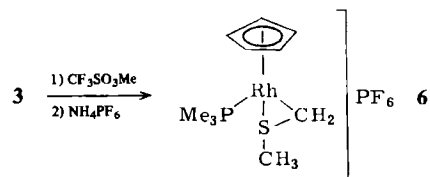
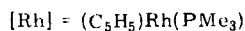
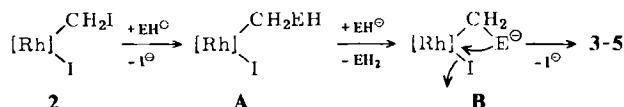


$J(\text{HH})=1.2$, $J(\text{RhH})=0.8$, $J(\text{PH})=8.3$ Hz; 5.31 ddd, $J(\text{HH})=1.2$, $J(\text{RhH})=2.2$, $J(\text{PH})=0.6$ Hz. **5**: $\delta(\text{CH}_2)$ 5.50 ddd, $J(\text{HH})=0.6$, $J(\text{RhH})=0.6$, $J(\text{PH})=10.2$ Hz; 6.63 ddd, $J(\text{HH})=0.6$, $J(\text{RhH})=2.0$, $J(\text{PH})=0.6$ Hz]. Im ^1H -NMR-Spektrum der *achiralen* Verbindung **1** wird nur *ein* Signal für die CH_2S -Protonen gefunden^[1].

Mit Methyl-trifluormethansulfonat reagiert **3** rasch zum S-methylierten Kation, das als Hexafluorophosphat **6** isoliert wurde; der gelbe Feststoff ist in Aceton sowie CH_2Cl_2 gut löslich. Auf analoge Weise reagiert auch **1** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ ^[1].



Bei der einfachen und zumindest für $\text{E}=\text{S}$ und Se zu guten Ausbeuten führenden Synthese der Komplexe **3–5** werden die monomer in freiem Zustand sehr instabilen Spezies CH_2E (vgl. ^[7,8]) an einem Übergangsmetall erzeugt und fixiert. Vermutlich wird zuerst durch nucleophile Substitution die Zwischenstufe **A** gebildet, die im zweiten Schritt deprotoniert wird; das nucleophilere Chalcogenatom in **B** verdrängt schließlich das am Rhodium gebundene Iodid.



Eingegangen am 9. Februar 1983 [Z 276]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 396–404

- [1] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 73.
[2] H. Werner, R. Feser, W. Paul, L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C29.
[4] W. Paul, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
[7] a) D. L. Klayman, W. H. H. Günther: *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley, New York 1973, Kap. VII und XI; b) Pyrolyseversuche geben Hinweise auf die Existenz von monomerem Selenoformaldehyd in der Gasphase: H. Bock, S. Aygen, unveröffentlicht; S. Aygen, Dissertation, Universität Frankfurt/Main 1982.
[8] F. O. Rice, A. L. Glasebrook, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 2381; T. G. Pearson, R. H. Purcell, G. S. Saigh, *J. Chem. Soc.* 1938, 409.

Schweratomeffekt bei den Photoelektronenspektren von Übergangsmetallkomplexen**

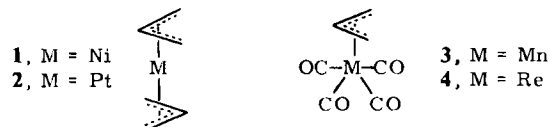
Von Michael C. Böhm und Rolf Gleiter*

Bei der Zuordnung von Banden in Photoelektronenspektren macht man sich häufig die Tatsache zunutze, daß

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. C. Böhm
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Elektronenstruktur von metallorganischen Verbindungen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, unterstützt. – 23. Mitteilung: M. C. Böhm, R. Gleiter, J. Grobe, D. Le Van, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

die Intensitäten der Banden je nach Wellenlänge der verwendeten Strahlung [z. B. He(I) , He(II) , Ne(I)] stark variieren, wenn die zugrundeliegende MO-Wellenfunktion des ionisierten Elektrons an einem Element schwerer als C (z. B. S, Se, Te oder Ni, Pd, Pt) lokalisiert ist^[1].



Wir beschreiben hier eine andere Strategie, nämlich die der Variation des schwereren Elements, die besonders bei Übergangsmetallverbindungen angewendet werden kann (Austausch eines 3d-Atoms gegen ein isovalenzelektronisches 4d- oder 5d-Atom). Um die Nützlichkeit dieses Prinzips zu demonstrieren, zeigen wir in Figur 1 die He(I) -PE-Spektren der Bis(η^3 -allyl)-Komplexe von Ni und Pt, **1** bzw. **2**^[2], sowie die der η^3 -Allyl(tetracarbonyl)-Komplexe von Mn und Re, **3** bzw. **4**^[3]. Die Ionisierungsenergien dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Banden, die Ionisationen entsprechen, die vorwiegend am Metallatom lokalisiert sind (Banden ② bis ⑤ bei **1** und **2** sowie Banden ①–③ bei **3** und **4**), spalten auf und werden

Tabelle 1. Ionisierungsenergien (IP) von 1–4. Bei der Zuordnung werden nur die Valenzorbitale berücksichtigt.

Verbindung	Bande	IP _v [eV]	Zuordnung
1	①–⑤	7.76	7a _u
		8.19	13a _g
		8.58	12a _g
	⑥	9.40	5b _g
		10.38	11a _g
	⑦	9.40	6b _g
		10.38	11b _u
2	①	7.91	7a _u
	②	8.64	13a _g
	③	8.95	11a _g
	④	9.65	12a _g
	⑤	10.14	5b _g
	⑥	10.73	11b _u
	⑦	11.15	6b _g
3	①	8.04	19a''
	②	8.44	20a''
	③	8.44	11a''
	④	9.04	12a''
	⑤	11.10	18a''
4	①	8.40	19a''
	②	8.72	20a''
	③	9.00	11a''
	④	9.23	12a''
	⑤	11.23	18a''

schärfer, wenn das 3d-Metallatom gegen ein 5d-Metallatom ausgetauscht wird. Der Grund für diese Aufspaltung ist die zunehmende kovalente Wechselwirkung zwischen den nd-Orbitalen ($n=3-5$) des Metallatoms und den Orbitalen der organischen Liganden, die mit zunehmender Hauptquantenzahl n des Metallatoms größer wird. Geringe Unterschiede der kovalenten Wechselwirkung werden dadurch verstärkt. Voraussetzung für die Anwendung dieses Schweratomeffekts ist eine starre Anordnung der Liganden sowie eine niedrige Symmetrie der Komplexe, da

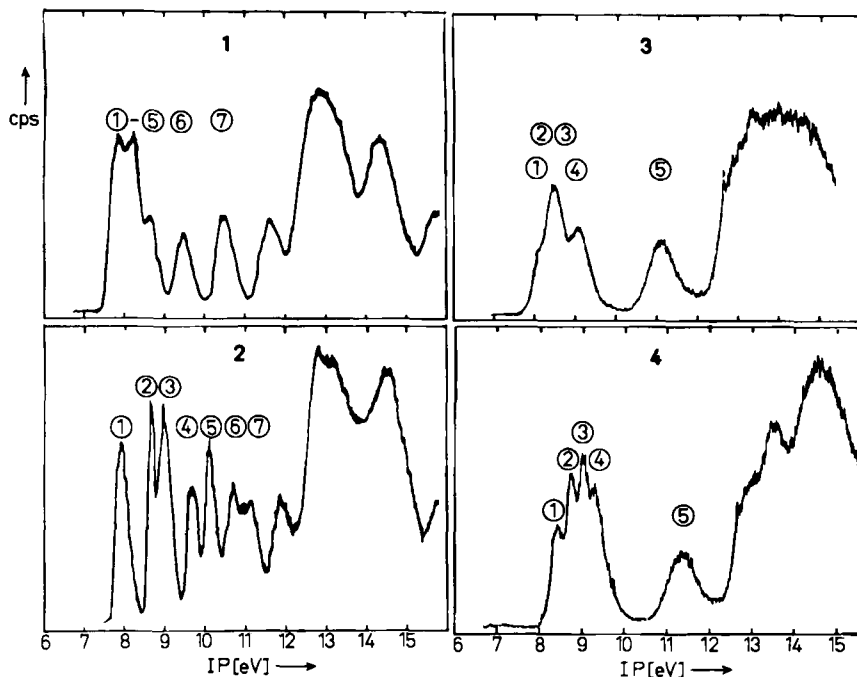


Fig. 1. Vergleich der He(I)-PE-Spektren (aufgenommen mit einem PS18-Spektrometer, Perkin-Elmer, bei Raumtemperatur) der Verbindungen 1 und 2 (links) und 3 und 4 (rechts).

entartete Niveaus infolge eines Jahn-Teller-Effekts zusätzlich verbreitert sind.

Eingegangen am 3. Dezember 1982,
ergänzt am 17. Februar 1983 [Z 215]

- [1] M. B. Hall, I. H. Hillier, J. A. Connor, M. F. Guest, D. R. Lloyd, *Mol. Phys.* 30 (1975) 839; J. A. Connor, M. L. R. Derrick, I. H. Hillier, M. F. Guest, D. R. Lloyd, *ibid.* 31 (1976) 23; B. R. Higginson, D. R. Lloyd, S. Evans, A. F. Orchard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 71 (1975) 1913; C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 19 (1980) 327.
[2] M. C. Böhm, R. Gleiter, C. D. Batich, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 990.
[3] M. C. Böhm, R. Gleiter, T. A. Albright, V. Sriyonyongwat, *Mol. Phys.*, im Druck.

$(C_5H_5)_6Ni_2Zn_4$ – der erste heteronucleare Metallcluster mit Zink**

Von Peter H. M. Budzelaar, Jaap Boersma und
Gerrit J. M. van der Kerk*

Dicyclopentadienylzink, Cp_2Zn , eignet sich, wie wir früher fanden, als Edukt für die Synthese von Cyclopentadienylzink-Übergangsmetall-Verbindungen^[1]. Durch Umsetzung von Cp_2Zn mit $Ni(cod)_2$ ($cod = 1,5$ -Cyclooctadien) erhielten wir nun $(C_5H_5)_6Ni_2Zn_4$ ^[2], die erste Verbindung mit einer NiZn-Bindung. Dieser Cluster ist, insbesondere in Lösung, extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Die Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall von 1 ergab folgendes Bild: 1 kristallisiert tetragonal (Raumgruppe $P4_2/mnm$) mit zwei Molekülen pro Elementarzelle ($a = 9.352(5)$, $c = 16.32(1)$ Å). Das Molekülgerüst ist ein Oktaeder mit vier äquatorialen Zn-Atomen und zwei apicalen Ni-Atomen; jedes dieser Metallatome ist von einer η^5 -gebundenen Cyclopentadienylgruppe koordiniert (Fig. 1a). In Übereinstimmung mit dieser symmetrischen Struktur ist das 1H -NMR-Spektrum (90 MHz; Solvens C_6D_6 , TMS),

das zwei Singulets ($\delta = 6.23$ und 4.64) im Intensitätsverhältnis 2:1 entsprechend den an Zn bzw. Ni gebundenen Cp-Gruppen enthält.

Figur 1b zeigt die Packung der Cluster in der Elementarzelle. Das Metall-Oktaeder, das eine nahezu perfekte

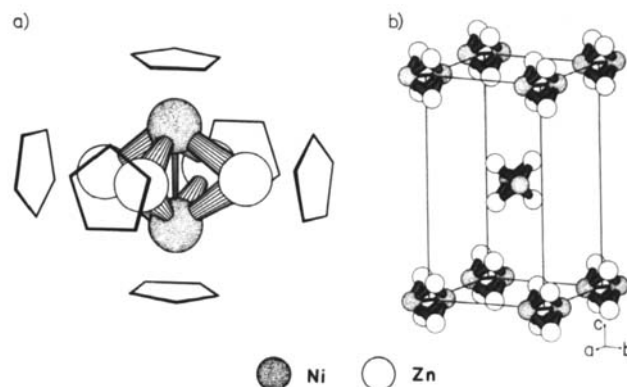


Fig. 1. a) Struktur von $Cp_6Ni_2Zn_4$ 1 im Kristall. Alle Cyclopentadienylgruppen sind fehlgeordnet; es ist jeweils nur eine Orientierung gezeigt. b) Packung der Ni_2Zn_4 -Cluster von 1 in der Elementarzelle [5].

4/mmm-Symmetrie hat, ist gestaucht; der NiZn-Abstand beträgt 2.40 Å, der NiNi-Abstand 2.56 Å und der ZnZn-Abstand 2.79 Å. Dieser letzte Abstand ist fast genauso groß wie der in $(CpZn)_2Co(Cp)PPh_3$ ^[1], in dem keine bindenden ZnZn-Wechselwirkungen auftreten. Einfaches Elektronenzählen ergibt, ähnlich wie bei dem IrCu-Cluster $Ir_2Cu_4(PPh_3)_2(C\equiv CPh)_8$ ^[3], daß das Metallskelett in 1 durch fünf Bindungen zusammengehalten wird. Da der NiNi-Abstand mit 2.56 Å länger als im metallischen Nickel (2.50 Å) ist, muß angenommen werden, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden Ni-Atomen nicht sehr stark ist. Für die acht NiZn-Bindungen ergibt sich folglich eine Bindungsordnung von 0.50–0.63. In Anbetracht der ähnlichen Kovalenzradien von Ni und Co sollte die NiZn-Einfachbindung ähnlich lang sein wie eine CoZn-Bindung in $(CpZn)_2Co(Cp)PPh_3$ ^[1] oder $Zn[Co(CO)_4]_2$ (2.30 Å)^[4].

[*] Prof. Dr. G. J. M. van der Kerk, Drs. P. H. M. Budzelaar, Dr. J. Boersma
Department of Organic Chemistry, University of Utrecht
Croesestraat 79, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

[**] Dr. A. L. Spek danken wir für Hilfe bei der Röntgen-Strukturanalyse.