

Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, V¹⁾

Wechselwirkung kleiner Ringe mit π -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 π -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 π -Orbital und Cyclopropan-Walsh-Orbital bzw. zwischen zwei π -Orbitalen. Das Spektrum von Methylencyclopent-1-en liefert eine experimentelle Bestätigung der Orbitalreihenfolge π , π , σ in *s-trans*-Butadienen.

Photoelectron Spectra of Organic Compounds, V¹⁾

The Interaction between Small Rings and π -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 π 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 π orbital and between two π orbitals. The spectrum of methylenecyclopent-1-ene gives an experimental confirmation of the orbital sequence π , π , σ in *s-trans*-butadienes.

Die Fähigkeit des Cyclopropanringes zur Konjugation mit benachbarten π -Zentren wurde durch eine Vielzahl von Arbeiten belegt²⁾ und zuerst von Walsh³⁾ 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^{4,5)}.

Die Frage nach der Konjugationsfähigkeit des nächsthöheren Homologen, des Cyclobutans, ist dagegen noch weitgehend ungeklärt. Folgt man dem Vorgehen von Walsh^{2,3)}, so lassen sich für das Cyclobutan ebenfalls entartete Orbitale (e_u in D_{4h}) mit hohem C2p-Anteil konstruieren, die dem PE-Spektrum zufolge⁶⁾ die obersten besetzten Orbitale bilden.

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

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

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

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

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

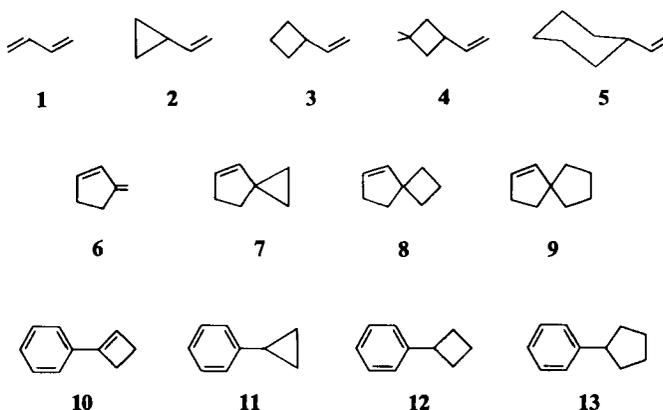
⁶⁾ P. Bischof, E. Haselbach und E. Heilbronner, Angew. Chem. **82**, 952 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 953 (1970).

Rechnungen^{2,7)}, UV Spektren^{8,9)} und PE-spektroskopische Untersuchungen¹⁰⁻¹²⁾ geben Hinweise darauf, daß die Konjugation mit benachbarten π -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 π -System des Äthylens, des Cyclopentens und des Benzols zu bestimmen und im Rahmen eines HMO-Modells durch ein Wechselwirkungsintegral β 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-Ansatz¹⁶⁾ 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.⁵⁾ und die dort angegebene Literatur.

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

Verbindung	$\psi_R - \lambda\psi_S$ (a ⁻¹)	ψ_S (a ⁻¹)	$\varphi_S + \lambda\psi_R$ (a ⁻¹)	σ_1
Butadien ^{a)} (1)	9.03 (1180) (1520) (500)	—	11.46	12.3
Vinylcyclopropan ^{b)} (2)	9.15	10.65	11.7	12.25
Vinylethylbutan (3)	9.44	10.7	11.15	11.5
3,3-Dimethyl-1-vinylcyclobutan (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 Turner¹³⁾; s-trans-Butadien besitzt C_{2h}-Symmetrie, so daß die π-MO's $\psi - \varphi$ (b_g) und $\varphi + \psi$ (a_u) lauten.

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

Tab. 2. Phenylverbindungen 10–13, sowie Styrol, Phenylcyclopenten und Cumol; Ionisationspotentiale [eV] mit Bandenzuordnung und Schwingungsstruktur [cm⁻¹] (Werte in Klammern). Die MO's wurden entsprechend der lokalen C_{2v}-Symmetrie klassifiziert, ψ_1 , ψ_2 und ψ_3 bezeichnen die MO's, die sich durch Mischung der zwei b₁-Orbitale des Benzolrestes und des b₁-Orbitals des Substituenten ergeben

Verbindung	ψ_1 (b ₁)	ψ_R (a ₂)	ψ_S (a ₁)	ψ_2 (b ₁)	σ_1	ψ_3 (b ₁)
Styrol ^{a)}	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.¹⁵⁾: 8.48 (1533), 9.28, 10.55 (969).

Tab. 3. Für den LCMO-Ansatz verwendete Ausgangsorbitale der Teilsysteme R und S^{a)}

π -Systeme R	
Äthylen und Cyclopenten	$\psi_R = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) \quad (a'' \text{ in } C_s)$
Benzol	$\psi_R(e_{1g}) = \frac{1}{2}(p_2 + p_3 - p_5 - p_6) \quad (a_2 \text{ in } C_{2v})$
	$\psi_R(e_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6) \quad (b_1 \text{ in } C_{2v})$
	$\psi_R(a_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6) \quad (b_1 \text{ in } C_{2v})$
<i>Substituenten S</i>	
Äthylen	$\varphi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) \quad (b_1 \text{ in } C_{2v} \text{ bzw. } a'' \text{ in } C_s)$
Cyclopropan	$\varphi_S(e_A) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\bar{p}_1 + \bar{p}_2 + \bar{p}_3) \quad (b_1 \text{ in } C_{2v} \text{ bzw. } a'' \text{ in } C_s)$
Cyclobutan ^{b)}	$\varphi_S(es) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{p}_2 - \bar{p}_3) \quad (a_1 \text{ in } C_{2v} \text{ bzw. } a' \text{ in } C_s)$
	$\varphi_S(e_A) = 0.423(\bar{p}_1 + \bar{p}_3) - 0.432(\bar{p}_2 + \bar{p}_4) + 0.167(s_2 - s_4) - 0.231(h_2 + h'_2 - h_4 - h'_4) \quad (b_1 \text{ in } C_{2v} \text{ bzw. } a'' \text{ in } C_s)$
	$\varphi_S(es) = 0.423(\bar{p}_2 + \bar{p}_4) - 0.432(\bar{p}_1 + \bar{p}_3) + 0.167(s_1 - s_3) + 0.231(h_1 + h'_1 - h_3 - h'_3) \quad (a_1 \text{ in } C_{2v} \text{ bzw. } a' \text{ in } C_s)$

a) p_n bezeichnet ein $2p$ -AO des π -Systems R, \bar{p}_n ein tangenciales und p'_n ein radiales $2p$ -AO des Substituenten S, die Numerierung beginnt jeweils an der Verknüpfungsstelle. h_n und h'_n bezeichnen H-1s-AO's.

b) Koeffizienten nach einer MINDO/2-Rechnung¹⁷⁾. S und A bezieht sich auf das Symmetrieverhalten bezüglich einer Spiegelebene durch C-1 und C-3.

Vinylcyclopropan (2): Das Spektrum von **2** wurde bereits von *Heilbronner* et al. beschrieben¹⁴⁾. Wir gelangen zur gleichen Zuordnung (Tab. 1), die durch MINDO/2-Rechnungen²¹⁾ bestätigt wird (Tab. 4). Die Bestimmung von H_{RS} gelingt durch die Festlegung der Ausgangsenergie E_R des π -MO's des Vinylrestes. Nach *Heilbronner*²³⁾ 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^{4, 14, 23)}. Das e_S -Walsh-Orbital kann aus Symmetriegründen nicht mit dem π -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 Cyclopropan¹³⁾ 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 ($I_V = 9.52$ eV¹⁷⁾) zusammenfällt und daher für das durch Alkylsubstituenten vergleichbarer Größe induktiv gestörte π -MO als repräsentativ angesehen werden kann. Man kann daher auf eine geringe konjugative Wechselwirkung zwischen Cyclobutanring und π -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^{2,5}]decans und Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]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 ϵ [eV] einiger substituierter Cyclopropane und Cyclobutane

Verbindung	Zuordnung	I_V	ϵ	Verbindung	Zuordnung	I_V	ϵ
Cyclopropan ^{a)}	$\varphi_S(\text{es}), \varphi_S(\text{eA})$	10.9	-10.35	Cyclobutan ^{a)}	$\varphi_S(\text{es}), \varphi_S(\text{eA})$	11.0	-10.18
Methylcyclopropan ^{b,c)}	$\varphi_S(\text{es})$ $\varphi_S(\text{eA})$	10.9 10.1	- 9.92 - 9.43	Methylcyclobutan ^{c)}	$\varphi_S(\text{es})$ $\varphi_S(\text{eA})$	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 ^{c)}	$\varphi_S(\text{es})$ $\varphi_S(\text{eA})$	- -	- 9.44 -10.07
Tricyclo[3.2.2.0 2.4]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 2.5]decan	$\frac{1}{2}(\varphi_S(a') + \varphi_S(a''))$	9.67	

a) Zentrum der durch *Jahn-Teller*-Effekt aufgespaltenen ersten Bande^{13,6)}.

b) PE-Daten nach *Heilbronner et al.*²²⁾.

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 proportional²⁴⁾. 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 Perfluoreffektes²⁵⁾ 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 π -MO der Vinylgruppe, dem symmetrischen (e_S) und dem antisymmetrischen Walsh-Orbital (e_A) des Cyclopropyl- bzw. Cyclobutylrestes zuzuordnen (wobei natürlich das π -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- π -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 π -Wechselwirkung als bei konjugierten π -Systemen entsprechen würde. Setzt man dagegen mit $E_R = -9.51$ eV den Wert des durch sp^3 -Substitution induktiv gestörten π -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 ¹³C-H-Kopplung,

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

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

nahegelegt wird²⁶⁾. 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 π -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 π -Orbitalen von Nutzen. Die erste Bande ($I_v = 8.40$ eV) weist eine Progression von Schwingungen mit $\nu = 1460$ cm^{-1} und die zweite Bande ($I_v = 10.85$ eV) eine Progression mit $\nu = 1290$ 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 cm^{-1} für das erste bzw. zweite IP von 1,2-Dimethylnorbornan²⁷⁾ und 1421 und 1215 cm^{-1} für das erste bzw. zweite IP von 1,2-Dimethylenbicyclo[2.2.2]octan²⁷⁾. Nimmt man noch hinzu, daß die dritte Bande, die der Ionisation des ersten σ -Orbitals entsprechen sollte, mit $I_v = 11.6$ eV praktisch den gleichen Wert aufweist wie das erste σ -Orbital des Cyclopentens ($I_v = 11.7$ eV²⁸⁾), dürfte damit für das 3-Methylencyclopent-1-en, das als alkylsubstituiertes, *trans*-fixiertes Butadien betrachtet werden kann, die Orbitalsequenz π, π, σ gesichert sein.

Die Bestimmung von E_R und E_S gelingt durch die Heranziehung der Spektren von Vergleichsverbindungen: Methylencyclopentan und Cyclopenten weisen mit $I_v = 9.15$ eV¹³⁾ und $I_v = 9.12$ eV²⁸⁾ praktisch das gleiche IP auf. Bei Vereinigung der Teilsysteme zu 6 werden beide π -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 π -Banden des 2,3-Dimethylbutadiens = 9.4 eV²⁰⁾). Wegen der zufälligen Entartung ist die Differenz ΔI_{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.²⁰⁾ 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 π -Orbitals und des e_A -Walsh-Orbitals um knapp 0.7 eV bewirkt.

Für die Energie des π -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.

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

²⁷⁾ P. Asmus, Diplomarbeit Univ. Münster 1972.

²⁸⁾ 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 π -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 σ - π -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 π -Niveaus des Benzols (e_{1g} in D_{6h}) aufgehoben wird^{24, 15}; im Falle monosubstituierter Aromaten wirkt die Störung nur auf dasjenige π -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 π -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 π -Orbital des Benzols und dem π - 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 π -Orbitals des Benzols strittig ist²⁹. Aufgrund der Arbeiten von *Lindholm* et al.³⁰ gilt jedoch die Zuordnung des 5. IP des Benzols mit $I_v = 12.2$ eV zu diesem π -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 π -Orbital des Benzols und π - bzw. *Walsh*-Orbital des Substituenten zugeordnet, das zweite IP entspricht dem ungestörten π -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 aufweist¹⁵ (vgl. Tab. 2).

²⁹ S. D. *Worley*, Chem. Rev. **71**, 295 (1971).

³⁰ 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 π -Orbital des Benzols verwendet (-9.25 eV + 0.1 eV für den leicht destabilisierenden Effekt des sp^2 -Substituenten). Für das dritte π -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 σ -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 π -Orbitals des Cyclobutens (-9.43 eV²⁸⁾) und des Cyclopentens (-9.12 eV²⁸⁾) herangezogen und um $+0.1$ eV für den destabilisierenden Einfluß der sp^2 -Substituenten korrigiert.

Im Fall des Phenylcyclobutans schließlich wurde für das oberste π -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 π -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 π -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. π -Orbitale und das e_A -*Walsh*-Orbital des Cyclopropanes werden in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Heilbronner et al.*^{4,20)} um 0.6 bis 0.65 eV pro Alkylsubstituent destabilisiert.

2. Durch Vinylsubstitution werden π -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 σ -Orbitalen gleicher Symmetrie destabilisiert werden.

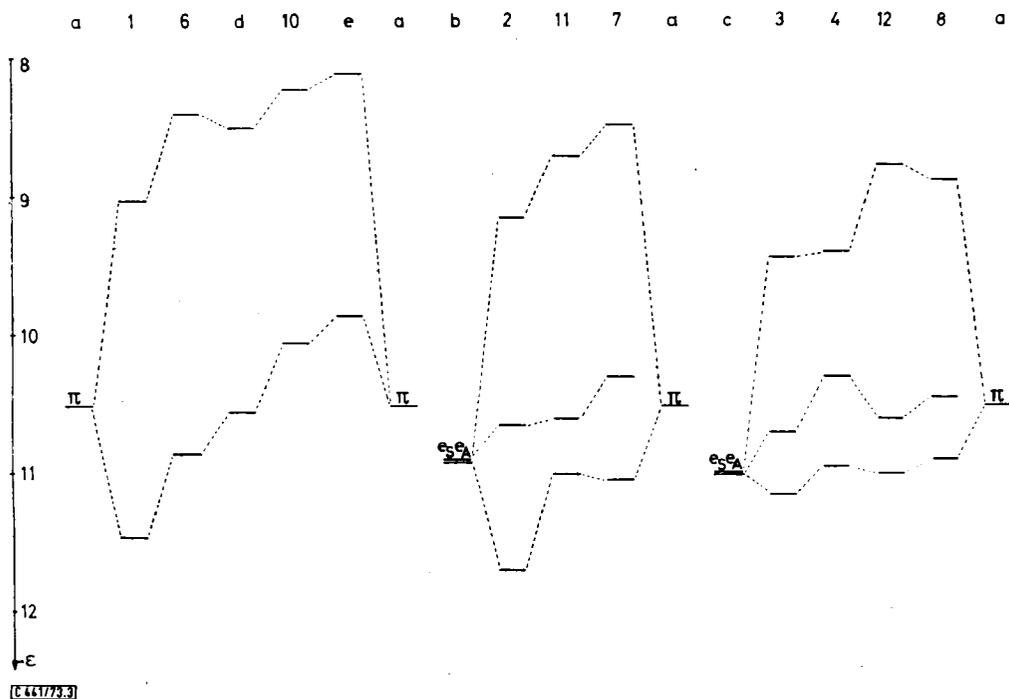


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der Verbindungen 1–4, 6–8, 10–12, des ¹Äthylens (a), des Cyclopropan (b), des Cyclobutans (c) und des Phenylcyclopentens (d)

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 π -Orbitale und der e_A -Walsh-Orbitale des Cyclopropan nicht additiv zu sein.

Zur Bestätigung der oben ermittelten β -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 π -System und Vinyl- bzw. Cyclopropyl-Gruppe und $\beta_{\rho\sigma} = -1.25$ eV für die Wechselwirkung zwischen π -System und Cyclobutanring ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Heilbronner et al.^{4,20)} 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 π -System ist jedoch konsistent mit unseren früheren Untersuchungen⁵⁾ und wurde auch von Heilbronner et al. bei der Analyse des Vinylcyclopropan-Spektrums erhalten²³⁾. 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 π -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 ϵ_i [eV] für die π -Orbitale Ψ_1 , Ψ_2 und Ψ_3 mit b_1 -Symmetrie der Verbindungen 10–12, des Styrols und des Phenylcyclopentens

Verbindung	Ψ_1		Ψ_2		Ψ_3				
	I_v	HMO1 a)	HMO2 a)	I_v	HMO1	HMO2	I_v	HMO1	HMO2
Styrol	8.50	-8.54	-8.53	10.55	-10.59	-10.55	12.1	-12.36	-12.11
1-Phenylcyclobuten (10)	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 (11)	8.71	-8.70	-8.70	11.0	-10.78	-10.73	12.2	-12.36	-12.12
Phenylcyclobutan (12)	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 π -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 π -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 β -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 π , π , σ und dem Wert $\beta_{\rho\sigma} = -2.45$ eV eine weitere experimentelle Bestätigung der Zuordnung π , π , σ 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 eV¹³⁾). 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 hergestellt³¹⁾.

Vinylcyclobutan (3) wurde nach *Overberger* et al. aus Cyclobutancarbonsäure gewonnen³²⁾.

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

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

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

³³⁾ 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 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (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): $m/e = 110$ ($\text{M}^{+\bullet}$).

C_8H_{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.³⁴) 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.³⁵) durch Cyclopropanierung des Methylencyclopentan-1-ols hergestellt wurde. Das Methylencyclopentanol erhält man nach *Dreiding* et al.³⁶) durch Reduktion des Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-methylesters mit LiAlH_4 in Äther.

Das nach *Alexander* et al.³⁷) 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 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (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): $m/e = 94$ ($\text{M}^{+\bullet}$).

C_7H_{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.³⁸) aus Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester, Ringschluß mit Dibrombutan zum Spiroketon und Pyrolyse des Tosylhydrazons dargestellt.

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

1-Phenylcyclobut-1-en (10) wurde nach *Burger* et al.⁴⁰) 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.⁴¹) Sdp. 38–40°C/1.8–2 Torr).

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

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

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

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

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

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

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

⁴¹) *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*⁴⁰⁾ aus Phenyllithium und Cyclopentanon dargestellt. Im Unterschied zum Phenylcyclobutanol spaltete das Phenylcyclopentanol spontan während der Destillation H₂O ab zum Phenylcyclopenten, Sdp. 102°C/16 Torr (Lit.⁴²⁾ 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.⁴²⁾ Sdp. 215°C).

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

Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decane und *Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane* wurden durch Hydrierung des *Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decane*⁴³⁾ bzw. *Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane*⁴³⁾ dargestellt. Schmp. von *Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane* 123–125°C (Lit.⁴⁵⁾ 125°C), Schmp. von *Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decane* 115–116°C (Lit.⁴⁴⁾ Sdp. 100°C/15 Torr). Da im Fall des *Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decane* in der Literatur⁴⁴⁾ keine spektroskopischen Daten vorhanden waren, wurde zur Charakterisierung eine Analyse durchgeführt.

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.91 H 11.77

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

⁴³⁾ *P. Bruckmann*, Diplomarbeit Univ. Münster 1971.

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

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