

Nicht symmetrische Graphenmoleküle mittels
[3+2+1]-Benzanellierung
und
Untersuchungen von haptotropen Wanderungen
auf Oberflächen

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

vorgelegt von
Carola Monika Rang (geb. Steins)
aus
Köln

Bonn 2009

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

1. Gutachter: Prof. Dr. Karl Heinz Dötz
2. Gutachter: Prof. Dr. Arne Lützen

Tag der Promotion: 18.11.2009

Erscheinungsjahr 2010

Für CALM

Die Neigung der Menschen, kleine Dinge für wichtig zu halten, hat sehr viel
Großes hervorgebracht!

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799, deutscher Aphoristiker und
Physiker)

Inhaltsverzeichnis (kurz)

1	Einleitung.....	5
2	Zielsetzung dieser Arbeit.....	7
3	Allgemeiner Teil.....	11
4	Spezieller Teil.....	33
5	Zusammenfassung.....	101
6	Experimenteller Teil.....	107
7	Anhang.....	161
8	Publikationen und Posterbeiträge.....	267
9	Literaturverzeichnis.....	269

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Zielsetzung dieser Arbeit	7
2.1	Synthese von nicht symmetrischen Graphenmolekülen via [3+2+1]-Benzanellierung und oxidative Cyclodehydrierung	7
2.2	Untersuchungen zur haptotropen Wanderung von adsorbierten Arenchromtricarbonylkomplexen	8
2.3	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen an der fest-flüssig-Grenzschicht	8
2.4	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen im Ultrahochvakuum.....	9
3	Allgemeiner Teil.....	11
3.1	Fischer-Carbenkomplexe.....	11
3.1.1	Übergangsmetall-Carbenkomplexe.....	11
3.1.2	Synthese von Fischer-Carbenkomplexen	12
3.1.3	Eigenschaften von Fischer-Carbenkomplexen	14
3.2	[3+2+1]-Benzanellierung	16
3.2.1	Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung	17
3.2.2	Chemo-, Regio- und Stereoselektivität	18
3.2.3	Synthetische Bedeutung	18
3.3	Arenchromtricarbonylkomplexe und haptotrope Wanderung	19
3.3.1	Synthese von Arenchromtricarbonylkomplexen	19
3.3.2	Eigenschaften von Arenchromtricarbonylkomplexen.....	19
3.3.3	Haptotrope Wanderung	20
3.4	Definierte (kleine) Graphenmoleküle.....	22
3.4.1	Eigenschaften und Anwendungen von Graphenen	22
3.4.2	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)	23
3.4.3	<i>Bottom-up</i> Synthese via oxidative Cyclodehydrierung	25
3.5	Organische Adsorbate auf Oberflächen.....	28
3.5.1	Oberflächenanalytik	28

3.5.2	Rastertunnelmikroskopie (STM)	28
3.5.3	Rastertunnelmikroskopische Untersuchung von organischen Adsorbaten	30
3.5.4	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	31
4	Spezieller Teil	33
4.1	Synthese von nicht symmetrischen Graphenmolekülen.....	33
4.1.1	Einführung und Zielstrukturen	33
4.1.2	Synthese der Alkine	34
4.1.3	Synthese der Diarylcarbenkomplexe.....	36
4.1.4	Synthese des „gemischten“ Komplexes 18 über die Fischer-Route durch Einsatz einer nicht koordinierenden Säure.....	38
4.1.5	Benzanellierungen mit 1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)ethin.....	42
4.1.6	Dekomplexierung der „einfachen“ Tricarbonylchromkomplexe 21 - 26.....	47
4.1.7	Röntgenstrukturanalysen der Liganden 27 und 30	50
4.1.8	Benzanellierungen mit den Diinen 4, 5 und 8	52
4.1.9	Cyclodehydrierungsversuche.....	57
4.1.10	Kurzzusammenfassung.....	61
4.2	Untersuchungen von haptotropen Metallwanderungen auf Oberflächen.....	62
4.2.1	Vorversuche zur Stabilität und Wanderung auf festen Trägermaterialien	62
4.2.2	Hexadecylsubstituierte Verbindungen	68
4.2.3	Synthese und Untersuchungen des Triphenylensystems.....	79
4.2.4	Untersuchungen im Arbeitskreis Sokolowski	88
5	Zusammenfassung	101
5.1	Synthese von nicht symmetrischen Graphenmolekülen via [3+2+1]-Benzanellierung und oxidativer Cyclodehydrierung.....	101
5.2	Untersuchungen zur haptotropen Wanderung von adsorbierten Arenchromtricarbonylkomplexen	103

5.3	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen an der fest-flüssig Grenzschicht.....	103
5.4	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen im Ultrahochvakuum.....	104
6	Experimenteller Teil	107
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	107
6.2	Synthese und Charakterisierung	112
6.2.1	Nach Literaturangaben synthetisierte Verbindungen.....	112
6.2.2	Organische Vorstufen.....	113
6.2.3	Carbenkomplexe	116
6.2.4	Tricarbonylarenchromkomplexe.....	117
6.2.5	Dekomplexierte Aromaten	129
6.2.6	Cyclodehydrierungsversuche.....	140
6.2.7	Verbindungen für die Untersuchungen von Haptotropen Wanderungen auf Oberflächen.....	144
7	Anhang.....	161
7.1	Liste der verwendeten Abkürzungen.....	161
7.2	Kristallstrukturanalysen.....	162
7.3	Ausgewählte NMR-Spektren.....	234
7.4	Liste der nummerierten Verbindungen.....	262
8	Publikationen und Posterbeiträge.....	267
9	Literaturverzeichnis	269

1 Einleitung

Nano ist in aller Munde. Tatsächlich befinden sich nanometergroße Objekte schon in vielen Materialien unseres täglichen Lebens. Sie begegnen uns zum Beispiel in Metallclacken,¹ als Flüssigkristalle² in den überall verbreiteten TFT-Monitoren und Displays, als Beschichtungsmaterialien für Oberflächen (z. B.: selbstreinigende Fassadenfarbe Lotusan)³ und sogar als Darreichungsform für Arzneimittel.⁴ Mittels OLEDs (organische Licht emittierende Dioden) suchen Forscher Wege aus der Energiekrise. Für weitere potentielle Einsatzgebiete werden die Zwergenpartikel auf ihre Vorteile hin überprüft.

Was von den Medien als eine der wichtigsten Errungenschaften unserer Zeit dargestellt wird, faszinierte allerdings schon in der Antike. So beruht der verschiedenfarbige rot/violette Glanz des Lykurgosbecher auf die Einarbeitung feiner Gold- und Silberpartikel zum Färben von Glas.⁵ Wichtige Aspekte dieser Miniaturisierung sind veränderte Materialeigenschaften, z. B. wegen den veränderten Oberflächen-Volumen-Verhältnissen. Durch das Zusammenspiel von Physik und Chemie bei der Charakterisierung gewinnen wir immer mehr Verständnis für diese Effekte. Da Nanoteilchen im Vergleich zu ihren „großen Brüdern“ im Mikrometermaßstab eine verhältnismäßig größere Oberfläche besitzen, tragen physikalische Methoden zur Untersuchung von Oberflächen entscheidend zum Verständnis der Vorgänge auf Nanoebene bei. So wurden in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts zahlreiche dieser Methoden entwickelt und ausgezeichnet.

Neuestes Beispiel dieses Zusammenspiels zwischen Materialien und Analytik ist Graphen, bestehend aus einem zweidimensionalen Kohlenstoffkristall (eine Monolage Graphit). Aus Graphen lassen sich jetzt schon belastbare Transistorenfolien herstellen, die sogar noch schneller schalten können als herkömmliche Siliziumtransistoren. Da sich die Leitfähigkeit von Graphen durch die Adsorption von Gasen dramatisch ändert, ist auch eine Anwendung in der Sensorik gegeben.

Der *Körper*-Preisträger 2008 *Andre Geim* erzeugt Graphen durch Spaltung von Graphit mittels Klebeband, bis nur noch eine einzige Atomlage übrig ist.⁶ Historisch gesehen fand und findet dieser so genannte *Top-down* Ansatz, der aus dem wiederholten Zerkleinern bekannter Materialien durch Mahlen oder Spalten besteht, vielseitigen Einsatz. Chemisch wird dieser Ansatz durch verschiedene *Bottom-up* Methoden ergänzt. Darunter fallen unter anderem die Zusammenlagerung mehrerer kleiner Moleküle (*Self-assembly*,⁷ Templateffekte) oder die gezielte Synthese von definierten Molekülen. Der Arbeitskreis um *Klaus Müllen* erzeugt so zum Beispiel Graphenmoleküle mit definierter symmetrischer Form, die z. B. als Feldelektronentransistoren⁸ untersucht werden, durch oxidative Cyclo-dehydrierung⁹ geeigneter Precursoren. Weiterhin konnten durch den *Bottom-up* Ansatz schon zahlreiche Objekte unserer großen Welt auf molekularer Ebene „nachgebaut“ werden, darunter Schalter,¹⁰ Drähte, Transistoren, Motoren¹¹ und sogar Autos.¹²

Für die Synthese nanometergroßer Objekte ist natürlich ein Griff in die volle chemische Trickkiste erlaubt und so finden auch zunehmend metallorganische Reagenzien Einsatz. Ihre Verwendung hat sich in der organischen Synthese zunächst durch die weitverbreiteten Grignard- und Lithiumorganyle etabliert. Im neuen Jahrtausend beweisen die Ehrungen von stereoselektiven Oxidations- und Reduktionsreaktionen 2001, sowie von Metathesereaktionen 2005 mit den jeweiligen Chemie-Nobelpreisen die Beliebtheit von Übergangsmetallkatalysatoren, ihre Vielseitigkeit und ihre Effektivität. Nur wenige chemische Laboratorien verzichten auf den Einsatz von Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen. Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit neuen Übergangsmetallkatalysatoren aus Eisen¹³ und Gold¹⁴, um die potentielle Produktpalette zu erweitern und die Toxizität der Katalysatoren zu verringern.

Die nachfolgenden Kapitel erläutern die dieser Arbeit zugrunde liegenden Reaktionssequenzen, die so erhaltenen Materialien, sowie deren analytische Methoden auf dem Weg zu nanometergroßen Graphenausschnitten mittels metallorganischer Synthesen.

2 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Dissertation soll ein potentieller Zugang zu nicht symmetrischen Graphenmolekülen via [3+2+1]-Benzanellierung erschlossen werden, sowie oberflächenanalytische Untersuchungen der haptotropen Wanderung vorbereitet werden. Sie gliedert sich in folgende Aufgaben:

2.1 Synthese von nicht symmetrischen Graphenmolekülen via [3+2+1]-Benzanellierung und oxidative Cyclodehydrierung

Es soll ein Zugang zu nicht symmetrischen Graphenmolekülen via [3+2+1]-Benzanellierung mit Diarylcarbenkomplexen und anschließender oxidativer Cyclodehydrierung der gewonnenen Oligophenylene untersucht werden.

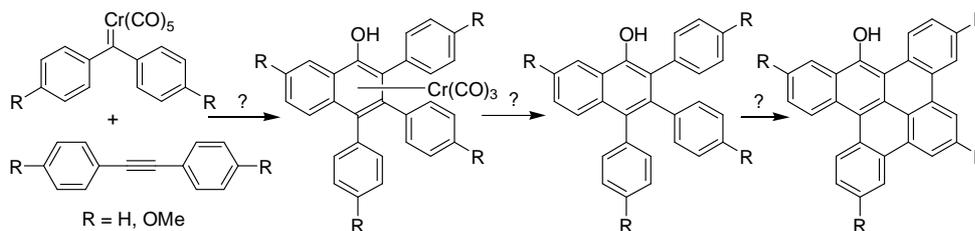


Abbildung 2.1 Synthesesequenz aus [3+2+1]-Benzanellierung, Dekomplexierung und oxidativer Cyclodehydrierung

Zunächst soll die Anwendbarkeit der [3+2+1]-Benzanellierung von nichtstabilisierten Fischer-Carbenkomplexen mit einfachen Tolanderivaten (1,2-Diphenylethin) getestet werden. Zur Verbesserung der Löslichkeit der potentiell resultierenden Graphenausschnitte sollen dabei Alkoxygruppen in die Peripherie eingeführt werden. Dies kann sowohl über die Alkin-komponente, als auch über den Carbenkomplex erreicht werden. Sind die Benzanellierungsprodukte isoliert, stellen sich folgende Fragen:

Wie verhalten sich diese Verbindungen unter den Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung?

Ist diese Synthesesequenz auch auf größere Systeme übertragbar, z. B. durch den Einsatz mehrfach funktionalisierter Alkinbausteine?

2.2 Untersuchungen zur haptotropen Wanderung von adsorbierten Arenchromtricarbonylkomplexen

Für Kooperationsprojekte im Rahmen des SFB 624 (Template) sollen Arenchromtricarbonylkomplexe auf ihre Tauglichkeit für Oberflächenuntersuchungsmethoden überprüft und bereitgestellt werden. Dazu sollen folgende Fragen beantwortet werden:

Auf welchen Materialien kann man Arenchromtricarbonylkomplexe aufziehen und erhitzen?

Ist es möglich, Arenchromtricarbonylkomplexe auf einer Oberfläche aufgezogen zur Wanderung zu bringen?

Läuft die haptotrope Wanderung auf einer Oberfläche unter den gleichen Bedingungen wie in Lösung ab? Welche Parameter variieren?

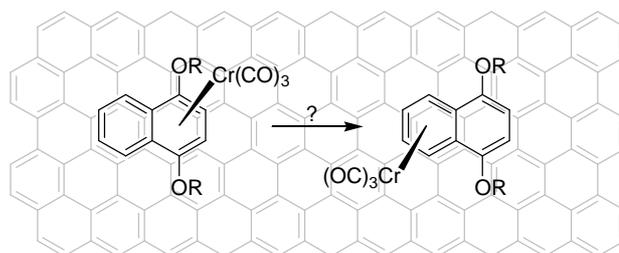


Abbildung 2.2 Haptotrope Wanderung auf einer Graphit-Oberfläche

2.3 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen an der fest-flüssig-Grenzschicht

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Alkanen und alkylfunktionalisierten Verbindungen haben ergeben, dass lange Alkylketten geordnete Adsorbatstrukturen ausbilden, indem sich die Ketten nebeneinander legen.¹⁵ Daher soll das als molekulare Schalter bekannte Naphthalenchromtricarbonyl¹⁶ für Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen im Arbeitskreis *De Feyter* mit langen Alkylresten versehen werden. Dabei stellen sich auch die Fragen:

An welchen Positionen und wie können lange Alkylseitenketten eingeführt werden?

Unter welchen Bedingungen kann eine entsprechende Benzanellierung durchgeführt werden?

Inwiefern beeinflussen lange Alkylreste am Aromaten das Wanderungsverhalten des Chromtricarbonylfragmentes in Lösung?

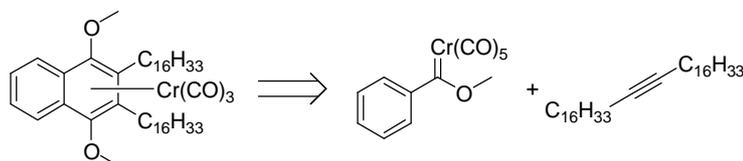


Abbildung 2.3 Retrosynthetische Analyse der Funktionalisierung über den Alkin-Baustein

2.4 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen im Ultrahochvakuum

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV) an Arenchromtricarbonylkomplexen sind bisher nicht bekannt. Da sich die Gesetzmäßigkeiten im UHV deutlich von denen an der fest-flüssig Grenzschicht unterscheiden, gilt es im Vorfeld der im Arbeitskreis *Sokolowski* geplanten Untersuchungen dieser Systeme, eine Anpassung der aromatischen Liganden an die Erfordernisse vorzunehmen.

Wie ausgedehnt muss das aromatische Grundgerüst sein, damit die Desorptionsrate im UHV nicht zu hoch ist?

Wie muss die Peripherie des Moleküls geschaffen sein um eine möglichst günstige Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zu erhalten?

Kann der Arenchromtricarbonylkomplex intakt im UHV abgeschieden werden?

Wie ordnen sich die Monolagen des aromatischen Grundgerüsts und des Komplex auf Einkristalloberflächen an?

Inwiefern unterscheiden sich die Adsorbatstrukturen im UHV und an der fest-flüssigen Grenzschicht?

Die zur Klärung dieser Fragen verwendeten Verbindungen, Reaktionen und Oberflächenanalysemethoden werden im nun folgenden Allgemeinen Teil kurz vorgestellt.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Fischer-Carbenkomplexe¹⁷

3.1.1 Übergangsmetall-Carbenkomplexe

Übergangsmetall-Carbenkomplexe finden vielseitige Verwendung. Das Interesse und der Nutzen dieser Verbindungsklassen spiegelt die Auszeichnung zweier Protagonisten dieses Gebietes, *E. O. Fischer* und *R. R. Schrock*, mit den Nobelpreisen 1973 und 2005 wieder.

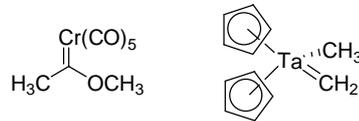


Abbildung 3.1 Beispiele für Fischer- und Schrock-Carbenkomplexe

Dabei unterscheiden sich die nach ihren Entdeckern benannten *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexe weniger durch die Art als durch die Ladung des Zentralmetalls und den elektronischen Grundzustand der Carbenliganden.

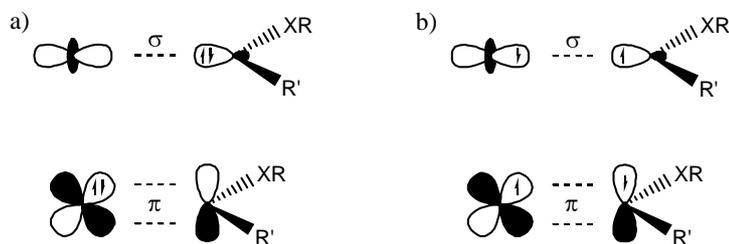


Abbildung 3.2 Hybridisierung und Orbitalwechselwirkungen in a) Fischer- und b) Schrock-Carbenkomplexen

In Fischer-Carbenkomplexen liegt ein elektrophiles Singulettcarben vor, welches aus seinem besetzten sp^2 -Hybridorbital eine σ -Bindung zum Metall ausbildet. Das durch seine Coligandensphäre relativ elektronenreiche Metallatom – es liegt in einer niedrigen Oxidationsstufe vor – stellt Elektronen für eine π -Rückbindung in das freie p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms zur Verfügung.

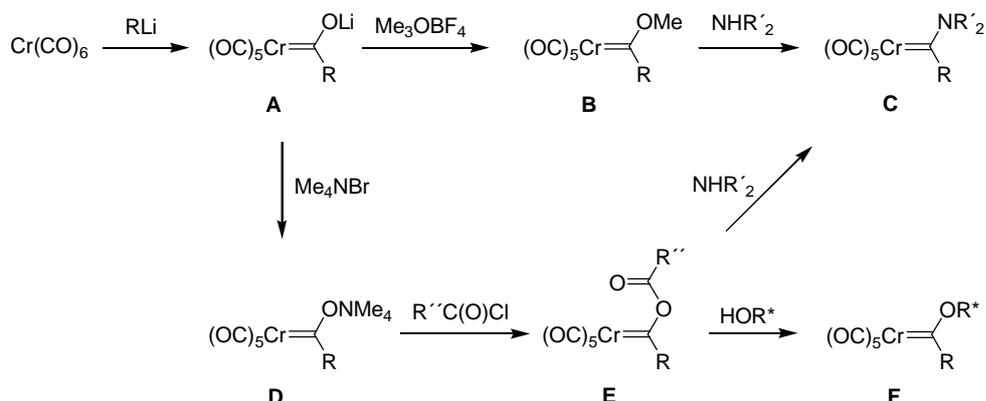
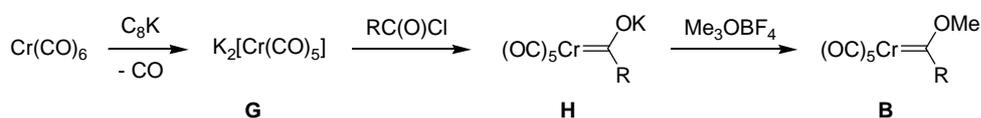
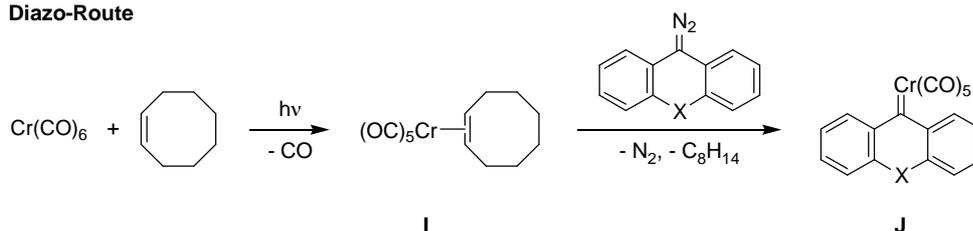
Ist das Zentralmetall des Komplexes von elektronenziehenden Liganden umgeben, bzw. mit Liganden, welche nicht zur π -Rückbindung fähig sind,

entsteht ein Carbenkomplex des Schrock-Typs, in welchem das Zentralmetall in einer hohen Oxidationsstufe und das Carbenkohlenstoffatom im Triplettzustand vorliegt. Derartige Carbenkomplexe besitzen ein nucleophiles Carbenkohlenstoffatom und reagieren Ylidartig, vergleichbar mit den Wittig-Reagenzien.¹⁸ Sie finden als Alkenylierungsmittel (Methylenierung durch das Tebbe-Reagenz¹⁹) und in Metathesereaktionen²⁰ Einsatz.

Auch die Vergabe des Nobelpreises 1981 nimmt Bezug auf Übergangsmetallorganyle: *R. Hoffmann* schlägt *Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie* mittels des Isolobalprinzips.²¹ Dieses legt bei einer ähnlichen Gestalt und Lage der Grenzorbitale eine ähnliche Reaktivität nahe. Demnach kann das Pentacarbonylchromfragment eines Fischer-Carbenkomplexes als ein Carbonylsauerstoffanalogon betrachtet werden. In der Tat reagieren Fischer-Carbenkomplexe in vielen Reaktionen wie die entsprechenden Carbonylverbindungen.

3.1.2 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

Der meistgenutzte Zugang zu Fischer-Carbenkomplexen ist die *Fischer-Route*.²² Dabei wird einer der Carbonylliganden der Übergangsmetallcarbonylverbindung (6. - 8. Nebengruppe) von einem Lithiumorganyl nucleophil angegriffen. Das entstehende Acylmetallat **A** kann mit Hilfe von Meerweinsalz oder Methyltriflat alkyliert werden. **B** kann durch Aminolyse in den entsprechenden Aminocarbenkomplex **C**²³ überführt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung des Acylmetallats ist die Umsetzung mit Tetramethylammoniumbromid in ein gut lagerbares Ammoniumsalz **D**.²⁴ Aus diesem erhält man nach Aktivierung mit Acetyl- oder Pivaloylchlorid einen hochreaktiven Acyloxycarbenkomplex **E**,²⁵ welcher zu einer Vielzahl von Amino- und Alkoxycarbenkomplexen umgesetzt werden kann. Auf diesem Weg ist eine Substitution des Heteroatoms mit längeren und verzweigten, sowie chiralen Resten möglich: **F**.²³

Fischer-Route**Semmelhack-Hegedus-Route****Diazo-Route****Abbildung 3.3** Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

Auch der Kohlenstoffrest des Carbenliganden kann chiral modifiziert werden durch den Einsatz axial-,²⁶ planar-²⁷ oder zentralchiraler²⁸ Lithiumorganyle.

Semmelhack und *Hegedus*²⁹ entwickelten eine Synthesemethode, durch die sich auch funktionelle Gruppen einführen lassen, welche gegenüber Lithiumorganylen instabil sind. Hierbei wird Chromhexacarbonyl mittels C_8K oder elementarem Kalium zu Dikaliumpentacarbonylchromat reduziert. Dieses kann mit einem Säurechlorid abgefangen und zum Alkoxy-carbenkomplex³⁰ alkyliert werden.

Die Synthese von nicht-heteroatomstabilisierten Carbenkomplexen gelingt über die Diazo-Route,³¹ welche η^2 -Cyclooctenylchrompentacarbonyl als Transferreagenz zum Austausch von N_2 in Diazoverbindungen verwendet.

Als Diazokomponente können unter anderem α -Diazo-Essigsäureester-derivate sowie Diaryldiazoverbindungen – wie in dieser Arbeit auch verwendet – eingesetzt werden.

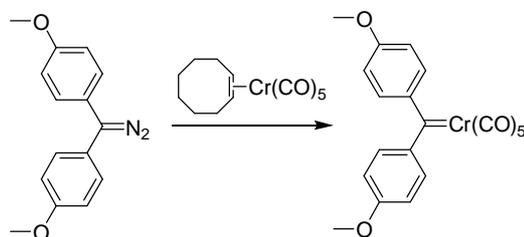


Abbildung 3.4 Bildung von Diarylcarbenkomplexen über die Diazoroute

Weitere Methoden zur Synthese von Fischer-Carbenkomplexen setzen gezielte Metathesereaktionen³² ein, oder einen hochreaktiven Pentacarbonylchromtetrahydrofurancomplex mit Alkinolen zu lactamähnlichen Cycloalkyliden-Fischer-carbenkomplexen³³ um.

3.1.3 Eigenschaften von Fischer-Carbenkomplexen

In der vorliegenden Arbeit werden die 1963 erstmals von *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*³⁴ erwähnten Fischer-Carbenkomplexe als synthetisch wichtige Verbindungen eingesetzt. Diese weisen eine allerdings nur formale Kohlenstoff-Metall-Doppelbindung auf. Deren Bindungslänge sowie die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms werden auch durch die Natur des stabilisierenden Heteroatomsubstituenten beeinflusst. Dieser lässt sich wie bei den analogen Carbonylverbindungen durch elektrophilen Angriff von Aminen,³⁵ Thiolaten³⁶ oder Selenolaten³⁷ austauschen. Je stärker der π -Donor-Charakter des Heteroatoms ist, desto weniger elektrophil reagiert der Carbenkomplex. Wobei sich die Elektrophilie des Carbenkomplexes ebenfalls über den Kohlenstoffrest beeinflussen lässt.³⁸ Auch die Bildung von Carbinkomplexen verläuft über einen elektrophilen Angriff am Heteroatom.³⁹

Die Fähigkeit des Pentacarbonylcarbenchromfragmentes, Anionen zu stabilisieren, führt zu einer erhöhten α -CH-Acidität.⁴⁰ Zum Beispiel reagieren sie in Aldol⁴¹- oder Michael⁴²-Additionen und Alkylierungen⁴³

wie Carbonylverbindungen, wobei Michael-Additionen mit Hilfe chiraler Alkoholreste am Carbenkohlenstoffatom auch diastereoselektiv durchgeführt werden können.⁴⁴

Kohlenstoff-Nucleophile reagieren je nach ihrer Beschaffenheit und der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms in einer 1,2-, 1,4- oder 1,6-Addition mit mehrfach ungesättigten Carbenkomplexen.⁴⁵

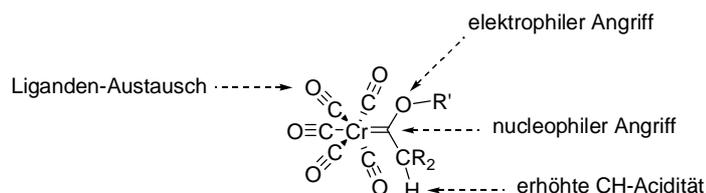


Abbildung 3.5 Reaktivitäten eines Fischer-Carbenkomplexes

Die Reaktivität von Fischer-Carbenkomplexen geht aber weit über die ihrer analogen Carbonylverbindungen hinaus. Durch Variationen in der Coligandensphäre des Metalls kann die Reaktivität des Komplexes über den Elektronenzug des Zentralmetalls gesteuert werden. Hierzu kann zum Beispiel ein Carbonylligand thermisch oder photochemisch gegen einen ebenfalls π -donierenden Phosphanliganden oder Cyanid ausgetauscht werden.⁴⁶

Im Umfeld dieser Arbeit ist die Entwicklung niedermolekularer metallorganischer Gelatoren auf Basis von Fischer-Carbenkomplexen zu erwähnen.⁴⁷ Dazu wurden jeweils ein Alkyl- und ein Zuckerrest eingeführt, um amphiphile Verbindungen zu erhalten. Dabei wurden verschiedene Substitutionsmuster sowie verschiedene Hexosen verwendet. Die so erhaltenen metallorganischen Verbindungen sind zum Teil in der Lage, diverse Lösungsmittel bei geringen Konzentrationen zu gelieren.

3.2 [3+2+1]-Benzanellierung⁴⁸

Die [3+2+1]-Benzanellierung spielt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle. Da mittels Templatsteuerung in einem Schritt komplexe Substitutionsmuster erhalten werden können, bietet sich die Reaktion zum Aufbau von Oligoarylarenen an. Ihr kinetisch kontrollierter Verlauf ermöglicht die gezielte Synthese der thermodynamisch weniger stabilen Arenchromtricarbonylkomplexe, welche zur Untersuchung der haptotropen Wanderung (siehe Kapitel 3.3.3) eingesetzt werden.

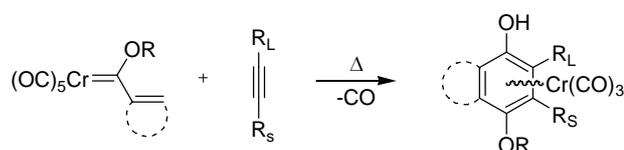


Abbildung 3.6 Chromvermittelte [3+2+1]-Benzanellierung

Alkenyl- und Arylcarbenpentacarbonylchromkomplexe gehen mit Alkinen eine [3+2+1]-Benzanellierung⁴⁹ ein, bei der an dem Alkenyl-/Arenfragment ein neuer aromatischer Ring aufgebaut wird. Diese verläuft templatgesteuert⁵⁰ über das Chromcarbonylfragment als „Schablone“, welche für eine entsprechende Anordnung der Reaktionspartner sorgt und im kinetischen Produkt der Benzanellierung auf dem neu gebildeten Ring lokalisiert bleibt.

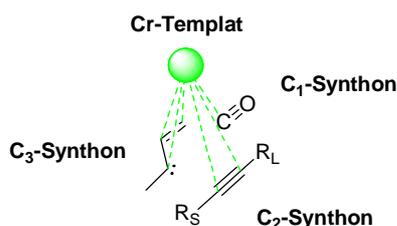


Abbildung 3.7 Verknüpfung der Reaktionspartner unter Steuerung des Chrom-Templates

Das hydrochinoide oder phenolische Reaktionsprodukt kann durch Schützung⁵¹ der Hydroxygruppe unter Erhalt des Chromtricarbonylfragmentes stabilisiert werden. Durch Behandlung mit starken Oxidationsmitteln, (CAN, DDQ) erhält man aus hydrochinoiden Chromtricarbonylkomplexen das entsprechende Chinon.⁵² Zur Isolierung des chromfreien

geschützten (als auch ungeschützten) Aromaten eignen sich milde Oxidationsbedingungen (Fe(III), I₂, hv/O₂) oder Kohlenmonoxid.⁵³

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

Mittlerweile konnte der Mechanismus der Benzanellierung durch die Isolierung von Zwischenstufen, sowie theoretische Berechnungen weitestgehend aufgeklärt werden.⁵⁴

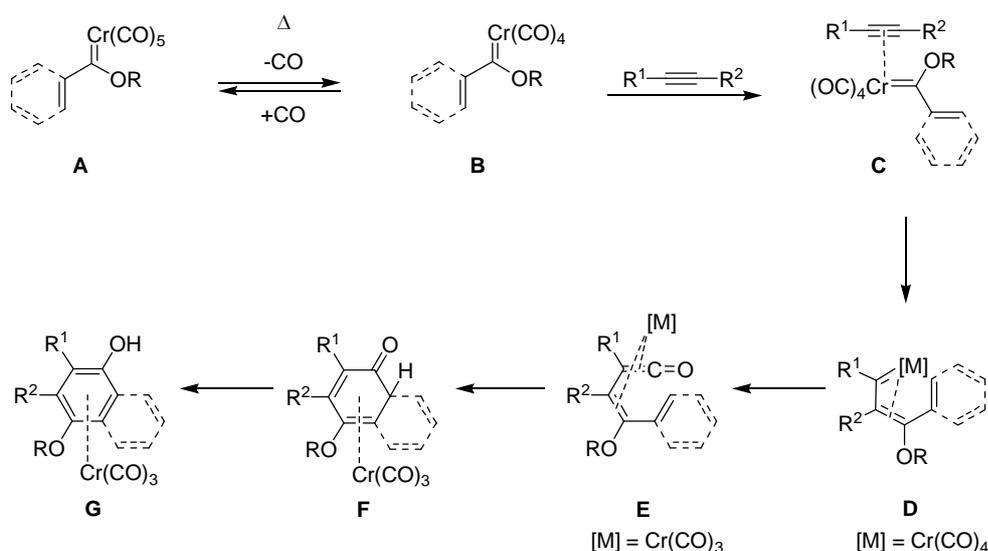


Abbildung 3.8 Mechanismus der [3+2+1]-Benzanellierung

Der erste Schritt ist die Abspaltung eines *cis*-ständigen Carbonylliganden. Dieses kann durch Erwärmen, aber auch durch Anregung unter (UV-) Licht,⁵⁵ Ultraschall⁵⁶ oder Mikrowellen⁵⁷-Bestrahlung eingeleitet werden. An die freigewordene Koordinationsstelle des nun koordinativ ungesättigten Tetracarbonylchromkomplexes **B**⁵⁸ lagert sich die Dreifachbindung des Alkyls unter Ausbildung des η^2 -Komplexes **C**⁵⁹ an. Dieses insertiert nun in die Bindung zwischen dem Metall und seinem Carbenliganden, wodurch sich ein ($\eta^1:\eta^3$)-Vinylcarbenkomplex **D**⁶⁰ ausbildet. Durch Insertion eines weiteren Carbonylliganden entsteht ein η^4 -Vinylketen-Komplex **E**,⁶¹ welcher einen elektrozyklischen Ringschluss zum η^4 -Cyclohexadienon **F**⁶² eingeht. Dieses lagert abschließend zum Tricarbonylchromkomplexierten Aromaten **G** um.

3.2.2 Chemo-, Regio- und Stereoselektivität

Wird ein Alkin mit Resten unterschiedlichen sterischen Anspruchs verwendet, verläuft die Reaktion regioselektiv unter Einbau des kleineren Restes in Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom.^{54a, 63} Durch diese Anordnung wird die sterische Wechselwirkung mit dem großen Rest im Übergangszustand minimiert. Bor-, Silyl- und Stannyl-Alkine reagieren aufgrund von den Übergangszustand stabilisierenden elektronischen Effekten mit einer inversen Regioselektivität.⁶⁴

Der Einsatz chiral substituierter Alkine⁶⁵ ermöglicht hohe Diastereomenüberschüsse in den resultierenden Tricarbonylchromkomplexen. Auch über eine Verwendung von chiral modifizierten Carben-Komplexen kann eine Steuerung erreicht werden. Hierzu eignet sich sowohl die Funktionalisierung im Kohlenstoffgerüst^{28, 66} des Carbenliganden selbst, als auch der Einsatz chiraler Alkoxy-Reste am stabilisierenden Heteroatom.^{25b}

Bei der Benzanellierung von gemischten Diarylcarbenkomplexen wird der neue Ring bevorzugt am elektronenärmeren Ring anelliert.⁶⁷

3.2.3 Synthetische Bedeutung

Die [3+2+1]-Benzanellierung ermöglicht die gezielte Synthese von Arenchromtricarbonylkomplexen. Diese dienen als wichtige Substanzen in der (stereoselektiven) Synthese,⁶⁸ als Liganden in der asymmetrischen Katalyse⁶⁹ sowie als Startmaterial für die haptotrope Wanderung, also die Verschiebung eines Chromtricarbonylfragmentes auf einen anellierten aromatischen Ring (siehe Kapitel 3.3.3). Sie bietet auch eine Möglichkeit zum Aufbau komplexer aromatischer Systeme wie Helicene,⁷⁰ Cyclophane⁷¹ und Biaryle.^{25c}

Dank der durch das Metalltemplat gesteuerten Regio- und Stereoselektivitäten konnte die [3+2+1]-Benzanellierung als Schlüsselschritt in zahlreichen Naturstoff-Synthesen eingesetzt werden. Darunter finden sich Vitamine der E-⁷² und K-Reihe,⁷³ Steroide⁷⁴ sowie die Antibiotika Curcuchinon,⁷⁵ Daunomycin,⁷⁶ Fredericamycin A⁷⁷ und Nanaomycin A.⁷⁸

3.3 Arechromtricarbonylkomplexe⁷⁹ und haptotrope Wanderung

3.3.1 Synthese von Arechromtricarbonylkomplexen

Arechromtricarbonylkomplexe erhält man wie oben beschrieben und in dieser Arbeit eingesetzt als kinetisch kontrolliertes Produkt der [3+2+1]-Benzanellierung. Weitere Zugangswege bietet die Synthese durch direkte Komplexierung eines Aromaten mittels Chromhexacarbonyl⁸⁰ oder entsprechender Übertragungsreagenzien,^{53b, 81} wobei dann in der Regel, in Abhängigkeit von elektronischen Einflüssen der Substituenten am aromatischen Liganden, der thermodynamisch stabilere Komplex gebildet wird (siehe 3.3.3). Als Übertragungsreagenzien können Arechromtricarbonylkomplexe⁸² oder auch Komplexe mit labilen Liganden wie Acetonitril,⁸³ Ammoniak⁸⁴ oder Pyridin⁸⁵ verwendet werden.

3.3.2 Eigenschaften von Arechromtricarbonylkomplexen

Durch die Metallkomplexierung erfährt der Aromat einen starken Elektronenzug. Dieser äußert sich in einer erleichterten nucleophilen Substitution am Aromaten⁸⁶ sowie einer Hochfeldverschiebung der Signale im ¹H und ¹³C-NMR-Spektrum. Gleichzeitig reagieren die direkt an den aromatischen Ring gebundenen Wasserstoffatome⁸⁶ acider als in den entsprechenden nicht komplexierten Aromaten.

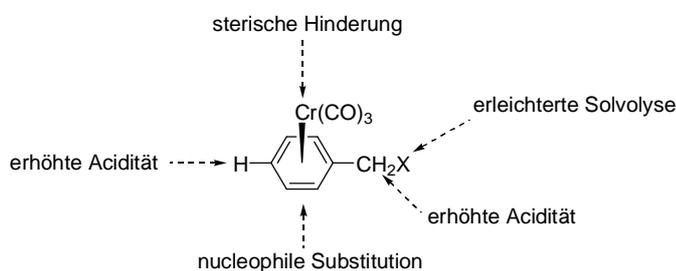


Abbildung 3.9 Verändertes Reaktionsverhalten von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten Aromaten

Auch die Reaktivität der Seitenketten wird durch das Metallfragment beeinflusst. So reagieren komplexierte Phenole,⁸⁷ Benzoesäuren⁸⁸ aber auch

benzyliche Protonen⁸⁹ stärker acide als an nicht komplexierten Aromaten. Auch die Solvolyse von Abgangsgruppen in Benzyllposition ist erleichtert.⁹⁰ Dabei wird die entstehende positive Ladung durch das Chromatom stabilisiert. Bei der folgenden nucleophilen Substitution ist zu beachten, dass das Chromtricarboxylfragment mit seinem Raumbedarf eine Seite für die Reaktion sterisch abschirmt, und somit zur Stereokontrolle beitragen kann.^{69a, 91} Auch beim Einsatz von Chromtricarboxyl-komplexierten Aromaten in *Diels-Alder*-Reaktionen, führt die sterische und elektronische Abschirmung einer Halbseite zur ausschließlichen Bildung des Cyclohexenrings *anti* zum Chromtricarboxylfragment.^{16, 92}

3.3.3 Haptotrope Wanderung

Gegenstand aktueller Forschungen ist die haptotrope Wanderung.⁹³ Allgemein versteht man darunter die Verschiebung eines Metallfragmentes auf einem organischen Liganden. Im Gegensatz zu einer intermolekularen Übertragung des Metallfragmentes von einem Aromaten auf einen anderen, verläuft die haptotrope Wanderung intramolekular, d. h. das Metallfragment bleibt während der Wanderung an das aromatische Grundgerüst komplexiert.



Abbildung 3.10 Haptotrope Metallwanderung

Durch den Einsatz enantiomerenreiner Arenchromtricarboxylkomplexe konnte nachgewiesen werden, dass die stereochemische Information des Komplexes erhalten bleibt;⁹⁴ das Metallfragment wandert also auf der gleichen Seite des π -Systems.

Laut bisheriger Berechnungen erscheint eine Wanderung über die Peripherie des Aromaten (siehe Abbildung 3.11 Weg b) wahrscheinlicher als der direkte Weg von einem Ring auf einen anderen (siehe Abbildung 3.11 Weg a). Diese verläuft über einen Trimethylenmethan-artigen Übergangszustand, in dem das Chromtricarboxylfragment η^4 gebunden vorliegt.⁹⁵

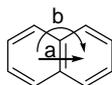


Abbildung 3.11 Potentielle Wege bei der haptotropen Wanderung

Durch eine Modifizierung der Coligandensphäre des Chromtricarbyl-fragmentes ist es möglich, die Richtung der haptotropen Wanderung zu ändern. So haben *Dötz* und *Jahr* ein Reaktionsprotokoll für einen Molekularen Schalter⁹⁶ entwickelt, welcher thermisch in die eine Richtung geschaltet wird. Das Zurückschalten findet mittels Bestrahlung bei -50°C unter Angebot eines labilen Liganden und anschließendem Ligandenrücktausch mittels Kohlenmonoxid-Gas statt.

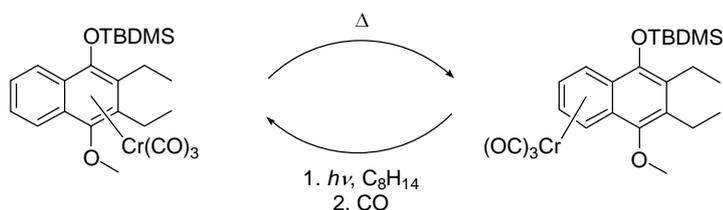


Abbildung 3.12 Anwendung der haptotropen Wanderung als molekularer Schalter

Die Modifizierung der Coligandensphäre⁹⁷ ist ebenfalls Gegenstand aktueller Untersuchungen, ebenso eine homo-⁹⁸ oder heterobimetallische⁹⁹ Zweitkomplexierung des aromatischen Grundgerüsts. Dieses variiert dabei von Naphthalen über Phenanthren^{95a)} und Triphenylen¹⁰⁰ bis hin zu fünfringanellierten Aromaten.⁹⁹ Auch Umlagerungen des Metallfragments über σ -Bindungen hinweg wurden beobachtet.^{93a}

3.4 Definierte (kleine) Graphenmoleküle

Das erste Teilgebiet dieser Arbeit, beschäftigt sich mit einer Syntheseroute zu nicht symmetrischen Graphenausschnitten via [3+2+1]-Benzanellierung mit anschließender oxidativer Cyclodehydrierung. Daher werden an dieser Stelle Graphene und Graphenmoleküle vorgestellt. Formal handelt es sich bei **Graphen** um nur aus einer Kohlenstoffmonolage bestehendem Graphit. Die über *bottom-up* Synthese gewonnenen **Graphenmoleküle**¹⁰¹ – auch Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) genannt – sind dagegen in der Peripherie wasserstoffsubstituiert.

3.4.1 Eigenschaften und Anwendungen von Graphenen

Aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften sind ein- und zweidimensionale Graphenausschnitte beliebte Materialien in den Nanowissenschaften.

Da sich die Leitfähigkeit von Graphen aufgrund des geringeren HOMO-LUMO-Abstandes deutlich von der von Benzen unterscheidet und eher metallähnlich ist, wird Graphen auf potentielle Anwendungen als elektronisches Bauelement (Transistoren oder Leiterplatten) hin untersucht. Dabei beansprucht Graphen nur ein Viertel der Dicke von den aktuell kleinsten Siliziumtransistoren und kann zu einer deutlichen (bis zu zehnfachen) Beschleunigung von Rechenprozessen beitragen, da der Schaltvorgang über nur ein einzelnes Elektron verläuft.

Einfachstes Beispiel der Graphenmoleküle sind die eindimensional ausgedehnten Poly-*para*-phenylene. Das zweidimensionale Perylen ist, aufgrund seiner kommerziellen Verfügbarkeit, ein beliebtes Modellsystem für verschiedene physikochemische Untersuchungen.

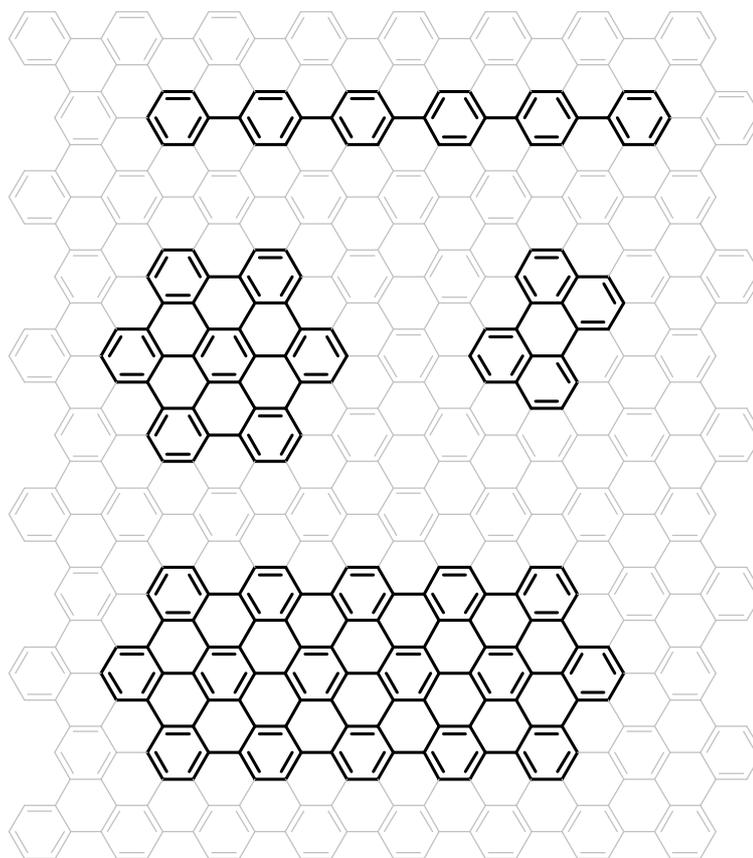


Abbildung 3.13 Verschiedene ein- und zweidimensionale Graphenausschnitte⁸

3.4.2 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)

Als kleiner Bruder des Graphens ist Hexa-*peri*-hexabenzocoron ein einer der kleinsten Vertreter planarer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAHs) mit definierter Struktur. Die Stabilität von PAHs nimmt mit der Anzahl der vollständigen 6π -Elektronen Benzenringe im Molekül zu. Am stabilsten sind die Verbindungen vom all-benzoiden Typ (Definition nach *Clar*¹⁰²), in denen sich alle π -Elektronen in Benzenringe „sortieren“ lassen.¹⁰¹

Hexabenzocoron wird auch als „Superbenzen“ bezeichnet, entsprechende größere Derivate als Supernaphthalen, Superphenalen und so weiter. Die Eigenschaften der Graphenmoleküle hängen dabei auch von der Form und Substitution ihrer Peripherie ab.¹⁰³

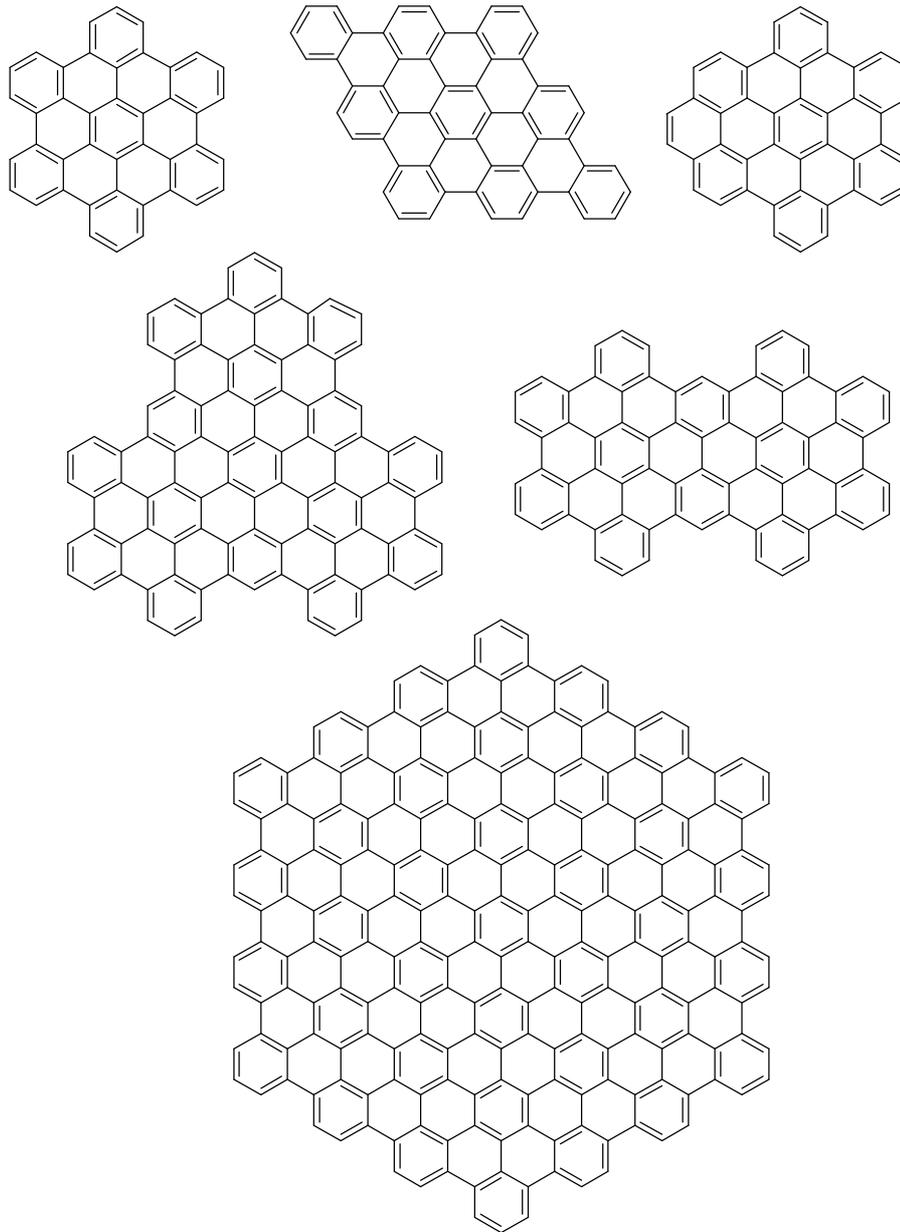


Abbildung 3.14 Beispiele für definierte Graphenmoleküle¹⁰⁴

Die maximale Wellenlänge der niedrigsten Energieadsorptionsbande und die Breite der Bande steigen linear mit der Anzahl vollständiger 6π -Elektronen-Sechsringe. So erscheint Hexabenzocoronene (42 Kohlenstoffatome) optisch gelb, während sein höheres Homologes (60 Kohlenstoffatome) rot und ein Graphenmolekül mit 222 Kohlenstoffatomen als schwarzes Pulver erscheinen.^{101,105}

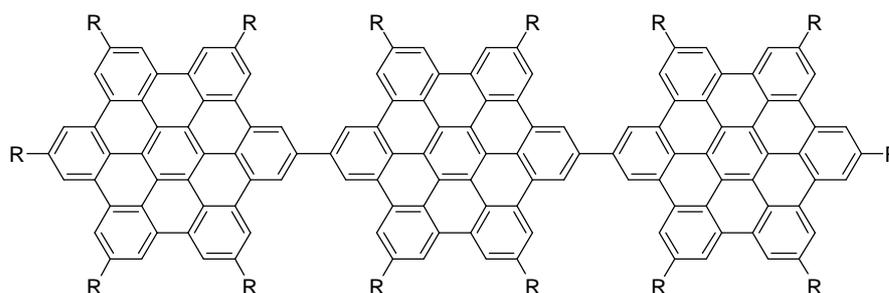


Abbildung 3.15 Vollbenzoides PAH mit optoelektronischen Eigenschaften des Monomers

Stehen die π -Systeme nicht in vollständiger Konjugation, z. B. durch Verdrillung von Hexabenzocoroneneinheiten zueinander, wie im in Abbildung 3.15 gezeigten Molekül,¹⁰⁶ ähneln die UV/Vis-Spektren eher den Monomereinheiten als den Spektren der entsprechenden „Superacene“⁹ mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen.¹⁰⁵

Alkylsubstituenten in der Peripherie ermöglichen die Handhabung von PAHs in Lösungen und tragen zur Bildung geordneter Aggregate bei. Dendrite oder verzweigte Substituenten können die Bildung von Dimeren¹⁰⁷ oder sogar komplexer geordneter Co-Kristalle¹⁰⁸ einleiten.

Aber auch nicht funktionalisierte Graphenmoleküle können thermisch verdampft und auf Oberflächen abgeschieden werden und ergeben durch Tempern geordnete Strukturen.¹⁰⁹

3.4.3 *Bottom-up* Synthese via oxidative Cyclodehydrierung

Während *Andre Geim* Graphen mittels *top-down* Spaltung von Graphit erzeugt,⁶ verfolgt *Müllen* einen *bottom-up* Ansatz zur Synthese von PAHs mit der Verwendung von effizienten modernen Synthesemethoden.^{9,112} Die entsprechenden dreidimensionalen Oligophenylene, die auch als formstabile Dendrimere¹¹⁰ bekannt sind, werden dabei mittels lewissaure Oxidation zu Graphenmolekülen umgesetzt.

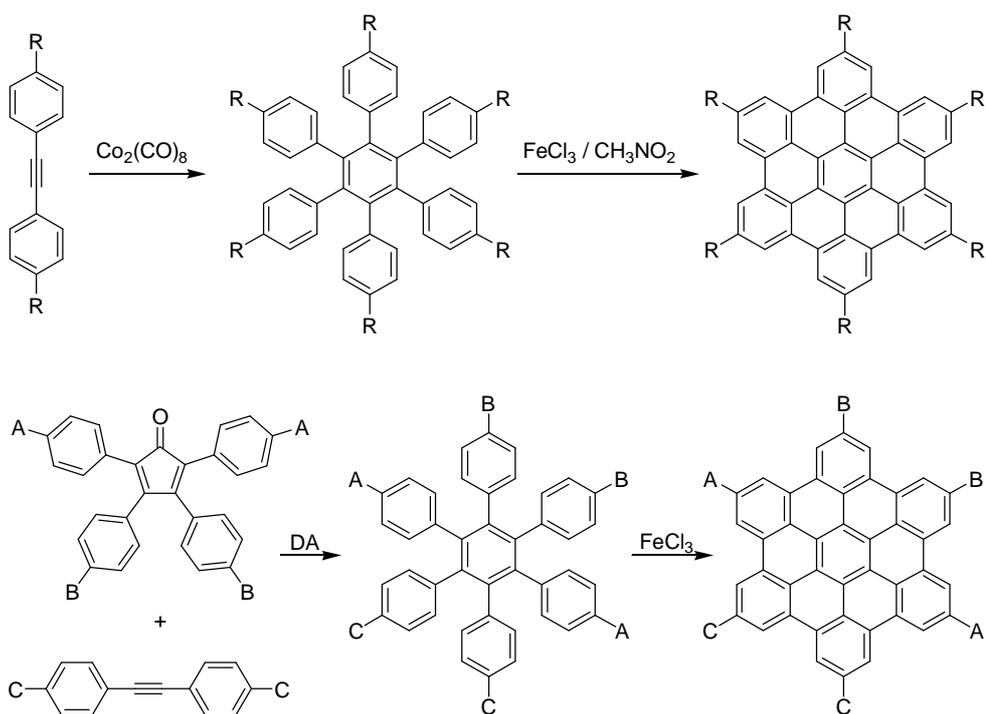


Abbildung 3.16 Synthese von PAHs nach Müllen⁹ (DA = *Diels-Alder-Reaktion*)

Verschiedene Methoden zur Synthese der Ausgangsverbindung bieten Möglichkeiten zur Funktionalisierung der Peripherie des PAHs. So erhöhen lange Alkylketten die Löslichkeit des resultierenden PAHs und können daher auch zur Steuerung des Aggregationsverhalten genutzt werden.¹¹¹ Durch templatgesteuerte Cocyclisierung mittels Dicobaltoctacarbonyl¹¹² können symmetrisch substituierte Hexaphenylbenzene erhalten werden. Werden zur weiteren Funktionalisierung verschiedene Reste in der Peripherie erwünscht, eignet sich die Diels-Alder Reaktion eines Cyclopentadienons mit einem Tolanderivat. Über Iodid- oder Bromid-substituenten ist eine weitere Funktionalisierung mittels übergangsmetall-katalysierter Kupplungsreaktionen, wie z. B. *Sonogashira*-Kupplung, möglich.

Der Mechanismus der Cyclodehydrierung ist Gegenstand kürzlich veröffentlichter theoretischer Studien. So zeigten *King et al.*,¹¹³ dass in Gegenwart von Protonensäuren die C-C-Bindungsknüpfung über ein Areniumkation energetisch begünstigt ist. *Di Stefano* und *Negri* gehen hingegen in ihrer Studie von einem Radikalkationen-Mechanismus¹¹⁴ aus,

da das übliche Reaktionsprotokoll aprotische Bedingungen vorsieht und ein Ringschluss auch elektrochemisch mittels anodischer Oxidation möglich ist.

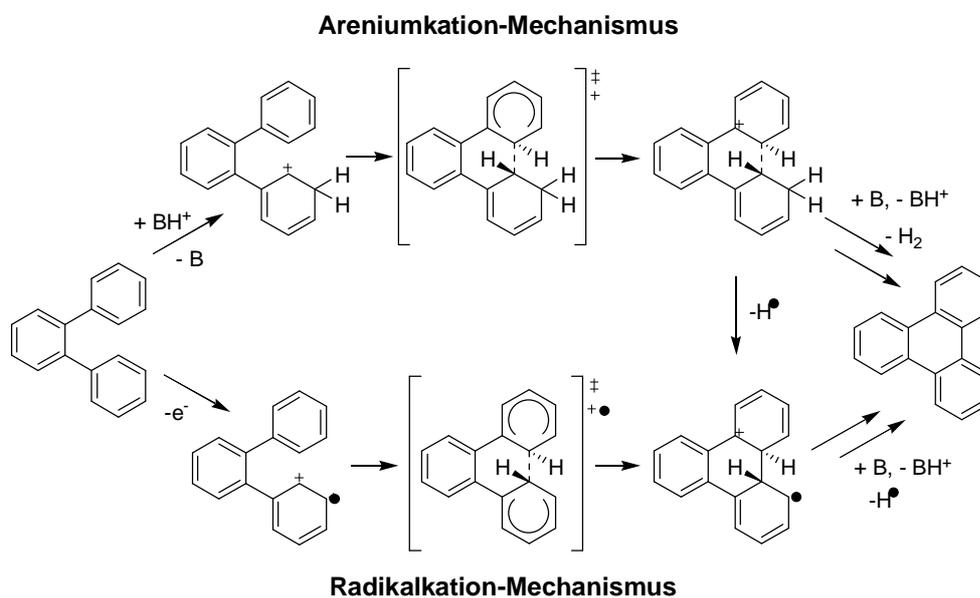


Abbildung 3.17 Berechnete Mechanismen¹¹⁴ für die oxidative Cyclodehydrierung am Beispiel des Terphenylens

Für mehrfache oxidative Cyclodehydrierungen wird ein stufenweiser Verlauf angenommen, da die Isolierung teilweise cyclodehydrierter Verbindungen möglich ist.¹¹⁵ D. h. die Bildung einer neuen C-C-Bindung – inklusive Rearomatisierung – läuft vollständig ab, bevor die nächste beginnt.

3.5 Organische Adsorbate auf Oberflächen

3.5.1 Oberflächenanalytik

Unser alltägliches Leben ist oberflächlich. Was sich anfangs anhört wie eine Beleidigung ist nicht als solche gemeint, da uns Oberflächen überall begegnen und die Erscheinung unserer Welt stark prägen. Es ist die Oberfläche, die Gegenständen ihre Form gibt und als Trennschicht zwischen verschiedenen Phasen fungiert. Sie ist die Fläche, an der eine Substanz mit einer anderen wechselwirkt.

Daher sind die Eigenschaften einer Oberfläche nicht generell die gleichen wie in der Tiefe eines Materials. Dies zeigt sich auf atomarer Ebene, wenn es beim Bearbeiten eines Einkristalls, je nach Packungsdichte und -muster der Schnittrichtung, zur Reorganisation der Oberflächenmoleküle kommt. Auch die Wechselwirkung mit anhaftenden Atomen oder Molekülen beeinflusst die Eigenschaften einer Oberfläche maßgeblich. Darum überrascht es nicht, dass zahlreiche Methoden zur Erforschung dieser Phänomene entwickelt wurden. Im Folgenden werden jedoch nur die in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Methoden erläutert.

3.5.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) ist sozusagen der Klassiker der Sonden-Methoden (neben STM zum Beispiel: Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder seltener Magnetkraftmikroskop (MFM)) und erfreut sich seit dem Nobelpreis 1986 an *Gerd Binnig* und *Heinrich Rohrer* wachsender Beliebtheit.

Dabei wird eine leitende Spitze in sehr geringem Abstand (0.1 - 1 nm) über eine Probe gefahren. Bei angelegter Spannung (0.1 bis 1 Volt) spiegelt der gemessene Tunnelstrom (im Nano-Ampere Bereich) dabei das elektronische Erscheinungsbild der Oberfläche wieder. Die Bewegung der Spitze sowie der Abstand zur Probe werden dabei mittels eines piezoelektronischen Elements gesteuert. Die Auflösung hängt von der Breite der Tunnelspitze

ab. Im Idealfall trägt diese nur ein einziges Atom an ihrem zur Probe gewandten Ende. Das Signal der Spitze wird von einem Detektor aufgenommen, und an die Steuerung des Piezoelements sowie an das Bildverarbeitungssystem weitergeleitet.

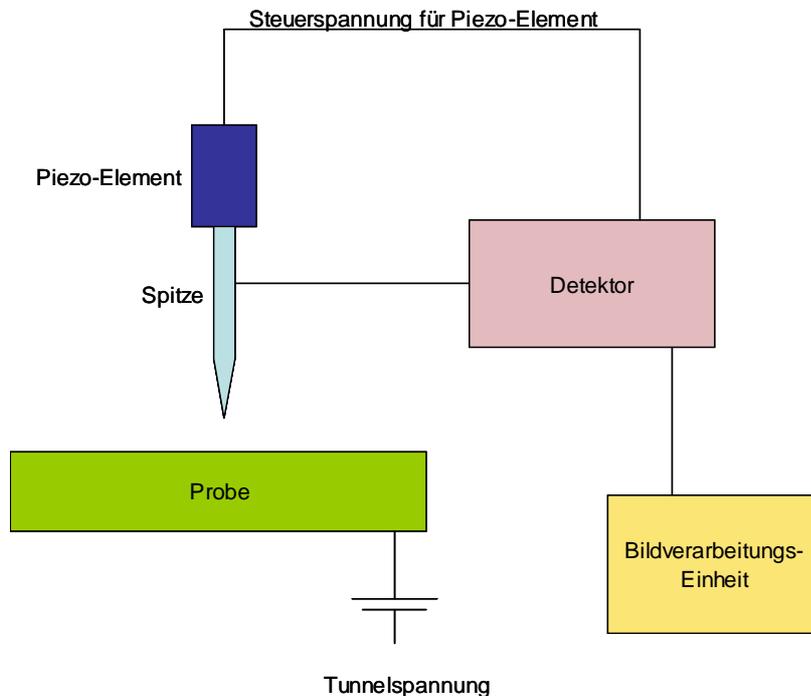


Abbildung 3.18 Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops

Das Rastertunnelmikroskop kann in zwei verschiedenen Modi gefahren werden. Im *Constant-Height*-Modus wird die Spitze in einem festen Abstand über die Probe gefahren und die Änderung des Tunnelstroms detektiert. Da die Stärke des Tunnelstroms sehr stark (exponentiell) vom Abstand der Nadel zum Objekt abhängt, lässt sich für jeden Rasterpunkt so der Abstand der Nadel zum Objekt rekonstruieren, wodurch ein dreidimensionales Bild des Objektes hergestellt wird. Dies ist nur für flache Proben möglich.

Im *Constant-Current*-Modus wird der Abstand zur Oberfläche und damit auch der gemessene Tunnelstrom gleichgehalten. Die Veränderung der Spitzenhöhe wird als Maß für die Oberflächenbeschaffenheit verwendet. Da dieser Modus die Gefahr eines Zusammenstoßes von Spitze und Probe minimiert, können Flächen bis zu $100 \mu\text{m}^2$ abgerastert werden.

So gelingen mittels Rastertunnelmikroskopie atomare Auflösungen, welche Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens verschiedener Gase und darüber hinaus sogar die Aufklärung der Mechanismen von Oberflächenreaktionen ermöglichen. So wurde *Gerhard Ertl* 2007 u. a. für seine „Studien von chemischen Prozessen auf Festkörperoberflächen“ mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.¹¹⁶

Die Rastertunnelmikroskopie gelingt nicht nur im UHV, sondern auch unter Umgebungsbedingungen. Für Messungen in flüssigen Medien wird die Spitze z. B. mittels Polymerbeschichtung isoliert, um einen Stromfluss zwischen Spitze und Elektrolyt zu unterdrücken.

3.5.3 Rastertunnelmikroskopische Untersuchung von organischen Adsorbaten¹¹⁷

Mittels Rastertunnelmikroskopie ist es aber nicht nur möglich, reine Oberflächen oder die Adsorbatstruktur von Gasen zu untersuchen, sondern es sind auch Abbildungen von kleinen (an)organischen Molekülen auf Oberflächen möglich. Erleichtert werden diese Untersuchungen dadurch, dass die Rastertunnelmikroskopie nicht nur im UHV, sondern auch unter Normalbedingungen, unter Wasser oder in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden kann.

Prinzipiell ist es für Untersuchungen des Verhaltens einer Substanz auf einer Oberfläche vorteilhaft, wenn sie im Vakuum sublimiert und abgeschieden werden kann. Aufgrund der oben erwähnten möglichen Messungen in Flüssigkeiten, können aber auch viele funktionelle Gruppen mittels langer Alkylseitenketten abgeschieden werden.^{117b)c)}

Generell wird die Anordnung auf Oberflächen bestimmt durch die Oberflächenmobilität einer Substanz, die Stärke der Adsorbat-Adsorbat und der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen sowie die thermische Energie.¹¹⁸

Perylentetracarbonsäure (PTCDA) und seine Derivate gehören zu den am umfassendsten auf Oberflächen untersuchten organischen Substanzen.¹¹⁹ In der Regel bildet es auf verschiedenen Substraten geordnete Schichten im Fischgrät-Muster. Phthalocyanine und Porphyrine bilden auf der Oberfläche

typischerweise Rauten.¹²⁰ Triphenylene mit langen Alkylresten (C5-C20) bilden Muster, welche durch das Nebeneinanderlegen der Alkylketten bestimmt werden,¹²¹ die aromatischen Kerne erscheinen dabei mit hellerem Tunnel-Kontrast. Coronen¹²² und größere Graphenmoleküle¹²³ bilden ebenso wie ihre dreidimensionalen Verwandten, die Fullerene¹²⁴ Wabenstrukturen aus. Lange Alkylsubstituenten sind in diesen Aufnahmen oft, aufgrund ihrer großen Mobilität, nicht zu beobachten. Künstlerisch muten zuweilen die Packungsmuster von Koadsorbaten¹²⁵ und manchen funktionalisierten Makromolekülen¹²⁶ an.

Interessanterweise bilden enantiomerenreine M- und P-Heptahelicene spiegelbildliche Packungsmuster auf der Oberfläche.¹²⁷ Aber auch nicht chirale Moleküle können sich zu chiralen Clustern anordnen wie zum Beispiel 1-Nitronaphthalen, welches bei der Abscheidung auf Au(111) decamere Cluster mit jeweils acht Molekülen des einen planar chiralen Enantiomers und zwei Molekülen des anderen Enantiomers bildet.¹²⁸

Da im zweiten Teil dieser Arbeit rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen durchgeführt werden, darf man auf die entsprechenden Adsorbatstrukturen gespannt sein. Vergleichbare π -gebundene metallorganische Komplexe wurden bisher noch nicht auf Oberflächen untersucht.

3.5.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Dadurch werden Elektronen aus dem Rumpfniveaubereich herausgeschlagen, deren Energie detektiert wird. Die gemessenen Energien sind elementspezifisch und geben somit Aufschluss über die elementare Zusammensetzung einer Probe. Anhand leichter Variationen der Bandenlage kann auch die chemische Umgebung der entsprechenden Atome beurteilt werden.

4 Spezieller Teil

4.1 Synthese von nicht symmetrischen Graphenmolekülen

4.1.1 Einführung und Zielstrukturen

In diesem Teil der Arbeit soll geprüft werden, ob es möglich ist, durch [3+2+1]-Benzanellierung und anschließende oxidative Cyclodehydrierung (unter Müllers-Bedingungen) nicht symmetrische Graphenmoleküle aufzubauen. Die dazu benötigten Oligoarylarene sollen zur Einführung einer größtmöglichen Zahl an Phenylen-Resten durch [3+2+1]-Benzanellierung von Tolan-Derivaten^I und Diaryl-Fischer-Carben-Komplexen aufgebaut werden.

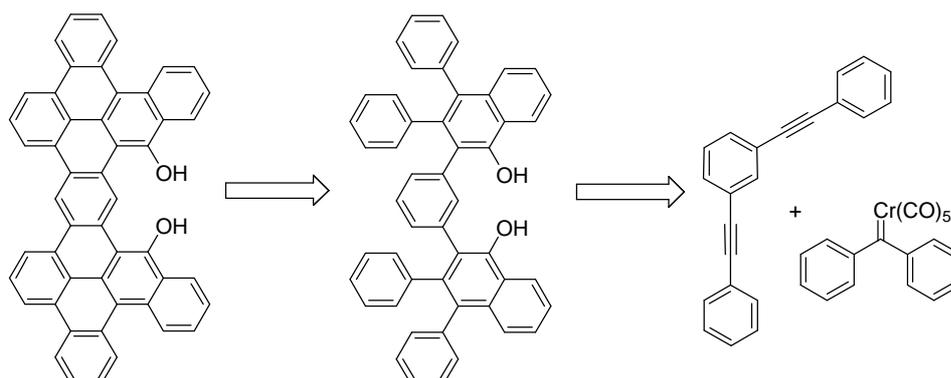


Abbildung 4.1 Retrosynthetische Analyse einer Zielstruktur

Zur Verbesserung der Löslichkeit der Graphenmoleküle sollen die verwendeten Alkine mit Alkoxy-Resten versehen werden. Die gleiche Substitution kann auch an den Diaryl-Fischer-Carben-Komplexen vorgenommen werden.

Die folgenden Absätze (4.1.2, 4.1.3 und 4.1.4) beschreiben die in dieser Arbeit verwendeten Alkine und Diarylcarbenkomplexe. Die Abschnitte 4.1.5, 4.1.6 und 4.1.8 beschreiben die metallorganischen sowie dekomplexierten (4.1.6) Benzanellierungsprodukte, von welchen zwei in

^I Tolan = 1,2-Diphenylethin

Abschnitt 4.1.9 den Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung ausgesetzt werden.

4.1.2 Synthese der Alkine

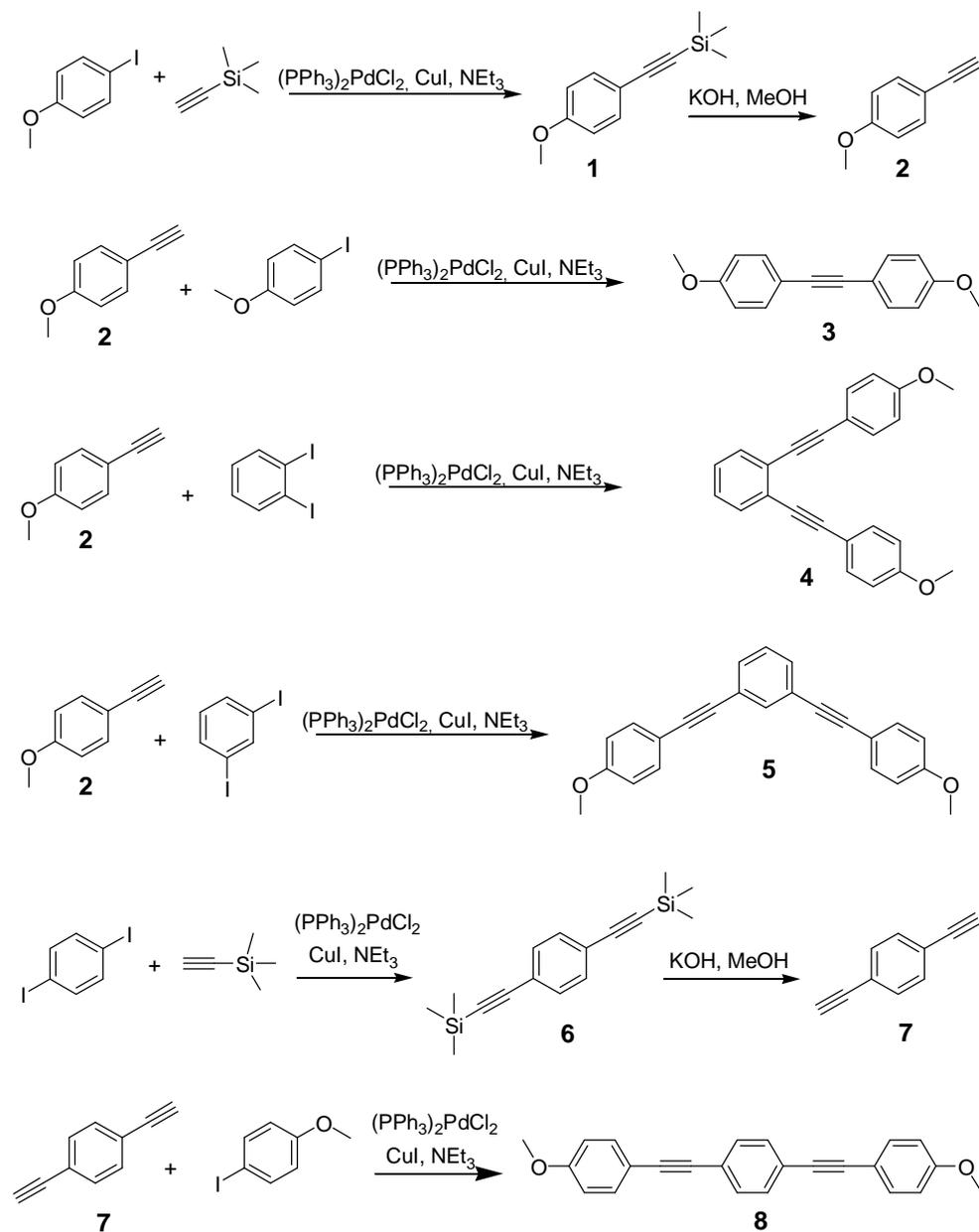


Abbildung 4.2 Übersicht zur Synthese der Alkine

Die für die [3+2+1]-Benzanellierung benötigten Alkine wurden durch Palladium-katalysierte *Sonogashira*-Kupplung¹²⁹ hergestellt. Standardgemäß wird hierbei ein Katalysatorsystem aus Bistriphenylphosphin-

palladium(II)chlorid und Kupfer(I)iodid mit einer Base, z. B. Triethylamin als Lösungsmittel, eingesetzt. Verbindungen **1** - **4**, **6** - **8** waren zu Beginn dieser Arbeit bereits literaturbekannt.^{129b, 130}

4.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Wird die Sonogashira-Kupplung des 1,2- sowie 1,3-Diiodbenzens bei Raumtemperatur durchgeführt, verläuft sie nicht vollständig und man erhält bei der Kupplung von 1,3-Diiodbenzen sowohl die gewünschte Verbindung **5** zu 30 % als auch Verbindung **10** zu 51 %. Bei der Kupplung von 1,2-Diiodbenzen fällt zu 48 % die Verbindungen **9** als Hauptfraktion an. Bei einer Durchführung der Kupplung von 1,2-Diiodbenzen bei 60°C erhält man als Hauptfraktion das gewünschte Produkt **4** zu 81 %.

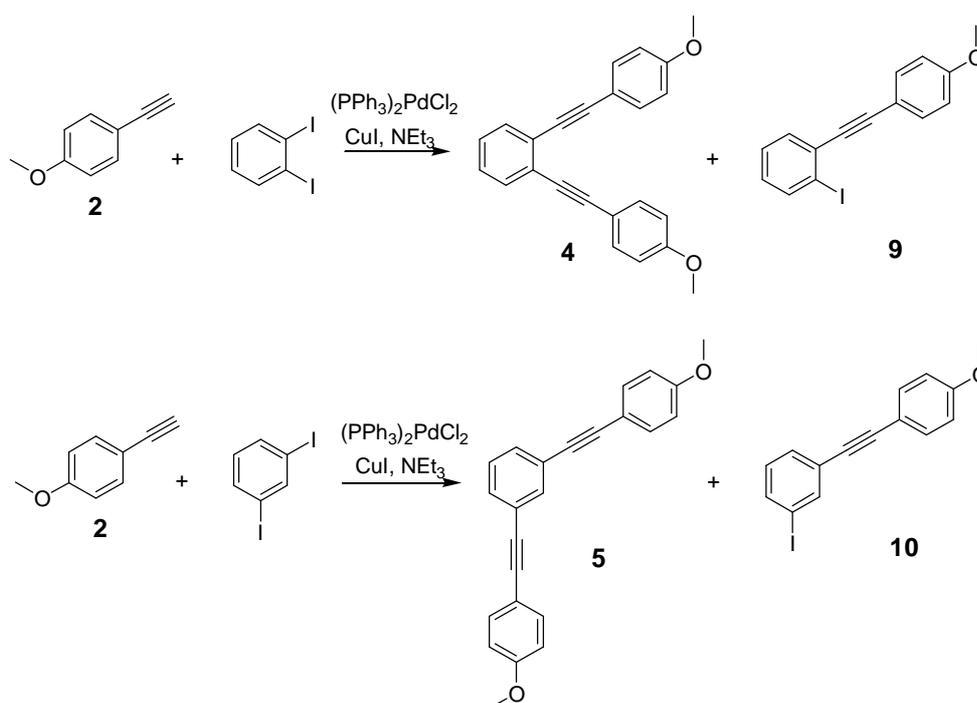


Abbildung 4.3 Nebenprodukte bei unvollständiger Sonogashira-Kupplung

Diese Ergebnisse lassen auf eine geringe Löslichkeit der monoalkinylierten Verbindungen **9** und **10** bei Raumtemperatur schließen, wodurch die zweite Alkinylierung behindert wird. Bei erhöhter Temperatur bleiben die monoalkinylierten Verbindungen **9** und **10** in Lösung und stehen somit für die weitere Alkinylierung zu den Verbindungen **4** und **5** zur Verfügung.

4.1.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

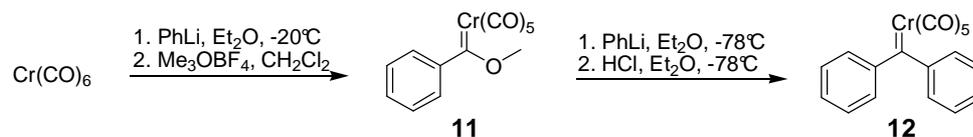
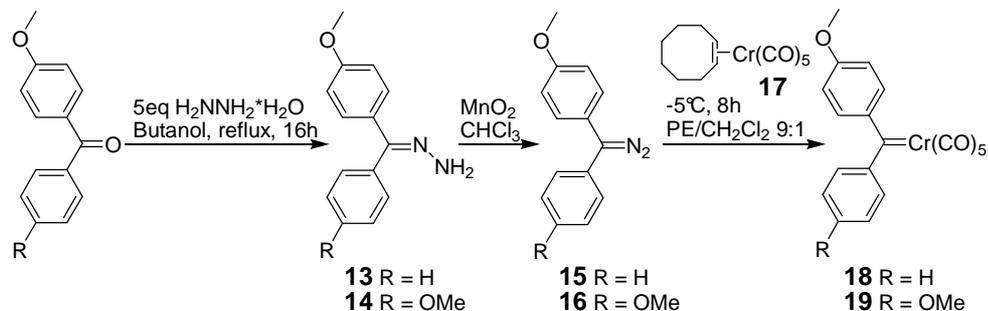
Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **5**, **9** und **10** zeigen im Bereich von 7.9 bis 6.8 ppm mehrere Signale, sowie bei 3.8 ppm ein Singulett für die Methoxygruppe. Das Integrationsverhältnis der aromatischen Signale zum Methoxygruppensignal beträgt 12:6 bei Verbindung **5** und 8:3 bei den Verbindungen **9** und **10**.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **5**, **9** und **10** zeigen jeweils die Signale der Methoxygruppen bei 55.3 ppm, sowie das Signal des entsprechenden aromatischen Kohlenstoffatoms bei 159.9 ppm. Die weiteren Signale im aromatischen Verschiebungsbereich lassen sich den entsprechenden Atomen zuordnen, wobei das Signal für das Iodsubstituierte Kohlenstoffatom in Verbindung **9** bei 101.0 ppm verschoben erscheint. In Verbindung **10** fällt es mit dem Signal eines Alkin-Kohlenstoffatoms bei 90.5 ppm zusammen.

Die EI-MS (**5** und **10**) und GCMS (**9**) Spektren zeigen jeweils den Molekülionenpeak als Basis-Peak sowie M^+-CH_3 als ersten Fragmentionenpeak. Hochaufgelöste Massenspektren bestätigen die Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ für Verbindung **5**, sowie $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{IO}$ für Verbindung **10**.

4.1.3 Synthese der Diarylcarbenkomplexe

Zur Synthese von Diarylcarbenkomplexen gibt es derzeit zwei etablierte Synthesewege. Zum einen gelingt die Synthese über die *Fischer*-Route (Abbildung 4.4 oben) unter nucleophiler Substitution am elektrophilen Carben-Kohlenstoff-Atom eines Methoxy-Fischer-Carbenkomplexes,¹³¹ wobei die Methoxy-Gruppe durch einen Arylrest ersetzt wird.

Fischer-Route**Diazo-Route****Abbildung 4.4** Fischer und Diazoroute zur Darstellung von Diaryl-Carbenkomplexen

Zum anderen verwendet man die *Diazoroute* (Abbildung 4.4 unten), welche über einen Austausch eines labilen Metall-Liganden gegen das formale Carbenfragment einer Diazoverbindung verläuft.^{31b, 132} Dies kann über eine Präkomplexierung des Chrompentacarbonylfragments an die Stickstoffgruppe der Diazoverbindung verlaufen. Dabei kann das Metallfragment „end on“ oder „side on“ gebunden werden (Abbildung 4.5 Weg a). Durch direkten Angriff des koordinativ ungesättigten Chromfragments am Carbenkohlenstoffatom (Abbildung 4.5 Weg b), oder eine Wanderung des vor-komplexierten Metallfragments (Abbildung 4.5 Weg a) bildet sich ein geminaler Metall-Stickstoff-Komplex, welcher durch Stickstoffeliminierung zum Pentacarbonylchromdiarylcarbenkomplex abreagiert.

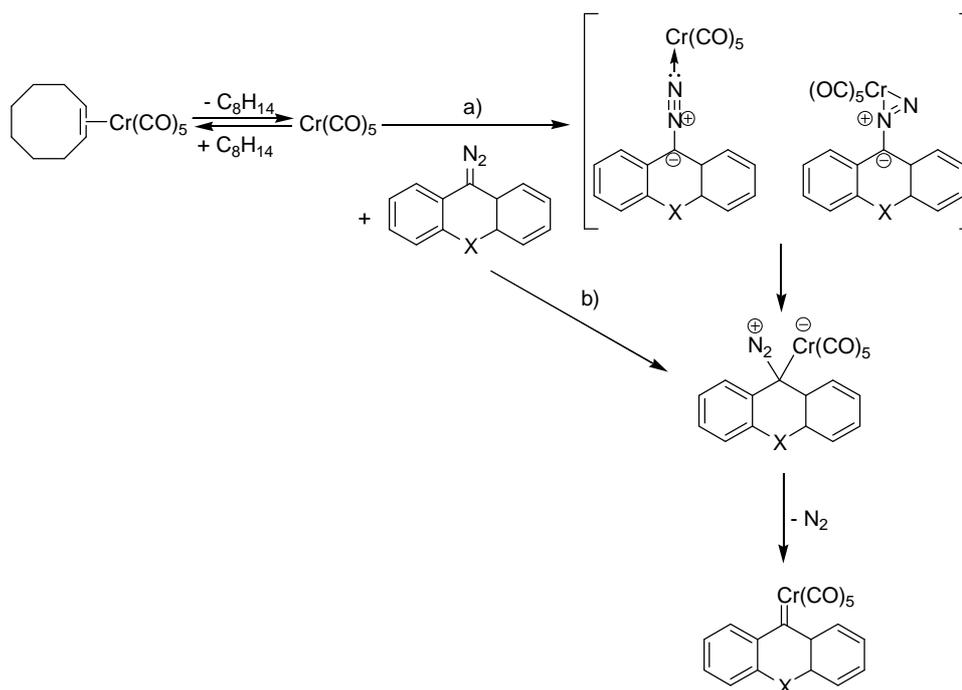


Abbildung 4.5 Mögliche Abläufe der Umkomplexierung des Diarylcarbenliganden

Die als Carben-Vorläufer benötigten Diazoverbindungen können durch Oxidation des entsprechenden Benzophenon-Hydrazons mit Quecksilber(II)oxid¹³³ oder, wie von *Pfeiffer und Dötz*¹³² beschrieben, mit aktiviertem Mangan(IV)oxid¹³⁴ erhalten werden.

4.1.4 Synthese des „gemischten“ Komplexes **18** über die Fischer-Route durch Einsatz einer nicht koordinierenden Säure

Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben gibt es zwei etablierte Wege zu Diarylcarbenkomplexen. Diarylcarbenkomplexe mit Methoxysubstituenten am Aromaten wurden bisher ausschließlich über die *Diazoroute* erhalten. Da die Monomethoxy-substituierte Diazoverbindung **15** aber leider – im Vergleich zu ihrem Dimethoxyderivat **16** – weniger gut kristallisierbar ist, wurde versucht, diese über die nur zwei Stufen – und damit auch nur zwei statt vier Aufarbeitungsschritte umfassende – *Fischer-Route* herzustellen.

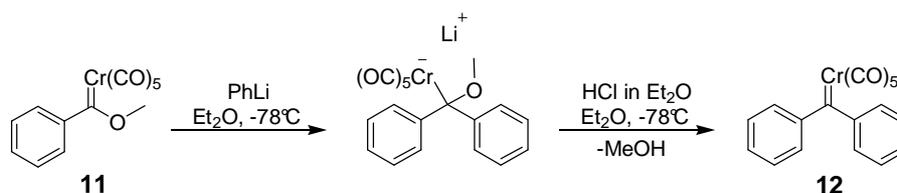


Abbildung 4.6 Mechanismus der Fischer Route zur Darstellung von Diarylcarbenkomplexen

4.1.4.1 Präparative Ergebnisse

Leider schlugen die Versuche fehl, den Carbenkomplex **18** nach dem üblichen Reaktionsprotokoll herzustellen. Dieses besteht bei der Synthese von Komplex **12** (Abbildung 4.6) aus Zutropfen von Phenyllithium bei -78°C in Diethylether, wobei sich die anfangs tiefrote, undurchsichtige Lösung des Carbenkomplexes zu einer klaren gelblich-braunen Lösung verfärbt. Durch Ansäuern mit Chlorwasserstoff in Diethylether, wird die Abspaltung von Methanol erleichtert und es entsteht der gewünschte in Lösung tiefviolette Diphenylcarbenkomplex **12**.¹³⁵

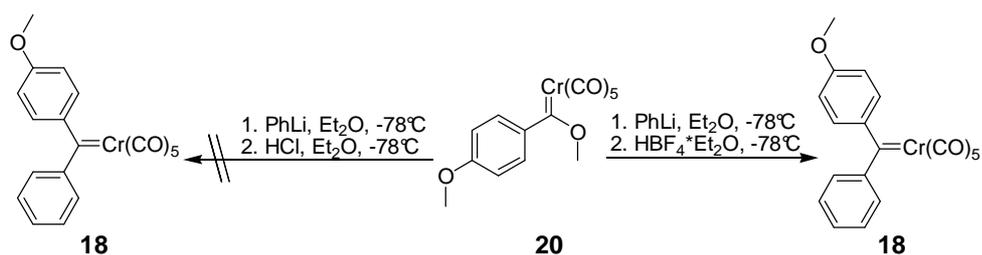


Abbildung 4.7 Synthese des gemischten Diarylcarbenkomplexes

Wird unter denselben Bedingungen Phenyllithium zu einer Lösung des Anisylcarbenkomplexes **20** getropft, zeigt sich derselbe Farbumschlag nach gelbbraun und im IR-Spektrum (PE) ist ein bathochromer Shift der Carbonylbanden (2030, 1921, 1903) zu beobachten. In diesem Fall verschieben sich nach Zugabe von Chlorwasserstoff in Diethylether die IR-Banden aber wieder in die Richtung der Eduktbanden (2059, 1954, 1941). Wird der Phenylmethoxycarbonylkomplex **11** mit 4-Lithioanisol umgesetzt, kommt es zur Ausbildung derselben Produktbanden. Massenspektrometrische Untersuchungen des (sehr instabilen) Produktes zeigen, dass es Chlor enthält. D. h. es ist durch die Zugabe von Chlorwasserstoff nicht nur

zur säureinduzierten Abspaltung von Methanol, sondern auch zu einem nucleophilen Angriff des Chloridions gekommen.

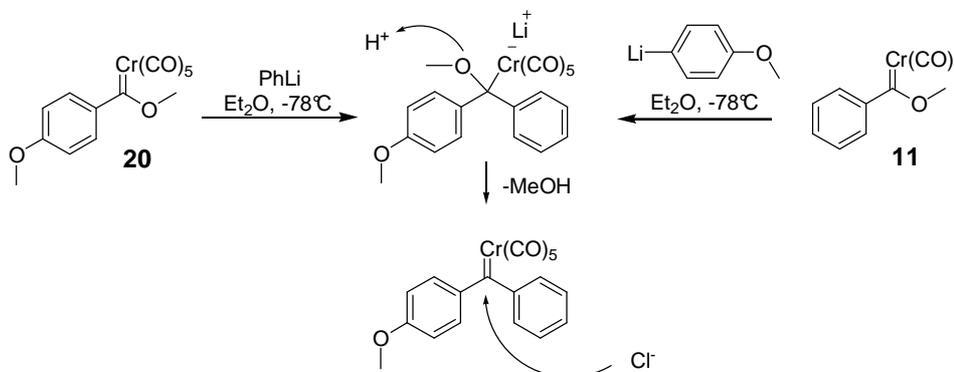


Abbildung 4.8 Nucleophiler Angriff des Chloridions

Um einen nucleophilen Angriff des Chloridions auszuschließen, wurde eine Säure mit nichtkoordinierendem Anion gewählt, wobei der Einsatz von sowohl Tetrafluorborsäure als auch *para*-Toluolsulfonsäure in Vorversuchen zur Bildung des gewünschten Produktes **18** führte. Wegen der einfacheren Vorbereitung, Lagerung unter Argon und Dosierung über eine Spritze wurde schließlich ein Tetrafluorborsäure-Diethylether-Komplex zur Einleitung der Methanolabspaltung verwendet.

4.1.4.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die spektroskopischen Daten (IR, NMR, Masse) der Verbindung **18** stimmen mit den in der Literatur für Pentacarbonyl[(4-methoxyphenyl)-(phenyl)carben]chrom(0) angegebenen überein.^{132b} Besonders erwähnenswert ist die bei Diarylcarbenkomplexen auftretende starke Tieffeldverschiebung des Carben-Kohlenstoff-Signals zu 386 ppm. Diese Verschiebung hängt auch vom Elektronenreichtum der – das Carbenzentrum stabilisierenden – Aromaten ab und fällt im elektronenärmeren Diphenylcarbenkomplex **12** noch deutlich stärker aus. Anhand der Carbonylsignalverschiebungen lässt sich dieser Effekt nur in geringerem Ausmaß am Signal der trans-ständigen Carbonylgruppe beobachten.

Tabelle 4.1.1 ^{13}C -NMR-Verschiebungen (in ppm) der Carben- und Carbonyl-Kohlenstoffatomsignale der Diarylcarbenkomplexe **12, **18** und **19** in CDCl_3 bei 253 K**

	<i>Carben</i>	<i>CO_{trans}</i>	<i>CO_{cis}</i>
12 ¹³⁶	397.9	236.5	216.5
18 ¹³²	386.1	234.3	216.5
19 ¹³²	380.2	233.5	216.7

4.1.4.3 Diskussion

Der für die *Fischer*-Route vorgeschlagene Mechanismus (Abbildung 4.6) zieht das Proton zur Einleitung der Methanolabspaltung heran. Ist jedoch im Molekül eine Methoxygruppe an den Aromaten substituiert, kommt es als Nebenreaktion zu einem nucleophilen Angriff des Chloridions. Es stellt sich die Frage, warum Chlorwasserstoff im Falle des Diphenylcarbenkomplex zur Methanolabspaltung geeignet ist und im Falle der methoxysubstituierten Aromaten nicht. Die starke Tieffeldverschiebung des Carbenkohlenstoffsignals von Verbindung **12** deutet zunächst darauf hin, dass ein nucleophiler Angriff an Komplex **12** im Vergleich zu den Komplexen **18** und **19** begünstigt sein sollte. Allerdings ist die ebenfalls stärkere Tieffeldverschiebung des *trans*-Carbonylligandensignals im Komplex **12** ein Indiz für eine stärkere π -Rückbindung durch das Pentacarbonylchromfragment. Die Stabilisierung des Carbenliganden durch elektronenreichere Aromaten geht also mit einer geringeren Wechselwirkung mit dem Metall und einer höheren Reaktivität gegenüber Nucleophilen einher. Wie die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.4.1 zeigen ist es in Abwesenheit von Nucleophilen dennoch möglich den methoxysubstituierten Diarylcarbenkomplex **18** über die *Fischer*-Route zu erhalten, wenn eine Säure mit nichtkoordinierendem und damit nichtnucleophilem Anion eingesetzt wird.

Wie der folgende Abschnitt zeigen wird, ist die Stabilität der methoxysubstituierten Komplexe **18** und **19** bei der Abspaltung eines Carbonylliganden gegenüber Komplex **12** erhöht.

4.1.5 Benzanellierungen mit 1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)ethin

4.1.5.1 Einführung

Die laut Abbildung 4.4 und Abbildung 4.7 dargestellten Diarylcarbenkomplexe wurden in einer [3+2+1]-Benzanellierung mit 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin zum Aufbau kleiner Oligoarylarene eingesetzt. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen analog zu den von Pfeiffer^{67a, 137} beschriebenen gewählt. Aufgrund der geringeren Stabilität der Diarylcarbenkomplexe reicht schon Raumtemperatur zur Umwandlung unter Verlust eines Carbonylliganden und somit zur Einleitung der [3+2+1]-Benzanellierung aus.

4.1.5.2 Präparative Ergebnisse

Die Carbenkomplexe **12**, **18** und **19** werden mit einem leichten Überschuss 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin bei 0°C entgast und anschließend in Dichlormethan gelöst bei Raumtemperatur gerührt. Für den Diphenylcarbenkomplex **12** reichen 2 Stunden Reaktionszeit zur vollständigen Umwandlung aus, bei den Komplexen **18** und **19** beobachtet man erst nach 2.5 bzw. 3 Stunden im IR-Spektrum keine Pentacarbonylkomplexbanden mehr. Das Reaktionsende ist auch sehr gut anhand der Färbung der Lösung zu beobachten, da die violette Farbe des Diarylcarbenkomplexes sehr intensiv ist und so bei einer Orangefärbung der Lösung von einem vollständigen Umsatz des Carbenkomplexes ausgegangen werden kann.

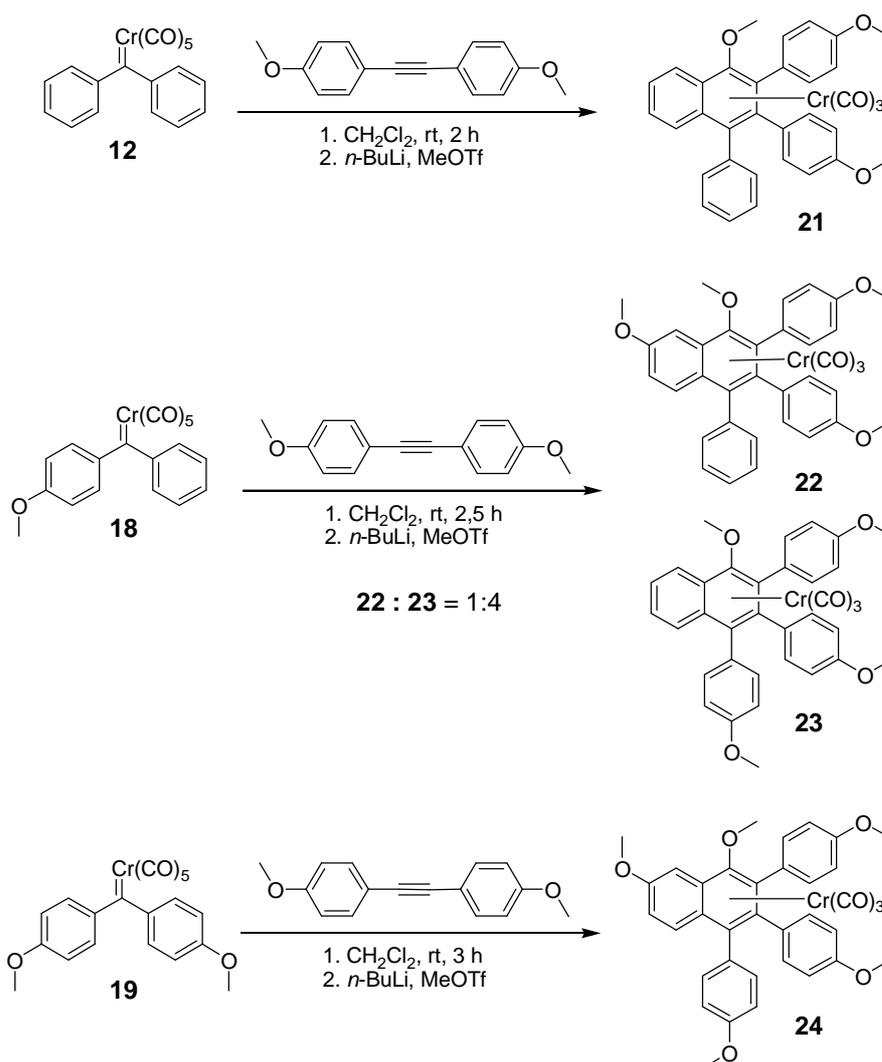


Abbildung 4.9 [3+2+1]-Benzanellierung der Diarylcarbenkomplexe mit anschließender Methylierung

Die bei der Benzanellierung entstandene phenolische Hydroxygruppe wird mit Hilfe von *n*-Butyllithium und Trifluormethansulfonat in Diethylether methyliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man die entsprechenden Arenchromtricarbonylkomplexe in 20 - 60 % Gesamtausbeute. Die regioisomeren Komplexe **22** und **23** können durch HPLC getrennt werden. Laut analytischer HPLC enthält das Produktgemisch aus der Benzanellierung von Carben-Komplex **18** die Komplexe **22** und **23** im Verhältnis 20:80. Dies entspricht der von *Pfeiffer* beobachteten Bevorzugung der Benzanellierung am elektronenärmeren Phenylsubstituenten.

Die Komplexe **25** und **26** erhält man analog der oben beschriebenen Benzannellierungs-Bedingungen, wenn die phenolische Hydroxygruppe mit der Standardschutzgruppe *tert*-Butyldimethylsilyl geschützt wird.

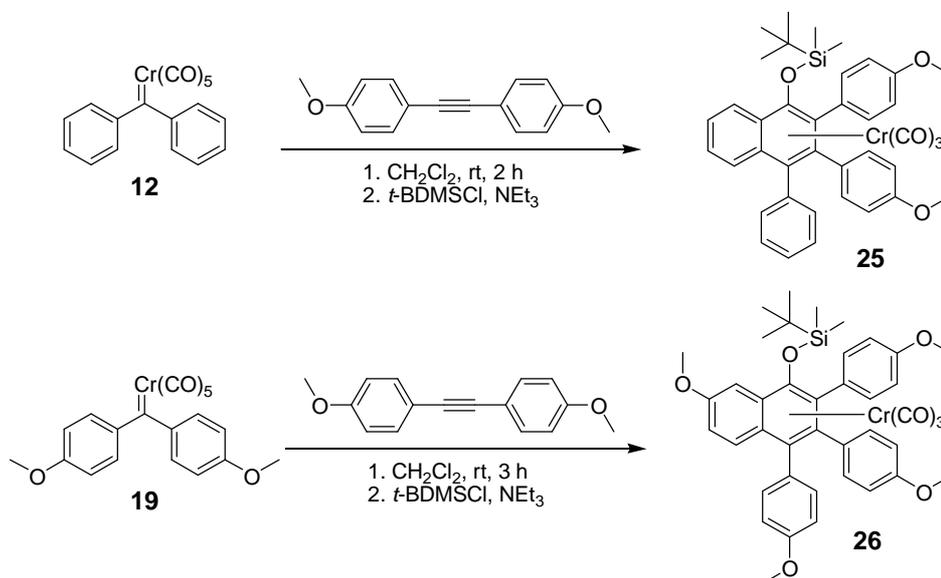


Abbildung 4.10 [3+2+1]-Benzannellierung der Diarylcarbenkomplexe mit anschließender Silylierung

4.1.5.3 Spektroskopische Untersuchungen

Die Verbindungen **21** - **26** zeigen im aromatischen Verschiebungsbereich jeweils ein entsprechendes Signalmuster. Besonders zu erwähnen sind die starke Tieffeldverschiebungen des Signals des Wasserstoffatoms an C5 (8.2 ppm) in den Verbindungen **21**, **23** und **25**, sowie die durch das Chromtricarboxylatfragment bedingte Hochfeldverschiebung des komplexierten Ringes (110 bis 90 ppm).

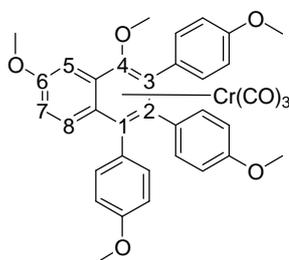


Abbildung 4.11 Nummerierung der Naphthalen-Kohlenstoffatome 1 bis 8

Zur Veranschaulichung geben die folgenden Tabellen jeweils einen Überblick über die Zuordnung der Signale in den entsprechenden

Verschiebungsbereichen. Dabei wurden die Methoxy substituenten gemäß folgender Abbildung nummeriert. Die angegebenen Verschiebungen der Verbindung **26** stammen aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 .

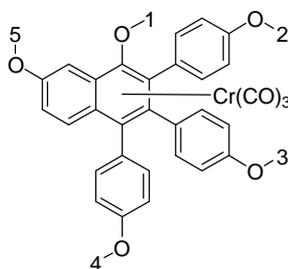


Abbildung 4.12 Nummerierung der Methoxygruppen zum einfacheren Vergleich

Tabelle 4.1.2 $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen [ppm] der methoxygeschützten Naphthalen-chromtricarbyl-Komplexe in CDCl_3 : Signale der Methoxygruppen

	5	3	2	1	4
21		3.89	3.74	3.64	
22	3.99	3.80		3.65	3.55
23		3.76	3.75	3.63	3.45
24	3.94	3.75	3.75	3.62	3.50
25		3.71	3.57		
26^{II}	3.56	3.26	3.18		3.02

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **21** - **26** zeigen das Signal der Carbonylsubstituenten bei 233 bzw. 232 ppm. Die Signale der methoxy-substituierten aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen im Bereich von 160 bis 157 ppm, mit Ausnahme des Signales am chromkomplexierten Ring. Dieses erscheint hochfeldverschoben bei ca. 136 ppm.

Tabelle 4.1.3 zeigt die $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen des Chrom-komplexierten Naphthalenringes der methoxygeschützten Chromtricarbyl-Komplexe **21** - **26**. Ist der zweite Naphthalenring nicht methoxysubstituiert, erscheint eines der Signale bei den üblichen aromatischen Verschiebungen im tieferen Feld.

^{II} Die NMR-Spektren von Verbindung **26** wurden in C_6D_6 gemessen

Tabelle 4.1.3 ^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] der Chromtricarbonyl-Komplexe **21-**26** in CDCl_3 : Chrom-komplexierte Kohlenstoffatome**

21	109.3	105.7	105.0	100.5	
22	110.4	105.5	105.0	99.5	98.8
23	109.0	106.0	105.2	100.7	
24	110.5	105.8	105.2	99.0	98.8
25	108.3	106.9	104.0	98.1	
26	109.6	105.3	102.9	101.8	100.7

Tabelle 4.1.4 zeigt die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Methoxygruppen der geschützten Chromtricarbonyl-Komplexe **21** - **26**.

Tabelle 4.1.4 ^{13}C -NMR-Verschiebungen der methoxygeschützten Chromtricarbonyl-Komplexe in CDCl_3 : Signale der Methoxygruppen

	<i>1</i>	<i>5</i>	<i>4</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
21	62.7			55.1	54.9
22	62.6	55.5		55.1	54.9
23	62.6		55.2	55.1	55.0
24	62.5	55.7	55.2	55.1	54.9
25				55.2	54.9
26^{III}		55.3	54.7	54.6	54.3

Die ESI-MS-Spektren der Verbindungen **21** - **26** zeigen jeweils $[\text{M}+\text{Na}^+]$ als Basispeak. Bei den Verbindungen **21** und **23** ist zusätzlich Aggregation in Form eines $[\text{2M}+\text{Na}^+]$ -Peaks zu beobachten. Die IR-Spektren der Verbindungen **21** - **24** in Petrolether weisen im Bereich der Carbonylschwingungen A_1 -Banden von 1955 bis 1959 cm^{-1} auf, E-Banden bei 1886 cm^{-1} (außer **21**: 1899) und A_1^2 -Banden zwischen 1867 bis 1878 cm^{-1} . In **25** erscheinen die A_1 - und E-Bande bei größeren Wellenzahlen ($\nu = 1970$,

^{III} Vorgeschlagene Zuordnung

1915, 1889 cm^{-1}), in Verbindung **26** die E- und A₂-Bande (1959, 1897, 1880 cm^{-1}).

4.1.6 Dekomplexierung der „einfachen“ Tricarbonylchromkomplexe **21 - 26**

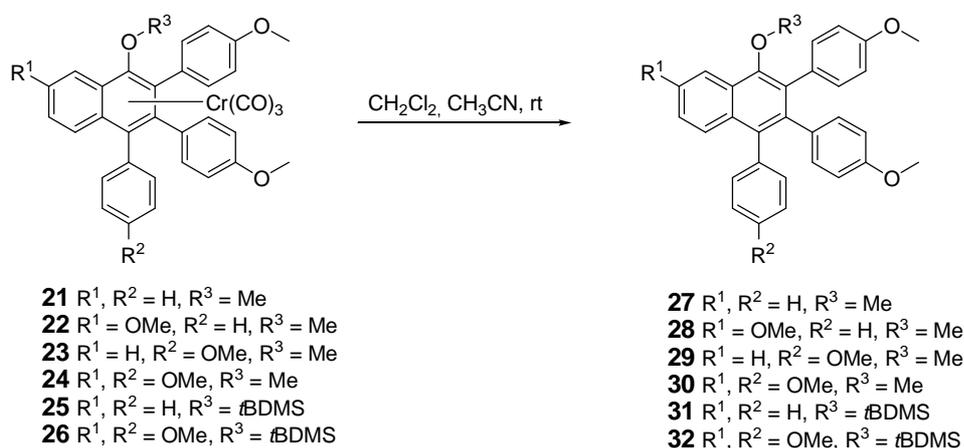


Abbildung 4.13 Abspaltung des Chromtricarbonylfragmentes

4.1.6.1 Präparative Ergebnisse

Die Tricarbonylchrom(0)-Komplexe werden in Dichlormethan gelöst, mit Acetonitril versetzt und mehrere Tage im offenen Reaktionsgefäß gerührt. Dabei entsteht ein grünbrauner Niederschlag (Chromoxid), welcher abfiltriert und gewaschen wird. Das Filtrat wird bei einer deutlichen Gelb/Orangefärbung weiter gerührt oder, bei nur noch leichter Gelbfärbung, eingengt und säulenchromatographisch gereinigt. Die Verbindungen **27 - 32** können so als farblose Feststoffe mit 38 – 72 % Ausbeute isoliert werden.

4.1.6.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **27 - 31** zeigen die entsprechende Anzahl an Signalen im aromatischen Verschiebungsbereich sowie zwei bis fünf Methoxygruppensignale. Das Integrationsverhältnis stimmt mit dem jeweils zu erwartendem überein. Auffällig sind die sehr tieffeldverschobenen Signale bei 8.2 ppm der Verbindungen **27, 29** und **31**. Diese

Signale treten also nur bei den Verbindungen mit völlig unsubstituierten zweiten Naphthalenring auf.

Die Signale der Methoxygruppen fasst Tabelle 4.1.5 zusammen.

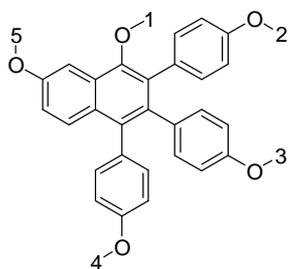


Abbildung 4.14 Nummerierung der Methoxygruppen zum einfacheren Vergleich

Tabelle 4.1.5 $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Liganden in CDCl_3 : Methoxygruppen

	5	4	1	3	2
27			3.75	3.61	3.53
28	3.95		3.75	3.61	3.51
29		3.77	3.75	3.63	3.53
30	3.95	3.76	3.75	3.63	3.50
31			3.41	3.24	

Tabelle 4.1.6 zeigt die Zuordnung der Signale der methoxysubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome. Bemerkenswert im aromatischen Verschiebungsbereich ist die starke Hochfeldverschiebung des Signals von C5 (100 ppm), wenn dieses, wie in den Verbindungen **28** und **30**, von zwei Methoxygruppen benachbart ist.

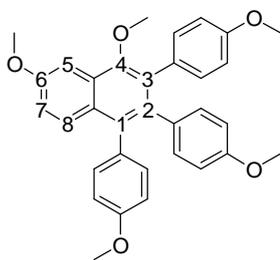


Abbildung 4.15 Nummerierung der Naphthalenkohlenstoffatome

Tabelle 4.1.6 ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Liganden in CDCl_3 : ausgewählte Signale des aromatischen Bereichs

	5	4	3	2	1
27			157.8	157.0	152.8
28	157.9		157.8	157.0	151.8
29		157.9	157.8	157.1	157.2
30	157.8	157.8	157.8	156.7	151.7
31			158.7	157.8	148.5

Tabelle 4.1.7 ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Liganden: Methoxy-Gruppen

	1	5	2	3	4
27	61.0		55.1	54.9	
28	60.5	55.4	55.1	54.9	
29	60.7		55.1	55.0	54.9
30	60.5	55.4	55.1	55.0	54.9
31			54.6	54.2	

In den EI-MS-Spektren der methylgeschützten Verbindungen **27** - **30** tritt jeweils der Molekülionenpeak als Basispeak auf und als Fragmentationenpeaks treten Signale bei $[\text{M}-15]$ mit Intensitäten zwischen 10 und 20 % auf. Weitere Fragmentierungen sind bei Verbindung **27** - **29** nicht zu beobachten. Bei Verbindung **30** werden noch ein kleines Signal bei $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{OCH}_3]$ (6 %) und ein zweifach positiver Peak bei $m/z = 253$ (4 %), welcher $[\text{M}^{2+}]$ entspricht, detektiert. Das ESI-MS-Spektrum der Verbindung **30** zeigt das Natrium- und Protonenaddukt des Liganden sowie $[2\text{M}+\text{Na}^+]$. Die silylgeschützte Verbindung **31** zeigt im EI-MS den Molekülionenpeak mit nur 36 % Intensität und dafür als Basispeak einen Fragmentationenpeak, der dem Verlust der *tert*-Butylgruppe zugeordnet werden kann.

4.1.7 Röntgenstrukturanalysen der Liganden **27** und **30**

Von den Verbindungen **27** und **30** konnten farblose Einkristalle gezüchtet und diese röntgendiffraktometrisch untersucht werden.

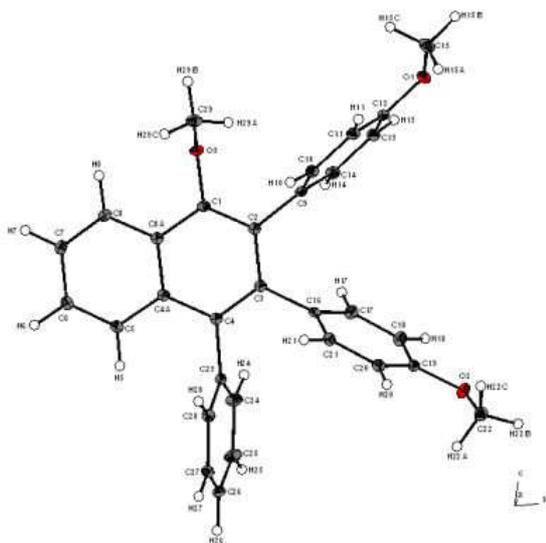


Abbildung 4.16 Asymmetrische Einheit der Verbindung **27**

Die Verbindung **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit zwei Molekülen pro Einheitszelle mit $a = 10.7063(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.424(2)^\circ$; $b = 11.0385(3) \text{ \AA}$, $\beta = 64.125(2)^\circ$; $c = 11.5638(4) \text{ \AA}$; $\gamma = 70.639(2)^\circ$.

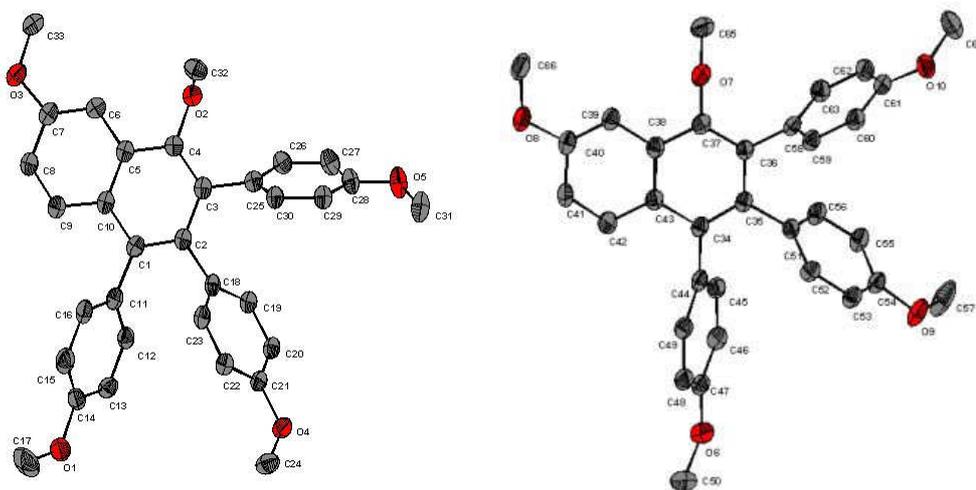
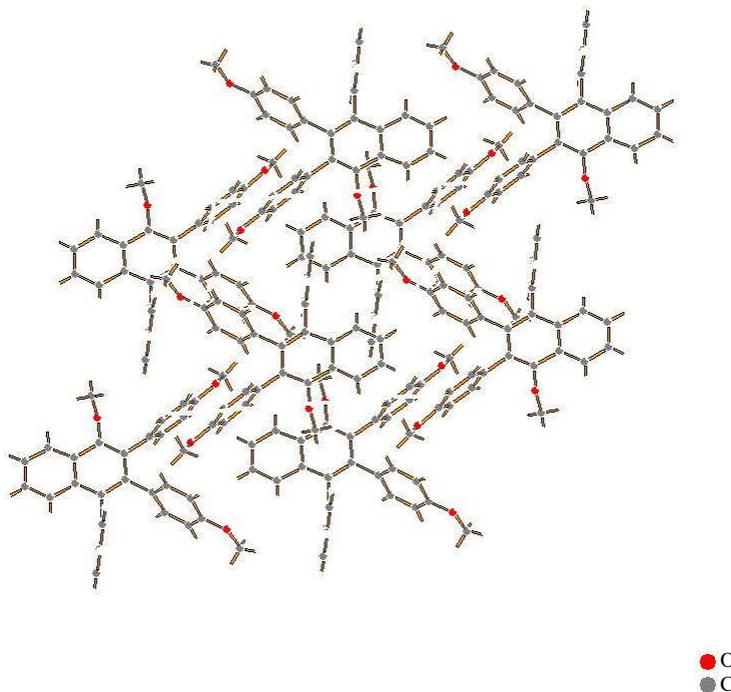


Abbildung 4.17 Asymmetrische Einheit der Verbindung **30**

Die Verbindung **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 21 mit folgenden Zellparametern: $a = 9.5819(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $b = 15.3085(10) \text{ \AA}$,

$\beta = 96.750(5)^\circ$ $c = 18.1533(10)$ $\gamma = 90^\circ$. Eine Einheitszelle enthält vier Moleküle.



4.18 Ausschnitt des Packungsmusters von **27**

Die Naphthaleneinheiten erscheinen leicht versetzt gestapelt, wobei die Phenylenreste abwechselnd nach rechts und nach links weisen. Die Methoxygruppe an C4 zeigt dann relativ zur Naphthalenebene je einmal nach oben und einmal nach unten. Daher sind für Verbindung **30** zwei Moleküle als asymmetrische Einheit angegeben.

4.1.8 Benzanellierungen mit den Diinen 4, 5 und 8

Nach der erfolgreichen Synthese der „einfachen“ Verbindungen **21** bis **31**, sollte diese Reaktionssequenz nun durch Benzanellierungen mit den Diinen **4**, **5** und **8** zum Aufbau größerer Oligoarylarene genutzt werden.

4.1.8.1 Präparative Ergebnisse

Die Diine **4**, **5** und **8** wurden mit einem 1,5 bis 2 fachen Überschuss (bezogen auf die Zahl der Dreifachbindungen) an Komplex **19** zur Benzanellierung angesetzt. Gemäß den Bedingungen der einfachen Benzanellierung mit dem Alkin **3** wurde in Dichlormethan drei bis dreieinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Diethylether mit *n*-Butyllithium und Methyltrifluormethansulfonat geschützt.

Bei den Benzanellierungsversuchen der Diine **4** und **8** wurde – nach Entfernung aller flüchtiger Bestandteile – direkt die Dekomplexierung des Aromaten in Dichlormethan-/Acetonitril-Lösung angesetzt. Bei der Benzanellierung von Diin **5** wurde zunächst versucht, die massenspektrometrisch (FAB und/oder ESI) detektierten Tricarbonylchromkomplexe **35** und **36** zu isolieren.

Von den potentiellen Tricarbonylchromkomplexen konnte nur die Verbindung **36** isoliert werden. Die Verbindungen **37** und **38** konnten durch Dekomplexierung der entsprechenden Tricarbonylfractionen gewonnen werden.

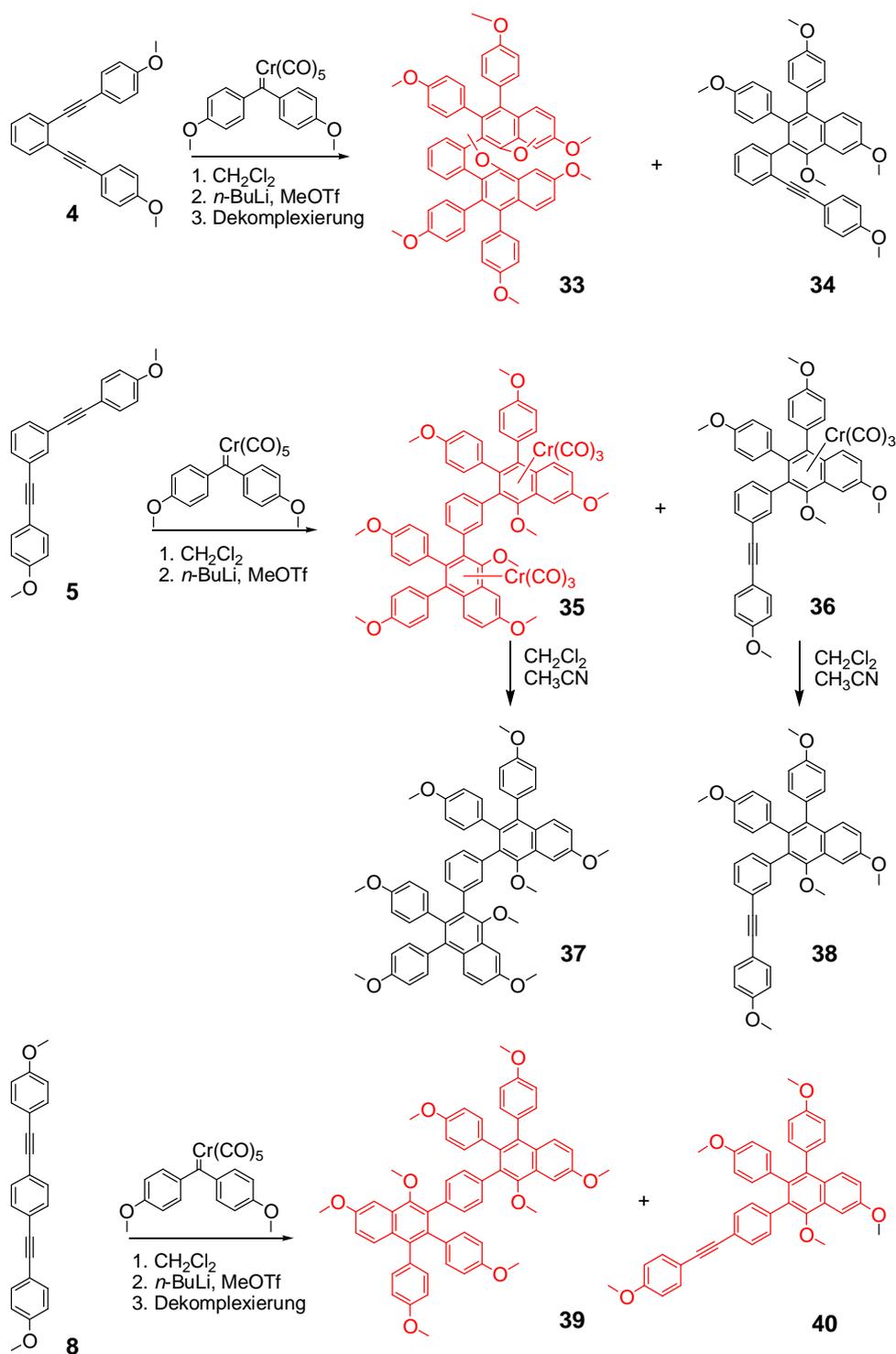


Abbildung 4.19 Benzanellierung mit Diinen; Rot gezeichnete Verbindungen konnten nicht isoliert werden

Bei den Benzanellierungen der Diine **4** und **8** wurde auf eine Aufarbeitung der Arenchromtricarbylkomplexe verzichtet und das Gemisch sofort zur

Dekomplexierung gebracht. Nach mehrmaliger Säulenchromatographie konnte **34** isoliert werden. Verbindung **39** konnte massenspektrometrisch detektiert, aber nicht isoliert werden.

4.1.8.2 Spektroskopische Untersuchungen

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **36** zeigt mehrere Multipletts im aromatischen Bereich von 7.53 und 6.78 ppm sowie mehrere Singulets mit verschiedener Intensität zwischen 4.0 und 3.5 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Carbonylsignal bei 233.4 ppm. Eine detaillierte Angabe der weiteren Signale ist aufgrund der Vielzahl an Signalen mit verschiedenen Intensitäten nicht möglich.

Die NMR-Spektren von Verbindung **37** zeigen ebenfalls eine große Anzahl von Signalen, mit verschiedenen Intensitäten: Das ^1H -NMR Spektrum zeigt ein Multiplett, welches sich über weite Teile des aromatischen Verschiebungsbereichs ausdehnt, sowie mehrere Signale im Verschiebungsbereich der Methoxygruppen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt diverse Signale bei 151 und 60 ppm, wobei die Signale der Methoxygruppen und die daran gebundenen Kohlenstoffatome nicht zugeordnet werden können.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **34** und **38** erscheinen dagegen besser aufgelöst. Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **34** sind im Bereich von 7.5 bis 7.0 ppm einige relativ gut aufgelöste Signale zu erkennen. Da jedoch einige Signale z. B. im Bereich von 7.9 und 6.7 ppm überlagern, ist eine Zuordnung der Signale mittels Kopplungskonstante nicht möglich. Bei 6.8 und 6.4 ppm erscheinen jeweils stark verbreiterte Signale, was ein deutliches Zeichen für einen Ringstromeinfluss und damit die räumliche Nähe eines π -Elektronen Systems auf einige Wasserstoffatome ist. Die Signale der fünf Methoxygruppen erscheinen als Singulets bei 3.95, 3.75, 3.74, 3.65 und 3.58 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **34** zeigt die Signale der sauerstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome bei 159.3, 157.8, 157.7, 157.0 und 151.8 ppm. Wie in den Spektren der Verbindungen **28** und **30** zeigt auch Verbindung **34** bei 100.5 ppm ein Signal, das dem

Kohlenstoffatom C5 des Naphthalenringes zugeordnet werden kann. Die Signale der Alkin-Kohlenstoffatome erscheinen bei 92.9 und 88.6 ppm und die der Methoxygruppen bei 61.2, 55.4, 55.3, 55.1 und 54.8 ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **38** zeigt drei deutliche Dubletts bei 7.55, 7.49 und 7.31 ppm. Zwischen 7.1 und 6.7 ppm überlagern zahlreiche Signale. Wie für die räumlich weniger fixierte Verbindung **38** erwartet, sind keine hochfeldverschobenen, verbreiterten Signale wie in Verbindung **34** zu beobachten. Die Signale der fünf Methoxygruppen erscheinen als Singulets bei 4.00, 3.80, 3.75, 3.74 und 3.53 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **38** zeigt die Signale der sauerstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome bei 159.5, 158.0 und 151.8 ppm. Wie die Verbindungen **28**, **30** und **34** zeigt Verbindung **38** bei 100.5 ppm das C5-Signal. Die Signale der Alkin-Kohlenstoffatome erscheinen bei 88.5 ppm, die der Methoxygruppen bei 60.6, 55.4, 55.3 und 55.1 ppm.

Die ESI-MS-Spektren der isolierten Liganden **34** und **38** zeigen jeweils einen kleinen Peak (ca. 4 %) für $[2\text{M}+\text{Na}^+]$ sowie als Basispeak $[\text{M}+\text{Na}^+]$. In verschieden starker Intensität kann $[\text{M}+\text{H}^+]$ beobachtet werden. Auch das ESI-MS-Spektrum von Verbindung **37** zeigt $[\text{M}+\text{Na}^+]$ sowie $[\text{M}+\text{H}^+]$. Das MALDI-MS von Verbindung **37** zeigt ausschließlich den Molekülionenpeak. Hochaufgelöste Massenspektren bestätigen die jeweils angegebenen Summenformeln.

Das ESI-MS-Spektrum des Chromtricarbylkomplexes **36** zeigt die Addukte $[\text{M}+\text{K}^+]$, $[\text{M}+\text{Na}^+]$ und $[\text{M}+\text{H}^+]$.

4.1.8.3 Interpretation

Die präparativen Ergebnisse zeigen, dass die Benzanellierungen der Diene **4**, **5** und **8** teilweise gar nicht und zu einem sehr großen Anteil nicht vollständig abläuft. Dies kann folgende Gründe haben: Im Fall des 1,2-Diins **4** ist die zweite Alkinfunktion nach erfolgter Benzanellierung der ersten durch den Tricarbylchromkomplex sterisch so überfrachtet, dass sich kein

zweiter Carbenkomplex zur templatgesteuerten Benzanellierung annähern kann.

Außerdem steht mit zunehmender Reaktionsdauer durch fortschreitende Zersetzung des Carbenkomplexes weniger desselben für die Benzanellierung zur Verfügung und es kommt nur dann zu einer doppelten Benzanellierung, wenn diese sterisch ungehindert und damit noch vor der Zersetzung des Carbenkomplexes ablaufen kann. Dies ist eine mögliche Erklärung, warum im Falle des sterisch weniger gehinderten 1,3-Diins **5** doch beide Produkte isoliert werden konnten, bei der Benzanellierung des Diins **4** jedoch nur der monobenzanellierte Ligand.

Im Falle des 1,4-Diins **8** erfordert die schlechte Löslichkeit des (linearen) Alkins eine starke Verdünnung der Reaktionslösung, welche einen negativen Einfluss auf die templatgesteuerte [3+2+1]-Benzanellierung hat. Dennoch ließ sich bei einem Benzanellierungsversuch der Ligand aus einer doppelten Benzanellierung massenspektrometrisch nachweisen, aber nicht isolieren. Um die Benzanellierung in einem günstigen Konzentrationsverhältnis durchführen zu können und damit isolierbare Ausbeuten zu erhalten, müsste ein größerer Überschuss des Carbenkomplexes eingesetzt werden. Da jedoch der Carbenkomplex die wertvollere (gemessen an Arbeitszeit und Aufwand) Komponente ist, ist ein größerer Überschuss als der verwendete wirtschaftlich nicht sinnvoll, da der instabile Carbenkomplex nicht zurückgewonnen werden kann.

4.1.9 Cyclodehydrierungsversuche

4.1.9.1 Einführung

Wie im Allgemeinen Teil beschrieben, ist es durch oxidative Cyclodehydrierung möglich, aus Oligoarylarenen Graphenmoleküle herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Verbindungen **30** und **27** den entsprechenden Versuchsbedingungen nach Müllen unterzogen.

4.1.9.2 Cyclodehydrierung von Ligand 30

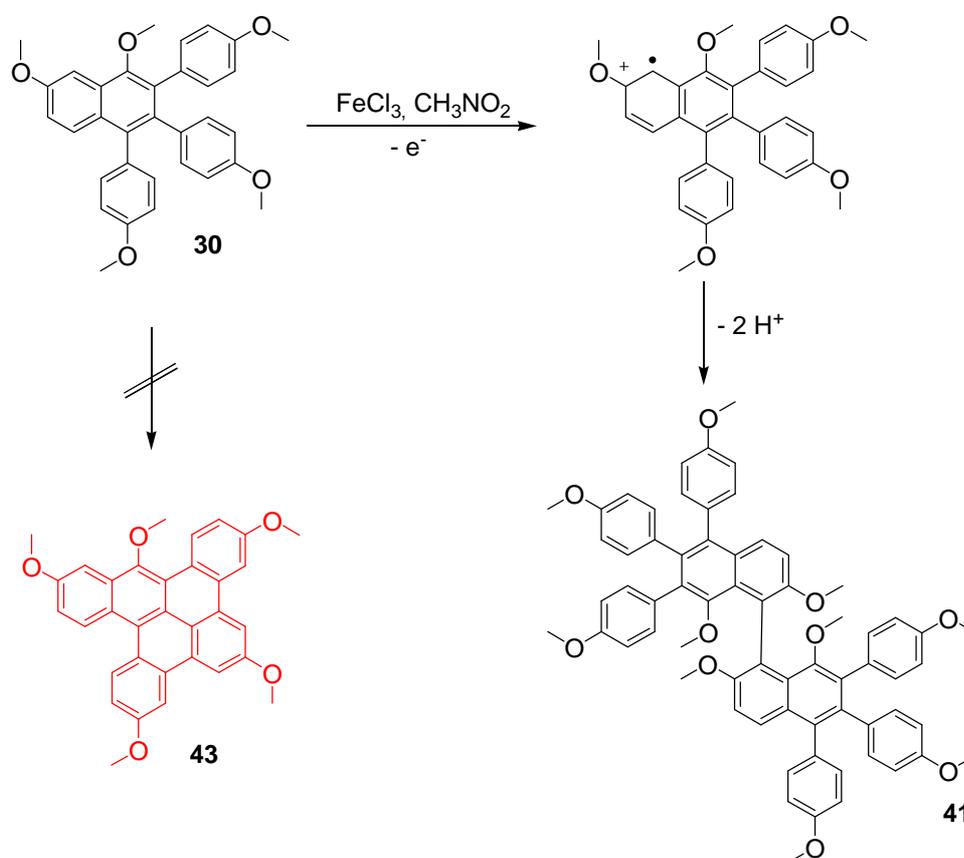


Abbildung 4.20 Cyclodehydrierung des Liganden **30**: Nicht die erwartete Verbindung **43** (rot), sondern Verbindung **41** ist das dominierende Produkt.

Analog der in der Literatur beschriebenen Beobachtungen verfärbt sich das Reaktionsgemisch bei Zugabe der Eisen(III)chlorid-Lösung in Nitromethan blauviolett. Aufgrund des starken Argondurchstroms kommt es zu einem leichten Volumenverlust der Lösung, welcher durch Zugabe von weiterem frisch destilliertem Dichlormethan ausgeglichen wird. Die Reaktion wird

durch Zugabe von Methanol beendet, wobei eine sofortige Entfärbung zu beobachten ist. Sowohl die Standardversuchsbedingungen als auch eine geänderte Durchführung, bei der die Eisen(III)chlorid-Lösung vorgelegt wird, sowie die Verwendung eines größeren Eisen (III)chlorid-Überschusses führt nicht zu der gewünschten Cyclodehydrierung von Verbindung **30**, sondern zu einer radikalischen Dimerisierung des Vorläufers in der C5-Position unter doppeltem Protonenverlust: **41**, ein Bisnaphthylgrundgerüst, entsteht.

4.1.9.3 Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **41**

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **41** zeigen aufgrund der C_2 -Symmetrie des Moleküls nur einen halben Signalsatz. 8 (4×2) der 10 Methoxygruppen erscheinen im üblichen Verschiebungsbereich von 4.0 - 3.6 ppm, bzw. 60 bis 54 ppm. Das Signal der fünften Methoxygruppe (an C4) erscheint stark hochfeldverschoben bei 2.4 ppm. Die entsprechenden methoxysubstituierten aromatischen Kohlenstoffsignale erscheinen im Bereich von 158-153 ppm. Das im Spektrum der Vorläuferverbindung **30** vorhandene stark tieffeldverschobene Signal für das Wasserstoffatom an C5 fehlt. Die große Kopplung der beiden verbleibenden Protonen am Naphthalen (9 Hz, ortho Kopplung) unterstützt zusätzlich die Annahme der Dimerisierung am C5-Kohlenstoffatom.

Die Dimerisierung wird zusätzlich durch das ESI-MS-Spektrum bestätigt: das Spektrum enthält drei Peaks, die der protonierten Verbindung sowie dem Natrium- und dem Kalium-Addukt entsprechen. Das hochaufgelöste ESI-MS-Spektrum des Natriumaddukts bestätigt zusätzlich die Summenformel $\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{NaO}_{10}$.

4.1.9.4 Mechanistische Betrachtung

Abbildung 4.20 zeigt das stabilste mögliche Radikalkation von **30**. Dieses ist nicht (wie bei den PAHs von *Müllen*) an den Phenylresten, sondern am Naphthalengerüst lokalisiert. Das Kation wird durch den mesomeren Effekt der Methoxygruppe an C6 zusätzlich stabilisiert. Und so ist es nicht ver-

wunderlich, dass nicht das gewünschte Cyclodehydrierungsprodukt, sondern ein Dimerisierungsprodukt beobachtet wird. Offen bleibt die Frage, ob nach erfolgter Dimerisierung intramolekular weitere CC-Bindungen geknüpft werden können. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Serie von Massenspektren aufgenommen.

4.1.9.5 Massenspektrometrische Kontrolle des Reaktionsverlaufs der oxidativen Kupplung von **30**

Der Reaktionsverlauf der oxidativen Kupplung von **30** wurde unter leicht variierten Bedingungen, d. h. mit einem größeren FeCl_3 -Überschuss und längerer Reaktionsdauer, massenspektrometrisch beobachtet. Dazu wurden nach 10, 20, 30 und 40 Minuten jeweils 0,1 ml der Reaktionslösung entnommen und auf 1 ml Methanol gegeben. Schon in der ersten Probe erscheint der Peak bei $m/z = 1033$ (Natriumaddukt des Dimerisierungsproduktes **41**) als Basispeak. Zwei weitere Peaks werden beobachtet: Der erste kann dem Natriumaddukt des Edukts zugeordnet werden, während der zweite Peak bei $m/z = 513$ vorerst nicht zugeordnet werden kann.

Nach 20 min wird das Edukt kaum mehr detektiert. Die Spektren nach 30 und 40 Minuten zeigen kaum noch Veränderung. So muss leider festgehalten werden, dass die erwünschte Cyclodehydrierung dieser Systeme eher unwahrscheinlich erscheint.

4.1.9.6 Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **42**

Die Isolation des zweiten Produktes der Cyclodehydrierung gelingt präparativ bei einer Durchführung der Reaktion unter Einsatz eines größeren Überschusses FeCl_3 (10 eq): Aus dem hochaufgelösten ESI-MS-Spektrum kann eine wahrscheinliche Summenformel erhalten werden: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Diese würde einem „Verlust“ von CH_4 entsprechen. Drei Struktur motive können aus dem ^1H -NMR-Spektrum gewonnen und zur Verbindung **42** – einem Biarylfuran – zusammengesetzt werden:

1. Nur vier der vormals fünf Methoxygruppen und

2. nur zwei (in grün markiert) der vormals drei AA'XX'-Systeme der Phenylene werden wieder gefunden.
3. Die verbleibenden sechs Signale können – aufgrund ihrer Kopplungskonstanten – zu einem dreifach substituierten Phenylring (1,3,4 Substitution) sowie dem Naphthalensystem mit drei Wasserstoffatomen (blau) zugeordnet werden.

Auch wenn in diesem Fall die massenspektrometrischen und die NMR-spektroskopischen Ergebnisse scheinbar zueinander passen, bleibt natürlich eine gewisse Unsicherheit bei dieser Zuordnung bestehen. Weder ist eine solche CH-Aktivierung in der Literatur bekannt noch gibt es mechanistische Anhaltspunkte, wie **42** aus **30** oder **41** entstehen könnte.

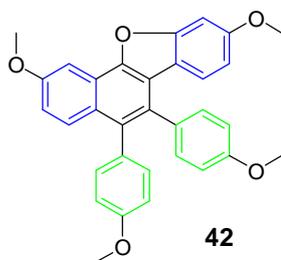


Abbildung 4.21 Strukturvorschlag für Verbindung **42**

4.1.9.7 Cyclodehydrierung von Ligand **27**

Ligand **27** wurde ebenfalls unter den oben genannten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Aufgrund der geringen Substanzmenge liegen nur massenspektrometrische Untersuchungen vor. Wieder kommt es nicht zu einer Cyclodehydrierung. Die oben genannte Dimerisierung wird jedoch nicht beobachtet. Es wird nur ein Peak bei $m/z = 430$ beobachtet. Aus den hochaufgelösten ESI-MS-Spektren konnte die wahrscheinliche Summenformel gewonnen werden: $C_{30}H_{22}O_3$. Wieder scheint CH_4 abgespalten worden zu sein. Eine exakte Zuordnung ist – ohne NMR-Spektren – leider nicht möglich. In Analogie zu Verbindung **42** wird vermutet, dass **44** entstanden sein könnte.

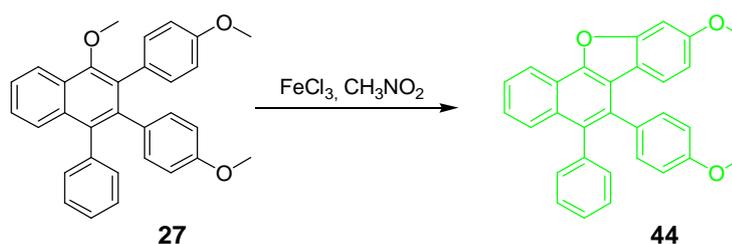


Abbildung 4.22 Cyclodehydrierung von Ligand **27** und das vermutliche Produkt **44**.

4.1.10 Kurzzusammenfassung

Die Benzannelierung der Diarylcarbenkomplexe **12**, **18** und **19** mit 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethin gelingt und die Chromtricarbonylarenkomplexe **21** - **26** können erhalten werden. Durch Demetallierung können die entsprechenden Dekomplexierten Aromaten **27** - **31** in mäßigen Ausbeuten isoliert werden. Die doppelte Benzannelierung der Diene **4**, **5** und **8** erweist sich als nicht praktikabel.

Der eigentliche Schlüsselschritt zum Aufbau von Graphenmolekülen, die Cyclodehydrierung, ergibt nicht die erwarteten Produkte. Im Fall von **30** ist das stabilste Radikalkation am Naphthalenring lokalisiert, so dass es „nur“ zu einer Dimerisierung kommt. Bei Ligand **27** scheint ein anderer Mechanismus vorzuliegen, dessen Verlauf jedoch ungewiss ist, allerdings anscheinend analog zu der Bildung von **44** aus **30** unter Einsatz eines höheren FeCl_3 -Überschuß.

Um eine Dimerisierung der Naphthylreste zu vermeiden, könnte die Synthesestrategie dahingehend geändert werden, dass Naphthylgruppen in den Cyclodehydrierungsvorläufern vermieden werden. Dies ließe sich durch den Einsatz von Alkenylarylcarbenkomplexen erreichen.

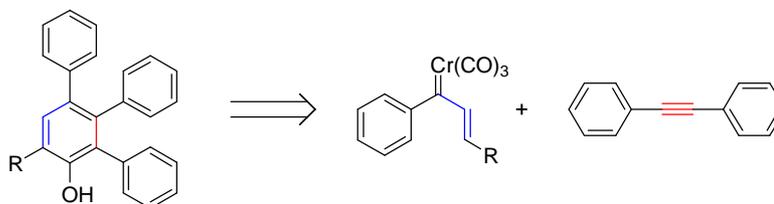


Abbildung 4.23 Retrosynthetische Analyse eine naphthylrestfreien Oligoarylarens

4.2 Untersuchungen von haptotropen Metallwanderungen auf Oberflächen

Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob es möglich ist, eine haptotrope Wanderung im adsorbierten Zustand des Arenchromtricarbonylkomplexes durchzuführen und diese mittels Oberflächenanalytik zu beobachten. Angaben zu thermodynamischen und kinetischen Daten der haptotropen Wanderung in Lösung können mittels in-situ-NMR-Spektroskopie gewonnen werden. Über den Weg des Tricarbonylchromfragmentes liegen bisher zahlreiche Berechnungen vor,^{95a} welche eine Wanderung über die Peripherie des aromatischen Grundgerüsts über einen Trimethylenmethan-artigen η^4 -Komplex-Übergangszustand als energetisch günstigsten Weg voraussagen. Dennoch konnten bisher kein Intermediate isoliert, oder beobachtet werden.

Auch im Hinblick auf eine potentielle Anwendung eines Arenchromtricarbonylkomplexes als molekularen Schalter, ist eine Untersuchung der Eigenschaften auf Oberflächen sinnvoll, da elektronische Schaltkreise im Allgemeinen räumlich fixiert werden müssen.

4.2.1 Vorversuche zur Stabilität und Wanderung auf festen Trägermaterialien

Um geeignete Oberflächenmaterialien zu finden wurden zunächst einfach zugängliche literaturbekannte Systeme getestet.

4.2.1.1 Stabilitätstests mittels eines direktkomplexierten Naphthalenchromtricarbonylkomplexes auf verschiedenen Trägermaterialien

Der durch Direktkomplexierung von 1,4-Dimethoxynaphthalen mit Hexacarbonylchrom(0)⁸⁰ bei 120°C in Di-*n*-Butylether gewonnene Chromtricarbonylkomplex **47** wurde auf verschiedene Trägermaterialien aufgezogen, um seine Stabilität auf den entsprechenden Materialien unter den Bedingungen der haptotropen Wanderung zu testen.

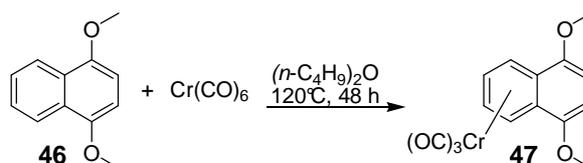


Abbildung 4.24 Direkte Komplexierung von 1,4-Dimethoxynaphthalen

Das mit dem Chromtricarbonylkomplex **47** bedeckte Trägermaterial wurde in *n*-Heptan suspendiert und für 2,5 bis 3 Stunden auf 90°C erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wurde filtriert und der Filtrerrückstand zuerst mit *n*-Heptan und anschließend mit Dichlormethan gewaschen. Die Färbung des Filtermaterials und der organischen Fraktionen erlaubt Rückschlüsse auf die Stabilität des Chromtricarbonylkomplexes auf den Trägermaterialien bei erhöhter Temperatur.

Tabelle 4.2.1 Versuche zur Stabilität eines Naphthalenchromtricarbonylkomplexes auf verschiedenen Trägermaterialien (TM) bei 90°C

Träger	LM	Heptan-Fraktion	DCM-Fraktion	Bemerkungen
Graphit	<i>n</i> -Heptan	farblos	orange	-
ALOX neutral	<i>n</i> -Heptan	farblos	hellgelb	TM nach Ausspülen farblos
ALOX basisch	<i>n</i> -Heptan	farblos	farblos	TM nach Ausspülen farblos
Kieselgel	<i>n</i> -Heptan	-	-	TM nach 1 h grün
Graphit	<i>trocken</i>	-	orange	-

Dabei erwies sich nur Graphit als geeignetes Material, von dem der Naphthalenchromtricarbonylkomplex zurückgewonnen werden konnte. Bei den beiden Aluminiumoxid-Sorten kam es zur Entfärbung, was eine Dekomplexierung vermuten lässt, und auf Kieselgel kam es zu einer Grünfärbung, die ein deutliches Zeichen für die Oxidation des Chromfragmentes ist. In Hinblick auf die geplanten Oberflächenuntersuchungen ist die Stabilität des Chromtricarbonylkomplexes auf Graphit ein günstiges Ergebnis. Wenn der Chromtricarbonylkomplex auf Graphit stabil ist, sollte

auch HOPG (Hoch geordneter pyrolytischer Graphit) – ein sehr beliebtes Material für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen – inert sein.

4.2.1.2 Einfaches Naphthalensystem: Synthese und Wanderung in Lösung

Für Versuche zur Untersuchung der haptotropen Wanderung wurde der bekannte Naphthalenchromtricarbonylkomplex **49**, das kinetisch kontrollierte Produkt der Benzanellierung des Carbenkomplex **11** mit 3-Hexin **48**, verwendet.

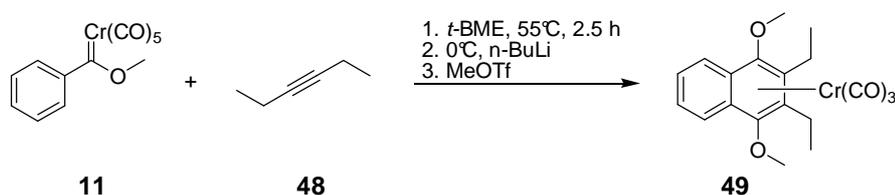


Abbildung 4.25 Benzanellierung von **11** und **48** mit anschließender Methylschützung

NMR-spektroskopische Untersuchungen^{51a} ergaben für die haptotrope Wanderung, d. h. die Verschiebung des Chromtricarbonylfragmentes vom substituierten auf den unsubstituierten Naphthalenring des Komplexes **49**, bei 75°C in Hexafluorbenzen eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{348\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

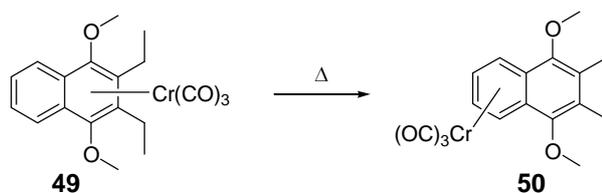


Abbildung 4.26 Haptotrope Wanderung des Naphthalenchromtricarbonylkomplex **49**

Die Geschwindigkeitskonstante für die haptotrope Wanderung auf dem entsprechenden silylgeschützten Benzanellierungsprodukt zeigt mit $k_{343\text{K}} = 5,31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ den Einfluss der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyltrimethylsilyl-Gruppe, welche üblicherweise zur Schützung des hydrochinoiden Benzanellierungsprodukt verwendet wird. Aufgrund Ihres sterischen Anspruchs, der möglicherweise die Wechselwirkung des

aromatischen Grundgerüsts mit der Oberfläche stört, wurden in dieser Arbeit nur die methylgeschützten Verbindungen verwendet.

Um die Auswertung der Wanderungsversuche auf Graphit zu erleichtern, wurde im Rahmen dieser Arbeit das zweite Haptotropomer **50** isoliert, charakterisiert und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

4.2.1.2.1 Präparative Ergebnisse

Der Chromtricarbonylkomplex **49** wird in Di-*n*-butylether gelöst und 5 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt säulenchromatographische Reinigung und man erhält den Komplex **50** als orangen Feststoff in 51 % isolierter Ausbeute.

4.2.1.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **50** erscheinen die Signale der Wasserstoffatome des chromkomplexierten, unsubstituierten Naphthalenringes wie erwartet hochfeldverschoben bei $\delta = 6.38$ und 5.49 ppm. Die Methoxygruppensignale erscheinen als Singulett bei 3.98 ppm und die Signale der Ethylreste bei 2.71 ppm als Quartett und bei 1.17 ppm als Triplett.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das Carbonylkohlenstoffsignal bei einer Verschiebung von 232.5 ppm. Die quartären Kohlenstoffsignale des substituierten Ringes erscheinen bei 149.0 und 135.8 ppm, die Signale des chromkomplexierten Naphthalenringes hochfeldverschoben bei 101.2 , 91.8 und 86.2 ppm, die Ethyl- und Methoxygruppensignale bei 20.1 , 15.3 und 61.9 ppm.

Das ESI-MS-Spektrum zeigt den $[\text{M}+\text{Na}^+]$ -Peak als Basispeak bei $m/z = 403,1$ sowie einen Peak bei $245,2$ als Fragmentionenpeak der $[\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3+\text{H}^+]$ entspricht. Die Hochauflösung des Basispeaks bestätigt die Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrO}_5\text{Na}^+$.

4.2.1.2.3 Einkristallstrukturanalyse von Verbindung **50**

Durch langsame Diffusion von *n*-Heptan in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Dichlormethan konnten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 4.27 zeigt die asymmetrische Einheit des Komplexes **50**.

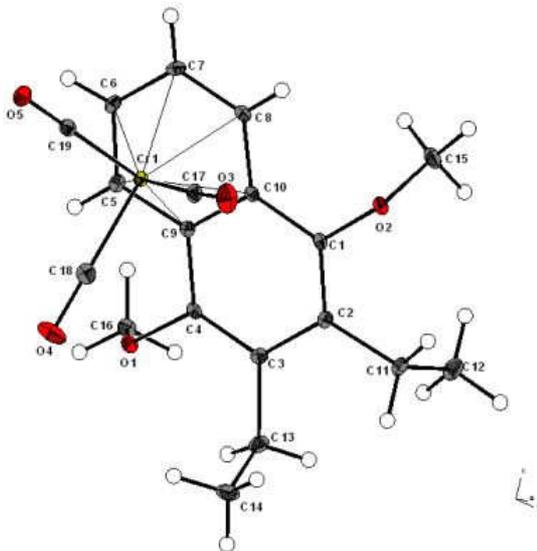


Abbildung 4.27 Asymmetrische Einheit des Komplexes **50**

Der Komplex **50** kristallisiert in der Raumgruppe P21/n, mit den Gitterparametern: $a = 8,0525(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $b = 14,7803(5) \text{ \AA}$; $\beta = 101,921(2)^\circ$ und $c = 15,4695(4) \text{ \AA}$; $\gamma = 90^\circ$.

Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen des unsubstituierten Ringes betragen 2,212 (C5), 2,209 (C6), 2,2119 (C7); 2,201 (C8), 2,2884 (C9), 2,2945 (C10) \AA , d. h. die Position des Tricarbonylchromfragments ist mittig, nach außen verschoben, mit einer Tendenz vom substituierten Naphthalenring weg, über dem aromatischen Ring.

4.2.1.3 Einfaches Naphthalensystem: Wanderungsversuche auf Graphit

Der Komplex **49** wurde auf Graphit aufgezogen und in *n*-Heptan suspendiert oder ohne Suspensionsmittel, sowie als reiner mikrokristalliner Feststoff untersucht. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension in *n*-Heptan abgetrennt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Das Produktgemisch wurde IR- bzw. NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 4.2.2 Wanderungsversuche von Komplex **49** auf Graphit

<i>Träger</i>	<i>T</i>	<i>LM</i>	<i>Heptan</i>	<i>DCM</i>	<i>Bemerkungen</i>
Graphit	90°C	Heptan	farblos	orange	überwiegend 50
-	90°C	Heptan	orange	orange	überwiegend 50
Graphit	90°C	-	-	orange	94 % 49 zurück

Dabei zeigte sich, dass unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels, sowie im mikrokristallinen Zustand die Wanderung bei 90°C fast vollständig verläuft. Beim trockenen Erhitzen des auf Graphit aufgezogenen Komplexes erfolgte dagegen bei 90°C noch keine Wanderung.

4.2.1.4 STM-Untersuchungen des einfachen Naphthalensystems und daraus folgende Variation des aromatischen Grundgerüsts

Leider stellte sich der bereitgestellte Naphthalenchromtricarbonylkomplex **49** unter UHV-Bedingungen als zu flüchtig heraus.¹³⁸ Daher mussten für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen unter Ultrahochvakuum alternative Komplexe gefunden werden. Das bereits bekannte ausgedehntere Triphenylensystem (siehe Kap. 4.2.3) wurde ausgewählt, da es eine verbesserte Substrat-Adsorbat Wechselwirkung vermuten lässt.

Für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche haben sich langkettige Alkane und Alkylsubstituenten als günstig erwiesen, daher wurde für diesen Zweck das Naphthalensystem mit langen Alkylseitenketten (Kap. 4.2.2) versehen.

4.2.2 Hexadecylsubstituierte Verbindungen

Für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an der fest/flüssig Grenzschicht, im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit der Gruppe *de Feyter* in Leuven, sollte ein langkettig substituiertes System synthetisiert werden. Die langen Hexadecylseitenketten wurden in Anlehnung an literaturbekannte organische Systeme ausgewählt.¹¹⁷ Wie in Kapitel 3.5.3 erwähnt, gibt es zahlreiche Beispiele bei denen die Selbstorganisation der Alkylreste die Adsorption auf der Oberfläche unterstützt.

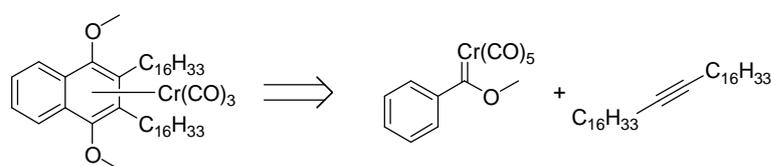


Abbildung 4.28 Retrosynthese eines langkettig substituierten Naphthalenchromtricarbonsäurekomplexes

Die entsprechend langkettig substituierten Naphthalenchromtricarbonsäurekomplexe sollten durch [3+2+1]-Benzanellierung mit einem langkettigen Alkin erhältlich sein.

4.2.2.1 Synthese von Tetratriacontin 54

Die Synthese von Tetratriacontin ist bereits literaturbekannt,¹³⁹ allerdings nur unter Einsatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) als Chelatligand. Um den Einsatz dieses als krebserregend eingestuften Stoffes zu umgehen, wurde die Synthesesequenz geändert.

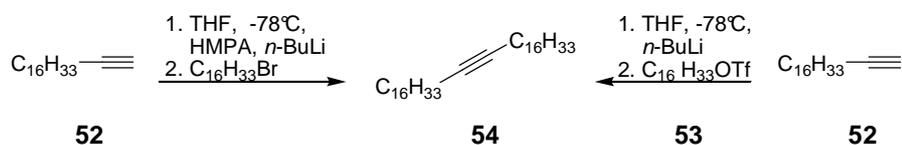


Abbildung 4.29 Synthese von Tetratriacontin

Dazu wurden verschiedene Cosolventien¹⁴⁰ sowie Abgangsgruppen eingesetzt. Bei der Durchführung der Reaktion in THF, unter Einsatz des Hexadecyltrifluormethansulfonat konnte schließlich das gewünschte Tetratriacontin **54** erhalten werden. Tabelle 4.2.3 bietet eine Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Tabelle 4.2.3 Versuche zur Synthese von Tetratriacontin

<i>Lösungsmittel</i>	<i>Nucleofug</i>	<i>Temperatur</i>	<i>Zeit</i>	<i>Ergebnis</i>
THF	Br	-20°C-RT	10 min	Edukt
Et ₂ O	Br	-20°C-RT	16 h	Edukt
THF/DMSO	Br	-20°C-RT	2 h	ergibt nicht identifizierte Verbindung
THF/DMPU	Br	-20°C-RT	16 h	Edukt
THF/TMEDA	Br	-20°C-RT	16 h	Edukt
THF/DMPU	Br	-20°C-67°C	40 h	Edukt
THF	I	-20°C-RT	16 h	leichter Produktspot auf DC
THF	OTf	-20°C-RT	18 h	Produkt
THF	OTf	-20°C-RT	16 h	Produkt
THF	OTf	-20°C-RT	2,5 h	Produkt

4.2.2.1.1 Präparative Ergebnisse

Beim Zutropfen von *n*-Butyllithiumlösung zu einer Lösung des Alkins **52** in THF oder Diethylether entsteht ein weißer Niederschlag, welcher sich bei Zugabe von Wasser wieder auflöst. Dies ist ein Hinweis auf die Bildung eines schlecht löslichen Lithium-Acetylds. Nach Zugabe von deuteriertem Wasser beobachtet man im NMR-Spektrum größtenteils die Signale für das an C1 deuterierte Alkin **d1-52**.

Zur Verbesserung der Löslichkeit des Acetylds zugegebene Cosolventien wie DMPU, TMEDA und DMSO führten zu keiner Verbesserung der Reaktivität des Kohlenstoffnucleophils. Daher wurde die Abgangsgruppe des Elektrophils variiert. Bei Einsatz des Hexadecyliodids erscheint ein schwacher neuer Spot auf dem Dünnschichtchromatogramm, allerdings überwiegt auch bei diesem Versuch der Eduktspot. Mit dem Einsatz einer Trifluormethansulfonat-Abgangsgruppe verläuft die Substitution fast vollständig und man erhält nach säulenchromatographischer Reinigung Tetra-**triacontin 54** als farblosen Feststoff.

Hexadecyltrifluormethylsulfonat **53** erhält man aus Cetylalkohol **51** nach Deprotonierung und anschließender Sulfonierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.¹⁴¹

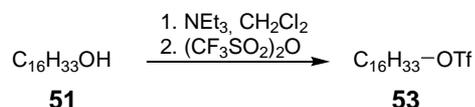


Abbildung 4.30 Synthese des Hexadecyltriflats **53**

4.2.2.1.2 Spektroskopische Untersuchungen

Das Triflat **53** und das Alkin **54** zeigen in ihren ¹H-NMR-Spektren das für langkettige Alkane typische Muster mit einem Triplet für die endständige Methylgruppe bei 0.86 ppm. Im Spektrum des Alkins **54** tritt eines der Methylengruppensignale bei 2.12 ppm als deutliches Triplet auf, welches den Protonen an C16 und C19 zugeordnet werden kann. Im Spektrum des Triflats **53** treten zwei weitere Signale auf, ein Quintett bei 1.81 ppm (an C15) und ein Triplet bei 4.51 ppm (an C16).^{IV} Die restlichen Methylengruppensignale erscheinen als Multiplett im Bereich von 1.5 - 1.2 ppm.

Die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **53** und **54** weisen ebenfalls die zu erwartenden Methylgruppensignale bei 14.1 ppm, das Signal für C2 bei 22.7 ppm und eine Häufung von Signalen im Methylengruppen-Bereich von 32 - 28 ppm auf. Das Alkin-Kohlenstoffsignal erscheint bei 80.2 ppm. Im Spektrum des Triflats **53** treten weitere Signale bei 77.7 (C16) und 25.0 (C15) ppm sowie das Trifluormethylsignal bei 118.7 ppm auf.

^{IV} Zum einfacheren Vergleich der Verbindungen **53** und **54** wurden die Kohlenstoffatome des Triflats entgegen der IUPAC-Regel von der Methylgruppe (= C1/C34 im Alkin **54**) ausgehend nummeriert.

4.2.2.2 [3+2+1]-Benzanellierung mit 17-Tetratriacontin

Zur Erzeugung des Hexadecyl-substituierten Naphthalenchromtricarbylkomplexes **55** wurde wie für sein Ethyl-Homologon **49** eine [3+2+1]-Benzanellierung mit dem Carbenkomplex **11** durchgeführt.

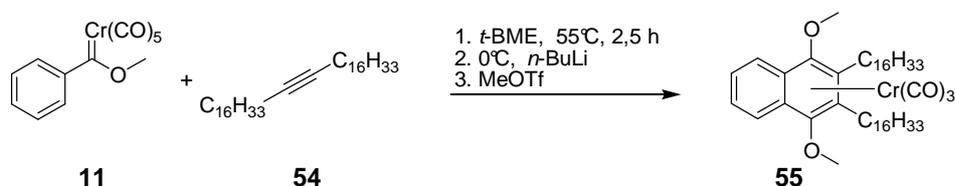


Abbildung 4.31 Benzanellierung von 17-Tetratriacontin

Hierzu wurden verschiedene für die [3+2+1]-Benzanellierung bekannte Lösungsmittel wie THF, *t*-BME und *n*-Heptan verwendet. Der Carbenkomplex **11** wurde als Überschusskomponente eingesetzt. Aufgrund seiner langen Alkylreste ist das Alkin gut löslich in *n*-Heptan, so dass schließlich dieses unpolare Lösungsmittel zur Durchführung ausgewählt wurde und bei einer Temperatur von 55°C das kinetische Benzanellierungsprodukt **55** erhalten werden konnte. Tabelle 4.2.4 bietet eine Übersicht über die gewählten Reaktionsbedingungen.

Tabelle 4.2.4 Bedingungen der Benzanellierungsversuche mit 17-Tetratriacontin **54**

Lösungsmittel	Zeit	Temperatur	Ergebnis
THF	2 h	55°C	Gemisch der Haptotropomere
	2 h	60°C	
	2 h	65°C	
<i>t</i> -BME	18 h	65°C	Gemisch der Haptotropomere
<i>n</i> -Heptan	1 h	50°C	Überwiegend 55 55:56 = 8:1
	1 h	55°C	
	2 h	60°C	
<i>n</i> -Heptan	3 h	55°C	55 zu 58 % isoliert

4.2.2.2.1 Präparative Ergebnisse

Bei einer Durchführung der [3+2+1]-Benzanellierung in *n*-Heptan bei 55°C mit anschließender Schützung mit *n*-Butyllithiumlösung und Methyltrifluormethansulfonat und Säulenchromatographie erhält man den Naphthalenchromtricarbonylkomplex **55** in 58 % Ausbeute.

4.2.2.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Die Signale der Wasserstoffatome am unsubstituierten Naphthalenring erscheinen bei 7.83 und 7.43 ppm. Die Methoxygruppe erfährt im Vergleich zum Liganden **57** (s.u.) eine leichte Tieffeldverschiebung zu 3.99 ppm. Aufgrund der durch das Chromtricarbonylfragment gehinderten Rotation erscheinen die Signale der ersten Methylengruppen diastereotop zu zwei Multipletts im Bereich von 2.70 - 2.60 ppm aufgespalten. Die weitere Alkylseitenkette unterliegt nicht diesem Einfluß des Chromtricarbonylfragmentes und zeigt das übliche Muster mit einem breiten, intensiven Signal bei 1.48-1.18 ppm und einem Triplet bei 0.86 ppm für die endständige Methylgruppe.

Das Carbonylsignal erscheint im ¹³C-NMR-Spektrum bei 233.1 ppm. Die Signale des unsubstituierten Naphthalenringes erscheinen bei 128.0 und 124.6 ppm und die Signale des chromkomplexierten Ringes hochfeldverschoben bei 133.6, 106.2 und 100.9 ppm. Die Methoxygruppe erfährt eine leichte Tieffeldverschiebung zu 65.2, wobei die Alkylgruppensignale das typische Muster bei den üblichen Verschiebungen zwischen 31.9 und 22.7 ppm zeigen.

Das EI-MS-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 772$ und zwei Fragmentationenpeaks bei $m/z = 688$ und 636 (Basispeak), welche dem Verlust der drei Carbonylliganden, bzw. dem Verlust des Chromtricarbonylfragmentes entsprechen. Das ESI-MS-Spektrum zeigt das Natriumaddukt des Komplexes als Basispeak und einen $[M+Na^+-Cr(CO)_3]$ -Peak. Die Hochauflösung des $[M+Na^+]$ -Peaks bestätigt die Summenformel $C_{47}H_{76}CrNaO_5^+$.

4.2.2.3 Haptotrope Wanderung des Naphthalenchromtricarbylkomplex 55

Wie in Tabelle 4.2.4 gezeigt, neigt der Tricarbylchromkomplex **55** in Lösungsmitteln mit Donoreigenschaften bereits unter den Benzanellierungsbedingungen zur Umlagerung. Da bei donierenden Lösungsmitteln eine Übertragung des Chromtricarbylfragments über das Lösungsmittel nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, wurde die Wanderung in *n*-Heptan durchgeführt. Ein weiterer Grund für die Wahl dieses Solvens ist die bereits durch die Benzanellierungsversuche bestätigte Löslichkeit des Komplexes in diesem Lösungsmittel.

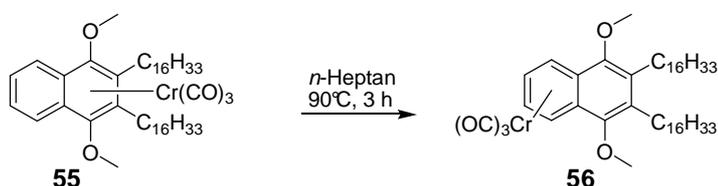


Abbildung 4.32 Haptotrope Wanderung des Komplex 55

4.2.2.3.1 Präparative Ergebnisse

Präparative Umlagerungsversuche von Komplex **55** wurden in *n*-Heptan durchgeführt. Dabei zeigte die IR-Kontrolle nach 2 h bei 70°C noch keine Bildung des umgelagerten Komplexes **56**. Daher wurde die Temperatur auf 90°C erhöht. Bei dieser Temperatur konnte ein Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden. Nach 3 Stunden zeigt das Kontroll-IR-Spektrum als Hauptkomponente die Banden des Haptotropomers **56**. Banden des Chromhexacarbonyls, die Hinweis auf eine mögliche Zersetzung geben könnten, werden nicht beobachtet.

4.2.2.3.2 Diskussion

Auffällig sind die unterschiedlichen Wanderungstemperaturen während der Benzanellierung und bei der präparativen Wanderung. Dies kann verschiedene Ursachen haben:

- Die Aktivierungsenergie für die Wanderung des Chromtricarbylfragments auf dem hydrochinoiden ungeschützten Naphthalen ist

geringer als die für eine Wanderung auf dem methoxygeschützten System.

- Die Eigenschaften des Lösungsmittels beeinflussen den Verlauf der haptotropen Wanderung von Komplex **55**. So findet die Wanderung in donierenden Lösungsmitteln bereits bei Temperaturen $< 70^{\circ}\text{C}$ in nicht zu vernachlässigendem Maße statt, benötigt aber in unpolaren Lösungsmitteln 90°C , um in praktikabler Zeit abzulaufen.

Paralleles Verhalten zeigt der ethylhomologe Naphthalenchromtricarbonylkomplex **49**. In diesem Falle wurde die Wanderung in Di-*n*-butylether durchgeführt, worin es bei 80°C innerhalb von 5 Stunden zu einer vollständigen Umlagerung kommt. Zum Vergleich benötigt die Wanderung des Komplexes **49** auf Graphit aufgezogen ebenfalls höhere Temperaturen; was auf das unpolare Medium Graphit oder auf eine durch die Adsorption verringerte Zahl an Freiheitsgraden zurückgeführt werden kann.

4.2.2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen von Verbindung **56**

Verbindung **56** konnte sowohl nach haptotroper Wanderung als auch als Produkt der Benzanellierung in *t*-BME isoliert werden.

Aufgrund der Chromtricarbonylkomplexierung erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **56** die Signale des unsubstituierten Naphthalenrings hochfeldverschoben bei 6.37 und 5.48 ppm. Die Seitenketten des substituierten Ringes zeigen das bereits von den Verbindungen **54** und **55** bekannte Muster mit einem Multiplett bei 2.63 ppm für die ersten Methylengruppensignale, einem großen Multiplett im Bereich von 1.49-1.23 ppm und einem Triplet bei 0.86 ppm.

Das Carbonylsignal erscheint im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 232.5 ppm und die Signale des substituierten Naphthalenringes bei 149.0 sowie 134.7 ppm. Hochfeldverschoben erscheinen die Signale des chromkomplexierten Ringes bei 101.1, 91.8 und 86.2 ppm. Auch hier zeigen die Alkylseitenketten das übliche Muster.

Das EI-MS-Spektrum zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 772,5$ mit nur 5 % Intensität im Verhältnis zum Basispeak bei $m/z = 636,5$, welcher durch

Verlust des Chromtricarbonylfragmentes entsteht, sowie einen Peak bei $m/z = 688,5$, der $[M-3CO]$ entspricht und hochaufgelöst der erwarteten Summenformel $C_{44}H_{76}CrO_2^+$ entspricht.

4.2.2.4 NMR-Kinetik

Zur Ermittlung der kinetischen Daten der haptotropen Wanderung wurde NMR-spektroskopisch die zeitabhängige Änderung der Konzentration bei einer gegebenen Temperatur gemessen. Dazu wird der Komplex **55** in Octafluortoluol gelöst, eine Kapillare mit d_6 -Dimethylsulfoxid als interner Standard eingesetzt und im NMR-Spektrometer auf 90°C erhitzt, wobei in regelmäßigen Zeitabständen ^1H -Spektren aufgenommen werden.

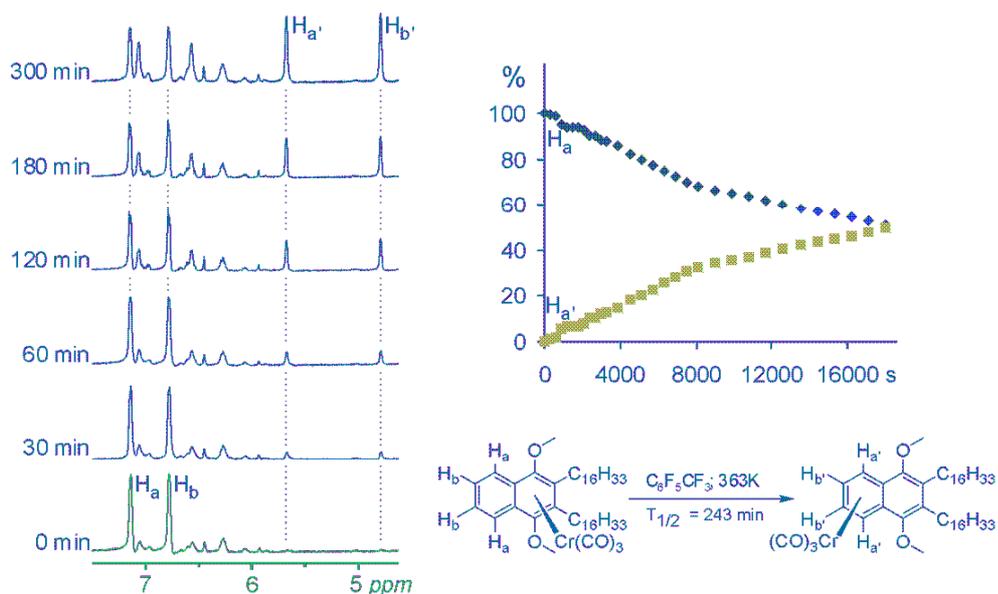


Abbildung 4.33 NMR-Spektroskopische Untersuchung der Metallwanderung des hexadecylierten Komplexes **55**. Die Auswertung der Integrale der NMR-Spektren ergibt den rechts oben gezeigten Umsatzverlauf.

Die quantitative Auswertung erfolgte über die Integration der Signale im aromatischen Verschiebungsbereich. Die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit ergibt im Falle von Reaktionen erster Ordnung eine Gerade, deren Steigung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k entspricht:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Bei 90°C ergibt sich für die haptotrope Wanderung von Komplex **55** eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_{363\text{K}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ woraus sich eine Halbwertszeit von 243 min und eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^{\#}_{363\text{K}} = 119,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnen lässt^V.

Auffällig erscheint die erniedrigte Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu Komplex **49** (s. o.: $k_{348\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^{\#}_{348\text{K}} = 111,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) und im Vergleich zur Wanderung in n-Heptan (Zur Erinnerung: vollständige Umsetzung nach 180 Minuten). Diese Beobachtung lässt sich möglicherweise wie folgt erklären:

Bei der Durchführung der Wanderung in n-Heptan können die Alkylseitenketten durch das Lösungsmittel solvatisiert (sozusagen aufgefaltet) werden. Eine sterische Hinderung der haptotropen Wanderung durch die langen Alkylgruppen ist nicht oder nur im geringen Ausmaß anzunehmen. In Octafluortoluol knäueln die Alkylketten – durch die schlechtere Solvatisierung – möglicherweise zusammen und behindern (verlangsamen) die Wanderung.

4.2.2.5 Dekomplexierung

Für Vorversuche der Selbstorganisationsbedingungen des Systems auf Oberflächen wurde der metallfreie Ligand **57** isoliert, welcher an der Luft und in Lösung stabil ist und daher einfacher zu handhaben ist als die Chromtricarbonylkomplexe **55** und **56**.

^V Die Halbwertszeit $T_{\frac{1}{2}}$ lässt sich aus $T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ berechnen.

Ebenso folgt mit der Boltzmann Konstante k_B , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der allgemeinen Gaskonstante R aus $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}}$ die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\#}$.

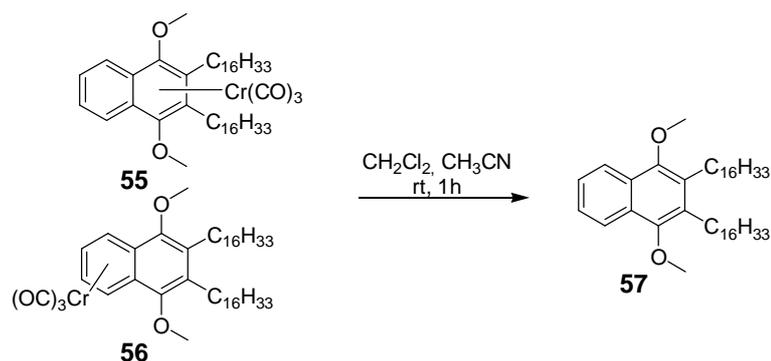


Abbildung 4.34 Dekomplexierung eines Gemisches der haptotropen Naphthalenchromtricarbonylkomplexe 55 und 56

4.2.2.5.1 Präparative Ergebnisse

Die Dekomplexierung eines Gemisches der beiden Haptotropomere **55** und **56** verläuft glatt innerhalb von einer Stunde in einem Dichlormethan-Acetonitril-Gemisch bei Raumtemperatur unter Luftsauerstoff. Nach Filtration und säulenchromatographischer Reinigung erhält man den chromfreien Liganden **57** als farblose Substanz.

4.2.2.5.2 Spektroskopische Untersuchungen

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **57** erscheinen die Signale der aromatischen Wasserstoffatome bei 7.99 und 7.41 ppm. Die Methoxygruppensignale erscheinen bei 3.89 ppm und die Alkylketten zeigen das typische Muster mit einem Signal bei 2.74 ppm, einem intensiven Multiplett im Bereich von 1.60 - 1.24 ppm sowie dem Methylgruppensignal bei 0.86 ppm.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der quartären aromatischen Kohlenstoffatome bei 150.1, 131.8 und 127.4 ppm. Die wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatome weisen Signale bei 125.1 und 122.3 ppm auf. Die Methoxygruppen erscheinen bei 62.1 ppm und die Alkylreste zeigen das übliche Muster mit Signalen von 31.9 bis 22.7 ppm für die Methylengruppen und einem Signal bei 14.1 ppm für die endständigen Methylgruppen.

Im EI-MS erscheint mit erwähnenswerter Intensität nur der Molekülionenpeak als Basispeak.

4.2.2.6 Untersuchungsergebnisse auf Oberflächen

Die Reinheit der Verbindungen **55** bis **57** wurde mittels HPLC kontrolliert und von den Verbindungen **55** und **56** jeweils eine Probe für die STM-Untersuchungen mittels präparativer HPLC gereinigt. Von diesen Substanzen wurden jeweils ca. 5 mg zu unserem Kooperationspartner nach Leuwen geschickt.

Bedauerlicherweise waren alle bisher durchgeführten rastertunnelmikroskopischen Versuche erfolglos.¹⁴² Die Substanzen scheinen nur schlecht auf Graphit zu adsorbieren, so dass keine Aussagen zur Organisation der Komplexe auf Oberflächen getroffen werden können. Da unser Kooperationspartner leider keine Angaben über Versuchsbedingungen gemacht hat, sind an dieser Stelle weder eine Analyse der Versuche noch Verbesserungsvorschläge möglich.

Dieser Umstand ist insbesondere deshalb bedauerlich, da für fest-flüssig Untersuchungen beim Aufheizen der Apparatur eine geringere Desorptionswahrscheinlichkeit im Vergleich zum Ultrahochvakuum angenommen werden kann. Dadurch erscheint eine direkte Beobachtung der haptotropen Wanderung unter geringerem apparativem Aufwand möglich. Allerdings besteht bei einer Untersuchung unter Beteiligung eines Lösungsmittels auch die Gefahr einer intermolekularen Chromtricarbonylverschiebung über das (Donor)Solvens.

4.2.3 Synthese und Untersuchungen des Triphenylensystems

Da der Naphthalenchromtricarbonylkomplex **49** sich unter Ultrahochvakuumbedingungen als zu flüchtig herausgestellt hatte, wurde ein größeres aromatisches Grundgerüst zur Verbesserung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und damit geringerer Flüchtigkeit gesucht. Daher wurde der bereits bekannte, erstmals von *Stendel*¹⁰⁰ synthetisierte, Triphenylenchromtricarbonylkomplex **59** für weitere rastertunnelmikroskopische Untersuchungen im UHV ausgewählt. Aufgrund der mit 21 % sehr geringen Literaturliteraturausbeute, wurden die Synthesesequenz weiter optimiert sowie die Verbindungen **60** und **61** isoliert.

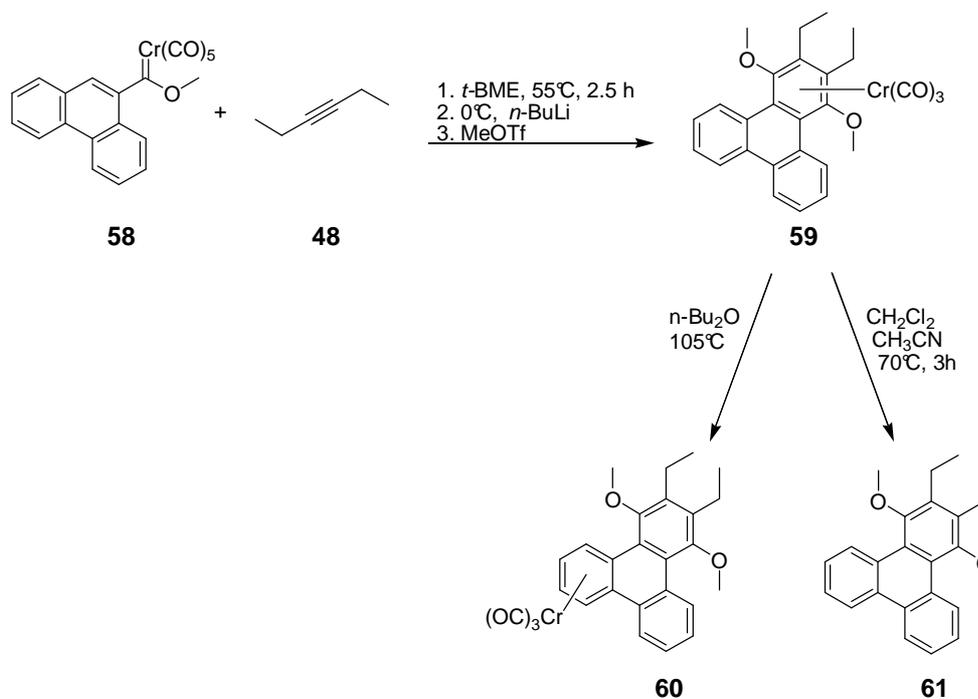


Abbildung 4.35 Synthese des Komplexes **59**, sowie Haptotrope Wanderung zum planarchiralen Komplex **60** und Dekomplexierung zu Ligand **61**

4.2.3.1 Präparative Ergebnisse

Zur Verbesserung der Ausbeute wurden das Lösungsmittel und die Schützungsbedingungen variiert. Dabei wurden die besten Ausbeuten bei einer Durchführung der [3+2+1]-Benzanellierung in Tetrahydrofuran mit anschließender Schützung in Diethylether erzielt.

Tabelle 4.2.5 Optimierung der Reaktionsbedingungen für die [3+2+1]-Benzanellierung (BA) und anschließende Schützung der Hydroxygruppe

<i>BA</i>	<i>Schützung</i>	<i>Ausbeute</i>
<i>t</i> -BME	CH ₂ Cl ₂	21 %
<i>t</i> -BME	<i>t</i> -BME	18 %
THF	Et ₂ O	46 %

Die haptotrope Wanderung wurde präparativ in Di-*n*-butylether bei 105°C durchgeführt. Der Komplex **60** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in 50 % Ausbeute isoliert.

Die Dekomplexierung in Dichlormethan / Acetonitril erfordert im Vergleich zu den Naphthalensystemen eine deutlich verlängerte Reaktionszeit von 3 Stunden bei einer auf 70°C erhöhten Temperatur. Selbst unter diesen extremen Bedingungen erhält man immer noch zu 62 % eine Tricarbonylchromkomplexfraktion zurück sowie den freien Liganden **61** in nur 31 % isolierter Ausbeute.

Ähnliche Befunde haben auch schon die Dekomplexierungsversuche im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 4.1.6) ergeben: Die Dekomplexierung läuft schlechter ab je mehr vollständige 6- π -Elektronen-Ringe zur Verfügung stehen.

4.2.3.2 Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen **59**, **60** und **61**

Die Verschiebungen der Wasserstoffatome im ¹H-NMR können, wie in den beiden folgenden Tabellen gezeigt, zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist insbesondere für die Analyse der Wanderungsversuche in Lösung (NMR-Kinetik) hilfreich. Der Einfachheit halber wurden die Wasserstoffatome mit den gleichen Ziffern wie die Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, versehen.

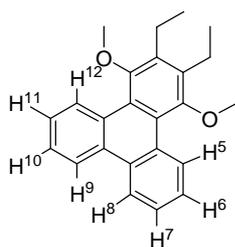


Abbildung 4.36 Nummerierung der Wasserstoffatome

Tabelle 4.2.6 ^1H -NMR-Verschiebungen [ppm] der Triphenylenverbindungen **59** - **61** in CDCl_3 , aromatischer Verschiebungsbereich

	<i>H5,12</i>	<i>H8,9</i>	<i>H6,7/10,11</i>
59	9.10	8.39	7.57
60	7.69, 9.21	6.54, 8.12	5.56, 7.55
61	9.39	8.50	7.56

Die Signale der Methylengruppen erscheinen im Spektrum von **59** diastereotop. Im Spektrum von **60** (das gewanderte Haptotropomer) erscheinen wie erwartet zwei Signale für die Methoxygruppen, je nach Abstand zum Chromtricarboxylfragment.

Tabelle 4.2.7 ^1H -NMR-Verschiebungen [ppm] der Triphenylenverbindungen **59** - **61** in CDCl_3 , aliphatischer Verschiebungsbereich

	<i>OCH₃</i>	<i>OCH₃</i>	<i>CH₂</i>	<i>CH₃</i>
59	3.72		2.81/2.62	1.37
60	3.73	3.62	2.82	1.28
61		3.67	2.89	1.33

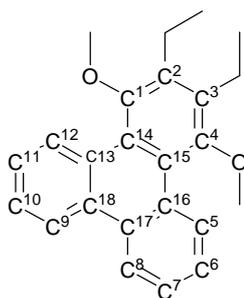


Abbildung 4.37 Nummerierung der Kohlenstoffatome

Die Carbonylkohlenstoffsignale erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **59** bei 233.3 und für Verbindung **60** bei 232.8 ppm. In Tabelle 4.2.8 sind die Kohlenstoffatomsignale der Verbindungen **59** - **61** aufgeführt.

Tabelle 4.2.8 ^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] der Triphenylenverbindungen **59** - **61** in CDCl_3 , aromatischer Verschiebungsbereich

	<i>C1/4</i>	<i>C2/3</i>	<i>C5/12</i>	<i>C6/11</i>	<i>C7/10</i>	<i>C8/9</i>	<i>C14/15</i>	<i>C16/13</i>	<i>C17/18</i>
59	136.0	95.5	127.7	128.7, 128.0	123.6	109.5	131.0,	128.3	
60	153.4	121.2	90.4	92.8, 91.8	86.1	138.4	102.5	101.5	
	152.6	123.3	129.1	127.4, 127.5	122.3	137.5	130.0	128.8	
61	152.8	123.3	126.8	127.1	123.1	136.1	129.5	130.1	

Die Methoxygruppe erscheint durch die Chromkomplexierung des substituierten Ringes in Verbindung **59** bei 64.1 ppm tieffeldverschoben im Vergleich zum Liganden **61** (61.0 ppm) und dem Haptotropomer **60** (61.9/61.2).

Das Haptotropomer **60** zeigt im Vergleich zum kinetischen Benzannellierungsprodukt **59** eine bathochrome Verschiebung der Bandenlage um ca. 10 cm^{-1} auf 1952 und 1884 cm^{-1} im Vergleich zu 1960 , 1895 cm^{-1} .

Die ESI-MS-Spektren der Tricarbonylchromkomplexe **59** und **60** zeigen jeweils ausschließlich den Peak für das Natriumaddukt des Moleküls als Basispeak. Der Ligand **61** zeigt im EI-MS den Molekülionenpeak als Basispeak und $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ sowie $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5]$ als Fragmentionen.

4.2.3.3 NMR-Kinetik

Die haptotrope Wanderung des Tricarbonylchromfragmentes auf dem Triphenylenliganden wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde der Komplex **59** in Octafluortoluol gelöst, eine Kapillare mit d_6 -Dimethylsulfoxid eingesetzt und im NMR-Spektrometer auf 90°C erhitzt, wobei alle 5 Minuten ^1H -NMR-Spektren aufgenommen wurden.

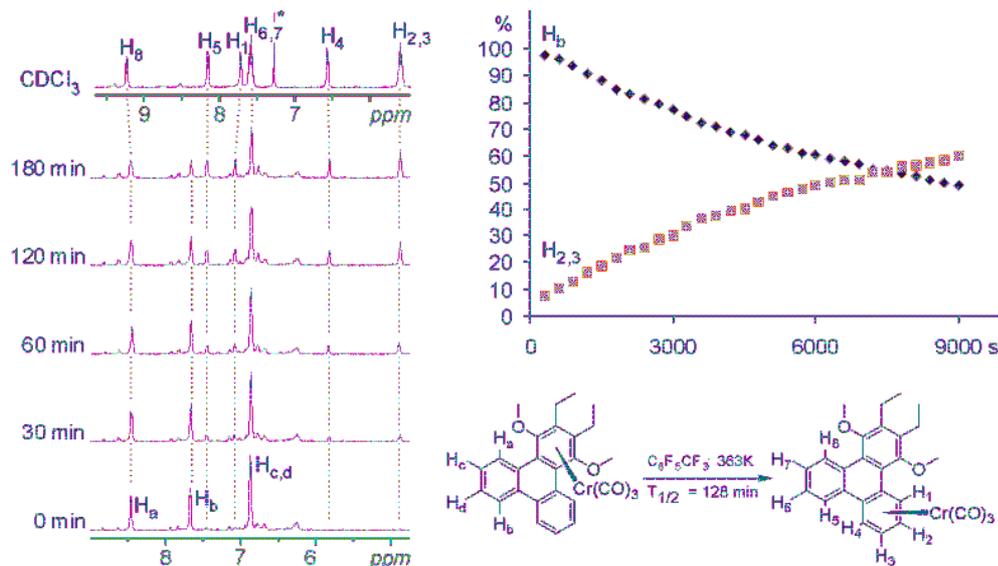


Abbildung 4.38 NMR-Spektroskopische Untersuchung der Wanderung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes in Komplex **59**. Die Auswertung der Integrale der NMR-Spektren ergibt den rechts oben gezeigten Umsatzverlauf.

Die quantitative Auswertung erfolgte über die Integration der Signale im aromatischen Verschiebungsbereich. Daraus ergab sich folgender Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k_{363\text{K}} = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Daraus folgen eine Halbwertszeit von 128 min und $\Delta G^\ddagger_{363\text{K}} = 117,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dies ist deutlich langsamer als die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit für **49** ($k_{348\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), da es sich hier um eine Wanderung von einem „äußeren“ Ring des Triphenylen über den „zentralen“ Ring auf einen der beiden anderen „äußeren“ Ringe handelt.

4.2.3.4 Einkristallstrukturanalyse

Zur Identifikation und um die Anordnung der Komplexe zueinander im Festkörper zu untersuchen wurden Einkristalle gezüchtet: Die durch langsame Diffusion von *n*-Heptan in eine konzentrierte Lösung des

Komplexes **60** in Dichlormethan entstandenen Einkristalle wurden röntgendiffraktometrisch untersucht. Unerwarteter Weise stellte sich dabei heraus, dass die bei einer Kristallisation erhaltene roten Kristalle nicht aus dem zur Kristallisation angesetzten Komplex **60** bestanden, sondern aus seinem bereits bekannten Haptotropomer **59** (dem kinetischen Produkt der Benzanellierung).

Bei einem weiteren Kristallisationsversuch von Verbindung **60** konnten nebeneinander vorliegende rote und orange Einkristalle gezüchtet werden. Die asymmetrische Einheit der orangenen Einkristalle entspricht dem zur Kristallisation eingesetzten gewanderten **60**. Ob dabei die haptotrope Rückwanderung in Lösung oder erst in der festen Phase stattfindet, wird im Folgenden diskutiert.

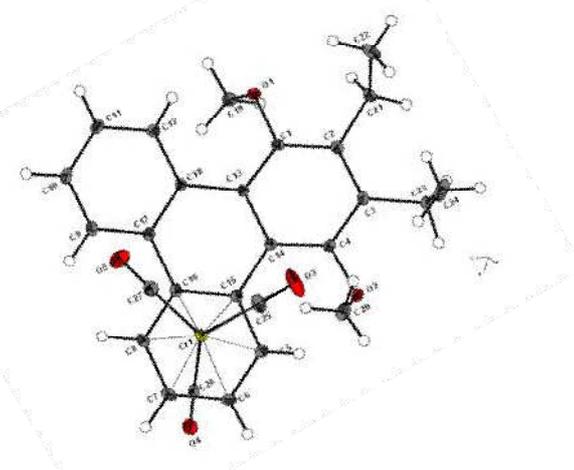
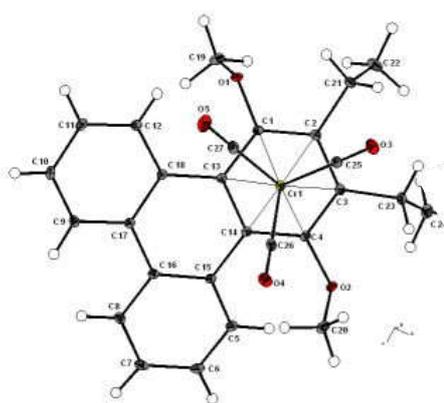
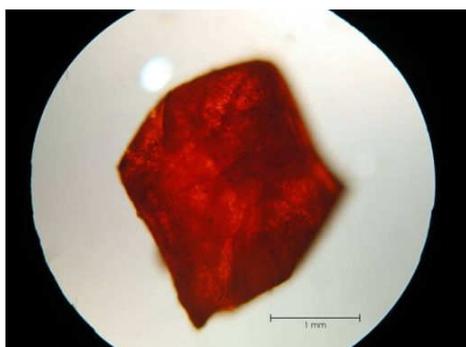


Abbildung 4.39 oben Photographien der Kristalle der Verbindungen **59** (rot) und **60** (orange); unten die entsprechenden asymmetrischen Einheiten

Beide Komplexe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P1, die Parameter der Einheitszellen sind in Tabelle 1.9 angegeben. Beim Vergleich dieser Parameter fallen die sehr unterschiedlichen Winkel und Vektorlängen der Einheitszellen auf. Beide Einheitszellen enthalten jeweils zwei Moleküle.

Tabelle 1.9 Parameter der kristallinen Einheitszellen von Verbindung 59 und 60

59		60	
a = 8.0470 Å	$\alpha = 93.0060^\circ$	a = 8.7994 Å	$\alpha = 78.849^\circ$
b = 9.8158 Å	$\beta = 103.6510^\circ$	b = 11.1004 Å	$\beta = 71.644^\circ$
c = 14.1592 Å	$\gamma = 93.3160^\circ$	c = 12.2288 Å	$\gamma = 85.116^\circ$
Volume	1082.47(4) Å ³	Volume	1111.91(10) Å ³
Calculated density	1.474 Mg/m ³	Calculated density	1.435 Mg/m ³

Die Abstände des Chromatoms zu den Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes betragen in **59** 2,22 bis 2,36 Å. Bei Verbindung **60** sind die Abstände zum nicht substituierten Ring mit 2,19 bis 2,26 Å etwas kürzer.

Abbildung 4.40 zeigt, dass die Triphenyleneinheiten sich jeweils mit den unsubstituierten Biphenyluntereinheiten zusammenlagern, wobei die Chromtricarbonylfragmente jeweils nach außen ragen. In den Lagen sind die Triphenyleneinheiten im Zickzack-Muster angeordnet, wobei das Metallfragment abwechselnd oberhalb und unterhalb der Aromatenebene steht.

Verbindung **60** bildet im Kristall scheinbar Dimere, wobei die Chromtricarbonylfragmente jeweils zwischen die nicht komplexierten Aromaten des gegenüberliegenden Komplexes weisen. Dabei erscheinen die planar chiralen Enantiomere im Kristall immer eine Lagenweise, d. h. die scheinbaren Dimere bestehen jeweils aus einem aR- und einem aS-Enantiomer.

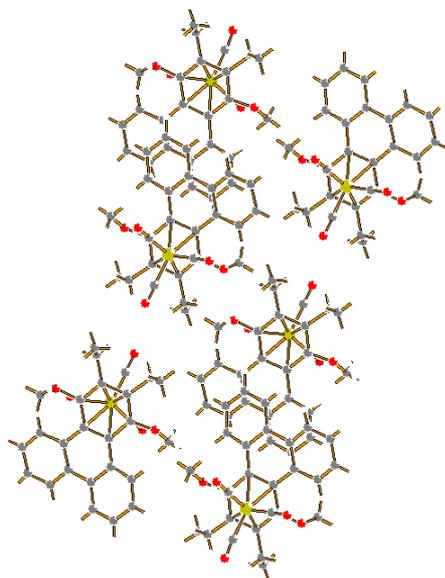


Abbildung 4.40 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 59

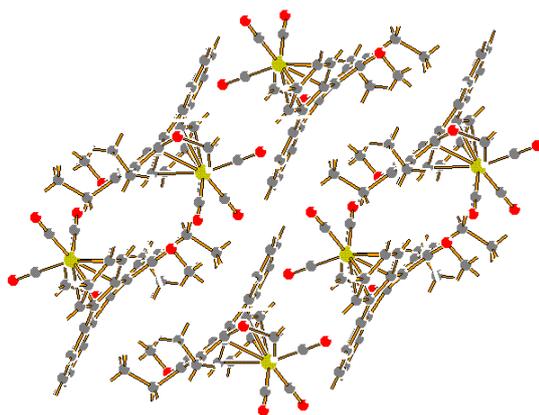


Abbildung 4.41 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 60

4.2.3.5 Wanderungsversuche auf Graphit

Analog zu Kapitel 4.2.1.2.1 wurden auch mit dem Triphenylenchromtricarboxylkomplex **59** Wanderungsversuche als Graphitadsorbat und als mikrokristalliner Feststoff durchgeführt. Dabei wurde der Feststoff für 3 Stunden auf die in Tabelle 4.2.10 angegebene Temperatur erhitzt und die nach dem Abkühlen und Extrahieren zurückgewonnene Substanz mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Durch Integration der Signale wurden die in Tabelle 4.2.10 beschriebenen Verhältnisse der Haptotropomeren **59** und **60** beobachtet.

Tabelle 4.2.10 Wanderungsversuche von Komplex **59** auf Graphit, 3h trocken

<i>Träger</i>	<i>T</i>	<i>kin.</i> (%)	<i>therm.</i> (%)	<i>Ligand</i> (%)	<i>Bemerkungen</i>
Graphit	90°C	63	27	9	
Graphit	110°C	35	14	50	
Graphit/ Vakuum	70°C	83	0	17	kein Sublimat
ohne	110°C	93	7	0	
ohne	140°C	5	90	5	

Auch beim Triphenylenchromtricarboxylkomplex **59** erfolgt die thermisch induzierte Wanderung im adsorbierten Zustand im Vergleich zur Lösung erst bei erhöhter Temperatur. Wird der auf Graphit aufgezugene Komplex bei 70°C im Ölpumpenvakuum erhitzt, tritt leider anstelle der erhofften Wanderung eine Dekomplexierung ein. Im mikrokristallinen Pulver erfordert eine Wanderung noch höhere Temperaturen als im adsorbierten Zustand. Im Zusammenhang mit den Beobachtungen der Kristallisationsansätze – bevorzugte Bildung von Kristallen der Verbindung **59** aus Lösungen der Verbindung **60** – lässt dies auf eine Hinderung der Wanderung im kristallinen Zustand schließen. Da die Verbindungen **59** und **60** unterschiedliche Zellparameter aufweisen, müsste es für eine Wanderung zur Reorganisation des Kristalls kommen. Der Schmelzpunkt der

Verbindung **59** (149 - 155°C) liegt etwa 10°C über dem der Verbindung **60** (138°C), ein weiteres Indiz für die begünstigte Kristallstruktur des normalerweise thermodynamisch weniger favorisierten Benzanellierungsprodukts **59**.

Aus diesen Ergebnissen leitet sich ab, dass die haptotrope Rückwanderung aller Wahrscheinlichkeiten nach doch in der Mutterlauge stattfindet. Selbst wenn das Gleichgewicht der beiden Haptotropomere stark auf Seite des thermodynamischen Produktes liegt, reicht ein kleiner Anteil an kinetischem Produkt, um – nach *Le Chatelier* – das Gleichgewicht langsam auf diese Seite zu verschieben, wenn eine Komponente – in diesem Fall Verbindung **59** – durch Kristallisation entzogen wird.

4.2.4 Untersuchungen im Arbeitskreis Sokolowski

Alle Arbeiten auf Einkristalloberflächen wurden im Arbeitskreis von *Prof. Moritz Sokolowski* von *Christoph Schmitz* und *Iordan Kossev* durchgeführt. An dieser Stelle wird nur ein Überblick über die Ergebnisse dieser Untersuchungen gegeben. Die ausführlichen Auswertungen dieser und zukünftiger Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden und werden an anderer Stelle veröffentlicht.¹⁴³

4.2.4.1 Sublimation von Verbindung 59

Eine traditionelle Reinigungsmethode für im Vakuum thermisch verdampfbare Substanzen ist die Sublimation. Sie wird bei Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV) standardmäßig vorgeschaltet um alle potentiell in der Probe enthaltenen flüchtigen Verbindungen vorab zu entfernen, damit keine Verunreinigungen in die UHV-Kammer gelangen, die die Ergebnisse der Messungen stören oder verfälschen könnten.

Bei der Sublimation von Verbindung **59** wurden die besten Ergebnisse durch hohe Verdampfungs Temperaturen ($P < 10^{-5}$ mbar, $T = 353$ K) und kurze Dauer erzielt. NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte nur eine sehr geringe Zunahme des Anteils an freiem Ligand **61**.

4.2.4.2 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen des freien Liganden **61**

Die Verbindung **61** wurde bei 373 K im Ultrahochvakuum verdampft und so auf eine gereinigte 300 K warme Ag(111)-Oberfläche aufgedampft. Anschließend wurde die Probe bei 340 K getempert. Es konnten rastertunnelmikroskopische Aufnahmen erhalten werden, welche eine hexagonale Anordnung der Moleküle zeigen. Die Kontur der einzelnen Moleküle erscheint dreieckig.

In der rechten unteren Ecke der gezeigten Abbildung 4.42 ist ein „Loch“, also ein nicht besetzter Adsorptions-Platz, zu sehen. Direkt darüber kann ein reversibler Platzwechsel, der während des Scans stattgefunden hat, beobachtet werden.

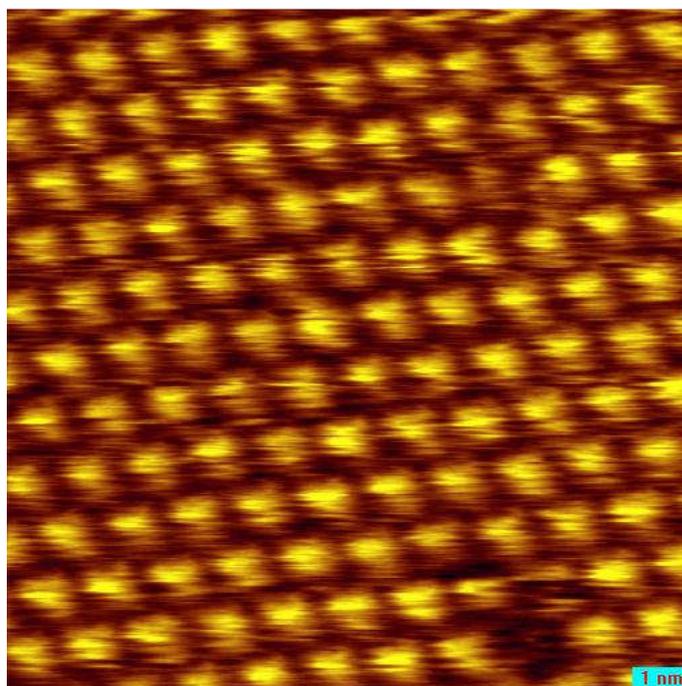


Abbildung 4.42 Rastertunnelmikroskopische Abbildung einer Monolage der Verbindung **61** auf Ag(111); 11,6 x 11,6 nm²; -1,21 V; 145 pA; 60 K

Aus den erhaltenen Aufnahmen konnte folgendes Packungsmuster für **61** auf Ag(111) entwickelt werden: Die Einheitszelle enthält ein Molekül und entspricht der Symmetriegruppe p1. Die Längen der Zellvektoren betragen $a = 1,12 (\pm 0,05)$ nm und $b = 1,09 (\pm 0,05)$ nm. Diese stehen in einem Winkel von $\gamma = 116^\circ (\pm 1)$ zueinander.

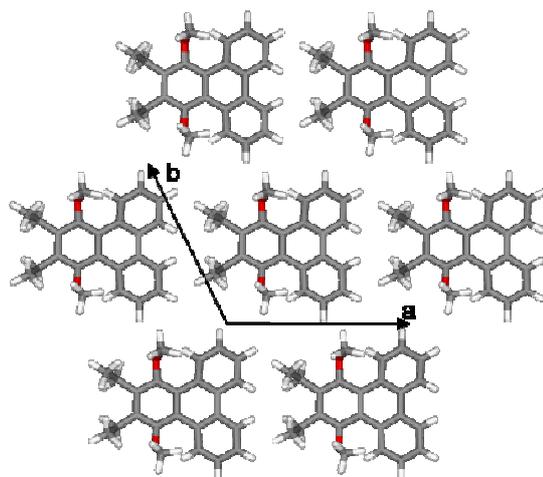


Abbildung 4.43 Packungsmuster und Einheitszelle des Liganden 61 auf Ag(111)

4.2.4.3 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von 59

4.2.4.3.1 Auf Ag(111)

Die Verbindung **59** wurde jeweils bei 354 K auf die entsprechenden Oberflächen aufgedampft. Dabei variierte die Aufdampfzeit je nach Abstand zwischen Probenkammer und Verdampfer von 5 bis 15 Minuten. Anschließend wurden die Proben für kurze Zeit bei 340 K getempert. Der Triphenylenchromtricarbonylkomplex **59** (TPHC) wurde im UHV verdampft und 5 min bei 350 K getempert. Die Abbildungen wurden bei 100 K aufgenommen.

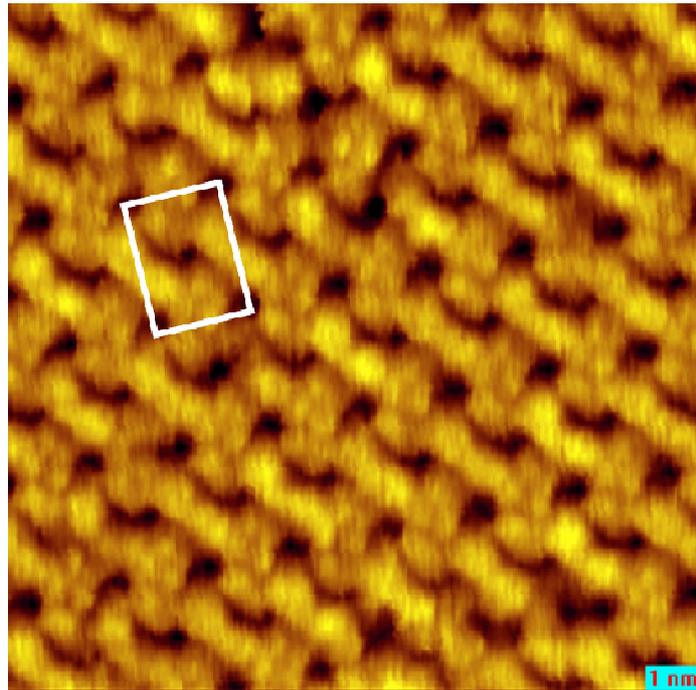


Abbildung 4.44 Rastertunnelmikroskopische Aufnahme von Verbindung 59 auf Ag(111), $12,2 \times 12,2 \text{ nm}^2$; 1,5 V; 375 pA; 60K. Eine Einheitszelle wurde markiert (weißes Rechteck).

Über einen Fit konnten die Längen der Spannvektoren ($a = 1,66 \pm 0,02 \text{ nm}$ und $b = 2,21 \pm 0,03 \text{ nm}$) sowie der Winkel $\gamma = 90,5 \pm 1^\circ$ bestimmt werden. Innerhalb der Fehlergrenzen entspricht diese Struktur bei $\gamma = 90^\circ$ der Symmetriegruppe $p2gg$, ist der Winkel $\gamma \neq 90^\circ$ ergibt sich die Symmetriegruppe $p2$.

Bei negativen Bias-Spannungen erscheint der Tunnelkontrast verändert. Die unten gezeigte Aufnahme Abbildung 4.45 zeigt jeweils zwei breite (dunkel) und zwei scharfe (hell) Spots. Jeweils ein Ensemble aus hellen und dunklen Spots entspricht den räumlichen Ausmaßen eines flach auf der Oberfläche liegenden Moleküls.

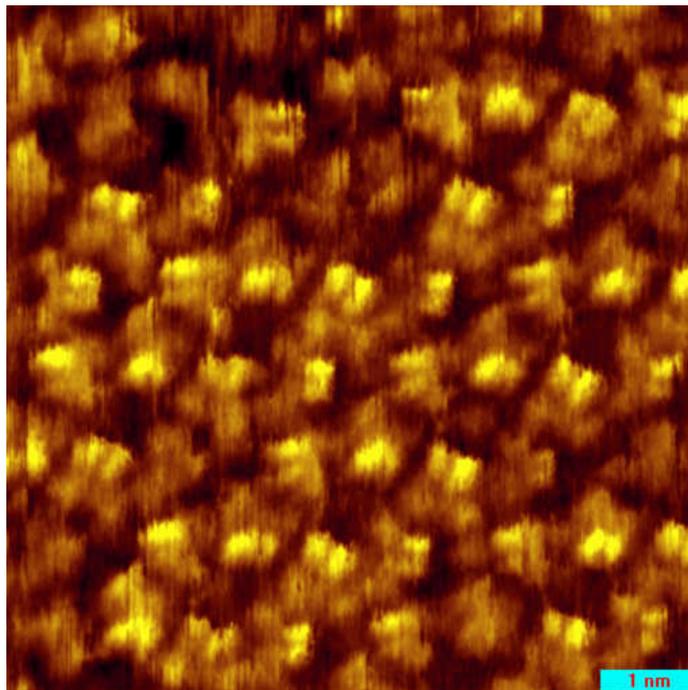


Abbildung 4.45 Rastertunnelmikroskopische Aufnahme von Verbindung **59** auf Ag(111) $7,19 \times 7,19 \text{ nm}^2$; $-1,3 \text{ V}$; $17,2 \text{ pA}$; 60K

Wird für das Metallfragment der hellere Tunnelkontrast angenommen, ergibt sich beim Einfügen der berechneten Molekülkontur in einen Ausschnitt der rastertunnelmikroskopischen Aufnahme die folgende Abbildung 4.46

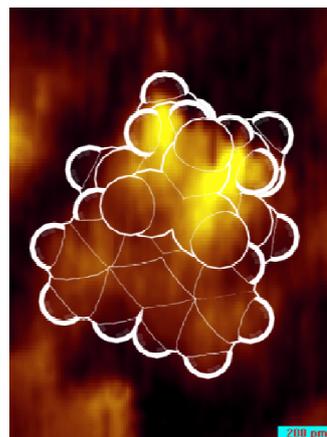


Abbildung 4.46 Ausschnitt der rastertunnelmikroskopischen Aufnahme mit maßstabsgerechter Molekülkontur

Aus diesen Aufnahmen und den vorherigen Daten der Einheitszelle kann auf folgendes Adsorptionsmuster von **59** auf Ag(111) geschlossen werden.

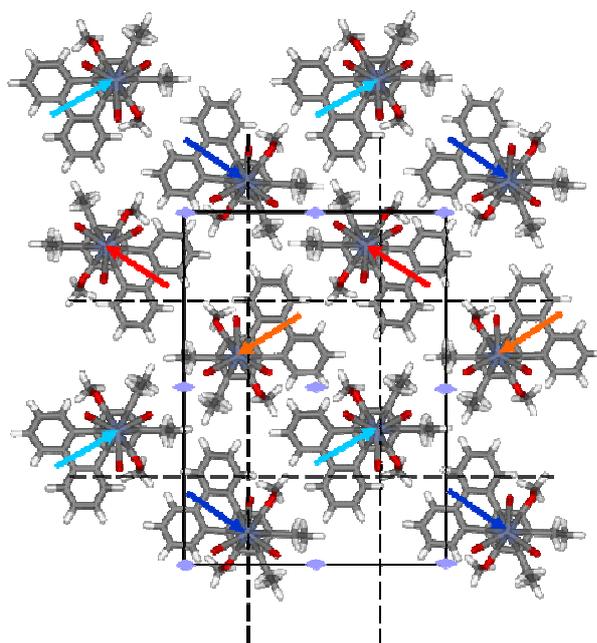


Abbildung 4.47 Packungsmodell von 59 auf Ag(111)

Jede Einheitszelle enthält vier Moleküle, welche in zwei einander gegenüberliegenden Zick-Zack-Ketten angeordnet sind. Diese sind in Abbildung 4.47 rot/orange und blau/türkis dargestellt.

4.2.4.3.2 Chromnachweis via XPS

Allein das Vorliegen verschiedener Adsorptionsmuster für Verbindung **59** und **61** auf Ag(111) und die Sublimierbarkeit des Komplexes **59** reichen als Nachweis für die Unversehrtheit des Arenchromtricarbonylkomplexes leider nicht aus. Daher wurde ein Chromnachweis mittels XP-Spektroskopie durchgeführt.

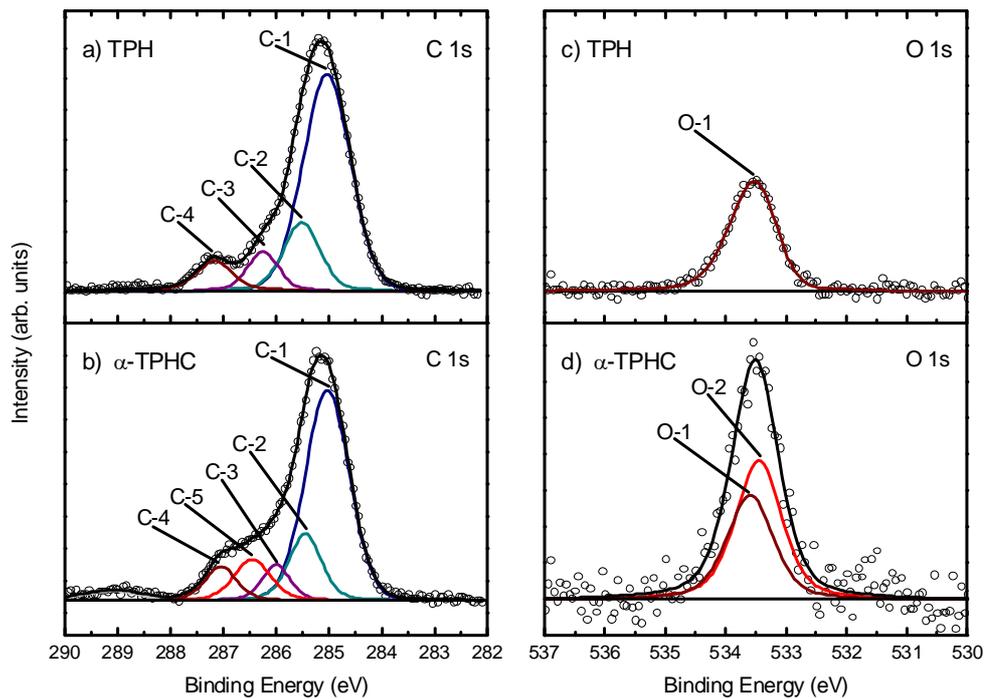


Abbildung 4.48 XP-Spektren des C 1s (a, b) und O 1s (c, d) Signals von TPH **61** und TPHC **59**. Zerlegung des Gesamtsignals mit Hilfe mehrerer Pseudo-Voigt Profile. Zuordnung der einzelnen Signale. (monochrom. Al K α ; Epass = 300 eV)

Dabei wurde das Chromfragment indirekt über seine Carbonylliganden nachgewiesen. Vergleicht man die XP-Spektren des Komplexes mit denen des freien Liganden erscheinen neue Peaks, deren Bindungsenergien und Integrationsverhältnisse mit den für das Chromtricarbonylfragment zu erwartenden übereinstimmen.

4.2.4.3.3 Auf Ag(100)¹⁴⁴

Weitere rastertunnelmikroskopische Untersuchungen des Komplexes **59** wurden auf Ag(100)-Oberflächen durchgeführt.

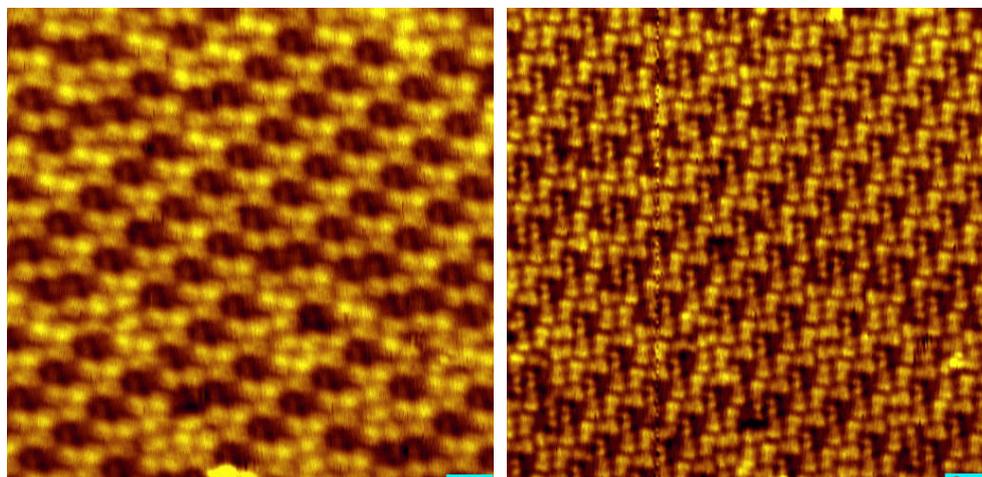


Abbildung 4.49 Rastertunnelmikroskopische Abbildung (21,2 x 21,2 nm²; 27,4 pA; 60 K) des selben Ausschnitts bei gegensätzlichen Bias-Spannungen: links + 1,5 V, rechts -1,5 V

Abbildung 4.49 zeigt das unterschiedliche Erscheinungsbild desselben Ausschnitts bei entgegengesetzter Bias-Spannung. Wird die Spannung während eines Scan umgekehrt können beide Muster in einem Bild erhalten werden. Dies zeigt, wie sich der Kontrast einer Substanz ändert, wenn die Flussrichtung des Tunnelstroms umgekehrt wird: ein Tunnelstrom vom HOMO zur Spitze ergibt ein anderes Bild als bei einer Stromrichtung von der Spitze in das LUMO der Adsorbatmoleküle. Um dies zu veranschaulichen zeigt Abbildung 4.50 die berechneten Topologien für das HOMO und das LUMO von Verbindung **59**.¹⁴⁵

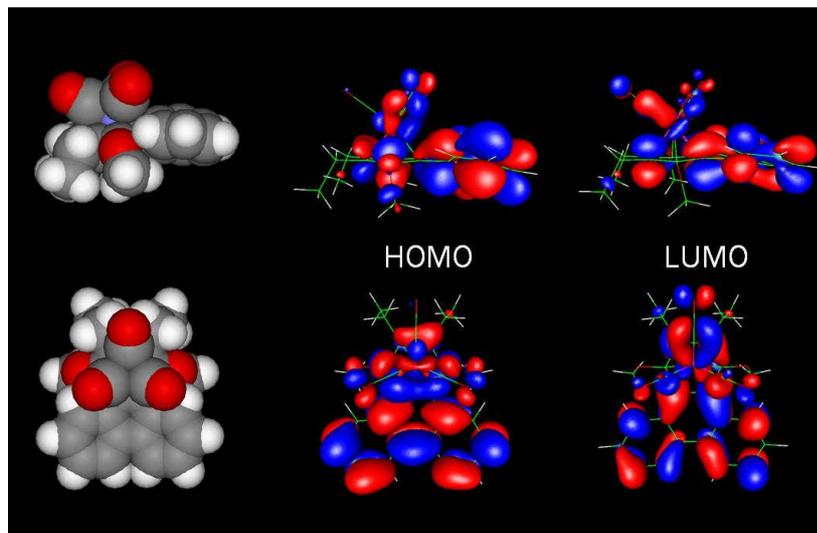


Abbildung 4.50 Berechnete Topologien für HOMO und LUMO der Verbindung **59**

Unter Berücksichtigung der Topologie der Ag(100)-Oberfläche und der Spannvektoren, die aus den rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen bestimmt wurden, ergibt sich für **59** auf Ag(100) das in Abbildung 4.51 gezeigte Adsorptionsmodell. Darin zeigt sich wieder eine Anordnung der Moleküle in „Zick-Zack“-Form, wobei die zweite Kette im Verhältnis zur ersten verschoben erscheint, so dass sich Löcher und dichtere Stellen in der Struktur ergeben.

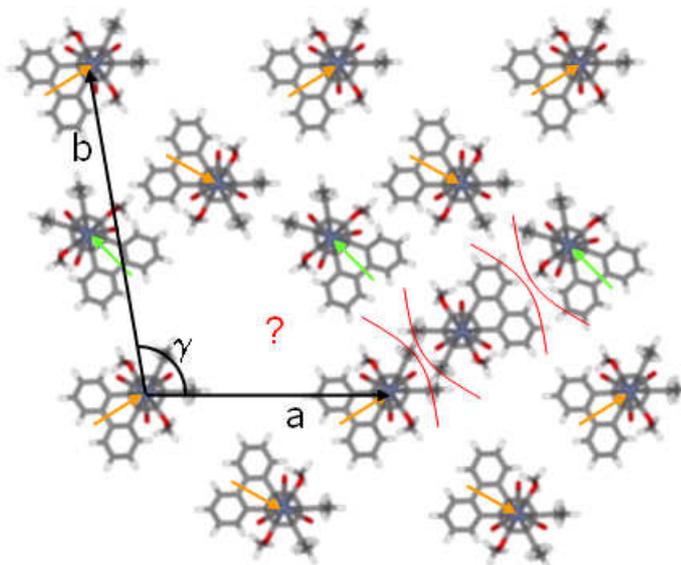


Abbildung 4.51 Adsorptionsmodell von **59** auf Ag(100)

4.2.4.4 Überlegungen zur Untersuchung von **60** auf Oberflächen

Der Tricarbonylchromkomplex **59** ist C_2 -symmetrisch, sein Haptotropomer **60** weist planare Chiralität auf. Das bedeutet, dass der Komplex **60** in Form zweier Enantiomere vorliegt, welche sich nicht durch Drehung zur Deckung bringen lassen. Die Kristallstrukturanalyse hat gezeigt, dass sich die Enantiomere im Festkörper lagenweise ausrichten. Dies eröffnet eine interessante Fragestellung für die Oberflächenanalytik: Bilden die Enantiomere auf der Oberfläche ein gemischtes Muster oder bilden sich ausgedehnte Domänen aus, die jeweils nur ein Enantiomer enthalten?

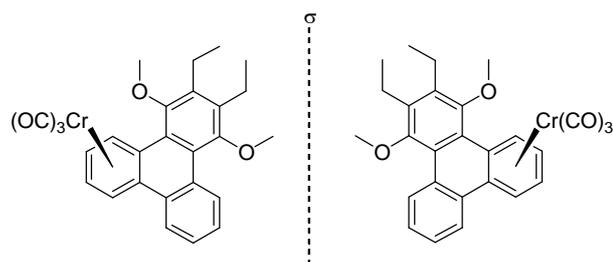


Abbildung 4.52 Enantiomere des Triphenylchrometricarbonylkomplexes **60**

Da leider bisher keine rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen an Komplex **60** durchgeführt wurden, steht die Klärung dieses Sachverhaltes noch aus.

4.2.4.5 Wanderungsversuche im STM

Es wurden Versuche unternommen, den auf Ag(111) adsorbierten Komplex **59** thermisch zur Wanderung anzuregen. Leider ist die Desorptionsrate im UHV bei erhöhter Temperatur zu hoch, so dass nach dem Erwärmen der Probe über längere Zeit (als beim Tempern) keine Monolage des Komplexes mehr auf der Oberfläche beobachtet werden konnte. Da auch in den Vorversuchen (Kapitel 0) im Vergleich zur Lösung auf Graphit eine erhöhte Temperatur zum Anregen der haptotropen Wanderung benötigt wurde, werden andere Möglichkeiten zur Anregung angewendet werden müssen. Denkbar ist zum Beispiel eine UV-Vis-Bestrahlung der Adsorbatschicht.

4.2.4.6 Fazit der rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen

In den letzten Abschnitten konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, einen η^6 -Chromtricarbonylarenkomplex unzersetzt im UHV auf einer Oberfläche abzuscheiden. Rastertunnelmikroskopische Abbildungen von Monolagen des Komplexes **59** auf Ag(111) und Ag(100) zeigen geordnete Strukturen. Da das Chromtricarbonylfragment und sein aromatischer Ligand mit verschiedenen Tunnelkontrasten erscheinen, konnten Modelle für die Adsorbatstrukturen entwickelt werden. Verbindung **61** bildet auf Ag(111) ein hexagonales Wabenmuster aus, während Komplex **59** sich zu mehr oder weniger ineinandergeschobenen Zick-zack-Ketten anordnet.

Die Beobachtung, dass es möglich ist, Metall und Ligand mittels ihres Tunnelkontrasts zu unterscheiden, ermutigt weiterhin zu einer Untersuchung der haptotropen Wanderung mittels Rastertunnelmikroskopie. Auch einem potentiellen Einsatz von Arenchromtricarbonylkomplexen als molekularen Schalter in molekularen – auf Oberflächen fixierten – Schaltkreisen konnten uns diese Untersuchungen etwas näher bringen.

Zur Vermeidung einer Desorption der adsorbierten Komplexe während der thermischen Anregung der haptotropen Wanderung, könnten z. B. ausgedehntere aromatische Grundgerüste synthetisiert werden.

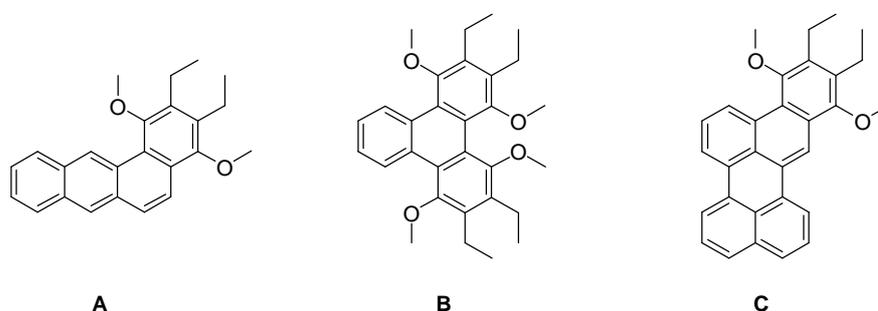


Abbildung 4.53 Größere über die [3+2+1]-Benzanellierung zugängliche aromatische Grundgerüste zur Untersuchung auf Oberflächen

Abbildung 4.53 zeigt Strukturvorschläge ausgehend vom Anthracen **A** und Perylen **C**. Geht man von einer selektiven Wanderung des Chromtricarbonylfragments auf den unsubstituierten Ring aus kann bei Einsatz der Verbindung **B** ein planar chirales Wanderungsprodukt vermieden werden. Auch andere Aktivierungsmethoden, wie eine Anregung mittels UV-Strahlung werden bereits diskutiert.

Und damit ist auch diese Arbeit ein Beispiel dafür, wie das Zusammenspiel von Chemie und Physik unser Verständnis für die Vorgänge im Nanometermaßstab verbessert und durch Rückkopplung (erneuter Synthese-Untersuchungszyklus) uns eine Nutzung dieser Materialien ermöglicht.

5 Zusammenfassung

5.1 Synthese von nicht symmetrischen Graphenmolekülen via [3+2+1]-Benzanellierung und oxidativer Cyclodehydrierung

In Kapitel 4.1 konnten neue Oligoarylarene mit verschiedenen Substitutionsmustern durch [3+2+1]-Benzanellierung mit Diarylcarbenkomplexen in mäßigen Ausbeuten erhalten werden.

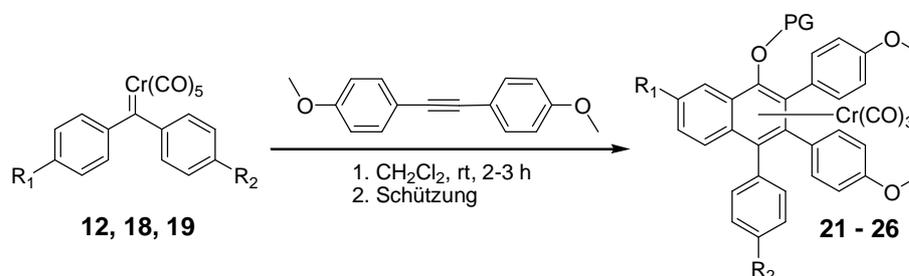


Abbildung 5.1 Aufbau von Oligoarylarenen mittels [3+2+1]-Benzanellierung (PG = Schutzgruppe)

Der dazu auch verwendete gemischte Carbenkomplex **18** – mit R₁ = OMe und R₂ = H – konnte durch Einsatz einer Säure mit nicht koordinierendem Anion über die, gegenüber der *Diazo-Route* präparativ weniger aufwändige, *Fischer-Route* erhalten werden.

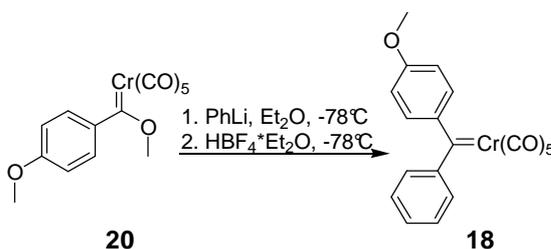


Abbildung 5.2 Synthese des Diarylcarbenkomplex **18** über die *Diazo-Route*

Die Arenchromtricarbonylkomplexe **21** - **25** wurden über mehrere Tage unter Luftkontakt in Dichlormethan/Acetonitril zu den Verbindungen **27** – **31** dekomplexiert. Die darauf folgenden Versuche zur oxidativen Cyclodehydrierung der Verbindungen **27** und **30** führten nicht zu den erwarteten

Graphenausschnitten. Bei Verbindung **30** kommt es zu einer Dimerisierung, die ausschließlich in der Position C5 stattfindet, also in der Position in der sich das stabilste mögliche Radikal bildet.

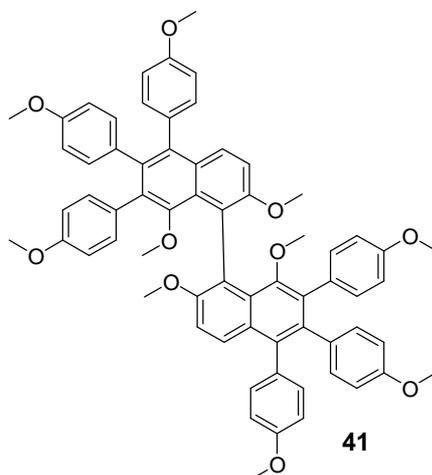


Abbildung 5.3 Unter den Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung erhaltenes Dimerisierungsprodukt

Beim Einsatz der Diene **4,5** und **8** in der [3+2+1]-Benzanellierung mit Carbenkomplex **19** konnten größere Oligoarensysteme massenspektrometrisch detektiert werden. Eine Isolierung gelang nur in geringen Ausbeuten für die Verbindungen **34**, **36**, **37** und **38**.

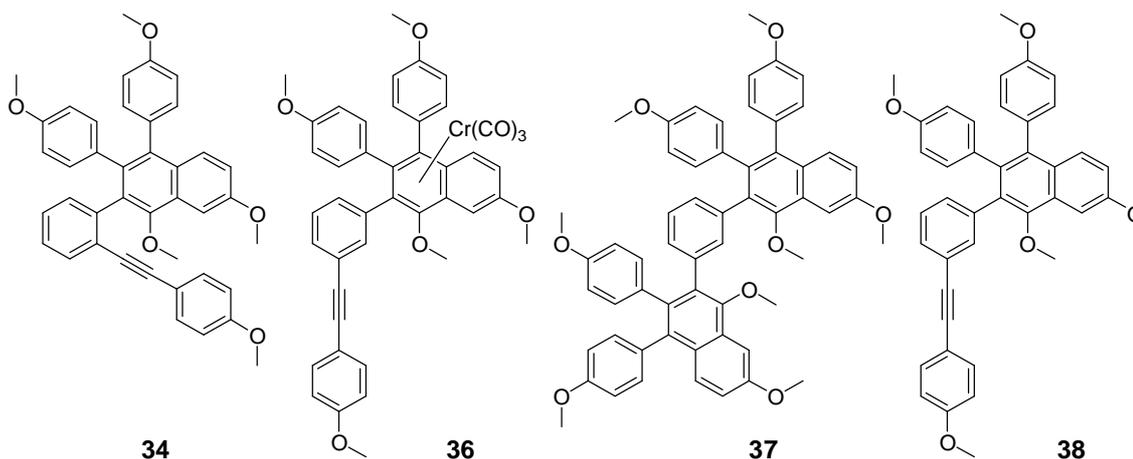


Abbildung 5.4 Isolierte Produkte der Benzanellierung mit Diinen

Zusammengefasst bedeutet dies für den ersten Teil dieser Arbeit: Aufgrund der geringen Ausbeuten der Benzanellierungen und der Neigung des Naphthalengerüsts, unter oxidativen Bedingungen zu dimerisieren, ist die

gewählte Synthesesequenz zur Erzeugung unsymmetrischer Graphenmoleküle nicht konkurrenzfähig zu den etablierten symmetrischen Methoden. Dennoch konnten auf diesem Wege einige interessante nicht symmetrische Oligoarylarene erhalten werden.

5.2 Untersuchungen zur haptotropen Wanderung von adsorbierten Arenchromtricarbonylkomplexen

Im Rahmen von Vorversuchen zum Adsorptionsverhalten von Arenchromtricarbonylkomplexen konnte Graphit als nicht zersetzendes Substrat identifiziert werden. Die Wanderungsversuche des Naphthalenkomplexes **49** und des Triphenylenkomplexes **59** auf Graphit zeigten, dass im Vergleich zur üblichen Durchführung der haptotropen Wanderung in Lösung höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten benötigt werden, was auf eine Hinderung der Wanderung durch eine veränderte elektronische Situation aber auch auf entsprechend höhere Aktivierungsbarrieren schließen lässt.

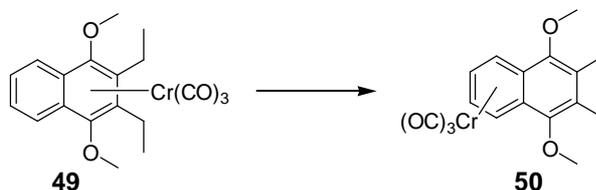


Abbildung 5.5 Haptotrope Wanderung des „einfachen“ Naphthalensystems

5.3 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbonylkomplexen an der fest-flüssig Grenzschicht

Für Kooperationsprojekte mit physikalisch-chemischen Arbeitskreisen wurden den apparativen Ansprüchen entsprechende Systeme synthetisiert und ihre Reaktionskinetik in Lösung untersucht.

Für rasteruntunnelmikroskopische Untersuchungen im Arbeitskreis *De Feyter* konnten die hexadecylierten Naphthalenchromtricarbonylkomplexe **55** und **56** bereitgestellt werden. Leider blieben die dort durchgeführten Messungen erfolglos.

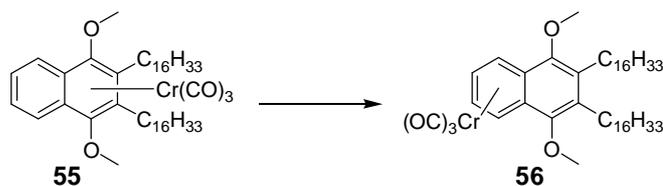


Abbildung 5.6 Haptotrope Wanderung des mit langen Alkylketten funktionalisierten Naphthalen-Systems

Eine Untersuchung der Kinetik der haptotropen Wanderung von Komplex **55** in Lösung mittels NMR-Spektroskopie ergab folgende kinetische Parameter: $k_{363\text{K}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G^\#_{363} = 119,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Im Vergleich zu dem ethylhomologen Komplex **49** ($k_{348\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\#_{348\text{K}} = 111,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) verläuft die Wanderung auf dem hexadecylierten Aromaten deutlich langsamer und erst bei höherer Temperatur.

5.4 Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Arenchromtricarbylkomplexen im Ultrahochvakuum

Da sich das einfache Naphthalensystem (Abbildung 5.5) im UHV als zu flüchtig herausstellte, wurde für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen im Arbeitskreis *Sokolowski* das aromatische Grundgerüst zur Verbesserung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen vergrößert. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Wanderungskinetik in Lösung ergaben $k_{363\text{K}} = 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G^\#_{363} = 117,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

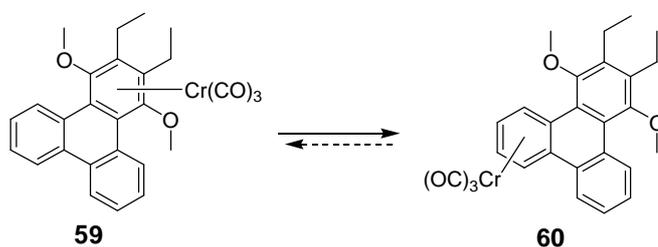


Abbildung 5.7 Haptotrope Wanderung des Triphenylensystems

Des Weiteren konnten von den beiden Triphenylenhaptotropomeren **59** und **60** Einkristalle gezüchtet und kristallographisch untersucht werden. Hierbei wurde eine unerwartete Beobachtung gemacht: wird der Komplex **60** zur

Kristallisation angesetzt, entstehen auch Kristalle des Komplex **59**. D. h. selbst wenn das Verhältnis der beiden Haptotropomere stark auf Seite des thermodynamischen Produktes **60** liegt, reicht ein kleiner Anteil an kinetischem Produkt **59**, um – nach *Le Chatelier* – das Gleichgewicht langsam auf diese Seite zu verschieben, wenn eine Komponente (in diesem Fall **59**) durch Kristallisation entzogen wird.

Basierend auf den im Arbeitskreis *Sokolowski* durchgeführten rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen des Liganden **61** sowie **59** im UHV konnten Adsorptionsmodelle für den Ligand **61** sowie den Triphenylenchromtricarbonylkomplex **59** auf Ag(111) erstellt werden.

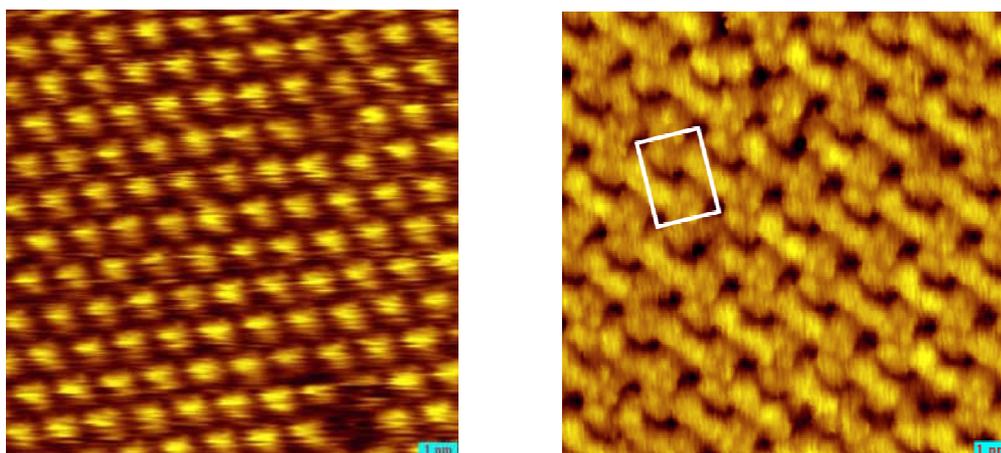


Abbildung 5.8 Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von **61** (links) und **59** (rechts) auf Ag(111)

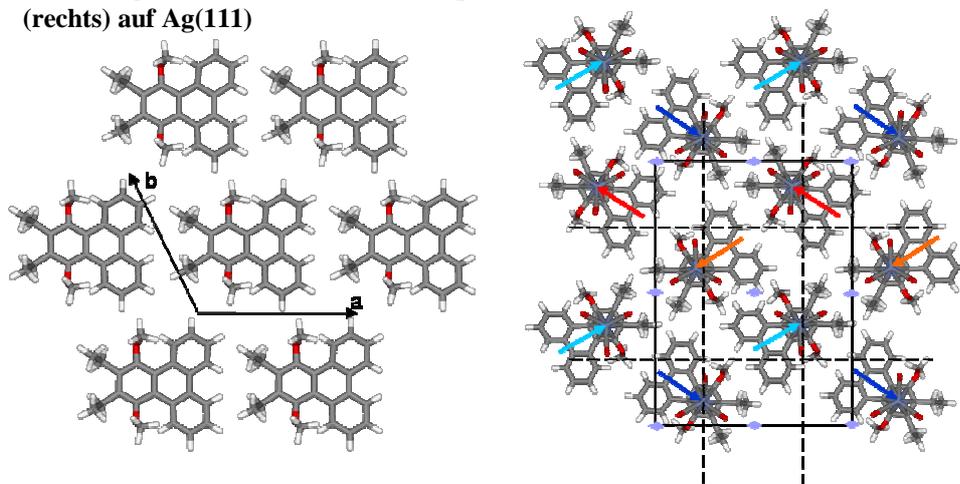


Abbildung 5.9 Adsorptionsmodelle für **61** (links) und **59** (rechts) auf Ag(111)

Die zersetzungsfreie Adsorption des Triphenylenchromtricarbonylkomplexes **59** auf Ag(111) konnte mit XPS-Experimenten indirekt über die Signale der Carbonylliganden nachgewiesen werden. D. h. die relativ labilen η^6 -Arenchromtricarbonylkomplexe können also unter geeigneten Bedingungen auf Oberflächen zersetzungsfrei adsorbiert werden!

Der Komplex **60** wurde noch nicht für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen auf Oberflächen abgeschlossen, so dass eine Aussage über sein Adsorptionsverhalten, und ob es dabei zur Ausbildung enantiomerenreiner Domänen des planarchiralen Komplexes kommt, noch nicht möglich ist.

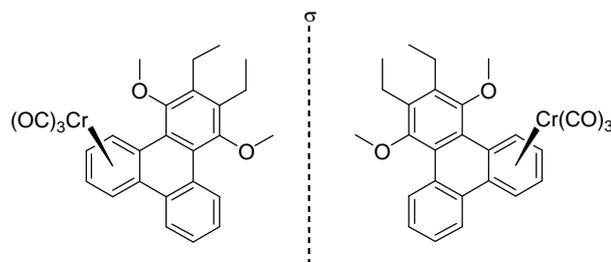


Abbildung 5.10 Planarchirale Enantiomere des Komplex 60

Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Graphit zeigten, dass es möglich ist, das Chromtricarbonylfragment auf einem adsorbierten Aromaten wandern zu lassen. Allerdings erfordert die Wanderung auf dem Adsorbat mehr thermische Energie als die entsprechende Wanderung in Lösung. Wird eine geeignete (nicht thermische) Anregungsmethode gefunden, wäre es also möglich einen Arenchromtricarbonylkomplex als Molekularen Schalter auf einer Oberfläche zu fixieren, und somit in einen (molekularen) Schaltkreis einzubauen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle metallorganischen Reaktionen wurden in im Vakuum ausgeheizten Schlenkgefäßen unter Argonathmosphäre durchgeführt. Die hierzu verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argonathmosphäre nach Standardverfahren getrocknet, destilliert und über Molsieb 4 Å gelagert: Diethylether und Petrolether 40/60 über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan und *t*-Butylmethylether über Calciumhydrid. Tetrahydrofuran wurde nach Trocknung über Natrium/Benzophenon in das Reaktionsgefäß destilliert.

Die zur Vermessung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen verwendeten NMR-Lösungsmittel wurden mit der *Pump-Freeze-and-Thaw*-Methode entgast und unter Argon gelagert.

Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperatur des Kühl- bzw. Heizbades.

6.1.1.1 Dünnschichtchromatographie

Zur Dünnschichtchromatographie wurden Aluminiumfolien mit Kieselgelbeschichtung der Firma Merck, Typ 60 F₂₅₄, verwendet. UV-aktive Substanzen wurden per UV-Lampe detektiert, nicht UV-aktive Substanzen mit Hilfe von *Seebach-Reagenz* sichtbar gemacht.

6.1.1.2 Säulenchromatographie

Zur Säulenchromatographie wurden folgende Kieselgeltypen verwendet:

A: Merck, Typ 60, Korngröße 0,063-0,200 mm

B: Merck, Typ 60, Korngröße 0,040-0,063 mm

C: Macherey Nagel, Typ 60, Korngröße 0,015-0,025 mm

Dabei wurden für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen kühlbare Säulen unter Argonathmosphäre und getrocknete, sauerstofffreie Lösungs-

mittel verwendet, sowie das Kieselgel im Vakuum entgast und unter Argon gelagert.

6.1.1.3 HPLC

Hochleistungsflüssigkeitschromatographische Trennungen wurden an Geräten der Firma *KNAUER* unter Steuerung mittels der *KNAUER ChromGate* Software Version 2.8 bis 3.1.6 durchgeführt.

Analytisch:

Fa. KNAUER, Berlin „Wellchrom-Serie“

- Pumpe K-1001 mit Solvent-Organizer K-1500
- 4-Kanal Online Degasser
- externe, dynamische Mischkammer
- manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258
- UV-Detektor K-2600

Säulen:

Kieselgel: *Fa. KNAUER, Eurospher 100 Si*, 5 μm 250 mm x 4 mm, mit integrierter Vorsäule

Nitril: *Fa. KNAUER, Eurospher 100 CN*, 7 μm 250 mm x 4 mm, mit integrierter Vorsäule

Nitro: *Fa. MACHEREY-NAGEL, Nucleosil 100 NO₂*, 5 μm 250 mm x 4 mm, mit integrierter Vorsäule

Präparativ:

Fa. KNAUER, „Wellchrom-Serie“

- 2 Pumpen K-501
- externe, dynamische Mischkammer
- manuelles Injektionsventil (6 Port) A0258
- variabler UV-Wavelength Detektor

Säulen:

Kieselgel: Fa. **KNAUER**, **Eurospher 100 Si**, 5 μm , 250 mm x 16 mm,
mit Vorsäule 30 mm x 16 mm

Nitril: Fa. **KNAUER**, **Eurospher 100 CN**, 7 μm 250 mm x 16 mm,
mit Vorsäule 30 mm x 16mm

Nitro: Fa. **MACHEREY-NAGEL**, **Nucleosil 100 NO₂**, 5 μm
250 mm x 16 mm, mit Vorsäule 30 mm x 16 mm

Für die Trennungen wurden Lösungsmittel der Qualität HPLC-grade oder p.A. verwendet und diese für die präparativen Trennungen mittels Ultraschall/Vakuum entgast.

6.1.1.4 GCMS

GCMS-Analysen wurden mittels *5890 Series-II-Gas Chromatograph* mit nachgeschaltetem *5972 Series-Mass Selective* Detektor der Fa. *Hewlett-Packard* durchgeführt.

Die Probenzuführung erfolgt bei 70°C mit nachfolgender Erwärmung um 20°C/min bis 250°C. Bei dieser Temperatur wird 1 min gehalten und anschließend mit 50°C/min bis zur Maximaltemperatur von 280°C erhitzt. Diese wird 10 min gehalten.

6.1.1.5 Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Mikroskop-Schmelzpunktmessgerät der Firma Reichert. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Bei Substanzen, von denen nur wenige Milligramm isoliert werden konnten, wurde auf die Bestimmung des Schmelzpunktes verzichtet.

6.1.1.6 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet-Magna FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Feste Substanzen wurden als KBr-Presslinge, metallorganische Substanzen als Lösung in einer Küvette mit Natriumchlorid-Fenstern vermessen.

6.1.1.7 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an Spektrometern des Typs DPX-300, DPX-400 der Firma Bruker aufgenommen. Temperaturmessungen erfolgten an DRX-500 oder AMX-500 Geräten der Firma Bruker.

Zur Charakterisierung der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett), br (breit).

6.1.1.8 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Zentralanalytik der Chemischen Institute der *Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* aufgenommen.

Elektronenstoßionisationsspektren (EI-MS) wurden mit einem *MAT 95 XL* Sektorfeldgerät der *Firma Thermo Finnigan* aufgenommen, wobei die Bestimmung von exakten Massen durch Peak-Matching mit Perfluorkerosin erfolgte. Zur Aufnahme von Fast-Atom-Bombardement-Massenspektren (FAB-MS) wurde ein *Concept 1H* Sektorfeldgerät der *Firma Kratos* und *meta*-Nitrobenzylalkohol als Matrix verwendet.

Matrix-assisted-laser-desorption-ionisation (MALDI-MS) Spektren wurden an einem *Autoflex II TOF/TOF* Flugzeitspektrometer der *Firma Bruker Daltonik* aufgenommen. Als Matrix diente 2-(3-(4-*t*-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyliden)malononitril (DCTB)

Elektrospray-Ionisations-Spektren (ESI-MS) wurden an einen *micrOTOF-Q* Flugzeitspektrometer der *Firma Bruker Daltonik* (Bremen) meist mit Autosampler (Flussmittel: Methanol) gemessen. Die angegebenen exakten Massen wurden extern mit Natriumformiat kalibriert. Einige wenige

Messungen wurden an einem *Apex IV FT-ICR* Massenspektrometer mit 7 T-Magnet der *Firma Bruker Daltonik* durchgeführt.

Die Intensitäten der Massenpeaks werden in % bezogen auf den Basispeak angegeben.

6.1.1.9 Röntgenstrukturanalyse

Einkristallstrukturanalysen wurden an einem *KappaCCD*-Diffraktometer der Firma *Nonius* durchgeführt.

6.1.1.10 STM-Experimente

STM-Experimente wurden im Ultrahochvakuum bei 2×10^{-10} bar durchgeführt. Die Daten wurden mit einem *RHK variable temperature (VT-) STM* bei Temperaturen von 20 K bis Raumtemperatur im constant-current-Modus aufgenommen. Dazu wurden mechanisch geschnittene Pt/Ir-Spitzen verwendet. Die angegebene Bias-Spannung entspricht der Probe. Der Hintergrund wurde gefiltert. Die Kalibrierung wurde anhand von atomar aufgelösten Aufnahmen der sauberen Silber(111) und Silber(100) Oberflächen durchgeführt.

Die Substratoberfläche wurde mittels wiederholtem Sputtern mit Argonionen mit einer kinetischen Energie von 800 eV und Tempern bei 777 K präpariert.

6.1.1.11 XPS-Experimente

XPS-Experimente wurden im Ultrahochvakuum bei 2×10^{-10} bar durchgeführt. Die Daten wurden mit einem *Scienta ESCA-200*-Spectrometer, ausgestattet mit Röntgenmonochromator und einem hemispherischen energy analyzer des Typs *SES-200* aufgenommen. Zur Verbesserung der Oberflächen-Sensitivität wurde der Winkel zwischen Oberflächennormaler und Analysator auf 70° eingestellt. Die angegebenen Bindungsenergieen stehen im Verhältnis zur Fermi-Kante der sauberen Silber(111) Oberfläche.

6.2 Synthese und Charakterisierung

6.2.1 Nach Literaturangaben synthetisierte Verbindungen

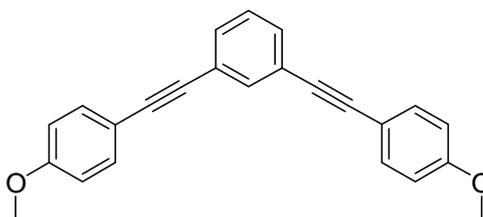
- 1-(4-Methoxyphenyl)-2-trimethylsilylethin **1**^{129b}
2-(4-Methoxyphenyl)-ethin **2**^{129b}
1,2-Di(4-methoxyphenyl)ethin **3**^{129b}
1,2-Di(2-(4-methoxyphenyl)ethinyl)benzen **4**^{130b}
1,4-Di(2-trimethylsilylethinyl)benzen **6**^{130b}
1,4-Diethinylbenzen **7**^{130b}
1,4-Di(2-(4-methoxyphenyl)ethinyl)benzen **8**^{130c,d}
Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) **11**^{22a}
Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) **12**^{131a}
4-Methoxybenzophenonhydrazon **13**¹⁴⁶
4,4'-Dimethoxybenzophenonhydrazon **14**¹⁴⁷
Diazo-4-methoxybenzophenon **15**^{134a, 148}
Diazo-4,4'-dimethoxybenzophenon **16**¹⁴⁸
Pentacarbonyl(η^2 -cis-Cycloocten)chrom(0) **17**¹⁴⁹
Pentacarbonyl[methoxy(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **20**¹⁴⁹
 η^6 -{5,6,7,8,8a,4a}-Tricarbonyl(1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) **47**¹⁵⁰
 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxynaphthalen)-
chrom(0) **49**^{51a}
Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthrenyl)carben]chrom(0) **58**¹⁰⁰

6.2.2 Organische Vorstufen

6.2.2.1 Sonogashira-Kupplung von 1,3-Diiodbenzen zu Verbindungen 10 und 5

Bistriphenylphosphinpalladium(II)dichlorid (140 mg, 0,2 mmol), Kupfer(I)-iodid (38 mg, 0,2 mmol) und 1,3-Diiodbenzen (3,3 g, 10 mmol) werden in einem Seithahnkolben entgast und unter Argon in 60 ml Triethylamin gelöst. Dazu wird bei 0°C 4-Methoxyphenylethin **2** (3,3 g, 25 mmol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 1:1). Man erhält zwei Fraktionen wobei die erste Verbindung **10** und die zweite Verbindung **5** enthält.

6.2.2.2 1,3-Bis-(2-(4-methoxyphenyl)ethinyl)benzen (**5**)



Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 1:1, $R_f = 0,40$)

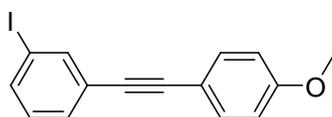
Ausbeute	30 %
C₂₄H₁₈O₂	M = 338.40 g/mol
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃): $\delta = 7.65$ (pt, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.51$ Hz, H2), 7.47-7.41 (m, 6 H, H2'/2''/6'/6''), 7.28 (br, 1 H, H5), 6.88-6.84 (m, 4 H, H3'/3''/5'/5''), 3.82 (s, 6 H, 2 OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃): $\delta = 159.7$ (2 C _{ar} O), 134.3 (C _{ar} H, C2), 133.1 (4 C _{ar} H, C2'/2''/6'/6''), 130.8 (2 C _{ar} H, C4/6), 128.4

(C_{ar}H, C5), 123.9 (2 C_{ar}, C1/3), 115.2 (2 C_{ar}, C1'/1''),
 114.0 (4 C_{ar}H, C3'/3''/5'/5''), 89.9 (2 C_{Alkin}), 87.4
 (2 C_{Alkin}), 55.3 (2 OCH₃) ppm.

MS (EI) m/z = 338.1 (100) [M⁺], 323.1 (19) [M⁺-CH₃], 295.1 (3)
 [M⁺-C₂H₃O], 280.1 (3) [M⁺-C₂H₃O-CH₃], 169.1 (9)
 [M²⁺], 147.5 (3) [M²⁺-C₂H₃O], 126.0 (3) [(M-2C₂H₃O)²⁺]

HR-MS berechnet für C₂₄H₁₈O₂ 338.1307 gefunden 338.1311

6.2.2.3 1-(2-(3-Iodophenyl)ethynyl)-4-methoxybenzen (10)



(Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 1:1, R_f = 0,56).

Ausbeute 51 %

C₁₅H₁₁IO M = 334,15 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (pt, 1 H), 7.62 (ddd, 1 H,
³J_{HH} = 7.93 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 7.44 (m, 3 H), 7.04 (pt,
 1 H), 6.87 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H, OCH₃) ppm.^{VI}

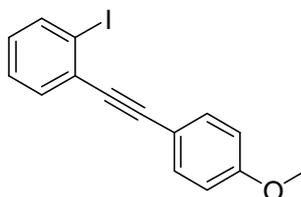
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.9 (C_{ar}O, C4'), 140.0 (C_{ar}H,
 C2), 136.9 (C_{ar}H, C4), 133.91 (2 C_{ar}H, C2',6'), 130.5
 (C_{ar}H, C6), 129.8 (C_{ar}H, C5), 125.7 (C_{ar}, C1), 114.8 (C_{ar},
 C1'), 114.0 (2 C_{ar}H, C3',5'), 93.7 (C_{Alkin}), 90.8
 (C_{Alkin}+C_{ar}I, C3), 55.3 (OCH₃) ppm.

MS (EI) m/z = 334.0 (100) [M⁺], 318.9 (17) [M⁺-CH₃], 290.9 (4)
 [M⁺-C₂H₃O].

HR-MS berechnet für C₁₅H₁₁IO 333.9855 gefunden 333.9856

^{VI} Vollständige Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

6.2.2.4 1-(2-(2-Iodophenyl)ethynyl)-4-methoxybenzen 9

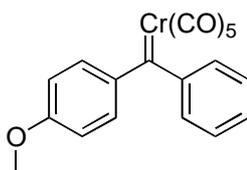


Bistriphenylphosphinpalladium(II)dichlorid (140 mg, 0,2 mmol) und Kupfer(I)iodid (38 mg, 0,2 mmol) werden in einem Seithahnkolben entgast und unter Argon in 60 ml Triethylamin gelöst. Dazu werden 1,2-Diodbenzen (1,31 ml, 3,3 g, 10 mmol) und 4-Methoxyphenylethin **2** (3,3 g, 25 mmol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt Säulenchromatographische Reinigung des Filtrats (Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 3:1, $R_f = 0.09$)

Ausbeute	48 %
C₁₅H₁₁IO	M = 334,15 g/mol
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): $\delta = 7.85$ (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.95$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.13$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.38$ Hz), 7.52 (m, 2 H), 7.50 (ddd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.64$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.38$ Hz), 7.29 (ptd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.71$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.26$ Hz), 6.97 (ptd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.64$ Hz), 6.88 (m, 2 H), 3.81 (s, 3 H, OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): $\delta = 159.9$ (C _{ar} O, C4'), 138.7 (C _{ar} H, C3), 133.1 (2 C _{ar} H, C2',6'), 132.1 (C _{ar} H, C6), 130.1 (C _{ar} , C1), 129.0 (C _{ar} H, C4), 127.7 (C _{ar} H, C5), 115.0 (C _{ar} , C1'), 114.1 (2 C _{ar} H, C3',5'), 101.0 (C _{ar} I, C2), 93.2 (C _{Alkin}), 90.5 (C _{Alkin}), 55.3 (OCH ₃) ppm.
MS (GCMS)	$m/z = 334$ (100) [M ⁺], 319 (29) [M ⁺ -CH ₃],

6.2.3 Carbenkomplexe

6.2.3.1 Pentacarbonyl[(4-methoxyphenyl)(phenyl)carben]chrom(0) (18)



Synthese über die *Fischer-Route*

Pentacarbonyl[methoxy(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **20** (0,96 g, 2,8 mmol) wird in Diethylether (30 ml) gelöst und auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird Phenyllithiumlösung (1,8 mol/l in Di-*n*-Butylether, 1,7 ml, 3,1 mmol) zugetropft. Nach 2,5 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von Tetrafluorborsäure-Etherat (0,5 g, 0,43 ml, 3,1 mmol) beendet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei -10°C erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 2:1, -40°C , $R_f = 0,45$)

Ausbeute 30 %

C₁₉H₁₂CrO₆ M = 388.27 g/mol

¹H-NMR^{VII} (500 MHz, CDCl₃, 253 K): $\delta = 7.43$ (d, 2 H, J = 8.94 Hz, H₂/H₆), 7.35 (pt, 2 H, ³J_{HH} = 7.55 Hz, H₃'/H₅'), 7.27 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.55 Hz, H₄'), 6.92 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.94 Hz, H₃/H₅), 6.80 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.24 Hz, H₂'/H₆'), 3.90 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

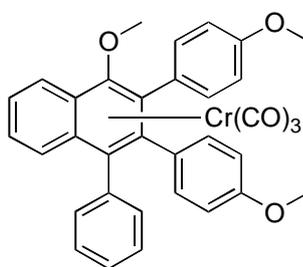
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 253 K): $\delta = 386.1$ (C_{Carben}), 234.3 (CO_{trans}), 216.5 (4 C, CO_{cis}), 165.2, 165.1 (2 C_{ar}, C1/C1'), 154.0 (C_{ar}O, C4), 132.0 (2 C_{ar}H), 127.8 (C_{ar}H), 127.2

^{VII} Die NMR- und IR-Spektren stimmen mit den Daten von *Jürgen Pfeiffer* überein.

	(2 C _{ar} H), 121.2 (2 C _{ar} H), 113.2 (C _{ar} H), 55.9 (OCH ₃) ppm.
EI-MS^{VIII}	m/z = 392.2 [C ₂₈ H ₂₄ O ₂ (Carbendimer)], 388 [M ⁺], 360 [M ⁺ -CO], 332 [M ⁺ -2CO], 304 [M ⁺ -3CO], 276 [M ⁺ -4CO], 248 [M ⁺ -5CO], 196 [M ⁺ -Cr(CO) ₅].
IR (PE)	ν = 2055 (m, A ₁ ¹), 1966 (vs, E), 1954 (sh, A ₁ ²) cm ⁻¹ .

6.2.4 Tricarbonylarenchromkomplexe

6.2.4.1 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(1-methoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylnaphthalen)chrom(0) **21**



Pentacarbonyl[diphenylcarben]chrom(0) **12** (800 mg, 2,2 mmol) und Bis(4-methoxyphenyl)ethin **3** (0,6 g, 1,8 mmol) werden bei 0°C entgast, in 40 ml Dichlormethan gelöst und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 40 ml Diethylether aufgenommen und es wird bei 0°C *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexanfraktion, 1 ml, 2,5 mmol) zugetropft. Nach 30 min wird Methyltrifluormethansulfonat (360 mg, 0,25 ml, 2,2 mmol) zugegeben. Nach 16 Stunden bei 2°C werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch gereinigt (1. Säule Kieselgel A, 2. Säule Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 1:1, R_f = 0.33).

^{VIII} Im EI-Spektrum sind der Molekülionenpeak bei 388,0, sowie das für Chrompentacarbonylkomplexe typische Fragmentierungsmuster zu beobachten. Da bei der Probenpräparation für die MS-Spektren bereits Zersetzung eintritt, wurden hier keine weiteren Anstrengungen unternommen, reine Spektren dieser literaturbekannten Substanz zu erhalten.

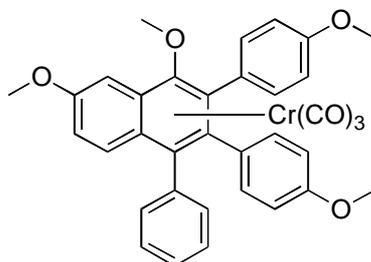
Ausbeute	33 % (gemittelt)
C₃₄H₂₆CrO₆	M = 582,56 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 8.28 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 7.8 Hz), 7.55-7.34 (m, 11 H), 6.85 (br, 2 H), 6.63 (br, 2 H), 6.64 (br, 1 H), 3.89 (s, 3 H, OCH ₃), 3.74 (s, 3 H, OCH ₃), 3.64 (s, 3 H, OCH ₃) ppm.
¹H-NMR	(500 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 7.87 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 8.7 Hz), 7.26-7.18 (m, 3 H), 7.13-7.11 (m, 2 H), 7.00-6.94 (m, 5 H), 6.45 (br, 2 H), 6.31 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 8.2 Hz), 6.23 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 6.7 Hz), 6.07 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 7.4 Hz) 3.44 (s, 3 H, OCH ₃) 3.29 (s, 3 H, OCH ₃), 3.20 (s, 3 H, OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 232.8 (3 CO), 158.9 (C _{ar} O), 158.1 (C _{ar} O), 136.0 (C _{ar}), 135.0 (2 C _{ar}), 134.6 (C _{ar} H), 133.8 (C _{ar} H), 133.0 (C _{ar} H), 131.6 (C _{ar} H), 128.9 (C _{ar} H), 128.7 (2 C _{ar} H), 128.2 (C _{ar} H), 128.0 (C _{ar} H), 127.7 (C _{ar} H), 127.5 (C _{ar}), 127.4 (2 C _{ar} H), 125.2 (C _{ar} H), 116.1 (C _{ar} Cr), 113.1 (2 C _{ar} H), 112.6 (C _{ar} H), 112.1 (C _{ar} H), 109.3 (C _{ar} Cr), 105.7 (C _{ar} Cr), 105.0 (C _{ar} Cr), 100.5 (C _{ar} Cr), 62.7 (OCH ₃), 55.1 (OCH ₃), 54.9 (OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 232.8 (3 CO), 158.9 (C _{ar} O), 158.1 (C _{ar} O), 136.0 (C _{ar}), 135.0 (C _{ar}), 134.6 (C _{ar} H), 133.7 (C _{ar} H), 133.4 (C _{ar} H), 131.8 (2 C _{ar} H), 129.2 (C _{ar} H), 128.6 (C _{ar} H), 128.4 (C _{ar} H), 127.9 (C _{ar} H), 127.8 (C _{ar} H), 127.6 (C _{ar}), 127.5 (2 C _{ar} H), 125.3 (C _{ar} H), 125.0 (C _{ar}), 116.7 (C _{ar} Cr), 113.1 (2 C _{ar} H), 112.5 (C _{ar} H), 112.1 (C _{ar} H), 109.7 (C _{ar} Cr), 106.1 (C _{ar} Cr), 105.7 (C _{ar} Cr), 100.6 (C _{ar} Cr), 62.6 (OCH ₃), 55.2 (OCH ₃), 55.0 (OCH ₃) ppm.
MS (ESI)	m/z = 1187.2 [2M+Na ⁺], 605,1 (100) [M+Na ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₃₄ H ₂₆ CrO ₆ Na ⁺ 605,1027 gefunden 605,1022

IR (PE)	$\nu = 1959, 1899, 1878 \text{ cm}^{-1}$.
HPLC-	analytisch: Macherey-Nagel Nucleosil 100 NO2
Bedingungen	4,0 x 250 mm, 53 bar, 1,0 ml/min, 20 % <i>t</i> -BME 80 % Hexan, $t_{\text{ret}} = 7,02 \text{ min}$. präparativ: MN Nucleosil 100 NO2. Säule: 250 x 16 mm plus Vorsäule 30 x 16 mm, 16 ml/min, <i>t</i> -BME/ <i>n</i> -Hexan 20:80, $t_{\text{ret}} = 13,43 \text{ min}$ (366 nm).

6.2.4.2 Benzanellierung von Pentacarbonyl[(4-methoxyphenyl)-(phenyl)carben]chrom(0) **18** und Bis(4-methoxyphenyl)ethin **3**

Pentacarbonyl[(4-methoxyphenyl)(phenyl)carben]chrom(0) **18** (300 mg, 0,77 mmol) und Bis(4-methoxyphenyl)ethin **3** (238 mg, 1 mmol) werden bei 0°C entgast und in 25 ml Dichlormethan gelöst 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 240 ml Diethylether aufgenommen und es wird bei 0°C *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexanfraktion, 0,35 ml, 0,85 mmol) zugetropft. Nach 30 Minuten wird Methyltrifluormethansulfonat (140 mg, 0,1 ml, 0,85 mmol) zugegeben. Nach 16 Stunden bei 2°C werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 1:1, $R_f = 0,46$). Gesamtausbeute der Tricarbonylarenchromkomplexe **22** und **23**: 29 %. Analytische HPLC ergibt für die regioisomeren Benzanellierungsprodukte **22** und **23** ein Verhältnis von 20:80. Anschließend erfolgt eine Trennung der Isomere mittels präparativer HPLC.

6.2.4.3 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(4,6-dimethoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-phenylnaphthalen)chrom(0) 22



Fällt bei HPLC-Trennung als 1. Fraktion an.

Ausbeute 8 % nach HPLC isoliert

C₃₅H₂₈CrO₇ M = 612,59 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 7.46 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.5 Hz), 7.41 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.6 Hz), 7.26-7.18 (m, 5 H), 7.14 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 7.08 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 9.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz), 6.76 (br, 3 H), 6.55 (d, 1 H, ³J_{HH} = 6.6 Hz), 6.48 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz), 6.34 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.3 Hz), 3.99 (s, 3 H, OCH₃), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 3.65 (s, 3 H, OCH₃), 3.55 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 233.4 (3 CO), 159.8 (C_{ar}O), 158.9 (C_{ar}O), 158.0 (C_{ar}O), 135.0 (C_{ar}), 134.6 (C_{ar}), 134.4 (C_{ar}H), 134.1 (C_{ar}H), 132.8 (C_{ar}H), 131.5 (C_{ar}H), 130.8 (C_{ar}H), 128.6 (2 C_{ar}H), 127.7 (C_{ar}H), 127.5 (C_{ar}), 127.3 (C_{ar}H), 125.4 (C_{ar}), 123.5 (C_{ar}H), 114.2 (C_{ar}H), 113.1 (2 C_{ar}H), 112.6 (C_{ar}H), 112.1 (C_{ar}H), 110.4 (C_{ar}Cr), 105.5 (C_{ar}Cr), 105.0 (C_{ar}Cr), 99.5 (2 C_{ar}), 98.8 (C_{ar}H, C5), 62.6 (OCH₃), 55.7 (OCH₃), 55.1 (OCH₃), 54.9 (OCH₃) ppm.

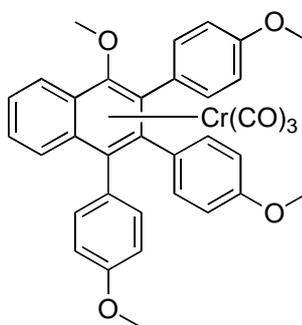
MS (ESI) m/z = 635.1 (28) [M+Na⁺].

HR-MS berechnet für C₃₅H₂₈CrNaO₇⁺ 635.1133 gefunden 635.1130

IR ν = 1955, 1886, 1867 cm⁻¹.

HPLC-Bedingungen analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, *t*-BME/Hexan 30:70, 51 bar, 1 ml/min, $t_{\text{ret}} = 9,77$ min.
 präparativ: MN Nucleosil 100 NO2. Säule: 250 x 16 mm plus Vorsäule 30 x 16 mm, 16 ml/min, *t*-BME/n-Hexan 30:70, $t_{\text{ret}} = 10,57$ min (366 nm).

6.2.4.4 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(1-methoxy-2,3,4-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen)chrom(0) 23



2. Fraktion der HPLC-Trennung

Ausbeute 6 % nach HPLC isoliert

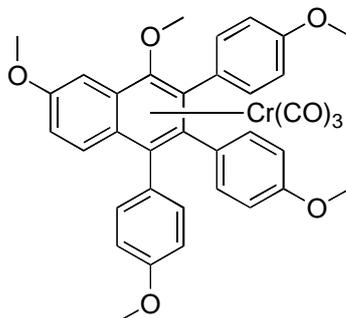
C₃₅H₂₈CrO₇ M = 612,59 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.56$ Hz, H8), 7.50-7.40 (m, 6 H), 7.24 (s, 1 H), 7.09 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz), 6.78-6.71 (m, br, 4 H), 6.50 (m, 2 H), 6.34 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.63 (s, 3 H, OCH₃), 3.45 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 232.2$ (3 CO), 158.9 (2 C_{ar}O), 158.0 (C_{ar}O), 135.8 (C_{ar} + C_{ar}H), 133.8 (C_{ar}H), 133.0 (C_{ar}H), 132.5 (C_{ar}H), 128.8 (C_{ar}H), 128.2 (C_{ar}H + C_{ar}), 128.1 (C_{ar}H), 127.7 (C_{ar}), 127.0 (C_{ar}H), 125.2 (C_{ar}), 125.1 (C_{ar}H), 116.2 (C_{ar}), 113.5 (C_{ar}H), 113.3 (C_{ar}H), 113.1 (3 C_{ar}H), 112.7 (C_{ar}H), 112.2 (C_{ar}H), 109.0 (C_{ar}), 106.0 (C_{ar}), 105.2 (C_{ar}), 100.7 (C_{ar}), 62.6 (OCH₃), 55.2 (OCH₃),

	55.1 (OCH ₃), 55.0 (OCH ₃) ppm.
MS (ESI)	m/z = 1248.2 (7) [¹³ C von 2M+Na ⁺], 635.1 (100) [M+Na ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₃₅ H ₂₈ CrNaO ₇ ⁺ 635,1133 gefunden 635,1135
IR	ν = 1955, 1886, 1868 cm ⁻¹ .
HPLC- Bedingungen	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME/Hexan 30:70, 51 bar, 1 ml/min, <i>t</i> _{ret} = 10,65 min. präparativ: MN Nucleosil 100 NO2. Säule: 250 x 16 mm plus Vorsäule 30 x 16 mm, 16 ml/min, <i>t</i> -BME/ <i>n</i> -Hexan 30:70, <i>t</i> _{ret} = 11,5 min (366 nm).

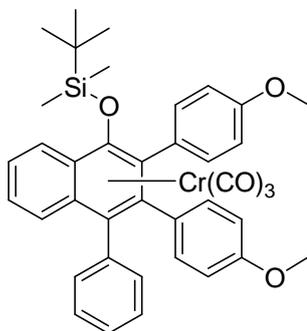
6.2.4.5 η⁶-{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(4,6-dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen)chrom(0) **24**



Pentacarbonyl[bis(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **19** (240 mg, 0,57 mmol) und Bis(4-methoxyphenyl)ethin **3** (238 mg, 1 mmol) werden bei 0°C entgast, in 25 ml Dichlormethan gelöst und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 15 ml Diethylether aufgenommen und es wird bei 0°C *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexanfraktion, 0,26 ml, 0,65 mmol) zugetropft. Nach 30 min wird Methyltrifluormethansulfonat (107 mg, 0,07 ml, 0,65 mmol) zugegeben. Nach 16 Stunden bei 2°C werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, R_f= 0,44)

Ausbeute	40 %
C₃₆H₃₀CrO₈	M = 642,61 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 7.50 (m, 3 H), 7.36 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 7.15 Hz), 7.22 (s, 1 H), 7.04 (m, 2 H), 6.74 (m, 5 H), 6.52 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 8.4 Hz), 6.45 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 7.16 Hz), 6.33 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 8.44 Hz), 3.94 (s, 3 H, OCH ₃), 3.75 (s, 6 H, 2 OCH ₃), 3.62 (s, 3 H, OCH ₃), 3.50 (s, 3 H, OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 233.6 (3 CO), 159.8 (C _{ar} O), 158.9 (2 C _{ar} O), 157.9 (C _{ar} O), 135.5 (C _{ar} H), 134.4 (C _{ar}), 134.0 (2 C _{ar} H), 132.8 (C _{ar} H), 132.4 (C _{ar} H), 132.3 (br, C _{ar} H), 130.8 (C _{ar} H), 127.6 (C _{ar}), 127.0 (C _{ar}), 125.4 (C _{ar}), 123.4 (C _{ar} H), 114.3 (C _{ar}), 113.7 (C _{ar} H), 113.2 (C _{ar} H), 113.1 (2 C _{ar} H), 112.6 (C _{ar} H), 112.1 (C _{ar} H), 110.1 (C _{ar} Cr), 105.8 (C _{ar} Cr), 105.2 (C _{ar} Cr), 99.9 (C _{ar} Cr), 98.8 (C _{ar} H, C5), 62.5 (OCH ₃), 55.7 (OCH ₃), 55.2 (OCH ₃), 55.1 (OCH ₃), 54.9 (OCH ₃) ppm.
MS (EI)	m/z = 642.1 (13) [M ⁺], 558.1 (15) [M ⁺ -3CO], 506.2 (100) [M ⁺ -Cr(CO) ₃], 491 (13) [M ⁺ -Cr(CO) ₃ -CH ₃]
MS (ESI)	m/z = 665.1 (100) [M+Na ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₃₃ H ₃₀ CrO ₅ 558.1498 gefunden 558.1517 berechnet für C ₃₆ H ₃₀ CrNaO ₈ ⁺ 665.1238 gefunden 665.1238
IR (PE)	ν = 1956, 1886, 1872 cm ⁻¹ .
HPLC- Bedingungen	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME/Hexan 40:60, 40 bar, 1 ml/min, <i>t</i> _{ret} = 12,88 min. präparativ: MN Nucleosil 100 NO2 16 x 250 mm + Vorsäule 16 x 30 mm, <i>t</i> -BME/Hexan 40:60, 100 bar, 16 ml/min, <i>t</i> _{ret} = 10:58 min.

6.2.4.6 Tricarbonyl[2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1(*tert*-butyldimethylsilyl)oxynaphthalen]chrom(0) **25**



Pentacarbonyl[diphenylcarben]chrom(0) **12** (2,14 g, 6 mmol) und Bis(4-methoxyphenyl)ethin **3** (2,86 g, 12 mmol) werden bei 0°C entgast und in 40 ml Dichlormethan gelöst 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden bei -20°C *t*-Butyldimethylsilylchlorid (7,2 g, 48 mmol) zugegeben und Triethylamin (6,7 ml) zugetropft. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach Entfernung aller flüchtiger Bestandteile zweimal säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel A, Petrolether / Dichlormethan 1:1, $R_f = 0.3$).

Ausbeute 26 %

C₃₉H₃₈CrO₆Si M = 682,80 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.13$ (br, 1 H), 7.78 (br, 1 H), 7.53 (br, 1 H), 7.32 (m, 6 H), 7.15 (br, 3 H), 6.87 (br, 1 H), 6.61 (br, 2 H), 6.42 (br, 2 H), 6.36 (br, 1 H), 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 3.57 (s, 3 H, OCH₃), 0.99 (s, 9 H, CCH₃), -0,00 (s, 3 H, SiCH₃), -0.56 (s, 3 H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 233.2$ (3 CO), 159.9 (C_{ar}O), 158.1 (C_{ar}O), 136.1 (br, C_{ar}H) 135.2 (C_{ar}), 135.1 (C_{ar}H), 133.9 (C_{ar}H), 133.6 (C_{ar}Cr), 133.4 (C_{ar}H), 133.1 (br, C_{ar}H), 131.6 (C_{ar}H), 128.9 (C_{ar}H), 128.5 (C_{ar}H), 128.2 (C_{ar}), 127.7 (C_{ar}H), 127.6 (C_{ar}H), 127.0 (C_{ar}H), 126.6 (C_{ar}H), 126.3 (C_{ar}H), 125.7 (C_{ar}), 117.6 (C_{ar}Cr), 112.7 (2 C_{ar}H),

112.5 (C_{ar}H), 112.2 (C_{ar}H), 108.3 (C_{ar}Cr), 106.9 (C_{ar}Cr),
104.0 (C_{ar}Cr), 98.1 (C_{ar}Cr), 55.2 (OCH₃), 54.9 (OCH₃),
26.0 (3 C_CH₃), 18.8 (Si_C(CH₃)₃), -3.2 (SiCH₃), -4.1
(SiCH₃) ppm.

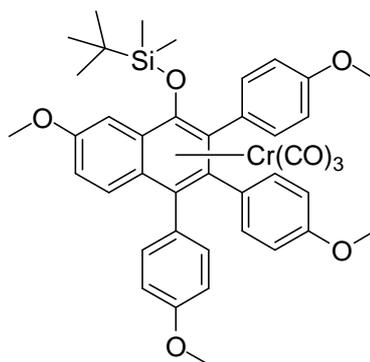
MS (EI) $m/z = 682.1$ (3) [M⁺], 598.2 (62) [M⁺-3CO], 546.2 (49)
[M⁺-Cr(CO)₃], 489.2 (100) [M⁺-Cr(CO)₃-C₄H₉], 404.2
(40) [C₂₉H₂₄O₂⁺].

MS (FAB) $m/z = 682.2$ (6) [M⁺], 598.2 (100) [M⁺-3CO], 489.2 (9)
[M⁺-Cr(CO)₃-C₄H₉].

HR-MS berechnet für C₃₉H₃₈CrO₆Si 682.1843 gefunden 682.1839

IR (PE) $\nu = 1970, 1915, 1889 \text{ cm}^{-1}$.

6.2.4.7 Tricarbonyl[6-methoxy-1-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-(1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) **26**



***in situ* Generierung des Carbenkomplexes und Benzanellierung:**

Pentacarbonyl((*Z*)-cycloocten)chrom(0) **17** (1,5 g, 5 mmol) werden bei -5°C in 10 ml Dichlormethan suspendiert vorgelegt, und über 9 Stunden wird eine Lösung von 4,4'-Dimethoxybenzophenonhydrazon **16** (1 g, 3,9 mmol) in 100 ml Petrolether / Dichlormethan 9:1 zugetropft. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und eine Lösung von Bis(4-methoxyphenyl)ethin **3** (1,57 g, 6,6 mmol) in 40 ml Dichlormethan zugegeben. Nach 14 Stunden bei Raumtemperatur werden *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (3 g, 20 mmol) und Triethylamin (5 ml)

zugegeben und weitere 1,5 Stunden gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erfolgt zweifache säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel A, Dichlormethan).

Ausbeute 23 %

C₄₁H₄₂CrO₈Si M = 742,85 g/mol

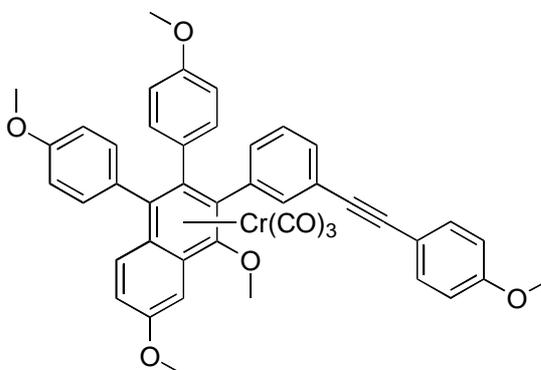
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.19 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, H5), 7.85 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H8), 7.69 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.6 Hz), 7.58 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz), 7.45 (s, 1 H), 7.09 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz), 7.00 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 9.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz), 6.74 (m, 4 H), 6.53 (d, 1 H, ³J_{HH} = 7.9 Hz), 6.44 (m, 2 H), 6.29 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz), 3.56 (s, 3 H, OCH₃), 3.26 (s, 3 H, OCH₃), 3.18 (s, 3 H, OCH₃), 3.02 (s, 3 H, OCH₃), 1.11 (s, 9 H, 3 CH₃), -0.01 (s, 3 H, SiCH₃), -0.40 (s, 3 H, SiCH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 234.7 (3 CO), 159.6, 159.4, 159.2, 158.6 (4 C_{ar}O), 137.1 (C_{ar}H), 136.9 (C_{ar}H), 134.3 (C_{ar}H), 134.1 (C_{ar}H), 133.5 (C_{ar}H), 132.5 (C_{ar}H), 132.1 (CrC_{ar}O), 131.4 (C_{ar}H), 128.9 (C_{ar}), 127.6 (C_{ar}), 126.4 (C_{ar}), 123.5 (C_{ar}H), 116.2 (C_{ar}Cr), 114.0 (C_{ar}H), 113.6 (C_{ar}H), 113.4 (2 C_{ar}H), 113.0 (C_{ar}H), 112.5 (C_{ar}H), 109.6 (C_{ar}Cr), 105.3 (C_{ar}Cr), 102.9 (C_{ar}Cr), 101.8 (C_{ar}Cr), 100.7 (C_{ar}H, C5), 55.3, 54.7, 54.6, 54.3 (4 OCH₃), 26.1 (3 CH₃), 19.1 (SiC(CH₃)₃), -2.8 (SiCH₃), -3.8 (SiCH₃) ppm.

MS (FAB) m/z = 742.2 (4) [M⁺], 658.2 (100) [M⁺-3CO], 628.1 (8) [C₃₅H₂₈CrO₈⁺].

IR(PE) ν = 1959, 1897, 1880 cm⁻¹.

6.2.4.8 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl[(4,6-dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(3-((4-methoxyphenyl)ethynyl)phenyl)-naphthalen]chrom(0) **36**



1,3-Bis(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)benzen **5** (115 mg, 0,34 mmol) wird entgast, in 20 ml absolutem Dichlormethan gelöst, zu 400 mg (1,03 mmol) Pentacarbonyl[bis(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **19** gegeben und mit 10 ml Dichlormethan nachgespült. Nach 3 Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in 50 ml Diethylether aufgenommen. Bei 0°C werden *n*-Butyllithiumlösung (2,5 mol/l in Hexanfraktion, 0,65 ml, 1,05 mmol) zugetropft nach 15 min Trifluormethansulfonat (0,11 ml, 1 mmol) zugetropft und 45 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (1. Säule: Kieselgel B, PE / Dichlormethan 1:1, dann 1:2, 1:4, Dichlormethan, $R_f = 0,14$)

Ausbeute 24 %

C₄₄H₃₄CrO₅ M = 742,73 g/mol

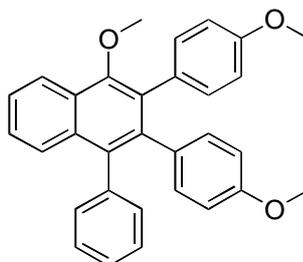
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.53-6.78$ (m, 19 H_{ar}), 4.00-3.5 (mehrere Singulets mit verschiedener Intensität, 15 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$	(125 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.4$ ppm (nur 1 Tricarbonylsignal), 9 $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$ -Signale, 10 oder mehr OMe. ^{IX}
MS (ESI)	$m/z = 781.1$ (13) $[\text{M}+\text{K}^+]$, 765.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}^+]$, 743.2 (10) $[\text{M}+\text{H}^+]$, 658.2 (13) $[\text{M}^+-3\text{CO}]$.
HR-MS	berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{CrNaO}_3^+$ 765.1551 gefunden 765.1556
IR (PE)	$\nu = 1955, 1889, 1873 \text{ cm}^{-1}$.
HPLC- Bedingungen	analytisch: Knauer Eurospher 100 CN 4,0 x 250 mm, 1 ml/min, <i>t</i> -BME/Hexan 40:60, 18 bar, $t_{\text{ret}} = 7:40$ min. präparativ: Knauer Eurospher 100 16 x 250 mm, Vorsäule 16 x 30 mm, 16 ml/min, <i>t</i> -BME/Hexan 40:60, 42 bar, $t_{\text{ret}} = 9:93$ min.

^{IX} Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen mit verschiedener Intensität. Eine sinnvolle Zuordnung ist nicht möglich, da nicht differenziert werden kann welches Signal von welchem Isomer stammt. Wichtig ist, dass nur **ein** Tricarbonylsignal erscheint, dass also entweder die Lage des Tricarbonylsignals durch die Isomerisierung des Aromaten nicht beeinflusst wird, oder dass der Arenchromtricarbonylkomplex nur mit chromfreien Arenen verunreinigt ist.

6.2.5 Dekomplexierte Aromaten

6.2.5.1 1-Methoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylnaphthalen 27



η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(1-methoxy-2,3-bis(4-methoxy-phenyl)-4-phenylnaphthalen)chrom(0) **21** (40 mg, 0,07 mmol) wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 5 ml Acetonitril 7 Tage unter Luftzutritt gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, $R_f = 0,55$).

Ausbeute 54 %

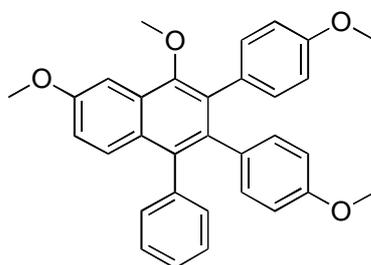
C₃₁H₂₆O₃ M = 446,53 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.24$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,36$ Hz, H8), 7.51 (m, 2 H), 7.37 (m, 1 H), 7.21 (m, 2 H), 7.17 (m, 1 H), 7.11 (d, 2 H), 7.07 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,83$ Hz), 6.72 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,67$ Hz), 6.67 (dt, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,83$ Hz), 6.42 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,83$ Hz), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.61 (s, 3 H, OCH₃), 3.53 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.8$ (C_{ar}O), 157.1 (C_{ar}O), 152.8 (C_{ar}O, C1), 139.6 (C_{ar}), 139.4 (C_{ar}), 135.2 (C_{ar}), 133.3 (C_{ar}), 132.4 (C_{ar}), 132.3 (2 C_{ar}H), 132.1 (2 C_{ar}H), 131.4 (2 C_{ar}H), 131.0 (C_{ar}), 129.7 (C_{ar}), 127.5 (2 C_{ar}H), 127.4 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}H), 126.2 (2 C_{ar}H), 125.8 (C_{ar}H), 122.3 (C_{ar}H), 112.9 (2 C_{ar}H), 112.2 (2 C_{ar}H), 61.0 (OCH₃), 55.1

	(OCH ₃), 54.9 (OCH ₃) ppm.
MS (EI)	m/z (%) = 446.2 (100) [M ⁺], 431.2 (12) [M ⁺ -CH ₃].
HR-MS	berechnet für C ₃₁ H ₂₆ O ₃ 446,1882 gefunden 446,1886
Schmelzpunkt	157-167°C

6.2.5.2 4,6-Dimethoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-phenylnaphthalen 28



η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl-(4,6-dimethoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-phenylnaphthalen)chrom(0) **22** (20 mg, 0,03 mmol) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 5 ml Acetonitril 5 Tage unter Luftzutritt gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, R_f = 0,56).

Ausbeute	39 %
C₃₂H₂₈O₄	M = 476,56 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 7.54 (d, 1 H, ⁴ J _{HH} = 2.68 Hz, H5), 7.44 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 9.30 Hz, H8), 7.18 (m, 3 H), 7.05 (m, 5 H), 6.71 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 8.51 Hz), 6.66 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 7.57 Hz), 6.41 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 8.51 Hz), 3.95 (s, 3 H, OCH ₃), 3.75 (s, 3 H, OCH ₃), 3.61 (s, 3 H, OCH ₃), 3.51 (s, 3 H, OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 157.9, 157.8, 157.0 (3 C _{ar} O), 151.8 (C _{ar} O, C4), 139.7 (C _{ar}), 137.0 (C _{ar}), 135.2 (C _{ar}),

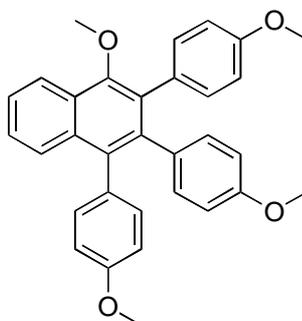
132.4 (2 C_{ar}H), 132.2 (C_{ar}), 132.0 (2 C_{ar}H), 131.5 (C_{ar}),
 131.3 (2 C_{ar}H), 129.8 (C_{ar}), 128.9 (C_{ar}H), 128.7 (C_{ar}),
 128.5 (C_{ar}), 127.5 (2 C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 118.8 (C_{ar}H),
 112.8 (2 C_{ar}H), 112.2 (2 C_{ar}H), 100.3 (C_{ar}H, C5), 60.5
 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 55.1 (OCH₃), 54.9 (OCH₃) ppm.

MS (EI) m/z = 476.2 (100) [M⁺], 461.2 (18) [M⁺-CH₃].

HR-MS berechnet für C₃₂H₂₈O₄ 476,1988 gefunden 476,1991

Schmelzpunkt 153-166°C

6.2.5.3 1-Methoxy-2,3,4-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen 29



η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl-(1-methoxy-2,3,4-tris(4-methoxyphenyl)-naphthalen)-chrom(0) **23** (30 mg, 0,049 mmol) wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 5 ml Acetonitril 6 Tage unter Luftzutritt gerührt. Der entstandene grüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, R_f = 0,44).

Ausbeute 72 %

C₃₂H₂₈O₄ M = 476,56 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.34 Hz, H8),
 7.57 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.44 Hz), 7.50 (pt, 1 H), 7.37 (pt,
 1 H), 7.03 (2 d, 4 H, 2 x ³J_{HH} = 8.74 Hz), 6.75 (d, 2 H,
³J_{HH} = 8.74 Hz), 6.72 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.84 Hz), 6.67 (d,

2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.74$ Hz), 6.45 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.75$ Hz), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.63 (s, 3 H, OCH₃), 3.53 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

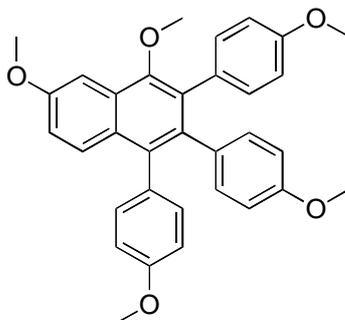
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 157.9$ (C_{ar}O), 157.8 (C_{ar}O), 157.1 (C_{ar}O), 152.7 (C_{ar}O, C1), 139.7 (C_{ar}), 134.9 (C_{ar}), 133.6 (C_{ar}), 132.6 (C_{ar}), 132.4 (2 C_{ar}H), 132.3 (2 C_{ar}H), 132.0 (2 C_{ar}H), 131.8 (C_{ar}), 131.0 (C_{ar}), 129.8 (C_{ar}), 127.4 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 125.7 (C_{ar}H), 122.3 (C_{ar}H), 113.0 (2 C_{ar}H), 112.8 (2 C_{ar}H), 112.2 (2 C_{ar}H), 60.7 (OCH₃ an C1), 55.1 (OCH₃), 55.0 (OCH₃), 54.9 (OCH₃) ppm.

MS (EI) $m/z = 476.2$ (100) [M⁺], 461.2 (10) [M⁺-CH₃].

HR-MS berechnet für C₃₂H₂₈O₄ 476,1988; gefunden 476,1993

Schmelzpunkt 187-201°C

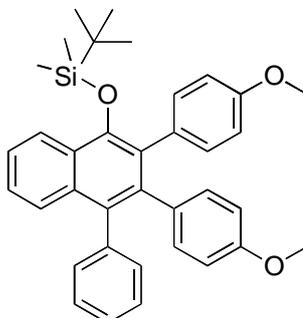
6.2.5.4 4,6-Dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen 30



η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl-(4,6-dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen)chrom(0) **24** (300 mg, 0,47 mmol) wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 5 ml Acetonitril 30 Tage unter Luftzutritt gerührt. Ausgefallenes Cr₂O₃ wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, R_f = 0,46).

Ausbeute	55 %
C₃₃H₃₀O₅	M = 506,59 g/mol
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 7.53 (d, 1 H, ⁴ J _{HH} = 2.55 Hz, H5), 7.48 (d, 1 H, ³ J _{HH} = 9.19 Hz, H8), 7.03 (m, 5 H), 6.73 (m, 4 H), 6.66 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 8.81 Hz), 6.43 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 8.69 Hz), 3.95 (s, 3 H, OCH ₃), 3.76 (s, 3 H, OCH ₃), 3.75 (s, 3 H, OCH ₃), 3.63 (s, 3 H, OCH ₃), 3.50 (s, 3 H, OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 157.8 (3 C _{ar} O), 156.7 (C _{ar} O), 151.7 (C _{ar} O, C4), 137.3 (C _{ar}), 134.8 (C _{ar}), 132.6 (C _{ar}), 132.4 (2 C _{ar} H), 132.3 (2 C _{ar} H), 132.0 (2 C _{ar} H), 131.9 (C _{ar}), 131.5 (C _{ar}), 129.9 (C _{ar}), 129.0 (C _{ar}), 128.9 (C _{ar} H), 128.5 (C _{ar}), 118.7 (C _{ar} H), 113.0 (2 C _{ar} H), 112.8 (2 C _{ar} H), 112.2 (2 C _{ar} H), 100.3 (C _{ar} H), 60.5 (OCH ₃), 55.4 (OCH ₃), 55.1 (OCH ₃), 55.0 (OCH ₃), 54.9 (OCH ₃) ppm.
MS (EI)	m/z = 506.2 (100) [M ⁺], 491.2 (13) [M ⁺ -CH ₃], 460.2 (6) [M ⁺ -CH ₃ -OCH ₃], 253 (4) [M ²⁺].
MS (ESI)	m/z = 1035.4 (4) [2M+Na ⁺], 529.2 (100) [M+Na ⁺], 507.2 (12) [M+H ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₃₃ H ₃₀ O ₅ ⁺ 506.2093 gefunden 506.2097 berechnet für C ₃₃ H ₃₀ NaO ₅ ⁺ 529,1985 gefunden 529.1988
Schmelzpunkt	173-181°C

6.2.5.5 2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1(*tert*-butyl-dimethylsilyl)-oxynaphthalen 31



Tricarbonyl[2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1(*tert*-butyl-dimethylsilyl)-oxynaphthalen]chrom(0) **25** (200 mg, 0,29 mmol) wird in 20 ml Dichlormethan gelöst, mit 20 ml Acetonitril versetzt und 14 Tage unter Luftzutritt gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Diethylether aufgenommen, der grüne Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel A, Dichlormethan, $R_f = 0,61$).

Ausbeute 57 %

C₃₆H₃₈O₃Si M = 546,77 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.75$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.29$ Hz, H5), 7.97 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.47$ Hz, H8), 7.61 (pt, br, 1 H, H7), 7.44 (m, 3 H), 7.35 (m, 2 H), 7.25 (pt, br, 2 H), 7.17 (m, 1 H), 7.05 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.66$ Hz), 6.89 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.85$ Hz), 6.62 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.66$ Hz), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 3.24 (s, 3 H, OCH₃), 1.24 (s, 9 H, 3 CH₃), 0.00 (s, 6 H, 2 SiCH₃) ppm.

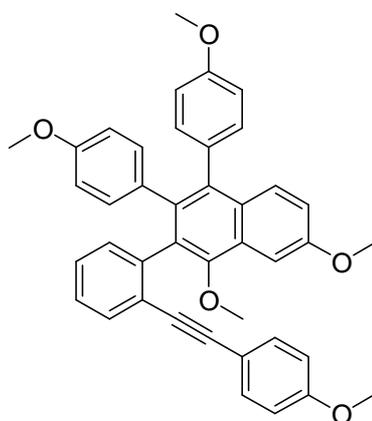
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): $\delta = 158.7$ (C_{ar}O), 157.8 (C_{ar}O), 148.5 (C_{ar}O, C1), 140.7 (C_{ar}), 140.0 (C_{ar}), 134.1 (2 C_{ar}H), 133.4 (C_{ar}), 132.8 (2 C_{ar}H), 131.9 (2 C_{ar}H), 131.0 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 128.5 (C_{ar}), 127.9 (2 C_{ar}H), 127.4 (C_{ar}H), 126.5 (2 C_{ar}H), 125.2 (C_{ar}H), 123.9 (C_{ar}H), 113.2 (2 C_{ar}H), 112.8 (2 C_{ar}H), 54.6 (OCH₃), 54.2 (OCH₃), 26.4

(3 C(CH₃)₃), 18.9 (C(CH₃)₃), -3.6 (2 SiCH₃) ppm.

MS (EI) m/z = 546.3 (36) [M⁺], 489.2 (100) [M⁺-C₄H₉], 474.2 (22) [M⁺-C₄H₉-CH₃].

HR-MS: berechnet für C₃₆H₃₈O₃Si⁺ 546,2590 gefunden 546,2581

6.2.5.6 4,6-Dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(2-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-phenyl)naphthalen 34



Benzenellierung mit direkt anschließender Dekomplexierung

1,2-Bis(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)benzen **4** (101 mg, 0,3 mmol) wird entgast, in 20 ml absolutem Dichlormethan gelöst, zu Pentacarbonyl[di(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **19** (350 mg, 0,84 mmol) gegeben und mit 10 ml Dichlormethan nachgespült. Nach 4 Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in 50 ml Diethylether aufgenommen. Bei 0°C werden *n*-Butyllithiumlösung (2,5 mol/l in Hexanfraktion, 0,35 ml, 0,88 mmol) und nach 15 min Methyltrifluormethansulfonat (0,1 ml, 150 mg, 0,9 mmol) zugetropft. Nach 14 Stunden bei 2°C wird 1 Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 10 ml Acetonitril versetzt und 14 Tage unter Luft gerührt. Der entstandene braungrüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und mehrfach

säulenchromatographisch gereinigt (1. Säule: Kieselgel B, PE / Dichlormethan 1:1, dann 1:2, 1:4, Dichlormethan, weitere Säulen: Kieselgel B, Dichlormethan).

$R_f = 0,60$ (Dichlormethan)

$R_f = 0,37$ (PE / Dichlormethan 1:2)

$R_f = 0,12$ (PE / Dichlormethan 1:1)

Ausbeute 16 %

C₄₁H₃₄O₅ M = 606,71 g/mol

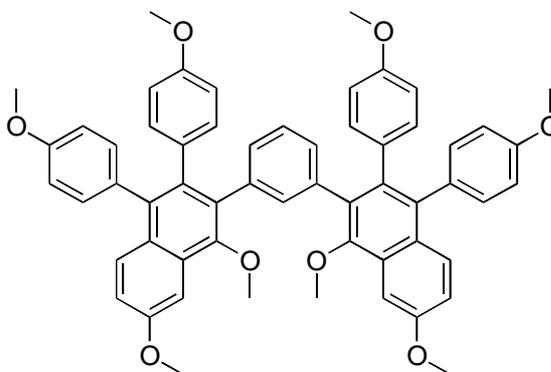
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.53$ (dd, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.77$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.06$ Hz), 7.35 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.25$ Hz), 7.22 - 7.11 (m, 3 H), 7.06 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz und 2.7 Hz), 7.00 (m, 1 H), 6.96 - 6.91 (m, 3 H), 6.83 (d, br, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 6.72 (m, 2 H), 6.67 (m, 3 H,), 6.36 (br, 2 H), 3.95 (s, 3 H, OCH₃ an C6), 3.75 (s, 3 H, OCH₃), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 3.65 (s, 3 H, OCH₃), 3.58 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 159.3$ (C_{ar}O, AlkinC₆H₄OMe), 157.8 (C_{ar}O), 157.7 (C_{ar}O), 157.0 (C_{ar}O), 151.8 (C_{ar}O, C4), 141.3 (C_{ar}), 137.6 (C_{ar}), 134.6 (C_{ar}), 132.7 (min 2 C_{ar}H), 132.4 (C_{ar}H), 132.3 (1-2 C_{ar}H), 132.1 (C_{ar}H), 131.9 (C_{ar}), 131.5 (C_{ar}), 130.9 (C_{ar}H), 130.7 (C_{ar}H), 129.4 (C_{ar}), 129.0 (C_{ar}H), 128.3 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}H), 126.6 (C_{ar}H), 124.2 (C_{ar}), 118.7 (C_{ar}H, C7), 115.6 (C_{ar}), 113.8 (min 2 C_{ar}H), 113.0 (C_{ar}H), 112.9 (C_{ar}H), 111.9 (C_{ar}H), 111.7 (C_{ar}H), 100.5 (C_{ar}H, C5), 92.9 (C_{Alkin}), 88.6 (C_{Alkin}), 61.2 (OCH₃ an C4), 55.4 (OCH₃), 55.3 (OCH₃), 55.1 (OCH₃), 54.8 (OCH₃) ppm.

MS (ESI) m/z = 1235.5 (4) [2M+Na⁺], 629.2 (100) [M+Na⁺], 607.2 (11) [M+H⁺],

HR-MS berechnet für C₄₁H₃₄NaO₅⁺ 629.2298 gefunden 629.2259

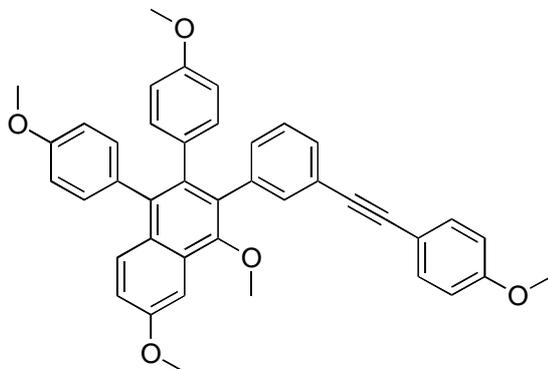
6.2.5.7 1,3-Bis(1,7-dimethoxy-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-2-naphthyl)-benzen 37



Die η^6 -{1',2',3',4',4a',8a'}, η^6 -{1'',2'',3'',4'',4a'',8a''}Bistricarbonyl[1,3-bis(1,7-dimethoxy-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-2-naphthyl)benzen]chrom(0) **35** (86 mg, 0,07 mmol) enthaltende Fraktion der Benzanellierung von 1,3-Bis(2-(4-methoxyphenyl)ethinyl)benzen **5** und Pentacarbonyl[bis(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **19** (6.2.4.8) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit Iod (ein Körnchen) und 0,2 ml Triethylamin versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 3 ml Natriumhydrogensulfatlösung und 20 ml Dichlormethan zugegeben und 2 mal mit verdünnter Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen noch 2 mal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel B, Dichlormethan, $R_f = 0,07$).

Ausbeute	15 %
C₅₈H₅₀O₈	M = 875.01 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): $\delta = 7.59-6.1$ (m, 26 H), 3.95-2.95 (m, 24 H) ppm.
MS (ESI)	m/z = 897.3 (100) [M+Na ⁺], 875.4 (45) [M+H ⁺],
MS (MALDI)	Matrix: DCTB m/z = 874.4 (100) [M ^{*+}]
HR-MS	berechnet für C ₅₈ H ₅₀ NaO ₈ ⁺ 897.3398 gefunden 897.3398

6.2.5.8 4,6-Dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(3-((4-methoxyphenyl)ethinyl)phenyl)naphthalen 38



η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl-(4,6-dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(3-((4-methoxyphenyl)ethinyl)naphthalen)chrom(0) **36** (42 mg, 0,056 mmol) wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 5 ml Acetonitril 13 Tage unter Luftzutritt gerührt. Der ausgefallene grüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, $R_f = 0,6$).

Ausbeute 34 %

C₄₁H₃₄O₅ M = 606,71 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (d, 1 H, ⁴J_{HH} = 2.64 Hz, H5), 7.49 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.25 Hz), 7.31 (d, 2 H, ³J_{HH} = 8.87 Hz), 7.08-6.96 (m, 7 H), 6.86-6.71 (m, 8 H), 4.00 (s, 3 H, OCH₃), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 3.75 (s, 1 H, OCH₃), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 3.53 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

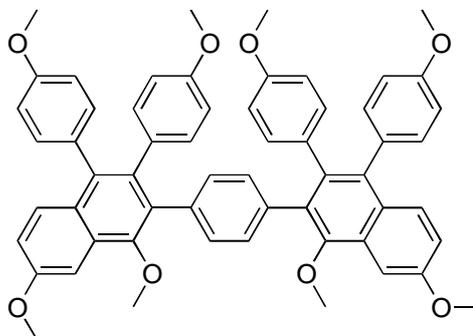
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (C_{ar}O, an Alkin), 158.04, 158.03, 157.97 (3 C_{ar}O), 151.8 (C_{ar}O, C4), 140.6 (C_{ar}), 136.9 (C_{ar}), 134.7 (C_{ar}), 134.4 (C_{ar}H), 132.9 (2 C_{ar}H), 132.4 (C_{ar}H), 132.2 (C_{ar}H), 132.0 (2 C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}), 131.2 (C_{ar}H), 131.16 (C_{ar}), 129.4 (C_{ar}), 129.0 (C_{ar}H), 128.7 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}H), 126.8 (C_{ar}H), 121.9 (2 C_{ar}),

118.8 (C_{ar}H), 115.6 (C_{ar}), 113.9 (2 C_{ar}H), 113.1 (C_{ar}H),
113.0 (C_{ar}H), 112.9 (2 C_{ar}H), 100.3 (C_{ar}H), 88.5 (C_{Alkin}),
77.2 (C_{Alkin}) 60.6 (OCH₃ an C4), 55.4, 55.3, 55.1, 55.07
(4 OCH₃) ppm.

MS (ESI) m/z =1236.5 (3) [2M+Na⁺], 629.2 (100) [M+Na⁺].

HR-MS: berechnet für C₄₁H₃₄NaO₅⁺ 629.2298 gefunden 629.2296

6.2.5.9 1,4-Bis(1,7-dimethoxy-3,4-bis(4-methoxyphenyl)-2-naphthyl)-benzen **39**



Benzenellierung mit direkt anschließender Dekomplexierung

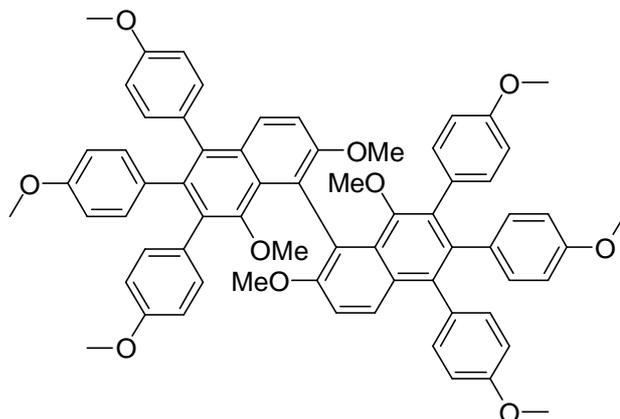
1,4-Bis(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)benzen (101 mg, 0,3 mmol) **8** wird entgast, in 40 ml absolutem Dichlormethan gelöst, zu Pentacarbonyl[di(4-methoxyphenyl)carben]chrom(0) **19** (350 mg, 0,84 mmol) gegeben und mit 10 ml Dichlormethan nachgespült. Nach 4 Stunden werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in 80 ml Diethylether aufgenommen. Bei 0°C werden *n*-Butyllithiumlösung (2,5 mol/l in Hexanfraktion, 0,35 ml, 0,88 mmol) und nach 15 min Methyltrifluormethansulfonat (0,1 ml, 150 mg, 0,9 mmol) zugetropft. Nach 14 Stunden bei 2°C wird 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 25 ml Acetonitril versetzt und 14 Tage unter Luft gerührt. Der entstandene braungrüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und mehrfach säulenchromatographisch gereinigt (1. Säule: Kieselgel B, PE / Dichlor-

methan 1:1, dann 1:2, 1:4, Dichlormethan, weitere Säulen: Kieselgel B, Dichlormethan, $R_f = 0,18$).

$C_{58}H_{50}O_8$ $M = 875.01 \text{ g/mol}$
MS (ESI) $m/z = 897.3 [M+Na^+]^X$.

6.2.6 Cyclodehydrierungsversuche

6.2.6.1 4,6-Dimethoxy-5-(4,6-dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)-naphthalen-5-yl)-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen **41**



4,6-Dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen (25 mg, 0.05 mmol) **30** wird in Dichlormethan (10 ml, frisch absolutiert) gelöst. Durch diese Lösung wird ein konstanter Argonstrom geleitet und langsam eine Eisen(III)chlorid-Lösung (52 mg, 0,32 mmol) in Nitromethan (3 ml) zugetropft. Nach 45 min wird die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Methanol beendet. Es wird gerade soviel Lösungsmittel entfernt, bis eine leichte Fällung einsetzt, welche über Nacht bei 2°C vervollständigt wird. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, der Rückstand dreimal mit je 1 ml Methanol gewaschen und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Dichlormethan, $R_f = 0.37$)

^X Keine Angabe der Intensität aufgrund starker Verunreinigung

Ausbeute	20 %
C₆₆H₅₈O₁₀	M = 1011,16 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 7.50 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 9.24 Hz, H7/8), 7.19 (d, 2 H, ³ J _{HH} = 9.34 Hz, H7/8), 7.12 (dd, 2 H, ³ J _{HH} = 8.34 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.18 Hz), 6.95 (dd, 2 H, ³ J _{HH} = 8.44 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.18 Hz), 6.91 (br, 4 H), 6.77 (dd, 2 H, ³ J _{HH} = 8.44 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.78 Hz), 6.71 (dd, 2 H, ³ J _{HH} = 8.45 Hz, ⁴ J _{HH} = 2.79 Hz), 6.67 (dd, br, 2 H), 6.59 (m, br, 6 H), 6.40 (m, 4 H), 3.77 (s, 6 H, OCH ₃), 3.73 (s, 6 H, OCH ₃), 3.69 (s, 6 H, OCH ₃), 3.62 (s, 6 H, OCH ₃), 2.48 (s, 6 H, OCH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 157.6 (C _{ar} O), 157.5 (C _{ar} O), 156.7 (C _{ar} O), 154.0 (C _{ar} O), 153.8 (C _{ar} O), 136.9 (C _{ar}), 134.5 (C _{ar}), 133.0 (2 C _{ar}), 132.6 (2 C _{ar} H), 132.4 (C _{ar} H), 132.3 (C _{ar} H), 132.2 (2 C _{ar} H), 131.5 (C _{ar}), 130.9 (C _{ar}), 130.1 (C _{ar}), 128.7 (C _{ar}), 127.3 (C _{ar} H), 122.8 (C _{ar}), 113.7 (C _{ar} H), 112.8 (2 C _{ar} H), 112.6 (2 C _{ar} H), 112.0 (2 C _{ar} H), 59.4 (OCH ₃), 57.0 (OCH ₃), 55.1 (OCH ₃), 55.0 (OCH ₃), 54.9 (OCH ₃) ppm.
MS (ESI)	m/z = 1033.4 (50) [M+Na ⁺], 1011.4 (47) [M+H ⁺], 534.2 (100) [C ₆₆ H ₆₀ FeO ₁₀ ²⁺]. 1049.4 (100) [M+K ⁺], 1011.4 (95) [M+H].
HR-MS	berechnet für C ₆₆ H ₅₈ NaO ₁₀ ⁺ 1033,3922 gefunden 1033,3921

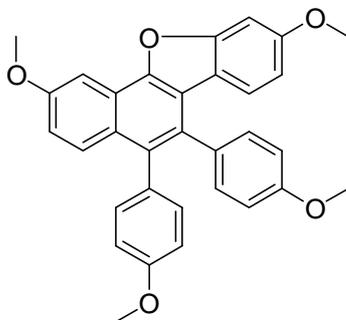
6.2.6.2 Versuch einer Oxidativen Cyclodehydrierung mit vielfachem Eisen(III)chlorid-Überschuß

4,6-Dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen (4 mg, 0.008 mmol) **30** wird in Dichlormethan (5 ml, frisch absolutiert) gelöst. Durch diese Lösung wird ein konstanter Argonstrom geleitet und langsam eine

Eisen(III)chlorid-Lösung (13.5 mg, 0,08 mmol) in Nitromethan (1 ml) zugetropft. Nach 45 min wird die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Methanol beendet. Es wird gerade soviel Lösungsmittel entfernt bis eine leichte Fällung einsetzt, welche über Nacht bei 2°C vervollständigt wird. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 1 ml Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

6.2.6.3 3,10-Dimethoxy-6,7-di-(4-methoxyphenyl)benzonaphthofuran

42



Ausbeute

nicht bestimmt

C₃₂H₂₆O₅

M = 490,55 g/mol

¹H-NMR

(500 MHz, CDCl₃): δ = 8.63 (d, 1 H, ³J_{HH} = 9.23 Hz), 8.20 (d, 1 H, ³J_{HH} = 8.55 Hz), 7.54 (d, 1 H, ³J_{HH} = 2.78 Hz), 7.34 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 9.24 Hz, ⁴J_{HH} = 2.68 Hz), 7.09 (m, 2 H, ³J_{HH} = 8.74 Hz), 7.00 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 8.64 Hz, ⁴J_{HH} = 2.58 Hz), 6.77 (m, 2 H, ³J_{HH} = 8.74 Hz), 6.61 (d, 1 H, ⁴J_{HH} = 2.58 Hz), 6.39 (m, 2 H, ³J_{HH} = 9.93 Hz), 6.10 (m, 2 H, ³J_{HH} = 9.94 Hz), 3.97 (s, 3 H, OCH₃), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 3.77 (s, 3 H, OCH₃), 3.62 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR

(125 MHz, CDCl₃): δ = 186.1(C_{ar}O), 159.6 (C_{ar}O), 158.9 (C_{ar}O), 158.1 (C_{ar}O), 152.4 (C_{ar}O), 150.0 (2 C_{ar}H), 144.5 (C_{ar}O), 135.1 (C_{ar}), 133.1 (C_{ar}), 131.5 (2 C_{ar}H), 130.9 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 129.1 (2 C_{ar}H), 126.9 (C_{ar}), 125.6

(C_{ar}H), 124.5 (C_{ar}), 123.7 (C_{ar}H), 119.7 (C_{ar}H), 115.1 (C_{ar}H), 112.7 (2 C_{ar}H), 109.6 (C_{ar}H), 101.8 (C_{ar}H), 61.8 (OCH₃), 55.6 (OCH₃), 55.4 (2 OCH₃) ppm.

MS (ESI) m/z = 1003.3 (8) [2M+Na⁺], 513.1 (100) [M+Na⁺].

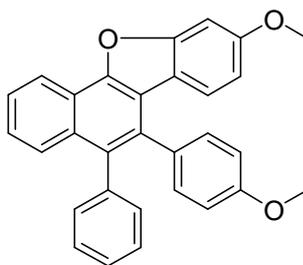
MS (EI) m/z = 490.1 (100) [M⁺], 476.1 (16) [M⁺-CH₂].

HR-MS berechnet für C₃₂H₂₆NaO₅ 5131672 gefunden 513.1666

6.2.6.4 Oxidative Cyclodehydrierung von Ligand 27

1-Methoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylnaphthalen **27** (22 mg, 0,005 mmol) werden entgast und in 10 ml frisch destilliertem Dichlormethan gelöst und mit einem konstantem Argonstrom durchströmt. Dazu wird langsam eine Eisen(III)chloridlösung (60 mg, 0,3 mmol) in 5 ml Nitromethan getropft. Nach 45 min wird das Reaktionsgemisch auf 100 ml Methanol gegeben und im Kühlschrank aufbewahrt bis eine Fällung einsetzt. Der Niederschlag wird massenspektrometrisch untersucht.

6.2.6.5 3-Methoxy-6-(4-methoxyphenyl)-7-phenylbenzonaphthofuran **44**



Ausbeute 10 %

C₃₀H₂₂O₃ M = 430,49 g/mol

MS (ESI) m/z = 883.3 (4) [(C₃₀H₂₂O₃)₂Na⁺], 453.1 (100) [C₃₀H₂₂O₃Na⁺], 431.2 (3) [C₃₀H₂₂O₃H⁺].

HR-MS berechnet für C₃₀H₂₂O₃Na⁺ 453.1461 gefunden 453.1452

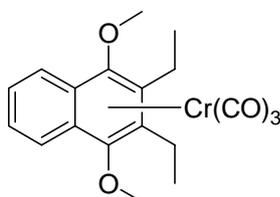
6.2.7 Verbindungen für die Untersuchungen von Haptotropen Wanderungen auf Oberflächen

6.2.7.1 Durchführung der Stabilitätsversuche auf festen Trägermaterialien

Die Trägermaterialien ALOX basisch, ALOX neutral, Graphit sowie Kieselgel werden am Ölpumpenvakuum (ggf. mit Fritte oder Glaswollfilter) über mehrere Stunden entgast und anschließend mit Argon gesättigt. Der Naphthalenchromtricarbonylkomplex **47** wird in Dichlormethan gelöst und von dieser Lösung die einem zwanzigstel der Masse des Trägermaterials entsprechende Menge Naphthalenchromtricarbonylkomplex zugesetzt. Unter Rühren wird der Komplex auf das Trägermaterial aufgebracht und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das mit dem Chromtricarbonylkomplex versehene Trägermaterial wird in *n*-Heptan suspendiert und auf 90°C erhitzt. Nach 2,5 bis 3 Stunden wird das abgekühlte Gemisch filtriert und der Filtrerrückstand zuerst mit *n*-Heptan und anschließend mit Dichlormethan gewaschen. Anhand der Färbung des Filtermaterials und der organischen Fraktionen kann die Eignung des Materials beurteilt werden (Kap. C 1.1.1).

6.2.7.2 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxy-naphthalen)chrom(0) **49**^{51a}



Veränderte Schützungsbedingungen und neue spektroskopische Daten:

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom **11** (0,94 g, 3 mmol) werden entgast, in 30 ml *t*-BME gelöst, 3-Hexin **48** (1,07 g, 1,5 ml, 13 mmol) zugetropft und 4 Stunden auf 55°C erhitzt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionslösung werden *n*-Butyllithiumlösung (1,6 M in Hexanfraktion, 3,75 ml, 6 mmol) und nach 15 Minuten Methyltrifluormethansulfonat (2,2 mg, 1,5 ml, 13 mmol) getropft. Nach 1 Stunde werden alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 1:1, -4°C).

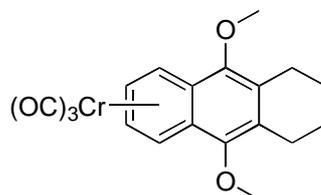
Ausbeute	73 %
C₁₉H₂₀CrO₅	M = 380,07 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃) δ = 7.85 (dd, 2 H, ³ J _{HH} = 6.75 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.18 Hz, H1/4), 7.44 (dd, 2 H, ³ J _{HH} = 6.75 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.18 Hz, H2/3), 4.00 (s, 6 H, 2 OCH ₃), 2.80 (m, 2 H, 2 CH _a H _b), ^{XI} 2.62 (m, 2 H, 2 CH _a H _b), (t, 6 H, ³ J _{HH} = 7,55 Hz, 2 CH ₃) ppm.
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃) δ = 233.1 (3 CO), 133.4 (2 C _{ar} O, C1/4), 128.1 (2 C _{ar} H, C6/7), 124.5 (2 C _{ar} H, C5/8), 107.2 (2 C _{ar} , C2/3), 100.9 (2 C _{ar} , C9/10), 65.1 (2 OCH ₃), 20.8

^{XI} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

	(2 CH ₂), 15.9 (2 CH ₃) ppm.
MS (ESI)	m/z = 403.0 (100) [M+Na ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₁₉ H ₂₀ CrO ₅ Na ⁺ 403,0608 gefunden 403,0604
HPLC- Bedingungen	analytisch: KNAUER Eurospher 100 CN 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME / Hexan 10:90, 19 bar, 1 ml/min, <i>t</i> _{ret} = 7,00 min. präparativ: KNAUER Eurospher 100 CN 16,0 x 250 mm, Vorsäule 16 x 30 mm, <i>t</i> -BME / Hexan 10:90, 44 bar, 16 ml/min, <i>t</i> _{ret} = 9,53 min, ca 12 mg pro run.

6.2.7.3 Haptotrope Umlagerung von η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl-(2,3-diethyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) **49**

6.2.7.4 η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxy-naphthalen)chrom(0) **50**

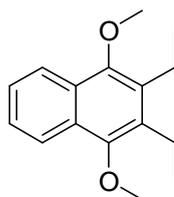


η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxy-naphthalen)-chrom(0) **49** (220 mg, 0,58 mmol) wird in 10 ml Di-*n*-butylether gelöst und 5 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel B, Wasserkühlung, Petrol-ether / Dichlormethan 1:1, R_f = 0,40).

Ausbeute	51 %
C₁₉H₂₀CrO₅	M = 380,07 g/mol
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 6.38 (dd, 2 H _{ar}), 5.49 (dd, 2 H _{ar}), 3.98 (s, 6 H, 2 OCH ₃), 2.71 (q, 4 H, 2 CH ₂), 1.17 (t, 6 H, 2 CH ₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, CDCl_3) $\delta = 232.5$ (3 CO), 149.0 (2 $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$, C1/4), 135.8 (2 C_{ar} , C2/3), 101.2 (2 C_{ar} , C9/10), 91.8 (2 $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$, C6/7), 86.2 (2 $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$, C5/8), 61.9 (2 OCH_3), 20.1 (2 CH_2), 15.3 (2 CH_3) ppm.
MS (ESI)	$m/z = 403.1$ (100) [$\text{M}+\text{Na}^+$], 245.2 (13) [$\text{M}-\text{Cr}(\text{CO})_3+\text{H}^+$].
HR-MS	berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrO}_5\text{Na}^+$ 403,0608 gefunden 403,0593
IR (PE)	$\nu = 1967$ (s), 1895 (s), 1886 (sh) cm^{-1} .
Schmelzpunkt	139 -145°C

6.2.7.5 2,3-Diethyl-1,4-Dimethoxynaphthalen 50a



Synthese über die Dekomplexierung des Chromtricarbonylkomplices:

η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxynaphthalen)-chrom(0) **49** (0,88 g, 2,3 mmol) wird in 30 ml Dichlormethan gelöst, mit 20 ml Acetonitril versetzt und eine Stunde unter Luftzutritt gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Petrolether / Dichlormethan 1:1,)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$M = 244,33$ g/mol
$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, CDCl_3) $\delta =$ (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, H1/4), 7.46 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, H2/3), 3.96 (s, 6 H, 2 OCH_3), 2.89 (q, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 CH_2), 1.30 (t, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 2 CH_3) ppm. ^{XII}

^{XII} genauere Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

^{13}C-NMR	(100 MHz, CDCl_3) $\delta = 150.1$ (2 C_{arO} , C1/4), 132.7 (2 C_{ar} , C2/3), 127.5 (2 C_{ar} , C9/10), 125.2 (2 C_{arH} , C6/7), 122.3 (2 C_{arH} , C5/8), 62.7 (2 OCH_3), 20.0 (2 CH_2), 15.7 (2 CH_3) ppm.
HPLC-	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm,
Bedingungen	<i>t</i> -BME/Hexan 5:95 50 bar, 1 ml/min, $t_{\text{ret}} = 3,78$ min.

6.2.7.6 Durchführung der Wanderungsversuche auf festen Trägern

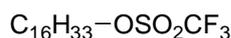
Das Trägermaterial Graphit wird am Ölpumpenvakuum (mit Glaswollfilter) über mehrere Stunden unter Erhitzen entgast und anschließend mit Argon gesättigt. Es werden 2 bis 10 % Tricarbonylchromkomplex **49** oder **59** zugesetzt sowie ca 10 ml Dichlormethan zur gleichmäßigen Verteilung des Komplexes. Unter Rühren wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das mit dem Arechromtricarbonylkomplex versehene Graphit bzw. der Arechromtricarbonylkomplex als Feststoff wird in *n*-Heptan suspendiert oder pur auf 70, 90, 120 oder 140°C erhitzt. Nach 3 h wird das abgekühlte Gemisch über Kieselgel filtriert und der Filtrückstand zuerst mit *n*-Heptan und anschließend mit Dichlormethan gewaschen. Werden die Versuche im trockenen Zustand durchgeführt, entfällt das Waschen mit *n*-Heptan. In diesem Fall wird das abgekühlte Trägermaterial direkt mit Dichlormethan aufgeschlämmt und über Kieselgel filtriert. Die organische Phase wird eingeeengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

6.2.7.7 Durchführung der Wanderungsversuche im NMR

Das für die Beobachtung der haptotropen Wanderung mittels NMR-Spektroskopie verwendete Octafluortoluol wird mittels *pump, freeze and thaw* von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt. Mit 0,5 ml des Lösungsmittels wird eine möglichst konzentrierte Lösung des Arentri-carbonylchromkomplexes hergestellt und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Dieses wird mit einem Stopfen mit DMSO- d_6 gefüllten Kapillarröhrchen versehen und im NMR-Spektrometer erhitzt. Dabei werden in regelmässigen Abständen ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

6.2.7.8 Hexadecyltrifluormethansulfonat **53**



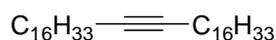
Cetylalkohol **51** (1,21 g, 5 mmol) wird in 20 ml Dichlormethan gelöst, mit Triethylamin (0,7 ml, 10 mmol) versetzt und auf Trifluormethansulfonsäureanhydrid gegeben. Nach 20 Minuten wird das Lösungsmittel entfernt und es erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel A, Dichlormethan, $R_f = 0,80$)

Ausbeute	96 %
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$	$M = 374,50 \text{ g/mol}$
^1H-NMR	(300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.51$ (t, 2 H, OCH_2), 1.81 (quintett, 2 H, OCH_2CH_2), 1.42 -1.24 (m, 26 H, 13 CH_2), 0.86 (t, 3 H, CH_3). ^{XIII}
^{13}C-NMR	(75 MHz, CDCl_3): $\delta = 118.7$ (CF_3), 77.7 (OCH_2), 31.9 (CH_2), 29.7 (4 CH_2), 29.6 (2 CH_2), 29.5 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.2 (CH_2), 28.8 (CH_2), 25.0 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3) ppm.

^{XIII} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

MS (EI)	$m/z = 374.2$ (7) $[M^+]$, 224.2 (83) $[M^+-CF_3SO_3]$, 196.1 (22) $[M^+-CF_3SO_3-C_2H_4]$, 168.1 (8) $[M^+-CF_3SO_3C_4H_8]$, 154.1 (12) $[M^+-CF_3SO_3-C_5H_{10}]$, 140.1 (16) $[M^+-CF_3SO_3-C_6H_{12}]$, 126.1 (22) $[M^+-CF_3SO_3-C_7H_{14}]$, 125.0 (35) $[C_9H_{17}^+]$, 111.0 (66) $[C_8H_{15}^+]$, 97.0 (100) $[C_7H_{13}^+]$, 85 (51) $[C_6H_{13}^+]$, 83.0 (84) $[C_6H_{11}^+]$, 71 (56) $[C_5H_{11}^+]$, 69.0 (67) $[C_5H_9^+]$, 57.0 (61) $[C_4H_9^+]$, 55 (55) $[C_4H_7^+]$.
HR-MS	berechnet für $C_{17}H_{33}F_3O_3S^+$ 374.2103 gefunden 374.2103
Schmelzpunkt	zwischen 4 und $20^\circ C$

6.2.7.9 17-Tetratriacontin **54**¹⁵¹



Abgeänderte Literaturvorschrift ohne HMPT:

Zu einer Lösung von 1-Octadecin **52** (350 mg, 1,4 mmol) in 20 ml THF wird bei $-20^\circ C$ *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexanfraktion, 0,56 ml, 1,4 mmol) getropft. Nach 1 Stunde wird bei $0^\circ C$ eine Lösung von Hexadecyltrifluormethansulfonat **53** (675 mg, 1,8 mmol) in 10 ml THF zugegeben und die Reaktion nach weiteren 2,5 Stunden durch Zugabe von 1 ml Wasser beendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel A, Cyclohexan, $R_f = 0,47$).

Ausbeute	74 %
C₃₄H₆₆	$M = 474,89$ g/mol
¹H-NMR	(300 MHz, CDCl ₃): $\delta = 2.12$ (t, 4 H, 2 CH ₂), 1.52-1.23 (m, 56 H, 28 CH ₂), 0.86 (t, 6 H, 2 CH ₃) ppm. ^{XIV}
¹³C-NMR	(75 MHz, CDCl ₃): $\delta = 80.3$ (2 C-Alkin), 32.0 (2 CH ₂),

^{XIV} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

29.7 (16 CH₂), 29.6 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 29.2 (4 CH₂),
28.9 (2 CH₂), 22.7 (2 CH₂), 14.1 (2 CH₃) ppm.

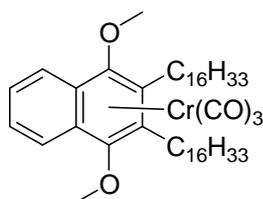
MS (EI) m/z = 474.5 (91) [M⁺], 320.3 (22) [C₂₃H₄₄⁺], 306.3 (75) [C₂₂H₄₂⁺], 305. (58) [C₂₂H₄₁⁺], 292 (15) [C₂₁H₄₀⁺], 291.3 (18) [C₂₁H₃₉⁺].^{XV}

HR-MS berechnet für C₃₄H₆₆⁺ 474.5165 gefunden 474.5168.

Schmelzpunkt 53-55°C

6.2.7.10 Benzanellierung von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-chrom(0) **11** und 17-Tetratriacontin **54**

6.2.7.11 η⁶-{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxy-naphthalen)chrom(0) **55**



Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom **11** (390 mg, 1,25 mmol) und 17-Tetratriacontin **54** (474 mg, 1 mmol) werden entgast, in 13 ml Heptan gelöst und 3 Stunden auf 55°C erhitzt. Zu der auf -20°C abgekühlten Reaktionslösung wird *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexanfraktion, 0,5 ml, 1,4 mmol) und nach 15 Minuten Methyltrifluormethansulfonat (0,16 ml, 230 mg, 1,4 mmol) getropft. Nach 14 Stunden bei 2°C wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 3:1, R_f = 0.21).

Ausbeute 58 %

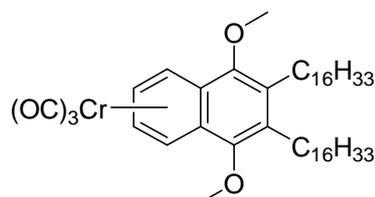
C₄₇H₇₆CrO₅ M = 773,10 g/mol

^{XV} Zum weiteren Fragmentierungsmuster siehe¹³⁹

¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): δ = 7.83 (br, 2 H _{ar} , H1/4), 7.43 (br, 2 H _{ar} , H2/3), 3.99 (s, 6 H, 2 OCH ₃), 2.70 (m, 2 H, CH ₂), 2.52 (m, 2 H, CH ₂), 1.69 (m, 2 H, CH ₂), 1.60 (m, 2 H, CH ₂), 1.48 (m, 4 H, 2 CH ₂), 1.36-1.18 (m, 48 H, 24 CH ₂), 0.86 (t, 6 H, 2 CH ₃) ppm. ^{XVI}
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): δ = 233.1 (3 CO), 133.6 (2 C _{ar} O, C1/4), 128.0 (2 C _{ar} H, C6/7), 124.6 (2 C _{ar} H, C5/8), 106.2 (2 C _{ar} , C2/3), 100.9 (2 C _{ar} , C9/10), 65.2 (2 OCH ₃), 31.9 (2 CH ₂), 31.6 (2 CH ₂), 30.4 (2 CH ₂), 29.7 (14 CH ₂), 29.6 (2 CH ₂), 29.4 (2 CH ₂), 29.3 (2 CH ₂), 27.9 (2 CH ₂), 22.7 (2 CH ₂), 14.1 (2 CH ₃) ppm.
MS (EI)	m/z = 772.4 (14) [M ⁺], 688.4 (4) [M ⁺ -3CO], 636.5 (100) [M ⁺ -Cr(CO) ₃].
MS (ESI)	m/z = 795.5 (100) [M+Na ⁺], 659.6 (18) [M+Na ⁺ -Cr(CO) ₃].
HR-MS	berechnet für C ₄₇ H ₇₆ CrNaO ₅ ⁺ 795,4990 gefunden 795,4988.
IR (PE)	ν = 1966 (vs, A ₁), 1903(s), 1888 (s, E) cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	72°C
HPLC-Bedingungen	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME/Hexan 5:95 52 bar, 1 ml/min, <i>t</i> _{ret} = 5,48 min. präparativ: MN Nucleosil 100 NO2. Säule: 250 x 16 mm plus Vorsäule 30 x 16 mm, 16 ml/min, <i>t</i> -BME/ <i>n</i> -Hexan 5:95, <i>t</i> _{ret} = 10,68 min (366 nm), 10 mg pro run.

^{XVI} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

6.2.7.12 η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) **56**



Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom **11** (500 mg, 1,6 mmol) und 17-Tetratriacontin **54** (190 mg, 0,4 mmol) werden entgast, in *t*-BME (16 ml) gelöst und 18 Stunden auf 65°C erhitzt. Zu der auf 0°C abgekühlten Reaktionslösung werden *n*-Butyllithiumlösung (2,5 mol/l in Hexanfraktion, 0,7 ml, 1,75 mmol) und nach 15 Minuten Methyltrifluormethansulfonat (0,2 ml, 280 mg, 1,7 mmol) getropft. Nach 1 Stunde bei 0°C wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 3:1, $R_f = 0.13$).

Ausbeute	11 %
C₄₇H₇₆CrO₅	M = 773,10 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): $\delta = 6.37$ (m, 2 H _{ar} , H1/4), 5.48 (m, 2 H _{ar} , H2/3), 3.96 (s, 6 H, 2 OCH ₃), 2.63 (m, 4 H, 2 CH ₂), 1.49-1.23 (m, 56 H, 28 CH ₂), 0.86 (t, 6 H, 2 CH ₃) ppm. ^{XVII}
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): $\delta = 232.5$ (3 CO), 149.0 (2 C _{ar} O, C1/4), 134.7 (2 C _{ar} , C2/3), 101.1 (2 C _{ar} , C9/10), 91.8 (2 C _{ar} H, C6/7), 86.2 (2 C _{ar} H, C5/8), 61.8 (2 OCH ₃), 31.9 (2 CH ₂), 30.9 (2 CH ₂), 30.1 (2 CH ₂), 29.7 (14 CH ₂), 29.6 (2 CH ₂), 29.4 (4 CH ₂), 27.2 (2 CH ₂), 22.7 (2 CH ₂), 14.1 (2 CH ₃) ppm.

^{XVII} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

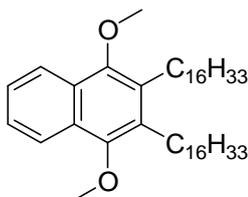
MS (EI)	$m/z = 772.5$ (5) $[M^+]$, 688.5 (9) $[M^+ - 3CO]$, 636.5 (100) $[M^+ - Cr(CO)_3]$.
HR-MS	berechnet für $C_{44}H_{76}CrO_2^+$ 688,5250 gefunden 688,5260
IR (PE)	$\nu = 1969$ (A ₁), 1909, 1897 (E) cm^{-1} .
Schmelzpunkt	81°C
HPLC-	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm,
Bedingungen	<i>t</i> -BME/Hexan 5:95, 52 bar, 1 ml/min, $t_{ret} = 5,18$ min. präparativ: MN Nucleosil 100 NO2. Säule: 250 x 16 mm plus Vorsäule 30 x 16 mm, 16 ml/min, <i>t</i> -BME/ <i>n</i> -Hexan 5:95, $t_{ret} = 9,87$ min (366 nm), 10 mg pro run.

6.2.7.13 Haptotrope Umlagerung von η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl-(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 55 zu η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 56

η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxy-naphthalen)-chrom(0) **55** (151 mg, 0,2 mmol) wird in *n*-Heptan (10 ml) gelöst und 3 Stunden auf 90°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt säulen-chromatographische Reinigung (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 3:1, $R_f = 0.13$).

6.2.7.14 Dekomplexierung von η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 55 und η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 56

6.2.7.15 2,3-Dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen 57

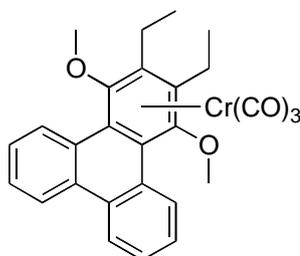


Ein Gemisch aus η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) **55** und η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) **56** (110 mg, 0,14 mmol) wird in Dichlormethan (10 ml) gelöst und nach Zugabe von Acetonitril (10 ml) 1 Stunde unter Luftzutritt gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat nach Entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 3:1, $R_f = 0,37$).

Ausbeute	74 % (gemittelt)
C₄₄H₇₆O₂	M = 637.07 g/mol
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 7.99 (dd, 2 H _{ar} , H1/4), 7.41 (dd, 2 H _{ar} , H2/3), 3.89 (s, 6 H, 2 OCH ₃), 2.74 (m, 4 H, 2 CH ₂), 1.60-1.24 (m, 56 H, 28 CH ₂), 0.86 (t, 6 H, 2 CH ₃) ppm. ^{XVIII}
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 150.1 (2 C _{ar} O, C1/4), 131.8 (2 C _{ar} , C2/3), 127.4 (2 C _{ar} , C9/10), 125.1 (2 C _{ar} H, C6/7), 122.3 (2 C _{ar} H, C5/8), 62.1 (2 OCH ₃), 31.9 (2 CH ₂), 31.4 (2 CH ₂), 30.4 (2 CH ₂), 29.7 (16 CH ₂), 29.5 (2 CH ₂), 29.4 (2 CH ₂), 27.2 (2 CH ₂), 22.7 (2 CH ₂), 14.1 (2 CH ₃) ppm.
MS (EI)	m/z = 636 (100) [M ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₄₄ H ₇₆ O ₂ ⁺ 636,5845; gefunden 636,5850.
Schmelzpunkt	58°C
HPLC-	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0x250 mm, <i>t</i> -BME/Hexan
Bedingungen	5 : 95, 52 bar, 1 ml/min, $t_{ret} = 2,92$ min. präparativ: nicht durchgeführt, da analytisch sauber.

^{XVIII} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

6.2.7.16 η^6 -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)-chrom(0) **59**



Veränderte Literaturvorschrift:¹⁰⁰

Eine Lösung aus Pentacarbonyl[methoxy(9-phenanthryl)-carben]chrom(0) **58** (2 g, 4,8 mmol) und 3-Hexin **48** (1,64 g, 2,3 ml, 20 mmol) in THF (20 ml) wird dreimal entgast („freeze, pump and thaw“-Methode) und 3 Stunden auf 55°C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur wird der Rückstand in Diethylether (20 ml) aufgenommen und bei -20°C *n*-Butyllithiumlösung (2,5 M in Hexanfraktion, 2 ml, 5 mmol) zugetropft. Nach 30 Minuten wird Methyltrifluormethansulfonat (0,56 ml, 0,82 g, 5 mmol) zugetropft und eine Stunde bei 0°C nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 2:1, $R_f = 0,20$).

Ausbeute 46 %

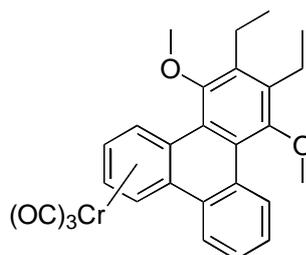
C₂₇H₂₄CrO₅ M = 480,47 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.10$ (d, 2 H_{ar}, H5/12), 8.39 (d, 2 H_{ar}, H8/9), 7.57 (m, 4 H_{ar}, H6/7/10/11), 3.72 (s, 6 H_{ar}), 2.81 (m, 2 H, ³J_{HH} = 7.46 Hz, 2 CH_aH_b), 2.62 (m, 2 H, ³J_{HH} = 7.46 Hz, 2 CH_aH_b), 1.37 (t, 6 H, ³J_{HH} = 7.46 Hz, 2 CH₃) ppm.^{XIX}

^{XIX} Angabe der aromatischen Kopplungskonstanten nicht möglich

^{13}C-NMR	(125 MHz, CDCl_3): $\delta = 233.3$ (3 CO), 136.0 (2 $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$, C1/4), 131.0 (2 C_{ar} , C16/13), 128.7 (2 $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$, C5/12), 128.3 (2 C_{ar}), 128.0 (2 CH_{ar} , C7/10), 127.7 (2 $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$, C6/11), 123.6 (2 CH_{ar} , C8/9), 109.5 (2 C_{ar} , C14/15), 95.5 (2 C_{ar} , C2/3), 64.1 (2 OCH_3), 21.0 (2 CH_2), 16.5 (2 CH_3) ppm. ^{XX}
MS (ESI)	$m/z = 503,1$ (100) $[\text{M}+\text{Na}^+]$.
HR-MS	berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{CrO}_5\text{Na}^+$ 503,0921; gefunden 503,0919
IR (PE)	$\nu = 1960, 1895 \text{ cm}^{-1}$.
Schmelzpunkt	149-155°C
HPLC-Bedingungen	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME / Hexan 20 : 80, 53 bar, 1 ml/min, $t_{\text{ret}} = 6,00$ min. präparativ: MN Nucleosil 100 NO2. Säule: 250 x 16 mm plus Vorsäule 30 x 16 mm, 16 ml/min, <i>t</i> -BME/ <i>n</i> -Hexan 20:80, $t_{\text{ret}} = 8,70$ min (366 nm), 10 mg pro run.

6.2.7.17 η^6 -{4b,5,6,7,8,8a,}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)-chrom(0) 60



η^6 -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxy-triphenylen)-chrom(0) **59** (480 mg, 1 mmol) wird in Di-*n*-butylether (25 ml) suspendiert und 3 Stunden auf 105°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird bei 37°C unter

^{XX} Die Signale bei 136.0 und 95.3 ppm sind (wie in der Literatur) stark verbreitert

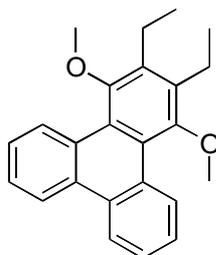
vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 1:1, $R_f = 0,46$).

Ausbeute	50 %
C₂₇H₂₄CrO₅	M = 480,47 g/mol
¹H-NMR	(500 MHz, CDCl ₃): $\delta = 9.21$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.07$ Hz, H12), 8.12 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.70$ Hz, H9), 7.69 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.42$ Hz, H5), 7.55 (m, 2 H, H10/11), 6.54 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.36$ Hz, H8), 5.56 (m, 2 H, H6/7), 3.73 (s, 3 H, OCH ₃), 3.62 (s, 3 H, OCH ₃), 2.82 (m, 4 H, 2 CH ₂), 1.28 (m, 6 H, 2 CH ₃) ppm. ^{XXI}
¹³C-NMR	(125 MHz, CDCl ₃): $\delta = 232.8$ (3 CO), 153.4 , 152.6 (2 C _{ar} O), 138.4 , 137.5 , 130.0 (3 C _{ar}), 129.1 (CH _{ar}), 128.5 (C _{ar}), 127.5 , 127.4 (2 CH _{ar}), 123.5 (C _{ar}), 122.3 (CH _{ar}), 121.2 (C _{ar}), 102.5 , 101.2 (2 C _{ar} Cr), 92.8 , 91.8 , 90.4 , 86.1 (4 CH _{ar} Cr), 61.9 , 61.2 (2 OCH ₃), 20.4 , 20.2 (2 CH ₂), 15.6 , 15.5 (2 CH ₃) ppm.
MS (ESI)	m/z = 503.1 (100) [M+Na ⁺].
HR-MS	berechnet für C ₂₇ H ₂₄ CrO ₅ Na ⁺ 503,0921 gefunden 503,0924
IR (DCM)	$\nu = 1960, 1884$ cm ⁻¹ .
Schmelzpunkt	138°C
HPLC-Bedingungen	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME / Hexan 10 : 90, 52 bar, 1 ml/min, $t_{\text{ret}} = 7,40$ min.

^{XXI} Angabe aller Kopplungskonstanten nicht möglich

6.2.7.18 Dekomplexierung von η^6 -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)chrom(0) **59**

6.2.7.19 2,3-Diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen **61**



η^6 -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxy-triphenylen)-chrom(0) **59** (214 mg, 0,44 mmol) wird in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit Acetonitril (20 ml) versetzt und 3 Stunden unter Luftzutritt und Rückflusskühlung auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene grüne Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel B, Petrolether / Dichlormethan 2:1, $R_f = 0,51$)

Ausbeute 35 % + 62 % eines Gemisches aus **59** und **60**

C₂₄H₂₄O₂ M = 344,45 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.39$ (dd, 2 H, H5/12), 8.50 (dd, 2 H, H8/9), 7.56 (m, 4 H, H6/7, H10/11), 3.67 (s, 6 H, OCH₃), 2.89 (q, 4 H, 2 CH₂), 1.33 (t, 6 H, 2 CH₃) ppm.^{XXII}

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 152.8$ (2 C_{ar}O, C1/4), 136.1 (2 C_{ar}, C14/15), 130.1 (2 C_{ar}, C17/18), 129.5 (2 C_{ar}, C13/16), 127.1 (4 C_{ar}H, C6/7, C10/11), 126.8 (2 C_{ar}H, C5/12), 123.3 (2 C_{ar}, C2/3), 123.1 (2 C_{ar}H, C8/9), 61.0 (2 OCH₃), 20.3 (2 CH₂), 15.8 (2 CH₃) ppm.

^{XXII} Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich

MS (EI)	$m/z = 344.2$ (100) $[M^+]$, 329.1 (51) $[M^+ - CH_3]$, 300.1 (15) $[M^+ - CH_3 - C_2H_5]$, 208.1 (75) $[C_{15}H_{12}O^+]$, 178.1 (20) $[C_{14}H_{10}^+]$, 165.1 (65) $[C_{13}H_9^+]$.
HR-MS	berechnet: 344,1776 gefunden: 344,1781
Schmelzpunkt	124-128°C
HPLC- Bedingungen	analytisch: MN Nucleosil 100 NO2 4,0 x 250 mm, <i>t</i> -BME / Hexan 5 : 95, 52 bar, 1 ml/min, $t_{ret} = 3,64$ min. präparativ: Knauer Eurospher 100 CN 16 x 250 mm plus Vorsäule 16 x 30 mm, <i>t</i> -BME / Hexan 5 : 95, 40 bar, 16 ml/min, $t_{ret} = 4,15$, ca 10 mg / Lauf.

7 Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
DCM	Dichlormethan
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektosprayionisation
FAB	Fast-Atom-Bombardement
h	Stunde
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
PE	Petrolether = Wundbenzin 40/60
STM	Scanning Tunneling Microscopy
<i>t</i> -BDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
<i>t</i> -BME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
TM	Trägermaterial
TPH	2,3-Diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen 61
TPHC	η^6 -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)-chrom(0) 59
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

7.2 Kristallstrukturanalysen

7.2.1.1 1-Methoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylnaphthalen 27

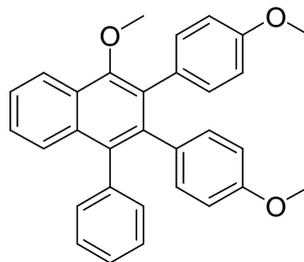
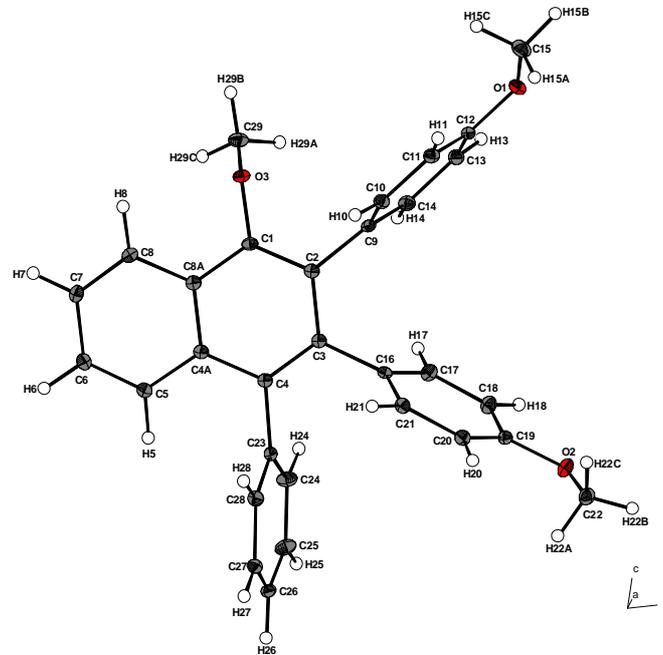


Table 1. Crystal data and structure refinement for CR283.

Identification code	joerg78/GDOE057
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₆ O ₃
Formula weight	446.52
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 10.7063(3) Å α = 74.424(2)° b = 11.0385(3) Å β = 64.125(2)° c = 11.5638(4) Å γ = 70.639(2)°
Volume	1147.67(6) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.292 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹
F(000)	472
Crystal size	0.28 x 0.26 x 0.14 mm
Theta range for data collection	3.29 to 27.49°
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	21888 / 5196 [R(int) = 0.0433]
Completeness to theta = 27.49	98.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9886 and 0.9774
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5196 / 0 / 411
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0982
R indices (all data)	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1065
Largest diff. peak and hole	0.183 and -0.260 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg78.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized

Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7099(1)	9536(1)	1400(1)	28(1)
O(2)	7180(1)	11505(1)	-5591(1)	28(1)
O(3)	7660(1)	4403(1)	202(1)	23(1)
C(1)	7581(1)	4761(1)	-1015(1)	19(1)
C(2)	7458(1)	6037(1)	-1596(1)	19(1)
C(3)	7393(1)	6380(1)	-2858(1)	18(1)
C(4)	7427(1)	5444(1)	-3473(1)	19(1)
C(4A)	7545(1)	4121(1)	-2859(1)	19(1)
C(5)	7548(1)	3133(1)	-3436(1)	21(1)
C(6)	7679(1)	1874(1)	-2835(1)	23(1)
C(7)	7840(1)	1525(1)	-1634(1)	25(1)
C(8)	7825(1)	2450(1)	-1039(1)	23(1)
C(8A)	7656(1)	3770(1)	-1625(1)	19(1)
C(9)	7410(1)	7014(1)	-885(1)	20(1)
C(10)	8641(1)	7081(1)	-802(1)	22(1)
C(11)	8595(1)	7921(1)	-67(1)	23(1)
C(12)	7284(1)	8695(1)	619(1)	21(1)
C(13)	6044(1)	8649(1)	543(1)	24(1)
C(14)	6108(1)	7821(1)	-204(1)	24(1)
C(15)	8244(2)	9391(2)	1777(2)	36(1)
C(16)	7346(1)	7743(1)	-3553(1)	19(1)
C(17)	6079(1)	8722(1)	-3302(1)	25(1)
C(18)	6052(1)	9959(1)	-3996(1)	26(1)
C(19)	7309(1)	10246(1)	-4958(1)	21(1)
C(20)	8581(1)	9297(1)	-5215(1)	23(1)
C(21)	8583(1)	8051(1)	-4518(1)	22(1)
C(22)	8466(1)	11868(1)	-6496(1)	28(1)
C(23)	7353(1)	5762(1)	-4789(1)	19(1)
C(24)	6046(1)	6275(1)	-4927(1)	29(1)
C(25)	5957(1)	6443(1)	-6126(1)	31(1)
C(26)	7181(1)	6113(1)	-7207(1)	24(1)
C(27)	8497(1)	5655(1)	-7092(1)	24(1)
C(28)	8580(1)	5474(1)	-5892(1)	23(1)
C(29)	6283(2)	4379(1)	1231(1)	30(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for joerg78.

O(1)-C(12)	1.3742(13)
O(1)-C(15)	1.4203(16)
O(2)-C(19)	1.3785(13)
O(2)-C(22)	1.4267(15)
O(3)-C(1)	1.3882(13)
O(3)-C(29)	1.4384(15)
C(1)-C(2)	1.3783(16)
C(1)-C(8A)	1.4161(16)
C(2)-C(3)	1.4332(16)
C(2)-C(9)	1.4979(15)
C(3)-C(4)	1.3859(15)
C(3)-C(16)	1.4991(15)
C(4)-C(4A)	1.4325(15)
C(4)-C(23)	1.4982(16)
C(4A)-C(8A)	1.4216(16)
C(4A)-C(5)	1.4221(15)
C(5)-C(6)	1.3678(16)
C(5)-H(5)	0.992(14)
C(6)-C(7)	1.4092(18)
C(6)-H(6)	0.996(13)
C(7)-C(8)	1.3682(17)
C(7)-H(7)	0.965(13)
C(8)-C(8A)	1.4208(16)
C(8)-H(8)	0.992(14)
C(9)-C(10)	1.3895(17)
C(9)-C(14)	1.3973(16)
C(10)-C(11)	1.3931(16)
C(10)-H(10)	0.968(13)
C(11)-C(12)	1.3883(17)
C(11)-H(11)	0.978(15)
C(12)-C(13)	1.3859(17)
C(13)-C(14)	1.3845(17)
C(13)-H(13)	0.975(14)
C(14)-H(14)	0.975(15)
C(15)-H(15A)	1.028(16)
C(15)-H(15B)	1.017(15)
C(15)-H(15C)	1.033(17)
C(16)-C(21)	1.3863(16)
C(16)-C(17)	1.3946(16)
C(17)-C(18)	1.3843(17)
C(17)-H(17)	0.996(14)
C(18)-C(19)	1.3913(17)
C(18)-H(18)	0.980(14)
C(19)-C(20)	1.3811(17)
C(20)-C(21)	1.3950(16)
C(20)-H(20)	0.965(14)

C(21)-H(21)	0.983(13)
C(22)-H(22A)	1.023(15)
C(22)-H(22B)	0.987(14)
C(22)-H(22C)	1.005(16)
C(23)-C(24)	1.3871(17)
C(23)-C(28)	1.3898(16)
C(24)-C(25)	1.3888(18)
C(24)-H(24)	0.969(15)
C(25)-C(26)	1.3826(18)
C(25)-H(25)	0.982(17)
C(26)-C(27)	1.3830(17)
C(26)-H(26)	0.974(13)
C(27)-C(28)	1.3856(17)
C(27)-H(27)	0.977(15)
C(28)-H(28)	0.982(15)
C(29)-H(29A)	0.985(15)
C(29)-H(29B)	0.986(17)
C(29)-H(29C)	1.001(15)
C(12)-O(1)-C(15)	117.60(10)
C(19)-O(2)-C(22)	117.30(9)
C(1)-O(3)-C(29)	112.26(9)
C(2)-C(1)-O(3)	120.04(10)
C(2)-C(1)-C(8A)	122.38(10)
O(3)-C(1)-C(8A)	117.57(10)
C(1)-C(2)-C(3)	118.97(10)
C(1)-C(2)-C(9)	118.59(10)
C(3)-C(2)-C(9)	122.43(10)
C(4)-C(3)-C(2)	120.38(10)
C(4)-C(3)-C(16)	119.12(10)
C(2)-C(3)-C(16)	120.46(9)
C(3)-C(4)-C(4A)	120.28(10)
C(3)-C(4)-C(23)	122.08(10)
C(4A)-C(4)-C(23)	117.64(9)
C(8A)-C(4A)-C(5)	118.18(10)
C(8A)-C(4A)-C(4)	119.48(10)
C(5)-C(4A)-C(4)	122.34(10)
C(6)-C(5)-C(4A)	121.13(11)
C(6)-C(5)-H(5)	119.1(7)
C(4A)-C(5)-H(5)	119.8(7)
C(5)-C(6)-C(7)	120.39(11)
C(5)-C(6)-H(6)	120.5(8)
C(7)-C(6)-H(6)	119.2(7)
C(8)-C(7)-C(6)	120.25(11)
C(8)-C(7)-H(7)	119.5(8)
C(6)-C(7)-H(7)	120.2(8)
C(7)-C(8)-C(8A)	120.61(11)
C(7)-C(8)-H(8)	118.8(7)
C(8A)-C(8)-H(8)	120.6(7)

C(1)-C(8A)-C(8)	122.17(10)
C(1)-C(8A)-C(4A)	118.45(10)
C(8)-C(8A)-C(4A)	119.38(10)
C(10)-C(9)-C(14)	117.86(10)
C(10)-C(9)-C(2)	121.11(10)
C(14)-C(9)-C(2)	120.86(10)
C(9)-C(10)-C(11)	121.68(11)
C(9)-C(10)-H(10)	120.0(7)
C(11)-C(10)-H(10)	118.3(7)
C(12)-C(11)-C(10)	119.28(11)
C(12)-C(11)-H(11)	121.6(8)
C(10)-C(11)-H(11)	119.0(8)
O(1)-C(12)-C(13)	115.47(10)
O(1)-C(12)-C(11)	124.61(11)
C(13)-C(12)-C(11)	119.93(10)
C(14)-C(13)-C(12)	120.18(11)
C(14)-C(13)-H(13)	121.4(8)
C(12)-C(13)-H(13)	118.3(8)
C(13)-C(14)-C(9)	121.06(12)
C(13)-C(14)-H(14)	118.8(8)
C(9)-C(14)-H(14)	120.1(8)
O(1)-C(15)-H(15A)	110.6(9)
O(1)-C(15)-H(15B)	103.4(8)
H(15A)-C(15)-H(15B)	111.3(11)
O(1)-C(15)-H(15C)	111.2(9)
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.0(13)
H(15B)-C(15)-H(15C)	111.3(12)
C(21)-C(16)-C(17)	117.77(10)
C(21)-C(16)-C(3)	119.80(10)
C(17)-C(16)-C(3)	122.38(10)
C(18)-C(17)-C(16)	121.26(11)
C(18)-C(17)-H(17)	119.1(8)
C(16)-C(17)-H(17)	119.6(8)
C(17)-C(18)-C(19)	119.89(11)
C(17)-C(18)-H(18)	120.8(8)
C(19)-C(18)-H(18)	119.3(8)
O(2)-C(19)-C(20)	124.28(10)
O(2)-C(19)-C(18)	115.76(10)
C(20)-C(19)-C(18)	119.96(10)
C(19)-C(20)-C(21)	119.33(11)
C(19)-C(20)-H(20)	121.0(8)
C(21)-C(20)-H(20)	119.6(8)
C(16)-C(21)-C(20)	121.77(11)
C(16)-C(21)-H(21)	119.8(7)
C(20)-C(21)-H(21)	118.4(7)
O(2)-C(22)-H(22A)	110.9(8)
O(2)-C(22)-H(22B)	104.5(8)
H(22A)-C(22)-H(22B)	112.7(11)
O(2)-C(22)-H(22C)	111.8(8)

H(22A)-C(22)-H(22C)	109.9(12)
H(22B)-C(22)-H(22C)	106.8(11)
C(24)-C(23)-C(28)	118.27(11)
C(24)-C(23)-C(4)	120.78(10)
C(28)-C(23)-C(4)	120.83(10)
C(23)-C(24)-C(25)	120.93(11)
C(23)-C(24)-H(24)	119.6(9)
C(25)-C(24)-H(24)	119.5(9)
C(26)-C(25)-C(24)	120.16(12)
C(26)-C(25)-H(25)	120.2(9)
C(24)-C(25)-H(25)	119.6(9)
C(25)-C(26)-C(27)	119.40(11)
C(25)-C(26)-H(26)	120.1(7)
C(27)-C(26)-H(26)	120.5(7)
C(26)-C(27)-C(28)	120.23(11)
C(26)-C(27)-H(27)	120.2(9)
C(28)-C(27)-H(27)	119.6(9)
C(27)-C(28)-C(23)	120.93(11)
C(27)-C(28)-H(28)	119.5(8)
C(23)-C(28)-H(28)	119.6(8)
O(3)-C(29)-H(29A)	110.8(8)
O(3)-C(29)-H(29B)	106.8(9)
H(29A)-C(29)-H(29B)	107.6(12)
O(3)-C(29)-H(29C)	112.3(8)
H(29A)-C(29)-H(29C)	108.5(12)
H(29B)-C(29)-H(29C)	110.6(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg78.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	34(1)	30(1)	25(1)	-10(1)	-13(1)	-8(1)
O(2)	25(1)	23(1)	30(1)	4(1)	-9(1)	-7(1)
O(3)	25(1)	30(1)	16(1)	0(1)	-10(1)	-9(1)
C(1)	16(1)	25(1)	17(1)	-2(1)	-7(1)	-5(1)
C(2)	14(1)	23(1)	18(1)	-4(1)	-5(1)	-4(1)
C(3)	14(1)	22(1)	18(1)	-4(1)	-5(1)	-3(1)
C(4)	14(1)	22(1)	18(1)	-3(1)	-6(1)	-3(1)
C(4A)	14(1)	23(1)	18(1)	-4(1)	-5(1)	-3(1)
C(5)	18(1)	25(1)	20(1)	-5(1)	-6(1)	-5(1)
C(6)	21(1)	23(1)	26(1)	-7(1)	-7(1)	-6(1)
C(7)	24(1)	20(1)	27(1)	-1(1)	-8(1)	-7(1)
C(8)	23(1)	24(1)	21(1)	0(1)	-9(1)	-6(1)
C(8A)	14(1)	23(1)	19(1)	-3(1)	-5(1)	-4(1)
C(9)	23(1)	21(1)	15(1)	0(1)	-8(1)	-7(1)
C(10)	20(1)	25(1)	18(1)	-4(1)	-4(1)	-7(1)
C(11)	23(1)	28(1)	20(1)	-1(1)	-8(1)	-11(1)
C(12)	29(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	-9(1)	-8(1)
C(13)	24(1)	24(1)	23(1)	-6(1)	-9(1)	0(1)
C(14)	22(1)	28(1)	24(1)	-4(1)	-12(1)	-4(1)
C(15)	43(1)	41(1)	35(1)	-10(1)	-20(1)	-15(1)
C(16)	22(1)	22(1)	16(1)	-4(1)	-9(1)	-6(1)
C(17)	20(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
C(18)	21(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	-8(1)	-2(1)
C(19)	26(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	-11(1)	-6(1)
C(20)	20(1)	26(1)	21(1)	-4(1)	-5(1)	-8(1)
C(21)	19(1)	23(1)	23(1)	-5(1)	-8(1)	-4(1)
C(22)	29(1)	27(1)	27(1)	1(1)	-10(1)	-13(1)
C(23)	21(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	-8(1)	-5(1)
C(24)	20(1)	41(1)	20(1)	-2(1)	-6(1)	-5(1)
C(25)	24(1)	43(1)	27(1)	4(1)	-15(1)	-10(1)
C(26)	34(1)	24(1)	20(1)	2(1)	-14(1)	-13(1)
C(27)	26(1)	24(1)	20(1)	-5(1)	-7(1)	-3(1)
C(28)	19(1)	26(1)	24(1)	-5(1)	-9(1)	-2(1)
C(29)	30(1)	42(1)	18(1)	-2(1)	-6(1)	-16(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg78.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	7437(14)	3358(12)	-4282(13)	26(3)
H(6)	7666(14)	1192(13)	-3243(13)	29(3)
H(7)	7921(14)	638(13)	-1207(12)	24(3)
H(8)	7919(14)	2184(12)	-185(13)	25(3)
H(10)	9558(14)	6523(12)	-1248(12)	22(3)
H(11)	9482(16)	7918(13)	-13(13)	34(4)
H(13)	5133(15)	9183(13)	1056(13)	30(4)
H(14)	5219(16)	7780(13)	-218(13)	32(4)
H(15A)	9099(17)	9655(14)	993(16)	44(4)
H(15B)	7812(16)	10004(14)	2448(15)	40(4)
H(15C)	8575(18)	8444(17)	2174(16)	54(5)
H(17)	5173(16)	8532(13)	-2608(14)	35(4)
H(18)	5156(15)	10640(13)	-3820(13)	32(4)
H(20)	9458(15)	9473(12)	-5894(13)	27(3)
H(21)	9494(14)	7383(12)	-4721(12)	25(3)
H(22A)	8931(16)	11382(13)	-7279(14)	37(4)
H(22B)	8162(15)	12815(14)	-6733(13)	33(4)
H(22C)	9169(16)	11713(13)	-6081(14)	37(4)
H(24)	5184(16)	6519(13)	-4178(14)	39(4)
H(25)	5021(18)	6801(15)	-6201(15)	47(4)
H(26)	7115(13)	6217(11)	-8043(13)	21(3)
H(27)	9374(17)	5452(14)	-7856(15)	39(4)
H(28)	9516(16)	5116(13)	-5816(13)	33(4)
H(29A)	5636(16)	5256(14)	1272(13)	34(4)
H(29B)	6443(17)	4091(15)	2051(16)	48(4)
H(29C)	5814(16)	3789(13)	1128(14)	35(4)

Table 6. Torsion angles [°] for joerg78.

C(29)-O(3)-C(1)-C(2)	94.85(12)
C(29)-O(3)-C(1)-C(8A)	-86.11(12)
O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	179.38(9)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(3)	0.38(16)
O(3)-C(1)-C(2)-C(9)	-0.06(16)
C(8A)-C(1)-C(2)-C(9)	-179.05(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.22(16)
C(9)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.37(10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(16)	-176.38(10)
C(9)-C(2)-C(3)-C(16)	3.03(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4A)	-0.78(16)
C(16)-C(3)-C(4)-C(4A)	176.86(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(23)	179.62(10)
C(16)-C(3)-C(4)-C(23)	-2.74(16)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-1.24(16)
C(23)-C(4)-C(4A)-C(8A)	178.38(9)
C(3)-C(4)-C(4A)-C(5)	178.40(10)
C(23)-C(4)-C(4A)-C(8A)	-1.98(16)
C(8A)-C(4A)-C(5)-C(6)	-1.14(16)
C(4)-C(4A)-C(5)-C(6)	179.23(10)
C(4A)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.11(17)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.85(18)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8A)	-0.30(18)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(8)	178.12(10)
O(3)-C(1)-C(8A)-C(8)	-0.90(16)
C(2)-C(1)-C(8A)-C(4A)	-2.36(16)
O(3)-C(1)-C(8A)-C(4A)	178.62(9)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(1)	177.56(11)
C(7)-C(8)-C(8A)-C(4A)	-1.96(17)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(1)	-176.90(10)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(1)	2.75(15)
C(5)-C(4A)-C(8A)-C(8)	2.64(15)
C(4)-C(4A)-C(8A)-C(8)	-177.72(10)
C(1)-C(2)-C(9)-C(10)	75.28(14)
C(3)-C(2)-C(9)-C(10)	-104.13(13)
C(1)-C(2)-C(9)-C(14)	-99.84(13)
C(3)-C(2)-C(9)-C(14)	80.75(14)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.11(17)
C(2)-C(9)-C(10)-C(11)	-175.37(11)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	1.26(18)
C(15)-O(1)-C(12)-C(13)	164.39(11)
C(15)-O(1)-C(12)-C(11)	-15.51(17)
C(10)-C(11)-C(12)-O(1)	178.33(10)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.56(17)
O(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.16(10)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.74(18)

C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	0.43(18)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.74(17)
C(2)-C(9)-C(14)-C(13)	174.53(11)
C(4)-C(3)-C(16)-C(21)	-77.34(14)
C(2)-C(3)-C(16)-C(21)	100.29(12)
C(4)-C(3)-C(16)-C(17)	100.19(13)
C(2)-C(3)-C(16)-C(17)	-82.18(14)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	0.42(18)
C(3)-C(16)-C(17)-C(18)	-177.15(11)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.55(19)
C(22)-O(2)-C(19)-C(20)	-5.16(16)
C(22)-O(2)-C(19)-C(18)	174.19(11)
C(17)-C(18)-C(19)-O(2)	-179.59(11)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.21(18)
O(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.61(10)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.06(17)
C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	0.46(17)
C(3)-C(16)-C(21)-C(20)	178.10(10)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-1.20(18)
C(3)-C(4)-C(23)-C(24)	-82.14(15)
C(4A)-C(4)-C(23)-C(24)	98.25(13)
C(3)-C(4)-C(23)-C(28)	101.98(13)
C(4A)-C(4)-C(23)-C(28)	-77.63(14)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	2.85(18)
C(4)-C(23)-C(24)-C(25)	-173.14(11)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.8(2)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-2.06(19)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	2.80(18)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.70(18)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-2.10(17)
C(4)-C(23)-C(28)-C(27)	173.88(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.2.1.2 4,6-Dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen 30

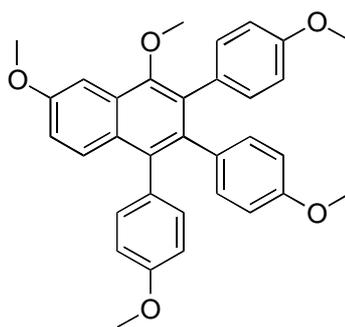
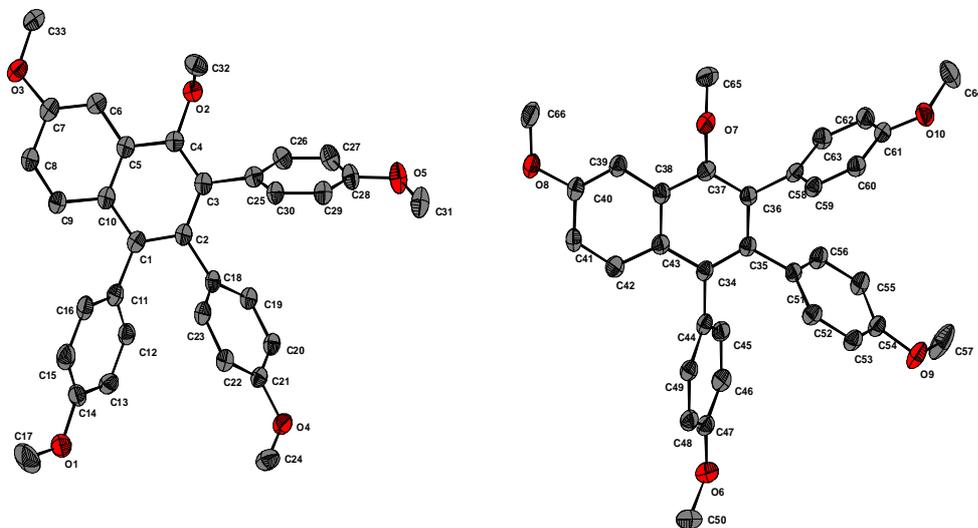


Table 1. Crystal data and structure refinement for CR-280.

Identification code	GDOE078, Greg697
Device Type	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C33 H30 O5
Formula weight	506.57
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 9.5819(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 15.3085(10) Å $\beta = 96.750(5)^\circ$ c = 18.1533(10) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2644.4(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.272 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹
F(000)	1072
Crystal size	0.52 x 0.16 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.86 to 27.49°
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	33809 / 6094 [R(int) = 0.0978]
Completeness to theta = 27.49	96.7 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9983 and 0.9572
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6094 / 1 / 696
Goodness-of-fit on F ²	1.012
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1063
R indices (all data)	R1 = 0.1045, wR2 = 0.1239
Extinction coefficient	0.0048(14)
Largest diff. peak and hole	0.227 and -0.244 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for CR-280.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2666(3)	2575(3)	7851(2)	40(1)
C(2)	-2742(3)	1915(3)	8371(2)	40(1)
C(3)	-2929(3)	1026(3)	8138(2)	41(1)
C(4)	-3038(3)	835(3)	7387(2)	40(1)
C(5)	-2938(3)	1490(3)	6837(2)	39(1)
C(6)	-3005(4)	1283(3)	6079(2)	44(1)
C(7)	-2843(4)	1920(3)	5566(2)	47(1)
C(8)	-2636(4)	2785(3)	5798(2)	48(1)
C(9)	-2612(4)	3011(3)	6523(2)	46(1)
C(10)	-2740(3)	2370(3)	7077(2)	40(1)
C(11)	-2518(4)	3508(3)	8084(2)	43(1)
C(12)	-3540(4)	3928(3)	8436(2)	46(1)
C(13)	-3367(5)	4774(3)	8676(2)	57(1)
C(14)	-2144(6)	5236(3)	8551(2)	64(1)
C(15)	-1115(5)	4826(3)	8207(2)	65(1)
C(16)	-1300(4)	3973(3)	7983(2)	52(1)
C(17)	-873(9)	6583(4)	8659(4)	118(2)
C(18)	-2592(4)	2159(2)	9174(2)	40(1)
C(19)	-3640(3)	2002(3)	9632(2)	41(1)
C(20)	-3552(4)	2312(3)	10341(2)	43(1)
C(21)	-2412(4)	2831(3)	10630(2)	41(1)
C(22)	-1327(4)	2967(3)	10198(2)	44(1)
C(23)	-1425(4)	2632(3)	9489(2)	44(1)
C(24)	-1370(5)	3737(3)	11612(3)	68(1)
C(25)	-2959(4)	334(3)	8707(2)	42(1)
C(26)	-4141(4)	-191(3)	8738(2)	49(1)
C(27)	-4229(4)	-763(3)	9316(3)	57(1)
C(28)	-3137(4)	-820(3)	9889(2)	53(1)
C(29)	-1910(4)	-349(3)	9853(2)	48(1)
C(30)	-1852(4)	224(3)	9264(2)	44(1)
C(31)	-2329(5)	-1369(4)	11093(3)	70(1)
C(32)	-1905(4)	-471(3)	7132(3)	60(1)
C(33)	-3163(5)	964(3)	4533(2)	60(1)
C(34)	-7488(3)	1099(2)	5492(2)	39(1)
C(35)	-7520(3)	1816(3)	5954(2)	38(1)
C(36)	-7299(3)	2675(2)	5686(2)	38(1)
C(37)	-7008(4)	2780(3)	4970(2)	41(1)
C(38)	-6905(4)	2060(2)	4486(2)	41(1)
C(39)	-6555(4)	2181(3)	3753(2)	46(1)
C(40)	-6498(4)	1483(3)	3296(2)	47(1)

C(41)	-6793(4)	639(3)	3532(2)	46(1)
C(42)	-7125(4)	508(3)	4231(2)	47(1)
C(43)	-7181(4)	1214(3)	4742(2)	42(1)
C(44)	-7767(4)	211(3)	5772(2)	40(1)
C(45)	-6836(4)	-190(3)	6317(2)	45(1)
C(46)	-7089(4)	-998(3)	6587(2)	48(1)
C(47)	-8301(4)	-1451(3)	6322(2)	45(1)
C(48)	-9262(4)	-1072(3)	5786(2)	47(1)
C(49)	-8989(4)	-256(3)	5520(2)	42(1)
C(50)	-9658(5)	-2761(3)	6343(3)	67(1)
C(51)	-7786(3)	1700(2)	6738(2)	36(1)
C(52)	-9147(4)	1562(3)	6928(2)	45(1)
C(53)	-9372(4)	1409(3)	7643(2)	46(1)
C(54)	-8269(4)	1378(3)	8203(2)	44(1)
C(55)	-6912(4)	1538(3)	8034(2)	49(1)
C(56)	-6700(4)	1691(3)	7306(2)	47(1)
C(57)	-7479(5)	1153(5)	9484(2)	102(2)
C(58)	-7486(4)	3451(2)	6166(2)	40(1)
C(59)	-8826(4)	3824(3)	6169(2)	41(1)
C(60)	-9028(4)	4535(3)	6611(2)	44(1)
C(61)	-7928(4)	4884(3)	7072(2)	43(1)
C(62)	-6596(4)	4522(3)	7084(2)	48(1)
C(63)	-6402(4)	3819(3)	6635(2)	47(1)
C(64)	-7108(5)	6034(4)	7905(3)	75(1)
C(65)	-5454(4)	3923(3)	4771(3)	58(1)
C(66)	-5928(6)	2371(3)	2281(2)	73(1)
O(1)	-2076(5)	6077(2)	8808(2)	87(1)
O(2)	-3210(3)	-21(2)	7147(1)	48(1)
O(3)	-2856(3)	1802(2)	4817(1)	59(1)
O(4)	-2463(3)	3153(2)	11329(1)	53(1)
O(5)	-3360(3)	-1368(2)	10465(2)	68(1)
O(6)	-8434(3)	-2266(2)	6627(2)	58(1)
O(7)	-6874(3)	3613(2)	4678(1)	49(1)
O(8)	-6174(3)	1529(2)	2574(1)	58(1)
O(9)	-8608(3)	1200(2)	8897(1)	63(1)
O(10)	-8240(3)	5583(2)	7492(2)	54(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for CR-280.

C(1)-C(2)	1.390(5)
C(1)-C(10)	1.433(5)
C(1)-C(11)	1.491(6)
C(2)-C(3)	1.430(6)
C(2)-C(18)	1.496(5)
C(3)-C(4)	1.386(5)
C(3)-C(25)	1.483(5)
C(4)-O(2)	1.385(5)
C(4)-C(5)	1.426(5)
C(5)-C(6)	1.406(5)
C(5)-C(10)	1.421(6)
C(6)-C(7)	1.370(6)
C(6)-H(6A)	0.9500
C(7)-O(3)	1.369(5)
C(7)-C(8)	1.397(6)
C(8)-C(9)	1.358(5)
C(8)-H(8A)	0.9500
C(9)-C(10)	1.421(5)
C(9)-H(9A)	0.9500
C(11)-C(12)	1.388(6)
C(11)-C(16)	1.397(5)
C(12)-C(13)	1.372(6)
C(12)-H(12A)	0.9500
C(13)-C(14)	1.409(7)
C(13)-H(13A)	0.9500
C(14)-O(1)	1.369(6)
C(14)-C(15)	1.379(7)
C(15)-C(16)	1.373(7)
C(15)-H(15A)	0.9500
C(16)-H(16A)	0.9500
C(17)-O(1)	1.440(7)
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-C(23)	1.396(5)
C(18)-C(19)	1.397(5)
C(19)-C(20)	1.365(5)
C(19)-H(19A)	0.9500
C(20)-C(21)	1.402(5)
C(20)-H(20A)	0.9500
C(21)-O(4)	1.368(4)
C(21)-C(22)	1.389(5)
C(22)-C(23)	1.380(5)
C(22)-H(22A)	0.9500
C(23)-H(23A)	0.9500
C(24)-O(4)	1.427(5)

C(24)-H(24A)	0.9800
C(24)-H(24B)	0.9800
C(24)-H(24C)	0.9800
C(25)-C(30)	1.388(5)
C(25)-C(26)	1.396(5)
C(26)-C(27)	1.377(6)
C(26)-H(26A)	0.9500
C(27)-C(28)	1.388(6)
C(27)-H(27A)	0.9500
C(28)-O(5)	1.377(5)
C(28)-C(29)	1.387(6)
C(29)-C(30)	1.388(5)
C(29)-H(29A)	0.9500
C(30)-H(30A)	0.9500
C(31)-O(5)	1.418(6)
C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-O(2)	1.430(5)
C(32)-H(32A)	0.9800
C(32)-H(32B)	0.9800
C(32)-H(32C)	0.9800
C(33)-O(3)	1.401(6)
C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-C(35)	1.384(5)
C(34)-C(43)	1.437(5)
C(34)-C(44)	1.487(5)
C(35)-C(36)	1.426(5)
C(35)-C(51)	1.486(5)
C(36)-C(37)	1.370(5)
C(36)-C(58)	1.496(5)
C(37)-O(7)	1.392(5)
C(37)-C(38)	1.421(5)
C(38)-C(43)	1.411(5)
C(38)-C(39)	1.422(5)
C(39)-C(40)	1.358(6)
C(39)-H(39A)	0.9500
C(40)-O(8)	1.383(5)
C(40)-C(41)	1.402(6)
C(41)-C(42)	1.358(5)
C(41)-H(41A)	0.9500
C(42)-C(43)	1.428(5)
C(42)-H(42A)	0.9500
C(44)-C(45)	1.395(5)
C(44)-C(49)	1.401(5)
C(45)-C(46)	1.362(6)
C(45)-H(45A)	0.9500

C(46)-C(47)	1.390(6)
C(46)-H(46A)	0.9500
C(47)-O(6)	1.377(5)
C(47)-C(48)	1.386(5)
C(48)-C(49)	1.376(6)
C(48)-H(48A)	0.9500
C(49)-H(49A)	0.9500
C(50)-O(6)	1.439(5)
C(50)-H(50A)	0.9800
C(50)-H(50B)	0.9800
C(50)-H(50C)	0.9800
C(51)-C(56)	1.376(5)
C(51)-C(52)	1.404(5)
C(52)-C(53)	1.361(5)
C(52)-H(52A)	0.9500
C(53)-C(54)	1.378(5)
C(53)-H(53A)	0.9500
C(54)-O(9)	1.365(4)
C(54)-C(55)	1.392(5)
C(55)-C(56)	1.380(5)
C(55)-H(55A)	0.9500
C(56)-H(56A)	0.9500
C(57)-O(9)	1.429(5)
C(57)-H(57A)	0.9800
C(57)-H(57B)	0.9800
C(57)-H(57C)	0.9800
C(58)-C(63)	1.384(5)
C(58)-C(59)	1.406(5)
C(59)-C(60)	1.380(5)
C(59)-H(59A)	0.9500
C(60)-C(61)	1.374(5)
C(60)-H(60A)	0.9500
C(61)-O(10)	1.367(5)
C(61)-C(62)	1.389(5)
C(62)-C(63)	1.376(6)
C(62)-H(62A)	0.9500
C(63)-H(63A)	0.9500
C(64)-O(10)	1.423(5)
C(64)-H(64A)	0.9800
C(64)-H(64B)	0.9800
C(64)-H(64C)	0.9800
C(65)-O(7)	1.432(5)
C(65)-H(65A)	0.9800
C(65)-H(65B)	0.9800
C(65)-H(65C)	0.9800
C(66)-O(8)	1.426(6)
C(66)-H(66A)	0.9800
C(66)-H(66B)	0.9800
C(66)-H(66C)	0.9800

C(2)-C(1)-C(10)	120.4(4)
C(2)-C(1)-C(11)	120.9(3)
C(10)-C(1)-C(11)	118.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.3(3)
C(1)-C(2)-C(18)	118.3(3)
C(3)-C(2)-C(18)	121.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(3)
C(4)-C(3)-C(25)	121.9(4)
C(2)-C(3)-C(25)	119.1(3)
O(2)-C(4)-C(3)	120.1(3)
O(2)-C(4)-C(5)	117.5(3)
C(3)-C(4)-C(5)	122.4(4)
C(6)-C(5)-C(10)	120.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.8(4)
C(10)-C(5)-C(4)	118.0(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.7(4)
C(7)-C(6)-H(6A)	119.7
C(5)-C(6)-H(6A)	119.7
O(3)-C(7)-C(6)	126.4(4)
O(3)-C(7)-C(8)	114.2(4)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.3(4)
C(9)-C(8)-H(8A)	119.3
C(7)-C(8)-H(8A)	119.3
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(4)
C(8)-C(9)-H(9A)	119.4
C(10)-C(9)-H(9A)	119.4
C(9)-C(10)-C(5)	117.2(3)
C(9)-C(10)-C(1)	123.0(4)
C(5)-C(10)-C(1)	119.9(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.1(4)
C(12)-C(11)-C(1)	121.6(3)
C(16)-C(11)-C(1)	120.2(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(4)
C(13)-C(12)-H(12A)	119.4
C(11)-C(12)-H(12A)	119.4
C(12)-C(13)-C(14)	119.6(4)
C(12)-C(13)-H(13A)	120.2
C(14)-C(13)-H(13A)	120.2
O(1)-C(14)-C(15)	125.0(5)
O(1)-C(14)-C(13)	115.1(5)
C(15)-C(14)-C(13)	119.8(4)
C(16)-C(15)-C(14)	119.5(4)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.2
C(14)-C(15)-H(15A)	120.2
C(15)-C(16)-C(11)	121.7(4)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.1
C(11)-C(16)-H(16A)	119.1

O(1)-C(17)-H(17A)	109.5
O(1)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
O(1)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(23)-C(18)-C(19)	116.3(3)
C(23)-C(18)-C(2)	120.6(3)
C(19)-C(18)-C(2)	122.9(3)
C(20)-C(19)-C(18)	122.1(3)
C(20)-C(19)-H(19A)	119.0
C(18)-C(19)-H(19A)	119.0
C(19)-C(20)-C(21)	120.6(3)
C(19)-C(20)-H(20A)	119.7
C(21)-C(20)-H(20A)	119.7
O(4)-C(21)-C(22)	125.5(3)
O(4)-C(21)-C(20)	116.1(3)
C(22)-C(21)-C(20)	118.4(3)
C(23)-C(22)-C(21)	119.8(4)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.1
C(21)-C(22)-H(22A)	120.1
C(22)-C(23)-C(18)	122.6(3)
C(22)-C(23)-H(23A)	118.7
C(18)-C(23)-H(23A)	118.7
O(4)-C(24)-H(24A)	109.5
O(4)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
O(4)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(30)-C(25)-C(26)	117.1(4)
C(30)-C(25)-C(3)	121.3(3)
C(26)-C(25)-C(3)	121.5(3)
C(27)-C(26)-C(25)	121.3(4)
C(27)-C(26)-H(26A)	119.4
C(25)-C(26)-H(26A)	119.4
C(26)-C(27)-C(28)	120.2(4)
C(26)-C(27)-H(27A)	119.9
C(28)-C(27)-H(27A)	119.9
O(5)-C(28)-C(29)	124.1(4)
O(5)-C(28)-C(27)	115.9(4)
C(29)-C(28)-C(27)	120.0(4)
C(28)-C(29)-C(30)	118.4(4)
C(28)-C(29)-H(29A)	120.8
C(30)-C(29)-H(29A)	120.8
C(25)-C(30)-C(29)	122.7(3)
C(25)-C(30)-H(30A)	118.6
C(29)-C(30)-H(30A)	118.6
O(5)-C(31)-H(31A)	109.5

O(5)-C(31)-H(31B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
O(5)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
O(2)-C(32)-H(32A)	109.5
O(2)-C(32)-H(32B)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
O(2)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
O(3)-C(33)-H(33A)	109.5
O(3)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
O(3)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(35)-C(34)-C(43)	120.0(3)
C(35)-C(34)-C(44)	120.0(3)
C(43)-C(34)-C(44)	120.0(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.6(3)
C(34)-C(35)-C(51)	120.3(3)
C(36)-C(35)-C(51)	119.1(3)
C(37)-C(36)-C(35)	119.2(3)
C(37)-C(36)-C(58)	120.7(3)
C(35)-C(36)-C(58)	120.0(3)
C(36)-C(37)-O(7)	120.5(3)
C(36)-C(37)-C(38)	122.1(4)
O(7)-C(37)-C(38)	117.4(3)
C(43)-C(38)-C(37)	118.7(3)
C(43)-C(38)-C(39)	120.1(3)
C(37)-C(38)-C(39)	121.2(3)
C(40)-C(39)-C(38)	120.1(4)
C(40)-C(39)-H(39A)	120.0
C(38)-C(39)-H(39A)	120.0
C(39)-C(40)-O(8)	124.8(4)
C(39)-C(40)-C(41)	120.9(3)
O(8)-C(40)-C(41)	114.3(3)
C(42)-C(41)-C(40)	120.0(4)
C(42)-C(41)-H(41A)	120.0
C(40)-C(41)-H(41A)	120.0
C(41)-C(42)-C(43)	121.7(4)
C(41)-C(42)-H(42A)	119.1
C(43)-C(42)-H(42A)	119.1
C(38)-C(43)-C(42)	117.3(3)
C(38)-C(43)-C(34)	119.4(3)
C(42)-C(43)-C(34)	123.4(3)
C(45)-C(44)-C(49)	116.6(4)
C(45)-C(44)-C(34)	121.3(3)

C(49)-C(44)-C(34)	122.1(3)
C(46)-C(45)-C(44)	121.9(4)
C(46)-C(45)-H(45A)	119.0
C(44)-C(45)-H(45A)	119.0
C(45)-C(46)-C(47)	120.3(4)
C(45)-C(46)-H(46A)	119.8
C(47)-C(46)-H(46A)	119.8
O(6)-C(47)-C(48)	125.2(3)
O(6)-C(47)-C(46)	115.3(3)
C(48)-C(47)-C(46)	119.6(4)
C(49)-C(48)-C(47)	119.2(3)
C(49)-C(48)-H(48A)	120.4
C(47)-C(48)-H(48A)	120.4
C(48)-C(49)-C(44)	122.3(3)
C(48)-C(49)-H(49A)	118.8
C(44)-C(49)-H(49A)	118.8
O(6)-C(50)-H(50A)	109.5
O(6)-C(50)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
O(6)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(56)-C(51)-C(52)	117.2(3)
C(56)-C(51)-C(35)	121.3(3)
C(52)-C(51)-C(35)	121.5(3)
C(53)-C(52)-C(51)	121.1(3)
C(53)-C(52)-H(52A)	119.5
C(51)-C(52)-H(52A)	119.5
C(52)-C(53)-C(54)	121.0(3)
C(52)-C(53)-H(53A)	119.5
C(54)-C(53)-H(53A)	119.5
O(9)-C(54)-C(53)	116.2(3)
O(9)-C(54)-C(55)	124.7(3)
C(53)-C(54)-C(55)	119.1(3)
C(56)-C(55)-C(54)	119.2(3)
C(56)-C(55)-H(55A)	120.4
C(54)-C(55)-H(55A)	120.4
C(51)-C(56)-C(55)	122.4(3)
C(51)-C(56)-H(56A)	118.8
C(55)-C(56)-H(56A)	118.8
O(9)-C(57)-H(57A)	109.5
O(9)-C(57)-H(57B)	109.5
H(57A)-C(57)-H(57B)	109.5
O(9)-C(57)-H(57C)	109.5
H(57A)-C(57)-H(57C)	109.5
H(57B)-C(57)-H(57C)	109.5
C(63)-C(58)-C(59)	116.8(3)
C(63)-C(58)-C(36)	123.3(3)
C(59)-C(58)-C(36)	119.8(3)

C(60)-C(59)-C(58)	120.9(3)
C(60)-C(59)-H(59A)	119.6
C(58)-C(59)-H(59A)	119.6
C(61)-C(60)-C(59)	120.7(3)
C(61)-C(60)-H(60A)	119.6
C(59)-C(60)-H(60A)	119.6
O(10)-C(61)-C(60)	116.2(3)
O(10)-C(61)-C(62)	124.3(3)
C(60)-C(61)-C(62)	119.5(3)
C(63)-C(62)-C(61)	119.4(3)
C(63)-C(62)-H(62A)	120.3
C(61)-C(62)-H(62A)	120.3
C(62)-C(63)-C(58)	122.6(3)
C(62)-C(63)-H(63A)	118.7
C(58)-C(63)-H(63A)	118.7
O(10)-C(64)-H(64A)	109.5
O(10)-C(64)-H(64B)	109.5
H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5
O(10)-C(64)-H(64C)	109.5
H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5
H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5
O(7)-C(65)-H(65A)	109.5
O(7)-C(65)-H(65B)	109.5
H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5
O(7)-C(65)-H(65C)	109.5
H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5
H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5
O(8)-C(66)-H(66A)	109.5
O(8)-C(66)-H(66B)	109.5
H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5
O(8)-C(66)-H(66C)	109.5
H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5
H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5
C(14)-O(1)-C(17)	116.7(5)
C(4)-O(2)-C(32)	112.9(3)
C(7)-O(3)-C(33)	117.6(3)
C(21)-O(4)-C(24)	117.0(3)
C(28)-O(5)-C(31)	117.1(3)
C(47)-O(6)-C(50)	116.3(3)
C(37)-O(7)-C(65)	112.8(3)
C(40)-O(8)-C(66)	117.7(3)
C(54)-O(9)-C(57)	117.2(3)
C(61)-O(10)-C(64)	118.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for CR-280.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	22(2)	57(3)	43(2)	2(2)	6(2)	1(2)
C(2)	24(2)	51(2)	44(2)	4(2)	6(2)	0(2)
C(3)	21(2)	52(3)	49(2)	5(2)	6(2)	-2(2)
C(4)	23(2)	48(2)	49(2)	-2(2)	7(2)	3(2)
C(5)	20(2)	53(2)	45(2)	4(2)	6(2)	3(2)
C(6)	27(2)	57(2)	47(2)	-4(2)	3(2)	-2(2)
C(7)	30(2)	69(3)	42(2)	1(2)	3(2)	-1(2)
C(8)	40(2)	57(3)	46(2)	7(2)	6(2)	1(2)
C(9)	40(2)	55(3)	42(2)	5(2)	2(2)	-2(2)
C(10)	22(2)	55(3)	44(2)	6(2)	5(2)	2(2)
C(11)	37(2)	55(3)	36(2)	6(2)	-1(2)	2(2)
C(12)	48(2)	50(3)	40(2)	6(2)	0(2)	-2(2)
C(13)	72(3)	59(3)	38(2)	-4(2)	-1(2)	3(2)
C(14)	100(4)	46(3)	40(2)	2(2)	-15(3)	-23(3)
C(15)	70(3)	74(3)	47(2)	6(2)	-2(2)	-23(3)
C(16)	52(2)	64(3)	40(2)	8(2)	2(2)	-14(2)
C(17)	158(6)	69(4)	119(5)	-4(4)	-14(5)	-61(4)
C(18)	32(2)	47(2)	41(2)	11(2)	9(2)	4(2)
C(19)	29(2)	51(2)	45(2)	4(2)	7(2)	-1(2)
C(20)	35(2)	52(2)	45(2)	6(2)	14(2)	4(2)
C(21)	39(2)	48(2)	36(2)	4(2)	4(2)	4(2)
C(22)	34(2)	55(3)	43(2)	4(2)	0(2)	-2(2)
C(23)	30(2)	57(2)	44(2)	9(2)	7(2)	-3(2)
C(24)	70(3)	76(3)	56(3)	-20(2)	7(2)	-11(3)
C(25)	30(2)	48(2)	49(2)	0(2)	9(2)	4(2)
C(26)	38(2)	48(2)	61(2)	3(2)	5(2)	-5(2)
C(27)	38(2)	55(3)	77(3)	11(2)	2(2)	-12(2)
C(28)	42(2)	51(3)	67(3)	18(2)	12(2)	1(2)
C(29)	37(2)	54(3)	53(2)	8(2)	4(2)	5(2)
C(30)	32(2)	51(2)	50(2)	6(2)	10(2)	-3(2)
C(31)	57(3)	88(4)	68(3)	31(3)	17(2)	11(2)
C(32)	52(3)	49(3)	78(3)	-8(2)	8(2)	5(2)
C(33)	67(3)	70(3)	44(2)	-9(2)	8(2)	2(2)
C(34)	28(2)	49(2)	40(2)	-1(2)	9(2)	3(2)
C(35)	22(2)	52(2)	40(2)	-1(2)	6(1)	3(2)
C(36)	27(2)	44(2)	42(2)	-2(2)	5(2)	1(2)
C(37)	34(2)	45(2)	46(2)	5(2)	8(2)	5(2)
C(38)	34(2)	48(2)	42(2)	-2(2)	7(2)	3(2)
C(39)	41(2)	54(3)	43(2)	-2(2)	10(2)	2(2)
C(40)	43(2)	59(3)	40(2)	-1(2)	9(2)	7(2)

C(41)	46(2)	55(3)	38(2)	-11(2)	6(2)	4(2)
C(42)	38(2)	50(2)	53(2)	-3(2)	12(2)	4(2)
C(43)	32(2)	49(2)	45(2)	-3(2)	7(2)	1(2)
C(44)	34(2)	53(2)	34(2)	-1(2)	9(2)	3(2)
C(45)	36(2)	54(3)	47(2)	-5(2)	10(2)	-5(2)
C(46)	41(2)	55(3)	48(2)	5(2)	7(2)	7(2)
C(47)	45(2)	46(2)	47(2)	1(2)	16(2)	1(2)
C(48)	40(2)	58(3)	45(2)	-3(2)	10(2)	-5(2)
C(49)	35(2)	51(2)	42(2)	1(2)	8(2)	3(2)
C(50)	56(3)	53(3)	92(3)	10(2)	14(2)	-10(2)
C(51)	28(2)	42(2)	40(2)	-4(2)	8(2)	2(2)
C(52)	29(2)	60(3)	47(2)	4(2)	4(2)	-1(2)
C(53)	28(2)	65(3)	47(2)	1(2)	11(2)	-2(2)
C(54)	37(2)	58(3)	38(2)	2(2)	10(2)	0(2)
C(55)	30(2)	75(3)	40(2)	1(2)	2(2)	1(2)
C(56)	25(2)	71(3)	45(2)	-3(2)	9(2)	1(2)
C(57)	56(3)	210(8)	37(2)	26(3)	5(2)	-2(4)
C(58)	36(2)	50(2)	35(2)	5(2)	11(2)	-2(2)
C(59)	32(2)	53(2)	38(2)	-1(2)	7(2)	-1(2)
C(60)	32(2)	51(2)	49(2)	-2(2)	8(2)	3(2)
C(61)	44(2)	47(2)	40(2)	-2(2)	12(2)	-3(2)
C(62)	41(2)	60(3)	42(2)	-6(2)	2(2)	-6(2)
C(63)	37(2)	54(3)	50(2)	-1(2)	6(2)	1(2)
C(64)	69(3)	73(3)	82(3)	-35(3)	5(3)	-6(3)
C(65)	50(2)	56(3)	70(3)	6(2)	18(2)	-7(2)
C(66)	111(4)	64(3)	50(2)	5(2)	37(3)	4(3)
O(1)	145(3)	61(2)	50(2)	-3(2)	-4(2)	-27(2)
O(2)	41(2)	52(2)	51(2)	-2(1)	5(1)	-1(1)
O(3)	61(2)	74(2)	42(2)	-5(2)	7(1)	-6(2)
O(4)	54(2)	61(2)	45(2)	-5(1)	10(1)	-4(1)
O(5)	52(2)	75(2)	78(2)	34(2)	6(2)	-6(2)
O(6)	52(2)	58(2)	64(2)	12(2)	8(1)	-5(1)
O(7)	50(2)	51(2)	46(1)	5(1)	14(1)	4(1)
O(8)	72(2)	63(2)	43(2)	-4(1)	21(1)	1(2)
O(9)	39(2)	113(3)	36(1)	11(2)	10(1)	0(2)
O(10)	56(2)	50(2)	59(2)	-15(1)	12(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for CR-280.

	x	y	z	U(eq)
H(6A)	-3163	696	5922	52
H(8A)	-2509	3224	5442	57
H(9A)	-2507	3607	6662	55
H(12A)	-4374	3623	8512	56
H(13A)	-4067	5048	8926	68
H(15A)	-284	5131	8126	78
H(16A)	-581	3691	7752	63
H(17A)	-809	6586	8124	177
H(17B)	-19	6323	8919	177
H(17C)	-973	7183	8833	177
H(19A)	-4440	1669	9443	50
H(20A)	-4270	2175	10641	52
H(22A)	-520	3291	10391	53
H(23A)	-669	2726	9203	53
H(24A)	-1353	4239	11277	101
H(24B)	-464	3433	11647	101
H(24C)	-1541	3940	12105	101
H(26A)	-4901	-154	8352	59
H(27A)	-5039	-1119	9324	69
H(29A)	-1129	-417	10222	57
H(30A)	-1019	555	9243	53
H(31A)	-2156	-768	11267	105
H(31B)	-1455	-1621	10958	105
H(31C)	-2665	-1717	11490	105
H(32A)	-1451	-549	7641	90
H(32B)	-1290	-128	6848	90
H(32C)	-2080	-1044	6898	90
H(33A)	-4118	801	4622	90
H(33B)	-2491	545	4779	90
H(33C)	-3097	962	3998	90
H(39A)	-6361	2750	3584	55
H(41A)	-6761	158	3204	55
H(42A)	-7324	-67	4384	56
H(45A)	-6001	109	6506	54
H(46A)	-6434	-1252	6959	58
H(48A)	-10100	-1373	5604	57
H(49A)	-9652	1	5153	50
H(50A)	-9684	-2825	5804	100
H(50B)	-10505	-2455	6456	100
H(50C)	-9619	-3340	6575	100
H(52A)	-9924	1575	6552	54
H(53A)	-10304	1322	7759	55

H(55A)	-6141	1541	8414	58
H(56A)	-5771	1795	7193	56
H(57A)	-6925	1692	9494	152
H(57B)	-6878	653	9403	152
H(57C)	-7861	1083	9959	152
H(59A)	-9604	3583	5862	49
H(60A)	-9938	4786	6597	53
H(62A)	-5827	4758	7400	57
H(63A)	-5487	3577	6648	56
H(64A)	-6388	6170	7581	112
H(64B)	-6700	5665	8316	112
H(64C)	-7456	6578	8102	112
H(65A)	-4844	3492	4570	86
H(65B)	-5146	4010	5300	86
H(65C)	-5401	4478	4507	86
H(66A)	-5098	2633	2564	110
H(66B)	-6748	2745	2318	110
H(66C)	-5770	2316	1759	110

Table 6. Torsion angles [°] for CR-280.

C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.5(5)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	178.0(3)
C(10)-C(1)-C(2)-C(18)	177.2(3)
C(11)-C(1)-C(2)-C(18)	-3.3(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(5)
C(18)-C(2)-C(3)-C(4)	-178.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(25)	178.0(3)
C(18)-C(2)-C(3)-C(25)	-0.7(5)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	179.5(3)
C(25)-C(3)-C(4)-O(2)	1.4(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.5(5)
C(25)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.7(3)
O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.3(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	177.9(3)
O(2)-C(4)-C(5)-C(10)	-179.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-0.9(5)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	1.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)-O(3)	178.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.1(5)
O(3)-C(7)-C(8)-C(9)	179.3(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.0(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.6(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-1.9(5)
C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	177.5(3)

C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	-0.2(5)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	178.6(3)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	-179.7(3)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	-0.9(5)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	-177.4(3)
C(11)-C(1)-C(10)-C(9)	3.1(5)
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	2.1(5)
C(11)-C(1)-C(10)-C(5)	-177.5(3)
C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	-62.1(5)
C(10)-C(1)-C(11)-C(12)	117.5(4)
C(2)-C(1)-C(11)-C(16)	114.8(4)
C(10)-C(1)-C(11)-C(16)	-65.6(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	0.2(5)
C(1)-C(11)-C(12)-C(13)	177.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.3(6)
C(12)-C(13)-C(14)-O(1)	179.6(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.8(6)
O(1)-C(14)-C(15)-C(16)	179.1(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.7(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.9(6)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.4(6)
C(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-178.4(3)
C(1)-C(2)-C(18)-C(23)	-54.3(5)
C(3)-C(2)-C(18)-C(23)	124.4(4)
C(1)-C(2)-C(18)-C(19)	120.0(4)
C(3)-C(2)-C(18)-C(19)	-61.3(5)
C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	1.7(5)
C(2)-C(18)-C(19)-C(20)	-172.8(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	2.2(6)
C(19)-C(20)-C(21)-O(4)	176.2(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-4.7(5)
O(4)-C(21)-C(22)-C(23)	-177.7(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	3.3(5)
C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	0.7(6)
C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-3.2(5)
C(2)-C(18)-C(23)-C(22)	171.5(4)
C(4)-C(3)-C(25)-C(30)	121.6(4)
C(2)-C(3)-C(25)-C(30)	-56.6(5)
C(4)-C(3)-C(25)-C(26)	-63.3(5)
C(2)-C(3)-C(25)-C(26)	118.6(4)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	3.0(6)
C(3)-C(25)-C(26)-C(27)	-172.3(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.7(6)
C(26)-C(27)-C(28)-O(5)	175.9(4)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-4.7(7)
O(5)-C(28)-C(29)-C(30)	-175.9(4)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	4.9(6)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	-2.8(6)
C(3)-C(25)-C(30)-C(29)	172.5(4)

C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	-1.0(6)
C(43)-C(34)-C(35)-C(36)	2.2(5)
C(44)-C(34)-C(35)-C(36)	-178.0(3)
C(43)-C(34)-C(35)-C(51)	-177.8(3)
C(44)-C(34)-C(35)-C(51)	2.1(5)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-2.1(5)
C(51)-C(35)-C(36)-C(37)	177.8(3)
C(34)-C(35)-C(36)-C(58)	173.5(3)
C(51)-C(35)-C(36)-C(58)	-6.5(4)
C(35)-C(36)-C(37)-O(7)	176.0(3)
C(58)-C(36)-C(37)-O(7)	0.3(5)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-0.6(5)
C(58)-C(36)-C(37)-C(38)	-176.2(3)
C(36)-C(37)-C(38)-C(43)	3.2(5)
O(7)-C(37)-C(38)-C(43)	-173.5(3)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-177.8(3)
O(7)-C(37)-C(38)-C(39)	5.5(5)
C(43)-C(38)-C(39)-C(40)	0.6(5)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-178.4(3)
C(38)-C(39)-C(40)-O(8)	179.7(3)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	0.6(6)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-0.8(6)
O(8)-C(40)-C(41)-C(42)	179.9(3)
C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	-0.1(5)
C(37)-C(38)-C(43)-C(42)	177.5(3)
C(39)-C(38)-C(43)-C(42)	-1.5(5)
C(37)-C(38)-C(43)-C(34)	-3.0(5)
C(39)-C(38)-C(43)-C(34)	178.0(3)
C(41)-C(42)-C(43)-C(38)	1.3(5)
C(41)-C(42)-C(43)-C(34)	-178.2(3)
C(35)-C(34)-C(43)-C(38)	0.4(5)
C(44)-C(34)-C(43)-C(38)	-179.4(3)
C(35)-C(34)-C(43)-C(42)	179.8(3)
C(44)-C(34)-C(43)-C(42)	0.0(5)
C(35)-C(34)-C(44)-C(45)	-67.5(5)
C(43)-C(34)-C(44)-C(45)	112.3(4)
C(35)-C(34)-C(44)-C(49)	110.6(4)
C(43)-C(34)-C(44)-C(49)	-69.5(4)
C(49)-C(44)-C(45)-C(46)	0.7(5)
C(34)-C(44)-C(45)-C(46)	178.9(3)
C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	0.0(6)
C(45)-C(46)-C(47)-O(6)	179.0(3)
C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	-0.8(6)
O(6)-C(47)-C(48)-C(49)	-179.0(4)
C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	0.7(5)
C(47)-C(48)-C(49)-C(44)	0.0(5)
C(45)-C(44)-C(49)-C(48)	-0.7(5)
C(34)-C(44)-C(49)-C(48)	-178.9(3)
C(34)-C(35)-C(51)-C(56)	99.0(4)

C(36)-C(35)-C(51)-C(56)	-80.9(4)
C(34)-C(35)-C(51)-C(52)	-78.5(4)
C(36)-C(35)-C(51)-C(52)	101.5(4)
C(56)-C(51)-C(52)-C(53)	-1.3(6)
C(35)-C(51)-C(52)-C(53)	176.4(4)
C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	-0.5(6)
C(52)-C(53)-C(54)-O(9)	-178.5(4)
C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	2.3(6)
O(9)-C(54)-C(55)-C(56)	178.6(4)
C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	-2.3(6)
C(52)-C(51)-C(56)-C(55)	1.2(6)
C(35)-C(51)-C(56)-C(55)	-176.4(4)
C(54)-C(55)-C(56)-C(51)	0.5(6)
C(37)-C(36)-C(58)-C(63)	-92.7(4)
C(35)-C(36)-C(58)-C(63)	91.7(4)
C(37)-C(36)-C(58)-C(59)	89.3(4)
C(35)-C(36)-C(58)-C(59)	-86.3(4)
C(63)-C(58)-C(59)-C(60)	1.3(5)
C(36)-C(58)-C(59)-C(60)	179.4(3)
C(58)-C(59)-C(60)-C(61)	-1.4(6)
C(59)-C(60)-C(61)-O(10)	-179.5(3)
C(59)-C(60)-C(61)-C(62)	0.8(6)
O(10)-C(61)-C(62)-C(63)	-179.8(3)
C(60)-C(61)-C(62)-C(63)	-0.1(6)
C(61)-C(62)-C(63)-C(58)	0.0(6)
C(59)-C(58)-C(63)-C(62)	-0.6(5)
C(36)-C(58)-C(63)-C(62)	-178.7(4)
C(15)-C(14)-O(1)-C(17)	4.4(7)
C(13)-C(14)-O(1)-C(17)	-177.1(4)
C(3)-C(4)-O(2)-C(32)	-87.1(4)
C(5)-C(4)-O(2)-C(32)	91.1(4)
C(6)-C(7)-O(3)-C(33)	5.0(6)
C(8)-C(7)-O(3)-C(33)	-175.3(4)
C(22)-C(21)-O(4)-C(24)	5.7(6)
C(20)-C(21)-O(4)-C(24)	-175.3(4)
C(29)-C(28)-O(5)-C(31)	7.3(6)
C(27)-C(28)-O(5)-C(31)	-173.4(4)
C(48)-C(47)-O(6)-C(50)	1.8(5)
C(46)-C(47)-O(6)-C(50)	-178.0(4)
C(36)-C(37)-O(7)-C(65)	92.0(4)
C(38)-C(37)-O(7)-C(65)	-91.3(4)
C(39)-C(40)-O(8)-C(66)	-2.2(6)
C(41)-C(40)-O(8)-C(66)	177.0(4)
C(53)-C(54)-O(9)-C(57)	179.2(5)
C(55)-C(54)-O(9)-C(57)	-1.7(7)
C(60)-C(61)-O(10)-C(64)	-172.2(4)
C(62)-C(61)-O(10)-C(64)	7.5(6)

7.2.1.3 η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 56

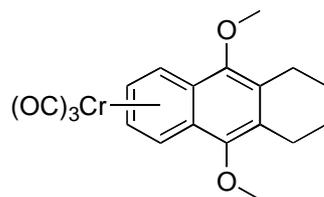
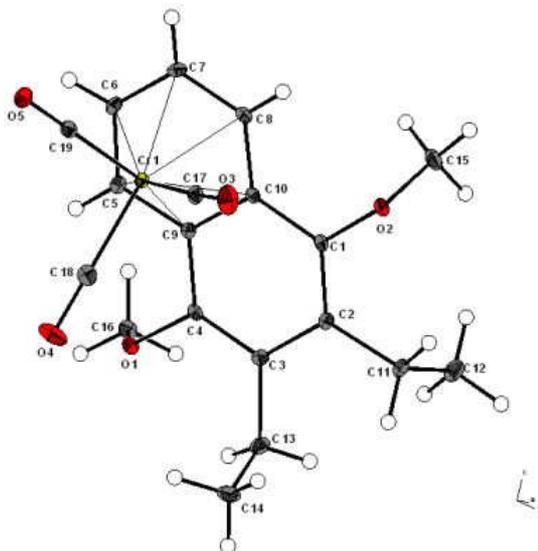


Table 1. Crystal data and structure refinement for CR266.

Identification code	joerg27/GDOE046
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₀ Cr O ₅
Formula weight	380.36
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P21/n
Unit cell dimensions	a = 8.0525(2) Å α = 90° b = 14.7803(5) Å β = 101.921(2)° c = 15.4695(4) Å γ = 90°
Volume	1801.45(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.402 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.660 mm ⁻¹
F(000)	792
Crystal size	0.530 x 0.192 x 0.078 mm ³
Theta range for data collection	1.93 to 27.48°
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	17977 / 4038 [R(int) = 0.0487]
Completeness to theta = 27.48	97.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9485 and 0.7787
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4038 / 0 / 306
Goodness-of-fit on F ²	0.995
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0831
R indices (all data)	R1 = 0.0646, wR2 = 0.0921
Largest diff. peak and hole	0.386 and -0.460 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg27.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	474(1)	6897(1)	3917(1)	15(1)
C(1)	1419(2)	9136(1)	4014(1)	16(1)
C(2)	858(2)	9619(1)	3254(1)	16(1)
C(3)	-741(2)	9386(1)	2688(1)	17(1)
C(4)	-1695(2)	8705(1)	2936(1)	15(1)
C(5)	-2074(3)	7434(1)	3954(1)	18(1)
C(6)	-1485(3)	6950(1)	4727(1)	18(1)
C(7)	102(3)	7156(1)	5273(1)	19(1)
C(8)	1095(3)	7846(1)	5034(1)	17(1)
C(9)	-1130(2)	8188(1)	3726(1)	15(1)
C(10)	472(2)	8404(1)	4273(1)	14(1)
C(11)	1891(3)	10403(1)	3023(1)	20(1)
C(12)	1259(3)	11320(2)	3286(2)	31(1)
C(13)	-1305(3)	9826(2)	1797(2)	26(1)
C(14)	-586(3)	9325(2)	1093(2)	35(1)
C(15)	2916(3)	9880(2)	5296(2)	28(1)
C(16)	-4674(3)	8848(2)	2667(2)	22(1)
C(17)	2720(3)	6911(1)	3848(1)	22(1)
C(18)	-210(3)	6683(1)	2720(2)	24(1)
C(19)	773(2)	5684(2)	4101(1)	20(1)
O(1)	-3223(2)	8451(1)	2401(1)	19(1)
O(2)	989(2)	9314(1)	4549(1)	20(1)
O(3)	4151(2)	6884(1)	3834(1)	39(1)
O(4)	-665(2)	6557(1)	1971(1)	42(1)
O(5)	1023(2)	4911(1)	4206(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for joerg27.

Cr(1)-C(19)	1.823(2)
Cr(1)-C(17)	1.834(2)
Cr(1)-C(18)	1.848(2)
Cr(1)-C(8)	2.201(2)
Cr(1)-C(6)	2.209(2)
Cr(1)-C(5)	2.212(2)
Cr(1)-C(7)	2.2119(19)
Cr(1)-C(9)	2.2884(19)
Cr(1)-C(10)	2.2945(19)
C(1)-C(2)	1.369(3)
C(1)-O(2)	1.386(2)
C(1)-C(10)	1.428(3)
C(2)-C(3)	1.441(3)
C(2)-C(11)	1.512(3)
C(3)-C(4)	1.368(3)
C(3)-C(13)	1.506(3)
C(4)-O(1)	1.386(2)
C(4)-C(9)	1.434(3)
C(5)-C(6)	1.389(3)
C(5)-C(9)	1.434(3)
C(5)-H(5)	0.92(2)
C(6)-C(7)	1.412(3)
C(6)-H(6)	0.88(2)
C(7)-C(8)	1.392(3)
C(7)-H(7)	0.94(2)
C(8)-C(10)	1.441(3)
C(8)-H(8)	0.91(2)
C(9)-C(10)	1.425(3)
C(11)-C(12)	1.531(3)
C(11)-H(11A)	0.98(2)
C(11)-H(11B)	1.00(2)
C(12)-H(12A)	1.00(3)
C(12)-H(12B)	0.94(3)
C(12)-H(12C)	1.00(3)
C(13)-C(14)	1.527(3)
C(13)-H(13A)	0.93(2)
C(13)-H(13B)	0.98(2)
C(14)-H(14A)	0.90(3)
C(14)-H(14B)	0.98(3)
C(14)-H(14C)	0.99(3)
C(15)-O(2)	1.437(3)
C(15)-H(15A)	0.97(3)
C(15)-H(15B)	0.93(3)
C(15)-H(15C)	0.98(3)
C(16)-O(1)	1.441(2)
C(16)-H(16A)	0.95(2)

C(16)-H(16B)	1.00(2)
C(16)-H(16C)	0.99(2)
C(17)-O(3)	1.157(2)
C(18)-O(4)	1.155(3)
C(19)-O(5)	1.166(2)
C(19)-Cr(1)-C(17)	85.42(9)
C(19)-Cr(1)-C(18)	89.44(9)
C(17)-Cr(1)-C(18)	92.12(9)
C(19)-Cr(1)-C(8)	120.19(8)
C(17)-Cr(1)-C(8)	88.39(8)
C(18)-Cr(1)-C(8)	150.29(9)
C(19)-Cr(1)-C(6)	91.90(8)
C(17)-Cr(1)-C(6)	149.45(9)
C(18)-Cr(1)-C(6)	118.32(9)
C(8)-Cr(1)-C(6)	66.76(8)
C(19)-Cr(1)-C(5)	116.20(8)
C(17)-Cr(1)-C(5)	158.29(8)
C(18)-Cr(1)-C(5)	90.08(8)
C(8)-Cr(1)-C(5)	79.20(8)
C(6)-Cr(1)-C(5)	36.62(7)
C(19)-Cr(1)-C(7)	93.53(8)
C(17)-Cr(1)-C(7)	112.44(9)
C(18)-Cr(1)-C(7)	155.42(9)
C(8)-Cr(1)-C(7)	36.77(8)
C(6)-Cr(1)-C(7)	37.25(8)
C(5)-Cr(1)-C(7)	66.75(8)
C(19)-Cr(1)-C(9)	153.17(8)
C(17)-Cr(1)-C(9)	121.37(8)
C(18)-Cr(1)-C(9)	88.28(8)
C(8)-Cr(1)-C(9)	66.48(7)
C(6)-Cr(1)-C(9)	66.00(7)
C(5)-Cr(1)-C(9)	37.10(7)
C(7)-Cr(1)-C(9)	78.16(7)
C(19)-Cr(1)-C(10)	157.49(8)
C(17)-Cr(1)-C(10)	93.02(8)
C(18)-Cr(1)-C(10)	113.07(8)
C(8)-Cr(1)-C(10)	37.31(7)
C(6)-Cr(1)-C(10)	78.10(7)
C(5)-Cr(1)-C(10)	66.37(7)
C(7)-Cr(1)-C(10)	66.30(7)
C(9)-Cr(1)-C(10)	36.24(7)
C(2)-C(1)-O(2)	120.86(17)
C(2)-C(1)-C(10)	122.33(17)
O(2)-C(1)-C(10)	116.74(17)
C(1)-C(2)-C(3)	119.51(17)
C(1)-C(2)-C(11)	120.13(17)
C(3)-C(2)-C(11)	120.34(17)
C(4)-C(3)-C(2)	119.17(17)

C(4)-C(3)-C(13)	119.58(18)
C(2)-C(3)-C(13)	121.06(18)
C(3)-C(4)-O(1)	120.79(17)
C(3)-C(4)-C(9)	122.31(17)
O(1)-C(4)-C(9)	116.80(16)
C(6)-C(5)-C(9)	120.49(19)
C(6)-C(5)-Cr(1)	71.60(11)
C(9)-C(5)-Cr(1)	74.35(11)
C(6)-C(5)-H(5)	120.8(12)
C(9)-C(5)-H(5)	118.7(12)
Cr(1)-C(5)-H(5)	127.7(12)
C(5)-C(6)-C(7)	120.66(19)
C(5)-C(6)-Cr(1)	71.79(11)
C(7)-C(6)-Cr(1)	71.48(11)
C(5)-C(6)-H(6)	117.5(15)
C(7)-C(6)-H(6)	121.6(15)
Cr(1)-C(6)-H(6)	124.6(15)
C(8)-C(7)-C(6)	119.85(18)
C(8)-C(7)-Cr(1)	71.19(11)
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.27(11)
C(8)-C(7)-H(7)	119.4(13)
C(6)-C(7)-H(7)	120.4(13)
Cr(1)-C(7)-H(7)	124.0(13)
C(7)-C(8)-C(10)	120.97(18)
C(7)-C(8)-Cr(1)	72.04(11)
C(10)-C(8)-Cr(1)	74.86(11)
C(7)-C(8)-H(8)	119.1(13)
C(10)-C(8)-H(8)	119.9(13)
Cr(1)-C(8)-H(8)	126.5(13)
C(10)-C(9)-C(5)	119.33(17)
C(10)-C(9)-C(4)	118.30(17)
C(5)-C(9)-C(4)	122.26(17)
C(10)-C(9)-Cr(1)	72.11(11)
C(5)-C(9)-Cr(1)	68.54(11)
C(4)-C(9)-Cr(1)	128.72(13)
C(9)-C(10)-C(1)	118.33(17)
C(9)-C(10)-C(8)	118.40(17)
C(1)-C(10)-C(8)	123.20(17)
C(9)-C(10)-Cr(1)	71.65(11)
C(1)-C(10)-Cr(1)	129.92(13)
C(8)-C(10)-Cr(1)	67.83(11)
C(2)-C(11)-C(12)	112.75(17)
C(2)-C(11)-H(11A)	110.5(12)
C(12)-C(11)-H(11A)	110.0(12)
C(2)-C(11)-H(11B)	108.1(12)
C(12)-C(11)-H(11B)	110.1(12)
H(11A)-C(11)-H(11B)	105.1(15)
C(11)-C(12)-H(12A)	110.0(15)
C(11)-C(12)-H(12B)	106.9(16)

H(12A)-C(12)-H(12B)	108(2)
C(11)-C(12)-H(12C)	110.4(14)
H(12A)-C(12)-H(12C)	109(2)
H(12B)-C(12)-H(12C)	113(2)
C(3)-C(13)-C(14)	110.8(2)
C(3)-C(13)-H(13A)	109.5(14)
C(14)-C(13)-H(13A)	112.9(14)
C(3)-C(13)-H(13B)	110.2(13)
C(14)-C(13)-H(13B)	111.1(13)
H(13A)-C(13)-H(13B)	102.0(18)
C(13)-C(14)-H(14A)	110.1(16)
C(13)-C(14)-H(14B)	110.3(14)
H(14A)-C(14)-H(14B)	108(2)
C(13)-C(14)-H(14C)	111.4(14)
H(14A)-C(14)-H(14C)	113(2)
H(14B)-C(14)-H(14C)	104(2)
O(2)-C(15)-H(15A)	110.1(16)
O(2)-C(15)-H(15B)	111.5(16)
H(15A)-C(15)-H(15B)	111(2)
O(2)-C(15)-H(15C)	109.1(15)
H(15A)-C(15)-H(15C)	107(2)
H(15B)-C(15)-H(15C)	108(2)
O(1)-C(16)-H(16A)	105.0(13)
O(1)-C(16)-H(16B)	108.2(12)
H(16A)-C(16)-H(16B)	112.4(18)
O(1)-C(16)-H(16C)	112.7(14)
H(16A)-C(16)-H(16C)	111.2(19)
H(16B)-C(16)-H(16C)	107.4(18)
O(3)-C(17)-Cr(1)	176.5(2)
O(4)-C(18)-Cr(1)	178.79(19)
O(5)-C(19)-Cr(1)	177.30(17)
C(4)-O(1)-C(16)	113.06(15)
C(1)-O(2)-C(15)	114.00(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^2$) for joerg27.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	15(1)	13(1)	16(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(1)	17(1)	15(1)	16(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	17(1)	14(1)	20(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(3)	19(1)	16(1)	18(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(4)	13(1)	17(1)	16(1)	-3(1)	0(1)	3(1)
C(5)	14(1)	17(1)	23(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(6)	19(1)	15(1)	23(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(7)	25(1)	20(1)	15(1)	4(1)	8(1)	5(1)
C(8)	17(1)	18(1)	15(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(9)	15(1)	13(1)	17(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(10)	15(1)	14(1)	15(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(11)	22(1)	16(1)	25(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(12)	41(2)	19(1)	35(1)	0(1)	16(1)	-1(1)
C(13)	22(1)	27(1)	26(1)	11(1)	1(1)	-1(1)
C(14)	36(2)	51(2)	17(1)	4(1)	3(1)	-6(1)
C(15)	31(1)	26(1)	24(1)	-9(1)	0(1)	-4(1)
C(16)	14(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(17)	27(1)	17(1)	23(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C(18)	24(1)	20(1)	29(1)	-2(1)	4(1)	7(1)
C(19)	16(1)	24(1)	19(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
O(1)	14(1)	23(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
O(2)	16(1)	22(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	-3(1)
O(3)	19(1)	46(1)	55(1)	-13(1)	16(1)	-6(1)
O(4)	49(1)	50(1)	21(1)	-9(1)	-3(1)	17(1)
O(5)	35(1)	16(1)	31(1)	2(1)	6(1)	2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg27.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	-3090(20)	7287(14)	3586(12)	12(5)
H(6)	-2090(30)	6485(16)	4834(15)	26(6)
H(7)	550(30)	6788(14)	5764(14)	20(6)
H(8)	2140(30)	7951(14)	5373(14)	17(5)
H(11A)	1900(20)	10400(13)	2394(13)	13(5)
H(11B)	3100(30)	10309(14)	3326(13)	17(5)
H(12A)	40(30)	11405(18)	2996(16)	41(7)
H(12B)	1330(30)	11303(18)	3898(17)	42(7)
H(12C)	1940(30)	11823(17)	3099(16)	38(7)
H(13A)	-1010(30)	10438(17)	1837(14)	26(6)
H(13B)	-2540(30)	9853(15)	1640(14)	25(6)
H(14A)	-940(30)	9588(17)	565(17)	36(7)
H(14B)	-980(30)	8699(18)	1045(15)	32(7)
H(14C)	660(40)	9264(18)	1266(16)	46(7)
H(15A)	2640(30)	10500(20)	5102(17)	49(8)
H(15B)	2150(30)	9659(17)	5615(16)	37(7)
H(15C)	4040(40)	9902(18)	5684(18)	48(8)
H(16A)	-5630(30)	8611(15)	2265(14)	23(6)
H(16B)	-4590(30)	9523(16)	2624(13)	19(5)
H(16C)	-4730(30)	8701(16)	3285(16)	34(6)

Table 6. Torsion angles [$^\circ$] for joerg27.

O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	176.75(16)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.1(3)
O(2)-C(1)-C(2)-C(11)	-4.7(3)
C(10)-C(1)-C(2)-C(11)	178.43(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.1(3)
C(11)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.41(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(13)	-172.81(19)
C(11)-C(2)-C(3)-C(13)	8.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	-178.75(16)
C(13)-C(3)-C(4)-O(1)	-3.7(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-2.5(3)
C(13)-C(3)-C(4)-C(9)	172.51(18)
C(19)-Cr(1)-C(5)-C(6)	53.11(15)
C(17)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-121.6(2)
C(18)-Cr(1)-C(5)-C(6)	142.52(14)

C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-65.36(13)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-29.03(12)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-130.43(17)
C(10)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-102.20(13)
C(19)-Cr(1)-C(5)-C(9)	-176.46(11)
C(17)-Cr(1)-C(5)-C(9)	8.9(3)
C(18)-Cr(1)-C(5)-C(9)	-87.04(12)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(9)	65.07(11)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(9)	130.43(17)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(9)	101.41(12)
C(10)-Cr(1)-C(5)-C(9)	28.24(10)
C(9)-C(5)-C(6)-C(7)	-4.0(3)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	54.28(17)
C(9)-C(5)-C(6)-Cr(1)	-58.28(16)
C(19)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-134.11(13)
C(17)-Cr(1)-C(6)-C(5)	141.68(17)
C(18)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-43.73(15)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	103.66(13)
C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	132.56(18)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(5)	30.17(12)
C(10)-Cr(1)-C(6)-C(5)	66.23(12)
C(19)-Cr(1)-C(6)-C(7)	93.33(13)
C(17)-Cr(1)-C(6)-C(7)	9.1(2)
C(18)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-176.28(13)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-28.90(12)
C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-132.56(18)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-102.38(13)
C(10)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-66.33(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.4(3)
Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	54.05(16)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	-54.43(17)
C(19)-Cr(1)-C(7)-C(8)	139.39(13)
C(17)-Cr(1)-C(7)-C(8)	52.88(14)
C(18)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-124.2(2)
C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-132.12(18)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-103.55(13)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-66.38(12)
C(10)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-30.27(11)
C(19)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-88.50(13)
C(17)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-175.00(12)
C(18)-Cr(1)-C(7)-C(6)	7.9(3)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	132.12(18)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	28.57(12)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6)	65.74(12)
C(10)-Cr(1)-C(7)-C(6)	101.84(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(10)	4.9(3)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(10)	59.02(16)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	-54.09(17)
C(19)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-48.74(15)

C(17)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-132.50(13)
C(18)-Cr(1)-C(8)-C(7)	136.06(18)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	29.25(12)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	65.41(12)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	102.04(13)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(7)	130.40(17)
C(19)-Cr(1)-C(8)-C(10)	-179.13(11)
C(17)-Cr(1)-C(8)-C(10)	97.11(12)
C(18)-Cr(1)-C(8)-C(10)	5.7(2)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(10)	-101.15(12)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(10)	-64.99(11)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(10)	-130.40(17)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(10)	-28.36(10)
C(6)-C(5)-C(9)-C(10)	3.8(3)
Cr(1)-C(5)-C(9)-C(10)	-53.17(15)
C(6)-C(5)-C(9)-C(4)	-179.91(18)
Cr(1)-C(5)-C(9)-C(4)	123.14(17)
C(6)-C(5)-C(9)-Cr(1)	56.95(16)
C(3)-C(4)-C(9)-C(10)	0.9(3)
O(1)-C(4)-C(9)-C(10)	177.24(16)
C(3)-C(4)-C(9)-C(5)	-175.49(18)
O(1)-C(4)-C(9)-C(5)	0.9(3)
C(3)-C(4)-C(9)-Cr(1)	-88.3(2)
O(1)-C(4)-C(9)-Cr(1)	88.12(19)
C(19)-Cr(1)-C(9)-C(10)	139.90(17)
C(17)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-43.32(14)
C(18)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-134.75(12)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	29.14(10)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(10)	103.04(12)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(10)	132.84(16)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	65.88(11)
C(19)-Cr(1)-C(9)-C(5)	7.1(2)
C(17)-Cr(1)-C(9)-C(5)	-176.16(12)
C(18)-Cr(1)-C(9)-C(5)	92.41(13)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(5)	-103.70(12)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(5)	-29.80(11)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(5)	-66.96(12)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(5)	-132.84(16)
C(19)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-107.8(2)
C(17)-Cr(1)-C(9)-C(4)	69.00(19)
C(18)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-22.43(18)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(4)	141.46(19)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-144.64(19)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-114.8(2)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(4)	178.20(18)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(4)	112.3(2)
C(5)-C(9)-C(10)-C(1)	177.62(17)
C(4)-C(9)-C(10)-C(1)	1.2(3)
Cr(1)-C(9)-C(10)-C(1)	126.10(16)

C(5)-C(9)-C(10)-C(8)	0.7(3)
C(4)-C(9)-C(10)-C(8)	-175.79(17)
Cr(1)-C(9)-C(10)-C(8)	-50.84(15)
C(5)-C(9)-C(10)-Cr(1)	51.52(15)
C(4)-C(9)-C(10)-Cr(1)	-124.94(16)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	-1.5(3)
O(2)-C(1)-C(10)-C(9)	-178.51(16)
C(2)-C(1)-C(10)-C(8)	175.27(18)
O(2)-C(1)-C(10)-C(8)	-1.7(3)
C(2)-C(1)-C(10)-Cr(1)	87.6(2)
O(2)-C(1)-C(10)-Cr(1)	-89.4(2)
C(7)-C(8)-C(10)-C(9)	-5.0(3)
Cr(1)-C(8)-C(10)-C(9)	52.63(15)
C(7)-C(8)-C(10)-C(1)	178.19(18)
Cr(1)-C(8)-C(10)-C(1)	-124.15(18)
C(7)-C(8)-C(10)-Cr(1)	-57.66(16)
C(19)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-130.6(2)
C(17)-Cr(1)-C(10)-C(9)	144.08(12)
C(18)-Cr(1)-C(10)-C(9)	50.49(13)
C(8)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-132.56(16)
C(6)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-65.44(11)
C(5)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-28.87(10)
C(7)-Cr(1)-C(10)-C(9)	-102.70(12)
C(19)-Cr(1)-C(10)-C(1)	117.4(2)
C(17)-Cr(1)-C(10)-C(1)	32.10(19)
C(18)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-61.49(19)
C(8)-Cr(1)-C(10)-C(1)	115.5(2)
C(6)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-177.42(19)
C(5)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-140.85(19)
C(7)-Cr(1)-C(10)-C(1)	145.32(19)
C(9)-Cr(1)-C(10)-C(1)	-112.0(2)
C(19)-Cr(1)-C(10)-C(8)	2.0(2)
C(17)-Cr(1)-C(10)-C(8)	-83.36(12)
C(18)-Cr(1)-C(10)-C(8)	-176.95(12)
C(6)-Cr(1)-C(10)-C(8)	67.12(12)
C(5)-Cr(1)-C(10)-C(8)	103.69(12)
C(7)-Cr(1)-C(10)-C(8)	29.86(11)
C(9)-Cr(1)-C(10)-C(8)	132.56(16)
C(1)-C(2)-C(11)-C(12)	-97.7(2)
C(3)-C(2)-C(11)-C(12)	80.8(2)
C(4)-C(3)-C(13)-C(14)	-89.0(2)
C(2)-C(3)-C(13)-C(14)	85.9(3)
C(19)-Cr(1)-C(17)-O(3)	-32(3)
C(18)-Cr(1)-C(17)-O(3)	-121(3)
C(8)-Cr(1)-C(17)-O(3)	88(3)
C(6)-Cr(1)-C(17)-O(3)	54(3)
C(5)-Cr(1)-C(17)-O(3)	143(3)
C(7)-Cr(1)-C(17)-O(3)	60(3)
C(9)-Cr(1)-C(17)-O(3)	149(3)

C(10)-Cr(1)-C(17)-O(3)	125(3)
C(19)-Cr(1)-C(18)-O(4)	122(11)
C(17)-Cr(1)-C(18)-O(4)	-152(11)
C(8)-Cr(1)-C(18)-O(4)	-62(11)
C(6)-Cr(1)-C(18)-O(4)	30(11)
C(5)-Cr(1)-C(18)-O(4)	6(11)
C(7)-Cr(1)-C(18)-O(4)	25(11)
C(9)-Cr(1)-C(18)-O(4)	-31(11)
C(10)-Cr(1)-C(18)-O(4)	-58(11)
C(17)-Cr(1)-C(19)-O(5)	-15(4)
C(18)-Cr(1)-C(19)-O(5)	77(4)
C(8)-Cr(1)-C(19)-O(5)	-101(4)
C(6)-Cr(1)-C(19)-O(5)	-165(4)
C(5)-Cr(1)-C(19)-O(5)	167(4)
C(7)-Cr(1)-C(19)-O(5)	-127(4)
C(9)-Cr(1)-C(19)-O(5)	162(4)
C(10)-Cr(1)-C(19)-O(5)	-102(4)
C(3)-C(4)-O(1)-C(16)	-98.5(2)
C(9)-C(4)-O(1)-C(16)	85.1(2)
C(2)-C(1)-O(2)-C(15)	98.6(2)
C(10)-C(1)-O(2)-C(15)	-84.3(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

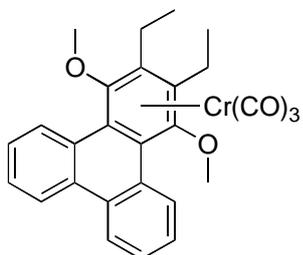
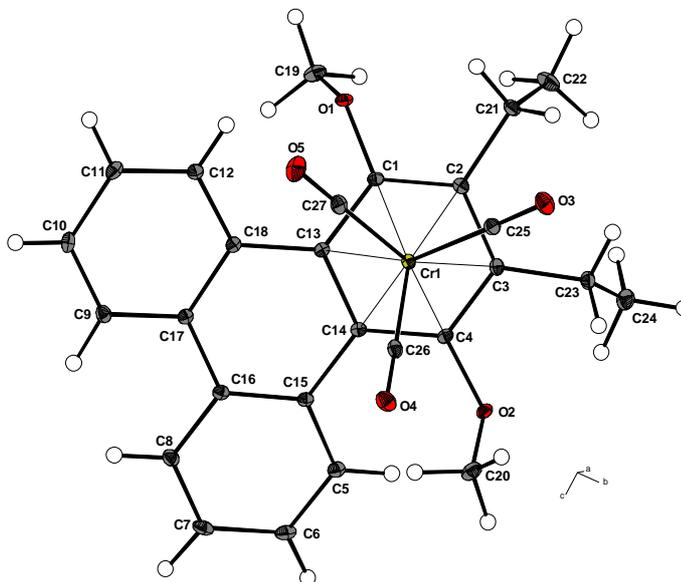
7.2.1.4 η -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)-chrom(0) 59

Table 1. Crystal data and structure refinement for CR228.

Identification code	joerg28/GDOE047
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₄ Cr O ₅
Formula weight	480.46
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.0470(2) Å α = 93.0060(10)° b = 9.8158(2) Å β = 103.6510(10)° c = 14.1592(3) Å γ = 93.3160(10)°
Volume	1082.47(4) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.474 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.567 mm ⁻¹
F(000)	500
Crystal size	0.38 x 0.35 x 0.31 mm
Theta range for data collection	2.08 to 27.49 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	21221 / 4916 [R(int) = 0.0310]
Completeness to theta = 27.49	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8439 and 0.8134
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4916 / 0 / 394
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0850
R indices (all data)	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0887
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.481 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg28.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	5218(1)	7418(1)	7245(1)	13(1)
C(1)	6866(2)	5938(1)	6711(1)	14(1)
C(2)	7271(2)	7237(1)	6415(1)	15(1)
C(3)	7738(2)	8363(1)	7135(1)	14(1)
C(4)	7896(2)	8105(1)	8121(1)	14(1)
C(5)	9266(2)	7259(2)	10175(1)	18(1)
C(6)	9761(2)	6899(2)	11125(1)	21(1)
C(7)	9064(2)	5705(2)	11399(1)	21(1)
C(8)	7921(2)	4848(2)	10711(1)	19(1)
C(9)	5380(2)	3100(2)	9274(1)	17(1)
C(10)	4376(2)	2154(2)	8595(1)	19(1)
C(11)	4246(2)	2305(2)	7610(1)	20(1)
C(12)	5083(2)	3414(2)	7320(1)	18(1)
C(13)	6861(2)	5685(1)	7707(1)	13(1)
C(14)	7574(2)	6768(1)	8436(1)	13(1)
C(15)	8038(2)	6433(1)	9466(1)	14(1)
C(16)	7403(2)	5184(1)	9737(1)	15(1)
C(17)	6279(2)	4225(1)	9000(1)	14(1)
C(18)	6104(2)	4411(1)	8002(1)	14(1)
C(19)	7752(2)	3981(2)	5992(1)	24(1)
C(20)	7390(2)	9702(2)	9353(1)	24(1)
C(21)	7140(2)	7413(2)	5343(1)	18(1)
C(22)	8864(2)	7449(2)	5073(1)	28(1)
C(23)	8138(2)	9807(2)	6880(1)	19(1)
C(24)	10067(2)	10194(2)	7095(1)	25(1)
C(25)	4187(2)	8613(2)	6373(1)	18(1)
C(26)	4046(2)	8134(2)	8102(1)	17(1)
C(27)	3312(2)	6226(2)	6791(1)	20(1)
O(1)	6416(1)	4889(1)	5993(1)	17(1)
O(2)	8509(1)	9208(1)	8777(1)	17(1)
O(3)	3539(2)	9352(1)	5814(1)	28(1)
O(4)	3232(2)	8568(1)	8608(1)	25(1)
O(5)	2099(2)	5495(1)	6501(1)	31(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for joerg28.

Cr(1)-C(25)	1.8356(15)
Cr(1)-C(26)	1.8379(15)
Cr(1)-C(27)	1.8393(16)
Cr(1)-C(3)	2.2239(14)
Cr(1)-C(1)	2.2419(14)
Cr(1)-C(13)	2.2448(13)
Cr(1)-C(2)	2.2528(14)
Cr(1)-C(4)	2.2624(14)
Cr(1)-C(14)	2.3640(14)
C(1)-O(1)	1.3777(16)
C(1)-C(2)	1.4077(19)
C(1)-C(13)	1.4451(19)
C(2)-C(3)	1.434(2)
C(2)-C(21)	1.5162(19)
C(3)-C(4)	1.410(2)
C(3)-C(23)	1.5154(19)
C(4)-O(2)	1.3768(16)
C(4)-C(14)	1.4364(19)
C(5)-C(6)	1.381(2)
C(5)-C(15)	1.412(2)
C(5)-H(5)	0.935(18)
C(6)-C(7)	1.383(2)
C(6)-H(6)	0.959(19)
C(7)-C(8)	1.380(2)
C(8)-C(16)	1.407(2)
C(9)-C(10)	1.376(2)
C(9)-C(17)	1.406(2)
C(9)-H(9)	0.935(18)
C(10)-C(11)	1.390(2)
C(10)-H(10)	0.90(2)
C(11)-C(12)	1.379(2)
C(11)-H(11)	0.955(19)
C(12)-C(18)	1.414(2)
C(12)-H(12)	0.920(19)
C(13)-C(14)	1.4353(18)
C(13)-C(18)	1.4816(19)
C(14)-C(15)	1.4776(19)
C(15)-C(16)	1.407(2)
C(16)-C(17)	1.4650(19)
C(17)-C(18)	1.410(2)
C(19)-O(1)	1.4361(19)
C(19)-H(19A)	1.00(2)
C(19)-H(19B)	1.01(2)
C(19)-H(19C)	0.97(2)
C(20)-O(2)	1.4362(19)
C(20)-H(20A)	0.963(19)

C(20)-H(20B)	0.91(2)
C(20)-H(20C)	0.94(3)
C(21)-C(22)	1.523(2)
C(21)-H(21A)	0.967(19)
C(21)-H(21B)	0.94(2)
C(23)-C(24)	1.530(2)
C(23)-H(23A)	0.963(17)
C(23)-H(23B)	0.963(19)
C(24)-H(24A)	1.02(2)
C(24)-H(24B)	0.94(2)
C(24)-H(24C)	0.99(2)
C(25)-O(3)	1.1548(19)
C(26)-O(4)	1.1613(19)
C(27)-O(5)	1.1555(19)
C(25)-Cr(1)-C(26)	87.62(6)
C(25)-Cr(1)-C(27)	87.75(6)
C(26)-Cr(1)-C(27)	86.00(7)
C(25)-Cr(1)-C(3)	88.10(6)
C(26)-Cr(1)-C(3)	121.75(6)
C(27)-Cr(1)-C(3)	151.73(6)
C(25)-Cr(1)-C(1)	116.55(6)
C(26)-Cr(1)-C(1)	155.50(6)
C(27)-Cr(1)-C(1)	90.74(6)
C(3)-Cr(1)-C(1)	66.40(5)
C(25)-Cr(1)-C(13)	154.12(6)
C(26)-Cr(1)-C(13)	118.14(6)
C(27)-Cr(1)-C(13)	91.36(6)
C(3)-Cr(1)-C(13)	80.53(5)
C(1)-Cr(1)-C(13)	37.58(5)
C(25)-Cr(1)-C(2)	89.10(6)
C(26)-Cr(1)-C(2)	158.99(6)
C(27)-Cr(1)-C(2)	114.61(6)
C(3)-Cr(1)-C(2)	37.35(5)
C(1)-Cr(1)-C(2)	36.50(5)
C(13)-Cr(1)-C(2)	67.82(5)
C(25)-Cr(1)-C(4)	115.77(6)
C(26)-Cr(1)-C(4)	97.39(6)
C(27)-Cr(1)-C(4)	156.29(6)
C(3)-Cr(1)-C(4)	36.64(5)
C(1)-Cr(1)-C(4)	76.45(5)
C(13)-Cr(1)-C(4)	66.28(5)
C(2)-Cr(1)-C(4)	65.58(5)
C(25)-Cr(1)-C(14)	151.82(6)
C(26)-Cr(1)-C(14)	96.52(6)
C(27)-Cr(1)-C(14)	120.28(6)
C(3)-Cr(1)-C(14)	66.00(5)
C(1)-Cr(1)-C(14)	64.40(5)
C(13)-Cr(1)-C(14)	36.17(5)

C(2)-Cr(1)-C(14)	77.10(5)
C(4)-Cr(1)-C(14)	36.09(5)
O(1)-C(1)-C(2)	116.65(12)
O(1)-C(1)-C(13)	120.16(12)
C(2)-C(1)-C(13)	123.17(12)
O(1)-C(1)-Cr(1)	129.60(9)
C(2)-C(1)-Cr(1)	72.17(8)
C(13)-C(1)-Cr(1)	71.32(8)
C(1)-C(2)-C(3)	118.75(12)
C(1)-C(2)-C(21)	119.12(12)
C(3)-C(2)-C(21)	122.10(13)
C(1)-C(2)-Cr(1)	71.33(8)
C(3)-C(2)-Cr(1)	70.23(8)
C(21)-C(2)-Cr(1)	128.42(10)
C(4)-C(3)-C(2)	118.57(12)
C(4)-C(3)-C(23)	118.89(12)
C(2)-C(3)-C(23)	122.50(13)
C(4)-C(3)-Cr(1)	73.17(8)
C(2)-C(3)-Cr(1)	72.42(8)
C(23)-C(3)-Cr(1)	127.57(10)
O(2)-C(4)-C(3)	115.19(12)
O(2)-C(4)-C(14)	121.67(12)
C(3)-C(4)-C(14)	122.97(12)
O(2)-C(4)-Cr(1)	131.66(9)
C(3)-C(4)-Cr(1)	70.20(8)
C(14)-C(4)-Cr(1)	75.81(8)
C(6)-C(5)-C(15)	121.25(14)
C(6)-C(5)-H(5)	118.2(11)
C(15)-C(5)-H(5)	120.6(11)
C(5)-C(6)-C(7)	120.17(14)
C(5)-C(6)-H(6)	119.4(11)
C(7)-C(6)-H(6)	120.4(11)
C(8)-C(7)-C(6)	119.72(14)
C(7)-C(8)-C(16)	121.25(14)
C(10)-C(9)-C(17)	121.78(14)
C(10)-C(9)-H(9)	120.9(11)
C(17)-C(9)-H(9)	117.3(11)
C(9)-C(10)-C(11)	119.43(14)
C(9)-C(10)-H(10)	119.7(12)
C(11)-C(10)-H(10)	120.9(12)
C(12)-C(11)-C(10)	120.02(14)
C(12)-C(11)-H(11)	120.0(11)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0(11)
C(11)-C(12)-C(18)	121.71(14)
C(11)-C(12)-H(12)	119.4(11)
C(18)-C(12)-H(12)	118.7(11)
C(14)-C(13)-C(1)	117.05(12)
C(14)-C(13)-C(18)	119.02(12)
C(1)-C(13)-C(18)	123.87(12)

C(14)-C(13)-Cr(1)	76.44(8)
C(1)-C(13)-Cr(1)	71.10(7)
C(18)-C(13)-Cr(1)	120.20(9)
C(13)-C(14)-C(4)	118.21(12)
C(13)-C(14)-C(15)	118.36(12)
C(4)-C(14)-C(15)	123.32(12)
C(13)-C(14)-Cr(1)	67.39(7)
C(4)-C(14)-Cr(1)	68.10(7)
C(15)-C(14)-Cr(1)	140.70(10)
C(16)-C(15)-C(5)	118.26(13)
C(16)-C(15)-C(14)	119.70(12)
C(5)-C(15)-C(14)	121.61(13)
C(15)-C(16)-C(8)	119.17(13)
C(15)-C(16)-C(17)	120.10(12)
C(8)-C(16)-C(17)	120.68(13)
C(9)-C(17)-C(18)	119.10(13)
C(9)-C(17)-C(16)	120.85(13)
C(18)-C(17)-C(16)	120.04(13)
C(17)-C(18)-C(12)	117.90(13)
C(17)-C(18)-C(13)	119.34(12)
C(12)-C(18)-C(13)	122.55(13)
O(1)-C(19)-H(19A)	110.0(13)
O(1)-C(19)-H(19B)	109.7(12)
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.0(18)
O(1)-C(19)-H(19C)	106.3(13)
H(19A)-C(19)-H(19C)	112.2(18)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.7(17)
O(2)-C(20)-H(20A)	110.6(11)
O(2)-C(20)-H(20B)	109.5(14)
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.9(18)
O(2)-C(20)-H(20C)	106.2(15)
H(20A)-C(20)-H(20C)	111.7(18)
H(20B)-C(20)-H(20C)	111.0(19)
C(2)-C(21)-C(22)	113.49(13)
C(2)-C(21)-H(21A)	108.5(11)
C(22)-C(21)-H(21A)	112.4(11)
C(2)-C(21)-H(21B)	105.5(12)
C(22)-C(21)-H(21B)	111.1(12)
H(21A)-C(21)-H(21B)	105.2(16)
C(3)-C(23)-C(24)	112.53(13)
C(3)-C(23)-H(23A)	109.4(10)
C(24)-C(23)-H(23A)	111.2(10)
C(3)-C(23)-H(23B)	109.5(11)
C(24)-C(23)-H(23B)	108.3(11)
H(23A)-C(23)-H(23B)	105.7(15)
C(23)-C(24)-H(24A)	110.7(11)
C(23)-C(24)-H(24B)	110.0(12)
H(24A)-C(24)-H(24B)	109.8(16)
C(23)-C(24)-H(24C)	109.3(13)

H(24A)-C(24)-H(24C)	107.5(17)
H(24B)-C(24)-H(24C)	109.4(18)
O(3)-C(25)-Cr(1)	179.05(13)
O(4)-C(26)-Cr(1)	176.65(13)
O(5)-C(27)-Cr(1)	178.85(13)
C(1)-O(1)-C(19)	113.39(11)
C(4)-O(2)-C(20)	117.48(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for joerg28.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	11(1)	14(1)	13(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(1)	12(1)	16(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(2)	11(1)	19(1)	14(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(3)	11(1)	16(1)	17(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(4)	10(1)	14(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(5)	18(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(6)	20(1)	23(1)	16(1)	-5(1)	0(1)	4(1)
C(7)	24(1)	28(1)	12(1)	2(1)	2(1)	9(1)
C(8)	22(1)	19(1)	16(1)	4(1)	4(1)	5(1)
C(9)	19(1)	17(1)	18(1)	5(1)	6(1)	5(1)
C(10)	18(1)	13(1)	27(1)	5(1)	7(1)	0(1)
C(11)	18(1)	15(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(12)	19(1)	18(1)	15(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(13)	11(1)	13(1)	14(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(14)	11(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(15)	13(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(16)	14(1)	16(1)	14(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C(17)	13(1)	13(1)	16(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(18)	12(1)	13(1)	16(1)	1(1)	2(1)	3(1)
C(19)	23(1)	23(1)	26(1)	-8(1)	6(1)	3(1)
C(20)	25(1)	19(1)	29(1)	-7(1)	11(1)	0(1)
C(21)	20(1)	22(1)	13(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(22)	27(1)	40(1)	19(1)	3(1)	11(1)	1(1)
C(23)	19(1)	17(1)	20(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(24)	22(1)	24(1)	30(1)	0(1)	11(1)	-6(1)
C(25)	17(1)	19(1)	19(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(26)	16(1)	1(1)	18(1)	5(1)	2(1)	0(1)
C(27)	19(1)	19(1)	21(1)	6(1)	4(1)	6(1)

O(1)	19(1)	18(1)	12(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
O(2)	18(1)	15(1)	17(1)	-4(1)	4(1)	-4(1)
O(3)	30(1)	29(1)	26(1)	12(1)	4(1)	9(1)
O(4)	26(1)	29(1)	24(1)	5(1)	12(1)	8(1)
O(5)	17(1)	28(1)	41(1)	4(1)	-3(1)	-7(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg28.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	9790(20)	8056(18)	10006(13)	20(4)
H(6)	10640(20)	7454(19)	11582(14)	27(5)
H(7)	580(30)	4600(20)	7950(15)	31(5)
H(8)	2480(20)	5967(19)	9088(13)	21(4)
H(9)	5470(20)	3028(17)	9940(13)	18(4)
H(10)	3780(20)	1462(19)	8793(14)	25(5)
H(11)	3570(20)	1645(19)	7134(14)	27(5)
H(12)	4910(20)	3550(18)	6666(14)	23(5)
H(19A)	8820(30)	4510(20)	5924(16)	45(6)
H(19B)	8010(30)	3510(20)	6624(16)	39(6)
H(19C)	7310(30)	3310(20)	5453(16)	37(5)
H(20A)	6790(20)	8950(19)	9574(13)	22(4)
H(20B)	6590(30)	10200(20)	8981(16)	39(6)
H(20C)	8090(30)	10250(20)	9874(18)	51(7)
H(21A)	6530(20)	8217(19)	5164(13)	22(4)
H(21B)	6410(20)	6680(20)	5009(14)	26(5)
H(22A)	1290(30)	2561(19)	5631(16)	32(5)
H(22B)	430(30)	1700(20)	4658(16)	43(6)
H(22C)	480(30)	3320(20)	4692(16)	43(6)
H(23A)	7590(20)	9907(16)	6207(13)	14(4)
H(23B)	7630(20)	10444(18)	7250(13)	22(4)
H(24A)	10620(20)	10151(19)	7822(15)	28(5)
H(24B)	10580(30)	9600(20)	6728(15)	30(5)
H(24C)	10260(30)	11140(20)	6926(16)	45(6)

Table 6. Torsion angles [°] for joerg28.

C(25)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-65.00(14)
C(26)-Cr(1)-C(1)-O(1)	104.81(16)
C(27)-Cr(1)-C(1)-O(1)	22.86(13)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-140.00(13)
C(13)-Cr(1)-C(1)-O(1)	114.12(15)
C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-110.20(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-177.30(13)
C(14)-Cr(1)-C(1)-O(1)	146.43(14)
C(25)-Cr(1)-C(1)-C(2)	45.20(10)
C(26)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-144.99(14)
C(27)-Cr(1)-C(1)-C(2)	133.06(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.80(8)
C(13)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-135.68(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-67.10(8)
C(14)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.37(9)
C(25)-Cr(1)-C(1)-C(13)	-179.12(8)
C(26)-Cr(1)-C(1)-C(13)	-9.32(17)
C(27)-Cr(1)-C(1)-C(13)	-91.27(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(13)	105.88(9)
C(2)-Cr(1)-C(1)-C(13)	135.68(12)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(13)	68.58(8)
C(14)-Cr(1)-C(1)-C(13)	32.31(7)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.65(12)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	1.4(2)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	53.66(11)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	1.76(19)
C(13)-C(1)-C(2)-C(21)	-176.49(13)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(21)	-124.23(12)
O(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	125.99(11)
C(13)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-52.25(12)
C(25)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-140.59(9)
C(26)-Cr(1)-C(2)-C(1)	138.43(15)
C(27)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-53.48(9)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	131.37(12)
C(13)-Cr(1)-C(2)-C(1)	27.40(8)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	100.42(9)
C(14)-Cr(1)-C(2)-C(1)	64.18(8)
C(25)-Cr(1)-C(2)-C(3)	88.04(9)
C(26)-Cr(1)-C(2)-C(3)	7.06(19)
C(27)-Cr(1)-C(2)-C(3)	175.15(8)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-131.37(12)
C(13)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-103.97(9)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-30.94(8)
C(14)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-67.19(8)
C(25)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-27.78(13)
C(26)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-108.76(18)

C(27)-Cr(1)-C(2)-C(21)	59.33(14)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-115.82(16)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(21)	112.81(15)
C(13)-Cr(1)-C(2)-C(21)	140.21(14)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(21)	-146.77(14)
C(14)-Cr(1)-C(2)-C(21)	176.99(13)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	4.6(2)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.59(12)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	58.77(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(23)	-177.99(13)
C(21)-C(2)-C(3)-C(23)	-0.2(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(23)	-123.81(13)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.19(11)
C(21)-C(2)-C(3)-Cr(1)	123.64(13)
C(25)-Cr(1)-C(3)-C(4)	140.67(9)
C(26)-Cr(1)-C(3)-C(4)	54.66(10)
C(27)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-137.64(12)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-99.16(9)
C(13)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-62.67(8)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-128.31(12)
C(14)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-27.91(8)
C(25)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-91.01(9)
C(26)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-177.03(8)
C(27)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-9.33(16)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.16(8)
C(13)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.64(8)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	128.31(12)
C(14)-Cr(1)-C(3)-C(2)	100.40(9)
C(25)-Cr(1)-C(3)-C(23)	26.84(13)
C(26)-Cr(1)-C(3)-C(23)	-59.17(14)
C(27)-Cr(1)-C(3)-C(23)	108.53(16)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(23)	147.01(14)
C(13)-Cr(1)-C(3)-C(23)	-176.50(13)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(23)	117.86(16)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(23)	-113.83(16)
C(14)-Cr(1)-C(3)-C(23)	-141.74(14)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	173.92(12)
C(23)-C(3)-C(4)-O(2)	-3.59(18)
Cr(1)-C(3)-C(4)-O(2)	-127.68(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(14)	-1.4(2)
C(23)-C(3)-C(4)-C(14)	-178.87(13)
Cr(1)-C(3)-C(4)-C(14)	57.04(12)
C(2)-C(3)-C(4)-Cr(1)	-58.39(11)
C(23)-C(3)-C(4)-Cr(1)	124.09(12)
C(25)-Cr(1)-C(4)-O(2)	61.87(14)
C(26)-Cr(1)-C(4)-O(2)	-29.05(14)
C(27)-Cr(1)-C(4)-O(2)	-125.96(16)
C(3)-Cr(1)-C(4)-O(2)	106.56(16)
C(1)-Cr(1)-C(4)-O(2)	175.08(14)

C(13)-Cr(1)-C(4)-O(2)	-146.59(14)
C(2)-Cr(1)-C(4)-O(2)	138.09(14)
C(14)-Cr(1)-C(4)-O(2)	-119.99(16)
C(25)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-44.69(10)
C(26)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-135.61(9)
C(27)-Cr(1)-C(4)-C(3)	127.48(15)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	68.52(8)
C(13)-Cr(1)-C(4)-C(3)	106.84(9)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	31.52(8)
C(14)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.45(12)
C(25)-Cr(1)-C(4)-C(14)	-178.14(8)
C(26)-Cr(1)-C(4)-C(14)	90.94(9)
C(27)-Cr(1)-C(4)-C(14)	-5.97(18)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(14)	-133.45(12)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(14)	-64.93(8)
C(13)-Cr(1)-C(4)-C(14)	-26.60(8)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(14)	-101.92(8)
C(15)-C(5)-C(6)-C(7)	0.5(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	2.5(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(16)	-2.1(2)
C(17)-C(9)-C(10)-C(11)	0.3(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.7(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(18)	0.8(2)
O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	171.37(11)
C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	-10.4(2)
Cr(1)-C(1)-C(13)-C(14)	-63.06(11)
O(1)-C(1)-C(13)-C(18)	-11.3(2)
C(2)-C(1)-C(13)-C(18)	166.86(13)
Cr(1)-C(1)-C(13)-C(18)	114.24(13)
O(1)-C(1)-C(13)-Cr(1)	-125.57(12)
C(2)-C(1)-C(13)-Cr(1)	52.62(12)
C(25)-Cr(1)-C(13)-C(14)	127.05(13)
C(26)-Cr(1)-C(13)-C(14)	-59.12(10)
C(27)-Cr(1)-C(13)-C(14)	-145.30(9)
C(3)-Cr(1)-C(13)-C(14)	61.93(8)
C(1)-Cr(1)-C(13)-C(14)	125.25(12)
C(2)-Cr(1)-C(13)-C(14)	98.58(9)
C(4)-Cr(1)-C(13)-C(14)	26.55(8)
C(25)-Cr(1)-C(13)-C(1)	1.80(16)
C(26)-Cr(1)-C(13)-C(1)	175.63(8)
C(27)-Cr(1)-C(13)-C(1)	89.45(9)
C(3)-Cr(1)-C(13)-C(1)	-63.32(8)
C(2)-Cr(1)-C(13)-C(1)	-26.67(8)
C(4)-Cr(1)-C(13)-C(1)	-98.70(9)
C(14)-Cr(1)-C(13)-C(1)	-125.25(12)
C(25)-Cr(1)-C(13)-C(18)	-117.04(15)
C(26)-Cr(1)-C(13)-C(18)	56.79(12)
C(27)-Cr(1)-C(13)-C(18)	-29.39(11)
C(3)-Cr(1)-C(13)-C(18)	177.84(11)

C(1)-Cr(1)-C(13)-C(18)	-118.84(14)
C(2)-Cr(1)-C(13)-C(18)	-145.51(12)
C(4)-Cr(1)-C(13)-C(18)	142.46(12)
C(14)-Cr(1)-C(13)-C(18)	115.91(14)
C(1)-C(13)-C(14)-C(4)	13.18(18)
C(18)-C(13)-C(14)-C(4)	-164.25(12)
Cr(1)-C(13)-C(14)-C(4)	-47.00(11)
C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-163.12(12)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	19.44(18)
Cr(1)-C(13)-C(14)-C(15)	136.70(11)
C(1)-C(13)-C(14)-Cr(1)	60.18(10)
C(18)-C(13)-C(14)-Cr(1)	-117.25(12)
O(2)-C(4)-C(14)-C(13)	177.20(12)
C(3)-C(4)-C(14)-C(13)	-7.8(2)
Cr(1)-C(4)-C(14)-C(13)	46.69(11)
O(2)-C(4)-C(14)-C(15)	-6.7(2)
C(3)-C(4)-C(14)-C(15)	168.28(13)
Cr(1)-C(4)-C(14)-C(15)	-137.20(13)
O(2)-C(4)-C(14)-Cr(1)	130.51(13)
C(3)-C(4)-C(14)-Cr(1)	-54.51(12)
C(25)-Cr(1)-C(14)-C(13)	-132.45(12)
C(26)-Cr(1)-C(14)-C(13)	130.38(9)
C(27)-Cr(1)-C(14)-C(13)	41.22(10)
C(3)-Cr(1)-C(14)-C(13)	-107.69(9)
C(1)-Cr(1)-C(14)-C(13)	-33.52(8)
C(2)-Cr(1)-C(14)-C(13)	-69.94(8)
C(4)-Cr(1)-C(14)-C(13)	-136.00(12)
C(25)-Cr(1)-C(14)-C(4)	3.55(15)
C(26)-Cr(1)-C(14)-C(4)	-93.62(9)
C(27)-Cr(1)-C(14)-C(4)	177.22(9)
C(3)-Cr(1)-C(14)-C(4)	28.31(8)
C(1)-Cr(1)-C(14)-C(4)	102.48(9)
C(13)-Cr(1)-C(14)-C(4)	136.00(12)
C(2)-Cr(1)-C(14)-C(4)	66.06(8)
C(25)-Cr(1)-C(14)-C(15)	119.88(17)
C(26)-Cr(1)-C(14)-C(15)	22.72(16)
C(27)-Cr(1)-C(14)-C(15)	-66.44(17)
C(3)-Cr(1)-C(14)-C(15)	144.64(16)
C(1)-Cr(1)-C(14)-C(15)	-141.18(16)
C(13)-Cr(1)-C(14)-C(15)	-107.66(18)
C(2)-Cr(1)-C(14)-C(15)	-177.61(16)
C(4)-Cr(1)-C(14)-C(15)	116.33(18)
C(6)-C(5)-C(15)-C(16)	-3.9(2)
C(6)-C(5)-C(15)-C(14)	-176.41(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-15.64(19)
C(4)-C(14)-C(15)-C(16)	168.26(13)
Cr(1)-C(14)-C(15)-C(16)	72.61(19)
C(13)-C(14)-C(15)-C(5)	156.75(13)
C(4)-C(14)-C(15)-C(5)	-19.4(2)

Cr(1)-C(14)-C(15)-C(5)	-115.00(16)
C(5)-C(15)-C(16)-C(8)	4.3(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(8)	176.91(12)
C(5)-C(15)-C(16)-C(17)	-173.07(13)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.43(19)
C(7)-C(8)-C(16)-C(15)	-1.4(2)
C(7)-C(8)-C(16)-C(17)	175.96(13)
C(10)-C(9)-C(17)-C(18)	2.0(2)
C(10)-C(9)-C(17)-C(16)	-177.11(13)
C(15)-C(16)-C(17)-C(9)	-168.10(13)
C(8)-C(16)-C(17)-C(9)	14.6(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	12.82(19)
C(8)-C(16)-C(17)-C(18)	-164.48(13)
C(9)-C(17)-C(18)-C(12)	-2.74(19)
C(16)-C(17)-C(18)-C(12)	176.36(13)
C(9)-C(17)-C(18)-C(13)	172.09(12)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-8.81(19)
C(11)-C(12)-C(18)-C(17)	1.4(2)
C(11)-C(12)-C(18)-C(13)	-173.26(13)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-7.40(19)
C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	175.35(13)
Cr(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-98.12(13)
C(14)-C(13)-C(18)-C(12)	167.18(13)
C(1)-C(13)-C(18)-C(12)	-10.1(2)
Cr(1)-C(13)-C(18)-C(12)	76.45(16)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	-101.14(16)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	81.04(18)
Cr(1)-C(2)-C(21)-C(22)	170.35(11)
C(4)-C(3)-C(23)-C(24)	76.73(17)
C(2)-C(3)-C(23)-C(24)	-100.68(16)
Cr(1)-C(3)-C(23)-C(24)	167.14(11)
C(26)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-152(8)
C(27)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-66(8)
C(3)-Cr(1)-C(25)-O(3)	86(8)
C(1)-Cr(1)-C(25)-O(3)	24(8)
C(13)-Cr(1)-C(25)-O(3)	23(8)
C(2)-Cr(1)-C(25)-O(3)	49(8)
C(4)-Cr(1)-C(25)-O(3)	111(8)
C(14)-Cr(1)-C(25)-O(3)	109(8)
C(25)-Cr(1)-C(26)-O(4)	57(2)
C(27)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-31(2)
C(3)-Cr(1)-C(26)-O(4)	144(2)
C(1)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-114(2)
C(13)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-120(2)
C(2)-Cr(1)-C(26)-O(4)	139(2)
C(4)-Cr(1)-C(26)-O(4)	173(2)
C(14)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-151(2)
C(25)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-26(7)
C(26)-Cr(1)-C(27)-O(5)	62(7)

C(3)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-107(7)
C(1)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-142(7)
C(13)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-180(100)
C(2)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-114(7)
C(4)-Cr(1)-C(27)-O(5)	161(7)
C(14)-Cr(1)-C(27)-O(5)	157(7)
C(2)-C(1)-O(1)-C(19)	104.04(15)
C(13)-C(1)-O(1)-C(19)	-77.66(16)
Cr(1)-C(1)-O(1)-C(19)	-167.66(11)
C(3)-C(4)-O(2)-C(20)	116.82(14)
C(14)-C(4)-O(2)-C(20)	-67.83(17)
Cr(1)-C(4)-O(2)-C(20)	31.57(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.2.1.5 η -{4b,5,6,7,8,8a,}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenyl)-chrom(0) 60

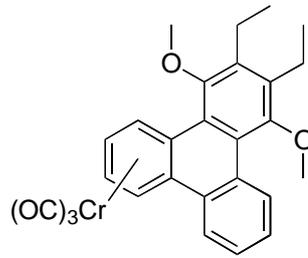
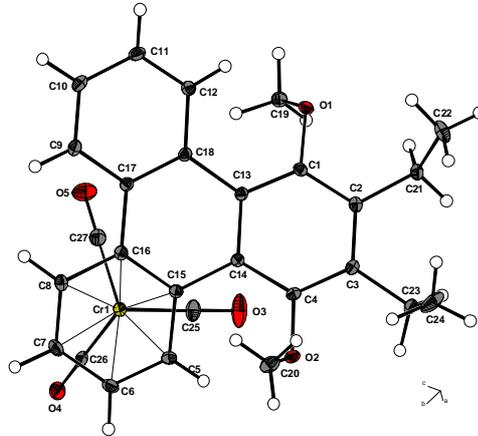


Table 1. Crystal data and structure refinement for CR228 (yellow cryst.).

Identification code	joerg29/GDOE048
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₄ Cr O ₅
Formula weight	480.46
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.7994(4) Å α = 78.849(3)° b = 11.1004(7) Å β = 71.644(4)° c = 12.2288(6) Å γ = 85.116(4)°
Volume	1111.91(10) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.435 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.552 mm ⁻¹
F(000)	500
Crystal size	0.33 x 0.24 x 0.16 mm
Theta range for data collection	1.87 to 27.49°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	24594 / 5057 [R(int) = 0.0490]
Completeness to theta = 27.49	99.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9169 and 0.8389
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5057 / 0 / 394
Goodness-of-fit on F ²	1.043
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1034
R indices (all data)	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1120
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.542 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg29.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized

U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2781(1)	4248(1)	12916(1)	21(1)
C(1)	1392(2)	542(2)	11651(2)	19(1)
C(2)	2419(2)	390(2)	10552(2)	20(1)
C(3)	2979(2)	1444(2)	9708(2)	20(1)
C(4)	2615(2)	2587(2)	10046(2)	19(1)
C(5)	2758(2)	4817(2)	11102(2)	23(1)
C(6)	2702(3)	5867(2)	11576(2)	27(1)
C(7)	1492(3)	6023(2)	12622(2)	28(1)
C(8)	372(2)	5115(2)	13182(2)	24(1)
C(9)	-2231(2)	3333(2)	14134(2)	24(1)
C(10)	-3361(2)	2451(2)	14672(2)	28(1)
C(11)	-3065(2)	1285(2)	14383(2)	29(1)
C(12)	-1667(2)	1012(2)	13557(2)	24(1)
C(13)	884(2)	1697(2)	11957(2)	18(1)
C(14)	1678(2)	2735(2)	11181(2)	18(1)
C(15)	1573(2)	3890(2)	11626(2)	19(1)
C(16)	377(2)	4038(2)	12695(2)	20(1)
C(17)	-796(2)	3081(2)	13282(2)	20(1)
C(18)	-504(2)	1905(2)	12973(2)	20(1)
C(19)	1490(3)	-710(2)	13417(2)	27(1)
C(20)	2060(3)	4389(2)	8821(2)	33(1)
C(21)	2818(2)	-901(2)	10298(2)	23(1)
C(22)	1538(3)	-1421(2)	9941(3)	36(1)
C(23)	3976(2)	1366(2)	8458(2)	25(1)
C(24)	2994(3)	1483(4)	7631(2)	55(1)
C(25)	4341(3)	3079(2)	12428(2)	34(1)
C(26)	4183(2)	5004(2)	13393(2)	24(1)
C(27)	2168(2)	3240(2)	14357(2)	29(1)
O(1)	857(2)	-524(1)	12449(1)	24(1)
O(2)	3241(2)	3604(1)	9203(1)	22(1)
O(3)	5292(2)	2340(2)	12114(2)	62(1)
O(4)	5062(2)	5498(1)	13681(1)	33(1)
O(5)	1785(2)	2594(2)	15257(1)	47(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for joerg29.

Cr(1)-C(26)	1.840(2)
Cr(1)-C(27)	1.841(2)
Cr(1)-C(25)	1.845(2)
Cr(1)-C(5)	2.192(2)
Cr(1)-C(6)	2.198(2)
Cr(1)-C(8)	2.206(2)
Cr(1)-C(7)	2.214(2)
Cr(1)-C(16)	2.2513(19)
Cr(1)-C(15)	2.2678(19)
C(1)-O(1)	1.390(2)
C(1)-C(2)	1.396(3)
C(1)-C(13)	1.403(3)
C(2)-C(3)	1.410(3)
C(2)-C(21)	1.514(3)
C(3)-C(4)	1.391(3)
C(3)-C(23)	1.519(2)
C(4)-O(2)	1.393(2)
C(4)-C(14)	1.406(2)
C(5)-C(6)	1.389(3)
C(5)-C(15)	1.437(3)
C(5)-H(5)	0.89(2)
C(6)-C(7)	1.413(3)
C(6)-H(6)	0.94(2)
C(7)-C(8)	1.391(3)
C(7)-H(7)	0.98(2)
C(8)-C(16)	1.434(3)
C(8)-H(8)	0.96(2)
C(9)-C(10)	1.373(3)
C(9)-C(17)	1.408(3)
C(9)-H(9)	0.96(2)
C(10)-C(11)	1.388(3)
C(10)-H(10)	1.00(2)
C(11)-C(12)	1.378(3)
C(11)-H(11)	0.94(3)
C(12)-C(18)	1.406(3)
C(12)-H(12)	0.93(2)
C(13)-C(14)	1.419(3)
C(13)-C(18)	1.481(2)
C(14)-C(15)	1.472(3)
C(15)-C(16)	1.425(3)
C(16)-C(17)	1.461(3)
C(17)-C(18)	1.409(3)
C(19)-O(1)	1.433(2)
C(19)-H(19A)	0.97(3)
C(19)-H(19B)	0.97(3)
C(19)-H(19C)	1.01(3)

C(20)-O(2)	1.432(3)
C(20)-H(20A)	0.87(3)
C(20)-H(20B)	0.90(5)
C(20)-H(20C)	1.00(4)
C(21)-C(22)	1.519(3)
C(21)-H(21A)	0.92(2)
C(21)-H(21B)	0.99(2)
C(22)-H(22A)	0.95(3)
C(22)-H(22B)	0.92(3)
C(22)-H(22C)	1.04(4)
C(23)-C(24)	1.506(3)
C(23)-H(23A)	0.98(2)
C(23)-H(23B)	0.99(3)
C(24)-H(24A)	0.92(3)
C(24)-H(24B)	0.91(3)
C(24)-H(24C)	1.16(5)
C(25)-O(3)	1.150(3)
C(26)-O(4)	1.158(2)
C(27)-O(5)	1.159(3)
C(26)-Cr(1)-C(27)	89.75(9)
C(26)-Cr(1)-C(25)	90.06(9)
C(27)-Cr(1)-C(25)	87.64(10)
C(26)-Cr(1)-C(5)	117.77(8)
C(27)-Cr(1)-C(5)	152.27(9)
C(25)-Cr(1)-C(5)	88.88(9)
C(26)-Cr(1)-C(6)	90.90(9)
C(27)-Cr(1)-C(6)	157.19(9)
C(25)-Cr(1)-C(6)	115.16(9)
C(5)-Cr(1)-C(6)	36.89(8)
C(26)-Cr(1)-C(8)	115.86(8)
C(27)-Cr(1)-C(8)	92.51(9)
C(25)-Cr(1)-C(8)	154.08(9)
C(5)-Cr(1)-C(8)	79.03(8)
C(6)-Cr(1)-C(8)	66.81(8)
C(26)-Cr(1)-C(7)	90.18(9)
C(27)-Cr(1)-C(7)	119.83(9)
C(25)-Cr(1)-C(7)	152.53(10)
C(5)-Cr(1)-C(7)	66.88(8)
C(6)-Cr(1)-C(7)	37.37(8)
C(8)-Cr(1)-C(7)	36.68(8)
C(26)-Cr(1)-C(16)	153.32(8)
C(27)-Cr(1)-C(16)	90.17(8)
C(25)-Cr(1)-C(16)	116.59(9)
C(5)-Cr(1)-C(16)	67.01(7)
C(6)-Cr(1)-C(16)	79.22(7)
C(8)-Cr(1)-C(16)	37.51(7)
C(7)-Cr(1)-C(16)	66.93(7)
C(26)-Cr(1)-C(15)	155.30(8)

C(27)-Cr(1)-C(15)	114.91(8)
C(25)-Cr(1)-C(15)	89.64(8)
C(5)-Cr(1)-C(15)	37.53(7)
C(6)-Cr(1)-C(15)	67.04(7)
C(8)-Cr(1)-C(15)	66.83(7)
C(7)-Cr(1)-C(15)	78.99(8)
C(16)-Cr(1)-C(15)	36.75(6)
O(1)-C(1)-C(2)	116.62(16)
O(1)-C(1)-C(13)	120.30(16)
C(2)-C(1)-C(13)	123.07(17)
C(1)-C(2)-C(3)	118.72(17)
C(1)-C(2)-C(21)	118.46(17)
C(3)-C(2)-C(21)	122.75(17)
C(4)-C(3)-C(2)	118.32(16)
C(4)-C(3)-C(23)	119.48(17)
C(2)-C(3)-C(23)	122.20(17)
C(3)-C(4)-O(2)	116.75(16)
C(3)-C(4)-C(14)	122.81(17)
O(2)-C(4)-C(14)	120.44(17)
C(6)-C(5)-C(15)	121.61(18)
C(6)-C(5)-Cr(1)	71.80(12)
C(15)-C(5)-Cr(1)	74.10(11)
C(6)-C(5)-H(5)	121.0(14)
C(15)-C(5)-H(5)	117.4(14)
Cr(1)-C(5)-H(5)	127.3(14)
C(5)-C(6)-C(7)	120.07(19)
C(5)-C(6)-Cr(1)	71.31(12)
C(7)-C(6)-Cr(1)	71.92(12)
C(5)-C(6)-H(6)	117.9(14)
C(7)-C(6)-H(6)	121.7(14)
Cr(1)-C(6)-H(6)	123.1(14)
C(8)-C(7)-C(6)	119.69(19)
C(8)-C(7)-Cr(1)	71.34(12)
C(6)-C(7)-Cr(1)	70.71(12)
C(8)-C(7)-H(7)	120.3(12)
C(6)-C(7)-H(7)	119.7(12)
Cr(1)-C(7)-H(7)	125.1(13)
C(7)-C(8)-C(16)	121.35(18)
C(7)-C(8)-Cr(1)	71.98(12)
C(16)-C(8)-Cr(1)	72.97(11)
C(7)-C(8)-H(8)	119.7(13)
C(16)-C(8)-H(8)	118.9(13)
Cr(1)-C(8)-H(8)	125.9(13)
C(10)-C(9)-C(17)	121.1(2)
C(10)-C(9)-H(9)	116.6(12)
C(17)-C(9)-H(9)	122.1(13)
C(9)-C(10)-C(11)	119.21(18)
C(9)-C(10)-H(10)	119.0(14)
C(11)-C(10)-H(10)	121.8(14)

C(12)-C(11)-C(10)	120.84(19)
C(12)-C(11)-H(11)	120.4(16)
C(10)-C(11)-H(11)	118.7(16)
C(11)-C(12)-C(18)	121.2(2)
C(11)-C(12)-H(12)	118.4(13)
C(18)-C(12)-H(12)	120.4(13)
C(1)-C(13)-C(14)	117.09(16)
C(1)-C(13)-C(18)	124.28(16)
C(14)-C(13)-C(18)	118.41(16)
C(4)-C(14)-C(13)	118.23(17)
C(4)-C(14)-C(15)	123.13(16)
C(13)-C(14)-C(15)	118.49(15)
C(16)-C(15)-C(5)	118.07(17)
C(16)-C(15)-C(14)	119.29(16)
C(5)-C(15)-C(14)	122.18(16)
C(16)-C(15)-Cr(1)	71.00(10)
C(5)-C(15)-Cr(1)	68.37(11)
C(14)-C(15)-Cr(1)	125.78(12)
C(15)-C(16)-C(8)	119.10(17)
C(15)-C(16)-C(17)	119.40(17)
C(8)-C(16)-C(17)	121.49(17)
C(15)-C(16)-Cr(1)	72.26(10)
C(8)-C(16)-Cr(1)	69.52(11)
C(17)-C(16)-Cr(1)	129.28(13)
C(9)-C(17)-C(18)	119.81(17)
C(9)-C(17)-C(16)	120.49(18)
C(18)-C(17)-C(16)	119.68(16)
C(12)-C(18)-C(17)	117.81(17)
C(12)-C(18)-C(13)	122.21(17)
C(17)-C(18)-C(13)	119.49(16)
O(1)-C(19)-H(19A)	110.5(15)
O(1)-C(19)-H(19B)	105.0(15)
H(19A)-C(19)-H(19B)	107(2)
O(1)-C(19)-H(19C)	110.2(14)
H(19A)-C(19)-H(19C)	114(2)
H(19B)-C(19)-H(19C)	109(2)
O(2)-C(20)-H(20A)	109.3(19)
O(2)-C(20)-H(20B)	113(3)
H(20A)-C(20)-H(20B)	124(3)
O(2)-C(20)-H(20C)	112(2)
H(20A)-C(20)-H(20C)	103(3)
H(20B)-C(20)-H(20C)	93(3)
C(2)-C(21)-C(22)	113.16(17)
C(2)-C(21)-H(21A)	111.5(15)
C(22)-C(21)-H(21A)	109.0(14)
C(2)-C(21)-H(21B)	106.9(13)
C(22)-C(21)-H(21B)	110.8(12)
H(21A)-C(21)-H(21B)	105.2(18)
C(21)-C(22)-H(22A)	110.2(17)

C(21)-C(22)-H(22B)	109.2(16)
H(22A)-C(22)-H(22B)	112(2)
C(21)-C(22)-H(22C)	108.0(19)
H(22A)-C(22)-H(22C)	106(3)
H(22B)-C(22)-H(22C)	111(2)
C(24)-C(23)-C(3)	113.40(18)
C(24)-C(23)-H(23A)	107.7(14)
C(3)-C(23)-H(23A)	107.4(14)
C(24)-C(23)-H(23B)	115.6(15)
C(3)-C(23)-H(23B)	108.0(14)
H(23A)-C(23)-H(23B)	104(2)
C(23)-C(24)-H(24A)	110.1(17)
C(23)-C(24)-H(24B)	116(2)
H(24A)-C(24)-H(24B)	106(3)
C(23)-C(24)-H(24C)	110(2)
H(24A)-C(24)-H(24C)	117(3)
H(24B)-C(24)-H(24C)	98(3)
O(3)-C(25)-Cr(1)	178.5(2)
O(4)-C(26)-Cr(1)	178.83(19)
O(5)-C(27)-Cr(1)	179.2(2)
C(1)-O(1)-C(19)	112.91(15)
C(4)-O(2)-C(20)	114.12(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg29.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	22(1)	20(1)	22(1)	-6(1)	-6(1)	0(1)
C(1)	22(1)	18(1)	20(1)	-2(1)	-9(1)	-3(1)
C(2)	18(1)	23(1)	22(1)	-7(1)	-10(1)	1(1)
C(3)	16(1)	26(1)	17(1)	-6(1)	-6(1)	1(1)
C(4)	17(1)	22(1)	16(1)	0(1)	-5(1)	-2(1)
C(5)	26(1)	20(1)	21(1)	1(1)	-6(1)	-3(1)
C(6)	31(1)	18(1)	32(1)	0(1)	-8(1)	-5(1)
C(7)	32(1)	18(1)	36(1)	-8(1)	-11(1)	2(1)
C(8)	26(1)	21(1)	26(1)	-8(1)	-7(1)	4(1)
C(9)	24(1)	26(1)	20(1)	-6(1)	-5(1)	4(1)
C(10)	22(1)	37(1)	22(1)	-6(1)	-1(1)	-1(1)
C(11)	24(1)	37(1)	24(1)	-4(1)	-1(1)	-12(1)
C(12)	27(1)	23(1)	22(1)	-5(1)	-6(1)	-5(1)

C(13)	20(1)	21(1)	15(1)	-3(1)	-6(1)	-2(1)
C(14)	19(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	-7(1)	0(1)
C(15)	21(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	-7(1)	1(1)
C(16)	21(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	-7(1)	3(1)
C(17)	20(1)	21(1)	18(1)	-2(1)	-6(1)	0(1)
C(18)	20(1)	23(1)	16(1)	-3(1)	-5(1)	-2(1)
C(19)	35(1)	22(1)	21(1)	1(1)	-8(1)	1(1)
C(20)	32(1)	37(1)	23(1)	7(1)	-7(1)	3(1)
C(21)	22(1)	24(1)	26(1)	-10(1)	-7(1)	3(1)
C(22)	37(1)	28(1)	56(2)	-21(1)	-26(1)	7(1)
C(23)	23(1)	30(1)	20(1)	-9(1)	-1(1)	-2(1)
C(24)	40(2)	107(3)	19(1)	-18(1)	0(1)	-32(2)
C(25)	37(1)	43(1)	31(1)	-17(1)	-16(1)	8(1)
C(26)	25(1)	25(1)	20(1)	-8(1)	-1(1)	2(1)
C(27)	27(1)	31(1)	31(1)	-7(1)	-10(1)	-1(1)
O(1)	33(1)	18(1)	21(1)	0(1)	-7(1)	-6(1)
O(2)	23(1)	21(1)	18(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
O(3)	63(1)	75(1)	64(1)	-46(1)	-36(1)	46(1)
O(4)	31(1)	39(1)	33(1)	-14(1)	-9(1)	-6(1)
O(5)	53(1)	49(1)	35(1)	12(1)	-16(1)	-11(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for joerg29.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	3530(30)	4700(20)	10450(20)	25(6)
H(6)	3550(30)	6420(20)	11227(19)	29(6)
H(7)	1510(20)	6730(20)	12989(18)	23(5)
H(8)	-400(30)	5190(20)	13921(19)	27(6)
H(9)	-2510(20)	4140(20)	14319(18)	24(5)
H(10)	-4390(30)	2680(20)	15230(20)	38(6)
H(11)	-3850(30)	690(20)	14740(20)	41(7)
H(12)	-1490(20)	210(20)	13415(18)	21(5)
H(19A)	1280(30)	10(20)	13790(20)	42(7)
H(19B)	880(30)	-1370(20)	13970(20)	40(7)
H(19C)	2660(30)	-970(20)	13160(20)	39(7)
H(20A)	2540(40)	4960(30)	8240(30)	53(8)
H(20B)	1190(50)	4530(40)	9410(40)	110(14)
H(20C)	1450(40)	3950(30)	8470(30)	83(11)
H(21A)	3780(30)	-940(20)	9730(20)	29(6)
H(21B)	2970(20)	-1410(20)	11010(19)	25(5)
H(22A)	530(40)	-1410(30)	10530(20)	51(8)
H(22B)	1850(30)	-2200(30)	9800(20)	40(7)

H(22C)	1400(40)	-840(30)	9200(30)	82(11)
H(23A)	4710(30)	2050(20)	8190(20)	34(6)
H(23B)	4680(30)	620(20)	8480(20)	42(7)
H(24A)	3620(30)	1310(20)	6920(30)	49(7)
H(24B)	2130(40)	980(30)	7860(30)	64(9)
H(24C)	2290(60)	2420(50)	7630(40)	147(19)

Table 6. Torsion angles [°] for joerg29.

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.30(15)
C(13)-C(1)-C(2)-C(3)	0.2(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(21)	2.2(2)
C(13)-C(1)-C(2)-C(21)	-176.81(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	6.4(3)
C(21)-C(2)-C(3)-C(4)	-176.70(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(23)	-174.38(17)
C(21)-C(2)-C(3)-C(23)	2.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-O(2)	177.56(15)
C(23)-C(3)-C(4)-O(2)	-1.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(14)	-1.8(3)
C(23)-C(3)-C(4)-C(14)	178.96(17)
C(26)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-47.78(15)
C(27)-Cr(1)-C(5)-C(6)	139.96(19)
C(25)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-137.26(14)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	65.80(13)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	29.46(12)
C(16)-Cr(1)-C(5)-C(6)	103.10(13)
C(15)-Cr(1)-C(5)-C(6)	131.87(17)
C(26)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-179.65(11)
C(27)-Cr(1)-C(5)-C(15)	8.1(2)
C(25)-Cr(1)-C(5)-C(15)	90.87(13)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-131.87(18)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-66.08(11)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-102.41(12)
C(16)-Cr(1)-C(5)-C(15)	-28.77(11)
C(15)-C(5)-C(6)-C(7)	2.3(3)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-54.94(19)
C(15)-C(5)-C(6)-Cr(1)	57.24(17)
C(26)-Cr(1)-C(6)-C(5)	139.05(13)
C(27)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-129.5(2)
C(25)-Cr(1)-C(6)-C(5)	48.56(15)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-103.06(13)
C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-131.82(19)
C(16)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-65.89(12)
C(15)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-29.52(11)

C(26)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-89.13(13)
C(27)-Cr(1)-C(6)-C(7)	2.4(3)
C(25)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-179.62(13)
C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	131.82(19)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	28.77(12)
C(16)-Cr(1)-C(6)-C(7)	65.93(13)
C(15)-Cr(1)-C(6)-C(7)	102.30(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.8(3)
Cr(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-53.87(18)
C(5)-C(6)-C(7)-Cr(1)	54.65(18)
C(26)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-136.54(13)
C(27)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-46.72(15)
C(25)-Cr(1)-C(7)-C(8)	132.97(19)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	103.11(13)
C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	132.22(19)
C(16)-Cr(1)-C(7)-C(8)	29.36(12)
C(15)-Cr(1)-C(7)-C(8)	65.80(12)
C(26)-Cr(1)-C(7)-C(6)	91.24(13)
C(27)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-178.95(13)
C(25)-Cr(1)-C(7)-C(6)	0.8(3)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-29.11(12)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-132.22(19)
C(16)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-102.87(14)
C(15)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-66.42(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(16)	-2.5(3)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(16)	-56.02(17)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	53.57(18)
C(26)-Cr(1)-C(8)-C(7)	49.85(15)
C(27)-Cr(1)-C(8)-C(7)	140.79(13)
C(25)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-129.4(2)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-65.84(13)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-29.27(13)
C(16)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-132.21(18)
C(15)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-103.12(13)
C(26)-Cr(1)-C(8)-C(16)	-177.94(11)
C(27)-Cr(1)-C(8)-C(16)	-87.00(12)
C(25)-Cr(1)-C(8)-C(16)	2.8(3)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(16)	66.37(11)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(16)	102.94(13)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(16)	132.21(18)
C(15)-Cr(1)-C(8)-C(16)	29.09(11)
C(17)-C(9)-C(10)-C(11)	1.1(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(18)	-0.6(3)
O(1)-C(1)-C(13)-C(14)	169.71(16)
C(2)-C(1)-C(13)-C(14)	-11.3(3)
O(1)-C(1)-C(13)-C(18)	-15.8(3)
C(2)-C(1)-C(13)-C(18)	163.20(17)
C(3)-C(4)-C(14)-C(13)	-9.4(3)

O(2)-C(4)-C(14)-C(13)	171.31(16)
C(3)-C(4)-C(14)-C(15)	166.21(17)
O(2)-C(4)-C(14)-C(15)	-13.1(3)
C(1)-C(13)-C(14)-C(4)	15.4(3)
C(18)-C(13)-C(14)-C(4)	-159.41(17)
C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-160.42(16)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	24.8(2)
C(6)-C(5)-C(15)-C(16)	-3.6(3)
Cr(1)-C(5)-C(15)-C(16)	52.52(15)
C(6)-C(5)-C(15)-C(14)	-175.75(18)
Cr(1)-C(5)-C(15)-C(14)	-119.58(17)
C(6)-C(5)-C(15)-Cr(1)	-56.17(17)
C(4)-C(14)-C(15)-C(16)	168.30(17)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-16.1(3)
C(4)-C(14)-C(15)-C(5)	-19.7(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(5)	155.90(18)
C(4)-C(14)-C(15)-Cr(1)	-104.91(19)
C(13)-C(14)-C(15)-Cr(1)	70.7(2)
C(26)-Cr(1)-C(15)-C(16)	-131.48(18)
C(27)-Cr(1)-C(15)-C(16)	51.93(13)
C(25)-Cr(1)-C(15)-C(16)	139.16(13)
C(5)-Cr(1)-C(15)-C(16)	-132.21(16)
C(6)-Cr(1)-C(15)-C(16)	-103.17(12)
C(8)-Cr(1)-C(15)-C(16)	-29.66(11)
C(7)-Cr(1)-C(15)-C(16)	-66.01(11)
C(26)-Cr(1)-C(15)-C(5)	0.7(2)
C(27)-Cr(1)-C(15)-C(5)	-175.86(12)
C(25)-Cr(1)-C(15)-C(5)	-88.63(13)
C(6)-Cr(1)-C(15)-C(5)	29.05(12)
C(8)-Cr(1)-C(15)-C(5)	102.55(13)
C(7)-Cr(1)-C(15)-C(5)	66.21(12)
C(16)-Cr(1)-C(15)-C(5)	132.21(16)
C(26)-Cr(1)-C(15)-C(14)	115.6(2)
C(27)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-61.00(17)
C(25)-Cr(1)-C(15)-C(14)	26.23(16)
C(5)-Cr(1)-C(15)-C(14)	114.86(19)
C(6)-Cr(1)-C(15)-C(14)	143.91(16)
C(8)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-142.59(16)
C(7)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-178.93(16)
C(16)-Cr(1)-C(15)-C(14)	-112.92(19)
C(5)-C(15)-C(16)-C(8)	1.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(8)	174.29(17)
Cr(1)-C(15)-C(16)-C(8)	53.23(16)
C(5)-C(15)-C(16)-C(17)	-176.92(17)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-4.6(3)
Cr(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-125.64(17)
C(5)-C(15)-C(16)-Cr(1)	-51.28(15)
C(14)-C(15)-C(16)-Cr(1)	121.06(16)
C(7)-C(8)-C(16)-C(15)	1.0(3)

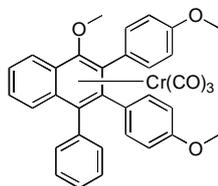
Cr(1)-C(8)-C(16)-C(15)	-54.53(16)
C(7)-C(8)-C(16)-C(17)	179.88(18)
Cr(1)-C(8)-C(16)-C(17)	124.31(17)
C(7)-C(8)-C(16)-Cr(1)	55.56(18)
C(26)-Cr(1)-C(16)-C(15)	135.79(17)
C(27)-Cr(1)-C(16)-C(15)	-134.44(12)
C(25)-Cr(1)-C(16)-C(15)	-46.99(14)
C(5)-Cr(1)-C(16)-C(15)	29.35(11)
C(6)-Cr(1)-C(16)-C(15)	65.88(11)
C(8)-Cr(1)-C(16)-C(15)	131.66(17)
C(7)-Cr(1)-C(16)-C(15)	102.91(12)
C(26)-Cr(1)-C(16)-C(8)	4.1(2)
C(27)-Cr(1)-C(16)-C(8)	93.91(13)
C(25)-Cr(1)-C(16)-C(8)	-178.65(13)
C(5)-Cr(1)-C(16)-C(8)	-102.31(13)
C(6)-Cr(1)-C(16)-C(8)	-65.78(12)
C(7)-Cr(1)-C(16)-C(8)	-28.74(12)
C(15)-Cr(1)-C(16)-C(8)	-131.66(17)
C(26)-Cr(1)-C(16)-C(17)	-110.4(2)
C(27)-Cr(1)-C(16)-C(17)	-20.60(18)
C(25)-Cr(1)-C(16)-C(17)	66.84(19)
C(5)-Cr(1)-C(16)-C(17)	143.18(18)
C(6)-Cr(1)-C(16)-C(17)	179.71(18)
C(8)-Cr(1)-C(16)-C(17)	-114.5(2)
C(7)-Cr(1)-C(16)-C(17)	-143.25(18)
C(15)-Cr(1)-C(16)-C(17)	113.8(2)
C(10)-C(9)-C(17)-C(18)	-0.1(3)
C(10)-C(9)-C(17)-C(16)	178.46(18)
C(15)-C(16)-C(17)-C(9)	-162.09(18)
C(8)-C(16)-C(17)-C(9)	19.1(3)
Cr(1)-C(16)-C(17)-C(9)	107.4(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	16.5(3)
C(8)-C(16)-C(17)-C(18)	-162.36(18)
Cr(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-74.0(2)
C(11)-C(12)-C(18)-C(17)	1.6(3)
C(11)-C(12)-C(18)-C(13)	-170.29(19)
C(9)-C(17)-C(18)-C(12)	-1.2(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(12)	-179.81(17)
C(9)-C(17)-C(18)-C(13)	170.90(18)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-7.7(3)
C(1)-C(13)-C(18)-C(12)	-15.7(3)
C(14)-C(13)-C(18)-C(12)	158.72(18)
C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	172.55(17)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-13.1(3)
C(1)-C(2)-C(21)-C(22)	81.9(2)
C(3)-C(2)-C(21)-C(22)	-95.1(2)
C(4)-C(3)-C(23)-C(24)	-87.0(3)
C(2)-C(3)-C(23)-C(24)	93.8(3)
C(26)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-173(10)

C(27)-Cr(1)-C(25)-O(3)	98(10)
C(5)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-55(10)
C(6)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-82(10)
C(8)-Cr(1)-C(25)-O(3)	7(10)
C(7)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-82(10)
C(16)-Cr(1)-C(25)-O(3)	9(10)
C(15)-Cr(1)-C(25)-O(3)	-17(10)
C(27)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-151(9)
C(25)-Cr(1)-C(26)-O(4)	122(9)
C(5)-Cr(1)-C(26)-O(4)	33(9)
C(6)-Cr(1)-C(26)-O(4)	7(9)
C(8)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-58(9)
C(7)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-31(9)
C(16)-Cr(1)-C(26)-O(4)	-61(9)
C(15)-Cr(1)-C(26)-O(4)	32(9)
C(26)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-131(13)
C(25)-Cr(1)-C(27)-O(5)	-41(13)
C(5)-Cr(1)-C(27)-O(5)	42(13)
C(6)-Cr(1)-C(27)-O(5)	137(13)
C(8)-Cr(1)-C(27)-O(5)	113(13)
C(7)-Cr(1)-C(27)-O(5)	139(13)
C(16)-Cr(1)-C(27)-O(5)	76(13)
C(15)-Cr(1)-C(27)-O(5)	48(13)
C(2)-C(1)-O(1)-C(19)	111.83(18)
C(13)-C(1)-O(1)-C(19)	-69.1(2)
C(3)-C(4)-O(2)-C(20)	112.1(2)
C(14)-C(4)-O(2)-C(20)	-68.5(2)

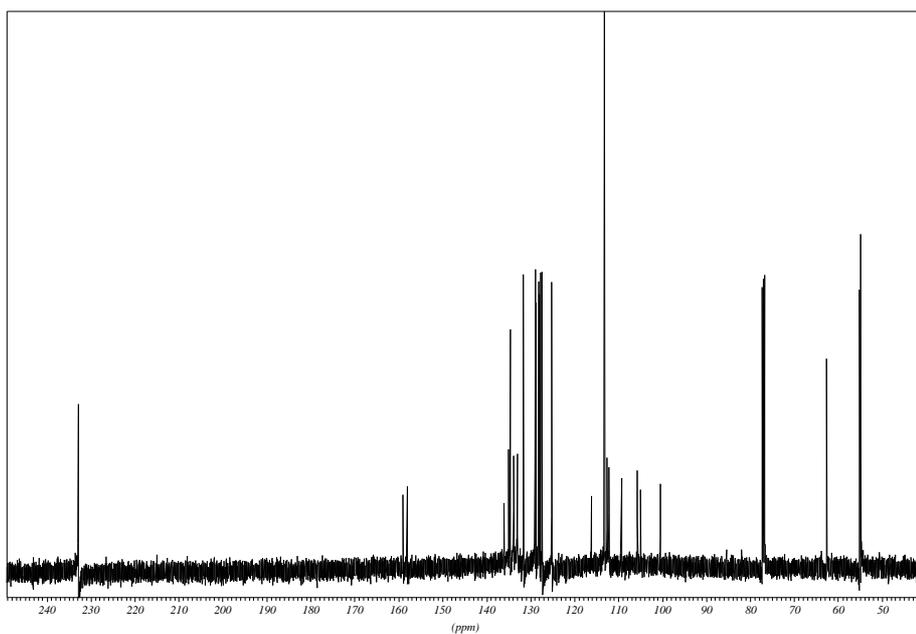
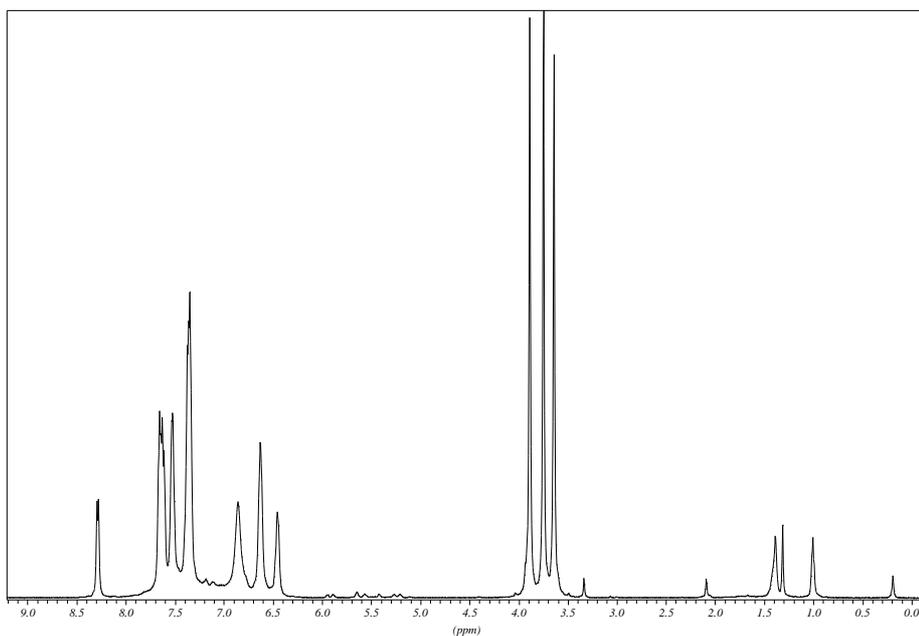
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

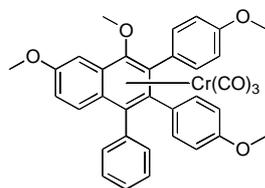
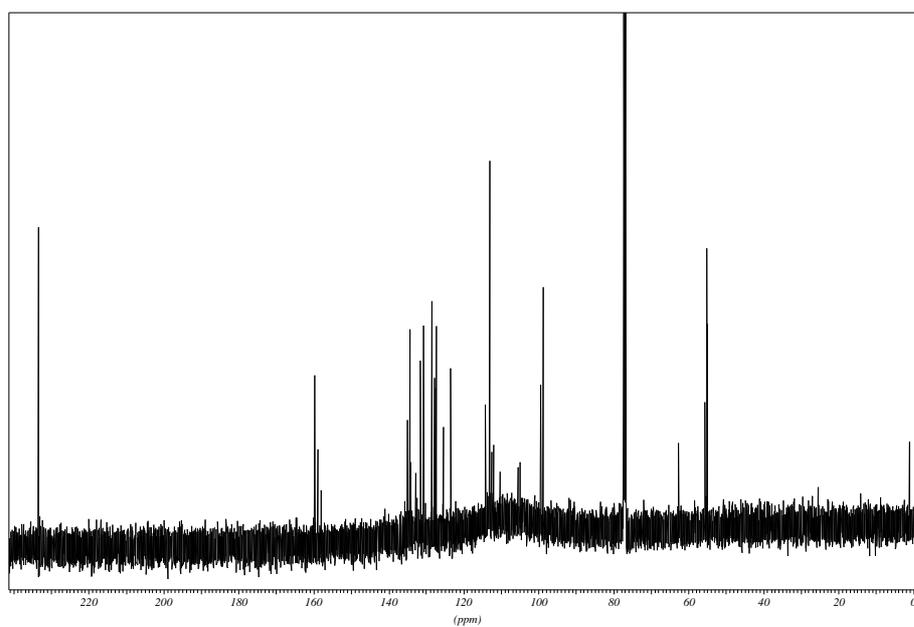
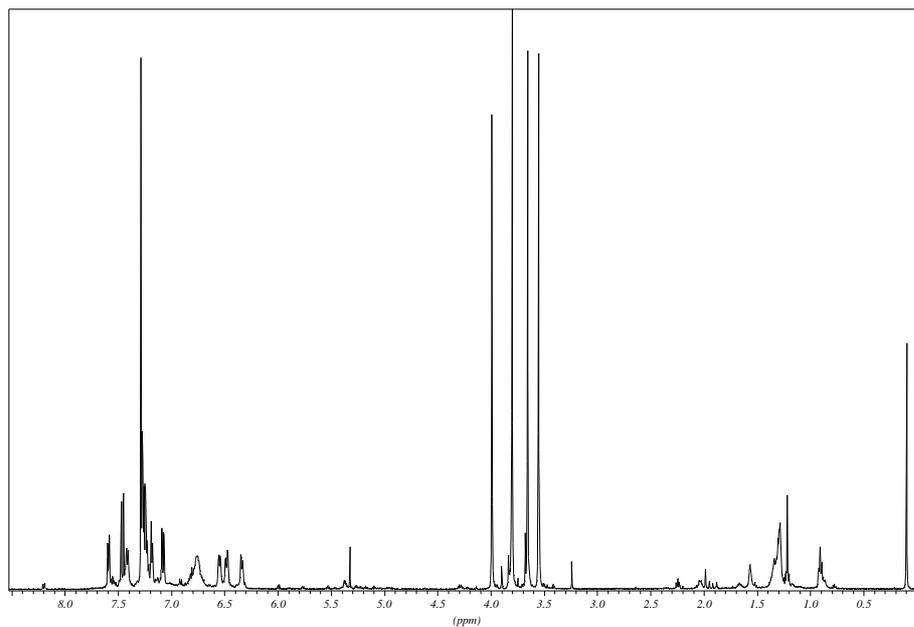
7.3 Ausgewählte NMR-Spektren

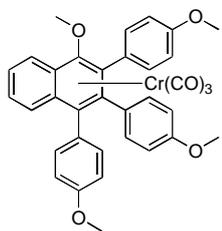
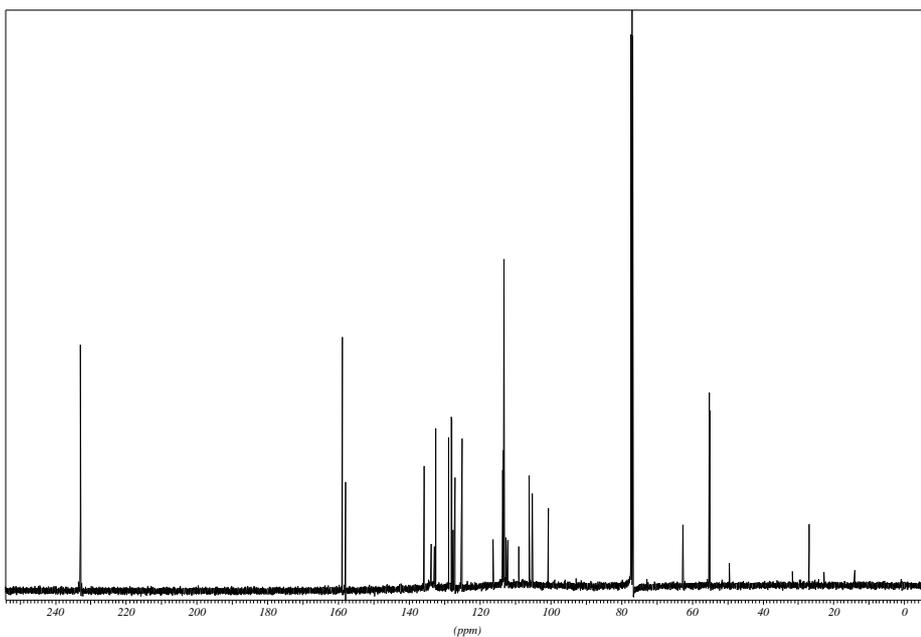
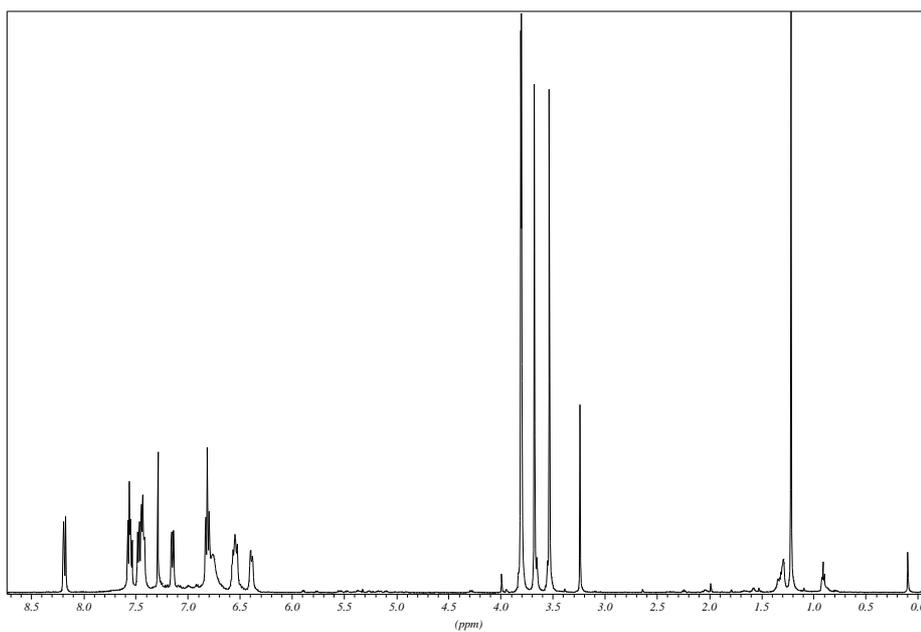
7.3.1.1 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(1-methoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylnaphthalen)chrom(0) 21

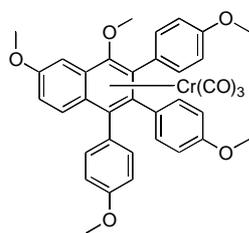
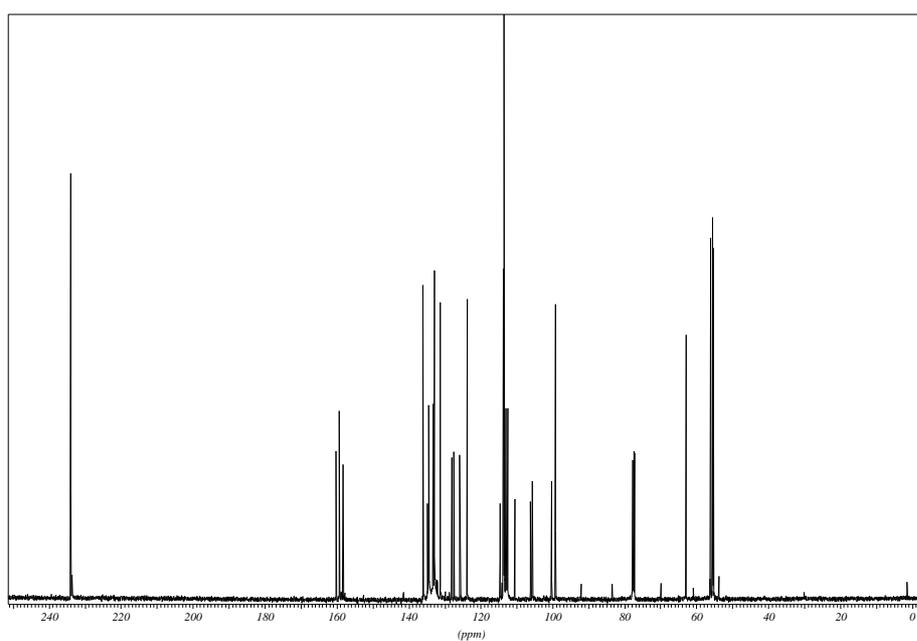
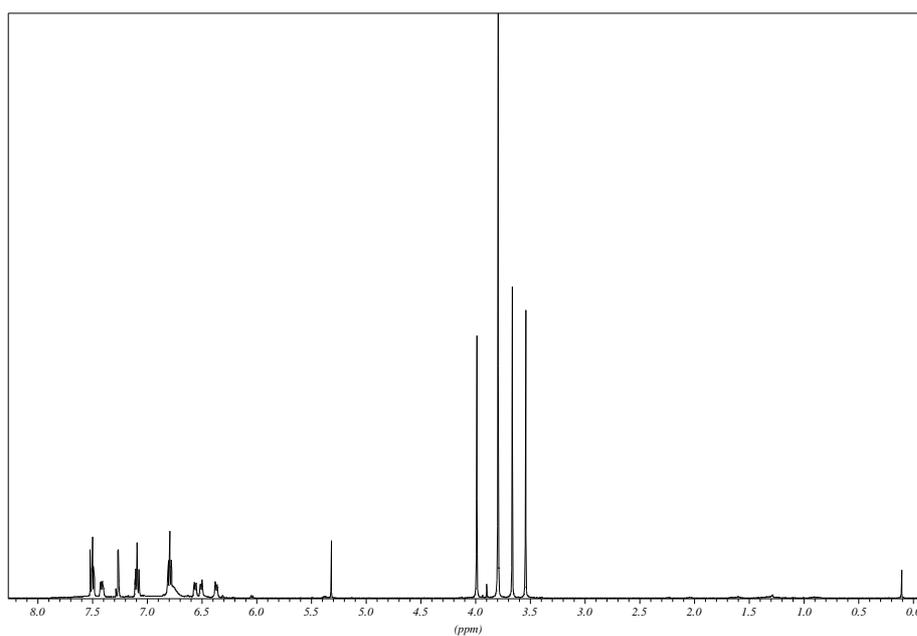


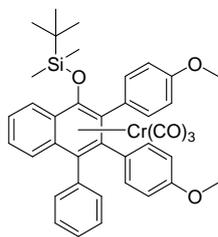
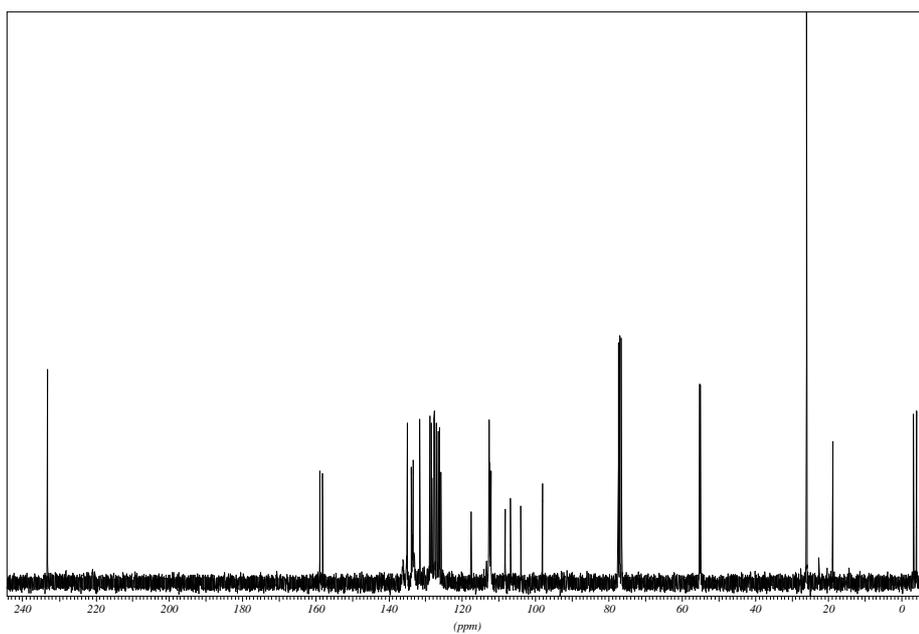
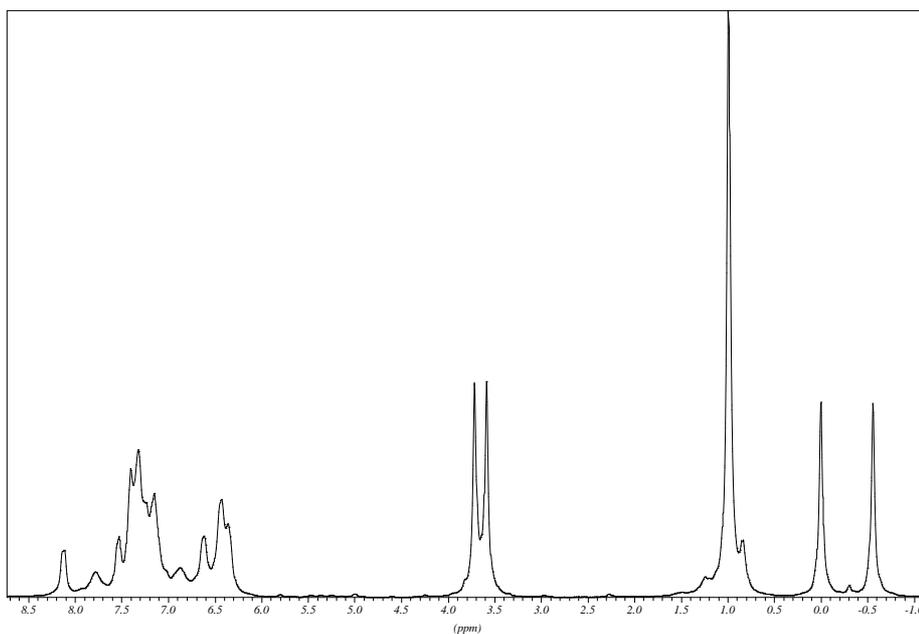
in CDCl₃ (23m5m003.07)

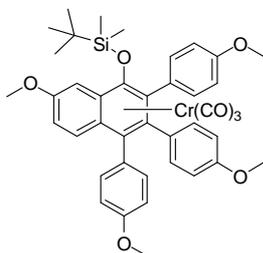
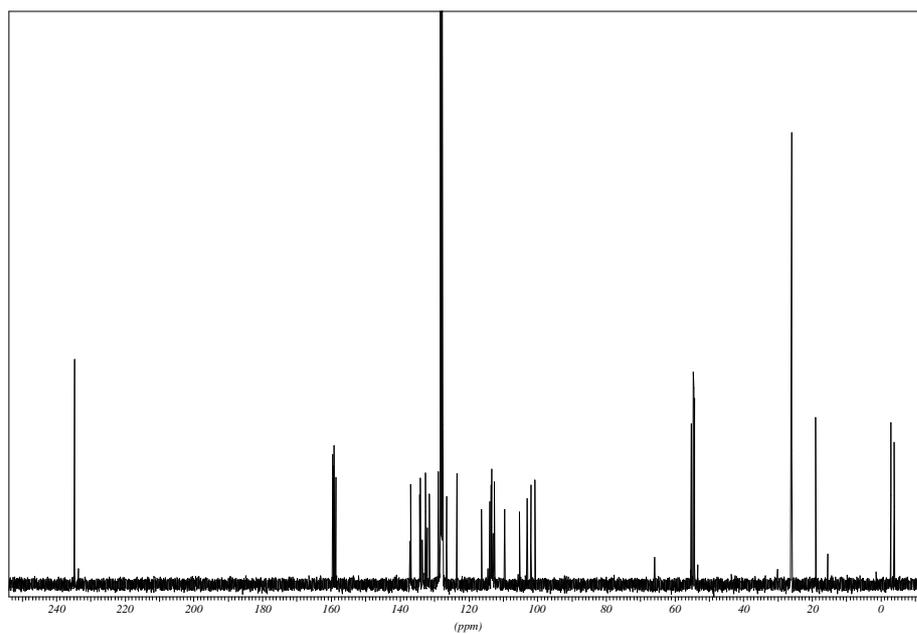
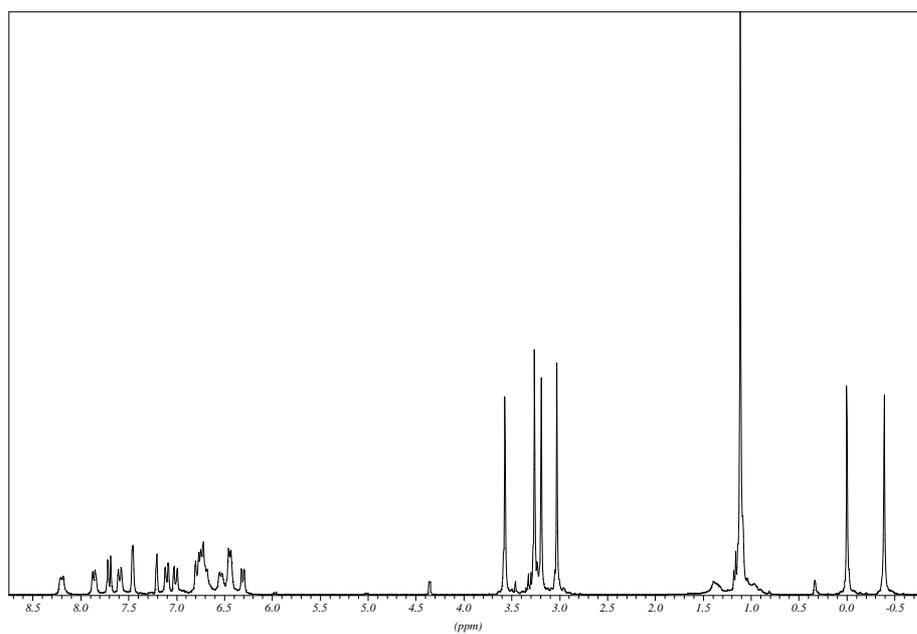


7.3.1.2 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(4,6-dimethoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-phenyl)naphthalen)chrom(0) 22in CDCl₃ (15m5m006.07)

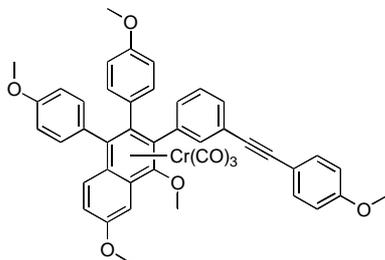
7.3.1.3 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(1-methoxy-2,3,4-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen)chrom(0) 23in CDCl₃ (15m5m003.07)

7.3.1.4 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(4,6-dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen)chrom(0) 24in CDCl₃ (30x5m005.04)

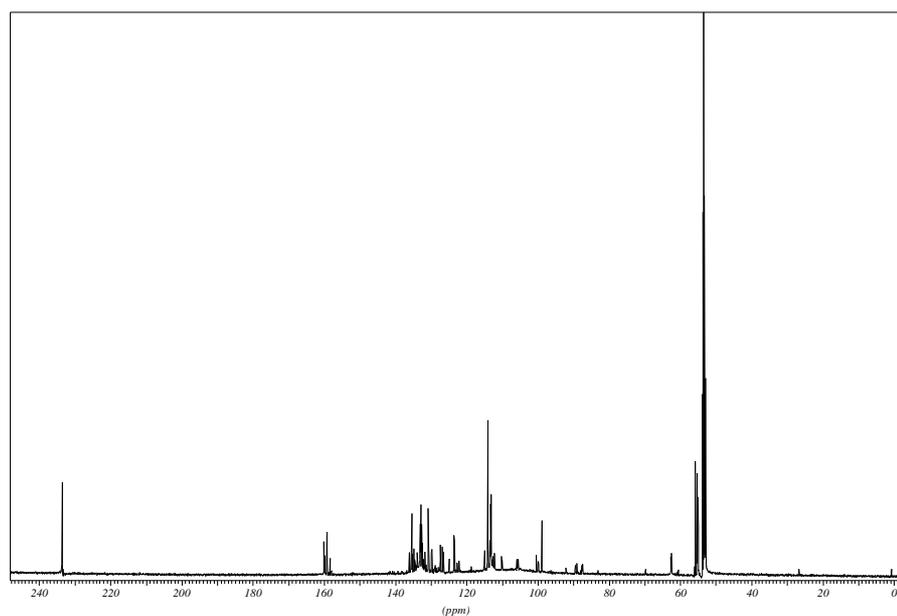
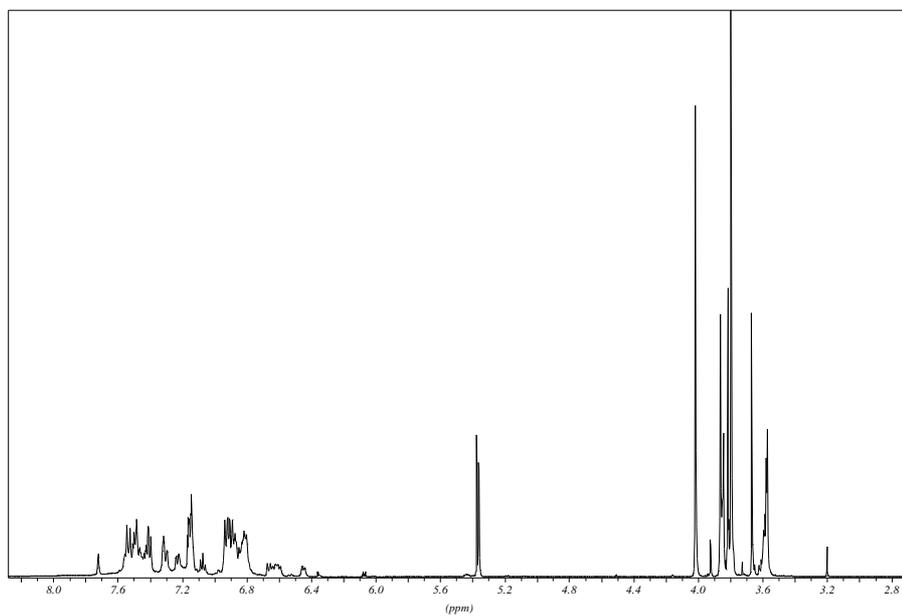
7.3.1.5 Tricarbonyl[2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1(*tert*-butyldimethylsilyl)oxynaphthalen]chrom(0) 25in CDCl₃ (35x3a~2)

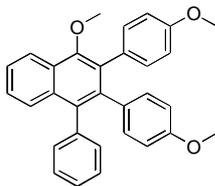
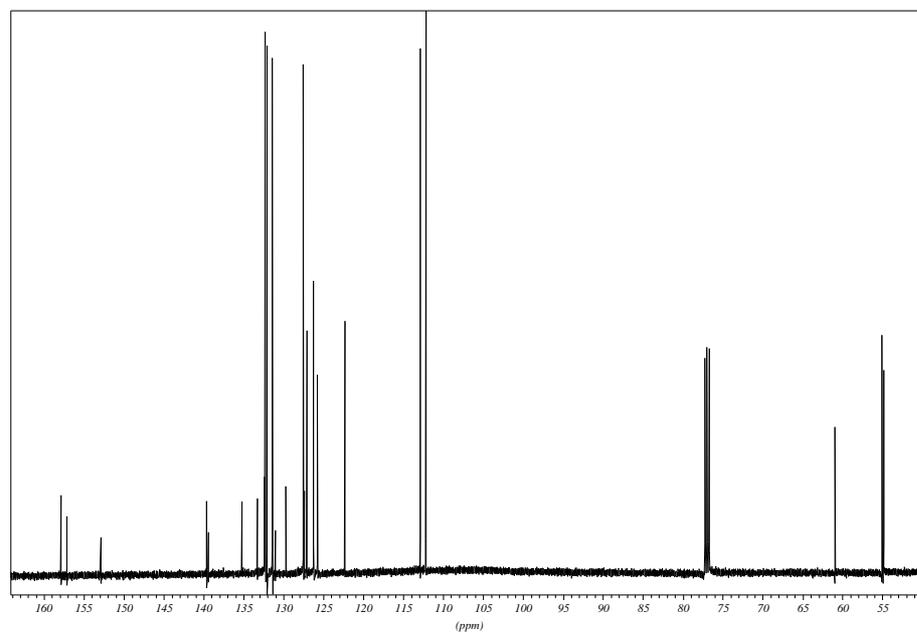
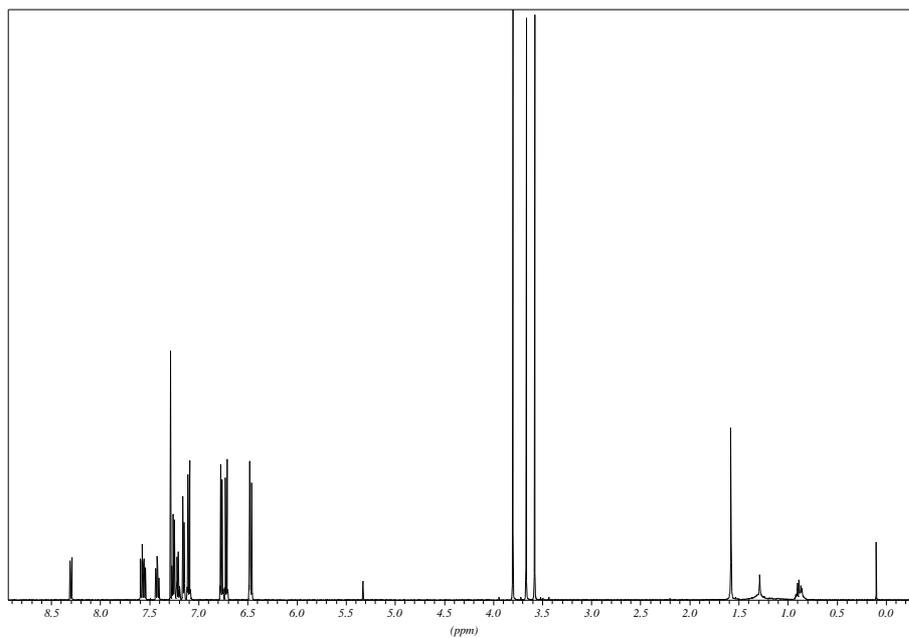
7.3.1.6 Tricarbonyl[6-methoxy-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy-(1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen]chrom(0) 26in C₆D₆ (50x3a047.02)

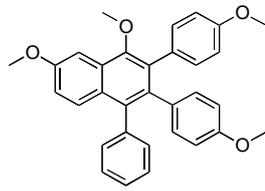
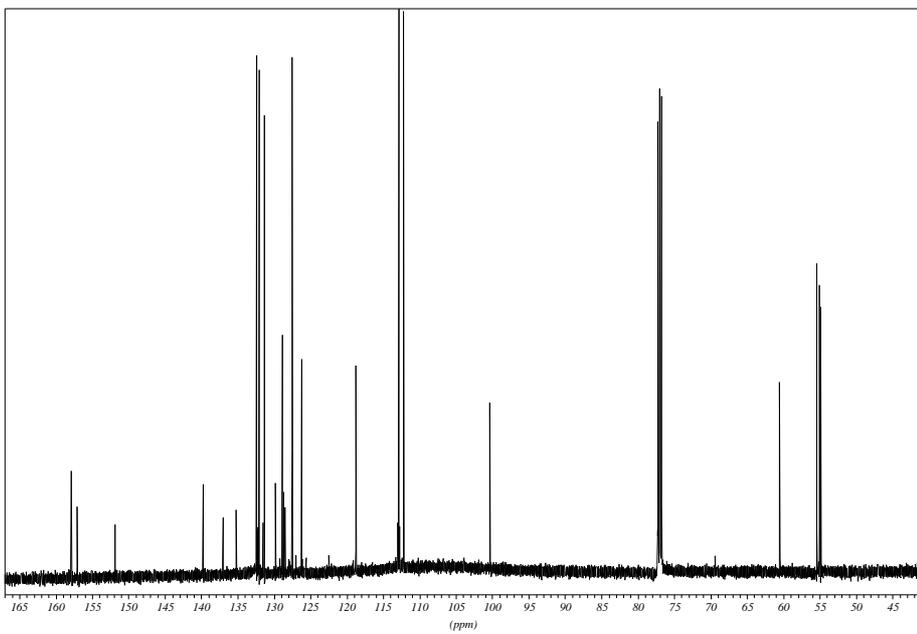
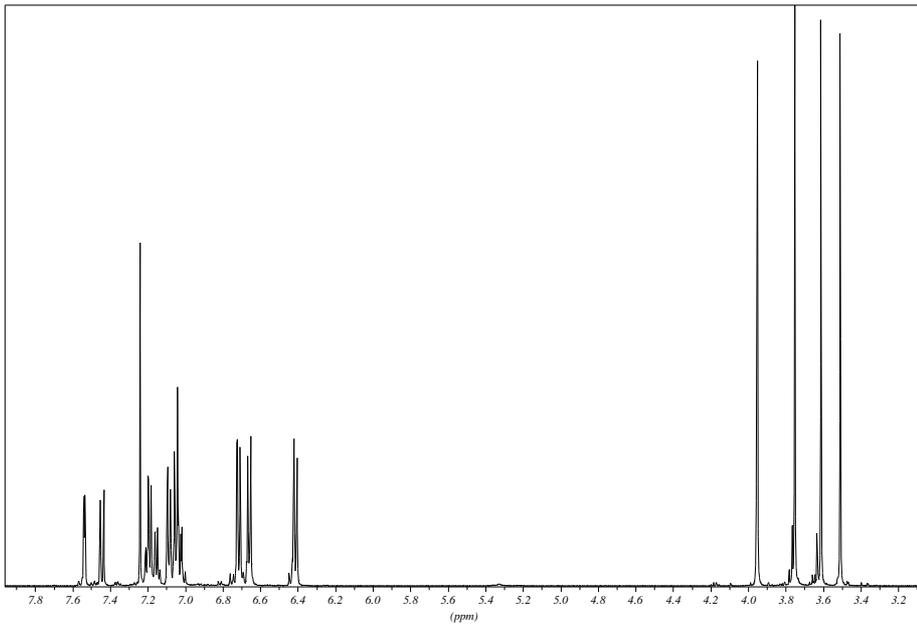
7.3.1.7 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(4,6-dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(3-((4-methoxyphenyl)ethynyl)phenyl)naphthalen 36



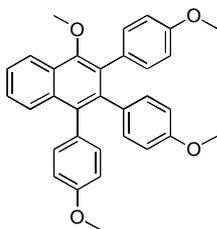
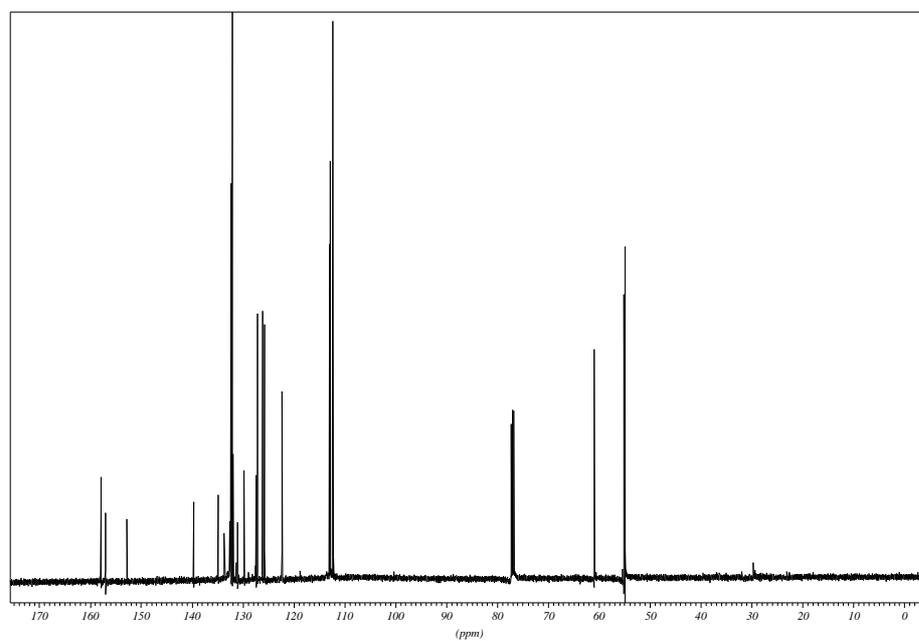
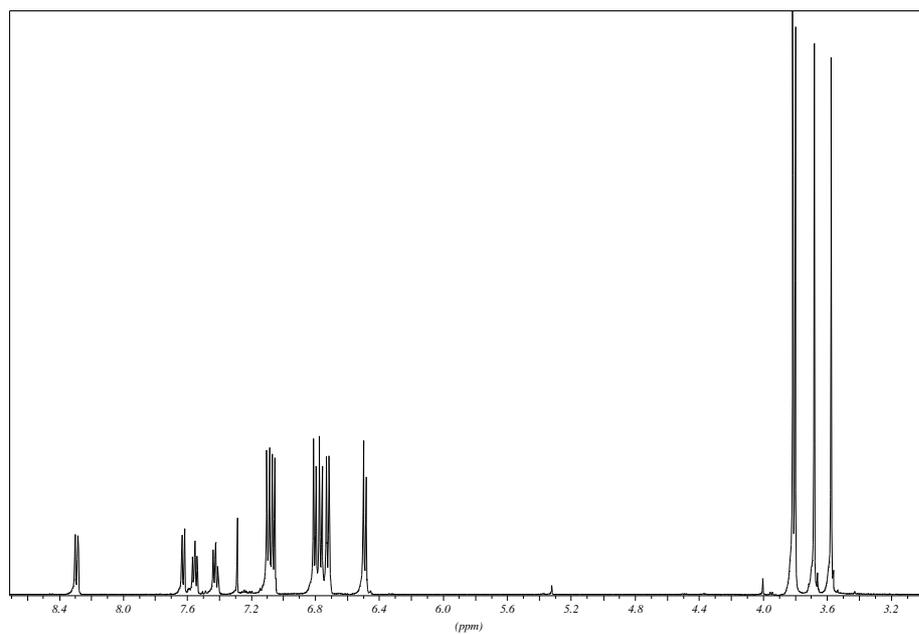
in CD₂Cl₂ 16m5m002.08

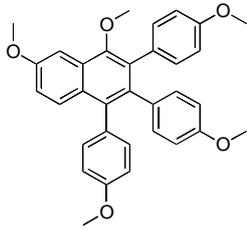
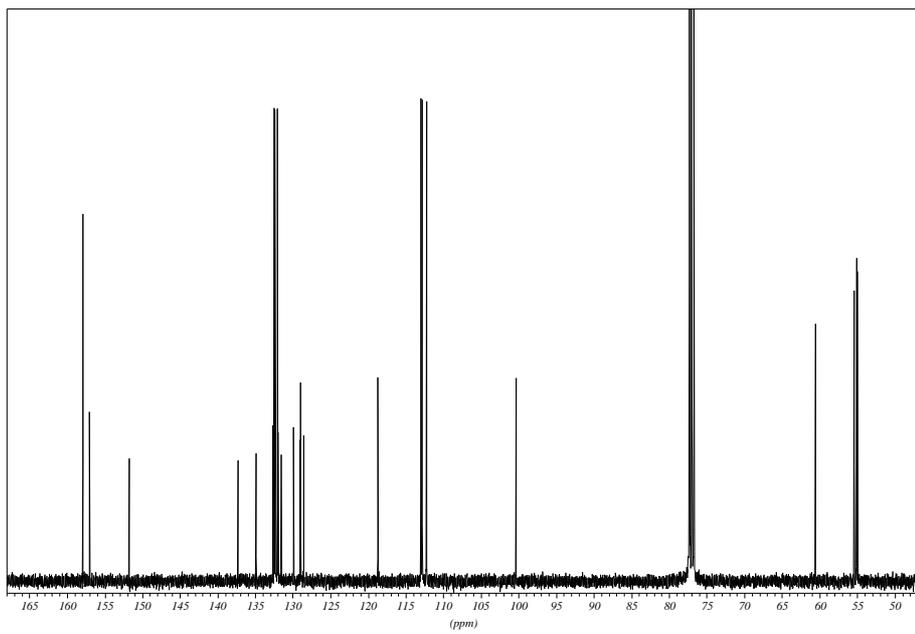
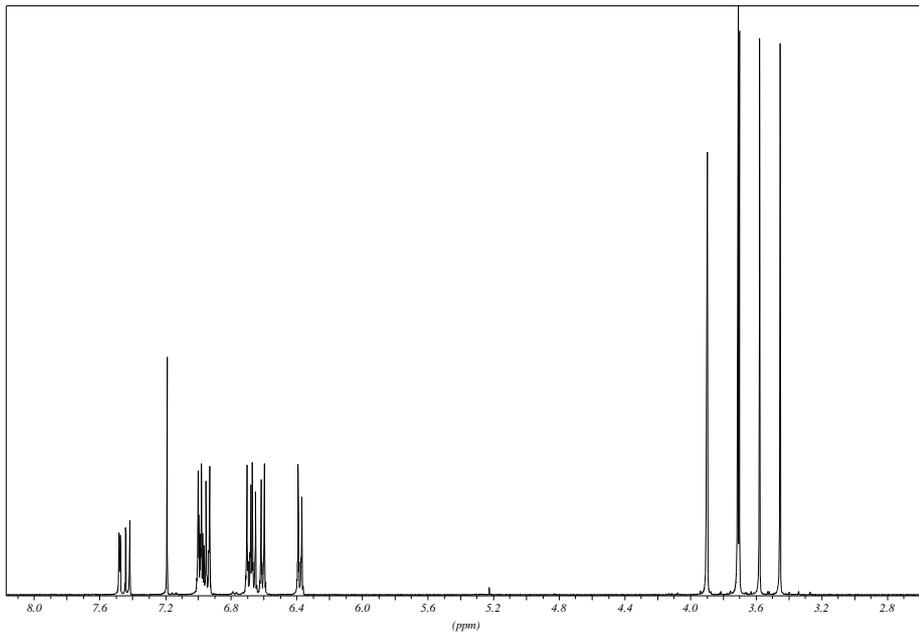


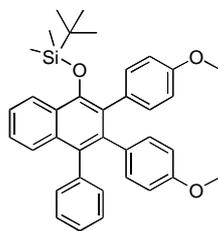
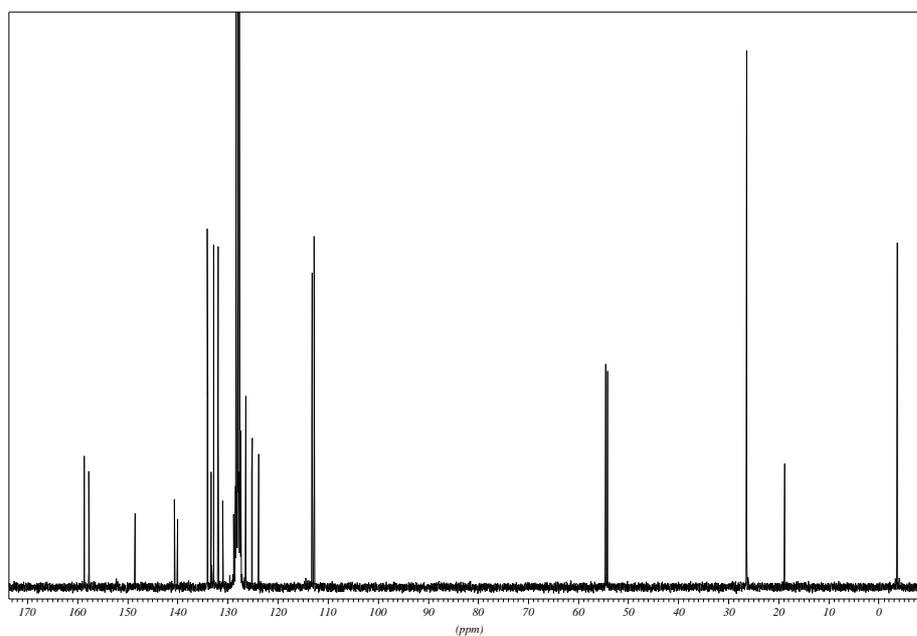
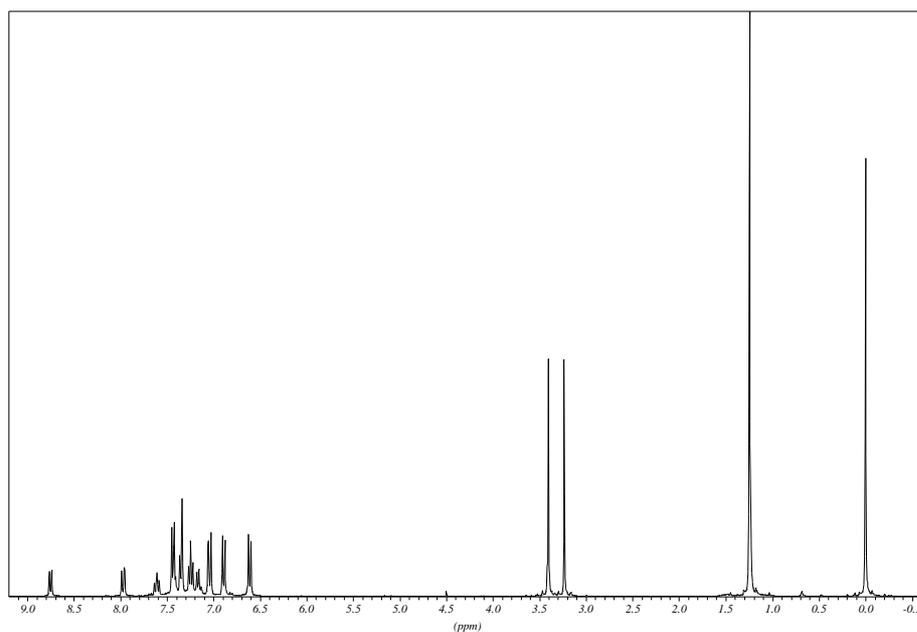
7.3.1.8 1-Methoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-4-phenylnaphthalen 27in CDCl₃ (27m5m006.07)

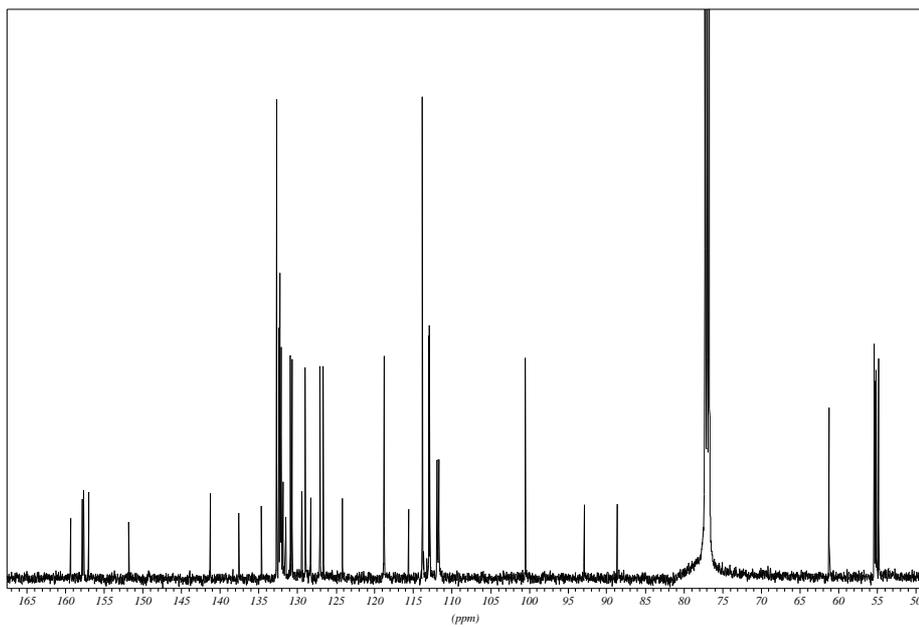
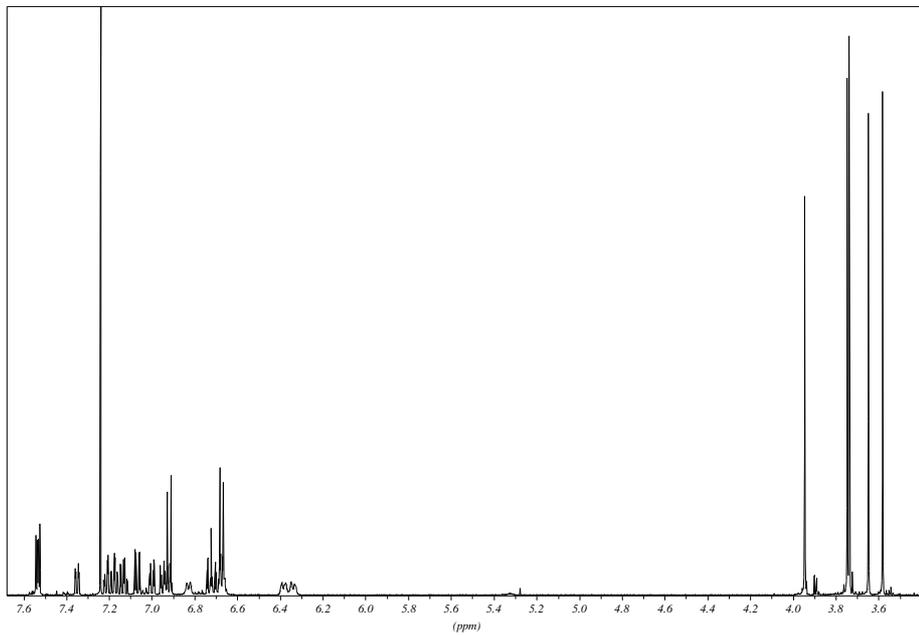
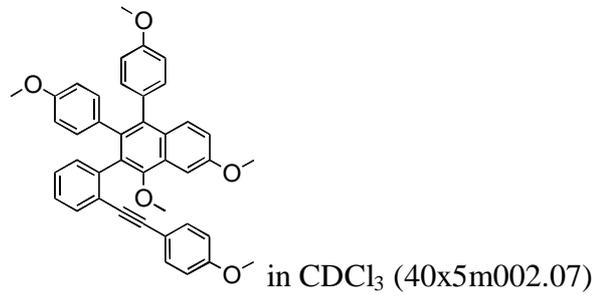
**7.3.1.9 4,6-Dimethoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-phenylnaphthalen
28**in CDCl₃ (27m5m005.07)

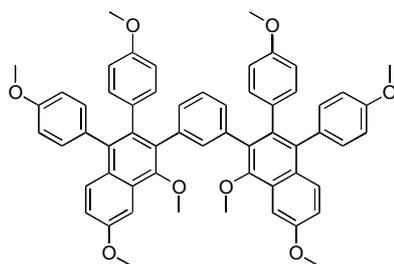
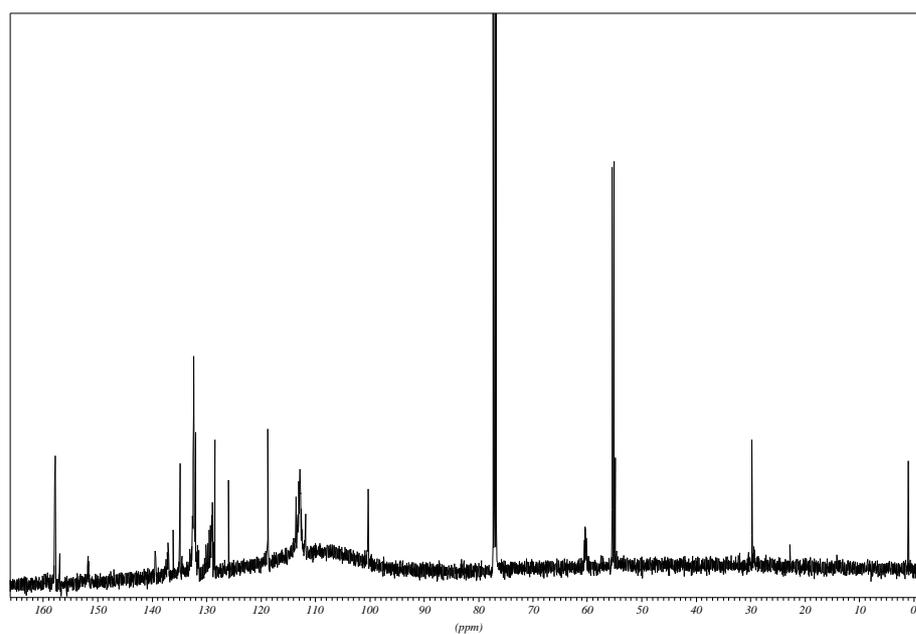
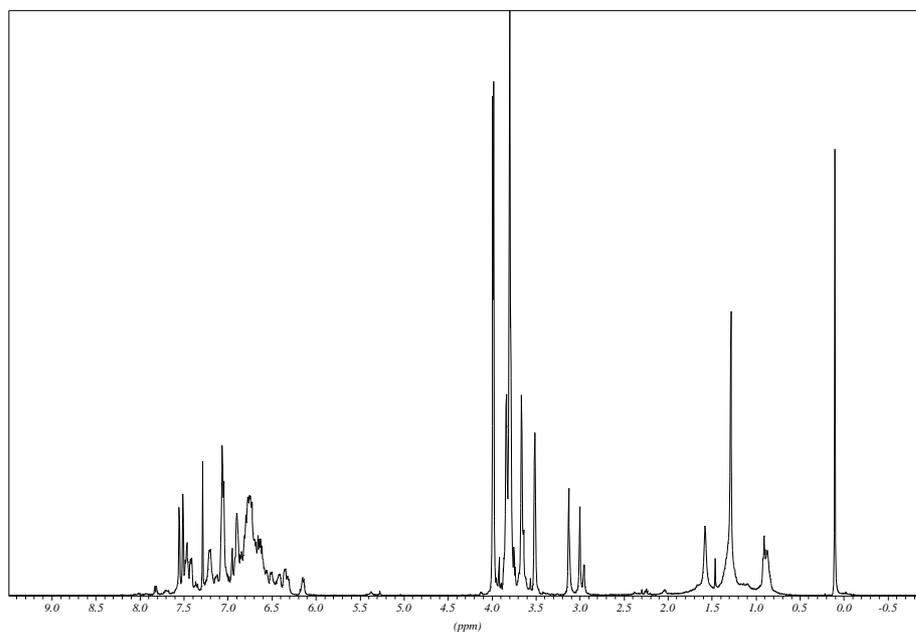
7.3.1.10 1-Methoxy-2,3,4-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen 29

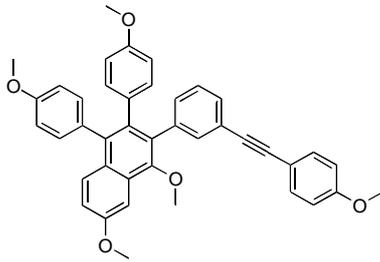
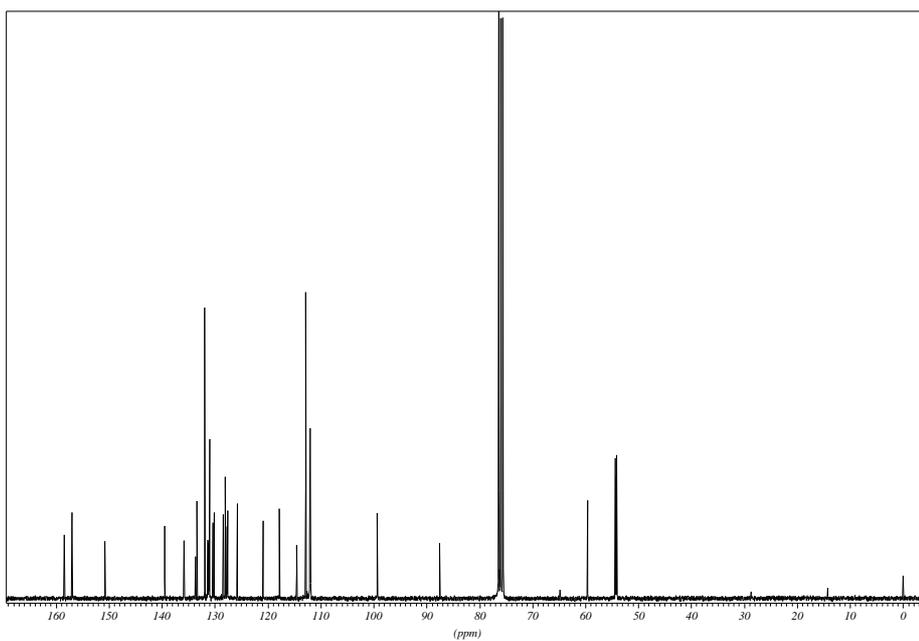
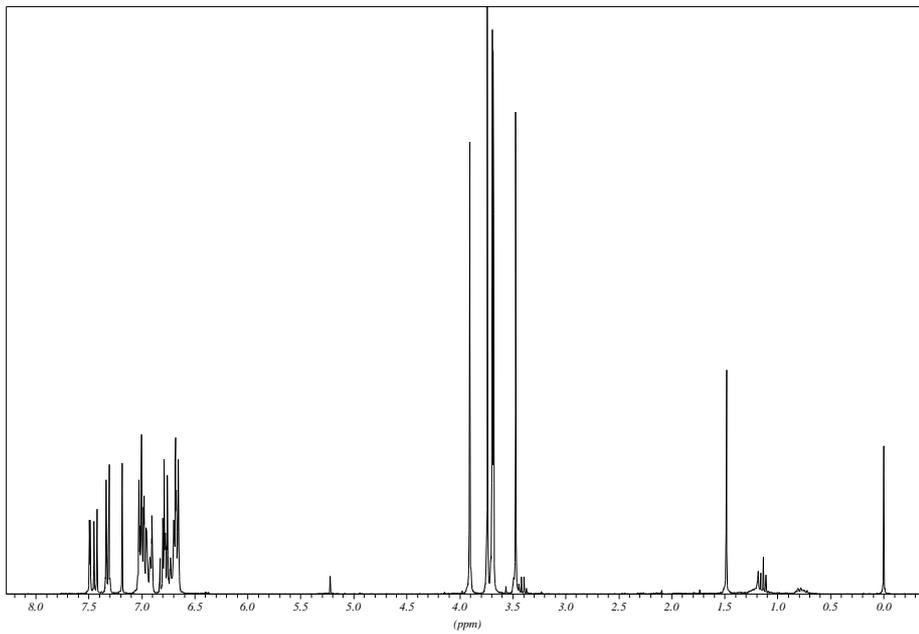
in CDCl₃ (26m5m004.07)

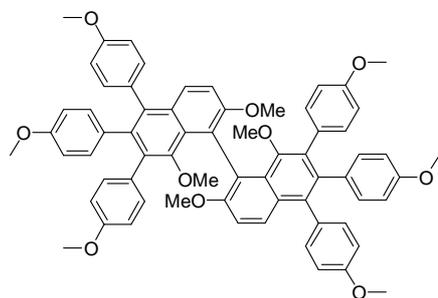
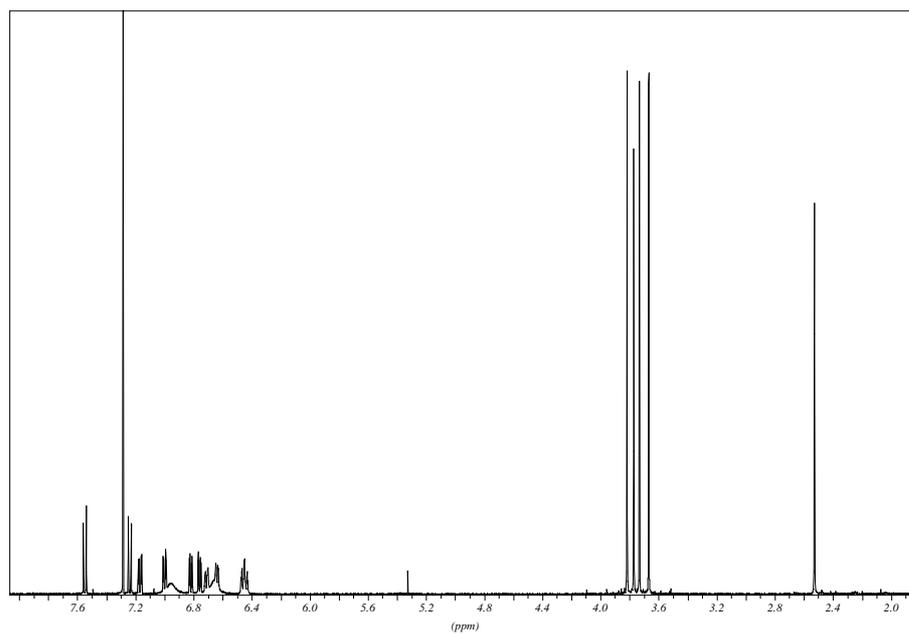
7.3.1.11 4,6-Dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen 30in CDCl₃ (24x4a098.07)

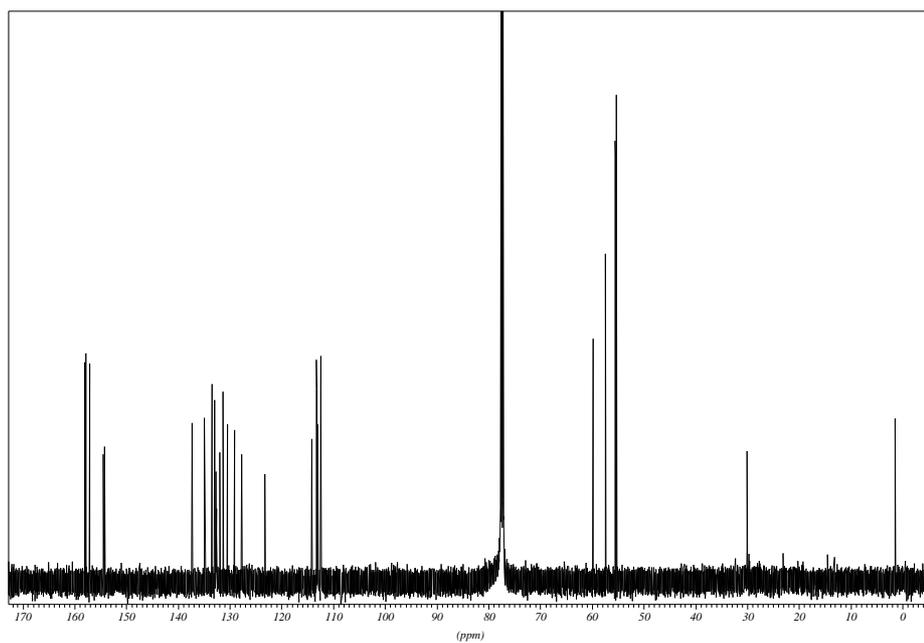
7.3.1.12 2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1(*tert*-butyl-dimethylsilyl)-oxynaphthalen 31in C₆D₆ (42x3a02.02)

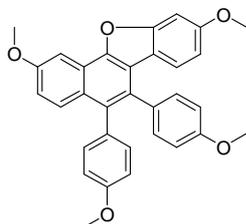
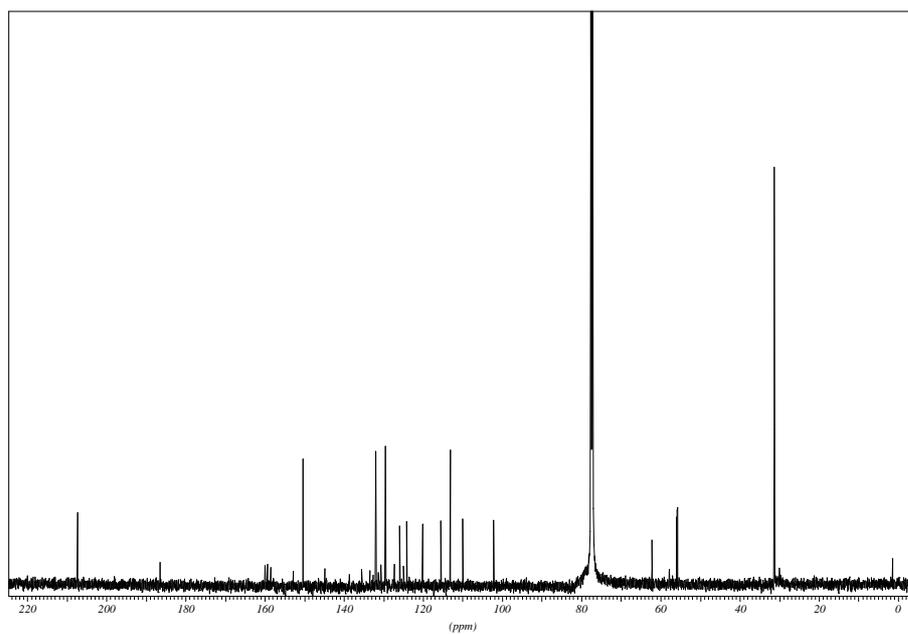
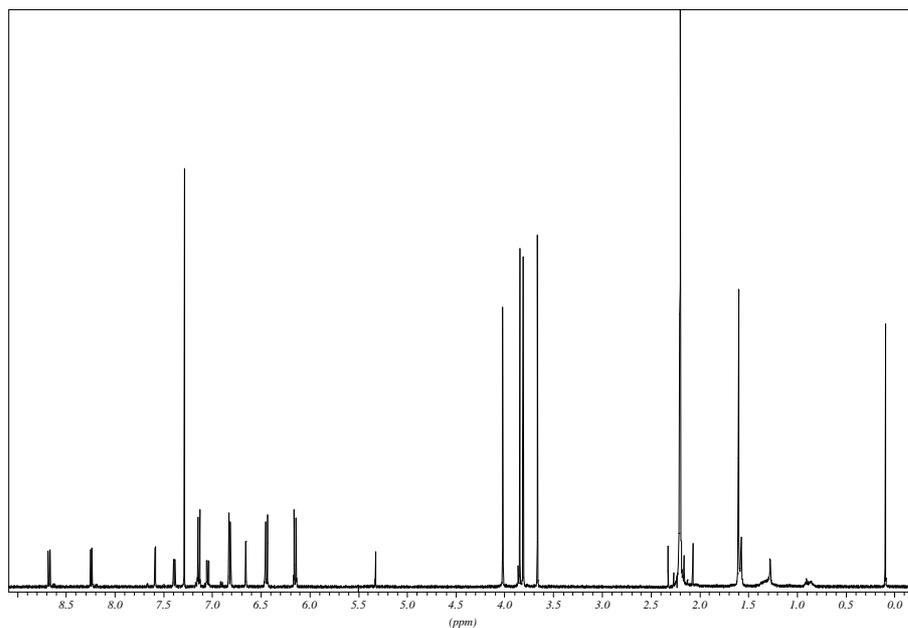
7.3.1.13 4,6-Dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(2-((4-methoxyphenyl)ethynyl)-phenyl)naphthalen 34

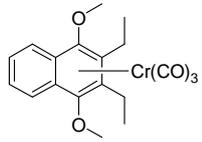
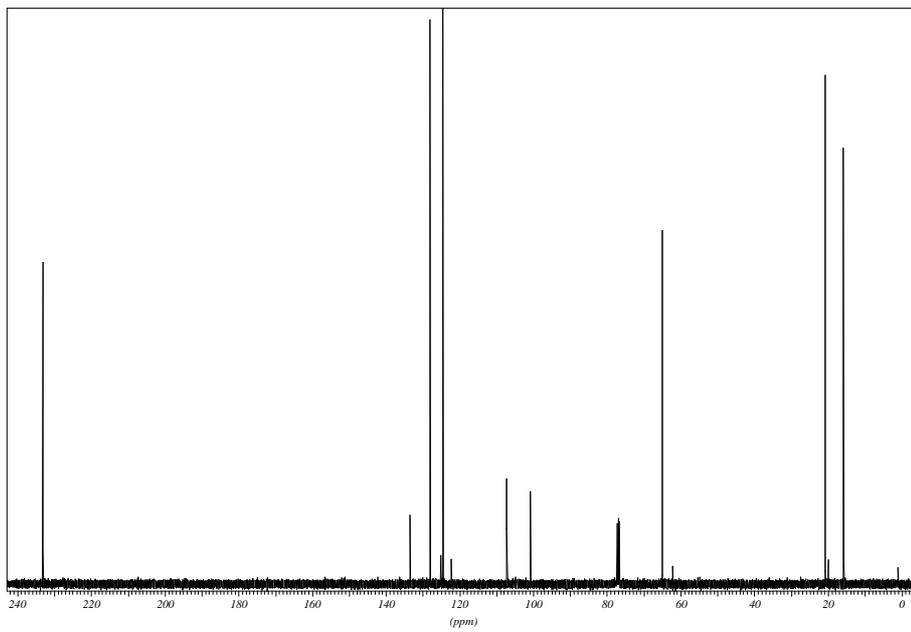
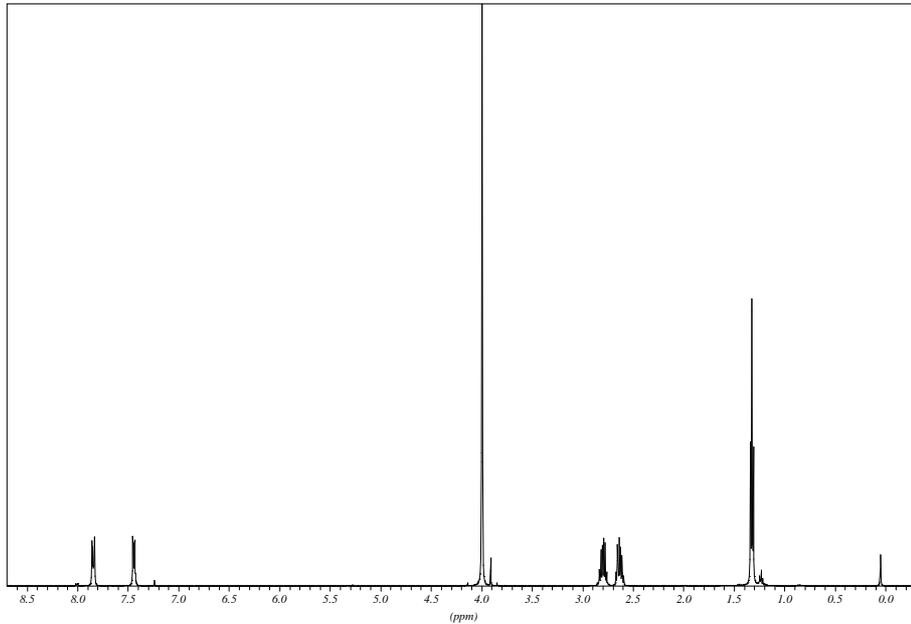
7.3.1.14 1,3-Bis(1,7-dimethoxy-3,4-bis(4-methoxyphenyl)naphthalen-2-yl)benzen 37in CDCl₃ (19m5m001.08)

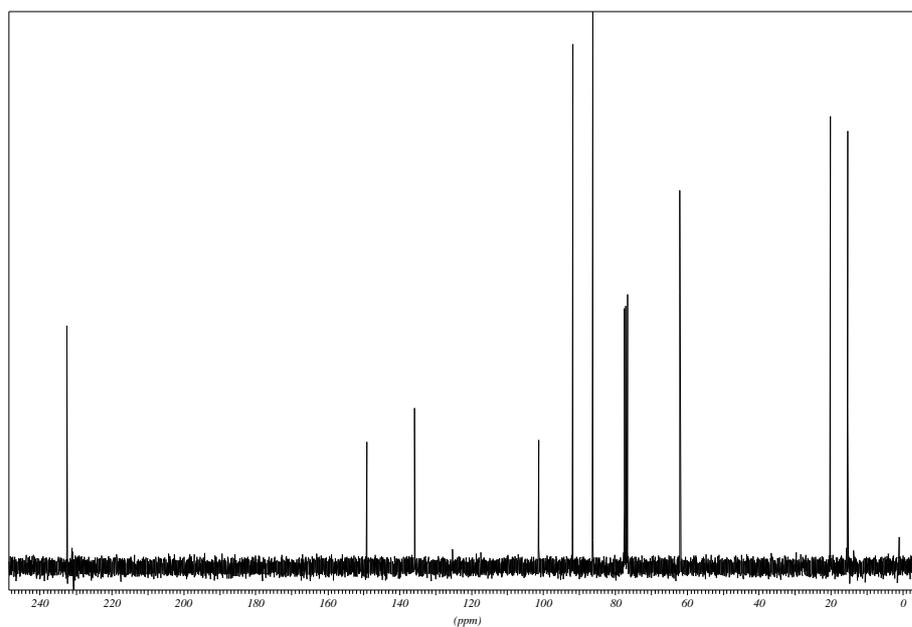
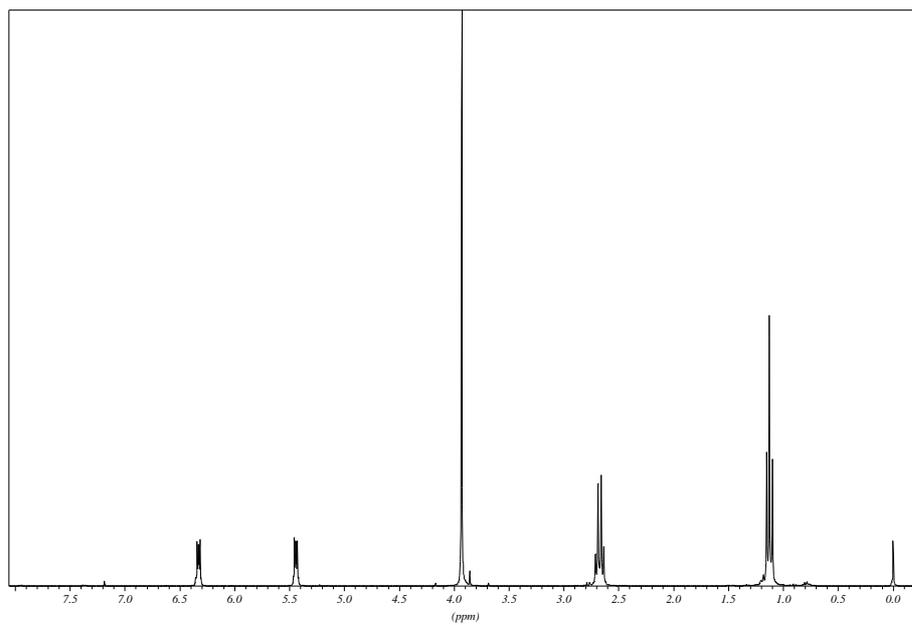
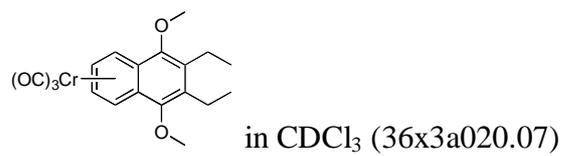
7.3.1.15 ,6-Dimethoxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-3-(3-((4-methoxyphenyl)ethynyl)phenyl)naphthalen 38in CDCl₃ (30x3a005.07)

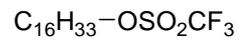
4,6-Dimethoxy-5-(4,6-dimethoxy-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)-naphthalen-5-yl)-1,2,3-tris(4-methoxyphenyl)naphthalen 41in CDCl₃ 35x5m002.07



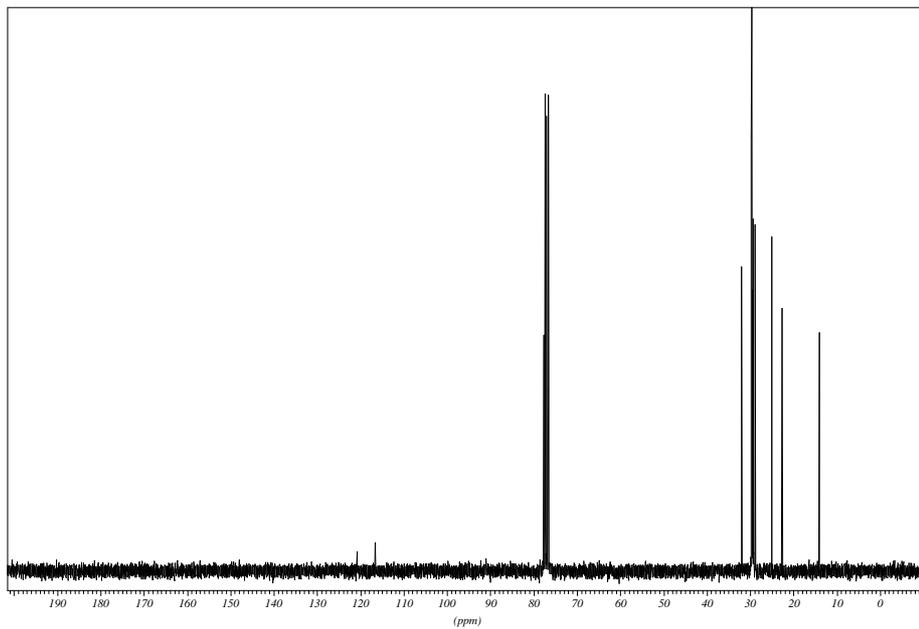
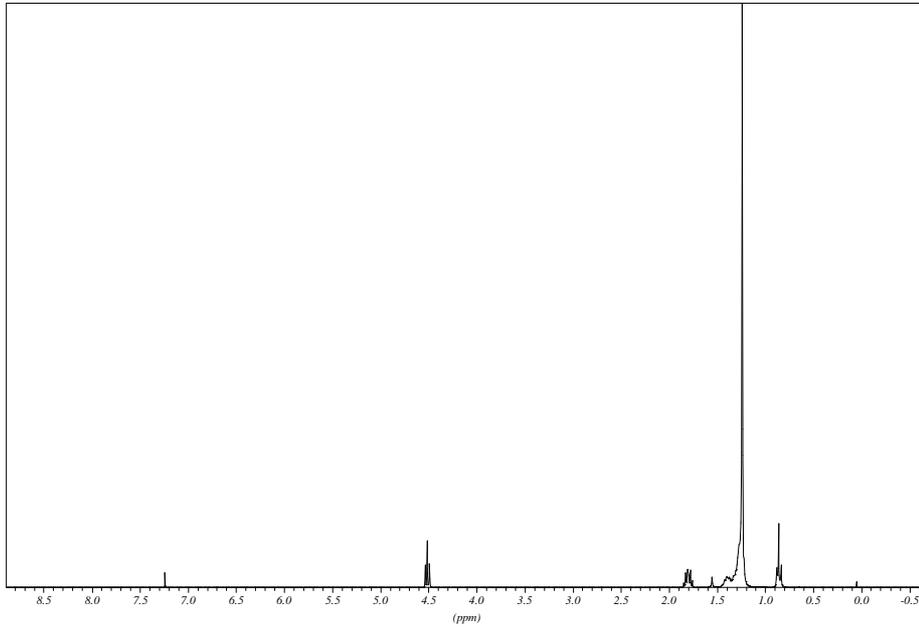
7.3.1.16 Produkt einer Oxidativen Cyclodehydrierung mit vielfachem Eisen(III)chlorid-Überschuß: 3,10-Dimethoxy-6,7-di-(4-methoxyphenyl)benzonaphthofuran 42in CDCl₃ (43x5m009.07)

7.3.1.17 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 49in CDCl₃ (35x5m007.07)

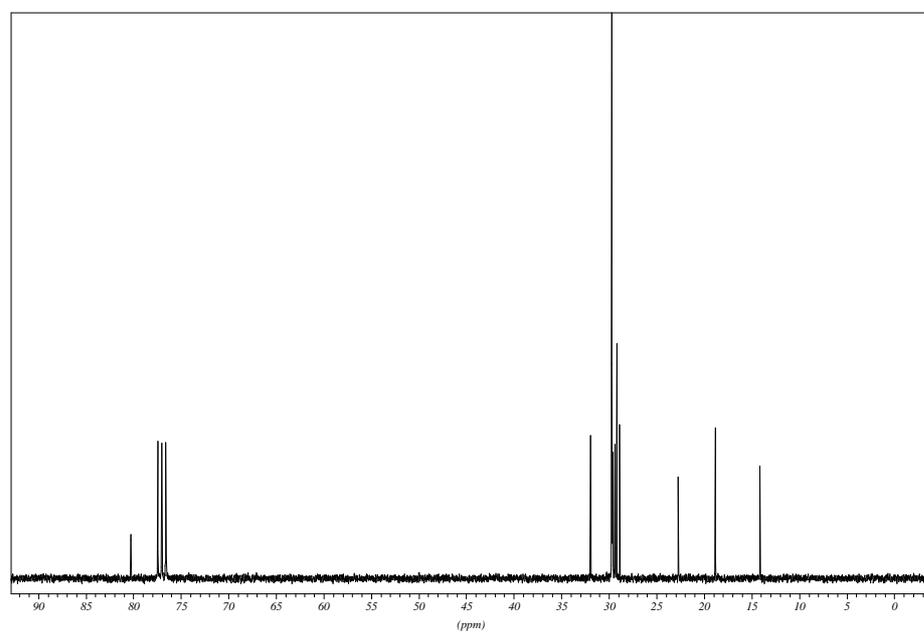
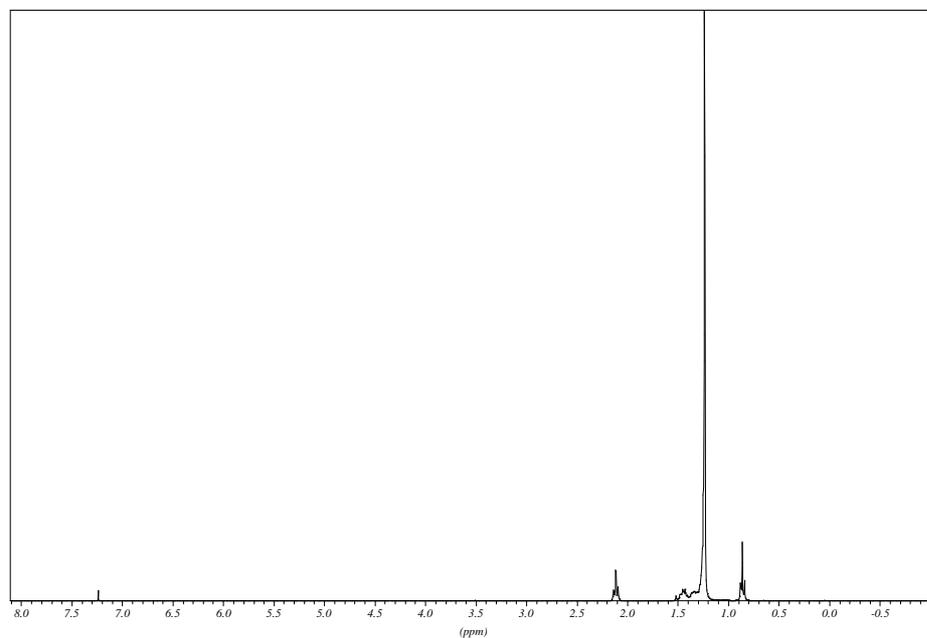
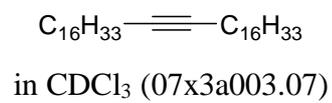
7.3.1.18 η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 50

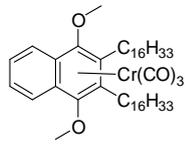
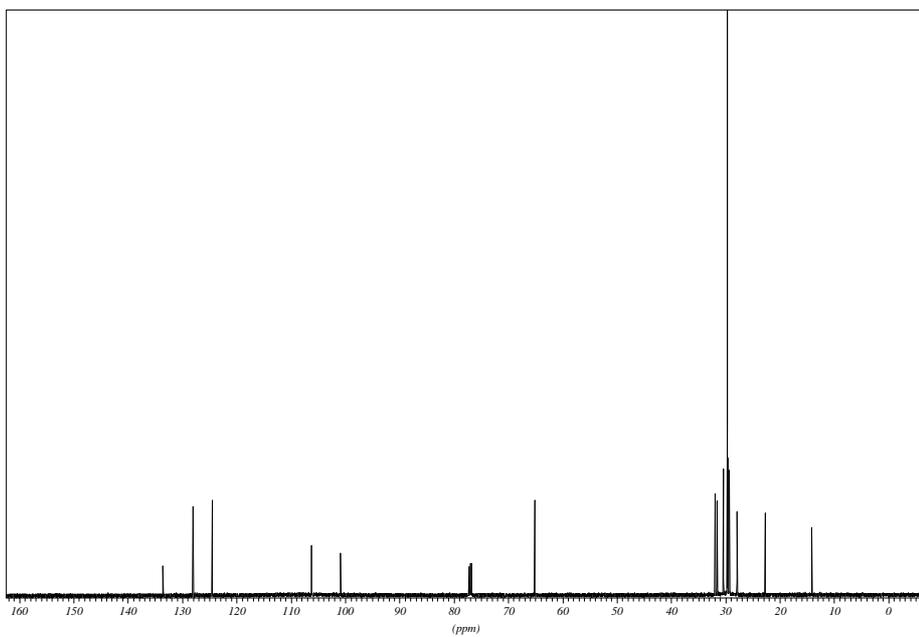
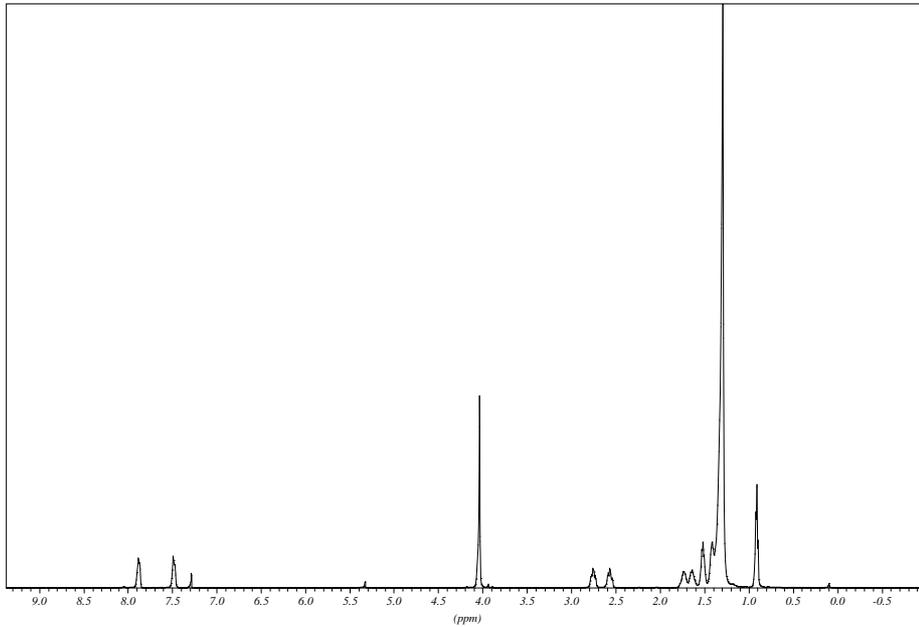
7.3.1.19 Hexadecyltrifluormethansulfonat 53

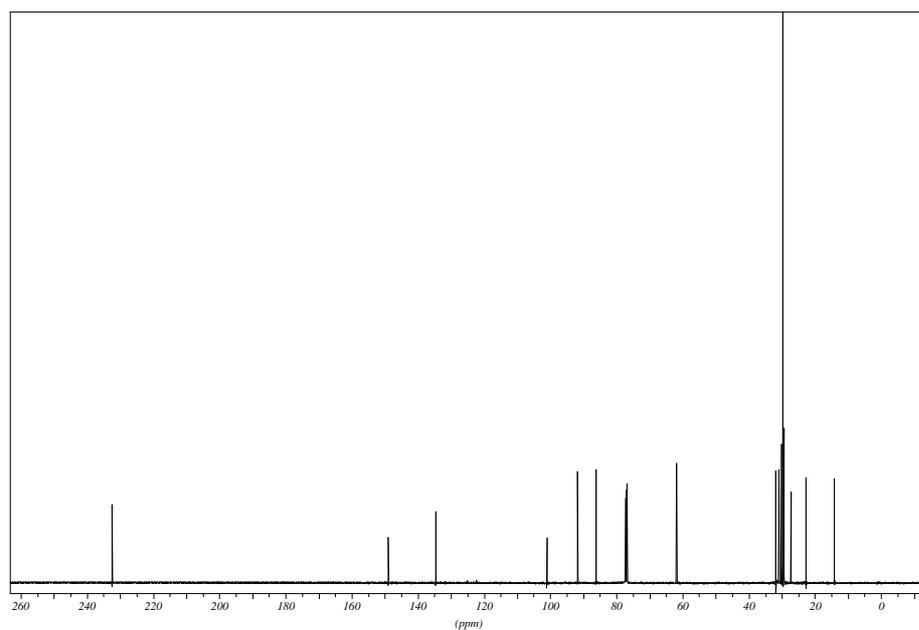
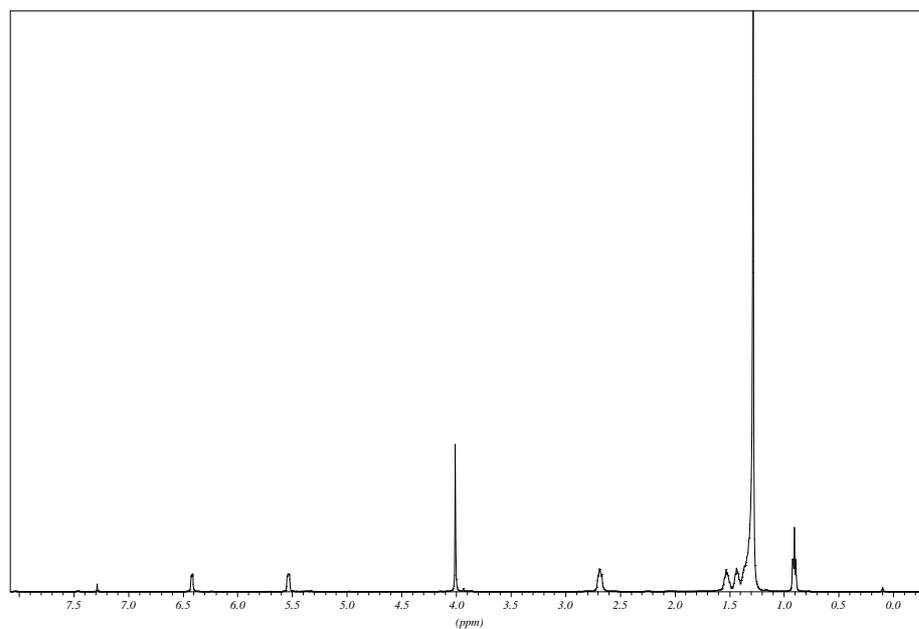
in CDCl_3 (02x3a003.07)

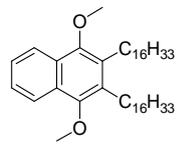
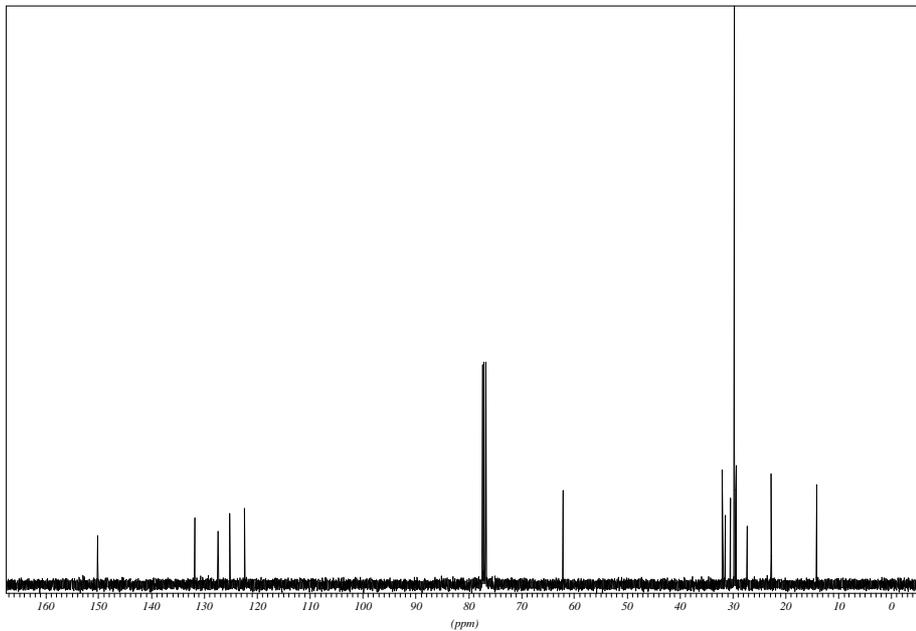
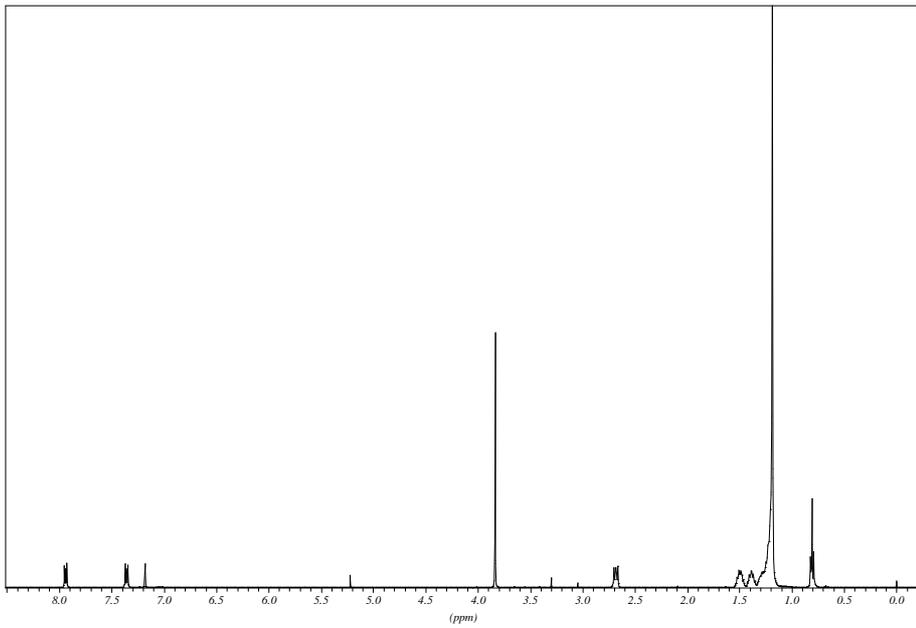


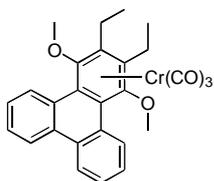
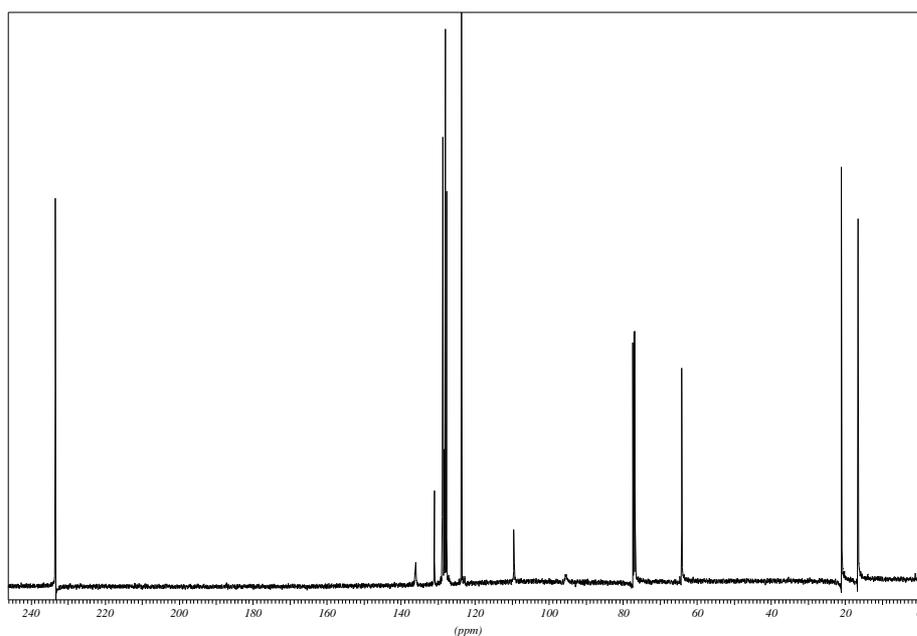
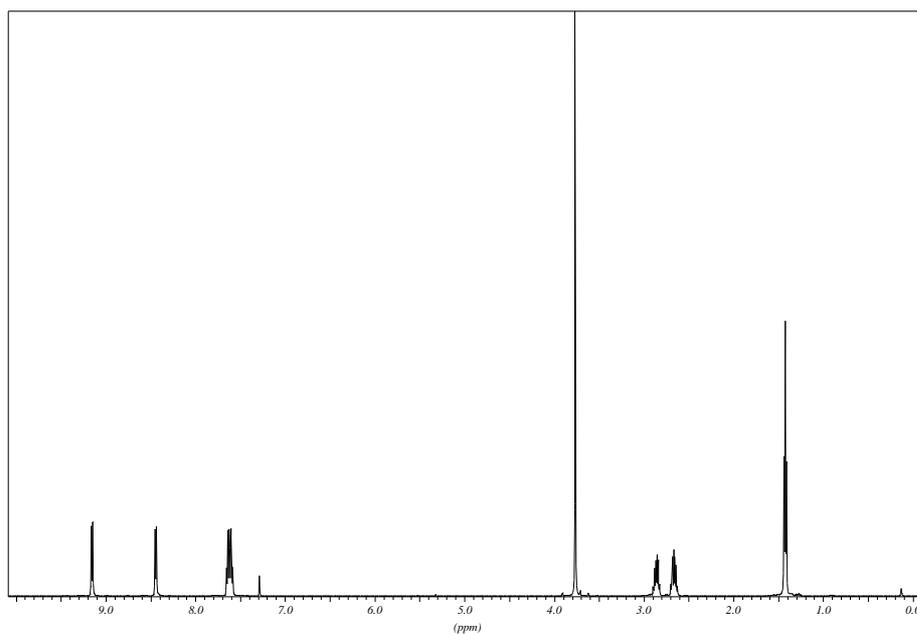
7.3.1.20 17-Tetratriacontin 54



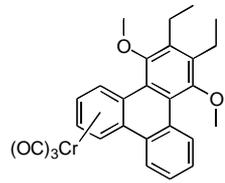
7.3.1.21 η^6 -{1,2,3,4,4a,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxy-naphthalen)chrom(0) 55in CDCl₃ (11m5m003.07)

7.3.1.22 η^6 -{4a,5,6,7,8,8a}-Tricarbonyl(2,3-dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen)chrom(0) 56

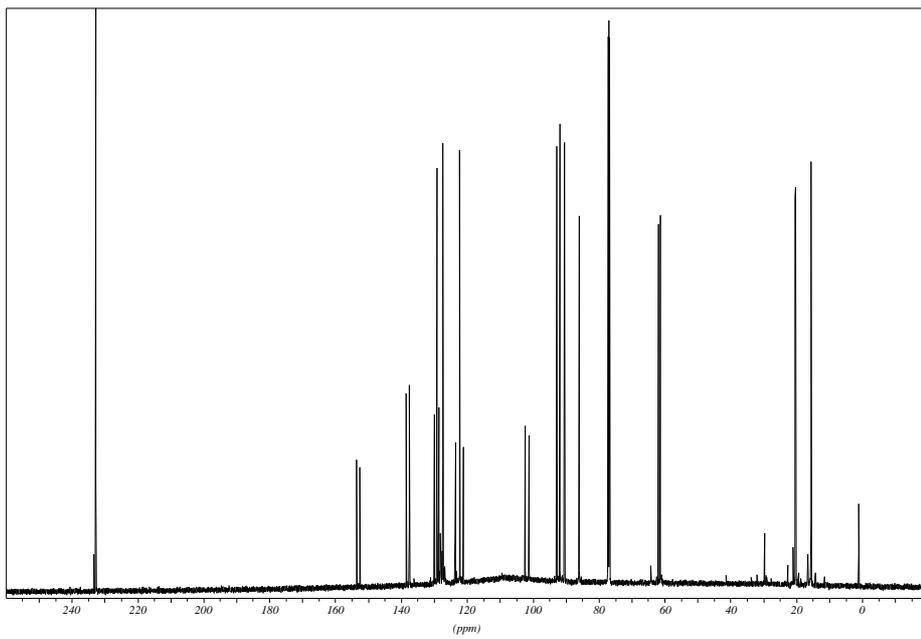
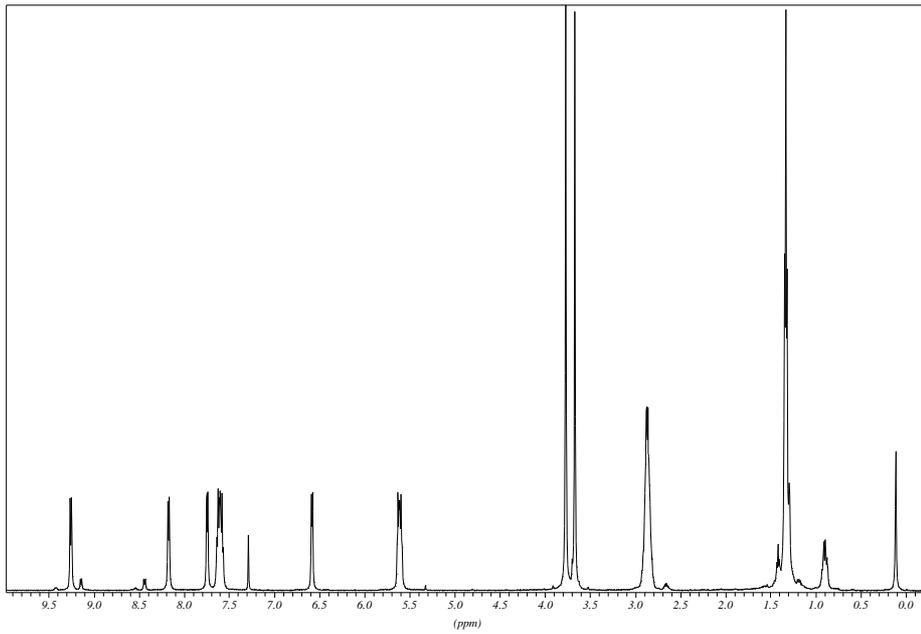
7.3.1.23 Dihexadecyl-1,4-dimethoxynaphthalen 57in CDCl₃ (07x4b006.07)

7.3.1.24 η -{1,2,3,4,4a,12b}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen)-chrom(0) 59in CDCl₃ (15m5m007.07)

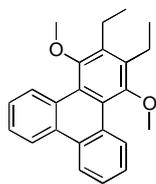
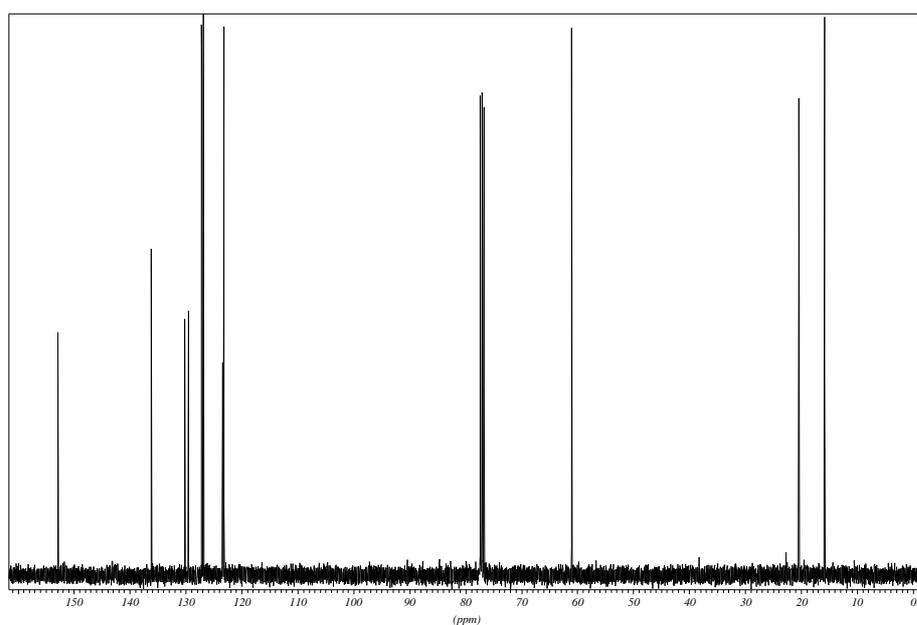
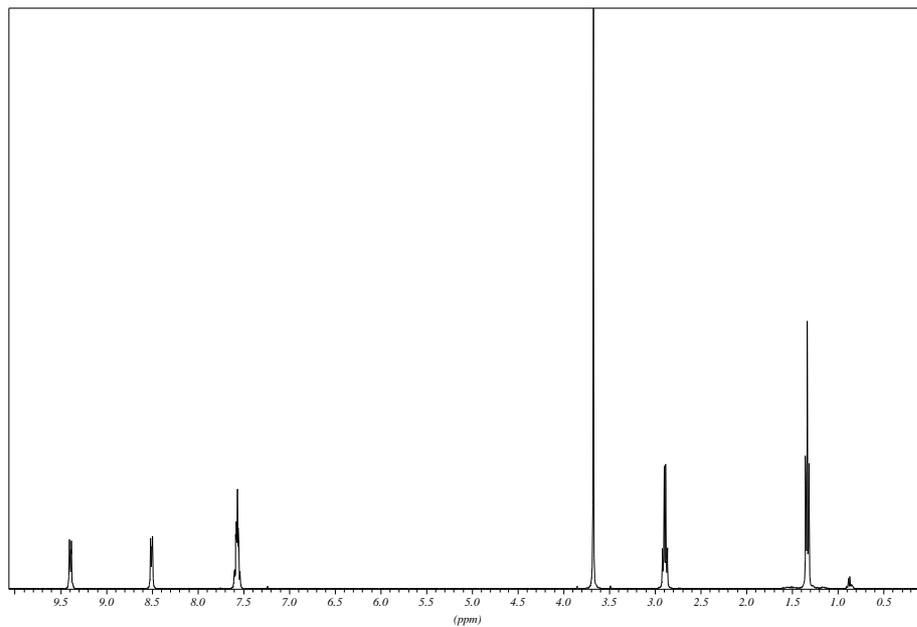
7.3.1.25 η -{4b,5,6,7,8,8a,}-Tricarbonyl(2,3-diethyl-1,4-dimethoxytriphenyl)-chrom(0) 60



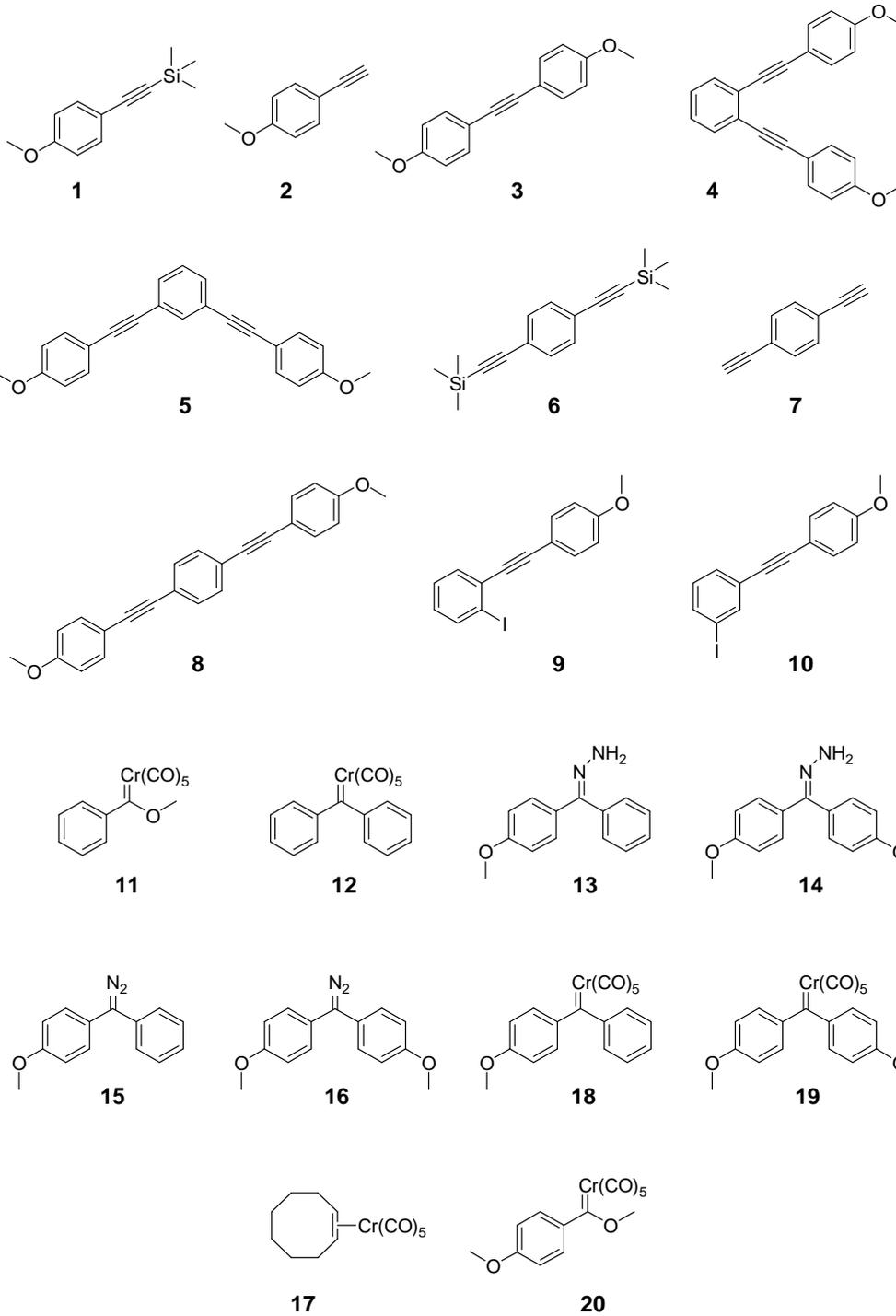
in CDCl_3 (15m5m008.07)

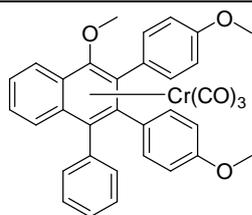


7.3.1.26 2,3-Diethyl-1,4-dimethoxytriphenylen 61

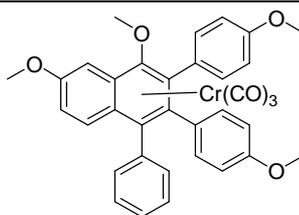
in CDCl₃ (42x4a056.06)

7.4 Liste der nummerierten Verbindungen

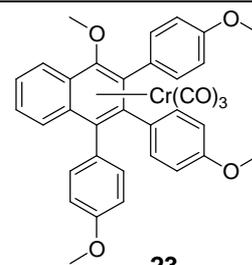




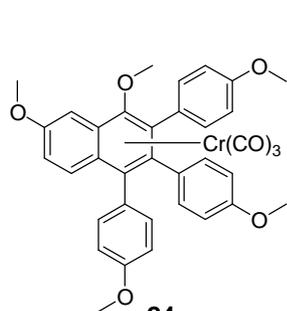
21



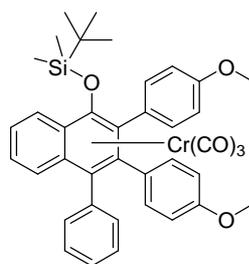
22



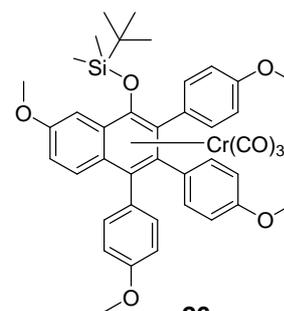
23



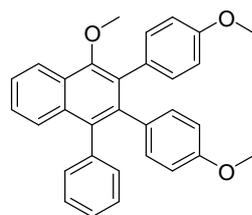
24



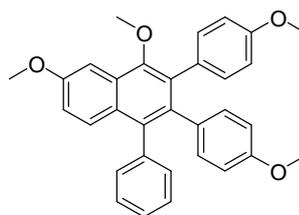
25



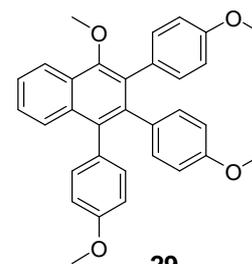
26



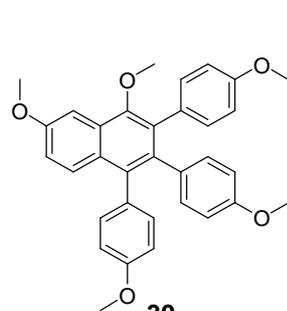
27



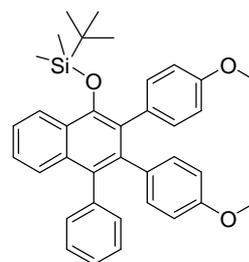
28



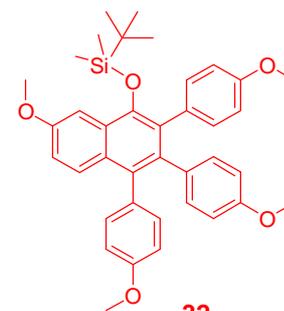
29



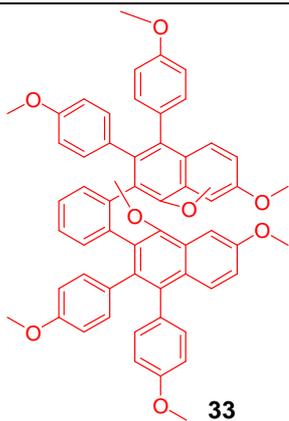
30



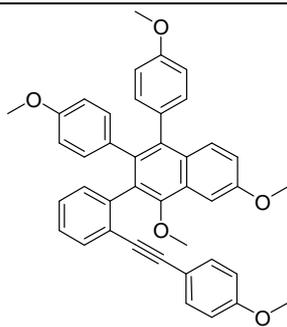
31



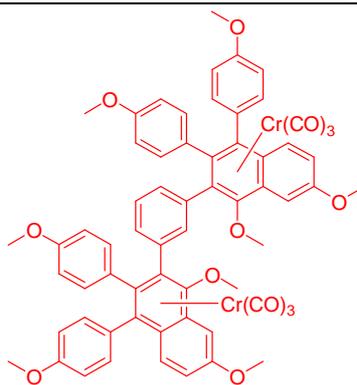
32



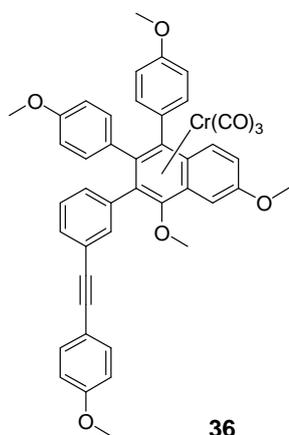
33



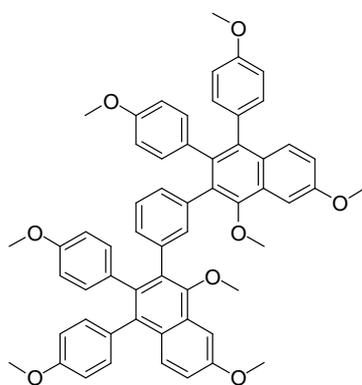
34



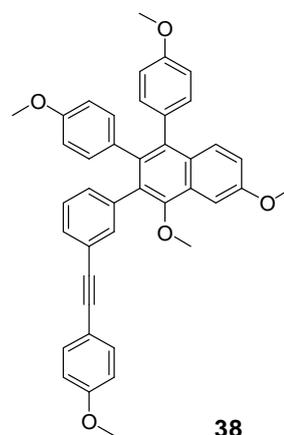
35



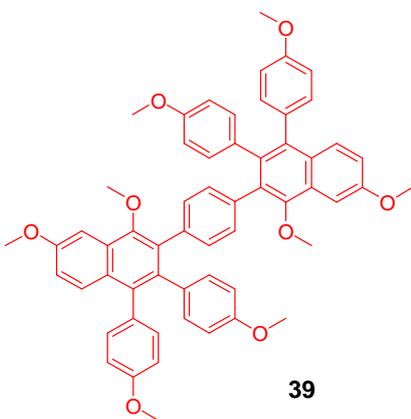
36



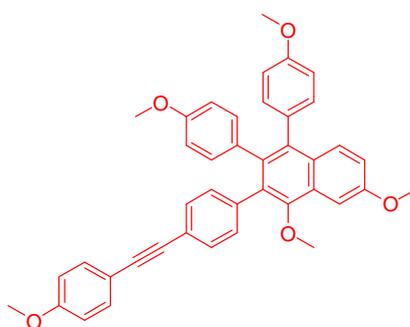
37



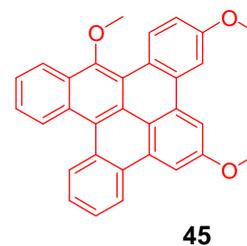
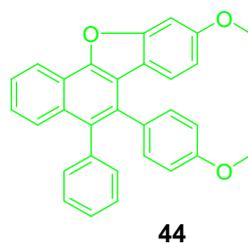
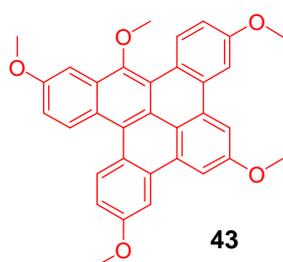
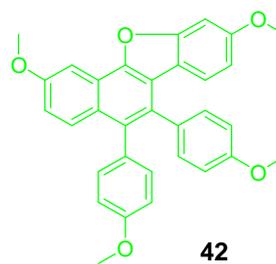
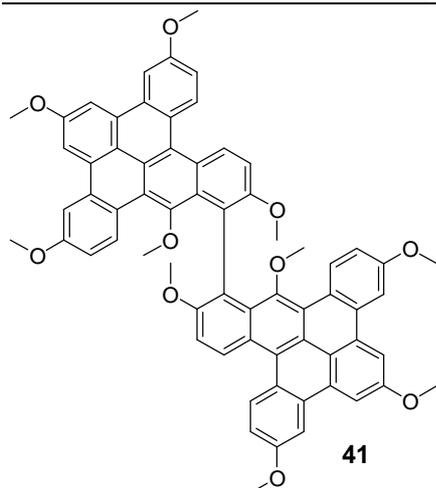
38



39

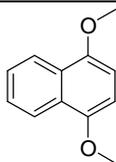


40

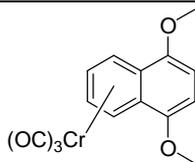


Nicht isolierte Verbindungen sind **rot** dargestellt.

Grün dargestellt sind Strukturvorschläge auf Basis der erhaltenen Spektren.



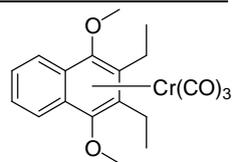
46



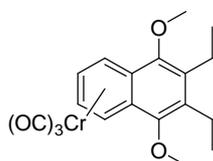
47



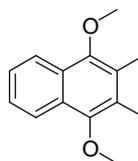
48



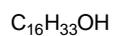
49



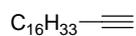
50



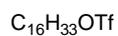
50a



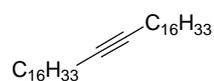
51



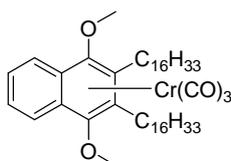
52



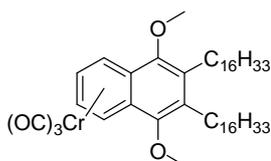
53



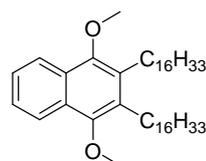
54



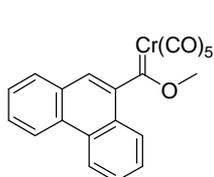
55



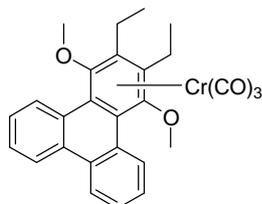
56



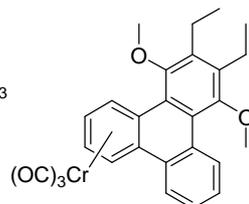
57



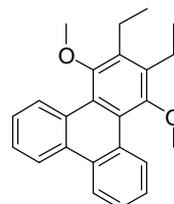
58



59



60



61

8 Publikationen und Posterbeiträge

Zeitschriftenbeitrag

„A Comparative Study of a Triphenylene Tricarbonyl Chromium Complex and Its Uncoordinated Arene Ligand on the Ag(111) Surface: Influence of the Complexation on the Adsorption“

C. H. Schmitz, C. Rang, Y. Bai, I. Kossev, J. Ikonov, Y. Su, K. Kotsis, S. Soubatch, O. Neucheva, F. S. Tautz, F. Neese, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, K. H. Dötz, M. Sokolowski, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 6014.

Posterbeiträge

„Synthesis, Haptotropic Migration and Investigations on Silver-Surfaces of a Triphenylene Cr(CO)₃ Complex“

C. Rang, C. H. Schmitz, J. Ikonov, I. Kossev, S. Soubatch, O. Neucheva, F. S. Tautz, M. Sokolowski, K. H. Dötz

SFB 624 International Symposium, Bonn, 13.-14. September 2007

„Synthesis, Haptotropic Migration and STM-Investigation of a Triphenylene-Cr(CO)₃-Complex“

C. Rang, C. H. Schmitz, I. Kossev, M. Sokolowski, K. H. Dötz

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg, 22. Juni 2007

„Templat-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

SFB 624 Workshop, Schleiden, 3.-4. November 2005

9 Literaturverzeichnis

- ¹ So genannte Perlglanzpigmente: a) W. Herbst, K. Hunger: *Industrial Organic Pigments – Production, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**; b) G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- ² a) F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421; b) O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462; c) G. Friedel, *Ann. Physique* **1922**, 18, 273; d) D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, 105, 211.
- ³ Lotuseffekt: a) W. Barthlott, C. Neinhuis: *Planta* **1997**, 202, 1; b) C. Neinhuis, W. Barthlott, *Ann. Bot.* **1997**, 79, 667.
- ⁴ N. Arwinder, (American Home Products) EP0868911, **1998**.
- ⁵ Diareglas: E. Zwierlein-Diehl: *Antike Gemmen und Ihr Nachleben*, Walter de Gruyter, Berlin **2007**.
- ⁶ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- ⁷ a) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103; b) G. M. Whitesides, J. A. Williams, C. B. Gorman, *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 12804; c) J. J. Hickman, P. E. Laibinis, D. I. Auerbach, C. Zou, T. J. Gardner, G. M. Whitesides, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1992**, 8, 357.
- ⁸ J. S. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718.
- ⁹ V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1604.
- ¹⁰ C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, 289, 1172.
- ¹¹ a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611; b) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 465; c) D. Pijper, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17612; d) M. K. J. Ter Wiel, R. A. Van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14208.
- ¹² a) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, 5, 2330; b) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly, J. M. Tour *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4854.
- ¹³ a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1364; b)

C. Duplais, F. Bures, I. Sapountzis, T. J. Korn, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2968.

¹⁴ Aktuelle Übersichtsartikel: a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6990; b) M. Haruta, *Nature* **2005**, 437, 1098; c) A. S. K. Hashmi, *Catal. Today* **2007**, 122, 211; d) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, 446, 395.

¹⁵ A. Gesquière, M. M. S. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, F. C. De Schryver, M. Sieffert, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2001**, 20, 3739.

¹⁶ D. Moehring, M. Nieger, B. Lewall, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 12, 2620.

¹⁷ Übersichtsartikel zu Fischer-Carbenkomplexen: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carben Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**; b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587; c) A. Minatti, K. H. Dötz in *Transition Metals for Fine Chemical and Organic Synthesis*, (Eds.: Matthias Beller, Carsten Bolm), Wiley-VCH, Heidelberg, **2004**, 397; d) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3964; e) Y.-T. Wu, A. de Meijere in *Topics In Organometallic Chemistry*, Vol. 13, (Eds: K. H. Dötz), Springer, Berlin, **2004**, 21; f) J. Barluenga, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, J. Flórez in *Topics In Organometallic Chemistry*, Vol. 13, (Eds: K. H. Dötz), Springer, Berlin, **2004**, 59; g) J. Barluenga, S. Martínez, A. L. Suárez-Sobrino, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5696.

¹⁸ G. Wittig, G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 44, 580.

¹⁹ F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.

²⁰ a) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3740;

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

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

²¹ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int.* **1982**, 21, 711.

²² a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445; b) R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 879.

²³ a) M. Salmain, E. Licandro, C. Baldoli, S. Maiorana, H. Tran-Huy, G. Jaouen, *J.*

Organomet. Chem. **2001**, 617/618, 376; b) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz, *Synlett* **1991**, 381;

c) M. A. Schwindt, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 143; d) E.

O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 359; e) E. O. Fischer, J.

A. Connor, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 578; f) U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*

1967, 89, 7141.

²⁴ a) L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **1989**, 8, 2189; b) E.

O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2974.

- ²⁵ a) E. Janes, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 251; b) K. H. Dötz, C. Stinner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1751; c) J. Bao, W. D. Wulff, M. J. Fumo, E. B. Grant, D. P. Heller, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2166.
- ²⁶ P. Tomuschat, M. Nieger, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1605.
- ²⁷ a) R. Herrmann, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 1630; b) E. O. Fischer, F. J. Gammel, L. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 261.
- ²⁸ R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challenger, *Synthesis* **1996**, 773.
- ²⁹ M. A. Schwind, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 143; b) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, 7, 702; c) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839; d) C. W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420.
- ³⁰ a) K. H. Dötz, R. Ehlenz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1751; b) K. H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2023; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1857.
- ³¹ a) N. D. Hahn, M. Nieger, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1049; b) K. H. Dötz, J. Pfeiffer, *Chem. Commun.* **1996**, 895.
- ³² a) W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2014; b) K. H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1217; c) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, *Organometallics* **1995**, 14, 1429.
- ³³ B. Weyershausen, K. H. Dötz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1057.
- ³⁴ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.
- ³⁵ a) M. A. Schwindt, J. R. Miller, L. S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 143; b) E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 359.
- ³⁶ a) C. F. Bernasconi, G. S. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12441; b) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 150.
- ³⁷ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, J. Müller, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3910.
- ³⁸ W. Q. Jiang, M. J. Fuertes, W. D. Wulff, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2183.
- ³⁹ a) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; b) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 564.
- ⁴⁰ a) C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2002**, 37, 137; b) C. F. Bernasconi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 299; c) C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1230; d) C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 390.

- ⁴¹ a) R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537; b) W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503.
- ⁴² a) E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Manzotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S. H. Chuang, J.-R. Hwu, *Organometallics* **2001**, *20*, 4885; b) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. Rahm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *15*, 4602.
- ⁴³ a) E. Licandro, S. Maiorana, D. Perdicchia, C. Baldoli, C. Graiff, A. Tripicchio, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617/618*, 399; b) S. R. Amin, A. Sarkar, *Organometallics* **1995**, *14*, 547; c) W. D. Wulff, B. A. Anderson, L. D. Isaacs, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4061; d) Y. C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263.
- ⁴⁴ J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236.
- ⁴⁵ J. Barluenga, J. Flórez, F. J. Fañanas, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5.
- ⁴⁶ a) H. Fischer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. Werner, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2459; b) H. Werner, H. Rascher, *Helv. Chim. Acta.* **1968**, *51*, 1765.
- ⁴⁷ a) F. A. Garlichs-Zschoche, K. H. Doetz, *Organometallics* **2007**, *26*, 4535; b) G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2494; c) G. Bühler, Dissertation, Universität Bonn, **2004**; d) F. Garlichs-Zschoche, Dissertation, Universität Bonn, **2007**; e) T. Klawonn, Dissertation, Universität Bonn, **2008**;
- ⁴⁸ Übersichtsartikel zur Chromtemplatgesteuerten [3+2+1]-Benzanellierung: a) A. Minatti, K. H. Dötz, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 123; b) K. H. Dötz, J. Stendel Jr., in *Modern Arene Chemistry*, (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 250; c) K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187.
- ⁴⁹ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.
- ⁵⁰ Generelle Übersichtsartikel: a) D. H. Busch, N. A. Stephensen, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 119; b) R. Cacciapaglia, L. Mandolini, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 221; c) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469; d) *Templated Organic Synthesis*, (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; e) T. J. Hubin, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 5.
- ⁵¹ a) K. H. Dötz, N. Szesni, M. Nieger, K. Nättinen, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 58; b) S. Chamberlin, W. D. Wulff, B. Bax, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5531; c) S. Chamberlin, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10667.
- ⁵² a) K. Rück, H. Kunz, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 470; b) T.-L. Ho, *Synthesis* **1973**, 347.
- ⁵³ a) E.P. Kündig, S. H. Pache, *Sci. Synth.* **2003**, *2*, 153; b) E. P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spicinger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1173; c) K. H. Dötz, M. Popall, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, C1.

- ⁵⁴ a) M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551; b) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769; c) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 908.
- ⁵⁵ Y. H. Choi, K. S. Rhee, K. S. Kim, G. C. Shin, S. C. Shin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1871.
- ⁵⁶ J. P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5565.
- ⁵⁷ E. J. Hutchinson, W. J. Kerr, E. J. Magennis, *Chem. Commun.* **2002**, 2262.
- ⁵⁸ Isoliertes Analogon: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, E. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191.
- ⁵⁹ Isoliertes Analogon: a) F. Hohmann, S. Simoneit, M. Nieger, S. Kotila, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 853; b) K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1236.
- ⁶⁰ Isoliertes Analogon: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.
- ⁶¹ Isoliertes Analogon: a) W. H. Moser, L. Sun, J. C. Huffman, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3389; b) B. A. Anderson, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8615.
- ⁶² Isoliertes Analogon: W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. S. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, *13*, 102.
- ⁶³ a) K. H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 187; b) W. D. Wulff, P.-C. Tang, J. S. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7677; c) K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhoff, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2033.
- ⁶⁴ a) J. C. Anderson, R. M. Denton, H. G. Hickin, C. Wilson, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2327; b) M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3525; c) S. Chamberlin, M. L. Waters, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3113.
- ⁶⁵ R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449.
- ⁶⁶ R. L. Beddoes, J. D. King, P. Quale, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3027.
- ⁶⁷ a) J. Pfeiffer, K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2517; b) K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1555.
- ⁶⁸ a) F. Rose-Much, E. Rose in *Modern Arene Chemistry*, (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 368; b) A. Solladié-Cavallo in *Advances in Metal Organic Chemistry*, (Ed.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, 99.
- ⁶⁹ a) S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Comm.* **2002**, *21*, 2465; b) C. Bolm, K. Muñiz, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 51.
- ⁷⁰ J. F. Schneider, M. Nieger, K. Nättinen, B. Lewall, E. Niecke, K. H. Dötz, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1541.
- ⁷¹ H. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10573.

- ⁷² K. H. Dötz, W. Kuhn, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *28*, 1384.
- ⁷³ a) K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278; b) K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C4.
- ⁷⁴ a) J. J. Caldwell, R. Colman, W. J. Kerr, E. J. Magennis, *Synlett* **2001**, *9*, 1428; b) P. A. Harrity, W. J. Kerr, D. Middlemiss, J. S. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 219.
- ⁷⁵ a) A. Minatti, K. H. Dötz, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3745; b) A. Minatti, Dissertation, Universität Bonn, **2005**.
- ⁷⁶ a) W. D. Wulff, Y. C. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2312; b) K. H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1158; c) W. D. Wulff, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434.
- ⁷⁷ D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.
- ⁷⁸ M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850.
- ⁷⁹ Übersichtsartikel zu Cr(CO)₃-Komplexen: a) E. P. Kündig in *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, Hrsg.: E. P. Kündig, Springer, Heidelberg **2004**, vol. 7, 1017; b) H. G. Schmalz, F. Dehmel in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Hrsg.: M. Beller, C. Bolm, 2.ed, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, vol. 1, 601; c) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon Press, New York, **1995**, vol. 12, 979.
- ⁸⁰ a) E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532; b) C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 136.
- ⁸¹ a) K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1752.
- ⁸² a) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichler, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183; b) A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. (M)* **1979**, 1752.
- ⁸³ a) D. B. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433; b) R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 139.
- ⁸⁴ G. A. Mose, M. D. Rausch, *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.* **1974**, *4*, 38.
- ⁸⁵ a) G. Carganico, P. Del Buttero, S. Maiorana, G. Riccardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 989; b) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1787; c) K. Öfele, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1732.
- ⁸⁶ A. Berger, J.-P. Djukic, C. Michon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 215.
- ⁸⁷ A. Wu, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* **1972**, 449.
- ⁸⁸ F. van Meurs, A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster, H. van Bekkum, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 299; b) J. D. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 324.
- ⁸⁹ H. G. Schmalz, J. Hollander, M. Arnold, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6259.

- ⁹⁰ S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 33.
- ⁹¹ A. Solladié-Cavallo in *Advances in Metal Organic Chemistry*, vol. 2, (Ed.: L. S. Liebeskind); JAI, London, **1989**, 99.
- ⁹² D. Möhring, Dissertation, Uni Bonn **2007**.
- ⁹³ Übersichtsartikel zur Haptotropen Wanderung: a) K. H. Dötz, B. Wenzel, H. C. Jahr, *Top. Curr. Chem* **2004**, *248*, 63; b) K. H. Dötz, H. C. Jahr, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 61; c) Y. F. Oprunenko, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 683.
- ⁹⁴ a) H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2003**, 2866; b) Y. F. Oprunenko, S. Malyugina, P. Netsterenko, D. Mityuk, O. Malyshev, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *597*, 42; c) K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535.
- ⁹⁵ a) K. H. Dötz, J. Stendel jr., S. Müller, M. Nieger, S. Ketrat, M. Dolg, *Organometallics* **2005**, *24*, 3219; b) Y. F. Oprunenko, N. G. Akhmedov, D. N. Laikov, S. G. Malyugina, V. I. Mstislavsky, V. A. Roznyatovsky, Y. A. Ustynyuk, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 136; c) T. A. Albright, P. Hoffman, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396.
- ⁹⁶ H. C. Jahr, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5333.
- ⁹⁷ a) O. Joistgen, unveröffentlichte Ergebnisse; b) D. Breitbach, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁸ O. Joistgen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁹ a) J. Bennewitz, M. Nieger, B. Lewall, K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5892; b) J. Dubarle-Offner, Dissertation, Universität Bonn, **2009**; c) J. Bennewitz, Dissertation, Universität Bonn, **2007**.
- ¹⁰⁰ J. Stendel, Dissertation, Universität Bonn, **2004**
- ¹⁰¹ M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.
- ¹⁰² E. Clar: *The Aromatic Sextett*, Wiley, New York, **1972**.
- ¹⁰³ W. Pisula, Z. Tomovic, C. D. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296.
- ¹⁰⁴ Abbildung ähnlich zu: A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732.
- ¹⁰⁵ M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, Z. Tomovic, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4641.
- ¹⁰⁶ J. Wu, M. D. Watson, N. Tchebotareva, Z. Wang, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8194.
- ¹⁰⁷ J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311.
- ¹⁰⁸ Z. Wang, F. Dötz, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1247.

- ¹⁰⁹ a) M. Steinhart, S. Zimmermann, P. Goring, A. K. Schaper, U. Gosele, C. Weder, J. H. Wendorff, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 429; b) L. Gherghel, C. Kübel, G. Lieser, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13130.
- ¹¹⁰ U. M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *212*, 1.
- ¹¹¹ J. Wu, J. Qu, N. Tchegotareva, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1565.
- ¹¹² K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *10*, 1.
- ¹¹³ P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002.
- ¹¹⁴ M. Di Stefano, F. Negri, P. Carbone, K. Müllen, *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 85.
- ¹¹⁵ a) C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 879; b) A. J. Berresheim, M. Müllen, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- ¹¹⁶ Nobelvortrag: G. Ertl, *Angew. Chemie*, **2008**, *120*, 3578.
- ¹¹⁷ Übersichtsartikel: a) S. De Feyter, F. De Schryver, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 205; b) S. De Feyter, F. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139; c) S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Vliyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520.
- ¹¹⁸ C. Safarowsky, L. Merz, A. Rang, P. Broekmann, B. A. Hermann, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1291.
- ¹¹⁹ a) M. Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, K. Glöckler, M. Sokolowski, E. Umbach, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 4081; b) C. Seidel, C. Awater, X. D. Liu, R. Ellerbrake, H. Fuchs, *Surf. Sci.* **1996**, *397*, 123; c) A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, T. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 4113.
- ¹²⁰ S. Yoshimoto, A. Tada, K. Suto, R. Narita, K. Itaya, *Langmuir* **2003**, *19*, 672; b) P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, C. Wöll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 171; c) J. K. Gimzewski, E. Stoll, R. R. Schlittler, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 267.
- ¹²¹ N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13682.
- ¹²² S. Yoshimoto, R. Narita, K. Itaya, *Chem. Lett.* **2002**, 356.
- ¹²³ a) S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Küble, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327; b) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1609.
- ¹²⁴ J. R. Wilson, G. Meijer, D. S. Bethune, R. D. Jonson, D. D. Chamberiss, M. S. de Vries, H. E. Hunziker, H. R. Wendt, *Nature* **1990**, *348*, 621.
- ¹²⁵ K. Suta, S. Yoshimoto, K. Itaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14976.
- ¹²⁶ A. Gesquière, P. Jonkheijm, A. P. H. I. Schening, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, S. De Feyter, F. C. De Schryver, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2164.
- ¹²⁷ R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem* **2003**, *155*, 5336.
- ¹²⁸ a) M. Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 792; b) M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R.

- Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 821; c) K. Morgenstern, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, M. Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 559; d) M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 324.
- ¹²⁹ a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627; b) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- ¹³⁰ a) S. V. Kovalenko, S. Peabody, M. Manoharan, R. J. Clark, I. V. Alabugin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2457; b) M. Schmittel, S. Kiau, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, *7*, 1391; c) A. R. A. Palmans, M. Eglin, A. Montali, C. Weder, P. Smith, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 472; d) C.-K. Choi, I. Tomita, T. Endo, *Polymer Bulletin* **2000**, *44*, 137; e) via Bromierung/Dehydrobromierung: S. Nakatsuji, K. Matsuda, Y. Uesugi, K. Nakashima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **1992**, 755.
- ¹³¹ a) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656; b) W. Held, Dissertation, TU München, **1976**.
- ¹³² J. Pfeiffer, Dissertation, Universität Bonn, **1997**.
- ¹³³ C. Back, K. Praefke, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2744.
- ¹³⁴ a) Morrison, S. Danishefsky, P. Yates, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2617; b) J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Homs, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094.
- ¹³⁵ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833.
- ¹³⁶ Daten aus: C. Steins, Diplomarbeit, Universität Bonn, **2002**.
- ¹³⁷ a) J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1843.
- ¹³⁸ I. Kossev, persönliche Mitteilung.
- ¹³⁹ W. Beckmann, G. Doerjter, E. Longemann, C. Merkel, G. Schill, C. Zurcher, *Synthesis* **1975**, 423.
- ¹⁴⁰ L. Brandsma: *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- ¹⁴¹ Vorschriften für die Überführung eines Alkoholes in ein Triflat: a) S. A. Ross, M. Pitié, B. Meunier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 571; b) W. K. Fife, P. Ranganathan, M. Zeldin, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5610.
- ¹⁴² Dr. Quoje Wang, Mitteilung per email, 27.09.2007
- ¹⁴³ a) C. H. Schmitz, C. Rang, Y. Bai, I. Kossev, J. Ikonov, Y. Su, K. Kotsis, S. Soubatch, O. Neucheva, F. S. Tautz, F. Neese, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, K. H. Dötz, M. Sokolowski, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6014; b) C. H. Schmitz, Dissertation, Universität Bonn, in Vorbereitung; c) C. H. Schmitz, Diplomarbeit, Universität Bonn **2006**.
- ¹⁴⁴ C. H. Schmitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁴⁵ Die DFT-Rechnungen wurden durchgeführt von Y. Su und F. Neese.

¹⁴⁶ S. B. Duckett, M.-D. Gálvez-López, R. N. Perutz, D. Schott, *Dalton Trans.* **2004**, 2746.

¹⁴⁷ H. Staudinger, O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 2194.

¹⁴⁸ H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3493.

¹⁴⁹ F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.

¹⁵⁰ E. P. Kündig, T. Lomberget, R. Bragg, C. Poulard, G. Bernadinelli, *Chem. Commun.* **2004**, 1548.

¹⁵¹ D. A. Jaeger, P. K. Chou, D. Bolíkal, D. Ok, K. Y. Kim, J. B. Huff, E. Yi, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5123.