

Alicyclische Verbindungen, II¹⁾**Darstellung und Photoelektronenspektren der Cyclopropanierungsprodukte von 3,4-Dimethylen-1-cyclobuten***Peter Blickle und Henning Hopf* *Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg*Martin Bloch* * und *Taylor B. Jones*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
Klingelbergstr. 80, CH-4056 Basel, Schweiz

Eingegangen am 2. Februar 1979

Die Cyclopropanierung von 3,4-Dimethylen-1-cyclobuten (**1**) mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid in Pentan liefert die neuen Spiroverbindungen 6-Methylen Spiro[2.3]hex-4-en (**2**) und Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.1.0]pentan-3',1''-cyclopropan] (**4**) sowie das bekannte Dispiro[2.0.2.2]oct-7-en (**3**). Die Photoelektronenspektren dieser Kohlenwasserstoffe werden diskutiert.

Alicyclic Compounds, II¹⁾**Preparation and Photoelectron Spectra of the Cyclopropanation Products of 3,4-Dimethylene-1-cyclobutene**

Cyclopropanation of 3,4-dimethylene-1-cyclobutene (**1**) with diazomethane/cuprous chloride in pentane provides the novel spiro compounds 6-methylenespiro[2.3]hex-4-ene (**2**) and dispiro-[cyclopropane-1,2'-bicyclo[2.1.0]pentane-3',1''-cyclopropane] (**4**) as well as the already known dispiro[2.0.2.2]oct-7-ene (**3**). The photoelectron spectra of these hydrocarbons have been analyzed.

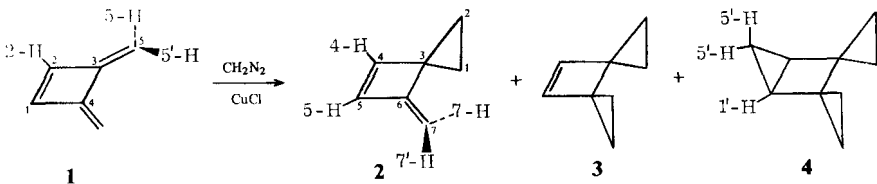
Für den cyclischen C₆H₆-Kohlenwasserstoff 3,4-Dimethylen-1-cyclobuten (**1**) sind seit seiner Erstdarstellung durch *Blomquist* und *Maitlis*²⁾ (1961) drei weitere Synthesen erschienen³⁻⁵⁾, von denen die thermische Isomerisierung von 1,5-Hexadiin³⁾ wegen ihrer Einfachheit und hohen Ausbeute (>90%) präparativ nützlich ist. Wegen seiner ungewöhnlichen Verknüpfung dreier Doppelbindungen ist **1** Gegenstand zahlreicher theoretischer^{6,7)} und spektroskopischer Arbeiten^{8a-d)} gewesen. Demgegenüber steckt das Studium des chemischen Verhaltens von **1** und seinen Derivaten noch in den Anfängen (siehe jedoch Lit.¹⁷⁾), wenn man von ionischen Additionen mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure absieht^{9,10)}. Die in diesen Reaktionen gebildeten Dihalogenide sind nützliche Ausgangsmaterialien in der Cyclobutadien-Chemie^{11a-c)}.

Nachdem vor kurzem orientierende Arbeiten über das pyrolytische^{12,13)} und photolytische Verhalten¹⁴⁾ von **1** sowie seine Verwendung als Dienophil-Komponente in Cycloadditionen erschienen sind¹⁵⁾, sollen hier weitere nichtpolare Additionsreaktionen vorgestellt werden. Insbesondere interessieren uns die katalytische Hydrierung von **1**^{11a,16,17)}, seine Epoxidierung und

die im folgenden beschriebene Cyclopropanierung¹⁸⁾. Derartige Experimente sollten nicht nur Aufschluß über die relative Reaktivität der endo- und exocyclischen Doppelbindungen des 3,4-Dimethylencyclobutens liefern, sondern auch zu polycyclischen Produkten mit neuartigen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften führen. So ist z. B. das unten beschriebene Trisaddukt **4** ein Isomeres des Tris-homobenzols.

Cyclopropanierung von **1**

Bei der Methylenierung von **1** unter *Doering-Gaspar-Roth*-Bedingungen (vgl. Exp. Teil) in Pentan bei Raumtemperatur mit einem (berechneten) 20fachen Überschuß an Diazomethan entstehen laut Gaschromatogramm drei Produkte, bei denen es sich aufgrund spektroskopischer Daten und Vergleichsspektren um 6-Methylenspiro[2.3]hex-4-en (**2**), Dispiro[2.0.2]oct-7-en (**3**) und Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.1.0]pentan-3',1''-cyclopropan] (**4**) handelt (Verhältnis 5.9:1:1.7):



Die farblosen Flüssigkeiten **2–4** zeigen folgende Spektren.

Im ¹H-Kernresonanzspektrum von **2** absorbieren die Cyclopropanprotonen als kompliziertes Multipllett zwischen $\delta = 0.73$ und 1.10 (4H). Das in den Anisotropiekegel des Dreirings hineinragende Proton 7-H erscheint als Pseudosingulett (1H) bei $\delta = 4.17$; demgegenüber ist das nach „außen“ weisende Proton 7'-H (1H, Pseudosingulett) gegenüber 5-H im Ausgangsmaterial **1** ($\delta = 4.58$) nur unwesentlich verschoben ($\Delta\delta = 0.07$ ppm)^{3, 8a)}. Auf die chemische Verschiebung der endocyclischen Olefinprotonen 4-H und 5-H von **2** wirkt sich der Cyclopropanring ähnlich aus: 4-H wird als B-Teil eines AB-Systems ($J_{AB} = 3.0$ Hz) bei $\delta = 6.31$ und 5-H als Spiegelbild bei $\delta = 6.51$ registriert. Gegenüber 2-H in **1** hat 4-H eine Hochfeldverschiebung um 0.58 ppm erfahren, während 5-H nur etwa halb so stark beeinflußt wird ($\Delta\delta = 0.38$ ppm). Als Stütze dieser Zuordnung kann die Tatsache gewertet werden, daß in Spiro[2.3]hex-4-en das dem Dreiring benachbarte Olefinproton gleichfalls bei höherem Feld erscheint ($\delta = 5.86$) als das ihm gegenüberliegende ($\delta = 6.06$)¹⁸⁾. Die Koinzidenz von $\Delta\delta = 0.20$ ppm in beiden Fällen ist wohl eher zufälliger Natur. Das ¹³C-Kernresonanzspektrum von **2** zeigt die erwarteten sechs Linien C-3 = 35.05, C-1 = C-2 = 7.24, C-4 = 134.98, C-5 = 146.68, C-6 = 154.29 und C-7 = 92.59 ppm, von denen die dritte und vierte im off-resonance-Spektrum zu Pseudodubletts, die letzte zu einem Pseudotriplett und die zweite zu einem Multipllett aufgespalten ist. Diese Zuordnung wird durch den Vergleich mit den ¹³C-Daten von **1** erhärtet (C-2 = 145.87, C-3 = 149.76, C-5 = 94.56 ppm^{8b)}). Im Schwingungsspektrum von **2** dominieren die von den HC=CH- und H₂C=C-Gruppen verursachten Banden (3045 (sh, m), 2998 (s), 1667 (vs), 1418 (m), 962 (s), 911 (vs) und 857 cm⁻¹ (vs), jedoch gibt sich der Dreiring durch Maxima mittlerer Intensität bei 3040 und 1010 cm⁻¹ zu erkennen.

Da sich der Cyclopropanring in **2** in bisektischer Orientierung zum Butadienteil des Kohlenwasserstoffs befindet, ist eine konjugative Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülhälften zu erwarten. Tatsächlich weist **2** (Cyclohexan, $\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ nm}$ ($\epsilon = 15100$)) gegenüber der Modellsubstanz 3-Methylen-cyclobuten¹⁹⁾, die durch Pyrolyse von 1,2,4-Pentatrien (Vinylallen) dargestellt wurde²⁰⁾, eine schwache bathochrome Verschiebung auf ($\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ ($\epsilon = 11000$)), bei gleichzeitiger Verstärkung der Extinktion.

Das Bisaddukt **3** wurde bereits früher auf anderem Wege von *Dolbier* und Mitarbeitern²¹⁾ hergestellt. Die spektroskopischen Daten der hier isolierten Substanz stimmen mit den Literaturangaben überein.

Das ¹H-Kernresonanzspektrum des Trisaddukts **4** besteht aus mehreren Multipllettgruppen: $\delta = -0.56$ bis -0.39 (2H), -0.39 bis 0.36 (6H), 0.43 bis 0.80 (1H, vermutlich das 5'-exo-Proton), 0.85 bis 1.00 (1H, 5'-endo-Proton) und 1.54 (2H, Pseudoquartett, J_1 ca. 6.0 Hz , J_2 ca. 1.2 Hz , 1'-H), deren Feinaufspaltung jedoch so ausgeprägt ist, daß eine Totalanalyse des Spinsystems gelingen müßte. Das bandenarme Schwingungsspektrum wird von den für Dreiringe typischen Maxima beherrscht: 3038 (vs), 2998 (vs), 1427 (m), 1040 (m), 1020 (s) und 1000 cm^{-1} (m). Das Elektronenspektrum zeigt nur Endabsorption.

Wird der Verlauf der Cyclopropanierung durch regelmäßige Probenentnahme und gaschromatographische Analyse verfolgt, so stellt man fest, daß die Bildung von **2** relativ rasch erfolgt. Der Angriff auf die endocyclische Doppelbindung von **1** ist offensichtlich nicht konkurrenzfähig. Der Übergang von **2** in **3** vollzieht sich deutlich langsamer und erfordert die Zugabe größerer Mengen an Diazomethan bzw. Nitrosomethylharnstoff. Die verbleibende Doppelbindung in **3** scheint dann wieder reaktiver zu sein, denn es kommt im Verlaufe der Gesamtreaktion nie zur Bildung größerer Mengen dieses Kohlenwasserstoffs.

Photoelektronenspektren und MO-Berechnungen






Die PE-Spektren wurden mit einem von *Turner*²²⁾ beschriebenen modifizierten Photoelektronenspektrometer aufgenommen. In Tab. 1 bzw. Abb. 2a findet man die experimentellen Ionisierungsenergien und ein Korrelationsdiagramm für die Kohlenwasserstoffe **1** bis **4** und die Vergleichssubstanz Cyclobuten (**5**).

Für die Verbindungen **1** bis **5** wurden ab-initio-Rechnungen vom Typ STO-3G²³⁾ mit anschließender *Foster-Boys*-Lokalisierung²⁴⁾ ausgeführt. Benützt wurden die von *Pople* und *Gordon*²⁵⁾ angegebenen Standardbindungsängen, mit Ausnahme der Cyclopropan-C-C-Bindungen, für die 151 pm angenommen wurde. Die Cyclopropan-Bindungswinkel wurden zu 60° angenommen. Die Bindungswinkel im Cyclobutanring ergaben sich aus den vorgegebenen Bindungsängen. Die Ebenen der Cyclopropanringe, die exocyclischen Doppelbindungen und die Wasserstoffatome der endocyclischen Doppelbindungen halbierten die jeweiligen C-C-C-Cyclobutan-Bindungswinkel. Die H-C-H-Winkel der exocyclischen Doppelbindungen waren 120° , die der Cyclopropanringe 110° . In **4** wurde der Winkel zwischen den Ebenen der kondensierten drei- und viergliedrigen Ringe zu 110° angenommen. Die C-H-Bindungen an den Brückenköpfen der Verbindung **4** bildeten einen Winkel von 29.8° mit der Ebene des Cyclobutanrings, bzw. 133.7° mit dem benachbarten Brückenkopf-Kohlenstoffatom.

Die STO-3G-Orbitalenergien sind in Tab. 2 zusammengestellt und Abb. 2b) zeigt ein Orbitalenergiendiagramm.

Die Spektren der Verbindungen 2–4 sind in Abb. 1 reproduziert; zum Vergleich wird auch das früher beschriebene^{8c)} Spektrum von 1 gezeigt.

Tab. 1. Experimentelle Ionisierungsenergien I_j^m (Bandenmaxima) und Bandenzuordnungen für die Verbindungen 1 bis 5. Alle Werte in eV

Bande j	5 		1 		2 		3 		4 	
	I_j^m 2)	Orbital 1)ber ¹⁾	I_j^m	Orbital 1)ber ¹⁾	I_j^m	Orbital 1)ber ¹⁾	I_j^m	Orbital 1)ber ¹⁾	I_j^m	Orbital 1)ber ¹⁾
①	9.43	2b ₁ 9.19	8.80	2b ₁ 8.35	8.74	6a'' 8.36	8.73	5b ₁ 8.80	8.36	14a'' 9.63
②	11.3	5b ₂ 11.47	9.44	1a ₂ 8.90	9.5	5a'' 8.79	9.8	4a ₂ 10.27	9.2	19a' 9.87
③	11.9	7a ₁ 12.02	11.5	10a ₁ 11.94	10.4	6 19a' 10.75	10.3	9b ₂ 10.54	10.0	3 13a'' 10.42
④	12.9	1a ₂ 13.00	12.3	8b ₂ 12.20	11.6	5 18a' 11.76	10.7	11a ₁ 10.68	10.6	2 18a' 10.97
⑤	13.4	6a ₁ 13.07	13.3	1b ₁ 13.02	12.7	17a' 12.58	11.8	10a ₁ 12.08	11.5	17a' 11.74
				9a ₁ 13.24		4a'' 12.97				12a'' 11.77
						3a'' 13.03				
⑥	15.6	1b ₂ 15.58	14.1	7b ₂ 14.40	13.9	16a' 13.83	12.9	4b ₁ 12.78	12.3	16a' 12.61
								8b ₂ 13.06		11a'' 12.73
								3b ₁ 13.09		15a' 13.04
								7b ₂ 13.19		10a'' 13.18
⑦	16.4	5a ₁ 16.32	15.2	6a ₁ 16.52	14.5	15a' 14.71	14.1	9a ₁ 14.00	12.9	14a' 14.07
⑧	17.2	4b ₂ 17.00	13.9	6b ₁ 15.91	16.1	14a' 15.78	15.3	6b ₂ 15.25	13.8	9a'' 15.21
				7a ₁ 16.02		13a' 15.98				13a' 15.34
						12a' 16.67				
⑨							16.5	8a ₁ 16.13	15.2	12a' 16.22
								7a ₁ 16.43		11a' 16.56
								5b ₂ 16.72		8a'' 16.83

[42/79. Tab. 1]

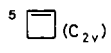
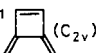
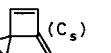
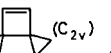
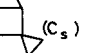
1) Dies sind die Ionisationsenergien, die unter Benützung der Gleichung (1) aus den STO-3G Orbitalenergien gewonnen werden.

2) Lit.²⁹⁾

Grundlage unserer Betrachtungen bilden die ab-initio-STO-3G²³⁾-Rechnungen, die wir unter Annahme der Koopmans-Regel²⁶⁾ auf die Spektren anwenden. Zunächst werden die Spektren von 2 und 3 im Vergleich mit dem Spektrum von 1 behandelt. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen hat 4 keine σ - π -Symmetrie und wird separat diskutiert.

Die erste Bande in den Spektren der Verbindungen 1–3 entspricht der Ionisation aus einem π -MO mit Doppelbindungscharakter ($2b_1$ respektive $6a''$ und $5b_1$). Im Fall von 1 entfällt auf die endocyclische Doppelbindung ein Anteil von etwa 50% und auf die beiden exocyclischen Doppelbindungen je etwa 25%. Auch das HOMO von 2 hat etwa 50% endo- π -Charakter; auf die eine exocyclische Doppelbindung entfallen jetzt aber ca. 50%. Dieses Orbital sieht dem HOMO von Butadien ähnlich und auch die entsprechenden Ionisierungsenergien (8.74 für 2, 9.06 für Butadien)²⁷⁾ sind vergleichbar. Das HOMO von 3 ist zu etwa 75% auf der Doppelbindung lokalisiert. Verglichen mit 5 gibt es zwei Gründe für die beobachtete Destabilisierung: 1) induktive Effekte und 2) die Tatsache, daß die Basisenergie des mit dem Doppelbindungs- π -Orbital konjugativ wechselwirkenden obersten pseudo- π -Orbitals des Cyclopropanrings höher liegt als die der pseudo- π -Methylen-Basisorbitale von 5.

Tab. 2. Berechnete STO-3G-Orbitalenergien und Symmetrietypen für die Verbindungen 1 bis 5. Alle Werte in eV (außer Totalenergien in Hartrees)

j	5  (C_{2v})		1  (C_{2v})		2  (C_s)		3  (C_{2v})		4  (C_s)	
	ϵ_j		ϵ_j		ϵ_j		ϵ_j		ϵ_j	
①	-8.01	$2b_1$	-6.92	$2b_1$	-6.94	$6a''$	-7.50	$5b_1$	-8.57	$14a''$
②	-10.94	$5b_2$	-7.63	$1a_2$	-8.78	$5a''$	-9.40	$4a_2$	-8.88	$19a'$
③	-11.65	$7a_1$	-11.54	$10a_1$	-10.02	$19a'$	-9.75	$9b_2$	-9.59	$13a''$
④	-12.91	$1a_2$	-11.88	$8b_2$	-11.31	$18a'$	-9.94	$11a_1$	-10.30	$18a'$
⑤	-13.00	$6a_1$	-12.93	$1b_1$	-12.37	$17a'$	-11.73	$10a_1$	-11.29	$17a'$
⑥	-16.23	$1b_2$	-13.22	$9a_1$	-12.87	$4a''$	-12.62	$4b_1$	-11.32	$12a''$
⑦	-17.18	$5a_1$	-14.71	$7b_2$	-12.95	$3a''$	-12.98	$8b_2$	-12.41	$16a'$
⑧	-18.06	$4b_2$	-16.15	$8a_1$	-13.98	$16a'$	-13.02	$3b_1$	-12.56	$11a''$
⑨			-16.66	$6b_2$	-15.11	$15a'$	-13.16	$7b_2$	-12.96	$15a'$
⑩			-16.79	$7a_1$	-16.49	$14a'$	-14.19	$9a_1$	-13.14	$10a''$
⑪					-16.75	$13a'$	-15.81	$7b_2$	-14.28	$14a'$
⑫					-17.63	$12a'$	-16.94	$8a_1$	-15.75	$9a''$
⑬							-17.32	$7a_1$	-15.92	$13a'$
⑭							-17.70	$6b_2$	-17.05	$12a'$
⑮									-17.49	$11a'$
⑯									-17.84	$8a''$
Total Energie										
	-153.0385		-227.7558		-266.3438		-304.9291		-343.5156	

Die zweite Bande im Spektrum von 1 wurde dem a_2 -Orbital zugeschrieben^{8e)}. Dies ist im wesentlichen die antisymmetrische Kombination der π -Orbitale der beiden exocyclischen Doppelbindungen. Das zweithöchste Orbital von 3 ($4a_2$), dem wir Bande ② zuordnen, ist die entsprechende Kombination der Cyclopropyl-e-Typ-Walsh-Orbitale mit π -Symmetrie. Wegen seiner Symmetrie kann dieses Orbital nicht mit der endocyclischen Doppelbindung in Wechselwirkung stehen, ist jedoch relativ zur Basisenergie der Walsh-e-Orbitale des Cyclopropan durch die induktive Wirkung des Cyclobutanrings sowie durch die antibindende mesomere Wechselwirkung der beiden Cyclopropylsysteme destabilisiert. Die analoge zweite Bande von 2 wird dem $5a''$ -Orbital zugeordnet. Dieses X-Orbital hat ca. 50% Cyclopropan- und 50% Dienanteil, mit antibindender Wechselwirkung zwischen dem Cyclopropan- und dem Dienanteil, mit bindender Wechselwirkung zwischen dem Cyclopropan- und dem Dienanteil.

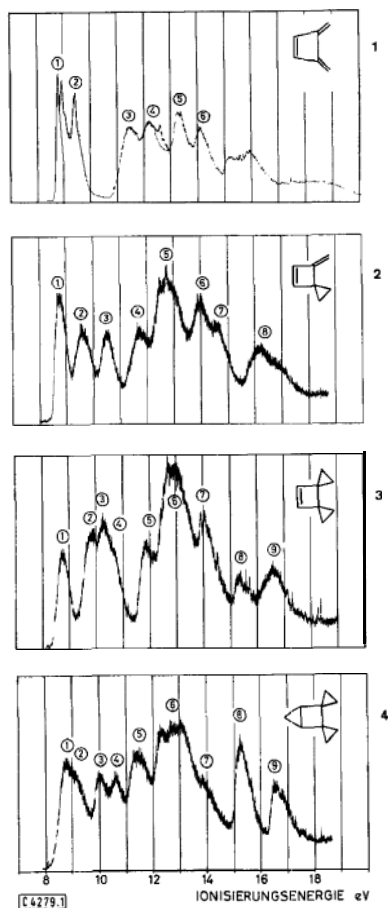


Abb. 1. Die Photoelektronenspektren von 3,4-Dimethylen-1-cyclobuten (1), 6-Methylenspiro[2.3]hex-4-en (2), Dispiro[2.0.2.2]oct-7-en (3) und Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.1.0]pentan-3',1''-cyclopropan] (4)

Die Banden ③ und ④ von **3** haben kein Analogon im Photoelektronenspektrum von **1**. Es handelt sich hier primär um die symmetrische und antisymmetrische Kombination der Cyclopropan-Walsh- σ -Orbitale, die im Molekül **3** σ -Symmetrie haben. Da diese Walsh-Orbitale am Brückenkopfatom den Koeffizienten 0 besitzen, erwartet man, daß sie vom Cyclobutanring induktiv nur wenig beeinflusst werden und auch konjugativ kaum miteinander in Wechselwirkung stehen. Wie erwartet, haben diese Banden auch ungefähr dieselbe Ionisierungsenergie wie Cyclopropan (10.5 eV)^{2,3)}. Im Spektrum von **2** findet man im Bereich von ungefähr 10.5 eV nur eine Bande, entsprechend der Tatsache, daß das Molekül nur einen Cyclopropanring enthält. Wir schreiben diese Bande dem 19a'-Orbital zu.

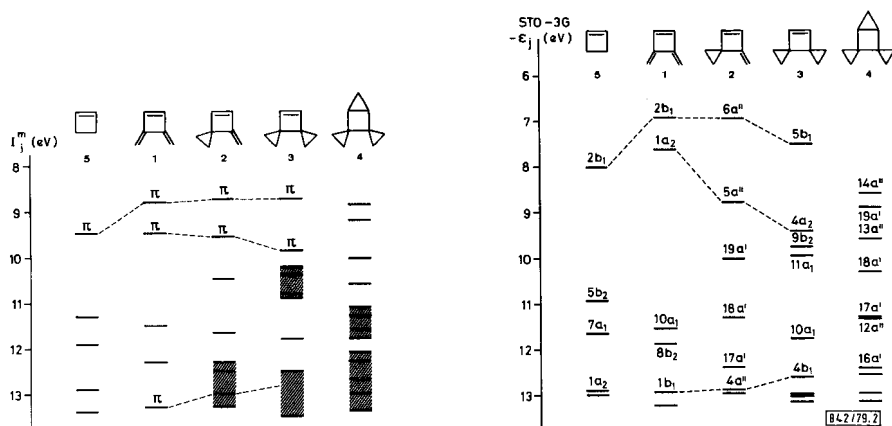


Abb. 2a) (links) Korrelationsdiagramm für die experimentellen Ionisierungsenergien der Verbindungen 1 bis 5

Abb. 2b) (rechts) Orbitalenergiendiagramm für die STO-3G-Orbitalenergien der Verbindungen 1 bis 5

Bande ③ im Spektrum von **1** wurde dem $10a_1$ -Orbital, d. h. dem höchsten Cyclobutan-Ring- σ -Orbital zugeschrieben. Ihr entspricht im Spektrum von **3** die Bande ⑤ ($10a_1$) und im Spektrum von **2** die Bande ④ ($18a'$), obwohl im Falle von **2** die Orbitalknotenebenen zufolge der veränderten Molekülsymmetrie verschieden liegen.

In der früheren Arbeit^{8c)} wurde Bande ⑤ von **1** dem tiefsten π -Orbital, dem $1b_1$ -Orbital zugeordnet. Die entsprechenden π -Banden von **2** und **3** befinden sich innerhalb der breiten Bande ⑤ bzw. ⑥, deren Maxima bei ca. 12.9 eV liegen und die Ionisationen aus verschiedenen Orbitalen enthalten.

Unseren Rechnungen zufolge liegen das $1b_1$ - und das $9a_1$ -Orbital von **1** auf ungefähr derselben Energie (12.93 und 13.22 eV). Vom experimentellen Standpunkt aus deutet nichts darauf hin, daß Bande ⑥ zwei Komponenten enthält, jedoch lassen die Rechnungen im Bereich 12–13.5 eV drei Ionenzustände erwarten, nämlich $8b_2^{-1}$, $9a_1^{-1}$ und $1b_1^{-1}$.

Und nun zum Spektrum der Verbindung **4**. Dieses Molekül hat keine σ - π -Symmetrie und sein Spektrum läßt sich deshalb nur in beschränktem Maße mit den oben beschriebenen Spektren vergleichen. Anstelle einer verbalen Beschreibung sind die STO-3G-

Orbitale in der Basis der lokalisierten (Bindungs-)Orbitale skizzenhaft in Abb. 3 dargestellt. Aufgrund der Rechnungen ordnen wir die Orbitale den Banden zu, wie dies in Tab. 1 angegeben ist. Man sieht, daß die STO-3G-Rechnung das grobe Muster des Photoelektronenspektrums zufriedenstellend wiedergibt.

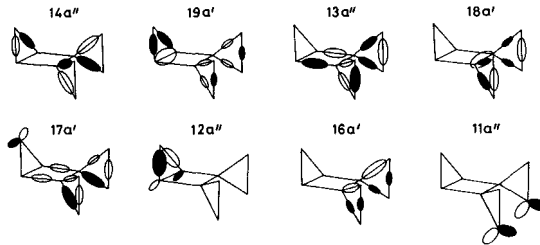


Abb. 3. Die acht obersten STO-3G-Orbitale von 4, skizzenhaft dargestellt in der Basis der *Foster-Boys* lokalisierten Bindungsorbitale

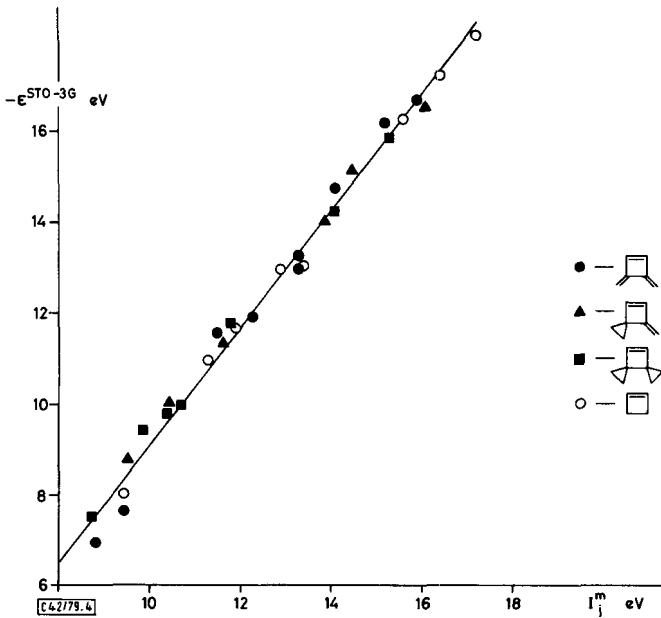


Abb. 4. Lineare Regression der STO-3G-Orbitalenergien gegen die experimentellen Ionisierungsenergien unter Annahme der Zuordnung von Tab. 1. Benützt wurden 31 Wertepaare der Verbindungen 1 bis 3 und 5, nämlich diejenigen, für welche die Banden im Photoelektronenspektrum nicht stark überlappen

Unter Benützung der in Tab. 1 angegebenen Zuordnungen wurden die STO-3G-Orbitalenergien der Verbindungen 1 bis 3 und 5 in Abb. 4 gegen die experimentellen Ionisierungsenergien aufgetragen. Die lineare Regression ergibt

$$-\epsilon_j^{\text{STO-3G}} = 1.287 I_j^m - 3.819 \text{ eV} \quad (1)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.995. Mit Hilfe dieser Beziehung wurden dann aus den STO-3G-Orbitalenergien die in Tab. 1 angegebenen berechneten Ionisationsenergien I^{ber} gewonnen.

Bindungorbitale

Die kanonischen STO-3G-Orbitale wurden dem Lokalisierungsverfahren nach *Foster-Boys*²⁴⁾ unterworfen. Für die Verbindungen **1** bis **3** und **5**, die σ - π -Symmetrie aufweisen, wurden die lokalisierten Orbitale zu solchen mit σ - bzw. π -Symmetrie kombiniert. Die Eigenenergien A dieser π -Bindungorbitale und deren Wechselwirkungsterme B sind in Tab. 3 aufgeführt. Für die Cyclopropanringe beziehen sich die unbesterten Werte auf die π -Kombination der C-C-Bindungorbitale. Da jedoch auch die π -Kombinationen der Cyclopropan-C-H-Orbitale in nicht zu vernachlässigender Weise mit den übrigen π -Orbitalen wechselwirken, wurde anschließend über sämtliche Cyclopropan-Orbitale diagonalisiert. Es zeigt sich, daß das resultierende höchstliegende π -Orbital allein genommen die π -Wechselwirkung zwischen den Cyclopropanringen untereinander und mit den Doppelbindungs- π -Orbitalen gut beschreibt. Die A^* - und B^* -Werte beziehen sich auf dieses oberste Cyclopropan-Orbital, das jeweils immer noch zu 85% C-C-Charakter mit 15% beigemischem C-H-Anteil hat.

Tab. 3. Eigenenergien A und Wechselwirkungsterme B für die lokalisierten Bindungorbitale. Beschreibung im Text

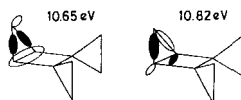
	4	5	3	2	1	
A_1		-8.82	-9.01	-9.40	-9.79	
A_1^*		-10.65/-10.82 ²⁾				
A_2		-12.18	-14.19 ¹⁾	-12.23	-8.65	-8.84
A_2^*		-10.45		-10.50		
A_3		-12.18	-14.19 ¹⁾	-12.23	-12.38	-8.84
A_3^*		-10.45		-10.50	-10.65	
B_{12}		-1.74	-1.77	-2.00	-2.12	
B_{12}^*		-0.97/+0.77 ²⁾	-1.73			
B_{13}		-1.74	-1.77	-1.87	-2.12	
B_{13}^*		-0.97/-0.77 ²⁾	-1.73	-1.83		
B_{23}		-1.33	-1.27	-1.17	-1.11	-1.21
B_{23}^*		-1.25	-1.09	-1.07		

1) Diese Werte beziehen sich auf die Methylen-pseudo- π Orbitale. [42/79, Tab. 3]

2) Hier liegen die zwei obersten Cyclopropanorbitale sehr nahe beieinander, und es werden deshalb die Werte für beide angegeben.

Verbindung **4** hat keine σ - π -Symmetrie. Um den Vergleich mit den übrigen Molekülen zu erleichtern, wurden zunächst trotzdem für die beiden spiro-konjugierten Ringe die lokalisierten Bindungorbitale zu „ π “-Orbitalen (antisymmetrisch bezüglich der Cyclo-

butan-Ringebene) kombiniert. Auch hier beziehen sich die unbesterten A- und B-Werte auf die „ π^* -Kombination der C—C-Bindungsorbitale. Darauf wurde, wie oben, über die Orbitale der einzelnen Cyclopropanringe diagonalisiert, und die besten A* - und B* -Werte beziehen sich auch hier auf die so erhaltenen Orbitale höchster Energie. Für die spirokonjugierten Cyclopropanssysteme entsprechen diese den analogen Orbitalen der Verbindungen 2 und 3, mit ca. 85% „ π^* -C—C- und 15% „ π^* -C—H-Charakter. Diagonalisierung über die Orbitale des 1,2-kondensierten Cyclopropanrings gibt jedoch zwei Orbitale mit vergleichbarer Energie:



Tab. 3 enthält die Wechselwirkungsterme für beide Orbitale (in dieser Reihenfolge).

Man sieht aus Tab. 3, daß die A*-Werte gegenüber den A-Werten in allen Fällen um 1.73 eV höher liegen. Demgegenüber bleiben die B- und B*-Werte praktisch gleich. Einbeziehung der C—H-Orbitale beeinflußt also die Basisenergie des höchsten Cyclopropan-Orbitals beträchtlich, verändert jedoch seine Kreuzterme mit einem Doppelbindungs- π -Orbital oder dem pseudo- π -Orbital eines benachbarten Cyclopropanrings kaum. Die A- und A*-Werte sind graphisch in Abb. 5 dargestellt. Tab. 3 enthält einige

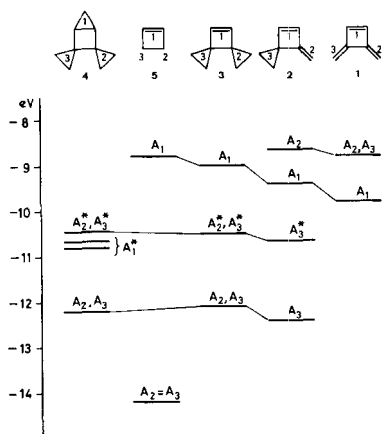


Abb. 5. Eigenenergien (A, A*) der symmetrieadaptierten lokalisierten Orbitale (SLMO). Erklärung der Symbole im Text

interessante Details. Zum Beispiel sieht man, daß in Verbindung 1 die endo-exo-Wechselwirkung B_{12} fast doppelt so groß ist wie die exo-exo-Wechselwirkung B_{23} . Auch die Differenz zwischen den Eigenenergien der endo- und exocyclischen Doppelbindungen (A_1 und A_2) ist unerwartet groß. Eine Diskussion dieser Befunde ist nicht trivial. Mindestens teilweise stehen die gefundenen Werte damit im Zusammenhang, daß die *Foster-Boys*-

„lokalisierten“ Orbitale (wegen ihrer Orthogonalität) nicht zu 100% auf den jeweiligen Bindungen lokalisiert sind, sondern noch eine kleine, nicht zu vernachlässigende Dichte im Rest des Moleküls besitzen.

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt und ist Teil 122 des Projekts 2.759-77 des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Teil 121, Lit. ³⁰).

Herrn Dr. *W. Buchner* danken wir für die ¹³C-Kernresonanzspektren, den Herren Dr. *A. Schmelzer* und Dr. *J. Dill* für das *Foster-Boys-Lokalisierungsprogramm*.

Ferner danken wir den Firmen *Ciba-Geigy AG*, *F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG* und *Sandoz AG* (Basel) für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (in CCl₄ oder CDCl₃): Beckman Acculab 4; NMR-Spektren (CDCl₃, int. TMS, δ): Varian EM 390, Bruker HFX 90 und WH 90; UV-Spektren (Cyclohexan): Cary 17; Massenspektren: Varian MAT CH 7; Gaschromatographie: analytisch: Perkin-Elmer, F-11, präparativ: Varian 920 auf 4 bzw. 20% OPN-Säulen auf Chromosorb W, 65°C; Photoelektronenspektren: Perkin-Elmer, PS 15.

Cyclopropanierung von 3,4-Dimethylen-1-cyclobuten (1): In einem birnenförmigen Kolben mit Rückflußkühler (-30°C) und Gaseinleitungsrohr wurden 4,0 g (0,051 mol) **1** in 50 ml Pentan sowie 250 mg Kupfer(I)-chlorid vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde in diese Suspension ein durch Stickstoff verdünnter Strom von Diazomethan eingeleitet, das in einem separaten Gefäß durch Zersetzung von *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff mit 50proz. wäßriger Kaliumhydroxidlösung hergestellt wurde. Die Harnstoff-Zugabe erfolgte stets so, daß im Rückfluß am Reaktionsgefäß keine Gelbfärbung durch überschüssiges Diazomethan auftrat. Die Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt und nach ca. 20fachem molarem Überschuß an Diazomethan (entsp. 120 g Nitrosomethylharnstoff) beendet. Nach Dekantieren vom Katalysator und polymerem Material wurde unter Vakuum umkondensiert, die Lösung durch Abziehen des Pentans auf die Hälfte eingengt und sodann die Cyclopropanierungsprodukte durch präp. Gaschromatographie isoliert.

Produktanteile: *6-Methylenspiro[2.3]hex-4-en (2)*: *Dispiro[2.0.2.2]oct-7-en (3)*: *Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.1.0]pentan-3',1''-cyclopropan] (4)* = 5.85:1.00:1.72 (relat. Retentionszeit: 0.56:1.00:0.87). — Die spektroskopischen Daten der Kohlenwasserstoffe **2** und **4** werden im Hauptteil diskutiert.

2: C₇H₈ (92.1) Ber. C 91.25 H 8.75
Gef. C 91.38 H 8.98 Molmasse 92 (MS)

4: C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06
Gef. C 89.88 H 10.26 Molmasse 120 (MS)

Literatur

1. I. Mitteil.: *P. Blickle* und *H. Hopf*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 449.
2. *A. T. Blomquist* und *P. M. Maitlis*, *Proc. Chem. Soc., London* **1961**, 332.
3. *W. D. Huntsman* und *H. J. Wristers*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3308 (1963); **89**, 342 (1967).
4. *H. Hopf* und *F. Th. Lenich*, *Chem. Ber.* **106**, 3461 (1973); cf. *H. Hopf*, *Angew. Chem.* **82**, 703 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 732 (1970).
5. *H. D. Martin*, *S. Kagabu* und *H.-J. Schiwek*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3311.
6. *B. A. Hess jr.* und *L. J. Schaad*, *Aust. J. Chem.* **25**, 2231 (1971).

- ⁷⁾ P. Rancurel, B. Huron, L. Prand, J. P. Malrien und G. Berthier, *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 259 (1976), und dort zitierte Lit.
- ⁸⁾ Neuere spektroskopische Daten von **1** und seinen Derivaten. — ^{8a)} ¹H-Kernresonanzspektren: H. Huether und H. A. Brune, *Org. Magn. Reson.* **3**, 747 (1971). — ^{8b)} ¹³C-Kernresonanzspektrum: A. J. Jones, P. J. Garratt und K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **85**, 260 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 241 (1973). — ^{8c)} Photoelektronenspektrum: E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 783 (1971). — ^{8d)} Elektronenbeugung: A. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **22**, 3239 (1968).
- ⁹⁾ R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968); vgl. R. Criegee und R. Huber, ebenda **103**, 1855 (1970).
- ¹⁰⁾ H. A. Brune, H. Huether und H. P. Wolff, *Tetrahedron* **27**, 3949 (1971), und dort zitierte Literatur.
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. P. Cava und M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Kap. 5, S. 157 ff., Academic Press, New York und London 1967. — ^{11b)} P. M. Maitlis und K. W. Eberius in *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. II (Hrsg. J. P. Snyder), S. 362 ff., Academic Press, New York und London 1971. — ^{11c)} D. Seebach in (*Houben-Weyl-Müller*) *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. IV/4, Isocyclische Vierring-Verbindungen, Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- ¹²⁾ J. E. Kent und A. J. Jones, *Aust. J. Chem.* **23**, 1059 (1970).
- ¹³⁾ R. G. Bergman und T. J. Henry jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5103 (1972).
- ¹⁴⁾ G. Kaupp, M. Stark, E. Teufel und H.-W. Grueter, unveröffentlicht, zitiert in G. Kaupp, *Angew. Chem.* **90**, 161 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 150 (1978).
- ¹⁵⁾ H. D. Martin, R. Iden und H.-J. Schiwiek, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3337.
- ¹⁶⁾ M. N. Basyouni und H. Hopf, in Vorbereitung.
- ¹⁷⁾ Nach Abschluß unserer Arbeiten erfuhren wir, daß in der Arbeitsgruppe von Prof. Huntsman (Privatmitteilung vom 13. 7. 1977) (bisher unveröffentlichte) Untersuchungen mit ähnlicher Zielsetzung durchgeführt worden sind. So wurden neben zahlreichen anderen Additionsreagenzien auch Dichlorcarben und Methylen (unter *Simmons-Smith*-Bedingungen) an **1** angelagert, in beiden Fällen jedoch nur Mono- bzw. Bisaddukte, d. h. **2** und **3** und ihre Di- bzw. Tetrachlorderivate, erhalten. Vgl. auch H. J. Wristers, Dissertation, Ohio University 1965 (Hydrierexperimente).
- ¹⁸⁾ W. Hartmann, L. Schrader und D. Wendisch, *Chem. Ber.* **106**, 1076 (1973).
- ¹⁹⁾ J. D. Roberts und E. F. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 784 (1962).
- ²⁰⁾ R. Schneider, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1977.
- ²¹⁾ Wir danken Prof. Dolbier (University of Florida) für die Überlassung der Vergleichsspektren von **3**. Vgl. W. R. Dolbier, D. Lomas, T. Garza, C. Harmon und P. Tarrant, *Tetrahedron* **28**, 3185 (1972).
- ²²⁾ D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **307**, 15 (1968).
- ²³⁾ W. J. Hehre, R. F. Stewart und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969); W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople, Program No. 236, QCPE, Bloomington, Indiana.
- ²⁴⁾ J. M. Foster und S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1969).
- ²⁵⁾ J. A. Pople und M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- ²⁶⁾ T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- ²⁷⁾ D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley, New York 1970.
- ²⁸⁾ H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker und D. W. Turner, *J. Chem. Phys.* **51**, 52 (1969).
- ²⁹⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1677 (1970).
- ³⁰⁾ M. Mohraz, C. Batich, E. Heilbronner, P. Vogel und P.-A. Carrupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, im Druck.