

## Zusammenfassung, deutsch

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der Eigenschaften des Dibenzo[*c,g*]fluorenylanions ( $\text{Dbf}^1$ ) als metallorganischem Komplexliganden.  $\text{Dbf}^1$  wird durch Deprotonierung von 9*H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren ( $\text{DbfH}$ ) mit starken Basen wie Butyllithium erhalten.  $\text{DbfH}$  selbst kann als 2,2'-methylenverbrücktes 1,1'-Binaphthalinderivat aufgefasst werden und ist aufgrund sterischer Hinderung der Protonen in 8,8'-Position helikal verzerrt. Auch für  $\text{Dbf}^1$  wird eine entsprechende helikal chirale Konformation gefunden.  $\text{Dbf}^1$  stellt somit einen intrinsisch chiralen Metallocenliganden dar, dessen Chiralität im Kohlenstoffgerüst selbst begründet ist und nicht durch ein externes asymmetrisches Zentrum eingeführt werden muss.

Die elektronische Struktur des anionischen Liganden wurde durch quantenchemische *ab initio* Rechnungen charakterisiert: Die Aromatizität der einzelnen Fünf- und Sechsringe wurde durch Berechnung von  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ - und  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Werten im Ringsystem des  $\text{Dbf}^1$ , sowie weiterer benzannelierter Cp-Anionen und deren Lithiumkomplexe abgeschätzt. Die Berechnungen lassen für  $\text{Dbf}^1$ , im Vergleich zur dem leichteren Homologen Fluorenid, verbesserte Ligandeneigenschaften erwarten. Zudem zeigt sich, dass die internen Sechsringe in  $\text{Dbf}$ -Komplexen stark verminderte Aromatizität aufweisen und in 3,4- bzw. 3',4'-Position Doppelbindungen verminderter Konjugation auftreten, ähnlich der 9,10-Doppelbindung in Phenanthren.

Die Eignung von  $\text{Dbf}^1$  als  $\eta^5$ -Metallocenligand konnte durch die Darstellung einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen gezeigt werden: Neben dem symmetrischen Ferrocen  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ , dessen analoge Fluorenylverbindung nicht bekannt ist, konnten auch die unsymmetrisch substituierten Ferrocene ( $\eta^5\text{-Dbf}$ ) $\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$  ( $^4\text{Cp}$ : 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl) und ( $\eta^5\text{-Dbf}$ ) $\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp}'')$  ( $\text{Cp}''$ : 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl) erhalten werden. Weiterhin wurden Metallocen- und Arenkomplexe mit Gruppe VI-Metallen ( $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-Dbf})\text{M}(\text{CO})_2$ ,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  und  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  isoliert, sowie Metallocene der Metalle Mangan ( $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ), Cobalt ( $([\eta^5\text{-Dbf})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)]\text{PF}_6$ ,  $\text{Cp}^*$ : 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl), Ruthenium ( $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ ,  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})$ )] $\text{SbF}_6$ ) und Titan ( $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^1\text{-Dbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ).

Für die lokalisierten Doppelbindungen in 3,4- und 3',4'-Position wird – wie im Fall des Phenanthren – partielle olefinische Reaktivität erwartet. Dies konnte durch die selektive Anwendung olefintypischer Reaktionen an diesen Positionen bestätigt werden. Reaktion von  $\text{Dbf}$ -Ferrocenen mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Pd/C erlaubt selektive Hydrierung der Komplexe an Position 3,4 und 3',4' und liefert die entsprechenden 3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe  $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  und  $(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}(^4\text{Cp})$ . Die Umsetzung mit  $\text{ZnEt}_2$  und  $\text{ClCH}_2\text{I}$  erlaubt die selektive Cyclopropanierung der Ferrocens  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}'')$ .