

DER EINFLUSS VON WECHSELWIRKUNGEN DURCH DEN RAUM UND ÜBER BINDUNGEN AUF DIE WALSH-ORBITALE VON SPIROCYCLOPROPYLVERBINDUNGEN¹

P. HEMMERSBACH und M. KLESSINGER*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orleansring 23, D-4400 Münster, West Germany

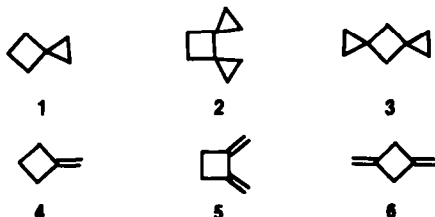
(Received in Germany 10 July 1979)

Zusammenfassung—Die PE-Spektren der Spiro- und Dispirocyclopropyl-derivate des Cyclobutans wurden untersucht und auf der Grundlage von MINDO/3 und 4-31G-Rechnungen zugeordnet. An Hand eines LCBO-Modells wird der Einfluss der π_{CH_2} -Orbitale des Cyclobutanringes diskutiert: Im Falle des 1,3-Derivates führt die Wechselwirkung über Bindungen zu einer Vertauschung der natürlichen Orbitalreihenfolge, während beim 1,2-Derivat Wechselwirkungen durch den Raum die Aufspaltung der Walsh-Orbitale infolge konjugativer Wechselwirkungen reduzieren. Das Modell erklärt auch zwanglos die unterschiedliche Aufspaltung der Walsh-Orbitale in den Rotanen.

Abstract—The PE spectra of spiro- and dispirocyclopropyl derivatives of cyclobutane are investigated, and an assignment of the PE bands based on MINDO/3- and 4-31G calculations is proposed. The influence of the π_{CH_2} orbitals of the cyclobutane ring is discussed by means of a LCBO model: in the case of the 1,3-derivative through-bond interactions cause an inversion of the natural order of the orbitals, whereas through-space interactions reduce the conjugative splitting of the Walsh orbitals in the 1,2-derivative. The proposed model naturally explains also the various splittings of the Walsh orbitals in rotanes.

Die Fähigkeit des Cyclopropanringes, mit benachbarten p-Orbitalen in konjugative Wechselwirkungen zu treten, lässt sich an Hand des von Walsh² vorgeschlagenen Bindungsmodells qualitativ leicht verstehen, und wurde mit Hilfe der Photoelektronen-(PE-) Spektroskopie ausführlich untersucht.³⁻⁵ Wechselwirkungen zwischen den Walsh-Orbitalen benachbarter Cyclopropylringe sind stark konformationsabhängig,⁴ bei sterisch fixierten Bicyclopropylen können Substituenteneffekte die konjugative Wechselwirkung zusätzlich beeinflussen.⁵

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die PE-Spektren von Spirohexan (1), Dispiro [2.0.2.2]octan (2) und Dispiro [2.1.2.1]octan (3), die wir untersucht haben, um den relativen Einfluss von Wechselwirkungen durch den Raum und über Bindungen zu ermitteln. Die Deutung der PE-Spektren erfolgt auf der Grundlage von MINDO/3- und *ab-initio*-MO-Rechnungen sowie durch den Vergleich mit den entsprechenden Daten für die Methylen- bzw. Dimethylencyclobutane 4-6, für die wir zeigen konnten, dass die für konjugierte Diene typische π - π -Wechselwirkung im 1,2-Derivat (5) durch Wechselwirkungen mit den CH_2 -Gruppen über den Ring beträchtlich reduziert wird, während im 1,3-Derivat (6) die Wechselwirkungen über Bindungen dominieren.⁶



PE-Spektren und MO-Rechnungen

Die PE-Spektren der Mono- und Dispirocyclopropyl-derivate des Cyclobutans sind in Abb. 1 wiedergegeben, die vertikalen Ionisationspotentiale sind zusammen mit den Ergebnissen der MINDO/3⁷ bzw. *ab-initio*-SCF-

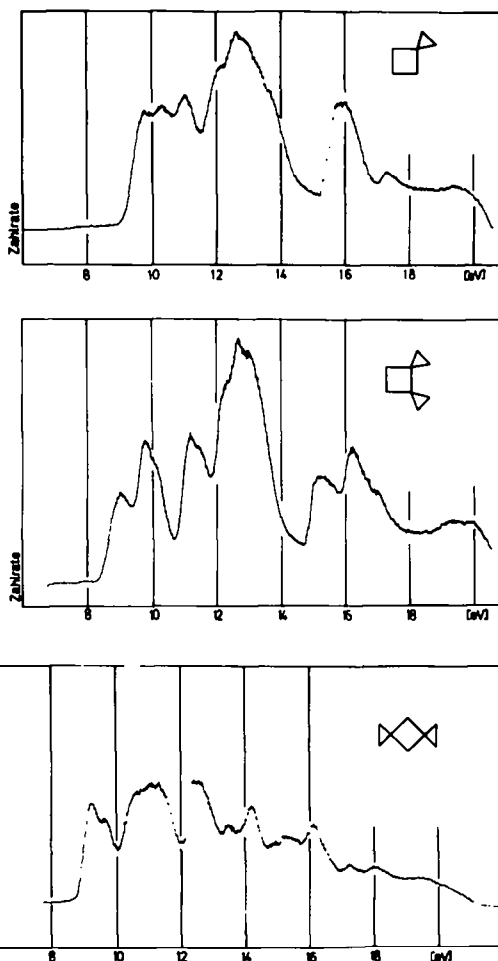


Abb. 1. He(I) Photoelektronenspektren von Spirohexan (1), Dispiro[2.0.2.2]octan (2) und Dispiro[2.1.2.1]octan (3).

Rechnungen mit einer 4-31G Basis⁸ in den Tabellen 1-3 zusammengestellt. Da für die Spiroverbindungen 1-3 in der Literatur keine Strukturdaten bekannt sind, wurden alle Geometrieparameter im Rahmen der MINDO/3-Rechnungen durch Minimierung der Bildungsenthalpie nach der Methode von Davidson, Fletcher und Powell⁹

optimiert. Man erhält in allen Fällen ein planares Cyclobutangerüst, so dass der Diskussion der PE-Spektren von 1 und 2 die Punktgruppe C_{2v} und für 3 die Punktgruppe D_{2h} zugrunde gelegt wurde. Die berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Obwohl bekannt ist, dass gerade bei

Tabelle 1. Negative Orbitalenergien ($-e_i$) und vertikale Ionisationspotentiale ($I_{v,i}$) von Spirohexan (1) (in eV)

Symmetrie	4-31G			$I_{v,i}$ (He(I))
	MINDO/3	berechnet	korrigiert	
4b ₁	9,61	10,21	10,10	9,6 ₆
7a ₁	9,74	11,04	10,74	10,2
4b ₂	10,14	11,66	11,22	10,9 ₅
3b ₁	11,85	12,97	12,23	12,1
3b ₂	11,64	13,07	12,31	
2a ₂	11,88	13,11	12,34	12,5
1a ₂	12,87	14,22	13,20	
6a ₁	12,21	14,47	13,39	13,5
2b ₁	15,83	17,03	15,37	
2b ₂	15,58	17,05	15,38	15,9
5a ₁	15,39	17,85	16,00	
4a ₁	17,89	19,32	17,13	17,4
1b ₁	21,87	22,08	19,27	
3a ₁	22,50	22,76	19,79	

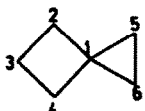
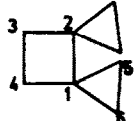
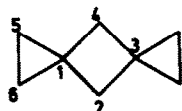
Tabelle 2. Negative Orbitalenergien ($-e_i$) und vertikale Ionisationspotentiale ($I_{v,i}$) von Dispiro[2.0.2.2]octan (2)

Symmetrie	4-31 G			$I_{v,i}$ (He(I))
	MINDO/3	berechnet	korrigiert	
4a ₂	9,00	9,57	9,60	9,0 ₂
6b ₂	9,61	10,92	10,65	9,7 ₈
8a ₁	9,58	10,93	10,66	10,0
4b ₁	10,81	11,93	11,43	11,1
7a ₁	11,08	12,52	11,89	11,4
3a ₂	11,71	12,83	12,12	12,3
3b ₁	12,01	13,40	12,56	12,7
2a ₂	12,15	13,44	12,60	
5b ₂	12,08	14,25	13,22	12,9
6a ₁	12,10	14,33	13,28	
4b ₂	14,84	16,50	14,96	15,2
2b ₁	15,22	16,51	14,97	
5a ₁	15,31	17,52	15,75	16,1
4a ₁	16,14	18,09	16,19	
3b ₂	17,12	18,98	16,87	16,9
1a ₂	21,45	21,89	19,12	19,1
1b ₁	22,18	22,24	19,39	19,6
3a ₁	22,04	22,35	19,47	
2b ₂	22,85	23,04	20,01	

Tabelle 3. Negative Orbitalenergien (ϵ) und vertikale Ionisationspotentiale (I_v) von Dispiro[2.1.2.1]octan (3)

Symmetrie	MINDO/3	4-31G		I_v (Re(I))
		berechnet	korrigiert	
3b _{3u}	9,35	9,83	9,81	9,2 ₁
4b _{1u}	9,45	10,79	10,55	9,6
2b _{2g}	10,03	11,14	10,82	10,55
2b _{2u}	9,96	11,48	11,08	11,0
2b _{3g}	11,06	12,52	11,89	} 11,3
5a _g	10,99	12,58	11,93	
2b _{1g}	11,82	13,03	12,28	} 12,4
1a _u	11,91	13,23	12,43	
1b _{1g}	12,86	14,30	13,26	13,4
3b _{1u}	13,04	16,12	14,66	14,1
2b _{3u}	14,87	16,18	14,71	14,8
2b _{2u}	15,00	16,65	15,07	15,2
1b _{3g}	16,02	17,44	15,68	15,5
4a _g	15,25	17,92	16,05	16,0
3a _g	17,63	19,16	17,01	17,1
2b _{1u}	19,89	20,91	18,36	17,9
1b _{2g}	21,69	22,03	19,22	
1b _{3u}	22,01	22,16	19,33	

Tabelle 4. Durch MINDO/3-Rechnungen bestimmte Bindungslängen (in pm) und Winkel der Spiro- und Di-spiroverbindungen 1, 2 und 3

			
C ₁ -C ₂	154,0	155,9	153,5
C ₂ -C ₃	152,2	153,7	153,5
C ₃ -C ₄	152,2	151,6	153,5
C ₁ -C ₅	152,2	152,3	152,2
C ₅ -C ₆	148,1	148,1	148,1
* C ₂ C ₁ C ₄	88,4	89,2	88,1
* C ₃ C ₄ C ₁	91,0	90,8	91,9
C ₃ -H	111,3	111,5	-
C ₄ -H	111,5	111,5	111,6
C ₅ -H	110,6	110,6	110,6
* HC ₃ H	103,9	103,6	-
* HC ₄ H	104,0	103,6	103,3
* HC ₅ H	107,6	107,4	107,4
* HC ₅ C ₁	120,3	120,5	120,3
* C ₅ C ₁ C ₂	128,8	129,9	128,9

kleinen Ringen die nach dem MINDO/3-Verfahren bestimmten Geometrien oft weniger zuverlässig sind,¹⁰ wurden sie auch den *ab-initio*-Rechnungen mit einer 4-31G Basis zugrunde gelegt; denn entsprechende Rechnungen an den Dimethylderivaten des Cyclobutans haben gezeigt,¹¹ dass die Werte der berechneten Orbitalenergien durch den Unterschied zwischen der mit MINDO/3- bzw. STO-3G-Rechnungen optimierten Geometrien nur sehr wenig beeinflusst werden, während ihre Reihenfolge von den genauen Geometrieparametern nicht abhängt.

Im Rahmen der durch die Annahme der Gültigkeit von Koopmans Theorem¹² gegebenen Näherung lassen sich die PE-Banden eindeutig Orbitalenergien und damit Ionisationen aus den verschiedenen Molekülorbitalen (MO's) zuordnen. Die Erfahrung zeigt dabei, dass mit einer 4-31G Basis berechnete Orbitalenergien dem Betrage nach grösser sind als die entsprechenden Ionisationspotentiale, dass man aber eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und damit auch ein Zuordnungskriterium erhalten kann, wenn man eine lineare Regression etwa der Form

$$-I_{v,j} = 0.772 \epsilon_i - 2.22 \text{ (eV)}$$

verwendet, wie sie von Wiberg¹³ für die Diskussion von exo-Methylen-Cycloalkanen vorgeschlagen wurde. Die nach dieser Beziehung korrigierten Orbitalenergien sind ebenfalls in Tabelle 1-3 angegeben.

Sowohl die MINDO/3-Rechnungen als auch die 4-31G *ab-initio*-Rechnungen ergeben die gleiche energetische Reihenfolge der MO's für den Bereich, in welchem die Ionisationen aus den Walsh-Orbitalen zu erwarten sind; Abweichungen treten lediglich bei nahezu entarteten MO's sowie im Bereich höherer σ -Ionisationen auf. Im niederenergetischen Bereich des Spektrums sowie immer dann, wenn PE-Banden um mehr als 1 eV getrennt sind, geben die Rechnungen also wertvolle Hinweise für die Zuordnung. Dies gilt etwa für die Bande bei 13.5 eV im Spektrum von 1, die mit grosser Sicherheit von einer Ionisation aus dem einzigen Valenz-MO mit a_2 -Symmetrie herrührt, oder für die Bande bei 13.4 eV im Spektrum von 3, die einer Ionisation aus dem $1b_{1g}$ -MO zuzuordnen ist.

Die in den Tabelle 1-3 aufgrund der berechneten Orbitalenergien angegebene Zuordnung der PE-Spektren stimmt mit der Erwartung und den Ergebnissen anderer PE-Messungen überein. So zeigt der Vergleich mit den Spektren der entsprechenden exo-Methylen-Verbindungen⁶ und den Spirocyclopropanderivaten des Norbornans,⁷ dass die Ionisierung aus σ -Orbitalen oberhalb etwa 11 eV beginnen.

Die zwei Banden unterhalb 10.3 eV im Spektrum von 1 lassen sich demnach den Walsh-Orbitalen ω_A und ω_S des Cyclopropylrestes zuordnen, während man für die Dispirocyclopropylverbindungen 2 und 3 vier den verschiedenen Kombinationen der Walsh-Orbitale entsprechende Banden erwartet. Im Spektrum von 3 wird die vierte dieser Banden aufgrund der Rechnung im Bereich um 11 eV vermutet und lässt sich nicht sicher zuordnen. Schwingungsfeinstrukturen zur besseren Charakterisierung bestimmter Banden lassen sich wie erwartet nicht auflösen.

Wechselwirkung zwischen Walsh-Orbitalen

Ausgangspunkt für die Zuordnung und Interpretation der ersten Ionisationspotentiale der Spiro- und Di-

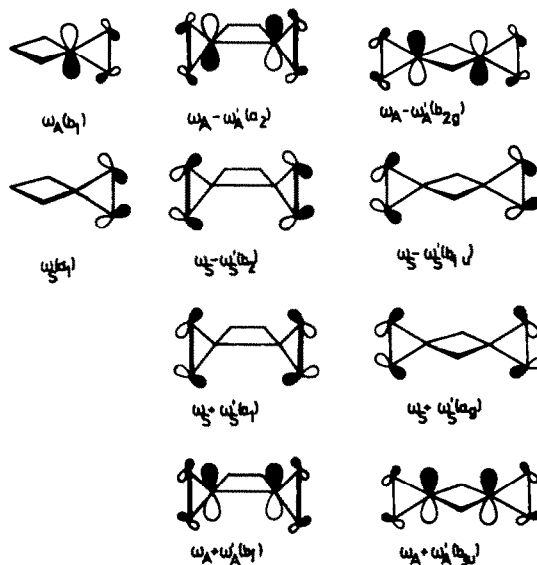


Abb. 2. Symmetrieadaptierte Linearkombinationen der Walsh-Orbitale in den Spiro- und Dispirocyclopropylverbindungen 1-3.

spirocyclopropylverbindungen 1-3 ist das LCFO-Modell,¹⁴ in welchem die MO's der interessierenden Systeme als Linearkombinationen der Fragment-Orbitale (FO's) der Teilsysteme beschrieben werden. Im Falle reiner Kohlenwasserstoffe können dabei in erster Näherung die unbesetzten FO's unberücksichtigt bleiben, so dass hier die Orbitalwechselwirkungen durch Linearkombinationen besetzter Orbitale diskutiert werden können. Dieses LCBO-Modell¹⁵ zeichnet sich durch besondere Einfachheit und Übersichtlichkeit aus, da hier bei geeigneter Interpretation der Matrixelemente die HMO-Näherung und SCF-Näherung zusammenfallen.¹⁴

Im vorliegenden Falle verwenden wir als Ausgangsorbitale die Walsh-Orbitale ω_S und ω_A , deren symmetrieadaptierte Linearkombinationen in Abb. 2 zusammengestellt sind. Da sich im LCBO-Modell die Aufspaltungen $\Delta I(\omega_A) = I(\omega_{A^-}) - I(\omega_{A^+})$ und $\Delta I(\omega_S) = I(\omega_{S^-}) - I(\omega_{S^+})$ der Kombinationen der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Walsh-Orbitale durch Lösung von 2×2 -Säkularproblemen ergeben, lassen sich die Ausgangsenergien $A_{\text{sym}} = \langle \omega_A | \mathcal{H} | \omega_A \rangle = [I(\omega_{A^-}) + I(\omega_{A^+})]/2$ und die Wechselwirkungsenergien $B_{\text{sym}} = \langle \omega_A | \mathcal{H} | \omega_A \rangle = [I(\omega_{A^-}) - I(\omega_{A^+})]/2$ sowie die entsprechenden Grössen für ω_S direkt aus dem Spektrum ablesen. Man findet auf diese Weise etwa für $2 A_{\text{sym}} = -10.05$ eV und $\beta_{\text{sym}} = -1.05$ eV für die antisymmetrischen sowie $A_{\text{sym}} = -9.9$ eV und $B_{\text{sym}} = -0.1$ eV für die symmetrischen Walsh-Orbitale. Ein solches Vorgehen ist aber unbefriedigend, da speziell die Cyclopropylderivate eine Reihe anderer Orbitale geeigneter Symmetrie und nicht allzu unterschiedlicher Energie besitzen, welche mit den Kombinationen der Walsh-Orbitale in Wechselwirkung treten können. Tatsächlich sind die Möglichkeiten der Wechselwirkung mit σ -Orbitalen für die ω_S -Orbitale so zahlreich, dass wir uns im folgenden auf die ω_A -Orbitale beschränken wollen. Sie können mit den π_{CH_2} -Orbitalen des Cyclobutanringes in Wechselwirkung treten, für die sich die in Abb. 3 zusammengestellten symmetrieadaptierten Kombinationen angeben lassen; ausser der a_2 -Kombination für 1 und b_{1g} -Kombination für 3, deren Zuordnung bereits im letzten Abschnitt besprochen

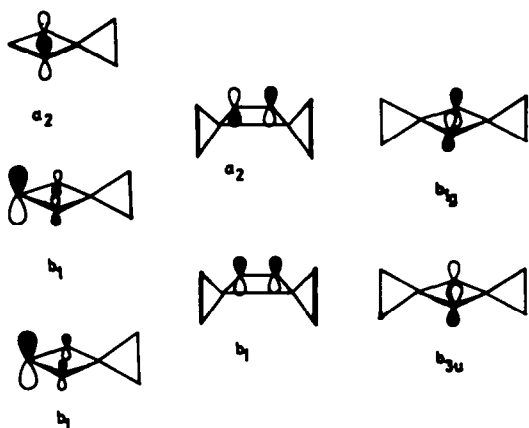


Abb. 3. Symmetrieadaptierte Linearkombinationen der π_{CH_2} -Orbitale des Cyclobutanringes in den Spiro- und Dispirocyclopropylverbindungen 1-3.

wurde, besitzen sie jeweils die gleiche Symmetrie wie eine der Kombinationen der Walsh-Orbitale, mit der sie folglich mischen können.

Für die Anwendung des LCBO-Modells ist es zweckmässig, die einfachen $\pi_{CH_2}(\phi)$ und ω_A -Orbitale als Basisfunktionen zu wählen, für deren Energien folgende Werte verwendet werden:

$$A_{\omega_A} = \langle \omega_A | \mathcal{H} | \omega_A \rangle = -10.7 \text{ eV}$$

und

$$A_{\pi_{CH_2}} = \langle \pi_{CH_2} | \mathcal{H} | \pi_{CH_2} \rangle = -13.8 \text{ eV}$$

†Die $3a_2$ - und $3b_1$ -Orbitale können aufgrund lokal verschiedener Symmetrie unberücksichtigt bleiben.

A_{ω_A} unterscheidet sich von der Energie des ω_A -MO's des unsubstituierten Cyclopropan¹⁶ durch eine dem Substituenteneffekt bei π_{CC} -Bindungen vergleichbare induktive Destabilisierung um 0.2 eV,^{3,4,17} während $A_{\pi_{CH_2}}$ sich bei Annahme plausibler Werte für die Wechselwirkungsenergie $B_{\pi_{CH_2}}$, aus der Lage der a_2 -Bande von 1 bzw. der b_{1g} -Bande von 3 ergibt.⁶

Bei der Diskussion der PE-Spektren der exo-Methylenverbindung waren die Wechselwirkungsenergien B bzw. B^* zwischen π_{CH_2} - oder π_{CC} -Orbitalen an benachbarten bzw. nicht-benachbarten Atomen zu $B = -1.4 \text{ eV}$ und $B^* = -0.3 \text{ eV}$ bestimmt worden. Verwendet man die gleichen Werte auch für die Wechselwirkungen zwischen π_{CH_2} - und ω_A -Orbitalen, d.h. setzt man

$$B_{\pi_{CH_2}\omega_A} = B_{\omega_A\pi_{CH_2}} = -1.4 \text{ eV}$$

und

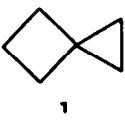
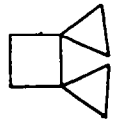
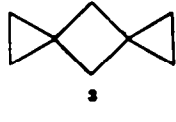
$$B_{\pi_{CH_2}\pi_{CH_2}}^* = B_{\pi_{CH_2}\pi_{CH_2}}^* = B_{\omega_A\omega_A}^* = -0.3 \text{ eV},$$

mit $B_{\mu\nu} = \langle \mu | \mathcal{H} | \nu \rangle$ und $B_{\mu\nu}^* = \langle \mu | \mathcal{H} | \nu \rangle$, wobei μ und ν Orbitale (FO's) an benachbarten bzw. nicht-benachbarten Zentren sind, und wählt für die konjugative Wechselwirkung zwischen den Walsh-Orbitalen benachbarter Cyclopropylreste den am unsubstituierten Bicyclopropyl bestimmten Wert¹⁸

$$B_{\omega_A\omega_A} = -1.25 \text{ eV},$$

so lässt sich das LCBO-Modell zur Berechnung der PE-Spektren der Verbindungen 1-3 anwenden: Die Lösung der 4×4 -Säkularprobleme (3 π_{CH_2} - und 1 ω_A -Orbital als Basis für 1 bzw. 2 π_{CH_2} - und 2 ω_A -Orbitale als Basis für 2† und 3) ergibt die in Tabelle 5 angegebenen Werte. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ionisationspotentialen ist überraschend gut. Das bestätigt einerseits die aufgrund der MO-Rechnungen getroffene

Tabelle 5. Vergleich der nach dem LCBO-Modell mit Berücksichtigung der π_{CH_2} -Orbitale berechneten Orbitalenergien ($-\epsilon_i$) mit exp. Ionisationspotentialen ($I_{v,i}$) der Spiroverbindungen 1, 2 und 3

	Symmetrie	$-\epsilon_i$	IP	
 1	$4b_1$	9,70	9,66	ω_A
	$3b_1$	12,46	12,1; 12,5	
	$1a_2$	13,50	13,5	
	$2b_1$	15,4		
 2	$4a_2$	9,08	9,02	$\omega_A - \omega_A$
	$4b_1$	11,22	11,1	$\omega_A + \omega_A$
	$2a_2$	12,77	12,7	
	$2b_1$	15,93		
 3	$3b_{3u}$	9,35	9,21	$\omega_A + \omega_A$
	$2b_{2g}$	10,40	10,6	$\omega_A - \omega_A$
	$1b_{1g}$	13,50	13,4	
	$2b_{3u}$	15,75		

Zuordnung der PE-Spektren und zeigt andererseits, dass sich im Rahmen eines LCBO-Modells Orbitalwechselwirkungen gut mit Parametern beschreiben lassen, die von Molekül übertragbar sind.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In Abb. 4 ist der Einfluss des Cyclobutanringes auf die Lage der Walsh-Orbitale ω_A in den Verbindungen 1-3 den entsprechenden Ergebnissen für die exo-Methylenverbindungen 4-6 gegenübergestellt; die gute Parallelität der Korrelationen bestätigt einerseits die Zuordnungen und zeigt andererseits, dass in beiden Verbindungsklassen die gleichen Effekte wirksam sind. Entscheidend ist hierbei die Wechselwirkung der π_{CH_2} -Orbitale, die im Cyclobutan selbst (bei Annahme eines ebenen Ringes mit D_{4h} -Symmetrie zur Aufspaltung in ein a_{2u} , ein b_{1u} und ein entartetes e_g -MO führt. Der Ersatz eines oder zweier π_{CH_2} -Orbitale durch ein energetisch höher liegendes π_{CC} oder ω_A -Orbital beeinflusst die Wechselwirkung derart, dass das bzw. die beiden obersten MO's im wesentlichen π_{CC} bzw. ω_A -Charakter besitzen. Im Falle der 1,3-Disubstitution führt die Wechselwirkung mit den π_{CH_2} -Orbitalen zu einer Umkehr der natürlichen Orbitalreihenfolge, die symmetrische Kombination $\pi_{CC} + \pi'_{CC}$ bzw. $\omega_A + \omega'_A$ liegt über der antisymmetrischen Kombination $\pi_{CC} - \pi'_{CC}$ bzw. $\omega_A - \omega'_A$.

Sehr wesentlich wird das Aufspaltungsmuster der 4 Orbitale durch die Wechselwirkung durch den Raum zwischen nicht-benachbarten Orbitalen bestimmt. Diese Wechselwirkung $B_{\omega\phi}$ führt dazu, dass die ω_A -Orbitale durch die π_{CH_2} -Orbitale eine effektive Destabilisierung der Grösse $B_{\phi\omega} \pm B_{\phi\omega}^*$ erfahren, wobei etwa im Falle des 1,2-Derivates 2 das positive Vorzeichen für die b_1 Kombination $\omega_A + \omega'_A$ gilt, die dadurch eine stärkere Destabilisierung als die a_2 -Kombination $\omega_A - \omega'_A$ erfährt, für welche das negative Vorzeichen gilt. Auf diese Weise resultiert die gegenüber dem Wert $\Delta E = 2.5$ eV für das unsubstituierte Bicyclopropyl reduzierte Aufspaltung

$\Delta E = 1.9$ eV der Walsh-Orbitale in 2 bei gleicher konjugativer Wechselwirkung $B_{\omega\omega'} = -1.25$ eV. Dies unterstreicht die Bedeutung der π_{CH_2} -Orbitale für die Diskussion der vorliegenden Verbindungen im Rahmen des LCBO-Modells.

Das hier vorgeschlagene Modell bewährt sich auch bei einer Interpretation der kürzlich von Gleiter *et al.*¹⁸ angegebenen PE-Spektren der Rotane. Mit den oben angegebenen Werten für A_{ω} , $B_{\omega\omega'}$ und $B_{\omega\omega'}^*$ berechnet man eine Aufspaltung der Kombinationen der ω_A -Orbitale des [3]-Rotans von $\Delta\epsilon = 13.2 - 9.45 = 3.75$ eV gegenüber dem gemessenen Wert von $\Delta I_V = 13.3 - 9.2 = 4.1$ eV, während man für das [4]-Rotan $\Delta\epsilon = 10.4 - 8.5 = 1.9$ eV gegenüber $\Delta I_V = 10.2 - 8.2 = 2.0$ eV erhält. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung durch den Raum macht also die Annahme unterschiedlicher Werte für die konjugative Wechselwirkung benachbarter Cyclopropylreste in verschiedenen Verbindungen überflüssig.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen können dahingehend zusammengefasst werden, dass bei Berücksichtigung möglicher Wechselwirkungen durch den Raum die konjugative Wechselwirkung benachbarter *cis*-ständiger Cyclopropylringe durch einen einheitlichen Wechselwirkungsparameter

$$B_{\omega\omega'} = \langle \omega_A | \mathcal{H} | \omega'_A \rangle = -1.25 \text{ eV}$$

beschrieben werden kann. Der Wert dieses Parameters beweist eine bemerkenswerte Konstanz für unterschiedliche konjugierte Systeme auf. So wurden für das 1,3-Butadien und das Vinylcyclopropan die Werte

$$B_{\pi\pi'} = \langle \pi_{CC} | \mathcal{H} | \pi'_{CC} \rangle = -1.22 \text{ eV}^{19}$$

und

$$B_{\pi\omega} = \langle \pi_{CC} | \mathcal{H} | \omega_A \rangle = -1.26 \text{ eV}^3$$

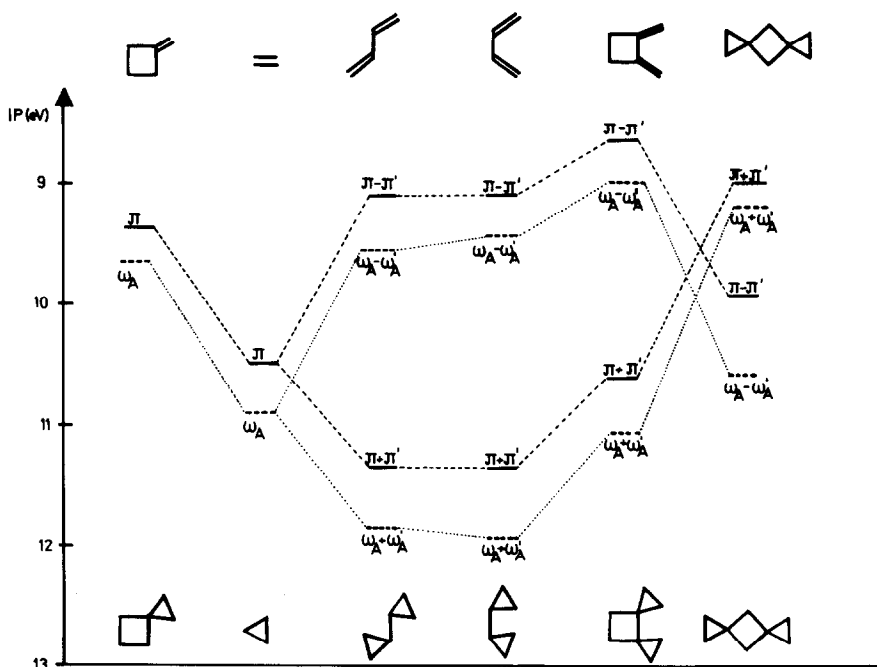


Abb. 4. Einfluss des Cyclobutanringes auf die Lage der Walsh-Orbitale ω_A in den Verbindungen 1-3 (---) sowie der π -Orbitale in den entsprechenden exo-Methylenverbindungen 4-6 (—).

ermittelt. Lediglich für die *trans*-ständige Verknüpfung zweier Cyclopropylreste^c wurde ein geringfügig dem Betrage nach kleinerer Wert erhalten:

$$B_{\omega_{\text{C}}'} = \langle \omega_{\text{A}} | \mathcal{H} | \omega_{\text{A}} \rangle = -1.16 \text{ eV} \\ (\text{für } s\text{-trans Verknüpfung}).^{4a}$$

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem modifizierten Spectrometer PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Die Messgenauigkeit beträgt ± 0.05 eV.

Spirohexan wurde durch eine verbesserte Simmons-Smith Reaktion²⁰ aus Methylencyclobutan dargestellt und gaschromatographisch gereinigt. Die NMR-Ergebnisse stimmten mit Daten aus der Literatur²¹ überein.

Dispiro [2.0.2.2] octan und Dispiro [2.1.2.1] octan²² wurden uns von Herrn Dr. P. Binger überlassen.

Danksagung—Herrn Dr. P. Binger, Max-Planck-Institut Mülheim danken wir für die Bereitstellung der Dispirooctane und Herrn Dr. D. Cremer, Universität Köln für die Durchführung der 4-31 G-Rechnungen mit seinem Programm COLOGNE 76.

LITERATUR

- ¹Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, 15. Mitteilung-14. Mitteilung: H. Friege u. M. Klessinger, *Chem. Ber.* **112**, 1614 (1979).
- ^{2a}A. D. Walsh, *Nature* **159**, 167 (1947), **159**, 712 (1947); ^bA. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949).
- ³P. Bruckmann u. M. Klessinger, *Chem. Ber.* **107**, 1108 (1974).
- ^{4a}P. Asmus u. M. Klessinger, *Angew. Chem.* **88**, 343 (1976); ^bJ. Spanget-Larsen, R. Gleiter, M. R. Detty u. L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3005 (1978).
- ⁵P. Asmus u. M. Klessinger, *Liebigs Ann. Chem.* **2169** (1975).
- ⁶P. Hemmersbach, M. Klessinger u. P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6344 (1978).
- ⁷R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *Ibid.* **97**, 1285 (1975).
- ⁸R. Ditchfield, W. J. Hehre u. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- ⁹R. Fletcher u. M. J. D. Powell, *Comput. J.* **6**, 133 (1963).
- ¹⁰R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1294 (1975).
- ¹¹P. Hemmerbach, unveröffentlicht.
- ¹²T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* **1**, 104 (1934).
- ¹³K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle u. N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7179 (1976).
- ¹⁴M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta* **49**, 77 (1978).
- ¹⁵E. Heilbronner and J. P. Maier, *Electron Spectroscopy* (Edited by C. R. Brundle and A. D. Baker), Vol. 1 Academic Press, London (1977).
- ¹⁶H. B. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Barker u. D. W. Turner, *J. Chem. Phys.* **51**, 52 (1969).
- ^{17a}E. Heilbronner, F. Brogli u. E. Vogel, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **9**, 227 (1976); ^bR. Gleiter, E. Heilbronner u. A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1029 (1971).
- ¹⁸R. Gleiter, R. Haider, J. M. Conia, J. P. Barmier, A. de Meijere u. W. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 130 (1979).
- ¹⁹M. Beez, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).
- ²⁰J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, *Synthesis* 549 (1972).
- ²¹D. E. Applequist, J. A. Landgrebe, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1543 (1964).
- ^{22a}P. Binger, *Angew. Chem.* **84**, 483 (1972); ^bM. J. Doyle, J. McMeeking u. P. Binger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 376 (1976).