

## Konjugative Wechselwirkungen des Cyclobutans

Peter Bruckmann und Martin Klessinger\*

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

Eingegangen am 27. Mai 1977

Zur Analyse der konjugativen Eigenschaften des Cyclobutans wurden 1,1,3,3-Tetramethyl-2-vinyl- (3), 3-Ethynyl-1,1-dimethyl- (5) und 2-Ethynyl-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (6) synthetisiert. Aus den Photoelektronenspektren der vinylsubstituierten Cyclobutane und Vergleichsverbindungen läßt sich eine Wechselwirkung  $H_{RS} = -0.54 \text{ eV}$  ableiten, die im Rahmen eines LCBO-Modells die Konjugation zwischen Cyclobutan und  $\pi$ -System beschreibt. Diese Konjugation ist im Unterschied zu Cyclopropylderivaten nicht konformationsabhängig, wie die Spektren der ethynylsubstituierten Cyclobutane 4–6 zeigen. Die Konjugationsfähigkeit des Cyclobutans läßt sich durch Methylsubstitution, welche die Energiedifferenz zwischen Ring- und  $\pi$ -Orbitalen vermindert, beträchtlich steigern. Ohne diesen Effekt, der in  $\alpha$ -Stellung zum  $\pi$ -Substituenten besonders wirksam ist, übersteigt der Einfluß des Cyclobutans auf  $\pi$ -Systeme kaum den Einfluß vergleichbar großer Alkylsubstituenten.

### Conjugative Interactions of Cyclobutane

1,1,3,3-Tetramethyl-2-vinyl- (3), 3-ethynyl-1,1-dimethyl- (5), and 2-ethynyl-1,1,3,3-tetramethylcyclobutane (6) were synthesized in order to analyze the conjugative properties of cyclobutane. From the PE spectra of these compounds as well as of related model compounds an interaction term  $H_{RS} = -0.54 \text{ eV}$  to describe the conjugation between cyclobutane and a  $\pi$  system was obtained within the frame work of a LCBO model. From the spectra of the ethynyl-substituted cyclobutanes 4–6 it is seen that in contrast with the findings for the corresponding cyclopropyl compounds this conjugative interaction does not depend on the conformation. By means of methyl substitution which lowers the energy difference between cyclobutane and  $\pi$  orbitals, the conjugative power of the cyclobutane ring may be enhanced considerably. Without this effect which is particularly effective for the position  $\alpha$  relative to the  $\pi$  system, the influence of the cyclobutane on the  $\pi$  system hardly exceeds that of an alkyl substituent of comparable size.

Die Wechselwirkung zwischen einem Cyclopropanring und einem benachbarten Doppelbindungssystem sowie die Konformationsabhängigkeit dieser Wechselwirkung ist durch eine Vielzahl von experimentellen<sup>1–5)</sup> und theoretischen<sup>6–8)</sup> Untersuchungen gut bekannt.

<sup>1)</sup> P. v. R. Schleyer und V. Buss, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5880 (1969).

<sup>2)</sup> B. R. Ree und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1660 (1970).

<sup>3)</sup> G. L. Closs und H. B. Klinger, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3266 (1965).

<sup>4)</sup> R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta **54**, 1029 (1971).

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

<sup>6)</sup> R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5699 (1971).

<sup>7)</sup> L. Radom, J. A. Pople, V. Buss und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6380 (1970).

<sup>8)</sup> W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3082 (1975).

Die Frage, ob bei dem nächsthöheren Homologen, dem Cyclobutan, die *Walsh*-Orbitale eine ähnliche Rolle spielen wie beim Cyclopropan und mit den  $\pi$ -Orbitalen benachbarter Doppelbindungen in konjugative Wechselwirkung treten können, ist dagegen weniger gut untersucht. Theoretische Arbeiten<sup>6,8)</sup> lassen eine wesentlich schwächere, jedoch qualitativ ähnliche Wechselwirkung erwarten. Die experimentellen Ergebnisse sind teilweise widersprüchlich. Während sich UV-Spektren<sup>9)</sup>, Solvolyseexperimente<sup>10,11)</sup> und *Diels-Alder*-Reaktionen<sup>12)</sup> an Dienen, die durch einen Cyclobutanring überbrückt sind, im Sinne einer konjugativen Wechselwirkung zwischen den *Walsh*-Orbitalen und dem  $\pi$ -System bzw. Carbenium-Ionen-Zentrum deuten lassen, wurden bei *p*- und *m*-cyclobutylsubstituierten Benzoesäuren<sup>13)</sup> sowie bei der Solvolyse von Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,4</sup>]-oct-5-yl-Derivaten<sup>14)</sup> keine Hinweise auf eine solche Wechselwirkung gefunden.

Besonders gut sollten sich konjugative Wechselwirkungen zwischen dem Cyclobutanring und benachbarten  $\pi$ -Systemen mit Hilfe der Photoelektronen(PE)-Spektroskopie nachweisen lassen; in einer Reihe von Arbeiten<sup>15-17)</sup> wurde versucht, diese Wechselwirkung quantitativ zu erfassen. Es zeigte sich jedoch, daß die Effekte sehr klein sind, so daß sich bei der Beschreibung der konjugativen Wechselwirkung im Rahmen eines LCBO-Modells<sup>5)</sup> in der *Hückel*-Näherung für das Resonanzintegral  $\beta_{\rho\sigma}$  der Bindung zwischen den Atomen  $\rho$  und  $\sigma$  im Cyclobutyl- bzw. Vinylrest mit  $\beta_{\rho\sigma} = -1.25 \text{ eV}$ <sup>15)</sup> bzw.  $\beta_{\rho\sigma} = -1.9 \text{ eV}$ <sup>16,17)</sup> recht unterschiedliche Werte ergaben. Tatsächlich sind die beobachteten Änderungen der Ionisationspotentiale kaum größer, als man sie für normale Alkylsubstitution zu erwarten hätte, und über die Konformationsabhängigkeit dieser Wechselwirkung ist bisher nichts bekannt.

Eine Rechtfertigung der Beschreibung der Elektronenstruktur des Cyclobutans durch *Walsh*-Orbitale ist durch den quantitativen Nachweis einer konjugativen Wechselwirkung zwischen Cyclobutanring und benachbartem  $\pi$ -System nur dann möglich, wenn es gelingt, Verbindungen zu finden, in denen die Änderung der Ionisationspotentiale infolge dieser Wechselwirkung deutlich größer ist als die für Alkylsubstitution zu erwartenden Verschiebungen. Da die Effekte der Wechselwirkung zweier Orbitale unterschiedlicher Energie der Energiedifferenz der Ausgangsorbitale umgekehrt proportional sind, sollte man durch eine Destabilisierung der *Walsh*-Orbitale, die sie energetisch näher an die  $\pi$ -Orbitale heranbringt, die Möglichkeiten einer quantitativen Bestimmung dieser Wechselwirkung erheblich verbessern können. Die gewünschte Destabilisierung der *Walsh*-Orbitale kann man durch Methylsubstitution erreichen<sup>18)</sup>. Wir haben daher die Modellverbindungen **1–6** dargestellt, ihre PE-Spektren untersucht und MINDO/3-Rechnungen durchgeführt, um mit ihrer Hilfe die PE-Spektren zu deuten.

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

<sup>10)</sup> S. Winstein, F. Gadiant, E. T. Stafford und P. E. Klinedienst, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5895 (1958).

<sup>11)</sup> K. B. Wiberg und B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4433 (1966).

<sup>12)</sup> C. Capozzi und H. Hoogveen, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1479 (1975).

<sup>13)</sup> R. C. Hahn, T. F. Corbin und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3404 (1968).

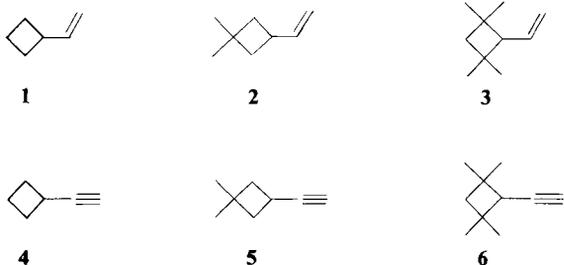
<sup>14)</sup> L. A. Paquette, O. Cox, M. Oku und R. P. Henzel, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4892 (1974).

<sup>15)</sup> P. Bruckmann und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **107**, 1108 (1974).

<sup>16)</sup> P. Bischof, R. Gleiter, A. de Meijere und L. U. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1519 (1974).

<sup>17)</sup> R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8 (1977).

<sup>18)</sup> P. Bruckmann und M. Klessinger, unveröffentlichte Ergebnisse.

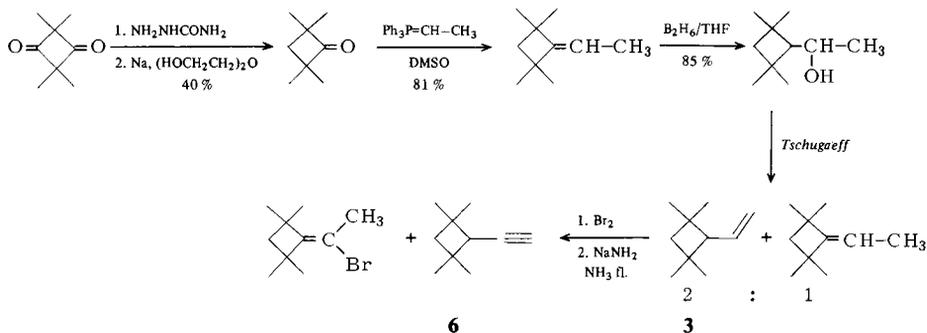


Die Daten der Vinylcyclobutane 1–3 wurden herangezogen, um Aufschluß darüber zu erhalten, ob durch die Methylsubstitution die Effekte einer eventuellen konjugativen Wechselwirkung zwischen *Walsh*-Orbitalen und benachbartem  $\pi$ -System so groß werden können, daß sie sich einerseits im Rahmen eines LCBO-Modells quantitativ erfassen lassen und andererseits auch bei Solvolyse-Experimenten und anderen Reaktionen eindeutig zutage treten. An Hand der Spektren der Ethynylcyclobutane 4–6 wurde geprüft, ob für diese Wechselwirkung eine ähnliche Konformationsabhängigkeit zu beobachten ist, wie sie für die Wechselwirkung des Cyclopropylrestes mit benachbarten  $\pi$ -Systemen gefunden wurde.

### Synthese der Modellverbindungen

Die Darstellung der Verbindungen 1, 2 und 4 wurde bereits beschrieben<sup>5, 15)</sup>. Das Ethinylderivat 5 wurde durch Bromierung von 2 und anschließende HBr-Abspaltung mit KOH in Ethoxyethanol erhalten. Die Synthese der Tetramethylderivate 3 und 6 erfolgte ausgehend vom leicht zugänglichen Tetramethylcyclobutandion<sup>19)</sup> auf dem im Schema 1 angegebenen Weg.

Schema 1



<sup>19)</sup> L. L. Miller und J. R. Johnson, J. Org. Chem. **1**, 135 (1936).

## Zuordnung und Interpretation der PE-Spektren

Die Ionisationspotentiale des Cyclobutans, des 1,1-Dimethylcyclobutans und des 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutans sowie der entsprechenden Vinylcyclobutane **1–3** und Ethinylcyclobutane **4–6** sind zusammen mit den Ergebnissen der MINDO/3-Rechnungen<sup>20, 21)</sup> in Tab. 1–3 zusammengestellt. Der Zuordnung und Interpretation der PE-Spektren liegt die Modellvorstellung zugrunde, daß sich die Wellenfunktionen der Systeme **1–6** durch Kombination der Wellenfunktionen des Cyclobutanringes und des entsprechenden  $\pi$ -Systems verstehen lassen, so daß der Vergleich der Ionisationspotentiale der Gesamtsysteme mit denen der Teilsysteme im Rahmen von *Koopmans* Näherung<sup>22, 23)</sup> Aufschluß über das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen diesen Teilsystemen gibt.

Tab. 1. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v$  [eV] sowie nach dem MINDO/3-Verfahren<sup>20, 21)</sup> berechnete Orbitalenergien  $\varepsilon(\text{MINDO})$  [eV] einiger substituierter Cyclobutane

	$I_v$	$-\varepsilon(\text{MINDO})$	Zuordnung <sup>a)</sup>
	10.75 (11.02) <sup>b)</sup>	10.44	$3e_u(\Phi_1, \Phi_2)$
	11.3 (11.02)		
	11.7	11.0	$1b_{1u}(\Phi_3)$
	12.52	12.15	$1b_{1g}(\Phi_4)$
	13.33	12.85	$1e_g$
13.58			
Cyclobutan ( $D_{4h}$ )	10.12 (10.3) <sup>b)</sup>	9.95	$a'(\Phi_2)$
	10.8 (10.65)	10.25	$a''(\Phi_1)$
	11.15	10.45	$a'(\Phi_3)$
	11.55	11.37	$a''(\Phi_4)$
	12.35	11.53	$a'(\sigma)$
	12.75	12.40	$a''(\sigma)$
	9.68 (9.75) <sup>b)</sup>	9.61	$b_{3u}(\Phi_1)$
	10.69 (10.61)	10.21	$b_{2u}(\Phi_2)$
	11.1	10.3	$b_{1u}(\Phi_3)$
	11.5	10.79	$b_{1g}(\Phi_4)$
	12.4	10.81	$b_{2g}(\sigma)$
1,1-Dimethylcyclobutan ( $C_s$ )	12.7	12.24	$b_{1u}(\sigma)$
	12.4	10.81	$b_{2g}(\sigma)$
	12.7	12.24	$b_{1u}(\sigma)$

<sup>a)</sup> Zur Definition der Orbitale  $\Phi_1 - \Phi_4$  des Cyclobutanringes sowie des  $\pi$ -Orbitals des Vinylrestes vgl. Abb. 1.

<sup>b)</sup> Die Werte in Klammern beziehen sich auf die für die *Jahn-Teller*-Aufspaltung bzw. Pseudo-*Jahn-Teller*-Aufspaltung korrigierten Ionisationspotentiale<sup>29)</sup>.

<sup>20)</sup> R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285, 1294 (1975).

<sup>21)</sup> Es wurde die von Dewar et al.<sup>20)</sup> optimierte Geometrie für den Cyclobutanteil benutzt, sonst wurden Standardgeometrien verwendet.

<sup>22)</sup> T. Koopmans, Physica **1**, 104 (1934).

<sup>23)</sup> Zu möglichen Fehlerquellen bei der Anwendung von *Koopmans* Theorem vgl. z. B. F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuwenschwander, Angew. Chem. **85**, 414 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 422 (1973).

Tab. 2. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v$  [eV] sowie nach dem MINDO/3-Verfahren<sup>20, 21)</sup> und dem LCBO-Modell berechnete Orbitalenergien  $\varepsilon(\text{MINDO})$  [eV] bzw.  $\varepsilon(\text{LCBO})$  [eV] der Vinylcyclobutane 1–3

	$I_v$	$-\varepsilon(\text{MINDO})$	$-\varepsilon(\text{LCBO})$	Zuordnung <sup>a)</sup>
	9.44	9.53	9.48	$a''(\pi, \Phi_1, \Phi_4)$
	10.75	9.99	—	$a'(\Phi_2)$
	11.15	10.83	11.18	$a''(\Phi_1, \pi, \Phi_4)$
	11.5	10.78	—	$a'(\Phi_3)$
	12.45	12.77	12.62	$a''(\Phi_4, \Phi_1, \pi)$
Vinylcyclobutan (1) ( $C_s$ )	12.75	11.65	—	$a'(\sigma)$
	9.40	9.51	9.40	$a''(\pi, \Phi_1, \Phi_4)$
	10.3	9.63	—	$a'(\Phi_2)$
	10.95	10.38	10.85	$a''(\Phi_1, \pi, \Phi_4)$
	11.2	10.39	—	$a'(\Phi_3)$
1,1-Dimethyl-3-vinylcyclobutan (2) ( $C_s$ )	11.9	12.2	11.82	$a''(\Phi_4, \Phi_1, \pi)$
	12.7	11.1	—	$a'(\sigma)$
	9.10	—	9.15	$a''(\pi, \Phi_1, \Phi_4)$
	10.05	—	10.19	$a''(\Phi_1, \pi, \Phi_4)$
	10.60	—	—	$a'(\Phi_2)$
	11.0	—	—	$a'(\Phi_3)$
1,1,3,3-Tetramethyl-2-vinylcyclobutan (3) ( $C_s$ )	11.4	—	11.67	$a''(\Phi_4, \Phi_1, \pi)$
	12.1	—	—	$a'(\sigma)$

<sup>a)</sup> Zur Definition der Orbitale  $\Phi_1$ – $\Phi_4$  des Cyclobutanringes sowie des  $\pi$ -Orbitals des Vinylrestes vgl. Abb. 1.

Tab. 3. Vertikale Ionisationspotentiale  $I_v$  [eV] sowie nach dem MINDO/3-Verfahren<sup>20, 21)</sup> und dem LCBO-Modell berechnete Orbitalenergien  $\varepsilon(\text{MINDO})$  [eV] bzw.  $\varepsilon(\text{LCBO})$  [eV] der Cyclobutylacetylene 4–6

	$I_v$	$-\varepsilon(\text{MINDO})$	$-\varepsilon(\text{LCBO})$	Zuordnung <sup>a)</sup>
	10.02	9.71	9.76	$a''(\pi, \Phi_1, \Phi_4)$
			9.72	9.78
	11.4	10.77	11.22	$a'(\Phi_2, \pi', \Phi_3)$
	11.85	10.95	11.23	$a''(\Phi_1, \pi', \Phi_4)$
	12.3	11.28	11.82	$a'(\Phi_3, \Phi_2, \pi')$
Ethinylcyclobutan (4) ( $C_s$ )	13.25	13.21	12.64	$a''(\Phi_4, \Phi_1, \pi)$
	13.9	12.85	—	$a''(\sigma)$
	9.78	9.51	9.59	$a'(\pi', \Phi_2, \Phi_3)$
	9.92	9.70	9.66	$a''(\pi, \Phi_1, \Phi_4)$
	10.7	10.41	10.64	$a'(\Phi_2, \pi', \Phi_3)$
	10.9	10.45	10.88	$a''(\Phi_1, \pi, \Phi_4)$
	11.25	10.67	11.31	$a'(\Phi_3, \Phi_2, \pi')$
3-Ethinyl-1,1-dimethylcyclobutan (5) ( $C_s$ )	11.65	12.65	11.75	$a''(\Phi_4, \Phi_1, \pi)$
	12.5	11.73	—	$a'(\sigma)$
	9.33	—	9.31	$a''(\pi, \Phi_1, \Phi_4)$
	9.55	—	9.67	$a'(\pi', \Phi_2, \Phi_3)$
	10.3	—	10.34	$a''(\Phi_1, \pi, \Phi_4)$
	11.1	—	10.83	$a'(\Phi_2, \pi', \Phi_3)$
2-Ethinyl-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (6) ( $C_s$ )	11.35	—	11.31	$a'(\Phi_3, \Phi_2, \pi')$
	11.7	—	11.70	$a''(\Phi_4, \Phi_1, \pi)$
	12.6	—	—	$a''(\sigma)$

<sup>a)</sup> Zur Definition der Orbitale  $\Phi_1$ – $\Phi_4$  des Cyclobutanringes sowie der Orbitale  $\pi$  und  $\pi'$  der Acetylengruppierung vgl. Abb. 1.

## Methylsubstituierte Cyclobutane

In Abb. 1 sind die obersten Orbitale  $\Phi_1 - \Phi_4$  des Cyclobutanringes dargestellt. Durch Methylsubstitution werden diese Orbitale alle destabilisiert<sup>18)</sup>, wobei nach den Ergebnissen der MINDO/3-Rechnungen die Form der Orbitale und die Größe der LCAO-MO-Koeffizienten erhalten bleiben, so daß auch in den methylsubstituierten Cyclobutanen von *Walsh*-Orbitalen gesprochen werden kann. Auch ändert sich (abgesehen von den im Cyclobutan entarteten Orbitalen  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$ , die bei Symmetrieeinminderung aufspalten) die Reihenfolge der Orbitale nicht, was sich außer durch die Rechnung durch einen in allen Spektren wiederkehrenden Bandenzug belegen läßt. Ein Vergleich der ersten IP's des Cyclobutans und des 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutans macht deutlich, daß der Energieunterschied  $\Delta IP_{1,2}$  von dem der *Jahn-Teller*-Aufspaltung entsprechenden Wert  $\Delta IP_{1,2} = 0.55$  eV bis auf  $\Delta IP_{1,2} = 1.01$  eV wächst; eine Komponente des entarteten *Walsh*-Orbitals wird also wesentlich stärker destabilisiert als die andere. Die MINDO/3-Rechnungen zeigen, daß dasjenige Orbital stärker destabilisiert wird, das an der Verknüpfungsstelle das radiale Hybrid-AO mit s-Charakter aufweist (vgl. Abb. 1) und mit dem Methylsubstituenten  $\sigma$ -artig überlappen kann<sup>18)</sup>. Mit der Bezeichnung der Abb. 1 wird z.B. bei Substitution in 2- und 4-Stellung  $\Phi_1$  stärker destabilisiert als  $\Phi_2$ , bei Substitution in 1- und 3-Stellung dagegen wird  $\Phi_2$  stärker destabilisiert. Der Substituenteneffekt eröffnet also die Möglichkeit, die Wellenfunktion des Cyclobutans gleichsam „abzutasten“ und die Ringorbitale unterschiedlich zu destabilisieren.

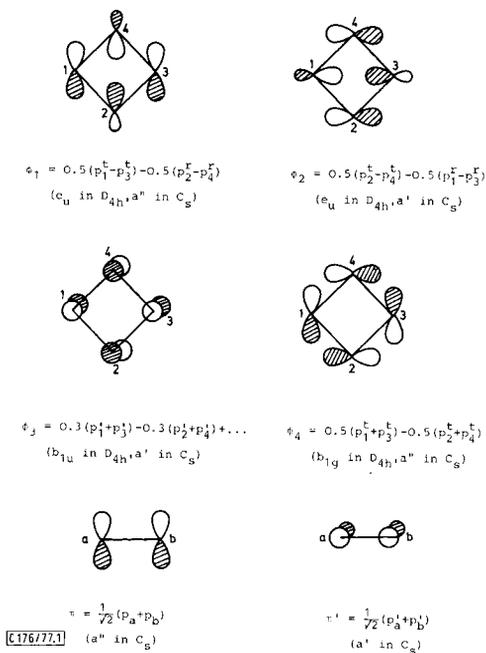


Abb. 1. Basisorbitale  $\Phi_1 - \Phi_4$  des Cyclobutananteils,  $\pi$  des Vinylteils und  $\pi$  bzw.  $\pi'$  des Acetylanteils.  $p_n$  und  $p'_n$  bezeichnen die zueinander senkrecht stehenden  $2p$ -AO's am C-Atom  $n$ ,  $p'_n$  und  $p''_n$  tangential bzw. radial zum Ring stehende AO's, wobei die  $p'_n$  Hybridorbitale mit etwas s-Charakter sind

## Vinylcyclobutane 1–3

In Abb. 2 sind die ersten Ionisationspotentiale der Vinylcyclobutane **2** und **3** mit den entsprechenden Ionisationspotentialen der Teilsysteme korreliert. Dabei wurde als Ausgangspunkt für ein monosubstituiertes  $\pi$ -Niveau, das nur durch den „induktiven“ Effekt<sup>24)</sup> einer Alkylgruppe gestört ist, das erste Ionisationspotential des 1-Pentens gewählt ( $IP_1 = 9.77 \text{ eV}^{25)}$ ).

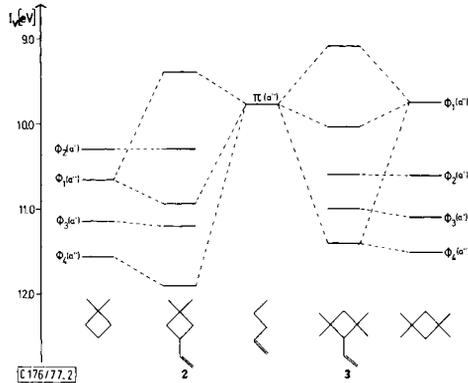


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der Vinylverbindungen **2** und **3**, des 1-Pentens, des 1,1-Dimethylcyclobutans und des 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutans (Entsprechend der in Abb. 1 angegebenen Bezifferung stehen die Vinylreste in 1-Stellung, die Methylgruppen bei den Dimethylverbindungen in 3-Stellung und bei den Tetramethylverbindungen in 2- und 4-Stellung)

Die Festlegung der Ausgangsenergien der Orbitale der Teilsysteme vor der Wechselwirkung ist nicht unproblematisch, da sie eine Trennung der modellabhängigen induktiven und konjugativen Effekte voraussetzt, was nicht ohne Willkür möglich ist. Doch kann man annehmen, daß die Destabilisierung eines  $\pi$ -Systems sowohl von der Größe der Alkylsubstituenten als auch von ihrer Verzweigung abhängt<sup>26)</sup>. Wählt man zur Simulation des „induktiven Effektes“<sup>15)</sup> des Cyclobutylrestes einen Cyclohexylsubstituenten, so wird die induktive Wechselwirkung sicher überschätzt, da die hochliegenden Ribbon-Orbitale<sup>27)</sup> des Vergleichssubstituenten selbst einen gewissen Konjugationseffekt ausüben. Nimmt man andererseits die rein induktive<sup>28)</sup> Störung des  $\pi$ -Systems durch eine Methylengruppe im Cyclopentadien<sup>16, 17)</sup>, so wird die induktive Destabilisierung durch den Cyclobutylrest unterschätzt. Der Alkylrest im 1-Penten dagegen ist einerseits von vergleichbarer Größe wie der Cyclobutylrest und besitzt andererseits keine hochliegenden- $\sigma$ -Orbitale.

Vinylsubstituenten beeinflussen nach bisherigen Erfahrungen<sup>15–17)</sup> die Ausgangsenergien der Cyclobutanorbitale nur geringfügig. Für den Cyclobutananteil wurden des-

<sup>24)</sup> Im Rahmen des LCBO-Modells wird unter „induktivem“ Effekt die Summe der Energieänderungen verstanden, die durch Ersatz eines H-Atoms am Zentrum  $\mu$  eines  $\pi$ -Systems durch ein C-Atom ( $\delta\alpha_\mu$  in der Hückeltheorie) und durch Hyperkonjugation mit nicht explizit berücksichtigten  $\sigma$ - bzw. antibindenden Orbitalen hervorgerufen werden.

<sup>25)</sup> H. Friege, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.

<sup>26)</sup> P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1677 (1970).

<sup>27)</sup> R. Hoffmann, P. D. Mollère und E. Heilbronner, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4860 (1973).

<sup>28)</sup> Im Cyclopentadien läßt sich aus Symmetriegründen der rein induktive Effekt (Störung  $\delta\alpha_\mu$ ) von der Hyperkonjugation trennen, vgl. Lit.<sup>16)</sup>.

halb die Ionisationspotentiale der entsprechend methylsubstituierten Cyclobutane (1,1-Dimethylcyclobutan bzw. 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutan, vgl. Tab. 1) eingesetzt, wobei die den Orbitalen  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  entsprechenden  $IP$ 's nach einer von Heilbronner et al.<sup>29)</sup> angegebenen Formel für den Pseudo-Jahn-Teller-Effekt korrigiert sind.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß das  $\pi$ -Orbital in den Vinylcyclobutanen **2** und **3** gegenüber dem Bezugspunkt 1-Penten destabilisiert wird, doch ist die Verschiebung im Fall des 1,1-Dimethylderivats **2** mit 0.37 eV kaum größer als im Vinylcyclobutan **1** (Tab. 2, 0.33 eV). Anders ist die Situation jedoch bei der Tetramethylverbindung **3**: bei einer Verschiebung von 0.67 eV liegt das  $\pi$ -Niveau mit  $IP_1 = 9.1$  eV in derselben Größenordnung wie  $\pi$ -Niveaus des Vinylcyclopropans (9.15 eV)<sup>15)</sup> und des Butadiens (9.03 eV)<sup>30)</sup>.

Die Ionisationspotentiale, die den Cyclobutanorbitalen zuzuordnen sind, werden durch die Einführung des Vinylsubstituenten in 1-Stellung entsprechend der in Abb. 1 angegebenen Bezifferung stabilisiert ( $\Phi_1$  und  $\Phi_4$  in **2** bzw.  $\Phi_1$  in **3**) oder bleiben nahezu unverändert ( $\Phi_2$  und  $\Phi_3$ ). Dieser Befund läßt sich leicht verstehen, wenn man voraussetzt, daß die Vinylverbindungen überwiegend in der *s-trans*-Konformation vorliegen und damit der Punktgruppe  $C_s$  angehören. Die Cyclobutanorbitale  $\Phi_1$  und  $\Phi_4$  besitzen dann wie das Orbital  $\pi$  des Vinylteils  $a''$ -Symmetrie und können mit diesem in Wechselwirkung treten, während die Orbitale  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  mit  $a'$ -Symmetrie unverändert bleiben sollten. Lediglich  $\Phi_4$  in **3** weicht von der Erwartung ab. Offensichtlich ist das einfache Modell an dieser Stelle überstrapaziert und tieferliegende  $\sigma$ -Orbitale müßten in die Betrachtung einbezogen werden.

Eine Zuordnung auf der Grundlage von Koopmans Näherung<sup>22)</sup> anhand der Ergebnisse der MINDO/3-Rechnungen<sup>20, 21)</sup> (vgl. Tab. 1) führt zu den gleichen Ergebnissen und bestätigt damit die Überlegungen, die zu der Aufstellung des Orbitalwechselwirkungsdiagramms in Abb. 2 führen. Allerdings erhält man nach den Rechnungen für die Vinylcyclobutane ein  $\sigma$ -Orbital, das zwischen  $\Phi_3$  und der tiefsten Kombination aus den Orbitalen  $\Phi_4$ ,  $\Phi_1$  und  $\pi$  liegen sollte. Gegen diese Zuordnung spricht jedoch sowohl der bereits erwähnte, für die Cyclobutane sowie die Vinylcyclobutane charakteristische Bandenzug als auch die bekannte Tatsache<sup>20)</sup>, daß solche hochliegenden  $\sigma$ -Orbitale in  $\pi$ -Systemen ein Artefakt des MINDO/3-Verfahrens darstellen.

Das Korrelationsdiagramm in Abb. 2 läßt erkennen, wie durch Methylsubstitutionen in unterschiedlichen Positionen des Ringes die Lage der Walsh-Orbitale und damit die Konjugationsfähigkeit des Cyclobutanrings verändert werden kann: Substitution in  $\beta$ -Stellung zur Vinylgruppe destabilisiert überwiegend das Orbital  $\Phi_2$ , das aus Symmetriegründen nicht mit dem  $\pi$ -Orbital in Wechselwirkung treten kann, so daß die konjugative Wechselwirkung in **2** sich praktisch nicht von derjenigen im unsubstituierten Vinylcyclobutan **1** unterscheidet; Substitution in  $\alpha$ -Stellung dagegen destabilisiert  $\Phi_1$ , das die gleiche Symmetrie besitzt wie das  $\pi$ -Orbital, so daß infolge starker Verminderung der Energiedifferenz zwischen diesen beiden Orbitalen die Wechselwirkung in **3** deutlich größer ist als in **1**.

<sup>29)</sup> F. Brogli, J. K. Crandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen und S. A. Sojka, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 455 (1973).

<sup>30)</sup> D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970.

## Ethinylcyclobutane 4–6

Analog dem Korrelationsdiagramm der Vinylcyclobutane **2** und **3** läßt sich ausgehend von den Ionisationspotentialen der methylsubstituierten Cyclobutane sowie des 1-Pentins ( $IP_1 = 10.1\text{eV}$ ) als Modell für die induktiv gestörten<sup>24)</sup>  $\pi$ -Orbitale des Acetylens das in Abb. 3 angegebene Korrelationsdiagramm für die experimentellen Ionisationspotentiale der Ethinylcyclobutane **5** und **6** konstruieren. Im Unterschied zu Abb. 2 bleibt beim Übergang von den Teilsystemen zu den kombinierten Systemen kein Ionisationspotential unverändert. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß in den Verbindungen **4–6**, die der Punktgruppe  $C_s$  angehören, eines der beiden aufeinander senkrecht stehenden  $\pi$ -Orbitale des Acetylenteils  $a''$ -Symmetrie besitzt und daher mit den Cyclobutanorbitalen  $\Phi_1$  und  $\Phi_4$  in Wechselwirkung treten kann, während das andere, hier mit  $\pi'$  bezeichnete Orbital  $a'$ -Symmetrie besitzt und mit  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  in Wechselwirkung treten kann. Dabei entsprechen die Wechselwirkungen der  $a''$ -Orbitale denen in der „bisected“-Konformation des Vinylcyclobutans, die Wechselwirkungen der  $a'$ -Orbitale denen in der „perpendicular“-Konformation des Vinylcyclobutans (Abb. 4). Diese Über-

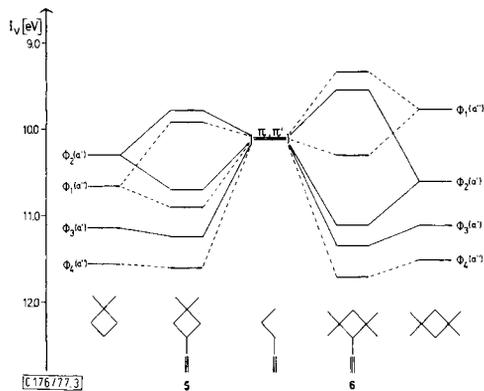


Abb. 3. Korrelationsdiagramm der Ethinylverbindungen **5** und **6**, des 1,1-Dimethylcyclobutans und des 1,1,3,3-Tetramethylcyclobutans. (Entsprechend der in Abb. 1 angegebenen Bezifferung stehen die Ethinylreste in 1-Stellung, die Methylgruppen bei den Dimethylverbindungen in 3-Stellung und bei den Tetramethylverbindungen in 2- und 4-Stellung)

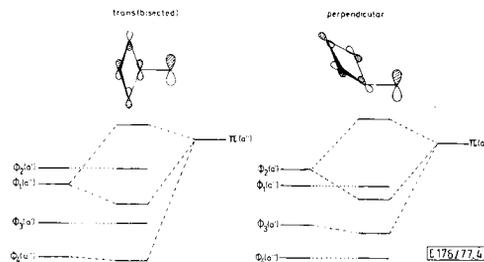


Abb. 4. Wechselwirkungen der Basisorbitale  $\Phi_1 - \Phi_4$  mit einem  $C2pAO$  in der  $s$ -*trans*(bisected) und in der perpendicular Konformation des Cyclobutylcarbinyls

legungen führen zu der in Tab. 3 angegebenen Zuordnung der ersten 6  $IP$ 's zu den Kombinationen aus den Orbitalen  $\Phi_1 - \Phi_4$  des Cyclobutanteils und den Orbitalen  $\pi$  und  $\pi'$  des Acetylteils. Die Ergebnisse der MINDO/3-Rechnungen stützen diese Zuordnung und zeigen, wiederum abgesehen von einem hochliegenden  $\sigma$ -Orbital, eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen  $IP$ 's.

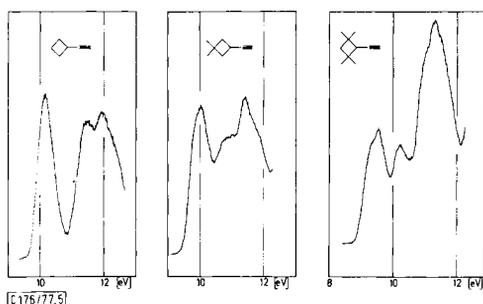


Abb. 5. Photoelektronenspektren der Ethinylverbindungen 4–6 im Bereich von 8–12 eV

Sind die konjugativen Wechselwirkungen in beiden Konformationen unterschiedlich genug, wie im Fall des Cyclopropylacetylen<sup>5)</sup>, ist eine Aufspaltung der ersten beiden Ionisationen zu erwarten, die den antibindenden Kombinationen aus Cyclobutan- und Acetylen-Orbitalen entsprechen; die Größe der Wechselwirkungen läßt sich in diesem Fall für beide Konformationen getrennt bestimmen. Die Veränderung des Energieabstandes zwischen  $\pi$ - und Ringorbitalen durch unterschiedliche Methylsubstitutionen gibt zudem die Möglichkeit, das Ausmaß der Wechselwirkungen in beiden Konformationen zu variieren.

In Abb. 3 und Tab. 3 gibt sich die zunehmende Wechselwirkung zwischen  $\pi$ - und Ringorbitalen in der Reihe der Ethinylcyclobutane 4–6 durch die steigende Destabilisierung des Zentrums der beiden ersten Ionisationen um 0.08 eV für 4, 0.25 eV für 5 und 0.66 eV für 6 gegenüber dem Ausgangspunkt 1-Pentin zu erkennen.

Im Cyclobutylacetylen 4 ist die Energiedifferenz zwischen  $\pi$ - und Ringorbitalen offensichtlich zu groß, um eine merklich größere Destabilisierung als durch vergleichbar große Alkylsubstituenten zu bewirken. Deutliche Verschiebungen ergeben sich erst für 5, wo durch die Methylsubstitution im wesentlichen  $\Phi_2$  destabilisiert wurde, und vor allem für 6, wo hauptsächlich  $\Phi_1$  deutlich angehoben ist. Trotz Variation der Energien der Ringorbitale bleibt aber die Aufspaltung der ersten beiden  $IP$ 's kleiner als 0.25 eV (vgl. Abb. 3, Abb. 5 und Tab. 3).

### Diskussion der Ergebnisse

Die im Korrelationsdiagramm der Abb. 2 zusammengefaßten Ergebnisse lassen deutlich erkennen, daß die Fähigkeit des Cyclobutanringes zur Konjugation mit benachbarten  $\pi$ -Systemen zu deutlich größeren Effekten führen kann, als die Fähigkeit vergleichbar großer Alkylgruppen zur Hyperkonjugation. Um dieses Ergebnis durch eine von der PE-Spektroskopie unabhängige Methode zu erhärten und um ein für chemische Reaktionen relevantes Beispiel zu geben, werden in Tab. 4 die elektrochemischen

Oxidationspotentiale ( $E_p$ )<sup>31)</sup> der Vinylcyclobutane **2** und **3** untereinander und mit denen anderer Olefine verglichen. Auch hier findet man wie bei den Ionisationspotentialen für das Tetramethylvinylcyclobutan **3** praktisch den gleichen Wert wie für das Vinylcyclopropan. Der Tetramethylcyclobutylrest sollte sich also auch bei der Stabilisierung von  $\alpha$ -Carbeniumionen ähnlich verhalten wie der Cyclopropylrest, was sich durch Solvolyseexperimente nachweisen ließe.

Tab. 4. Peakpotentiale<sup>a)</sup> einiger Olefine<sup>32)</sup>

Verbindung	$E_p$ [V]	$IP_1$ [eV]
1,3-Pentadien	1.68	8.61 <sup>18)</sup>
Vinylcyclopropan	2.03	9.15
<b>3</b>	2.09	9.10
<b>2</b>	2.27	9.40
Neohexen	2.64	9.67 <sup>18)</sup>

<sup>a)</sup> Gemessen an einer Pt-Anode gegen Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> in Acetonitril bei +20°C und bei einer Durchfahrgeschwindigkeit von 80 mV/s in einer Acetonitrillösung, 0.5 M an NaClO<sub>4</sub>.

Im Rahmen der *Hückel*-Näherung lassen sich anhand des LCBO-Modells Zahlenwerte für die Konjugationsfähigkeit durch Bestimmung des Wechselwirkungsterms  $H_{RS}$  zwischen den Orbitalen der Teilsysteme R und S aus den Korrelationsdiagrammen entnehmen. Im Unterschied zum Vinylcyclopropan sind dabei im Falle des Vinylcyclobutans zwei Ringorbitale zu berücksichtigen, da von den Orbitalen geeigneter Symmetrie ( $a''$ ) außer  $\Phi_1$  auch  $\Phi_4$  energetisch nicht allzuweit vom  $\pi$ -Orbital der Vinylgruppe entfernt liegt. Mit Hilfe der zur Aufstellung des Korrelationsdiagrammes in Abb. 2 verwendeten Ausgangsenergien sowie eines Wechselwirkungstermes  $H_{RS} = -0.54$  eV sowohl für die Wechselwirkung zwischen  $\Phi_1$  und  $\pi$  als auch zwischen  $\Phi_4$  und  $\pi$  erhält man durch Lösung des  $[3 \times 3]$ -Säkulärproblems die in Tab. 2 unter  $-\epsilon(\text{LCBO})$  angegebenen Werte. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Ionisationspotentialen ist überraschend gut, wenn man in Rechnung stellt, wie einfach das verwendete LCBO-Modell ist. Der Wert  $H_{RS} = -0.54$  eV liegt zwischen den früher abgeleiteten Werten  $H_{RS} = -0.4$  eV<sup>15)</sup> und  $H_{RS} = -0.67$  eV<sup>16)</sup>; die Unterschiede sind vor allem auf die Unsicherheit in der Wahl der Ausgangsenergien für die Orbitale der Teilsysteme zurückzuführen, die hier wegen des geringen Betrages des Wechselwirkungstermes besonders stark ins Gewicht fallen. Doch kommt im Vergleich mit dem Wechselwirkungsterm  $H_{RS} = -1.25$  eV für die Konjugation zwischen Vinyl- und Cyclopropyleinheit die gegenüber dem Cyclopropan stark verminderte Konjugationswechselwirkung des Cyclobutans deutlich zum Ausdruck.

Mit Hilfe der in Abb. 1 angegebenen LCAO-Koeffizienten der Ausgangsorbitale der Teilsysteme erhält man aus dem Wechselwirkungsterm  $H_{RS}$  für das Resonanzintegral der „ $\pi$ -Bindung“ zwischen Cyclobutanring und  $\pi$ -System

$$\beta_{\rho\pi} = -0.54 / (0.5 \cdot 0.707) = -1.52 \text{ eV.}$$

<sup>31)</sup> M. Klehr, Dissertation, Univ. Münster 1976.

<sup>32)</sup> Die Autoren danken Dipl.-Chem. H. Baltes, Münster, für die Ausführung der Messungen.

Dieser Wert ist zu vergleichen mit  $\beta_{\rho\sigma} = -2.15 \text{ eV}^{15)}$  und  $\beta_{\rho\sigma} = -2.45 \text{ eV}^{15)}$  für die Wechselwirkung zwischen Cyclopropan-Walsh-Orbital und  $\pi$ -Orbital bzw. zwischen zwei  $\pi$ -Orbitalen.

Bei der Bestimmung der Konformationsabhängigkeit der konjugativen Wechselwirkung zwischen Cyclobutan-Orbitalen und benachbarten  $\pi$ -Orbitalen anhand der Daten des Korrelationsdiagramms in Abb. 3 tritt eine zusätzliche Schwierigkeit dadurch auf, daß für die Wechselwirkung des Cyclobutanorbitals  $\Phi_2$  mit dem benachbarten  $\pi$ -Orbital eine  $\sigma$ -ähnliche Überlappung eines Hybridorbitals mit dem benachbarten p-Orbital anzunehmen ist. Ignoriert man dies und verwendet man für die Ethinylcyclobutane das LCBO-Modell mit den gleichen Parametern, wie sie für die Vinylcyclobutane erhalten wurden, so ergeben sich die in Tab. 3 angegebenen Werte für  $-\epsilon(\text{LCBO})$ . Man löst dazu jeweils ein  $[3 \times 3]$ Säkularproblem sowohl für die Orbitale mit  $a''$ -Symmetrie als auch für diejenigen mit  $a'$ -Symmetrie mit den in Abb. 3 verwendeten Ausgangsenergien und den Wechselwirkungstermen  $H_{RS} = -0.54 \text{ eV}$  für die Wechselwirkung zwischen  $\Phi_1$  bzw.  $\Phi_4$  und  $\pi$  und zwischen  $\Phi_2$  und  $\pi'$  sowie entsprechend den kleineren LCAO-Koeffizienten  $H_{RS} = -0.40 \text{ eV}$  für die Wechselwirkung zwischen  $\Phi_3$  und  $\pi'$ . Die Übereinstimmung mit den beobachteten Ionisationspotentialen ist vor allem für das Tetramethylderivat **6** sehr gut; man muß daher folgern, daß sich innerhalb der Genauigkeit des hier verwendeten Modells die Wechselwirkungen der Acetylen- $\pi$ -Orbitale mit den Cyclobutan-Orbitalen der Symmetrie  $a''$  und  $a'$ , die einer „perpendicular“- und einer „bisected“-Konformation entsprechen, nicht wesentlich unterscheiden. Zumindest gilt das für Systeme niedriger Symmetrie, in denen neben den Basisorbitalen  $\Phi_1 - \Phi_4$  auch andere hochliegende  $\sigma$ -Orbitale des Cyclobutylsubstituenten in Wechselwirkung treten können. Eine ausgeprägte Konformationsabhängigkeit z.B. der Stabilisierung von Carbeniumionen ist deshalb nicht zu erwarten.

Zusammenfassend sei nochmals auf die Bedeutung der Energiedifferenz zwischen  $\pi$ - und Ringorbitalen hingewiesen. Ist die Energiedifferenz groß (Vinylcyclobutan, Spiro[3.4]oct-5-en<sup>15)</sup>), verhält sich der Cyclobutanrest wie ein vergleichbarer Alkylrest. Erst bei kleiner Energiedifferenz (1,1,3,3-Tetramethyl-2-vinylcyclobutan, Spiro[3.4]octa-5,7-dien<sup>16)</sup>) machen sich die konjugativen Eigenschaften der Walsh-Orbitale des Cyclobutans bemerkbar.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*3-Ethinyl-1,1-dimethylcyclobutan (5)*: 3,3-Dimethyl-1-vinylcyclobutan (**2**)<sup>15)</sup> wurde bei  $-10^\circ\text{C}$  in Ether bis zur bleibenden Färbung mit Brom versetzt. Nach dem üblichen Waschen wurde der Ether abgezogen; Ausb. an rohem Bromid 78%. Das rohe Bromid wurde langsam zu gemahlenem KOH in Ethoxyethanol gegeben und auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Das entstehende Acetylen wurde in einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Falle kondensiert und destilliert. Sdp.  $107 - 108^\circ\text{C}$ , Ausb. 48%.

IR (Film): 3310, 2975, 2930, 2860, 2120, 1460, 1385,  $1370 \text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 2.9$  (m, 1 Methin-H); 2.1 (m, 4 Methylen-H, 1 Acetylen-H); 1.1 (d, 6 Methyl-H). — MS (70eV):  $m/e = 108$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Ber. C 88.81 H 11.18 Gef. C 88.65 H 11.21

*2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandion*: Das Diketon wurde nach Miller et al.<sup>19)</sup> durch Dimerisierung von Dimethylketen erhalten. Schmp. 115–117°C (Lit.<sup>19)</sup> 115–116°C).

*2,2,4,4-Tetramethyl-1-cyclobutanon*: Tetramethylcyclobutandion wurde in das Semicarbazon übergeführt<sup>33)</sup> und dieses nach Walborsky<sup>34)</sup> mit Na in Diethylenglycol partiell reduziert.

*2-Ethyliden-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan*: 9 g Tetramethyl-1-cyclobutanon (0.075 mol) in 100 ml DMSO wurden unter N<sub>2</sub> zu einer Lösung des Ethylidenphosphorans getropft, erhalten aus 74 g Ethyltriphenylphosphonium-bromid (0.2 mol) und 4.8 g NaH (0.2 mol) in 200 ml DMSO. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, dann 10 h auf 50°C erhitzt. Das gebildete Olefin wurde anschließend bei 1 Torr in eine mit Aceton/CO<sub>2</sub> gekühlte Falle kondensiert, gewaschen und über eine kleine Vigreuxkolonne destilliert. Sdp. 120–122°C, Ausb. 8.4 g (81%).

IR (Film): 3030, 2960, 2925, 2860, 2450, 2440, 1375, 1365, 815 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 5.0 (q, 1 Methylen-H); 1.6 (s, 3 Methyl-H), 1.5 (s, 2 Methylen-H); 1.2 (d, 12 Methyl-H).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (138.3) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.97 H 13.12

*1-(2,2,4,4-Tetramethylcyclobutyl)ethanol*: Zur Lösung von 12 g des Olefins (0.097 mol) in 100 ml THF wurden 66 ml einer 1 M Lösung von BH<sub>3</sub> in THF unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz getropft. Es wurde 10 h bei Raumtemp. gerührt, die Lösung vorsichtig mit 10 ml Wasser versetzt und das Organoboran mit 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in 3 N NaOH hydrolysiert. Die THF-Phase wurde abgetrennt, die wäßrige mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gesättigt und 3 mal mit THF ausgeschüttelt. Die vereinigten THF-Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der als fester Rückstand zurückbleibende Alkohol wurde durch Sublimation in langen Nadeln mit mentholartigem Geruch rein erhalten. Schmp. 54°C, Ausb. 12.8 g (85%).

IR (Film): 3400, 2960, 2880, 1460, 1375, 1365 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 3.8 (m, 1 Methin-H); 4.7 (s, 1 Hydroxyl-H); 1.8 (m, 1 Methin-H); 1.5 (s, 2 Methylen-H); 1.2 (s, 3 Methyl-H); 1.1 (d, 12 Methyl-H). – MS (70 eV): m/e = 156 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.62 H 12.78

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-vinylcyclobutan (3)*: 23 g des Alkohols (0.147 mol) in 50 ml Benzol wurden zu einer Suspension von 0.2 mol NaH in 100 ml Benzol getropft und 8 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 15 g (0.2 mol) CS<sub>2</sub> wurde weitere 10 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden 28.5 g CH<sub>3</sub>I zugefügt und 6 h gekocht. Es wurde mit Wasser versetzt, die Benzolschicht abgetrennt und getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Das Xanthogenat kristallisierte in feinen Nadeln vom Schmp. 57–58°C, Ausb. 19 g (55%). 15.4 g davon wurden zwischen 180 und 210°C unter N<sub>2</sub> pyrolysiert, die entstehenden Kohlenwasserstoffe destillierten über. Das Destillat wurde 3 mal mit KOH gewaschen und nochmals über Na destilliert. Erhalten wurden 7.2 g Kohlenwasserstoff, nach gaschromatographischer Analyse ein 2:1-Gemisch von Vinylverbindung 3 und Ethylidenverbindung. Die Kohlenwasserstoffe wurden über eine SE 30-Säule durch präp. GC getrennt. Ausb. 7.2 g (79%, Kohlenwasserstoffgemisch), Sdp. (Vinylverbindung 3) 130°C.

IR (Film): 3085, 3015, 2960, 2870, 1630, 1460, 1385, 1375, 1005, 920 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 5.8 (m, 1 Vinyl-H); 4.8 (m, 2 Vinyl-H); 2.2 (d, 1 Methin-H); 1.6 (s, 2 Methylen-H); 1.0 (d, 12 Methyl-H). – MS (70 eV): m/e = 138 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> (138.3) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.90 H 13.15

*2-Ethynyl-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (6)*: 7 g rohes Olefin aus der Tschugaeff-Pyrolyse wurden bei –20°C in Ether bis zur bleibenden Färbung mit Brom versetzt. Die etherische Phase wurde gewaschen, getrocknet und der Ether abgezogen. Zurück blieben 13.7 g rohes Dibromid,

<sup>33)</sup> E. Wedekind und W. Weißwange, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1631 (1906).

<sup>34)</sup> H. M. Walborsky, J. Org. Chem. **18**, 702 (1953).

das in die Dehydrohalogenierung eingesetzt wurde. Die Lösung des Dibromids in 20 ml Ether wurde zu einer Suspension von 0.25 mol  $\text{NaNH}_2$  in 150 ml fl.  $\text{NH}_3$  getropft, bereitet durch Lösen von 6 g Na unter Zusatz von 0.25 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in fl.  $\text{NH}_3$ . Nach 5 h Rühren bei  $-35^\circ\text{C}$  wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, bis eine konzentrierte wäßrige  $\text{NH}_3$ -Lösung vorlag. Die Etherschicht wurde abgezogen, die wäßrige Lösung 3 mal mit Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Ether über eine Kolonne abdestilliert. Zurück blieben 8.4 g einer leicht gelben Flüssigkeit, aus der die beiden Hauptkomponenten durch präp. GC isoliert ( $\text{SE} 30, T_{\text{Oren}} 60^\circ\text{C}$ ) und als **6** und 2-(1-Bromethyliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan charakterisiert wurden.

2-Ethynyl-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (**6**): IR (Film): 3320, 2965, 2940, 2880, 2125, 1455, 1385, 1375  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 2.5$  (d, 1 Methin-H); 2.1 (d, 1 Acetylen-H); 1.6 (s, 2 Methylen-H); 1.1 (d, 12 Methyl-H). — MS (70 eV):  $m/e = 136$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.18 H 11.80

2-(1-Bromethyliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan: IR (Film): 2970, 2940, 2875, 1685, 1455, 1445, 1390, 1370, 1270, 1100  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta = 2.2$  (s, 3 Methyl-H); 1.6 (s, 2 Methylen-H); 1.3 (d, 12 Methyl-H). — MS (70 eV):  $m/e = 216/218$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$  (217.2) Ber. C 55.31 H 7.89 Br 36.80 Gef. C 55.40 H 7.86 Br 36.70

[176/77]