

Die He(I)-Photoelektronenspektren von Bis(1,3-dien)monocarbonylisenkomplexen¹⁾

Michael C. Böhm^a und Rolf Gleiter^{b*}

Institute für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^a,
D-6100 Darmstadt, und der
Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

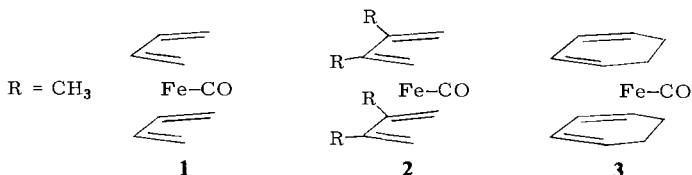
Eingegangen am 3. März 1980

Die He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren der Bis(1,3-dien)monocarbonylisenkomplexe **1** bis **3** wurden gemessen. Die Zuordnung der ersten sieben Banden resultiert aus der Berechnung der verschiedenen Kationenzustände mittels der Δ SCF-Methode und des „Transition Operator“-Modells, basierend auf einem INDO-Verfahren. Die Bindungsverhältnisse im Grundzustand von **1** werden diskutiert.

The He(I) Photoelectron Spectra of Bis(1,3-diene)monocarbonyliron Complexes¹⁾

The He(I) photoelectron (PE) spectra of the bis(1,3-diene)monocarbonyliron complexes **1** to **3** have been recorded. The assignment of the first seven bands is based on INDO calculations using the Δ SCF procedure and the “transition operator” model. The bonding properties for the ground state of **1** are discussed.

Bis(1,3-dien)monocarbonylisen(0)-Komplexe gehören zu den wichtigsten Katalysatoren für Oligomerisierungsreaktionen²⁾. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, ihre Elektronenstruktur anhand von Photoelektronenspektren zu analysieren. Im folgenden wird über unsere Untersuchungen an Bis(1,3-butadien)monocarbonylisen(0) (**1**), Bis(2,3-dimethyl-1,3-butadien)monocarbonylisen(0) (**2**) und Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonylisen(0) (**3**) berichtet.



Die bisher röntgenographisch untersuchten Bisdiensysteme (**1** und **3**)^{3,4)} zeigen als gemeinsames Strukturmerkmal, daß die beiden Dienliganden mit den Positionen 1 und 4 in Richtung auf den Carbonylsubstituenten orientiert sind, und daß die Ebenen der beiden Diensysteme nicht parallel zueinander angeordnet, sondern beide um ca. 6° gegen die CO-Gruppe aufgeweitet sind. Neben den Verbindungen **1** und **3** zeigt der **1** entspre-

chende Mn-Komplex C_{2v} -Symmetrie mit gegeneinander gewinkelten Dienliganden⁵; auch der Austausch des Carbonylliganden durch ein Halogenatom verändert die Geometrie⁶ nicht wesentlich.

MO-Modell für Eisencarbonylkomplexe des Typs 1–3

Das MO-Modell der Verbindungen 1–3 läßt sich nach dem in Abb. 1 dargestellten Wechselwirkungsdiagramm zwischen den höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten MO eines Bis(butadien)eisen-Fragments und dem einsamen Elektronenpaar sowie den π^* -Orbitalen einer CO-Gruppe konstruieren. Von den vier hauptsächlich am Metall lokalisierten Fragmentorbitalen ($9a_1$, $8a_1$, $7a_1$ und $5b_2$, in Abb. 1 durch dicke Linien hervorgehoben) treten das unbesetzte $9a_1$ - und das besetzte $8a_1$ -Orbital mit dem 3σ -Orbital des CO in Wechselwirkung. Daraus resultiert eine Stabilisierung des Systems. Als Konsequenz dieser Wechselwirkung wird Elektronendichte vom σ -System des CO auf das Metall übertragen.

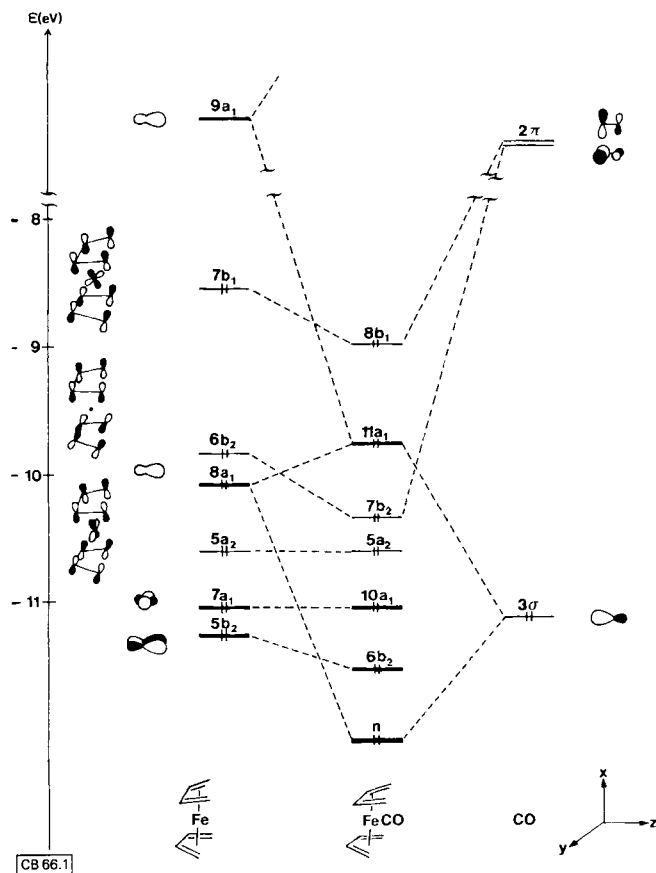


Abb. 1. Wechselwirkungsdiagramm zwischen den höchsten besetzten Molekülorbitalen eines Bis(butadien)eisen-Fragments und einer CO-Gruppe

Eine zusätzliche Stabilisierung erfährt der Eisencarbonylkomplex durch Wechselwirkung von besetzten Orbitalen der irreduziblen Darstellungen B_2 und B_1 mit leeren π^* -Orbitalen des CO-Fragments. Dies führt zu einem Ladungstransfer von den Liganden und dem Metall zum CO (Backbonding).

Tab. 1. INDO-Orbitalenergien der Valenzorbitale von Bis(1,3-butadien)monocarbonylisen(0) (1); Orbitalenergien in eV; die irreduziblen Darstellungen beziehen sich nur auf die Valenzorbitale

MO	f_i	ϵ_i	MO-Typ	% Fe 3d	% π L	% CO
31	$8b_1$	- 8.98	$2b_1(\pi^*), 3d_{xz}$	32.86	63.50	3.64
30	$11a_1$	- 9.75	$8 Fe d_{z^2}, 2b_1(\pi^*)$	49.45	41.35	9.20
29	$7b_2$	-10.33	$1a_2(\pi), 3d_{yz}$	27.60	69.27	3.13
28	$5a_2$	-10.60	$1a_2(\pi), 3d_{xy}$	24.31	75.69	
27	$10a_1$	-11.12	$7a_1(Fe)$	93.21	5.95	0.84
26	$6b_2$	-11.45	$5b_2(Fe), 1a_2(\pi)$	59.52	40.48	
25	$7b_1$	-11.67	$1b_1(\pi), 3d_{xz}$	33.86	65.54	0.60
24	$9a_1$	-13.07	$1b_1(\pi), 3d_{z^2}$	18.85	54.12	27.03

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einer INDO-Rechnung an **1** aufgeführt⁷⁾. Der Rechnung lag die experimentell bestimmte Geometrie von **1**³⁾ zugrunde. Es handelt sich um die Orbitalenergien, die irreduziblen Darstellungen der Wellenfunktionen, den Typ der Wellenfunktionen, sowie den Anteil der einzelnen Fragmente zu den MO's. Als das höchste besetzte Orbital $8b_1$ wird, wie erwartet, ein (π^*)-Niveau der Dien-Liganden mit stark bindenden Fe-3d_{xz}-Anteilen (32.86%) vorausgesagt. Unter diesem Liganden-HOMO liegt bei -9.75 eV eines der drei MO's mit dominierendem Fe-3d-Charakter, das $11a_1$ -Orbital, das in Richtung der z-Achse orientierte Hybrid-Niveau. Die beiden nächsten MO's, $7b_2$ und $5a_2$, korrelieren mit dem *cis*-Butadien($1a_2$)-HOMO. Die antibindende Kombination $5a_2$ wird durch Fe-3d_{xy} stabilisiert und liegt 0.27 eV unter der entsprechenden „bindenden Linearkombination“. Die MO's $10a_1$ und $6b_2$ sind wieder Orbitale mit dominierendem Fe-3d-Charakter (93.2 und 59.2%). Bei tieferer Energie (nicht in Abb. 1 gezeichnet) liegt die antibindende und bindende Kombination von $1b_1(\pi)$ der *cis*-Dien-Liganden, $7b_1$ und $9a_1$. Im Unterschied zu dem $7b_2/5a_2$ Dien-Paar kommt hier die antibindende Kombination (-11.67 eV) über der bindenden Linearkombination (-13.07 eV).

Tab. 2. Berechnete Nettoladungen und Bindungsindizes für **1**

Nettoladungen							
Fe	C(CO)	O	C-1	C-2	5-H	7-H	2-H
0.283	0.166	- .225	- .381	-0.71	0.131	0.146	0.118
Bindungsindizes							
FeC(CO)	FeC-1	FeC-2	CO	C-1/C-2	C-3/C-4		
0.232	0.408	0.269	2.267	1.458	1.183		

In Tab. 2 sind die berechneten Nettoladungen und die *Wibergs*chen Bindungsindizes⁸⁾ für **1** aufgeführt. Für das Fe-Zentralatom wird eine positive Ladung von 0.28e

vorausgesagt. Die Carbonylgruppe wirkt im Endeffekt als Elektronenakzeptor, da die Rückbindung vom Zentralatom in die π^* -Niveaus der CO-Gruppe den Ladungstransfer aus dem CO- σ -Orbital zum Fe überkompensiert. Die Nettoladungen im Dien-Fragment zeigen, daß die C-Fe-Wechselwirkung mit den C-Atomen 1 und 4 der Butadieneinheiten dominiert, während der Ladungsübergang zu den C-Atomen 2 und 3 wesentlich schwächer ausgeprägt ist. Diese Unterschiede zeigen sich ebenfalls bei den entsprechenden *Wiberg*schen Bindungsindices. Die Bindung zwischen den C-Atomen 1 und 4 der Butadieneinheiten und dem Eisen wird um den Faktor 1.5 stärker vorausgesagt, als die Bindung zwischen den C-Atomen 2 sowie 3 und dem Eisen. Als die schwächste Bindung wird jedoch die Bindung zwischen Eisen und CO berechnet. Für die Butadienfragmente selbst sagt die Rechnung eine starke Nivellierung der Bindungsindices voraus, was durch die partielle Besetzung des π^* -Niveaus der Butadieneinheiten verständlich ist. Damit in Übereinstimmung sind die experimentell bestimmten Bindungslängen bei **1** und **3**: Man findet bei den Butadieneinheiten von **1** für die C-2/C-3-Bindung einen Abstand von 1.485 und für die C-1/C-2-Bindung einen Abstand von 1.450 Å³⁾. Im freien Butadien erhält man 1.463 und 1.34 Å⁹⁾. Ähnlich deutlich sind die Unterschiede beim Vergleich zwischen **3** und 1,3-Cyclohexadien. Für den Komplex findet man: C-2/C-3 = 1.432 und C-1/C-2 = 1.388 Å⁴⁾. Im freien Liganden betragen die entsprechenden Abstände 1.465 und 1.348 Å¹⁰⁾.

Interpretation der PE-Spektren; Δ SCF- und TO-Rechnungen

Die He(I)-Spektren der Eisenmonocarbonyl-Komplexe **1**–**3** sind in Abb. 2 dargestellt, die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale $I_{V,j}$ in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale der Bis(1,3-dien)monocarbonyleisen(0)-Komplexe **1**, **2** und **3**; alle Werte in eV

Bande	1	2	3
①	6.95	6.53	6.53
②	7.8	7.2	7.5
③	8.25	7.85	7.83
④	9.15	8.55	8.28
⑤	9.55	8.95	8.76
⑥	10.63	9.75	9.98
⑦	11.50	10.45	10.90

Im Bereich unterhalb von 12 eV lassen sich bei allen Verbindungen 7 Banden voneinander unterscheiden. Die jeweils erste schwache Bande bei 6.95 eV (bzw. 6.53 und 6.53 eV) ist bei allen Komplex-Verbindungen nahezu 1 eV von der zweiten Bande getrennt. Bei **1** und **3** ist die zweite Bande jeweils eine Schulter auf der niederenergetischen Seite der dritten PE-Bande. In dem 2,3-Dimethyl-System **2** dagegen sind beide Peaks (② und ③) voneinander getrennt. An der Struktur der dritten PE-Banden in allen Spektren läßt sich erkennen, daß dieser Peak mehr als einem Ionisationsprozeß entsprechen muß. Während die Lage der zweiten Bande in der Reihe **1**, **2**, **3** stark differiert, zeigt die dritte Bande die gleiche Verschiebung wie der erste Peak beim Übergang von **1** zu **2** und **3** (s. Tab. 3).

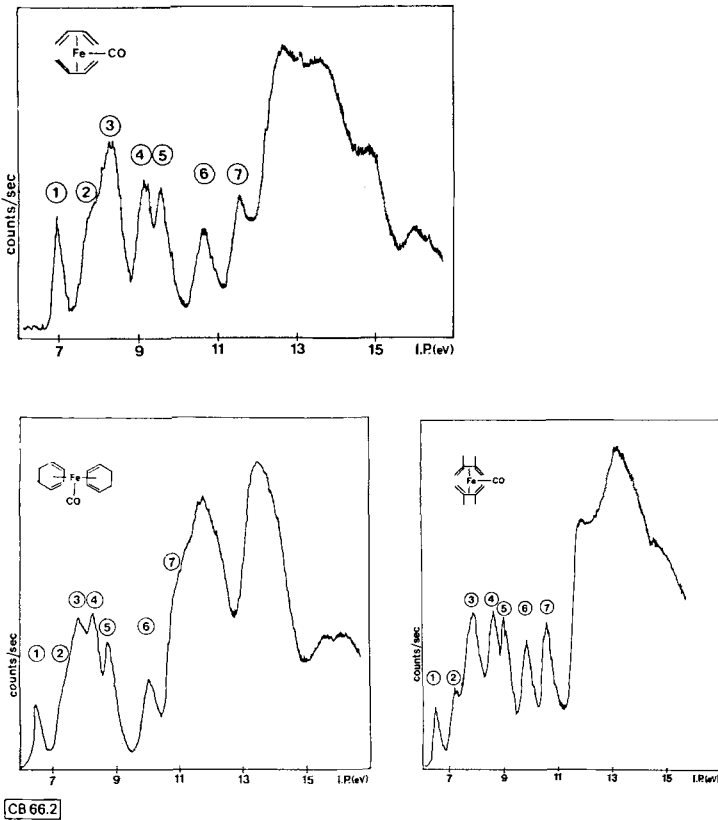


Abb. 2. PE-Spektren der Verbindungen 1 – 3

In beiden Fällen verschiebt sich das Bandenmaximum durch Dialkyl-Substitution der Dien-Liganden um ungefähr 0.4 eV unabhängig von der Position des Substituenten (2,3 in 2 und 1,4 in 3). Im unsubstituierten Dien-Komplex bilden die vierte und fünfte Bande (9.15 und 9.55 eV) sowie die sechste und siebte Bande (10.63 und 11.50 eV) eine Gruppe und sind deutlich von den verbleibenden Peaks im PE-Spektrum getrennt. Auch im Fall des Tetramethyl-Derivats 2 ist im PE-Spektrum dieses Aufspaltungsmuster zu erkennen (8.55 und 8.95 eV sowie 9.75 und 10.45 eV). Im Cyclohexadien-Komplex 3 ist dagegen die vierte PE-Bande nur noch 0.45 eV vom dritten Peak getrennt und die siebte Bande eine Schulter eines breiteren Bandenzugs.

Berechnungen nach der Δ SCF- und der TO-Methode

In Tab. 4 sowie Abb. 3 sind die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale von 1 den nach der Δ SCF-¹¹⁾ bzw. TO-Methode¹¹⁾ berechneten Werten gegenübergestellt. Von beiden Rechenverfahren wird die experimentell erhaltene Sequenz der Banden befriedigend wiedergegeben.

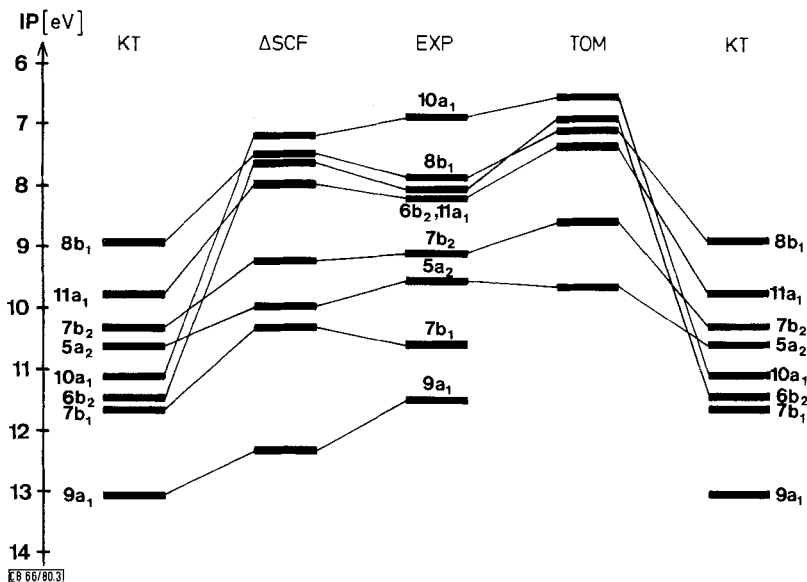


Abb. 3. Vergleich zwischen den nach *Koopmans* Theorem (KT), der Δ SCF- und der Transition Operator-Methode (TOM) berechneten Ionisationspotentialen von Bis(1,3-butadien)monocarbo-nylen (1) und den experimentell bestimmten Werten (EXP) von 1

Der stabilste Kationenzustand ist sowohl nach Δ SCF als auch nach TOM in Übereinstimmung mit dem Experiment 2A_1 , eine Ionisation aus dem Fe-3d-Orbital 10a₁. Die berechneten Ionisationspotentiale $I_{V,J}^{\Delta SCF}$ und $I_{V,J}^{TOM}$ von 7.16 bzw. 6.53 eV stimmen gut mit dem experimentellen Wert von 6.95 eV überein. Die nächsten drei berechneten IP's liegen bei beiden Methoden in Analogie zum Experiment dicht beisammen. Während nach der Δ SCF-Methode als Reihenfolge der Kationenzustände die Sequenz ${}^2B_1 < {}^2B_2 < {}^2A_1$ berechnet wird, schiebt sich im TO-Formalismus die 6b₂-Kombination vor 8b₁. Die später folgenden, ausführlich angestellten Plausibilitätsbetrachtungen favorisieren die Δ SCF-Reihenfolge mit dem 8b₁-Kationenniveau als Schulter bei 7.90 eV an der dritten Bande bei 8.25 eV (6b₂, 11a₁). Bei beiden Methoden ist der berechnete Abstand zwischen der ersten und zweiten Bande kleiner als die experimentell gemessene Energiedifferenz. Die nächsten vier Ionisationspotentiale (7b₂, 5a₂, 7b₁ und 9a₁) werden von der Δ SCF-Methode reproduziert; im TO-Formalismus konnte für MO 24 und 25 wegen SCF-Schwierigkeiten ϵ_j^{TOM} nicht berechnet werden.

Tab. 4 und Abb. 3 zeigen darüberhinaus auch, daß die Relaxation der an Fe lokalisierten MO's so stark ist, daß die Reihenfolge der Orbitale im elektronischen Grundzustand nicht mit der Sequenz der Ionisationspotentiale übereinstimmt. Am stärksten macht sich die Relaxation bei 10a₁ und 6b₂ bemerkbar; 10a₁ ist das fünftoberste MO im Grundzustand, führt aber nach der Ionisation zum stabilsten Kationenniveau. Die berechnete Relaxationsenergie beträgt nach der Δ SCF-Methode 3.96 eV (TOM: 4.59 eV). Nahezu den gleichen Betrag liefert die Ionisation aus 6b₂, dessen Wellenfunktion immerhin noch zu 60% am Fe-Zentrum lokalisiert ist. Wesentlich schwächer

ist die Relaxation innerhalb des dritten „Fe-Orbitals“ $11a_1$. Die Abweichungen von *Koopmans* Theorem sind mit 1.78 eV (Δ SCF) bzw. 2.30 eV (TOM) nur noch geringfügig größer als die *Koopmans*-Defekte der Dien- (π) -Orbitale, die alle über signifikante Fe-3d-Beimischungen verfügen. Aufgrund der ähnlichen PE-Spektren der Monocarbonyl-Komplexe **2** und **3** wurde hier auf die explizite Berechnung der kationischen Holey-Zustände verzichtet. Die Ergebnisse von **1** sollten auch auf die beiden alkylsubstituierten Dien-Komplexe zu übertragen sein.

Tab. 4. Berechnete Ionisationspotentiale mit Hilfe der Δ SCF- und TO-Methode im INDO-Formalismus an **1**; alle Werte in eV

MO	I_j	$-\varepsilon_j$	$I_{V,j}^{\Delta\text{SCF}}$	$E_{\text{Relax}}^{\Delta\text{SCF}}$	$I_{V,j}^{\text{TOM}}$	$E_{\text{Relax}}^{\text{TOM}}$	$I_{V,j}^{\text{exp}}$
27	$10a_1$	11.12	7.16	3.96	6.53	4.59	6.95
31	$8b_1$	8.98	7.51	1.47	7.10	1.88	7.80
26	$6b_2$	11.45	7.63	3.82	6.95	4.50	8.25
30	$11a_1$	9.75	7.97	1.78	7.45	2.30	
29	$7b_2$	10.33	9.26	1.07	8.62	1.71	9.15
28	$5a_2$	10.60	10.00	0.60	9.74	0.86	9.55
25	$7b_1$	11.67	10.33	1.34	a)		10.63
24	$9a_1$	13.07	12.40	0.67	a)		11.50

a) Keine Extrapolation auf stationäre TOM-Orbitalenergien $\varepsilon_j^{\text{TOM}}$ möglich.

Eine zusätzliche Bestätigung der in Abb. 3 und Tab. 4 getroffenen Zuordnung läßt sich durch Vergleich mit den PE-Spektren von Dienderivaten und Ferrocen erhalten. Die beiden π -Ionisationspotentiale von Butadien betragen $I(\pi_1) = 9.06$ eV und $I(\pi_2) = 11.40$ eV¹²⁾. Die entsprechenden Werte für das 1,3-Cyclohexadien sind: $I(\pi_1) = 8.25$ und $I(\pi_2) = 10.75$ eV¹³⁾. Mit dem für π_2 in beiden Fällen gefundenen Wert stimmt das Ionisationspotential für Bande ⑥ und ⑦ im PE-Spektrum von **1** und **3** überein:

$I(\pi_2) = 11.40$ eV	$I_{V,6} = 10.63$ $I_{V,7} = 11.50$	$I(\pi_2) = 10.75$ eV	$I_{V,6} = 9.89$ $I_{V,7} = 10.90$
Butadien	1	1,3-Cyclohexadien	3

Der Schwerpunkt der beiden PE-Banden in **1** und **3** (11.06 und 10.44 eV) ist dabei zu $I(\pi_2)$ von Butadien und 1,3-Cyclohexadien um 0.3 eV nach niedrigeren Energien verschoben. Für Ionisationsvorgänge, die einer Ionisation aus den π -Orbitalen der Liganden entsprechen, erwarten wir gerade diese Verschiebung von ca. 0.30 bis 0.50 eV nach niedrigerer Energie, wenn der organische Rest als Akzeptor wirkt. Dies wurde am Beispiel von Cyclopentadienyl(nitrosyl)nickel¹⁴⁾, Butadientricarbonyleisen¹⁵⁾ sowie bei Olefin-Komplexen des Tetracarbonyleisens¹⁶⁾ festgestellt. Auch im Fall der 2,3-Dimethyl-Verbindung entsprechen die beiden PE-Banden bei 9.75 und 10.45 eV der antibindenden und bindenden Kombination des zweiten π -Orbitals π_2 des freien Liganden, dessen Ionisationspotential π_2 10.36 eV beträgt¹⁷⁾.

Das erste Ionisationspotential π_1 der Dien-Systeme Butadien und 1,3-Cyclohexadien bei 9.06 und 8.25 eV korreliert mit der vierten und fünften Bande in den PE-Spektren der Monocarbonyl-Komplexe **1** und **3** wie folgt:

$I(\pi_1) = 9.06$ eV	$I_{V,4} = 9.15$ eV $I_{V,5} = 9.55$ eV	$I(\pi_1) = 8.25$ eV	$I_{V,4} = 8.28$ eV $I_{V,5} = 8.76$ eV
Butadien	1	1,3-Cyclohexadien	3

Die Sequenz bindend/antibindend dieses Bandenpaares sollte nach der vorangegangenen Diskussion im Vergleich zur Reihenfolge der sechsten und siebten Bande ($7b_1$ vor $9a_1$) vertauscht sein; durch Wechselwirkung mit Fe $3d_{xy}$ wird $5a_2$ stabilisiert. Die Reihenfolge $7b_2$ vor $5a_2$ in den Fe-Monocarbonyl-Komplexen ist ebenfalls analog der Orbitalsequenz $e'_1(\pi)$ vor $e'_1(\pi)$ im Ferrocen; hier wird die antibindende e'_1 -Linearkombination der Cp-Reste durch Fe $3d_{xz}$ und $3d_{yz}$ stabilisiert^{12,18,19}). Neben der experimentell abgestützten Interpretation^{12,18,19}) der Sequenz der π -Niveaus im PE-Spektrum von Ferrocen wird diese Reihenfolge auch von Δ SCF-Rechnungen auf dem ab initio-Niveau favorisiert²⁰). Die für **1** und **3** angestellten Überlegungen lassen sich auch auf **2** übertragen. Die entsprechenden Ionisationspotentiale im Komplex sind mit 8.55 und 8.95 eV symmetrisch vom Bandenursprung des unkomplexierten Diens bei 8.76 eV¹⁷) verschoben.

Nach der in Tab. 4 getroffenen Zuordnung entsprechen die ersten drei Banden im PE-Spektrum von **1** der Ionisation aus $10a_1$, $8b_1$, $6b_2$ und $11a_1$. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß die $10a_1$ -Kombination zu über 90% am Zentralatom lokalisiert ist. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Ferrocen-Orbitalen $a'_1(3d_{z^2})$ sowie $e'_2(3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy})$ vor. Wir erwarten deshalb ähnliche Ionisationspotentiale. Die vertikalen Ionisationspotentiale, die einer Ionisation aus den e'_2 - und a'_1 -Orbitalen des Ferrocens entsprechen, finden sich bei 6.86 und 7.23 eV^{12,19}). Diese Werte sind sehr gut mit dem ersten Ionisationspotential von **1** (6.95 eV) vergleichbar. Ein weiterer Hinweis, daß es sich bei der ersten Bande im PE-Spektrum von **1** um eine Ionisation aus einem stark am Metall lokalisierten Orbital handelt, ist die drastische Verkleinerung des Wirkungsquerschnitts (die Intensität einer „Metall-Bande“ beträgt nur etwa die Hälfte der Ligandenbande¹⁸). In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Zuordnung der ersten Bande im PE-Spektrum von **1** steht auch die Beobachtung, daß die Tetraalkyl-Substitution in **2** und **3** die erste Bande um 0.4 eV zu niedrigeren Energien verschiebt. Dies ist etwa die doppelte Verschie-

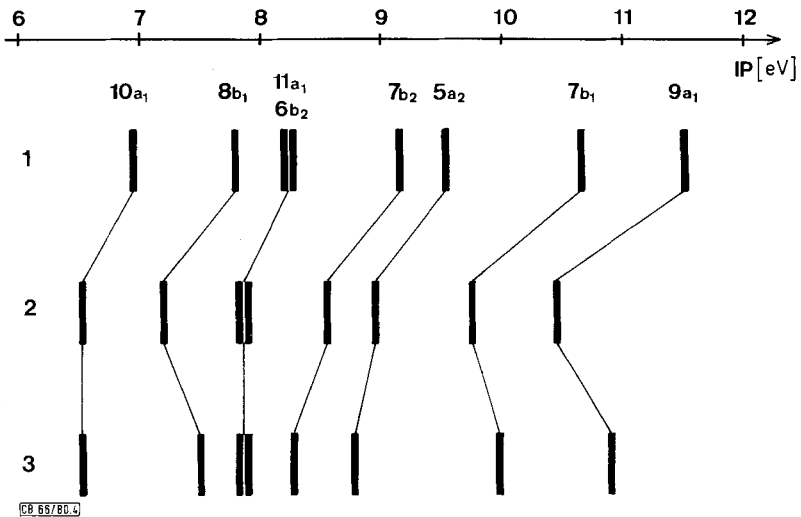


Abb. 4. Zuordnung und Korrelation der ersten PE-Banden von **1** bis **3**

bung, welche die e'_2 - und a'_1 -Banden des Ferrocens beim Übergang zum 1,1'-Dimethylferrocen erfahren¹⁹⁾.

Die gleiche Verschiebung von ca. 0.4 eV beobachten wir bei der dritten Bande der PE-Spektren, wenn wir von **1** nach **2** bzw. **3** gehen. Damit in Übereinstimmung steht unsere Zuordnung dieser Bande zu Ionisationsvorgängen aus $11a_1$ und $6b_2$. Beide Orbitale haben 50 – 60% Metall-Charakter.

Die Zuordnung der ersten Banden in den PE-Spektren von **1** – **3** ist in Abb. 4 zusammengefaßt.

Die Verbindungen wurden uns von Dr. E. A. Koerner v. Gustorf (verstorben 18.9.1975) zur Verfügung gestellt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **1** – **3** ist in der Literatur beschrieben²⁾. Zur Aufnahme des PE-Spektrums in der Gasphase wurden **1** – **3** bei 70°C verdampft. Die Aufnahme erfolgte mit einem PE-Spektrometer PS 18 der Firma Perkin Elmer (Beaconsfield, England). Die Eichung erfolgte mit Argon bei einer Auflösung von 20 meV der $^2P_{3/2}$ -Ar-Linie.

Literatur

- 1) 8. Mitteilung zur Elektronenstruktur metallorganischer Verbindungen; Teil der Dissertation von M. C. Böhm, TH Darmstadt. 7. Mittel.: M. C. Böhm, J. Daub, R. Gleiter, P. Hofmann, M. F. Lappert und K. Öfele, Chem. Ber. **113**, 3629 (1980), vorstehend.
- 2) E. Koerner v. Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfäifer und F. W. Grevels, Angew. Chem. **83**, 249 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 260 (1971); A. Carbonaro und A. Greco, J. Organomet. Chem. **25**, 477 (1970); P. Heimbach, P. W. Jolly und G. Wilke, Adv. Organomet. Chem. **8**, 29 (1970); I. W. Bassi und R. Scordamaglia, J. Organomet. Chem. **37**, 353 (1972).
- 3) D. A. Whiting, Cryst. Struct. Commun. **1**, 379 (1972).
- 4) C. Krüger und H.-H. Tsay, Angew. Chem. **83**, 250 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 261 (1971).
- 5) G. Huttner, D. Neugebauer und A. Razavi, Angew. Chem. **87**, 353 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 352 (1975).
- 6) A. Immiziri und G. Allegra, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 120 (1969); C. v. Soest, A. v. d. Ent und E. C. Royers, Cryst. Struct. Commun. **3**, 527 (1973).
- 7) M. C. Böhm und R. Gleiter, Theor. Chim. Acta, in Vorbereitung.
- 8) K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
- 9) K. Kuchitsu, T. Fukuyama und Y. Morino, J. Mol. Struct. **1**, 463 (1968).
- 10) M. Traettenberg, Acta Chem. Scand. **22**, 2305 (1968).
- 11) In der vorstehenden Arbeit wird die Δ SCF-Methode und das TO-Verfahren kurz vorgestellt. Referenzen sind dort angegeben.
- 12) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1970.
- 13) P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1677 (1970).
- 14) S. Evans, M. F. Guest, I. H. Hillier und A. F. Orchard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **2** **69**, 417 (1973).
- 15) J. A. Connor, L. M. R. Derrick, M. B. Hall, I. H. Hillier, M. F. Guest, B. R. Higginson und D. R. Lloyd, Mol. Phys. **28**, 1193 (1974).
- 16) H. van Dam und A. Oskam, J. Electron Spectrosc. **16**, 307 (1979).
- 17) R. Sustmann und R. Schubert, Tetrahedron Lett. **1972**, 2739.
- 18) S. Evans, A. F. Orchard und D. W. Turner, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **7**, 261 (1971); J. W. Rabalais, L. O. Werme, T. Bergmark, L. Karlson, M. Hussain und K. Siegbahn, J. Chem. Phys. **57**, 1185 (1972).
- 19) S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard und C. F. Pygall, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **2** **68**, 1847 (1972).
- 20) M.-M. Coutière, J. Demuyck und A. Veillard, Theor. Chim. Acta **27**, 281 (1972); P. S. Bagus, U. I. Wahlgren und J. Almlöf, J. Chem. Phys. **64**, 2324 (1976).