

## PHOTOHYDRATISIERUNG EINES BICYCLO[2.1.0]PENTAN-DERIVATES

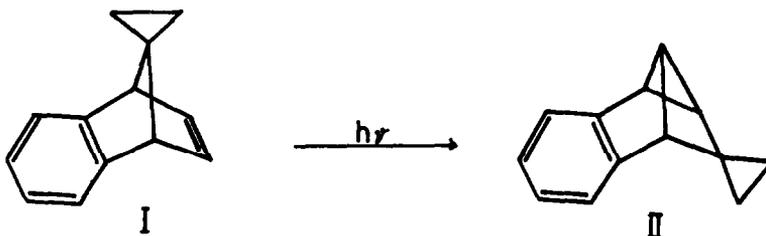
Junes Ipaktschi

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 16 June 1970; received in UK for publication 3 July 1970)

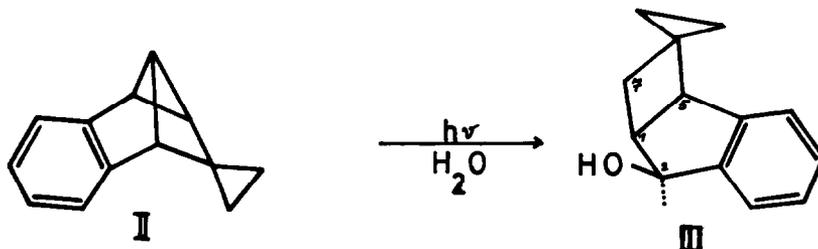
Das zunehmende Interesse für Additionen an gespannten C-C- $\sigma$ -Bindungen wie Bicyclo[1.1.0]butanen <sup>1)</sup>, Bicyclo[2.1.0]pentanen <sup>2)</sup> und Cyclopropanen <sup>3)</sup> entspricht den besonderen Eigenschaften dieser Bindungs-Systeme. Während photolytische polare Additionen an C-C-Mehrfachbindungen eine oft beobachtete Reaktion darstellen <sup>4,5)</sup>, wollen wir hier über die photochemische Wasseranlagerung an eine gespannte C-C- $\sigma$ -Bindung berichten.

Durch eine photosensibilisierte Di- $\pi$ -methan-Umlagerung <sup>6)</sup> in wasserfreiem Aceton erhielten wir aus Spiro[2,3-benzonorbornadien-7,1'-cyclopropan] <sup>7,8)</sup> mit 75% Ausbeute das Photoisomere II <sup>7)</sup>.



Bestrahlt man 6 g II in 1,5 l Aceton nach der Zugabe von 7,0 ccm Wasser 8 Stdn. mit Licht der Wellenlänge 2537 Å unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, so erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographieren über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH (6:1) neben 3,2 g Ausgangsprodukt 1,2 g farblose Nadeln mit dem Schmp. 123-4°C (aus n-Hexan, Ausb. 39% bez. auf das umgesetzte Produkt).

Die massenspektroskopische Analyse dieses Produkts zeigt, daß hier eine Hydratisierung von II stattgefunden hat. Aufgrund des NMR-Spektrums (CCl<sub>4</sub>)



[4 aromatische H bei  $\tau$  2.4-3.0 (m),  $C_2$ -H bei  $\tau$  4.53 (d,  $J_{12}=8$  Hz),  $C_1$ -H und  $C_5$ -H (m)  $\tau$  6.3-6.75, 2  $C_7$ -H (m)  $\tau$  7.5-8.3, 4 Cyclopropanprotonen bei  $\tau$  9.0-10.1], des IR-Spektrums [ $\bar{\nu}_{O-H}$  bei  $3180\text{ cm}^{-1}$ ] und der Oxidation mit Chromsäure in Aceton zu dem entsprechenden Indanon-Derivat [Schmp.  $62-63^\circ$  aus Petroläther  $40-60^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{95\% \text{ Äthanol}}$  247  $m\mu$  (10500) und 293 (2365);  $\bar{\nu}_{C=O}$   $1700\text{ cm}^{-1}$ ] läßt sich die Struktur III beweisen. Ein Vergleich mit dem Grundkörper dieser Reihe 3,4-Benzobicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-ol<sup>9)</sup> zeigt, daß die Hydroxylgruppe in syn-Stellung angeordnet sein muß. Untersuchungen über den Einfluß der Cyclopropylgruppe bei der Solvolyse von III-OTs sind im Gang<sup>7)</sup>.

Herrn Professor Dr.H.A.Staab danke ich für die großzügige Förderung.

- 
- 1) M.Pomerantz, G.W.Gruber und R.N.Wilke, J.Amer.chem.Soc. **90**, 5040 (1968).
  - 2) P.G.Gassman, K.T.Mansfield und T.J.Murphy, J.Amer.chem.Soc. **91**, 1684 (1969).
  - 3) Th.Martini und J.A.Kampmeier, Angew.Chem. **82**, 216 (1970), und dort zit.Lit..
  - 4) D.Elad, in O.L.Chapman, Organic Photochemistry, Bd.II, Seite 168, Marcel Dekker, New York, 1969.
  - 5) T.D.Roberts, L.Ardemagni und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. **91**, 6185 (1969).
  - 6) H.E.Zimmerman und P.S.Mariano, J.Amer.chem.Soc. **91**, 1718 (1969).
  - 7) I wurde aus o-Jodchlorbenzol und Spiro[4.2]heptadien mit Magnesium in THF mit 71 proz.Ausbeute hergestellt, Schmp.  $42-43^\circ\text{C}$ <sup>8)</sup>, siehe P.v.R.Schleyer, J.Ipaktschi und D.Lenoir, im Druck.
  - 8) Eine analoge Synthese von I aus Benzoldiazoniumcarboxylat und Photolyse zu II ist unabhängig von uns kürzlich von B.M.Trost, J.Org.Chem. **34**, 3644 (1969) beschrieben worden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unseres Photoisomeren II ist mit dem von B.Trost völlig identisch.
  - 9) H.Tanida, Y.Hata und H.Ishitobi, Tetrahedron Letters **1967**, 361.