

Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, V<sup>1)</sup>

## Wechselwirkung kleiner Ringe mit $\pi$ -Systemen

Peter Bruckmann und Martin Klessinger\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster/Westf., Orléans-Ring 23

Eingegangen am 19. November 1973

Durch die Analyse der Photoelektronenspektren methylen-, cyclopropyl- und cyclobutyl-substituierter Vinyl-, Cyclopentenyl- und Phenylverbindungen wurde gezeigt, daß die konjugative Wechselwirkung zwischen Cyclobutan-Walsh-Orbital und  $\pi$ -Orbital im Rahmen der HMO-Näherung durch ein  $\beta_{\rho\sigma} = -1.25$  eV beschrieben wird, im Vergleich zu  $\beta_{\rho\sigma} = -2.15$  eV und  $\beta_{\rho\sigma} = -2.45$  eV für die Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -Orbital und Cyclopropan-Walsh-Orbital bzw. zwischen zwei  $\pi$ -Orbitalen. Das Spektrum von Methylencyclopent-1-en liefert eine experimentelle Bestätigung der Orbitalreihenfolge  $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  in *s-trans*-Butadienen.

Photoelectron Spectra of Organic Compounds, V<sup>1)</sup>

The Interaction between Small Rings and  $\pi$ -Systems

The analysis of the photoelectron spectra of methylene, cyclopropyl and cyclobutyl substituted vinyl, cyclopentenyl and phenyl compounds showed that within the HMO approximation the conjugative interaction between a Walsh orbital of cyclobutane and a  $\pi$  orbital can be described by a  $\beta_{\rho\sigma} = -1.25$  eV which should be compared with  $\beta_{\rho\sigma} = -2.15$  eV and  $\beta_{\rho\sigma} = -2.45$  eV for the interaction between a cyclopropane Walsh orbital and a  $\pi$  orbital and between two  $\pi$  orbitals. The spectrum of methylenecyclopent-1-ene gives an experimental confirmation of the orbital sequence  $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  in *s-trans*-butadienes.

Die Fähigkeit des Cyclopropanringes zur Konjugation mit benachbarten  $\pi$ -Zentren wurde durch eine Vielzahl von Arbeiten belegt<sup>2)</sup> und zuerst von Walsh<sup>3)</sup> durch die Annahme  $sp^2$ -hybridisierter C-Atome im Cyclopropan qualitativ gedeutet. Mit Hilfe der Photoelektronen-(PE)-Spektroskopie gelang es, die Wechselwirkung im Rahmen eines HMO-Modells auch quantitativ zu erfassen<sup>4,5)</sup>.

Die Frage nach der Konjugationsfähigkeit des nächsthöheren Homologen, des Cyclobutans, ist dagegen noch weitgehend ungeklärt. Folgt man dem Vorgehen von Walsh<sup>2,3)</sup>, so lassen sich für das Cyclobutan ebenfalls entartete Orbitale ( $e_u$  in  $D_{4h}$ ) mit hohem C2p-Anteil konstruieren, die dem PE-Spektrum zufolge<sup>6)</sup> die obersten besetzten Orbitale bilden.

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: G. Hentrich, E. Gunkel und M. Klessinger, J. Mol. Struct., im Druck.

<sup>2)</sup> Literaturübersicht siehe R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971).

<sup>3)</sup> A. D. Walsh, Nature (London) **159**, 167, 712 (1947); Trans. Faraday Soc. **45**, 179 (1949).

<sup>4)</sup> E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta **56**, 1595 (1973), und dort angegebene Literatur.

<sup>5)</sup> P. Bruckmann und M. Klessinger, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena **2**, 341 (1973).

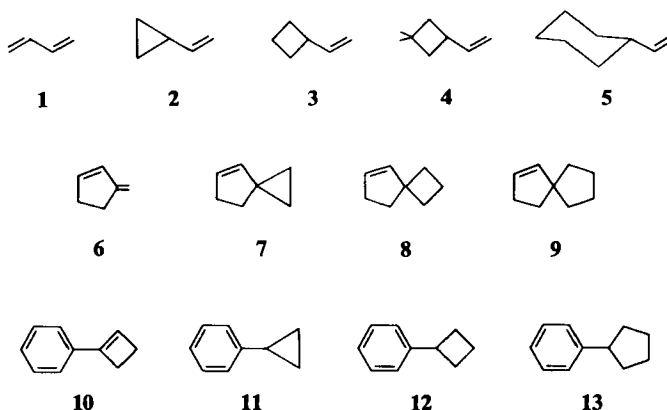
<sup>6)</sup> P. Bischof, E. Haselbach und E. Heilbronner, Angew. Chem. **82**, 952 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 953 (1970).

Rechnungen<sup>2,7)</sup>, UV Spektren<sup>8,9)</sup> und PE-spektroskopische Untersuchungen<sup>10-12)</sup> geben Hinweise darauf, daß die Konjugation mit benachbarten  $\pi$ -Systemen zwar klein gegenüber dem Cyclopropan, jedoch nicht zu vernachlässigen ist; quantitative Daten über die Größe der Wechselwirkung fehlen aber bisher.

Wir unternehmen in dieser Arbeit den Versuch, durch Interpretation und Vergleich der PE-Spektren den unterschiedlichen Konjugationseffekt der Methylen-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl- und Cyclopentyl- bzw. Cyclohexyl-Gruppe auf das  $\pi$ -System des Äthylens, des Cyclopentens und des Benzols zu bestimmen und im Rahmen eines HMO-Modells durch ein Wechselwirkungsintegral  $\beta$  für die entsprechende Bindung zu beschreiben.

### Zuordnung und Interpretation der PE-Spektren

Tab. 1 und Tab. 2 geben die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale  $I_v$  und ihre Zuordnung wieder, in Abb. 1 sind die PE-Spektren der Verbindungen 2–13 dargestellt.



Der Zuordnung wird ein auf der HMO-Näherung beruhender LCMO-Ansatz<sup>16)</sup> zugrunde gelegt, nach dem die Orbitale des Gesamtmoleküls durch Linearkombination aus den bindenden Orbitalen entsprechender Symmetrie der Teilsysteme R und S gebildet werden. Die verwendeten Ausgangsorbitale der Teilsysteme sind in Tab. 3 zusammengestellt.

7) W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6592 (1972).

8) J. J. Wren, J. Chem. Soc. **1956**, 2208.

9) R. Gleiter und T. Kobayashi, Helv. Chim. Acta **54**, 1081 (1971).

10) F. Brogli und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **54**, 1423 (1971).

11) P. Bruckmann und M. Klessinger, Angew. Chem. **84**, 543 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 524 (1972).

12) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman und H. D. Martin, Chem. Ber. **106**, 28 (1973).

13) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und S. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.

14) R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta **54**, 1030 (1971).

15) J. W. Rabalais und R. J. Colton, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena **1**, 83 (1972); **1**, 355 (1973).

16) Vgl. I. c.<sup>5)</sup> und die dort angegebene Literatur.

Tab. 1. Vinyl- und Cyclopentenylverbindungen 1–9; Ionisationspotentiale [eV] mit Bandenzuordnung und Schwingungsstruktur [cm<sup>-1</sup>] (Werte in Klammern)

Verbindung	$\psi_R - \lambda\psi_S$ (a <sup>-1</sup> )	$\psi_S$ (a <sup>-1</sup> )	$\varphi_S + \lambda\psi_R$ (a <sup>-1</sup> )	$\sigma_1$
Butadien <sup>a)</sup> (1)	9.03 (1180) (1520) (500)	—	11.46	12.3
Vinylcyclopropan <sup>b)</sup> (2)	9.15	10.65	11.7	12.25
Vinyleclobutan (3)	9.44	10.7	11.15	11.5
3,3-Dimethyl-1-vinyleclobutan (4)	9.40	10.3	10.95	11.2
Vinylcyclohexan (5)	9.51	—	—	10.4
3-Methylcyclopent-1-en (6)	8.40 (1460)	—	10.85 (1290)	11.6
Spiro[2.4]hept-4-en (7)	8.48	10.3	11.05	11.6
Spiro[3.4]oct-5-en (8)	8.89	10.45	10.9	11.3
Spiro[4.4]non-1-en (9)	8.96 (1250)	—	—	10.8

a) Werte von Turner<sup>13)</sup>; *s-trans*-Butadien besitzt C<sub>2h</sub>-Symmetrie, so daß die π-MO's  $\psi - \varphi$  (b<sub>g</sub>) und  $\varphi + \psi$  (a<sub>u</sub>) lauten.

b) Werte von Heilbronner et al.<sup>14)</sup>; 9,2, 10,7, 11,7 eV.

Tab. 2. Phenylverbindungen 10–13, sowie Styrol, Phenylcyclopenten und Cumol; Ionisationspotentiale [eV] mit Bandenzuordnung und Schwingungsstruktur [cm<sup>-1</sup>] (Werte in Klammern). Die MO's wurden entsprechend der lokalen C<sub>2v</sub>-Symmetrie klassifiziert,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  und  $\psi_3$  bezeichnen die MO's, die sich durch Mischung der zwei b<sub>1</sub>-Orbitale des Benzolrestes und des b<sub>1</sub>-Orbitals des Substituenten ergeben

Verbindung	$\psi_1$ (b <sub>1</sub> )	$\psi_R$ (a <sub>2</sub> )	$\psi_S$ (a <sub>1</sub> )	$\psi_2$ (b <sub>1</sub> )	$\sigma_1$	$\psi_3$ (b <sub>1</sub> )
Styrol <sup>a)</sup>	8.50 (1510)	9.27	—	10.55 (950)	11.5	12.1
1-Phenylcyclobuten (10)	8.22 (1450)	9.25	—	10.06 (820)	10.9	12.1
1-Phenylcyclopenten	8.15 (1510) ( 950)	9.22	—	9.86	11.9	12.1
Phenylcyclopropan (11)	8.71 (1770) ( 890)	9.21	10.6	11.0	11.7	12.2
Phenylcyclobutan (12)	8.77 (1290) ( 970) ( 490)	9.21	10.6	11.0	11.7	12.1
Phenylcyclopentan (13)	8.81 (1290) ( 560)	9.21	—	—	10.9	12.1
Cumol	8.98 (1210) ( 490)	9.20	—	—	11.0	12.1

a) Werte von Rabalais et al.<sup>15)</sup>: 8.48 (1533), 9.28, 10.55 (969).

Tab. 3. Für den LCMO-Ansatz verwendete Ausgangsorbitale der Teilsysteme R und S<sup>a)</sup>

$\pi$ -Systeme R	
Äthylen und Cyclopenten	$\psi_R = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$ (a'' in C <sub>s</sub> )
Benzol	$\psi_R(e_{1g}) = \frac{1}{2}(p_2 + p_3 - p_5 - p_6)$ (a <sub>2</sub> in C <sub>2v</sub> ) $\psi_R(e_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6)$ (b <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> ) $\psi_R(a_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6)$ (b <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> )
Substituenten S	
Äthylen	$\varphi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2)$ (b <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> bzw. a'' in C <sub>s</sub> )
Cyclopropan	$\varphi_S(e_A) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\bar{p}_1 + \bar{p}_2 + \bar{p}_3)$ (b <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> bzw. a'' in C <sub>s</sub> ) $\varphi_S(e_S) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{p}_2 - \bar{p}_3)$ (a <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> bzw. a' in C <sub>s</sub> )
Cyclobutan <sup>b)</sup>	$\varphi_S(e_A) = 0.423(\bar{p}_1 + \bar{p}_3) - 0.432(\bar{p}_2 + \bar{p}_4) + 0.167(s_2 - s_4) - 0.231(h_2 + h'_2 - h_4 - h'_4)$ (b <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> bzw. a'' in C <sub>s</sub> ) $\varphi_S(e_S) = 0.423(\bar{p}_2 + \bar{p}_4) - 0.432(\bar{p}_1 + \bar{p}_3) + 0.167(s_1 - s_3) + 0.231(h_1 + h'_1 - h_3 - h'_3)$ (a <sub>1</sub> in C <sub>2v</sub> bzw. a' in C <sub>s</sub> )

a) p<sub>n</sub> bezeichnet ein 2p-AO des π-Systems R,  $\bar{p}_n$  ein tangentiales und p<sub>6</sub> ein radiales 2p-AO des Substituenten S, die Numerierung beginnt jeweils an der Verknüpfungsstelle. h<sub>n</sub> und h'<sub>n</sub> bezeichnen H-1s-AO's.

b) Koeffizienten nach einer MINDO/2-Rechnung<sup>17)</sup>. S und A bezieht sich auf das Symmetrieverhalten bezüglich einer Spiegelebene durch C-1 und C-3.

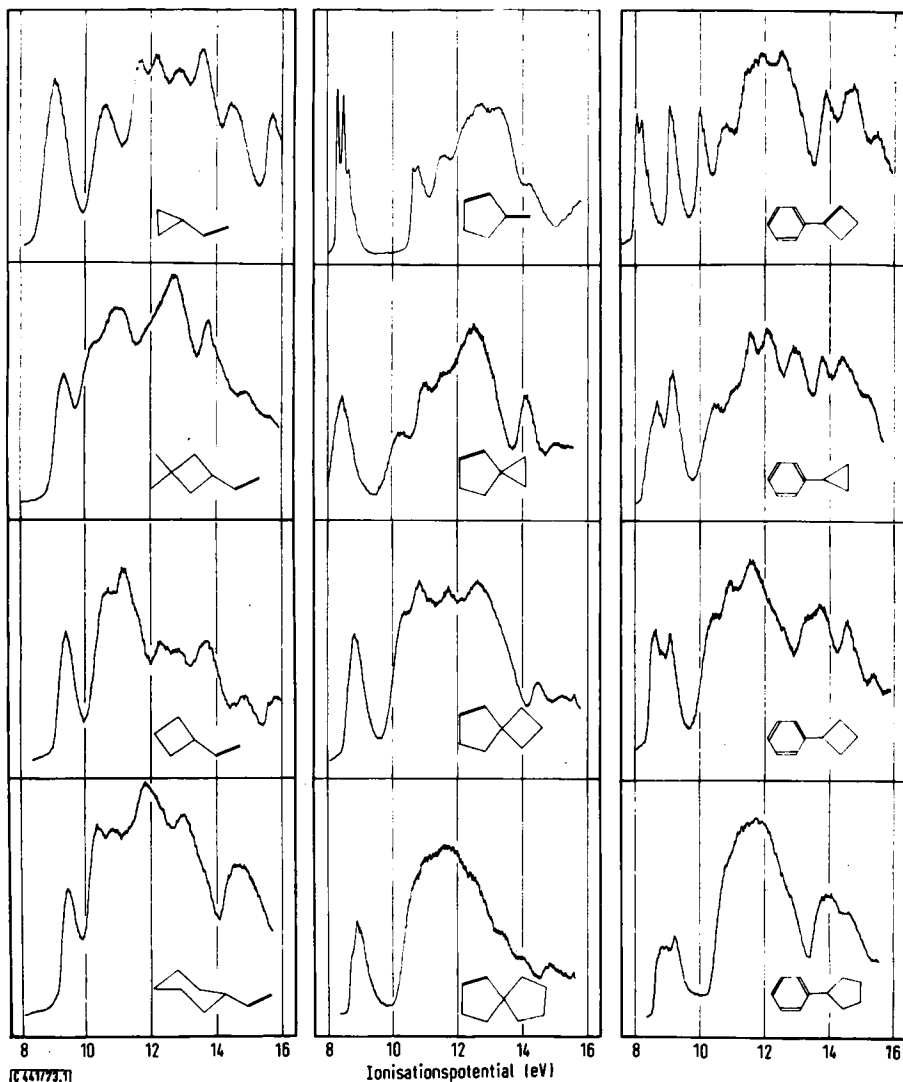


Abb. 1. Photoelektronenspektren der Verbindungen 2 bis 13

Ist R der Vinyl- bzw. der Cyclopentenrest, so können aus Symmetriegründen nur jeweils ein  $\pi$ -Orbital des  $\pi$ -Systems R und ein  $\pi$ - bzw. *Walsh*-Orbital des Substituenten S in Wechselwirkung treten; die Orbitalenergien  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  des Gesamtmoleküls sind dann durch Gl. (1) gegeben<sup>18)</sup>.

$$\varepsilon_{1,2} = (E_R + E_S)/2 \pm \sqrt{[(E_R - E_S)/2]^2 + H_{RS}^2} \quad (1)$$

<sup>17)</sup> M. J. S. Dewar und S. D. Worley, J. Chem. Phys. **50**, 654 (1969).

<sup>18)</sup>  $E_R$  und  $E_S$  bezeichnen die Energiewerte der Ausgangsorbitale der Systeme R und S,  $H_{RS} = c_p^R c_o^S \beta_{\rho\sigma}$  bezeichnet die Wechselwirkung infolge einer Bindung zwischen den Atomen  $\rho$  und  $\sigma$ .

Umgekehrt kann man zum Vergleich der Konjugationsfähigkeit der Substituenten aus Gl. (1) den Wechselwirkungsterm  $H_{RS}$  und damit das Wechselwirkungsintegral  $\beta_{\rho\sigma}$  bestimmen, sofern die Ausgangsenergien  $E_R$  und  $E_S$  der Teilsysteme bekannt sind und die Orbitalenergien  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  unter Anwendung von *Koopmans' Theorem*<sup>19)</sup> den PE-Spektren entnommen werden. Werden  $E_R$  und  $E_S$  aus den PE-Spektren der unsubstituierten Teilsysteme bestimmt, so sind diese Werte zunächst bezüglich der rein induktiven und hyperkonjugativen Wechselwirkung mit dem Substituenten zu korrigieren. Da in dem durch Gl. (1) beschriebenen zweidimensionalen Fall die Aufspaltung symmetrisch ist, braucht nur eine der beiden Größen  $E_R$  und  $E_S$  festgelegt zu werden; der jeweils andere Wert ergibt sich dann aus der Lage des Schwerpunktes. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2 veranschaulicht.

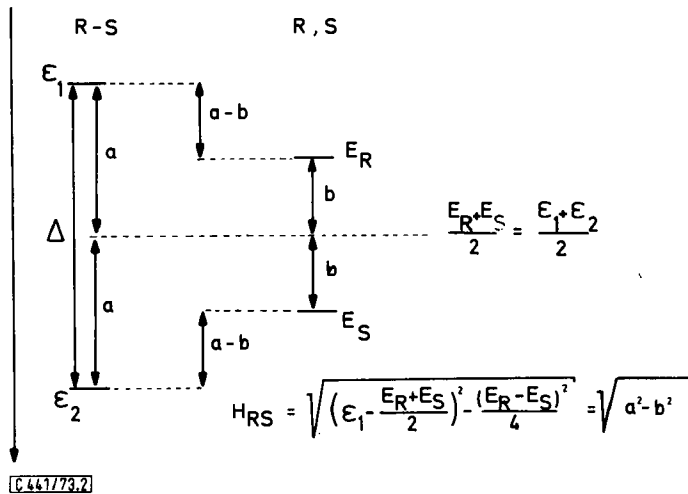


Abb. 2. Schematisches Korrelationsdiagramm für die Wechselwirkung von zwei Orbitalen verschiedener Energie

Bei der Interpretation der Phenylverbindungen kann Gl. (1) nicht mehr verwendet werden, da in der Phenyleinheit ein weiteres  $\pi$ -Orbital gleicher Symmetrie dazukommt. Hier ist eine theoretische Voraussage des Spektrums nur durch Lösen eines dreidimensionalen Säkularproblems möglich.

### Vinylverbindungen

*s-trans-Butadien (1)*: Zur Zuordnung des Spektrums von **1** wird auf die entsprechende Literatur verwiesen<sup>20)</sup>; wir schließen uns der auf einer Orbitalreihenfolge  $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  beruhenden Zuordnung für die ersten Ionisationspotentiale (IP) des Butadiens an, was dem Wert  $\beta_{\rho\sigma} = -2.43$  eV für die Wechselwirkung zweier *trans*-konfigurierter Doppelbindungen und dem Wert  $E_R = -10.25$  eV für ein durch  $sp^2$ -Substitution induktiv gestörtes Äthylenorbital entspricht.

<sup>19)</sup> T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).

<sup>20)</sup> M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973), und dort angegebene Literatur.

*Vinylcyclopropan (2)*: Das Spektrum von **2** wurde bereits von *Heilbronner* et al. beschrieben<sup>14)</sup>. Wir gelangen zur gleichen Zuordnung (Tab. 1), die durch MINDO/2-Rechnungen<sup>21)</sup> bestätigt wird (Tab. 4). Die Bestimmung von  $H_{RS}$  gelingt durch die Festlegung der Ausgangsenergie  $E_R$  des  $\pi$ -MO's des Vinylrestes. Nach *Heilbronner*<sup>23)</sup> übt ein Cyclopropanring den gleichen induktiven Effekt auf eine Doppelbindung aus wie eine Vinylgruppe; für  $E_R$  kann also der Wert  $-10.25$  eV des Bandenschwerpunktes von Butadien in Gl. (1) eingesetzt werden. Als Ausgangsenergie eines durch  $sp^2$ -Substitution gestörten  $e_A$ -Walsh-Orbitals des Cyclopropan ergibt sich dann aus dem Schwerpunkt ein Wert von  $E_S = -10.6$  eV, in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen über Dreiringverbindungen<sup>4, 14, 23)</sup>. Das  $e_S$ -Walsh-Orbital kann aus Symmetriegründen nicht mit dem  $\pi$ -Orbital des Äthylenteils in Wechselwirkung treten und sollte deshalb nur induktiv beeinflusst werden; tatsächlich ist die entsprechende PE-Bande bei  $I_V = 10.65$  eV nur wenig gegenüber dem Wert  $I = 10.9$  eV für den Schwerpunkt des durch *Jahn-Teller*-Effekt aufgespaltenen IP des Cyclopropan<sup>13)</sup> verschoben.

Mit den so ermittelten Werten für  $E_R$  und  $E_S$  folgt aus Gl. (1)  $H_{RS} = -1.26$  eV, was mit den LCAO-Koeffizienten aus Tab. 3 den Wert  $\beta_{\sigma\sigma} = -2.12$  eV ergibt.

*Vinylcyclobutan (3)*, *3,3-Dimethyl-1-vinylcyclobutan (4)* und *Vinylcyclohexan (5)*: Das erste IP von **3** und **4** ist mit  $I_V = 9.44$  eV bzw.  $I_V = 9.40$  eV geringfügig, jedoch deutlich außerhalb des Meßfehlers kleiner als der für **5** beobachtete Wert  $I_V = 9.51$  eV, der praktisch mit dem ersten IP von 3-Methyl-1-buten ( $I_V = 9.52$  eV<sup>17)</sup>) zusammenfällt und daher für das durch Alkylsubstituenten vergleichbarer Größe induktiv gestörte  $\pi$ -MO als repräsentativ angesehen werden kann. Man kann daher auf eine geringe konjugative Wechselwirkung zwischen Cyclobutanring und  $\pi$ -System schließen. Um zur quantitativen Erfassung dieser Wechselwirkung auch die Verschiebung des  $e_A$ -Walsh-Orbitals des Cyclobutanringes zu bestimmen, ist die Zuordnung der nächsten beiden PE-Banden ( $I_V = 10.7$  eV und  $I_V = 11.15$  eV bei **3**) von Bedeutung.

Wie die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse von PE-Messungen und MINDO/2-Rechnungen für substituierte Cyclopropane und Cyclobutane zeigen, wird diese Zuordnung sehr wesentlich durch die induktive Beeinflussung der *Walsh*-Orbitale durch Substituenten bestimmt. Rechnung und Experiment stimmen darin überein, daß das Zentrum der *Walsh*-Orbitale des Cyclobutans und des Cyclopropan sowohl durch Alkyl- als auch durch Vinylsubstitution destabilisiert wird; der induktive Effekt der Methylgruppe ist dabei stärker als derjenige der Vinylgruppe. Bezieht man sich auf die Verschiebung des Schwerpunktes des durch *Jahn-Teller*-Effekt aufgespaltenen ersten Ionisationspotentials von Cyclopropan- und Cyclobutanring, so sind die Destabilisierungen durch gleich große Alkylsubstituenten von gleicher Größenordnung, wie aus den Werten des Methylcyclobutans und Methylcyclopropan einerseits und des Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decans und Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonans andererseits entnommen werden kann (vgl. Tab. 4). Die MINDO/2-Rechnungen zeigen aber einen wichtigen Unterschied: im Cyclopropanring wird das  $e_A$ -Orbital stärker gestört, im Cyclobutan-

21) M. J. S. Dewar und E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 (1970).

22) P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach und H. D. Martin, Helv. Chim. Acta **54**, 1072 (1971).

23) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta **53**, 1645 (1970).



Tab. 4. Experimentelle Ionisationspotentiale  $I_V$  [eV] und nach MINDO/2 berechnete Orbitalenergien  $\epsilon$  [eV] einiger substituierter Cyclopropane und Cyclobutane

Verbindung	Zuordnung	$I_V$	$\epsilon$	Verbindung	Zuordnung	$I_V$	$\epsilon$
Cyclopropan <sup>a)</sup>	$\varphi_S(es), \varphi_S(e_A)$	10.9	-10.35	Cyclobutan <sup>a)</sup>	$\varphi_S(es), \varphi_S(e_A)$	11.0	-10.18
Methylcyclopropan <sup>b,c)</sup>	$\varphi_S(es)$ $\varphi_S(e_A)$	10.9 10.1	- 9.92 - 9.43	Methylcyclobutan <sup>c)</sup>	$\varphi_S(es)$ $\varphi_S(e_A)$	10.5 10.9	- 9.79 -10.10
Vinylcyclopropan	$\psi_R - \lambda\varphi_S(a')$ $\varphi_S(a')$ $\varphi_S + \lambda\psi_R(a'')$	9.15 10.65 11.7	- 9.43 - 9.92 -11.54	1,1-Dimethylcyclobutan <sup>c)</sup>	$\varphi_S(es)$ $\varphi_S(e_A)$	-	- 9.44 -10.07
Tricyclo[3.2.2.0 <sup>2,4</sup> ]nonan	$\frac{1}{2}(\varphi_S(a') + \varphi_S(a''))$	9.65	-	Vinylcyclobutan	$\psi_R - \lambda\varphi_S(a'')$ $\varphi_S(a')$ $\varphi_S + \lambda\psi_R(a'')$	9.44 10.7 11.15	- 9.59 - 9.69 -10.61
				Tricyclo[4.2.2.0 <sup>2,5</sup> ]decan	$\frac{1}{2}(\varphi_S(a') + \varphi_S(a''))$	9.67	

a) Zentrum der durch *Jahn-Teller*-Effekt aufgespaltenen ersten Bande<sup>13,6)</sup>.

b) PE-Daten nach *Heilbronner et al.*<sup>22)</sup>.

c) Für die Bezeichnung der Symmetrie der *Walsh*-Orbitale vgl. Tab. 3.

ring das  $e_S$ -Orbital. Ein Blick auf die verwendeten Ausgangsorbitale (Tab. 3) macht dieses Ergebnis verständlich, denn nach der Störungstheorie 1. Ordnung ist die Änderung der Orbitalenergie dem Quadrat des LCAO-Koeffizienten am gestörten Zentrum proportional<sup>24)</sup>. Das erklärt die im Vergleich zum  $e_S$ -Walsh-Orbital stärkere Destabilisierung des  $e_A$ -Walsh-Orbitals des Cyclopropans. Die Walsh-Orbitale des Cyclobutans weisen am gestörten Zentrum den gleichen C2p-Koeffizienten auf; zusätzlich besitzt jedoch das  $e_S$ -Walsh-Orbital an der Verknüpfungsstelle den Beitrag eines C2s-AO's. Aus der Untersuchung des Perfluoreffektes<sup>25)</sup> ist bekannt, daß sich induktive Effekte auf Orbitale mit C2s-Anteil wesentlich stärker auswirken als auf Orbitale aus reinen C2p-AO's; dies erklärt die stärkere Destabilisierung des  $e_S$ -Walsh-Orbitals des Cyclobutans.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MINDO/2-Rechnungen sind die ersten drei PE-Banden sowohl bei 2 als auch bei 3 der Reihe nach dem  $\pi$ -MO der Vinylgruppe, dem symmetrischen ( $e_S$ ) und dem antisymmetrischen Walsh-Orbital ( $e_A$ ) des Cyclopropyl- bzw. Cyclobutylrestes zuzuordnen (wobei natürlich das  $\pi$ -MO und das  $e_A$ -MO infolge der konjugativen Wechselwirkung miteinander mischen). Während jedoch im Vinylcyclopropan das nur induktiv gestörte  $e_A$ -MO über dem  $e_S$ -MO liegt und erst durch die ausgeprägte konjugative Wechselwirkung so stark abgesenkt wird, daß es unterhalb des  $e_S$ -MO's zu liegen kommt, liegt im Vinylcyclobutan das  $e_A$ -MO bereits unterhalb des induktiv gestörten  $e_S$ -MO's, so daß hier die Orbitalreihenfolge durch die konjugative Wechselwirkung nicht beeinflußt wird. Bestätigt wird diese Zuordnung durch die beim Übergang von 3 nach 4 beobachtete Verschiebung des zweiten Ionisationspotentials um 0.4 eV, die in Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen auf die stärkere Destabilisierung des  $e_S$ -Walsh-Orbitals durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen in 4 zurückzuführen ist.

Anhand dieser Zuordnung kann nun die Wechselwirkungsenergie  $H_{RS}$  aus Gl. (1) bestimmt werden. Dazu muß zunächst der Ausgangswert des durch den induktiven Effekt des Cyclobutanringes gestörten Äthylen- $\pi$ -MO's festgelegt werden. Faßt man die C-Atome des Cyclobutans als im wesentlichen  $sp^2$ -hybridisiert auf, wäre der gleiche Ausgangswert von  $E_R = -10.25$  eV wie im Vinylcyclopropan zu verwenden; sind dagegen die C-Atome des Cyclobutans überwiegend  $sp^3$ -hybridisiert, ist eine induktive Störung wie bei Alkylgruppen vergleichbarer Größe, d. h. wie z. B. im Vinylcyclohexan, anzunehmen.

Eine Rechnung mit  $E_R = -10.25$  eV ergibt mit  $\beta_{\rho\rho} = -2.9$  eV einen Wert, der einer stärkeren  $\pi$ -Wechselwirkung als bei konjugierten  $\pi$ -Systemen entsprechen würde. Setzt man dagegen mit  $E_R = -9.51$  eV den Wert des durch  $sp^3$ -Substitution induktiv gestörten  $\pi$ -MO's im Vinylcyclohexan ein, so erhält man  $H_{RS} = -0.36$  eV und mit Hilfe der LCAO-Koeffizienten der Tab. 3  $\beta_{\rho\rho} = -1.22$  eV für das Vinylcyclobutan (3) bzw.  $H_{RS} = -0.39$  eV und  $\beta_{\rho\rho} = -1.34$  eV für das 3,3-Dimethylderivat 4.

Diese Werte gelten also unter der Voraussetzung, daß der Cyclobutylrest eher einem  $sp^3$ -hybridisierten Substituenten vergleichbar ist als einem  $sp^2$ -hybridisierten, wie dies auch durch andere Untersuchungen, vor allem durch die Werte der <sup>13</sup>C-H-Kopplung,

<sup>24)</sup> M. Klessinger, Angew. Chem. **84**, 544 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 525 (1972).

<sup>25)</sup> C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972).

nahegelegt wird<sup>26)</sup>. In jedem Fall aber wird durch die Werte  $\beta_{\rho\sigma} = -1.22$  eV für 3 und  $\beta_{\rho\sigma} = -1.34$  eV für 4 die untere Grenze der konjugativen Wechselwirkung zwischen Cyclobutan-Walsh-Orbitalen und benachbarten  $\pi$ -Orbitalen beschrieben.

### Cyclopentenverbindungen

**3-Methylencyclopent-1-en (6):** Die Analyse der Schwingungsstruktur ist bei der Zuordnung der ersten beiden Banden von 6 zu Ionisationen aus  $\pi$ -Orbitalen von Nutzen. Die erste Bande ( $I_v = 8.40$  eV) weist eine Progression von Schwingungen mit  $\nu = 1460$   $\text{cm}^{-1}$  und die zweite Bande ( $I_v = 10.85$  eV) eine Progression mit  $\nu = 1290$   $\text{cm}^{-1}$  auf, während die dritte Bande ( $I_v = 11.6$  eV) keine auflösbare Feinstruktur besitzt. Die beobachtete Schwingungsstruktur liegt in der gleichen Größenordnung wie bei Verbindungen mit exocyclischen konjugierten Doppelbindungen, z. B. 1435 und 1230  $\text{cm}^{-1}$  für das erste bzw. zweite IP von 1,2-Dimethylnorbornan<sup>27)</sup> und 1421 und 1215  $\text{cm}^{-1}$  für das erste bzw. zweite IP von 1,2-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan<sup>27)</sup>. Nimmt man noch hinzu, daß die dritte Bande, die der Ionisation des ersten  $\sigma$ -Orbitals entsprechen sollte, mit  $I_v = 11.6$  eV praktisch den gleichen Wert aufweist wie das erste  $\sigma$ -Orbital des Cyclopentens ( $I_v = 11.7$  eV<sup>28)</sup>), dürfte damit für das 3-Methylencyclopent-1-en, das als alkylsubstituiertes, *trans*-fixiertes Butadien betrachtet werden kann, die Orbitalsequenz  $\pi, \pi, \sigma$  gesichert sein.

Die Bestimmung von  $E_R$  und  $E_S$  gelingt durch die Heranziehung der Spektren von Vergleichsverbindungen: Methylencyclopentan und Cyclopenten weisen mit  $I_v = 9.15$  eV<sup>13)</sup> und  $I_v = 9.12$  eV<sup>28)</sup> praktisch das gleiche IP auf. Bei Vereinigung der Teilsysteme zu 6 werden beide  $\pi$ -Orbitale in gleicher Weise gestört, die resultierende induktive Verschiebung hebt deshalb die zufällige Entartung der Ausgangsorbitale nicht auf und äußert sich nur in einer Stabilisierung des Schwerpunktes von 9.13 eV auf 9.63 eV (vgl. den Schwerpunkt der  $\pi$ -Banden des 2,3-Dimethylbutadiens = 9.4 eV<sup>20)</sup>). Wegen der zufälligen Entartung ist die Differenz  $\Delta I_{12}$  der ersten beiden IP's gleich der doppelten Wechselwirkungsenergie, d. h. es gilt  $\beta_{\rho\sigma} = 2H_{RS} = \Delta I_{12} = -2.45$  eV in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von Heilbronner et al.<sup>20)</sup> angegebenen Mittelwert  $\beta = -2.47$  eV für die methylsubstituierten Butadiene.

**Spiro[2.4]hept-4-en (7):** Für die Zuordnung von 7 gilt die gleiche Argumentation wie bei 2, da diese Verbindung als *trans*-fixiertes Vinylcyclopropan aufzufassen ist, bei der die gegenüber 2 zusätzliche Alkylsubstitution des Cyclopropanringes und der Doppelbindung lediglich eine Destabilisierung des  $\pi$ -Orbitals und des  $e_A$ -Walsh-Orbitals um knapp 0.7 eV bewirkt.

Für die Energie des  $\pi$ -MO's wird der gleiche Wert  $E_R = -9.63$  eV herangezogen wie bei 6; aus dem Schwerpunkt der ersten und dritten Bande ergibt sich die Energie des nur induktiv gestörten  $e_A$ -Walsh-Orbitals dann zu  $E_S = -9.93$  eV, und aus Gl. (1) folgt  $H_{RS} = -1.27$  eV und  $\beta_{\rho\sigma} = -2.20$  eV.

<sup>26)</sup> Literaturübersicht siehe: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/4, Thieme, Stuttgart 1971.

<sup>27)</sup> P. Asmus, Diplomarbeit Univ. Münster 1972.

<sup>28)</sup> P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1077 (1970); vgl. E. Heilbronner und H. D. Martin, Chem. Ber. 106, 3376 (1973).

*Spiro[3.4]oct-5-en* (**8**) und *Spiro[4.4]non-1-en* (**9**): Die Zuordnung der Spektren von **8** und **9** erfolgt ebenso wie bei den entsprechenden Vinylverbindungen **3** und **5**; die *Walsh*-Orbitale des Cyclobutylrestes in **8** liegen gemäß der unterschiedlichen Alkylsubstitution zwischen denen der Verbindung **3** und **4**, so daß sich die gleiche Orbitalreihenfolge wie in den beiden anderen substituierten Cyclobutanen ergibt.

Als Ausgangswert für die Energie eines durch Alkylsubstitution gestörten  $\pi$ -Orbitals des Cyclopententeils wurde der Wert  $E_R = -8.96$  eV gewählt, der dem ersten IP von **9** entspricht. Wegen der Geometrie der Spiroverbindung, die  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkungen besonders begünstigt, ist es sicher eine zu starke Vereinfachung, nur eine induktive Wechselwirkung anzunehmen; da aber versucht wird, den Teil des konjugativen Effektes des Cyclobutanringes zu bestimmen, der über die Wechselwirkung vergleichbarer Alkylsubstituenten hinausgeht, scheint die Verwendung dieses Ausgangswertes gerechtfertigt.

Aus dem Bandenschwerpunkt läßt sich damit ein Wert  $E_S = -10.83$  eV ablesen und Gl. (1) liefert für  $H_{RS} = -0.37$  eV und für  $\beta_{\rho\sigma} = -1.24$  eV.

### Phenylverbindungen

Durch PE-spektroskopische Untersuchungen substituierter Phenylverbindungen ist bekannt, daß sowohl durch den induktiven als auch durch den mesomeren Effekt von Substituenten die Entartung der obersten  $\pi$ -Niveaus des Benzols ( $e_{1g}$  in  $D_{6h}$ ) aufgehoben wird<sup>24, 15</sup>; im Falle monosubstituierter Aromaten wirkt die Störung nur auf dasjenige  $\pi$ -Orbital, welches an der Verknüpfungsstelle einen von Null verschiedenen Betrag aufweist (vgl. Tab. 3). Die Aufspaltung der  $e_{1g}$ -Orbitale des Benzols kann als „Sonde“ für die Größe der Summe aus induktivem und mesomeren Effekt des Substituenten verwendet werden und bietet die Möglichkeit, die oben bestimmten  $\beta_{\rho\sigma}$ -Werte zu überprüfen. Da das totalsymmetrische  $\pi$ -Orbital des Benzols ( $a_{2u}$  in  $D_{6h}$ ) in  $C_{2v}$  und  $C_s$  die gleiche Symmetrie ( $b_1$  bzw.  $a'$ ) aufweist wie die Kombination aus dem obersten  $\pi$ -Orbital des Benzols und dem  $\pi$ - bzw. *Walsh*-Orbital des Substituenten, muß zum Vergleich von experimentellen und berechneten Werten das entsprechende dreidimensionale Säkularproblem gelöst werden.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Festlegung der Ausgangsenergien des LCMO-Ansatzes liegt darin, daß bislang die Lage des totalsymmetrischen  $\pi$ -Orbitals des Benzols strittig ist<sup>29</sup>. Aufgrund der Arbeiten von *Lindholm* et al.<sup>30</sup> gilt jedoch die Zuordnung des 5. IP des Benzols mit  $I_v = 12.2$  eV zu diesem  $\pi$ -Orbital als wahrscheinlich.

Zuordnung, Energiewerte und Schwingungsstruktur der Spektren sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Orbitale werden nach der lokalen  $C_{2v}$ -Symmetrie klassifiziert, obwohl wegen der Abwinkelung der Substituenten streng nur  $C_s$ -Symmetrie vorhanden ist.

Das erste IP wurde in allen Spektren der antisymmetrischen Kombination aus  $\pi$ -Orbital des Benzols und  $\pi$ - bzw. *Walsh*-Orbital des Substituenten zugeordnet, das zweite IP entspricht dem ungestörten  $\pi$ -Orbital des Phenylkerns, und für die Zuordnung der Orbitale der Substituenten sind die gleichen Argumente wie in den oben behandelten Vinylverbindungen gültig. Die Zuordnung des ersten IP wird durch die beobachtete Schwingungsstruktur gestützt, die Progressionen von Ring- und Substituentenschwingungen aufweist<sup>15</sup> (vgl. Tab. 2).

<sup>29</sup>) S. D. *Worley*, Chem. Rev. **71**, 295 (1971).

<sup>30</sup>) L. *Åsbrink*, C. *Fridh* und E. *Lindholm*, Chem. Phys. Lett. **15**, 567 (1972); vgl. auch F. *Marschner* und H. *Goetz*, Tetrahedron **29**, 3105 (1973).

Für die Anwendung des LCMO-Modells auf die Moleküle Styrol, Phenylcyclobuten, Phenylcyclopenten und Phenylcyclopropan wurde der Wert  $E_R = -9.15$  eV für das oberste  $\pi$ -Orbital des Benzols verwendet ( $-9.25$  eV +  $0.1$  eV für den leicht destabilisierenden Effekt des  $sp^2$ -Substituenten). Für das dritte  $\pi$ -MO des Benzols ( $-12.2$  eV) wurde ebenfalls eine leichte Destabilisierung von  $+0.1$  eV angenommen. U. U. könnte diese Destabilisierung infolge der Wechselwirkung mit energetisch benachbarten  $\sigma$ -Orbitalen gleicher Symmetrie erheblich größer sein; deshalb wurden Vergleichsrechnungen mit einem Wert von  $-11.8$  eV durchgeführt (Destabilisierung um  $+0.4$  eV, durch HMO2 gekennzeichnete Werte der Tab. 5). Die Variation dieses Wertes hat auf die Lage der anderen Orbitale nur geringen Einfluß (vgl. Tab. 5).

Für die Vinyl- und Cyclopropyl-Gruppe als Substituenten wurden die gleichen  $E_S$ -Werte wie in den entsprechenden Vinylverbindungen benutzt. Zur Bestimmung von  $E_S$  für die Cycloalkene wurden die Energien des  $\pi$ -Orbitals des Cyclobutens ( $-9.43$  eV<sup>28)</sup>) und des Cyclopentens ( $-9.12$  eV<sup>28)</sup>) herangezogen und um  $+0.1$  eV für den destabilisierenden Einfluß der  $sp^2$ -Substituenten korrigiert.

Im Fall des Phenylcyclobutans schließlich wurde für das oberste  $\pi$ -MO des Benzolringes der aus dem Spektrum des Phenylcyclopentans abgelesene Wert  $E_R = -8.81$  eV verwendet, um den induktiven Effekt eines Alkylsubstituenten vergleichbarer Größe zu berücksichtigen. Für das untere  $\pi$ -MO des Benzolringes wurde ebenfalls ein Wert  $E_R = -12.1$  eV eingesetzt und die Lage der *Walsh*-Orbitale des Cyclobutans dem Spektrum des Vinylcyclobutans entnommen. Die Störterme  $H_{RS}$  ergeben sich dann mit Hilfe der oben bestimmten  $\beta_{\rho\sigma}$ -Werte und der LCAO-Koeffizienten der Tab. 3.

### Diskussion der Ergebnisse

Um die getroffene Zuordnung weiter abzusichern und zur Verfolgung der induktiven Effekte ist es nützlich, die Orbitalenergien nicht nur innerhalb der Verbindungsreihen mit gleichem  $\pi$ -System R, sondern auch innerhalb der Reihen mit gleichem Substituenten S zu korrelieren (Abb. 3). Die Korrelationsdiagramme zeigen für alle Orbitale qualitativ die erwartete Destabilisierung durch steigende Alkylsubstitution auf und stützen damit die Zuordnung. Es lassen sich folgende Werte ablesen:

1.  $\pi$ -Orbitale und das  $e_A$ -*Walsh*-Orbital des Cyclopropanes werden in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Heilbronner et al.<sup>4,20)</sup> um  $0.6$  bis  $0.65$  eV pro Alkylsubstituent destabilisiert.

2. Durch Vinylsubstitution werden  $\pi$ -Orbitale und das  $e_A$ -*Walsh*-Orbital des Cyclopropanes um  $0.25$  bis  $0.30$  eV destabilisiert.

3. Das  $e_S$ -*Walsh*-Orbital des Cyclopropanes bleibt entgegen der Annahme einer Knotenfläche am Substitutionszentrum nicht ungestört, es lassen sich Destabilisierungen um  $0.25$  eV pro Vinylsubstituent und um  $0.35$  eV pro Alkylsubstituent ablesen. Tatsächlich zeigen MINDO/2-Rechnungen, daß die Annahme einer Knotenebene streng nicht gerechtfertigt ist, daß vielmehr das  $e_S$ -*Walsh*-Orbital auch am Zentrum der Substitution nicht zu vernachlässigende  $2p_\sigma$ -Anteile aufweist. Zudem kann das  $e_S$ -Orbital durch Hyperkonjugation mit  $\sigma$ -Orbitalen gleicher Symmetrie destabilisiert werden.

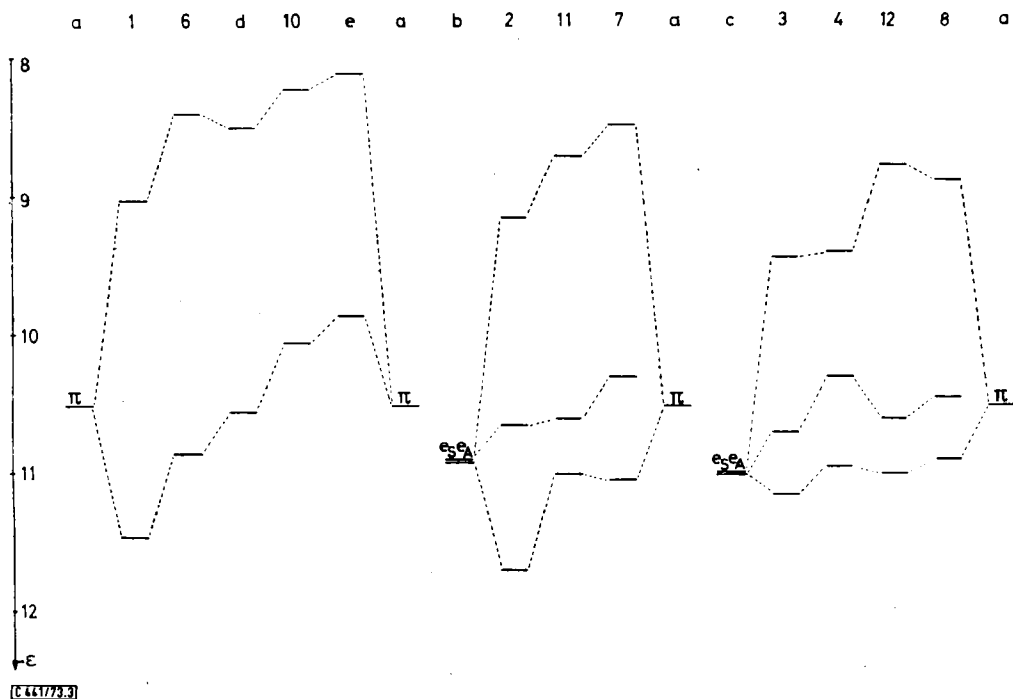


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der Verbindungen 1–4, 6–8, 10–12, des 1,3-Äthylens (a), des Cyclopropan (b), des Cyclobutans (c) und des Phenylcyclopentens (d)

4. Das  $e_A$ -Walsh-Orbital des Cyclobutans wird durch Substitution in 1- bzw. 1,3-Stellung nur geringfügig verschoben.

5. Die Destabilisierungen des  $e_S$ -Walsh-Orbitals des Cyclobutans sind dagegen beachtlich, jedoch scheinen sie im Gegensatz zu den Verschiebungen der  $\pi$ -Orbitale und der  $e_A$ -Walsh-Orbitale des Cyclopropan nicht additiv zu sein.

Zur Bestätigung der oben ermittelten  $\beta$ -Werte wurde das LCMO-Modell zur Berechnung der Orbitalenergien der Phenylverbindungen angewandt; die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Mit den bei der Zuordnung der Phenylverbindungen angegebenen Ausgangswerten  $E_R$  und  $E_S$  sowie den Werten  $\beta_{\rho\sigma} = -2.45$  eV und  $\beta_{\rho\sigma} = -2.15$  eV für die Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -System und Vinyl- bzw. Cyclopropyl-Gruppe und  $\beta_{\rho\sigma} = -1.25$  eV für die Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -System und Cyclobutanring ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Heilbronner et al.<sup>4,20)</sup> geben für die entsprechenden Wechselwirkungen  $\beta_{\rho\sigma} = -2.48$  eV und  $\beta_{\rho\sigma} = -1.9$  eV an; der Wert  $\beta_{\rho\sigma} = -2.15$  eV für die Wechselwirkung zwischen Cyclopropanring und  $\pi$ -System ist jedoch konsistent mit unseren früheren Untersuchungen<sup>5)</sup> und wurde auch von Heilbronner et al. bei der Analyse des Vinylcyclopropan-Spektrums erhalten<sup>23)</sup>. Der Wert  $\beta_{\rho\sigma} = -1.25$  eV, der die Konjugationsfähigkeit des Cyclobutanringes charakterisiert, ist erheblich kleiner; der für die Größe der Aufspaltung der Ionisationspotentiale in cyclobutansubstituierten  $\pi$ -Systemen entscheidende Wert  $H_{RS}$  (vgl. Abb. 2) liegt mit 0.4 eV in der Größen-

Tab. 5. Ionisationspotentiale  $I_v$  [eV] und nach dem LCMO-Modell berechnete Orbitalenergien  $\epsilon_i$  [eV] für die  $\pi$ -Orbitale  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  und  $\Psi_3$  mit  $b_1$ -Symmetrie der Verbindungen **10–12**, des Styrols und des Phenylcyclopentens

Verbindung	$I_v$	$\Psi_1$		$I_v$	$\Psi_2$		$I_v$	$\Psi_3$	
		HMO1 a)	HMO2 a)		HMO1	HMO2		HMO1	HMO2
Styrol	8.50	-8.54	-8.53	10.55	-10.59	-10.55	12.1	-12.36	-12.11
1-Phenylcyclobuten ( <b>10</b> )	8.22	-8.18	-8.18	10.06	-10.08	-10.07	12.1	-12.27	-12.00
1-Phenylcyclopenten	8.15	-8.01	-8.01	9.86	-9.95	-9.94	12.1	-12.25	-11.98
Phenylcyclopropan ( <b>11</b> )	8.71	-8.70	-8.70	11.0	-10.78	-10.73	12.2	-12.36	-12.12
Phenylcyclobutan ( <b>12</b> )	8.77	-8.77	-8.77	11.0	-10.99	-10.98	12.1	-12.14	-11.86

a) Zur Definition von HMO1 und HMO2 vgl. Text.

ordnung der Wechselwirkungsterme, die bei Homokonjugation beobachtet werden und ist daher nicht zu vernachlässigen. Der angegebene Wert stellt die untere Grenze dar, da gemäß der oben angeführten Diskussion als Vergleich die Energien von  $\pi$ -Systemen herangezogen wurden, die durch etwas größere Alkylsubstituenten gestört sind (Vinylcyclohexan bei den Vinylverbindungen, Spiro[4.4]non-1-en bei den Cyclopentyl- und Phenylcyclopentan bei den Phenylverbindungen). Sollte die induktive Störung durch Cyclobutanringe zwischen denen für  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Substituenten liegen, wären die Werte für  $H_{RS}$  und  $\beta_{\rho\sigma}$  höher anzusetzen.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß die Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -System und den *Walsh*-Orbitalen benachbarter kleiner Ringe groß genug ist, um die freie Drehbarkeit bei den Vinylverbindungen 1–5 und den Phenylverbindungen 10–13 soweit herabzusetzen, daß sich die gleichen  $\beta$ -Werte ergeben wie bei den Cyclopentenverbindungen 6–9, die eine festgelegte Konformation haben.

Das Spektrum des 3-Methylcyclopent-1-ens stellt mit seiner eindeutigen Zuordnung des PE-Spektrums entsprechend einer Orbitalreihenfolge  $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  und dem Wert  $\beta_{\rho\sigma} = -2.45$  eV eine weitere experimentelle Bestätigung der Zuordnung  $\pi$ ,  $\pi$ ,  $\sigma$  auch bei anders substituierten *trans*-Butadienen dar.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. *A. de Meijere*, Göttingen, danken wir für die Überlassung einer Probe Spiro[3.4]octen. Dem *Cusanuswerk*, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die Gewährung eines Promotionsstipendiums an P. B.

## Experimenteller Teil

Die Messungen der Photoelektronenspektren wurden mit dem Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, durchgeführt. Die Spektren wurden mit  $O_2$  und einem Kr/Xe-Gemisch geeicht, die gespreizten Banden im Bereich von 8–10 eV zusätzlich mit  $CH_3J$  kalibriert (scharfe Peaks bei 9.55 und 10.16 eV<sup>13</sup>). Eine Fehlerrechnung ergab bei 5 durchgeführten Messungen eine Standardabweichung von 0.013 eV.

Alle Proben wurden mit dem Gerät Aerograph 2700 der Fa. Varian gaschromatographisch gereinigt. Für die NMR-Spektren stand das Varian Gerät HA 100 zur Verfügung, die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Modell 257 und die Massenspektren mit dem Varian Gerät SM 1 bei einer Ionisierungsenergie 70 eV aufgenommen. Die Analysen führte das Mikroanalytische Labor *Alfred Bernhardt*, Elbach, aus.

Alle bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer physikalischen Konstanten und ihrer IR- und NMR-Spektren mit den Literaturwerten charakterisiert.

*Vinylcyclopropan* (2) wurde durch Cyclopropanierung von Butadien hergestellt<sup>31</sup>.

*Vinylcyclobutan* (3) wurde nach *Overberger* et al. aus Cyclobutancarbonsäure gewonnen<sup>32</sup>.

*3,3-Dimethyl-1-vinylcyclobutan* (4): Die Synthese gelang analog zur Synthese des Vinylcyclobutans nach *Overberger* et al.<sup>32</sup>. 3,3-Dimethyl-1-cyclobutancarbonsäurechlorid wurde aus 3,3-Dimethyl-1-cyclobutancarbonsäure, die nach *Campbell* und *Rydon*<sup>33</sup> dargestellt wurde, durch Versetzen mit Thionylchlorid erhalten. Sdp. 65–66°C/27 Torr, Ausb. 91 %.

<sup>31</sup>) Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/3, S. 70, Thieme, Stuttgart 1971.

<sup>32</sup>) C. G. *Overberger*, H. *Kaye* und G. *Walsh*, J. Polym. Sci., Part. A-2, 755 (1964).

<sup>33</sup>) A. *Campbell* und H. N. *Rydon*, J. Chem. Soc. 1953, 3002.



Das Carbonsäurechlorid wurde mit Diazomethan in das Diazoketon übergeführt, aus dem mit Dimethylamin das (3,3-Dimethylcyclobutyl)acetamid erhalten wurde. Sdp. 97 bis 99°C/2 Torr, Ausb. 63%.

Das Amid wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther zum Amin reduziert, Sdp. 72–73°C/25 Torr, Ausb. 69%; das Amin wurde nach *Cope* zum 3,3-Dimethyl-1-vinylcyclobutan pyrolysiert. Sdp. 82–83°C, Ausb. 49%, GC Reinheit 99.5%.

IR (Film): 3080, 3075, 2960, 2925, 2860, 1640, 1430, 1380, 1370, 1270, 990, 910  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.8$  (m, 1 Vinyl-H); 4.8 (m, 2 Vinyl-H); 2.8 (m, 1 Methin-H); 1.8 (d, 4 Methylen-H); 1.1 (d, 6 Methyl-H). — MS (70 eV):  $m/e = 110$  ( $\text{M}^{+\bullet}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{14}$  (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.99 H 12.57

*3-Methylencyclopent-1-en* (6) wurde nach *Nazarov* et al.<sup>34</sup>) aus Cyclopentenyllessigsäure durch Curtius-Abbau und Hofmann-Eliminierung dargestellt.

*Spiro[2.4]hept-4-en* (7): Die Synthese wurde durch Tschugajeff-Pyrolyse von Spiro[2.4]-heptan-4-ol durchgeführt, das nach *Dauben* et al.<sup>35</sup>) durch Cyclopropanierung des Methylencyclopentan-1-ols hergestellt wurde. Das Methylencyclopentanol erhält man nach *Dreiding* et al.<sup>36</sup>) durch Reduktion des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-methylesters mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther.

Das nach *Alexander* et al.<sup>37</sup>) erhaltene Xanthogenat des Spiro[2.4]heptan-4-ols (0.05 mol) wurde bei 15 Torr und 160°C 3 h pyrolysiert und die flüchtigen Anteile in einer mit  $\text{CO}_2$ /Aceton gekühlten Vorlage aufgefangen. Dabei wurde auf das Pyrolysegefäß ein Rückfluschkühler gesetzt, um das Überdestillieren des Xanthogenats zu vermeiden. Der aus der Kühlfalle isolierte Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation über Na gereinigt, um 1.1 g Spiro[2.4]hept-4-en zu ergeben, Sdp. 84°C, Ausb. 1.2 g (26%).

IR (Film): 3060, 2990, 2930, 2850, 1605, 1450, 1420, 1045, 1015, 955  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.6$  (m, 1 Vinyl-H); 5.1 (m, 1 Vinyl-H); 2.5 (m, 2 Methylen-H); 1.9 (t, 2 Methylen-H); 0.6 (s, 4 Cyclopropyl-H). — MS (70 eV):  $m/e = 94$  ( $\text{M}^{+\bullet}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}$  (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.00 H 10.59

*Spiro[3.4]oct-5-en* (8) wurde von *A. de Meijere* zur Verfügung gestellt.

*Spiro[4.4]non-1-en* (9) wurde nach *Krapcho* et al.<sup>38</sup>) aus Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester, Ringschluß mit Dibrombutan zum Spiroketon und Pyrolyse des Tosylhydrazons dargestellt.

*1-Phenylcyclopropan* (11) wurde nach *Kishner*<sup>39</sup>) durch Pyrolyse des Pyrazolins erhalten, das aus Zimtaldehyd und Hydrazinhydrat gebildet wurde.

*1-Phenylcyclobut-1-en* (10) wurde nach *Burger* et al.<sup>40</sup>) aus Phenyllithium und Cyclobutanon mit anschließender Detosylierung dargestellt.

*1-Phenylcyclobutan* (12) konnte daraus durch Hydrierung über 10% Pd auf Aktivkohle gewonnen werden. Sdp. 42–44°C/1.8 Torr (Lit.<sup>41</sup>) Sdp. 38–40°C/1.8–2 Torr).

<sup>34</sup>) *I. N. Nazarov* und *N. V. Kuznetsov*, *J. Gen. Chem. USSR* **29**, 754 (1959) [*C. A.* **54**, 1348e (1960)].

<sup>35</sup>) *W. G. Dauben* und *G. H. Berezin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 468 (1963).

<sup>36</sup>) *A. S. Dreiding* und *J. A. Hartmann*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 939 (1953).

<sup>37</sup>) *E. R. Alexander* und *A. Mudrak*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1810 (1950).

<sup>38</sup>) *A. P. Krapcho* und *R. Donn*, *J. Org. Chem.* **30**, 641 (1965).

<sup>39</sup>) *N. Kishner*, *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **45**, 949, und zwar 950 (1913) [*C* **1913**, 2129].

<sup>40</sup>) *A. Burger* und *R. Bennett*, *J. Med. Pharm. Chem.* **2**, 687 (1960).

<sup>41</sup>) *E. Smutny*, *M. C. Caserio* und *J. D. Roberts*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1799 (1960).

*1-Phenylcyclopent-1-en* wurde analog zur Vorschrift von *Burger*<sup>40)</sup> aus Phenyllithium und Cyclopentanon dargestellt. Im Unterschied zum Phenylcyclobutanol spaltete das Phenylcyclopentanol spontan während der Destillation H<sub>2</sub>O ab zum Phenylcyclopenten, Sdp. 102°C/16 Torr (Lit.<sup>42)</sup> Sdp. 92–93°C/13 Torr).

*1-Phenylcyclopentan* (13) konnte aus dem Phenylcyclopenten durch Hydrierung über Pt in Äthanol erhalten werden. Sdp. 216–217°C (Lit.<sup>42)</sup> Sdp. 215°C).

*Methylcyclobutan* wurde aus Methylencyclobutan durch Hydrierung über Pt in Äthanol gewonnen.

*Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decane* und *Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonane* wurden durch Hydrierung des *Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decane*<sup>43)</sup> bzw. *Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonane*<sup>43)</sup> dargestellt. Schmp. von *Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonane* 123–125°C (Lit.<sup>45)</sup> 125°C), Schmp. von *Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decane* 115–116°C (Lit.<sup>44)</sup> Sdp. 100°C/15 Torr). Da im Fall des *Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]decane* in der Literatur<sup>44)</sup> keine spektroskopischen Daten vorhanden waren, wurde zur Charakterisierung eine Analyse durchgeführt.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.91 H 11.77

<sup>42)</sup> *J. v. Braun* und *M. Kühn*, Ber. Deut. Chem. Ges. **60**, 2557 (1927).

<sup>43)</sup> *P. Bruckmann*, Diplomarbeit Univ. Münster 1971.

<sup>44)</sup> *W. Reppe*, *O. Schlichting*, *K. Klager* und *T. Toepel*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948).

<sup>45)</sup> *J. Daub* und *P. v. Schleyer*, Angew. Chem. **80**, 446 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 468 (1968).