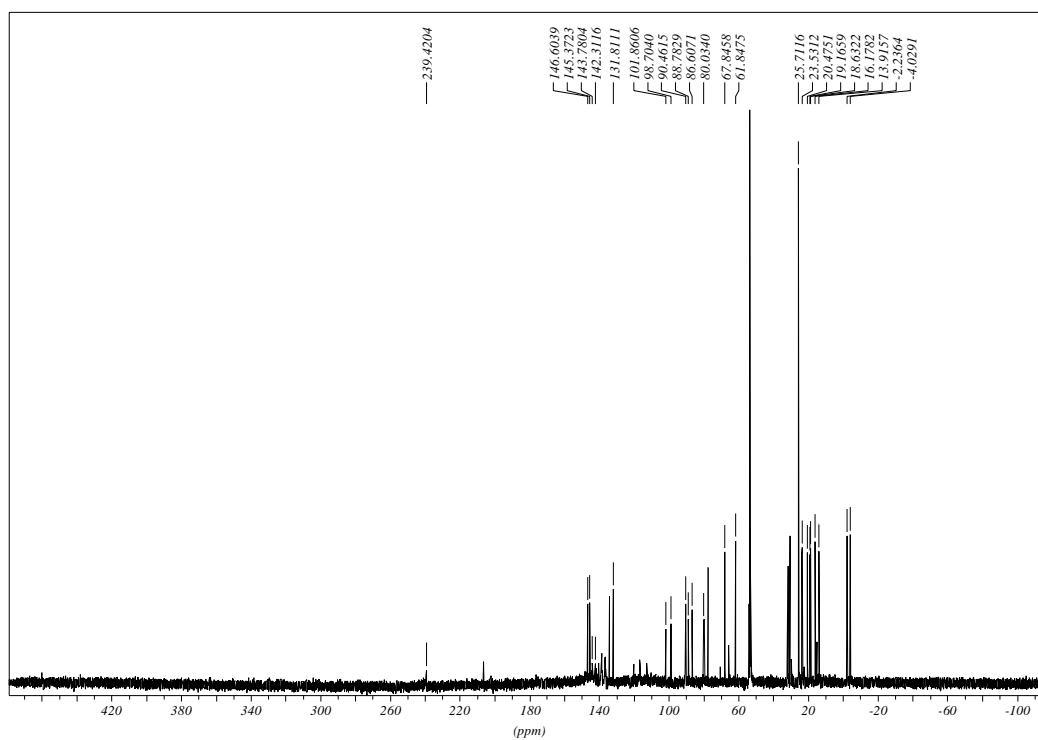
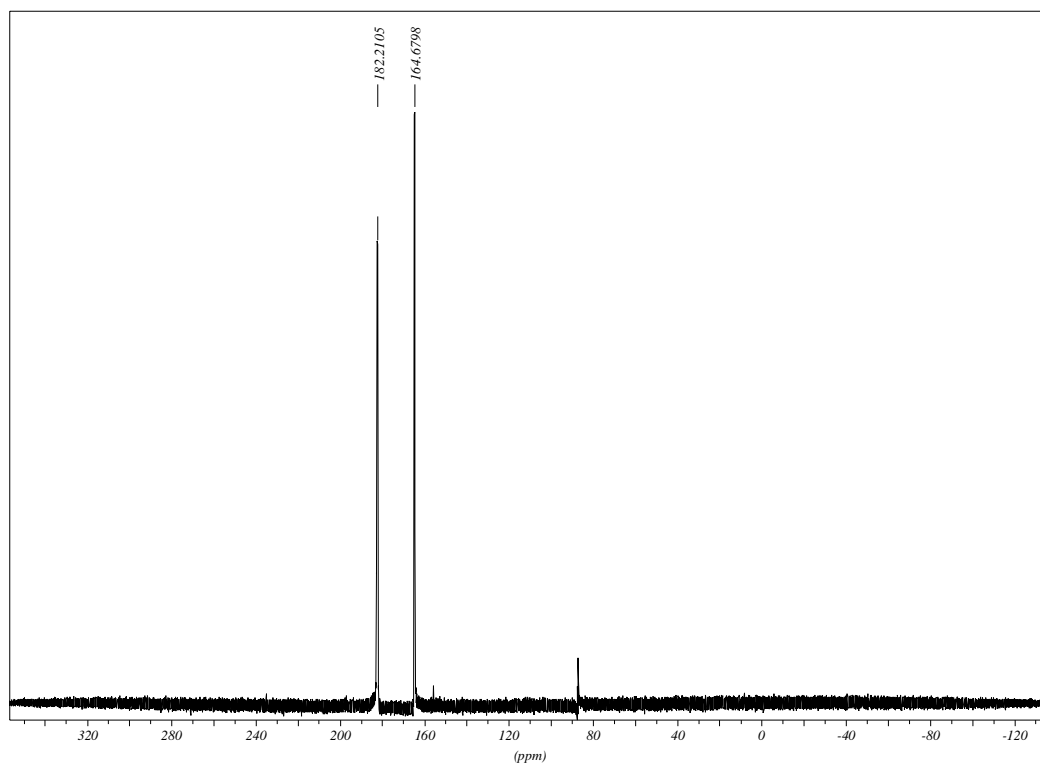
6.4.27 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [22]



6.4.28 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [27]



6.4.29 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [27]6.4.30 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [29]

6.4.31 ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung [29]6.4.32 ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung [29]

Posterbeiträge:

“Kontrollierte haptotrope Wanderung von Primär- und Sekundär-Metalltemplaten längs anellierte Arene“, K. H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennewitz, O. Joistgen, D. Möhring, J. Schneider, C. Steins, *SFB-Symposium des SFB 624*, Februar **2005**, Bonn.

“Controlled Haptotropic Metal Migrations: Towards Organometallic Switches Based on Chromium Arenes“, K. H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennewitz, B. Wenzel, Symposium: “Focus on Modern Synthetic Chemistry“, April **2005**, Münster.

“Controlled Haptotropic Metal Migrations along fused Arenes: Towards Organometallic Switches“, K. H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennewitz, H. C. Jahr, O. Joistgen, J. Stendel jr., B. Wenzel, *OMCOS 13: IUPAC Symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis*, Juli **2005**, Genf.

“Controlled Haptotropic Metal Migration: Application to Organometallic Switches and Stereoselective Cycloaddition Reactions“, K. H. Dötz, D. Adinegara, B. Wenzel, D. Möhring, *Internationale SFB-Symposium des SFB 380: Asymmetric Synthesis and Biological Methods*, Oktober **2005**, Aachen.

“Template-Tuning in Mono- und Bimetall-Phenanthren-Komplexen“, K. H. Dötz, D. Adinegara, J. Bennewitz, J. Dubarle, O. Joistgen, D. Möhring, B. Santhamma, C. Steins, B. Wenzel, *Doktorandenworkshop des SFB 624*, November **2005**, Schleiden.

“Controlled Haptotropic Migrations in Arene Chromium Complexes“, D. Breitbach, B. Santhamma, P. Hegele, D. Möhring, K. H. Dötz, *SFB- Symposium des SFB 624*, Oktober **2006**, Bonn.

“Coligand-Controlled Haptotropic Migrations of Metal templates“, Daisy Breitbach, Peter Hegele, Daniel Möhring, Karl Heinz Dötz, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis*, Juni **2007**, Heidelberg.

“Metall- und Ligand-templatgesteuerte haptotrope Metallwanderung in Aren-(Di)Metall-Komplexen”, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, P. Hegele, C. Rang, M. Nieger, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, B. Lanova, H. Baltruschat, A. Pflerschinger, M. Dolg, F. Neese, K. H. Dötz, *Doktorandenworkshop des SFB 624*, September **2008**, Bad Honnef.

“Metall and Ligand Template-Controlled Haptotropic Metal Migration in Aren-(Di)Metal Complexes”, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, P. Hegele, O. Joistgen, K. H. Dötz, *Mini-Symposium des IRTG Münster-Nagoya*, Oktober **2008**, Münster.

“Metall- und Ligand-templatgesteuerte haptotrope Metallwanderung in Aren-(Di)Metall-Komplexen”, J. Bennewitz, D. Breitbach, J. Dubarle-Offner, O. Joistgen, P. Hegele, C. Rang, M. Nieger, G. Schnakenburg, C. Schmitz, M. Sokolowski, B. Lanova, H. Baltruschat, A. Pflerschinger, M. Dolg, F. Neese, K. H. Dötz, *SFB-Begutachtung des SFB 624*, Januar **2009**, Bonn.

Vorträge:

“On the Way to Switchable Haptotropic Metal Migration in Arene-Complexes”, Doktorandenworkshop des SFB 624, November **2005**, Schleiden.

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig verfasst zu haben. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, den

Daisy Breitbach