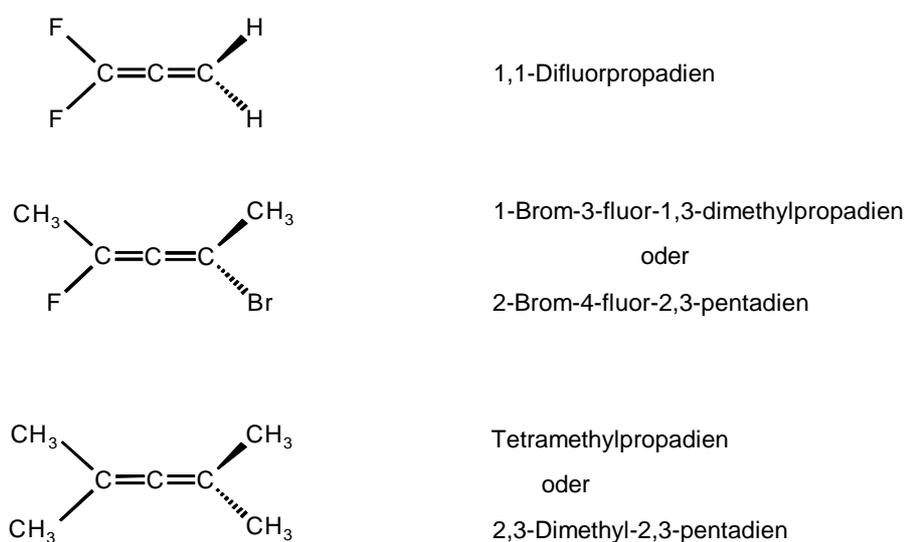


2 Allgemeiner Teil

2.1 Nomenklatur

Trotz der Bemühungen der IUPAC die sogenannten Trivialnamen aus der Nomenklatur chemischer Verbindungen zu verdrängen und durch eine systematische Benennung der entsprechenden Verbindungen zu ersetzen sind bis heute viele Trivialnamen im Sprachgebrauch des Chemikers erhalten geblieben. Dies gilt auch für die Allene, die gemäß der IUPAC Empfehlung als 1,2-Alkadiene bezeichnet werden sollten. Schema 1 zeigt einige Beispiele für die systematische Benennung von Allenen.



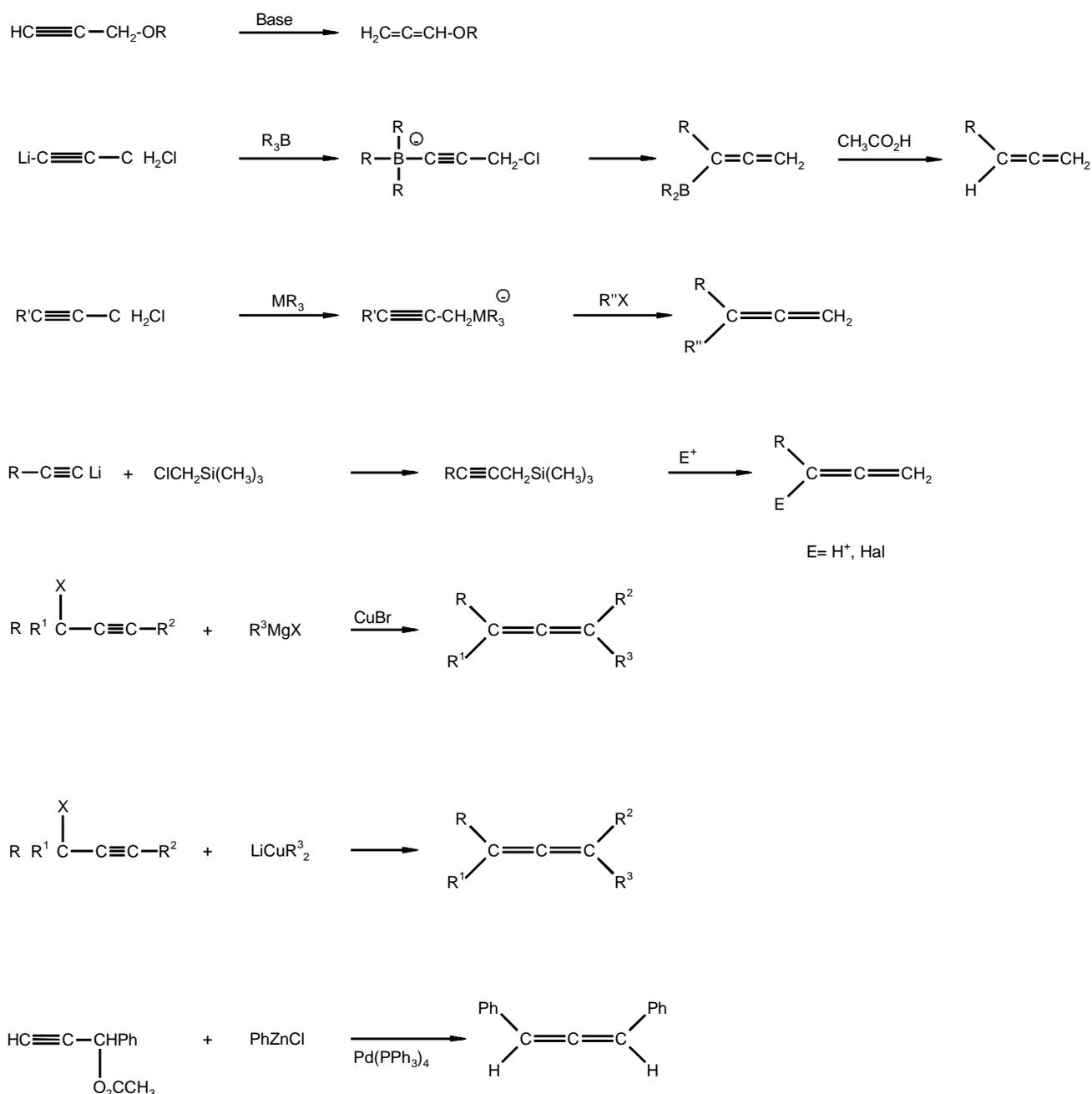
Schema 1: Beispiele zur Nomenklatur von 1,2-Alkadienen

Obwohl in den Lehrbüchern und in der aktuellen Literatur, wie z.B. in der *Angewandten Chemie* oder dem *Journal of the American Chemical Society*, weiterhin von Allenen und deren substituierten Derivaten gesprochen wird, werden in dieser Arbeit die Verbindungen der IUPAC Empfehlung entsprechend als „Propadiene“ benannt.

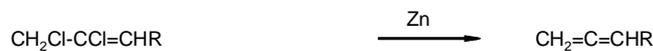
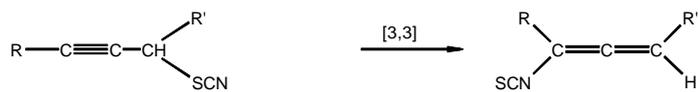
2.2 Synthese von Propadienen

Ausgehend von dem einfachsten Propadien $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ kann man formal durch die Substitution der vier Wasserstoffatome zu einer Vielzahl von möglichen Propadienen gelangen, sodass man hier eine Verbindungsklasse zur Verfügung hat, die umfangreiche Variationsmöglichkeiten erlaubt.

Eine Auswahl an verschiedenen Propadiensynthesen ist in Schema 2 zusammengestellt.



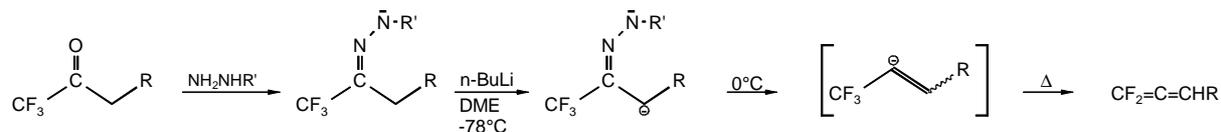
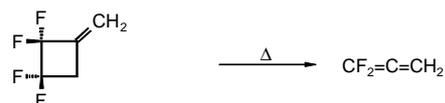
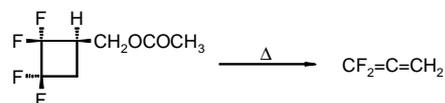
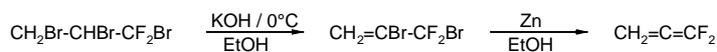
Schema 2: Beispiele für Propadiensynthesen, Lit.: 6 - 14



Schema 2: Beispiele für Propadiensynthesen; Lit.: 6 - 14

2.2.1 Synthese von 1,1-Difluorpropadien

1,1-Difluorpropadien ist seit den fünfziger Jahren bekannt. Erstmals synthetisiert wurde es von Blomquist und Longone [15]. Eine Übersicht über verschiedene Synthesemöglichkeiten von 1,1-Difluorpropadien gibt Schema 3.

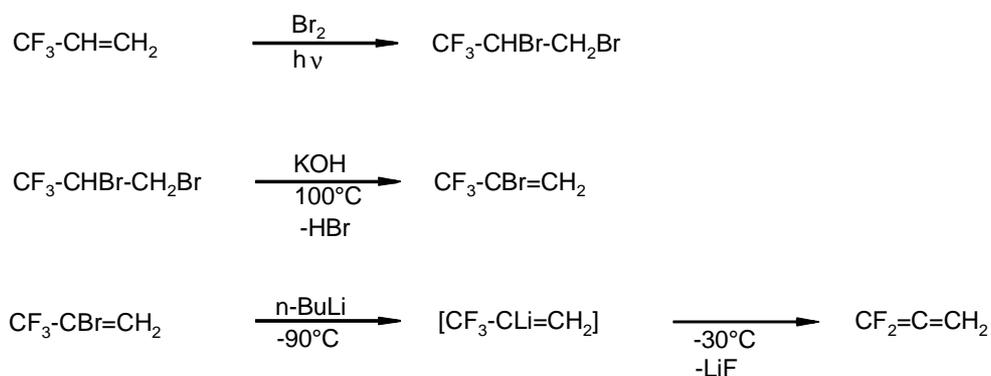


R = CH₃, CH₂-Ph, CH₂-(CH₂)_n-Ph

Schema 3: Synthesen von 1,1-Difluorpropadien, Lit.: 15 - 17

Für präparative Zwecke sind diese Synthesen, mit Ausnahme der Letzteren, aber unattraktiv, da das gewünschte Produkt nur in geringen Ausbeuten und mit einer Vielzahl schlecht abtrennbarer Verunreinigungen erhalten wird. Zusätzlich ist in einigen Fällen ein unnötig hoher präparativer Aufwand (Autoklavenreaktionen, Pyrolysereaktionen) erforderlich, welcher in keinem Verhältnis zu der Ausbeute und der Reinheit des Produktes steht.

Eine Synthese, die die Darstellung von 1,1-Difluorpropadien in ausreichender Menge und Reinheit ermöglicht, wurde 1982 von Dolbier *et al.* [18], der einen Ansatz von Drakesmith *et al.* von 1968 aufgriff [19], entwickelt (Schema 4). Ausgehend von 3,3,3-Trifluorpropen erhält man in drei Reaktionsschritten 1,1-Difluorpropadien, welches mit n-Butan verunreinigt ist. Die Synthese ergibt, beginnend mit der Addition von Brom an die Doppelbindung von 3,3,3-Trifluorpropen, gefolgt von einer Dehydrobromierung mittels Kaliumhydroxid und einer Delithiofluorierung nach Umsetzung des erhaltenen 2-Brom-3,3,3-trifluorpropen mit n-Butyllithium, 1,1-Difluorpropadien in guten Ausbeuten. Die abschließende Reinigung erfolgt mit einer Tieftemperaturdestillation zur Abtrennung des n-Butans (Siedepunkt von 1,1-Difluorpropadien: -23°C / n-Butan: -0.5°C).

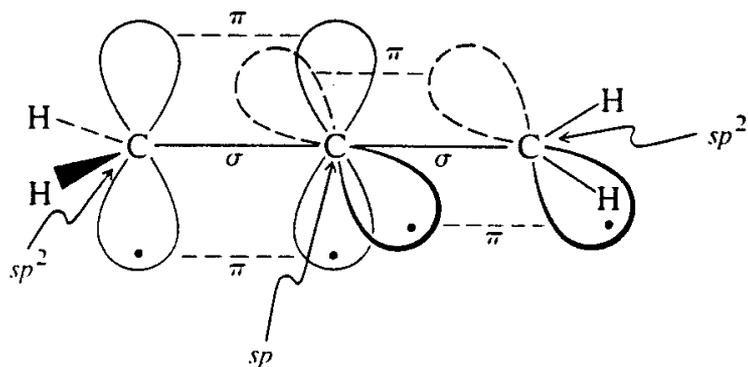


Schema 4: Synthese von 1,1-Difluorpropadien

Aufgrund des niedrigen Siedepunktes und der Neigung zur Polymerisation sollte 1,1-Difluorpropadien unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre bei -78°C gelagert werden.

2.2.1.1 Struktur von 1,1-Difluorpropadien

Die lineare C3-Einheit ist das strukturbestimmende Element in Propadienen. Gebildet wird es von zwei äußeren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und einem zentralen sp -hybridisierten Kohlenstoffatom. Die beiden π -Bindungen stehen orthogonal zueinander und sind im Gegensatz zu konjugierten Doppelbindungen als weitgehend unabhängig voneinander zu betrachten.



Die C-C-Bindungslängen in Propadien und den fluorierten Propadienen $\text{CHF}=\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CHF}=\text{C}=\text{CHF}$, $\text{CF}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}=\text{CHF}$ und $\text{CF}_2=\text{C}=\text{CF}_2$ liegen zwischen 127.7(2) und 130.4 (130.8) pm [20, 21, 22]. Die C-C-Bindungslängen nehmen mit steigender Anzahl an Fluorsubstituenten ab.

Die Struktur von 1,1-Difluorpropadien konnte von Lentz *et al.* 1998 mittels einer Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden [23]. Die Struktur ist in Abbildung 1 zur Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse, den Bindungsabständen und der Bindungswinkel im nicht koordinierten 1,1-Difluorpropadien, dargestellt.

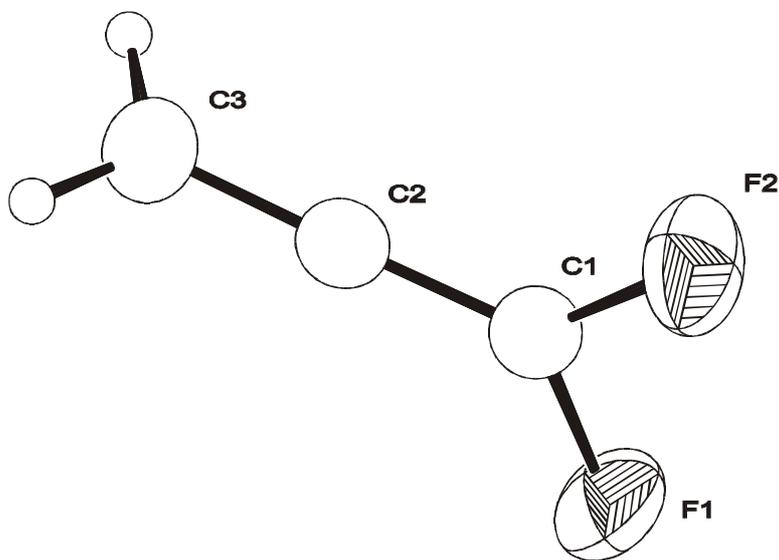
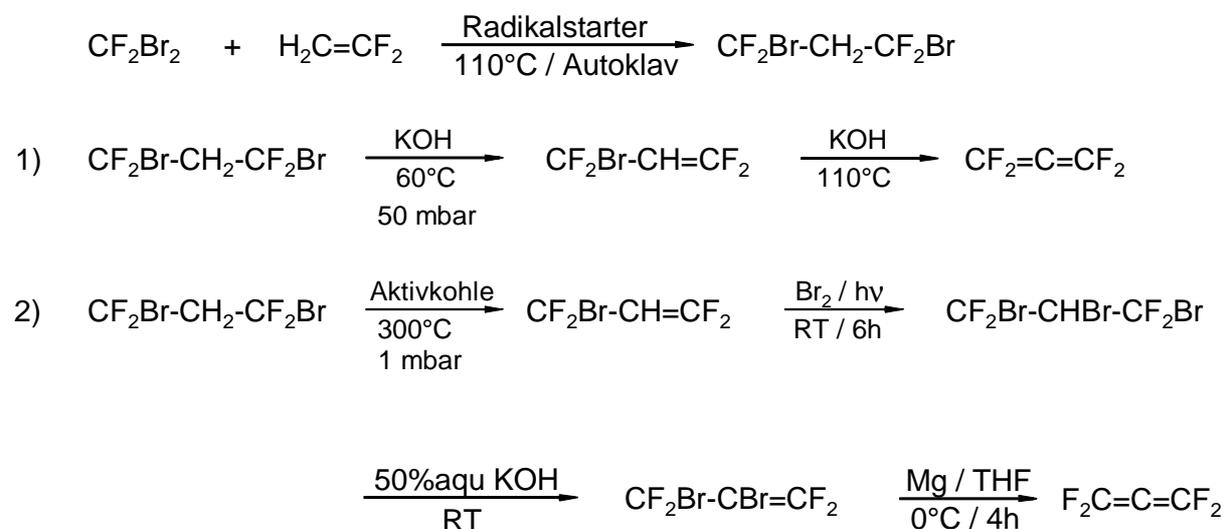


Abbildung 1: ORTEP Darstellung [24] der Struktur von 1,1-Difluorpropadien im Kristall, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] C1-C2 128.8 (2), C2-C3 129.7(2), C1-C2-C3 179.0(1), C1-F1 132.0(1), C1-F2 132.6(1)

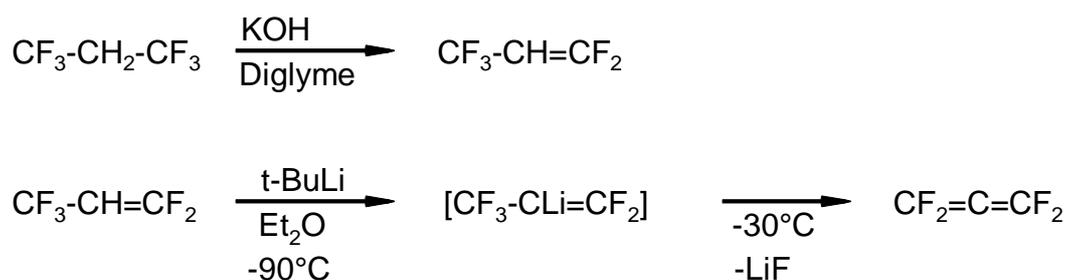
2.2.2 Synthese von Tetrafluorpropadien (1)

Tetrafluorpropadien ist seit Ende der fünfziger Jahre präparativ zugänglich. Als Ausgangsverbindung diente bei den damaligen Synthesen 1,3-Dibrom-1,1,3,3-tetrafluorpropan, welches in einer Ausbeute von 51% durch radikalische Addition von Dibromdifluormethan an Difluorethen im Autoklav bei 110°C hergestellt werden kann. Davon ausgehend wurden zwei Synthesestrategien entwickelt, die in Schema 5 zusammengestellt sind.



Schema 5: Synthesen von Tetrafluorpropadien, Lit.: 25

Eine alternative Synthesemöglichkeit wurde 1963 von Skattebol *et al.* entwickelt [26]. Ausgehend von Tetrafluorethen gelangt man durch Addition von Dichlorcarben, anschließender Lithiierung des entstandenen 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetrafluorcyclopropans mit Butyllithium und folgender LiCl-Eliminierung zu Tetrafluorpropadien. Allen diesen Reaktionen ist gemeinsam, dass sie entweder nur mäßige Ausbeuten erbringen oder mehrere schlecht abtrennbare Verunreinigungen entstehen. Außerdem erfordern sie einen unnötig hohen präparativen Aufwand. Als geeignete Darstellungsmöglichkeit für Tetrafluorpropadien erwies sich die 1995 von Burton *et al.* entwickelte Synthese [27], die im Prinzip auf den gleichen Grundlagen wie die Synthese von 1,1-Difluorpropadien basiert (Schema 6).



Schema 6: Synthese von Tetrafluorpropadien

Dabei handelt es sich um eine Synthese, die in zwei Reaktionsschritten, ausgehend von 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan durch eine Dehydrofluorierung mit Kaliumhydroxid, Umsetzung des erhaltenen 1,1,3,3,3-Pentafluorpropens mit tert.-Butyllithium und anschließender Delithiofluorierung mit einer Ausbeute von 72% (lt. Lit. [27], ~30% in der Praxis) zu Tetrafluorpropadien führt. Der erste Reaktionsschritt wurde, abweichend von der Literatur [28], mit Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) statt Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt. Die abschließende Reinigung von Tetrafluorpropadien, d.h. die Abtrennung von 2-Methylpropan, erfolgte durch eine fraktionierte Kondensation im Hochvakuum (0° / -120°C / -196°C). Für hoch reines Tetrafluorpropadien muss die fraktionierte Kondensation unter leicht veränderten Bedingungen durchgeführt werden (0° / -100°C / -196°C). Von einer Tieftemperaturdestillation von Tetrafluorpropadien (Sdp.: -38°C / 2-Methylpropan: -11°C) wurde aufgrund der gegenüber 1,1-Difluorpropadien deutlich erhöhten Polymerisationsneigung von Tetrafluorpropadien abgesehen. Tetrafluorpropadien sollte bei -78°C unter Vakuum oder Inertgasatmosphäre gelagert werden. Da unter diesen Lagerungsbedingungen innerhalb von wenigen Wochen die Bildung eines farblosen Niederschlages (Polytetrafluorpropadien) zu beobachten ist, sollte CF₂=C=CF₂ für eine längere Lagerung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt werden.

2.2.2.1 Struktur von Tetrafluorpropadien (1)

Zur Strukturbestimmung wurde Tetrafluorpropadien an einer Glasvakuumapparatur in eine Röntgenkapillare einkondensiert. Die abgeschmolzene Kapillare wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf einen Goniometerkopf montiert [29]. Der benötigte Kristall wurde durch langsames Abkühlen des Tetrafluorpropadiens erzeugt. Dabei wurde der Schmelzpunkt von **1** zu -165°C bestimmt. Die Daten-

sammlung erfolgte bei -170°C . Abbildung 2 zeigt das Ergebnis der Strukturverfeinerung.

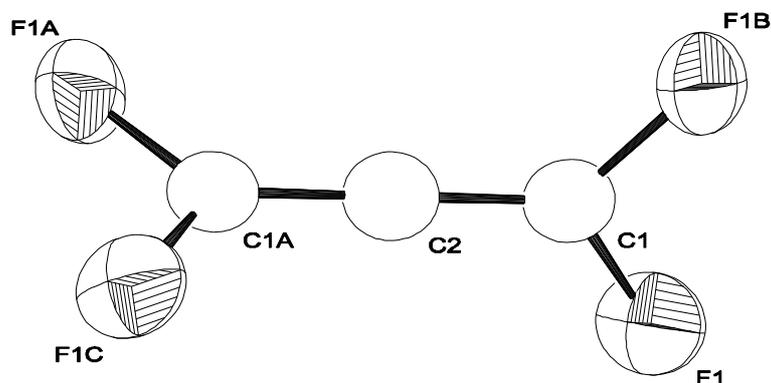


Abbildung 2: ORTEP Darstellung der Struktur von **1** im Kristall, Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]
 C1-C2 127.7(2), C1-F1 131.3, C1-C2-C1A 180.0, C1-C2-F1 125.8, F1-C1-F1B 108.5

Tetrafluorpropadien kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Ccca$, mit einem $\frac{1}{4}$ Molekül (C1, C2 und F1) in der asymmetrischen Einheit. Die Elementarzelle von Tetrafluorpropadien ist in Abbildung 3 dargestellt.

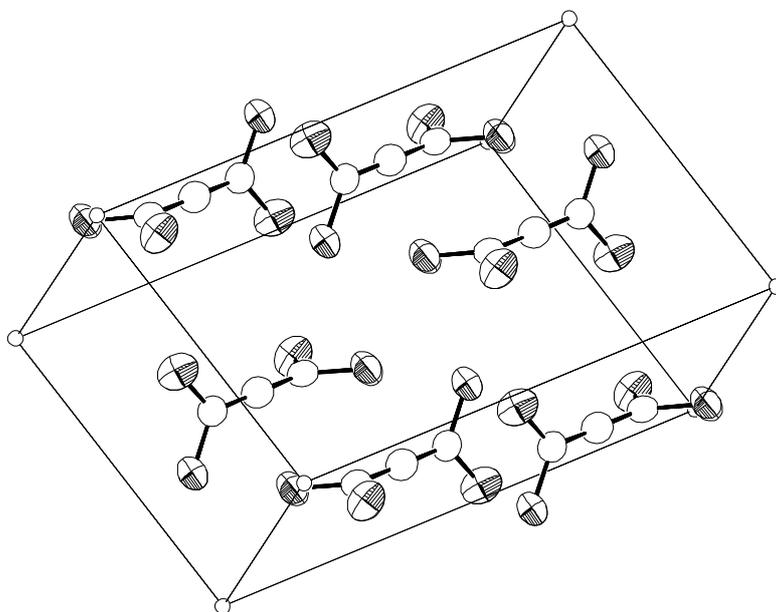


Abbildung 3: ORTEP Darstellung der Elementarzelle von **1**, Zelldimensionen [pm,°] $a = 709.2(2)$, $b = 1333.8(3)$, $c = 415.00(8)$; $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$, $V = 0.39258(13) \text{ nm}^3$, $Z = 4$

Wie in Abschnitt 2.2.1.1 bereits angedeutet, sind die C-C-Bindungslängen in Tetrafluorpropadien kürzer als die C-C-Bindungslängen in den anderen fluorierten

Propadienen. Mit 127.7(2) pm ist sie zudem um etwa 3.4 pm kürzer als die C-C-Doppelbindung in Tetrafluorethen [30]. Der C1-C2-C1A Winkel beträgt 180°. Tetrafluorpropadien ist damit wie erwartet linear. Mit einer Abweichung von der Linearität ist frühestens bei dem höheren Homologen von Tetrafluorpropadien, dem Tetrafluorbutatrien, zu rechnen. Für Tetrafluorbutatrien gibt es zu diesem Punkt keine experimentellen Daten oder *ab initio* Rechnungen. Einige andere Butatriene sind röntgenstrukturanalytisch untersucht worden. Die untersuchten Moleküle sind wie die Propadiene weitgehend linear [31]. Auch Pentatetraene und Hexapentaene sind nach Untersuchungen, die u.a. von Irgartinger *et al.* durchgeführt worden sind, noch linear [32].

Die C-F-Bindungslängen und F-C-F-Bindungswinkel von **1** liegen in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich [20, 21, 30]. Eine Übersicht über die wichtigsten Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Strukturparameter aus der Röntgenstrukturanalyse stimmen weitestgehend mit denen aus der *ab initio* Rechnung überein. Für die geringen Abweichungen sind methodische Gründe ursächlich. Im Allgemeinen erscheinen die Bindungsabstände aus der Röntgenstrukturanalyse kürzer im Vergleich zu denen aus *ab initio* Rechnungen oder anderen experimentellen Methoden, wie Elektronenbeugung oder der Mikrowellenspektroskopie.

| | Röntgenstrukturanalyse | ab initio Rechnung |
|-----------|------------------------|--------------------|
| C1 - C2 | 127.7(2) | 128.6 |
| C1 - F1 | 131.3(2) | 130.4 |
| C1-C2-C3 | 180.0 | 180.0 |
| F1-C1-F1B | 108.5(2) | 109.1 |

Tabelle 1: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **1** aus der Röntgenstrukturanalyse und einer *ab initio* Rechnung [20]

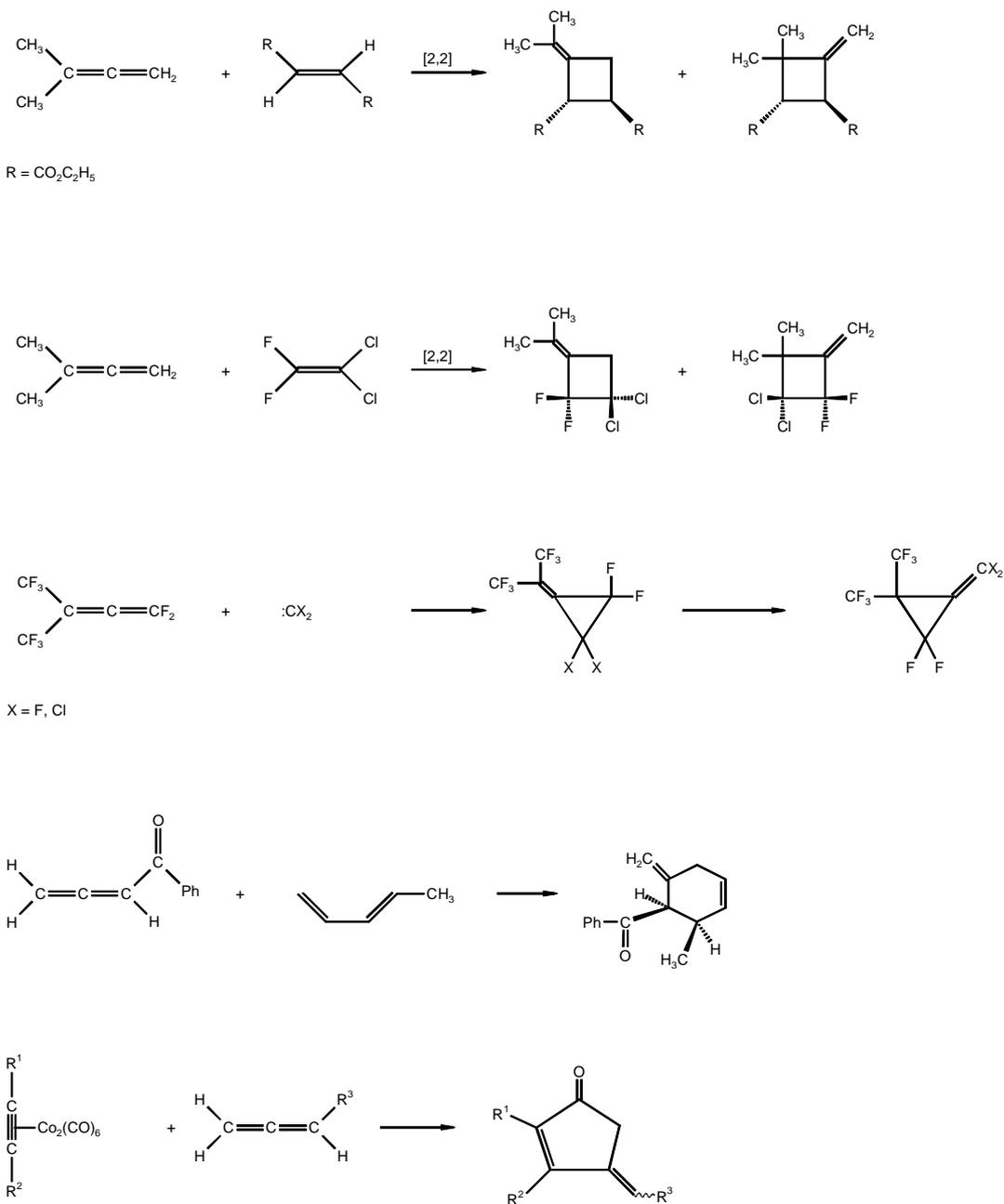
Neben den fluorierten Propadienen sind auch die fluorierten Derivate des Ethens experimentell und theoretisch intensiv untersucht worden [33, 34, 35, 36]. Die in diesem Zusammenhang interessierenden Bindungslängen und -winkel von Difluor- und Tetrafluorethen sind in Tabelle 2 den entsprechenden Werten von Tetrafluorpropadien, 1,1-Difluorpropadien und Monofluorpropadien gegenübergestellt.

| | CF ₂ =C=CF ₂ (a) | CF ₂ =C=CH ₂ (a) | CFH=C=CH ₂ (b) | CF ₂ =CF ₂ (c) | CF ₂ =CH ₂ (c) |
|-------|--|--|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| C=C | 127.7(2) | 128.8(2) 129.7(2) | 130.1(4) 130.9(4) | 131.1(3) | 131.6(2) |
| C-F | 131.3(2) | 132.0(1) 132.6(1) | 136.0(6) | 131.9(1) | 132.4(1) |
| C-C-C | 180.0 | 179.0(1) | 178.2(6) | | |
| F-C-F | 108.5(2) | 109.01(7) | | 112.5(2) | 109.7(4) |

Tabelle 2: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von CF₂=C=CF₂, CF₂=C=CH₂ [21], CFH=C=CH₂ [20], CF₂=CF₂ [30] und CF₂=CH₂ [30]; (a) Röntgenstrukturanalyse, (b) Mikrowellenspektroskopie, c) Elektronenbeugung

2.3 Chemie von Propadienen

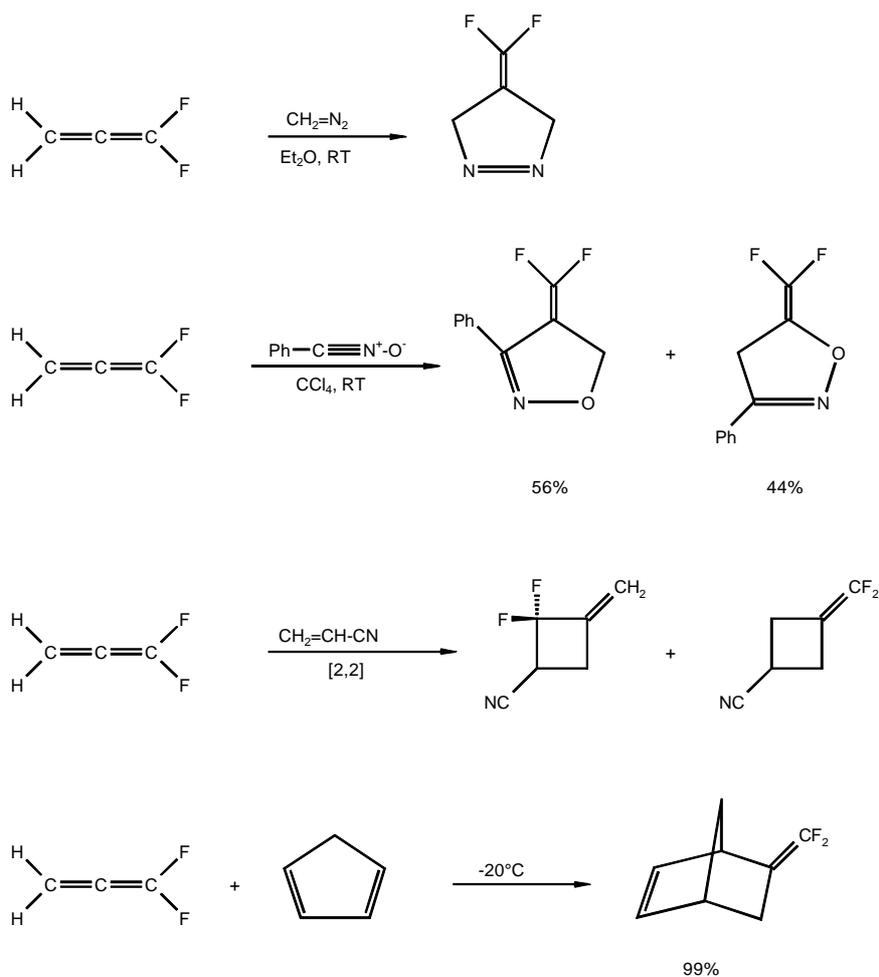
Propadiene spielen in der anorganischen bzw. in der metallorganischen Chemie nur eine untergeordnete Rolle. Abgesehen von einigen Metallkomplexen von Propadien und einigen Übergangsmetallverbindungen mit phenyl- oder methylsubstituierten Propadienen (siehe Abschnitt 2.3.3) ist die Chemie dieser Verbindungsklasse eine rein „organische Chemie“. Der Einsatz von Propadienen beschränkt sich dabei fast ausschließlich auf den Aufbau von Ringsystemen (Schema 7) durch [2,2]-Cycloaddition, [4,2]-Cycloaddition, 1,3 dipolare Cycloaddition oder durch Carbenaddition [6]. Ein weiteres Beispiel für den Aufbau von Ringsystemen mit Propadienen ist die Pauson-Khand Reaktion, eine durch Octacarbonyldicobalt vermittelte Cocyclisierung von Alkinen und Propadienen zum Aufbau von Fünfring-Systemen [37, 38]. Aufgrund der Vielfalt der zur Verfügung stehenden unterschiedlich substituierten Propadiene und der möglichen Reaktionspartner ergibt sich eine umfangreiche und interessante Chemie, trotz des begrenzt erscheinenden Einsatzbereiches dieser Substanzklasse. So ist z.B. neben dem Aufbau einfacher Ringsysteme, durch die Verwendung entsprechender Substrate, auch der Aufbau schwefel-, sauerstoff- oder stickstoffhaltiger heterocyclischer Verbindungen möglich [13, 39, 40].



Schema 7: Cycloadditionsreaktionen von Propadienen, Lit.: [6, 38]

2.3.1 Chemie von 1,1-Difluorpropadien

Das Verhalten von 1,1-Difluorpropadien in Cycloadditionsreaktionen wurde, von einigen Ausnahmen zu Beginn der sechziger Jahre abgesehen [16], vor allem von Dolbier *et al.* in einer Vielzahl von experimentellen Arbeiten, unterstützt durch umfangreiche theoretische Berechnungen [43], untersucht. Eine Auswahl der durchgeführten Reaktionen ist in Schema 8 zusammengestellt.

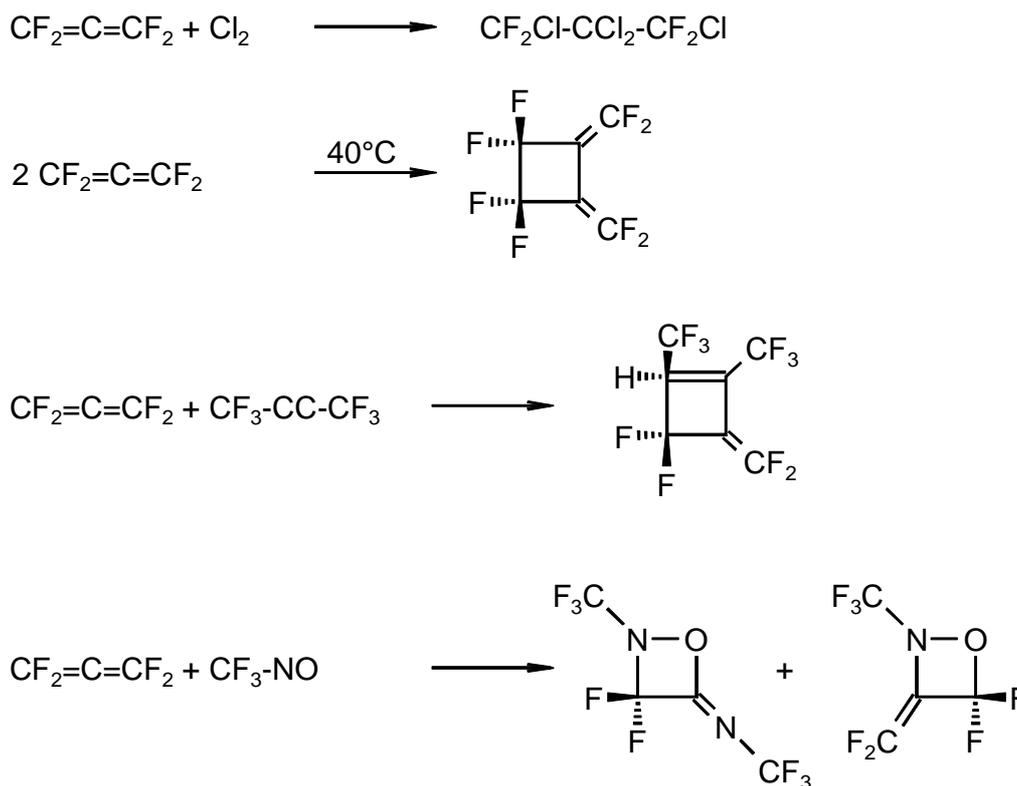


Schema 8: Cycloadditionsreaktionen von 1,1-Difluorpropadien,
Lit.: [39 - 42]

Der Schwerpunkt der Arbeiten lag dabei auf der Untersuchung der Regio- bzw. Stereoselektivität bei den durchgeführten [2,2]-, [2,4]- und 1,3 dipolaren Cycloadditionen [39 - 43].

2.3.2 Chemie von Tetrafluorpropadien

Mit Tetrafluorpropadien wurden bis heute nur wenige Reaktionen publiziert. Wie im Falle von 1,1-Difluorpropadien sind im Allgemeinen [2,2]-Cycloadditions- oder 1,3 dipolare Cycloadditionsreaktionen untersucht worden [25a, 44, 45, 46]. Zusätzlich wurden einige Reaktionen zur Reaktivität der Doppelbindungen gegenüber Chlor [25a], Brom, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff [47] und Chlorwasserstoff durchgeführt (Schema 9).



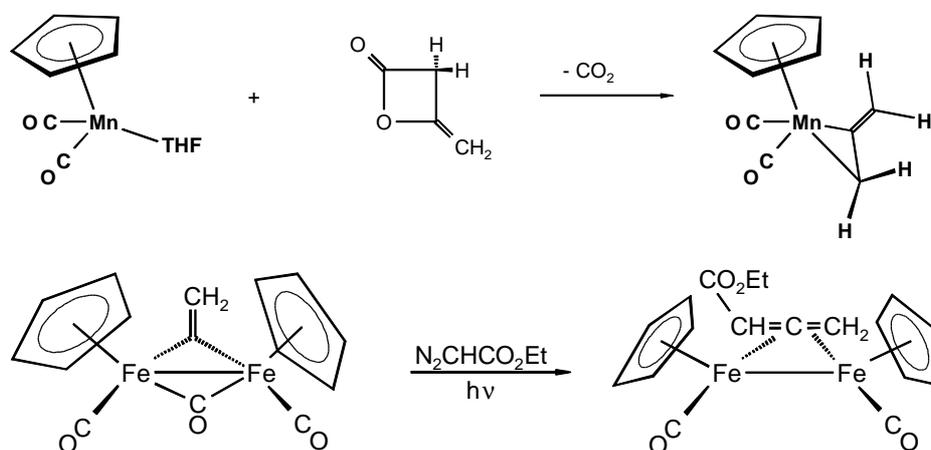
Schema 9: Beispiele für Reaktionen mit Tetrafluorpropadien [25a, 45, 46]

2.3.3 Koordinationschemie von Propadienen

Übergangsmetall-Komplexe von Ethen, Difluorethen, Tetrafluorethen oder anderen einfachen Alkenen, die aufgrund ihrer technischen Bedeutung von großem Interesse sind, stehen seit Jahren im Mittelpunkt der metallorganischen Chemie. Im Gegensatz dazu wurden Koordinationsverbindungen von Propadienen bisher kaum untersucht. Von 1,1-Difluorpropadien und Tetrafluorpropadien sind bis heute keine Übergangsmetall-Komplexe publiziert. Eine Recherche in dem *Cambridge Crystallographic Structural Database System (CSDS)* ergab [48], dass bisher nur 19 Metallkomplexe mit Propadien [49] und zehn Weitere mit phenyl- bzw. methylsubstituierten Propadienderivaten [50] strukturell charakterisiert worden sind. Dem stehen alleine 281 Übergangskomplexe mit Ethen [51] und 16 mit Tetrafluorethen [52] als Liganden gegenüber.

Die Synthese der Propadien-Übergangsmetall-Komplexe kann im einfachsten Fall durch Ligandenaustausch-Reaktionen erfolgen. Dabei werden schwach gebundene Liganden wie beispielsweise Ethen oder Solventmoleküle (THF, CHCl_3 oder

CH₃CN) durch das Propadien substituiert. Eine weitere Möglichkeit besteht darin koordinativ ungesättigte Metallfragmente mit Propadienen umzusetzen. In Ausnahmefällen ist es möglich das Propadien in der Koordinationssphäre des Metalls zu erzeugen (Schema 10).



Schema 10: Lit.: [53, 54]

2.4 Struktur und Bindungsverhältnisse in Olefin- und Propadienkomplexen

Die qualitative Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Olefinkomplexen geht auf Dewar, Chatt und Duncanson zurück [55]. Demnach erfolgt die Koordination des Alkens durch die Wechselwirkung des HOMO's des Alkens mit symmetrieeigneten unbesetzten Orbitalen des Metalls (σ -Hinbindung) und durch die Wechselwirkung besetzter Metallorbitale mit dem π^* -Orbital (LUMO) des koordinierenden Olefins (π -Rückbindung) (Abbildung 4).

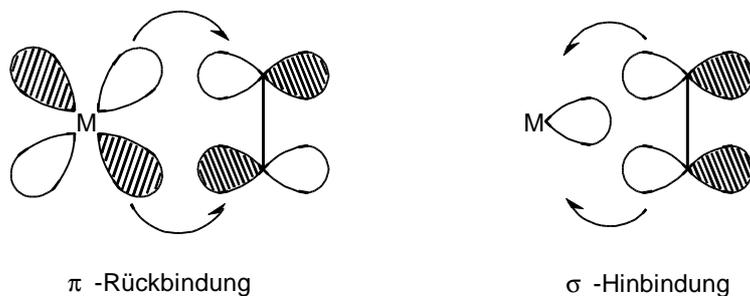


Abbildung 4: Dewar-Chatt-Duncanson-Modell, σ -Hin- und π -Rückbindung

Beide Bindungen, σ -Hin- und π -Rückbindung, sind voneinander abhängig (synergetisch). Der Anteil der Hin- und der Rückbindung an der Bindung zwischen Metall und Alken ist von mehreren Faktoren abhängig: Zum Einem von den Substituenten am Alken, zum Anderen von dem elektronischen Zustand des Metalls und den Coliganden am Metall. Starke π -Akzeptoren als Coliganden, wie z.B. Kohlenmonoxid, konkurrieren mit dem Alken um die Elektronendichte am Metall, was zu einer Schwächung der π -Rückbindung führt. Diese Wirkung macht sich besonders stark bemerkbar, wenn sich der π -Akzeptor-Ligand in *trans*-Stellung zum Alken befindet (Trans-Effekt). Umgekehrt stärken gute σ -Donor-Liganden die π -Rückbindung, da das Zentralatom Elektronendichte zur Wahrung des Elektroneutralitätsprinzips über die Rückbindung an das Olefin abgibt. Wie oben bereits angedeutet, haben auch die Substituenten am Alken einen entscheidenden Einfluss auf die Metall-Olefin-Bindung. Alkene, wie z.B. Tetracyanethen oder Tetrafluorethen mit stark elektronegativen Substituenten sind starke π -Akzeptoren aber schwache σ -Donatoren, was zu einer Stärkung der π -Rückbindung und einer Schwächung der σ -Hinbindung gegenüber Komplexen mit schwächeren π -Akzeptorliganden, wie z.B. Ethen, führt. Ein starker π -Rückbindungsanteil macht sich in einer verkürzten Metall-Alken-Bindung und gleichzeitig in einer verlängerten C-C-Doppelbindung des Liganden, gegenüber dem freien Alken, bemerkbar. Die Aufweitung der C-C-Doppelbindung ist in erster Linie auf eine stärkere Besetzung des π^* -Orbitals des Alkens zurückzuführen.

Ein weiterer wesentlicher struktureller Aspekt der Koordination eines Alkens an ein Metallfragment ist, dass das Olefin als Ligand nicht mehr planar ist. Die Abweichung von der Planarität nimmt mit steigender Elektronegativität der Substituenten zu, da nach der Regel von Bent mit höherer Elektronegativität des Substituenten die Neigung zunimmt, Hybridorbitale mit höherem p-Anteil zu bilden [56]. So ist z.B. das Methylradikal planar, während das Trifluormethylradikal eine pyramidale Struktur aufweist. Der Verlust an Planarität lässt sich auf eine starke π -Rückbindung und auf eine Absenkung der Energie des π^* -Orbitals, durch die es zu einer energetisch günstigeren d-p-Überlappung kommt, zurückführen [57]. Bei Fluorsubstitution nimmt durch die Pyramidalisierung am Kohlenstoffatom die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Fluors mit den Orbitalen der C-C-Doppelbindung ab [58]. Dies ist ein Effekt, der zur Stabilisierung des Systems beiträgt. Diese

Insertion weiterer Alkene oder für die Regioselektivität metallkatalysierter Reaktionen [60].

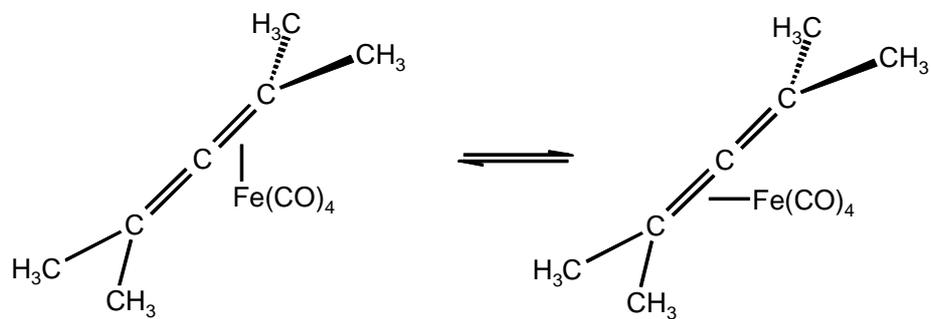
Das Auftreten der Propeller-Rotation ist direkt abhängig von den beschriebenen Bindungsverhältnissen. Während der σ -Donor-Anteil an der Bindung eine freie Rotation um die Metall-Olefin-Bindung als Achse zulassen würde, führt der π -Anteil dazu, dass sich das Olefin in bestimmte Vorzugslagen anordnen muss, um eine optimale Überlappung mit den Metall-d-Orbitalen zu gewährleisten. Liganden mit einer starken π -Rückbindung, wie Tetrafluorethen, führen daher entweder keine Rotation um die Metall-Alken-Bindung durch oder haben eine sehr hohe Energiebarriere für die Propeller-Rotation. Die Höhe der Energiebarriere ist selbstverständlich nicht nur von der Art des gebundenen Liganden abhängig; die Elektronenkonfiguration des jeweiligen Metalls hat ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Rotationsbarriere. Nach theoretischen Untersuchungen von Albright und Hoffmann sollten d^6 -Metall-Komplexe niedrige Barrieren für eine Rotation um die Metall-Alken-Bindung aufweisen [59]. Bei schwächer gebundenen Alkenen (Alkine, Propadiene), wie Ethen, fällt die Ligandenbewegung oft in einen Temperaturbereich, der es ermöglicht die Rotation mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu verfolgen und beispielsweise die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation zu bestimmen [61].

Neben dem bereits angesprochenen $\text{CpRh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\eta^2\text{-CF}_2\text{=CF}_2)$ -Komplex von Guggenberger [52c] ist die Propeller-Rotation an einer großen Anzahl weiterer Übergangsmetall-Olefin-Komplexe, wie z.B. $\text{CpRh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)_2$ [62], (Acetylacetonat)- $\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)_2$ [62], $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)$ [60b, 63] oder $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)$ [63, 64], untersucht worden.

Für Übergangsmetall-Propadien-Komplexe gelten grundsätzlich die gleichen bindungstheoretischen Überlegungen wie für die Alken-Komplexe. Im Gegensatz zu diesen besteht bei Propadienen aber die Möglichkeit zwei Doppelbindungen zu koordinieren, sodass Propadiene als Brückenliganden, unter Koordination zweier Metallfragmente, hetero- oder homobimetallische Komplexe bilden können.

Bei Propadien-Komplexen kann man unter Umständen neben der Propeller-Rotation ein weiteres dynamisches Phänomen beobachten. Dabei handelt es sich um den reversiblen Wechsel der Koordinationsstelle durch die Wanderung des Metallfragments an dem orthogonalen π -System des Propadiens (Schema 12). Beispiele für dieses Verhalten sind der Tetracarbonylisen-Komplex mit

Tetramethylpropadien als Liganden [65] oder die von B. Foxman *et al* untersuchten Komplexverbindungen vom Typ $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-propadien})]^+$ [66].



Schema 12: Dynamisches Verhalten von Tetracarbonyl(η²-tetramethylpropadien)eisen