

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *L. Maier*, Angew. Chem. 77, 549 (1965); Angew. Chem., internat. Edit. 4, 527 (1965); *Helv. 50*, 1723 (1967).
- [2] *L. Maier*, *Helv. 51*, 1608 (1968).
- [3] *H. Hellmann & G. Opitz*, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, 1960, S. 23.
- [4] *L. Maier*, Angew. Chem. 81, 154 (1969).
- [5] *F. H. McMillan & J. A. King*, J. Amer. chem. Soc. 70, 4143 (1948).
- [6] *R. Willstätter & Th. Wirth*, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 1908 (1909).
- [7] *W. Walter & G. Maerten*, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963).
- [8] *A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny & W. Walter*, J. physic. Chemistry 68, 1597 (1964).
- [9] *R. C. Neuman Jr. & J. B. Young*, J. physic. Chemistry 69, 1777 (1965).
- [10] *J. V. Hatton & R. E. Richards*, Mol. Physics 3, 253 (1960).
- [11] a) *G. Fraenkel & C. Franconi*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4478 (1960); b) *M. T. Rogers & J. C. Woodbrey*, J. physic. Chemistry 66, 540 (1962); c) *F. Conti & W. von Philipsborn*, *Helv. 50*, 603 (1967); d) *M. Rabinovitz & A. Pines*, J. Amer. chem. Soc. 91, 1585 (1969).
- [12] *E. E. Reid*, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Vol. IV, Chemical Publ. Co., New York 1962.
- [13] *J. L. Richards, D. S. Tarbell & E. H. Hoffmeister*, Tetrahedron 24, 6485 (1968).
- [14] *W. A. Pryor*, Mechanism of Sulfur Reactions, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1962, S. 128.
- [15] *M. Carmack & M. A. Spielman* in «Organic Reactions» (edited by *R. Adams*), John Wiley & Sons, Inc., New York 1964, Vol. III, S. 83.
- [16] *R. Wegler, E. Kühle & W. Schäfer*, in Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie (Herausgeber *W. Foerst*), Verlag Chemie 1961, Bd. III, S. 1.
- [17] *F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Sans & H. Triem*, Angew. Chem. 75, 1050 (1963).
- [18] *F. Asinger & H. Offermanns*, Angew. Chem. 79, 953 (1967).
- [19] *Y. Yukawa & Y. Kishi*, J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 371 (1951); Chem. Abstr. 46, 7061 b (1952).
- [20] *M. Carmack & D. F. De Tar*, J. Amer. chem. Soc. 68, 2029 (1946).
- [21] *W. G. Dauben & J. B. Rogan*, J. Amer. chem. Soc. 78, 4135 (1956).
- [22] *P. A. Barrett*, J. chem. Soc. 1957, 2056.
- [23] *K. Kindler*, Liebigs Ann. Chem. 431, 187 (1923); *D. A. Peak & F. Stansfield*, J. chem. Soc. 1952, 4067.
- [24] *L. Cavalieri, D. B. Pattison & M. Carmack*, J. Amer. chem. Soc. 67, 1783 (1945).
- [25] *Varian Associates*, NMR. Spectra Catalog.
- [26] *K. A. Jensen & P. H. Nielsen*, Acta chem. scand. 20, 597 (1966).
- [27] *J. Chatt, L. A. Duncanson & L. M. Venanzi*, Suomen Kemistilehti B29, 75 (1965).
- [28] *W. Walter & G. Maerten*, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).
- [29] *J. Sandström & B. Uppström*, Acta chem. scand. 21, 2254 (1967).
- [30] *I. Suzuki*, Bull. chem. Soc. Japan, 35, 1456 (1962).

144. L'action de l'ammoniac sur l'hydroxyde de cobalt(II) et la stabilité des complexes en milieu aqueux

par **A.O. GÜBELI, J. HÉBERT, R. TAILLON et P.A. CÔTÉ**

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Canada

(18 IV 70)

Summary. From the solubility of precipitated $\text{Co}(\text{OH})_2$ (*s*) determined radiometrically as a function of pH and ammonia content of the heterogeneous systems, the formation constants have been obtained for the following mononuclear hydroxo-, ammine- and mixed hydroxo-ammine-complexes: $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ and $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$. The

solubility product of cobalt(II) hydroxide has also been calculated. The medium was 1M NaClO₄ and the temperature 25°C.

Développement théorique – Lorsqu'on précipite l'hydroxyde d'un métal bivalent de coordination «n» et qu'on le traite ensuite avec de l'ammoniac [1], la constante de formation générale des complexes simples et mixtes présents en solution est définie par

$$\beta_{xy} = \frac{[M(OH)_x(NH_3)^{2-x}]}{[M^{2+}] [OH^-]^x [NH_3]^y}. \quad (1)$$

La concentration totale du métal en solution devient

$$[M]_{tot} = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \beta_{xy} [M^{2+}] [OH^-]^x [NH_3]^y. \quad (2)$$

A l'aide du produit de solubilité de l'hydroxyde et des constantes de dissociation de l'eau ($pK_e = 14,0$) et de l'ammoniac ($pK_a = 9,30$ [1]), nous obtenons les équations (3) et (4), quand $[NH_3]_{libre} \gg [NH_3]_{complexe}$.

Si $pH < pK_a$,

$$[M]_{tot} = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \beta_{xy} K_{so} K_e^{x-2} k_a^y [NH_3]_{tot}^y [H^+]^{2-x-y}. \quad (3)$$

Si $pH > pK_a$,

$$[M]_{tot} = \sum_{x=0}^{n-y} \sum_{y=0}^{n-x} \beta_{xy} K_{so} K_e^{x-2} [NH_3]_{tot}^y [H^+]^{2-x}. \quad (4)$$

Les dérivées partielles $\delta pM_{tot}/\delta pH$ et $\delta pM_{tot}/\delta pNH_3_{tot}$ de ces équations, dont les valeurs respectives sont $((2-x-y)$ et $y)$ et $((2-x)$ et $y)$, donnent les pentes théoriques correspondant à l'espèce prédominante $M(OH)_x(NH_3)^{2-x}$ et nous permettent d'identifier à priori les espèces en solution. Ce traitement théorique est valable quand il n'y a pas d'espèces polynucléaires.

Partie expérimentale. – Toutes les solutions d'équilibre ont été préparées avec de l'eau bidistillée, déionisée et désoxygénée à l'aide d'un courant d'azote purifié au contact du catalyseur BTS (BASF) à 60°C et par barbotage à travers des suspensions de $Mn(OH)_2$.

Deux ml d'une solution de $Co(ClO_4)_2$ 0,375 M, ayant une activité isotopique, ⁶⁰Co, de 2,5 μ Ci/ml, ont été ajoutés à 250 ml de NaClO₄ 1M. Après addition de NaOH 1M pour précipiter l'hydroxyde ($Co(OH)_2$ (s) rose [2]), on a introduit, selon chaque cas, une quantité déterminée d'ammoniac. Le pH fut ajusté avec NaOH ou HClO₄, puis chaque solution fut portée à force ionique unitaire avec NaClO₄ et à 300,0 ml. Après agitation, les solutions ont été gardées à 25°C pendant trois jours.

Ensuite, des échantillons de 5,0 ml ont été prélevés pour déterminer la concentration totale du cobalt en solution au moyen d'un compteur à scintillation (cristal à cavité NaI activé au Tl). Le pH a été mesuré avec un couple d'électrodes verre-calomel relié par un pont d'agar-agar dans NaClO₄ 1M.

Le système solution- $Co(OH)_2$ (s) a été étudié seul et en présence d'ammoniac (toujours en grand excès) aux cinq concentrations suivantes: $[NH_3]_{tot} = 0,0833; 0,2; 0,25; 0,416$ et $0,583$ M.

Résultats. – 1. *Hydroxo-complexes.* Les pentes observées à la figure I, $\delta pM_{tot}/\delta pH = (+2), (0)$ et (-1) , indiquent la présence en solution de trois formes prédominantes: Co^{2+} , $Co(OH)_2$ et $Co(OH)_3^-$.

Calcul des constantes. Comme les espèces prédominantes en solution sont connues, nous pouvons écrire

$$[Co]_{tot} = [Co^{2+}] + [Co(OH)_2] + [Co(OH)_3^-]. \quad (5)$$

Introduisant le produit de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2(s)$ et la constante de dissociation de l'eau, nous obtenons

$$[\text{Co}]_{\text{tot}} = \frac{K_{so} [\text{H}^+]^2}{K_e^2} + \beta_{20} K_{so} + \frac{K_{so} \beta_{30} K_e}{[\text{H}^+]}, \quad (6)$$

puisque

$$[\text{Co}(\text{OH})_2] = \beta_{20} [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \beta_{20} K_{so} \quad (7)$$

et

$$[\text{Co}(\text{OH})_3^-] = \beta_{30} [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-]^3 = \beta_{30} K_{so} [\text{OH}^-]. \quad (8)$$

Si nous posons

$$A_0 = [\text{Co}]_{\text{tot}}, \quad (9)$$

$$A_{00} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_e^2}, \quad (10)$$

$$A_{20} = 1, \quad (11)$$

$$A_{30} = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}, \quad (12)$$

l'équation (6) devient

$$A_0 = K_{so} A_{00} + K_{so} \beta_{20} A_{20} + K_{so} \beta_{30} A_{30}. \quad (13)$$

Au moyen des points expérimentaux de la courbe de solubilité, il nous est possible de calculer les coefficients A de l'équation (13) et de former des systèmes d'équations à trois inconnues que nous pouvons résoudre pour obtenir les valeurs des constantes

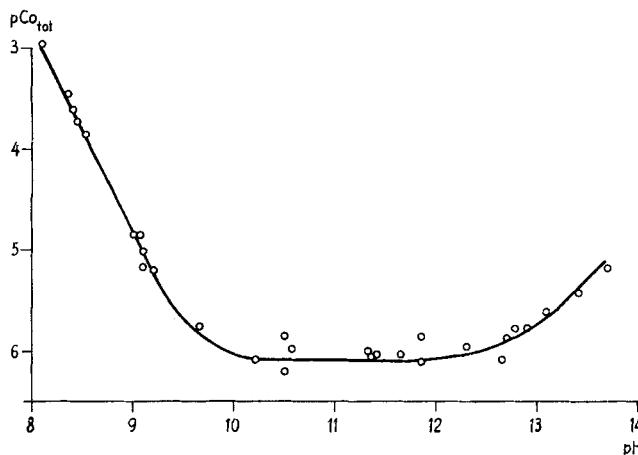


Fig. I. Courbe de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en fonction du pH
Cercles: résultats expérimentaux; Courbe calculée à partir des β_{x0} obtenus

K_{so} , β_{20} et β_{30} . Ce calcul, fait par ordinateur IBM 360 sur une cinquantaine de systèmes d'équations différents, nous a donné les valeurs moyennes suivantes:

$$-\log K_{so} = 14.8 (\sigma = \pm 0.1),$$

$$\log \beta_{20} = 8.7 (\sigma = \pm 0.1),$$

$$\log \beta_{30} = 9.9 (\sigma = \pm 0.1),$$

pour $\mu = 1.0 \text{ NaClO}_4$ et à 25°C .

Ces constantes introduites dans l'équation (6) nous ont permis de tracer la courbe apparaissant à la figure I.

2. *Ammine- et hydroxo-ammine-complexes.* Les résultats expérimentaux, en présence des différents excès d'ammoniac, sont représentés à la figure II. On remarque que l'augmentation de l'excès d'ammoniac entraîne un accroissement de la solubilité du métal. Il est important de noter que, pour $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 0,0833 \text{ M}$, les échantillons vérifient le produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt entre pH 8,15 et 8,5.

On trouve à la figure III les valeurs de pCo'_{tot} en fonction du pH, résultant de la soustraction du cobalt attribuable aux espèces hydroxylées simples du pCo_{tot} (figure II).

Identification des complexes présents en solution. A la figure III, à des valeurs de pH inférieures au pK_a de l'ammoniac et aux faibles excès de ce ligand, le palier observé indique la présence d'une espèce pour laquelle $x + y = 2$. Dans l'autre dimension, la pente de (+ 2) de pCo'_{tot} en fonction de $\text{pNH}_{3\text{tot}}$ (pH = 8,75) confirme la prédominance de $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

Après le pK_a , pour tous les excès de $[\text{NH}_3]_{\text{tot}}$, on constate une pente de (+ 2) en fonction du pH, qui est caractéristique des espèces amminées simples ($x = 0$). Dans cet intervalle, à pH 10,2, la pente de pCo'_{tot} par rapport au $\text{pNH}_{3\text{tot}}$ passe de (+ 3) à (+ 4) et permet d'identifier les deux espèces $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ et $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Enfin, l'espèce $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$ est caractérisée en milieu très alcalin par des paliers à la figure III et par une pente de (+ 2) en fonction de $\text{pNH}_{3\text{tot}}$ à pH 12,0.

En résumé, il existe en solution pour les domaines de pH et de $\text{pNH}_{3\text{tot}}$ étudiés, les espèces $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$ en plus des hydroxo-complexes simples $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ et de l'ion Co^{2+} [2]. Sous ces conditions expérimentales, on peut admettre qu'il n'y a pas formation d'espèces polynucléaires. L'accord de nos constantes avec celles déjà publiées justifie cette hypothèse.

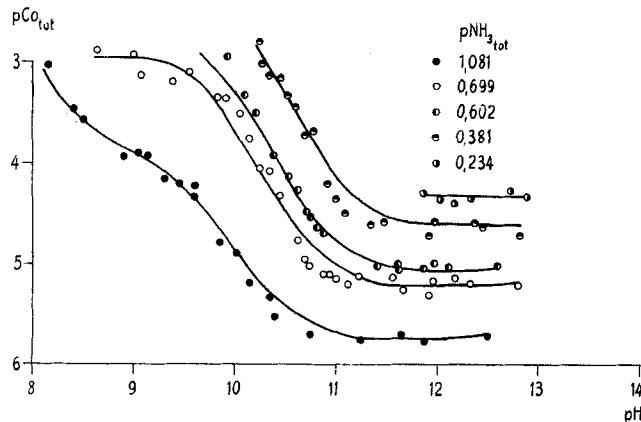
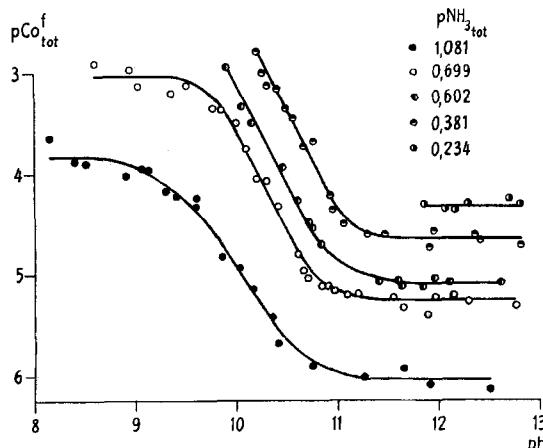


Fig. II. Courbes de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en fonction du pH à divers $\text{pNH}_{3\text{tot}}$. Cercles: résultats expérimentaux; Courbes calculées à partir des β_{xy} obtenus

Calcul des constantes de formation des espèces identifiées. Les constantes de formation de ces espèces amminées peuvent être calculées à partir des données expérimentales. On sait que

$$[\text{Co}]_{\text{tot}} = [\text{Co}^{2+}] + \Sigma \text{ (espèces hydroxylées)} + \Sigma \text{ (espèces amminées)}. \quad (14)$$

Fig. III. Solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en fonction du pH à divers pNH_3tot

En réunissant les termes déjà évaluables, on obtient:

$$[\text{Co}]_{\text{tot}} - [\text{Co}^{2+}] - \Sigma \text{ (espèces hydroxylées)} = \Sigma \text{ (espèces amminées)} = [\text{Co}]'_{\text{tot}} \quad (15)$$

Puisque les espèces sont identifiées, nous pouvons écrire que

$$[\text{Co}]'_{\text{tot}} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]. \quad (16)$$

Les équilibres en solution sont définis par

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \beta_{02} [\text{Co}^{2+}] [\text{NH}_3]^2 = \frac{K_{so} k_a^2 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^2 \beta_{02}}{[\text{OH}^-]^2 ([\text{H}^+] + k_a)^2}, \quad (17)$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \beta_{03} [\text{Co}^{2+}] [\text{NH}_3]^3 = \frac{K_{so} k_a^3 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^3 \beta_{03}}{[\text{OH}^-]^2 ([\text{H}^+] + k_a)^3}, \quad (18)$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \beta_{04} [\text{Co}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 = \frac{K_{so} k_a^4 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^4 \beta_{04}}{[\text{OH}^-]^2 ([\text{H}^+] + k_a)^4}, \quad (19)$$

$$[\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2] = \beta_{22} [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 [\text{NH}_3]^2 = \frac{K_{so} k_a^2 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^2 \beta_{22}}{([\text{H}^+] + k_a)^2} \quad (20)$$

Si l'on pose

$$A_1 = [\text{Co}]'_{\text{tot}}, \quad (21)$$

$$A_{02} = \frac{K_{so} k_a^2 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^2 [\text{H}^+]^2}{K_e^2 ([\text{H}^+] + k_a)^2} \quad (22)$$

$$A_{03} = \frac{K_{so} k_a^3 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^3 [\text{H}^+]^2}{K_e^2 ([\text{H}^+] + k_a)^3}, \quad (23)$$

$$A_{04} = \frac{K_{so} k_a^4 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^4 [\text{H}^+]^2}{K_e^2 ([\text{H}^+] + k_a)^4}, \quad (24)$$

$$A_{22} = \frac{K_{so} k_a^2 [\text{NH}_3]_{\text{tot}}^2}{([\text{H}^+] + k_a)^2}, \quad (25)$$

l'équation (16) devient

$$A_1 = A_{02} \beta_{02} + A_{03} \beta_{03} + A_{04} \beta_{04} + A_{22} \beta_{22}. \quad (26)$$

Les résultats obtenus de chacune des solutions d'équilibre permettent le calcul des coefficients A de l'équation (26). On peut ensuite établir plusieurs systèmes d'équations à quatre inconnues à l'aide de quatre points expérimentaux pour en tirer les valeurs de β_{02} , β_{03} , β_{04} et β_{22} . Après avoir résolu, à l'aide d'une calculatrice électronique IBM 360, une centaine de systèmes d'équations en utilisant des combinaisons différentes de points, on obtient les valeurs moyennes suivantes des constantes:

$$\log \beta_{02} = 3,7 \quad (\sigma = \pm 0,1),$$

$$\log \beta_{03} = 5,1 \quad (\sigma = \pm 0,2),$$

$$\log \beta_{04} = 5,9 \quad (\sigma = \pm 0,2),$$

$$\log \beta_{22} = 11,0 \quad (\sigma = \pm 0,1),$$

pour $\mu = 1,0 \text{ NaClO}_4$ et à 25°C .

Pour le calcul des courbes tracées à la figure II, on a introduit ces valeurs numériques dans les équations (14) et (16) à (20).

Discussion. – a) *Produit de solubilité de $\text{Co(OH)}_2(s)$.* La valeur du produit de solubilité ($\text{p}K_{s0} = 15,4$) obtenue à 25°C et à dilution infinie [1] se situe parmi celles publiées par *Näsänen*, 14,89 [3], *Gayer & Garrett*, 15,6 [4], *Dobrokhtov*, 15,2 [5] et *Feitknecht & Hartmann*, 15,7 [2]. Cependant, celles de *Britton*, 17,8 [6] et *Oka*, 14,0 [7], obtenues dans des conditions expérimentales différentes des nôtres, s'éloignent de la valeur 14,8 trouvée à force ionique unitaire.

b) *Hydroxo-complexes.* En milieu acide, on remarque que seule l'espèce Co^{2+} existe en concentration prédominante. Ceci est conforme aux récents travaux de *Bolzan & Arvia* [8], qui démontrent que le complexe Co(OH)^+ est défavorisé de façon thermodynamique par une dismutation en Co^{2+} et Co(OH)_2 .

La constante de formation de Co(OH)_2 coïncide très bien avec les résultats de *Gayer & Garrett* [4], *Dobrokhtov* [5] et *Feitknecht & Schindler* [2]. La valeur de $-14,36$ pour $\log \beta'_2$ publiée par *Denham* [9] nous semble beaucoup trop élevée.

L'existence de l'espèce Co(OH)_3^- a d'abord été signalée par *Gayer & Garrett* [4] qui lui ont attribué une constante d'équilibre individuelle, $\log K_3$, de 1,3. Par la suite, *Gordon & Schreyer* [10] l'ont reconnue comme l'espèce prédominante en milieu alcalin. Ainsi, l'identification de Co(OH)_3^- à partir de pH 12,8 et la constante consécutive 1,2 que nous lui accordons, sont en parfait accord avec les travaux publiés antérieurement dans ce domaine.

c) *Ammine- et hydroxo-ammine-complexes.* Les solutions de cobalt bivalent en présence d'ammoniac ont été étudiées pour une des premières fois par *Lamb & Larson* [11]. Ils ont démontré par des mesures potentiométriques, à l'aide d'une électrode de cobalt métallique, qu'il y avait formation de l'espèce hexamminée en présence d'un grand excès d'ammoniac, i.e. entre 2M et 6M NH_3 . Quelques années plus tard, *Bjerrum* [12] a accordé une constante de formation à tous les complexes amminés

simples successifs du cobalt (II), soit de $\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$ à $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. En outre, bien que les travaux de Bjerrum aient été effectués dans des conditions expérimentales différentes des nôtres, les constantes de formation qu'il attribue aux espèces $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ et $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ correspondent assez bien avec nos résultats, soit 3,74 vs. 3,7, 4,79 vs. 5,1 et 5,55 vs. 5,9. Il est à remarquer que nos conclusions demeurent conformes avec celles de Lamb et Larson, puisque, selon ces chercheurs, les concentrations d'ammoniac utilisées ne devaient pas nous permettre l'identification de l'espèce $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

Enfin, nous sommes arrivés à identifier et à déterminer la constante de formation de l'espèce $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$.

Nous tenons à remercier le *Conseil National de Recherches du Canada* de son aide financière qui a permis la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. O. Gübeli, J. Hébert, P. A. Côté & R. Taillon*, Helv. 53, 186 (1970); *J. Hébert*, Thèse, Univ. Laval, Québec (Canada) 1969.
- [2] *W. Feitknecht & L. Hartmann*, Chimia 8, 95 (1954); *W. Feitknecht & P. Schindler*, Pure applied Chemistry 6, 129 (1963).
- [3] *R. Näsänen*, Ann. Acad. Sci. Fennicae, 59, A, #2 (1942).
- [4] *K. H. Gayer & A. B. Garrett*, J. Amer. chem. Soc. 72, 3921 (1950).
- [5] *G. N. Dobroktov*, Zhur. Priklad. Khim. 27, 1056 (1954).
- [6] *H. T. S. Britton*, J. chem. Soc. 127, 2110 (1925).
- [7] *Y. Oka*, J. chem. Soc. Japan 59, 971 (1938).
- [8] *J. A. Bolzan & A. J. Arvia*, Electrochim. Acta 7, 589 (1962).
- [9] *H. G. Denham*, J. chem. Soc. 93, 41 (1908).
- [10] *S. Gordon & J. M. Schreyer*, J. Amer. chem. Soc. 74, 3169 (1952); *S. Gordon & J. M. Schreyer*, Chemist Analyst 44, 95 (1955).
- [11] *A. B. Lamb & A. T. Larson*, J. Amer. chem. Soc. 42, 2024 (1920).
- [12] *J. Bjerrum*, 'Metal Ammine Formation in Aqueous Solution', P. Haase and Son, Copenhagen 1941.

145. Photochemische Umwandlungen. XXXIV [1]

Photochemische Isomerisierung substituierter Benzonorbornadiene

von **W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach**

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne, und
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(13. IV. 70)

Summary. The benzonorbornadiene derivatives **4**, **5**, **6** and **19** give upon direct photoexcitation the benzo-tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptenes **14**, **17**, **21** and **23** in yields up to 60%. Sensitization by acetone improves the yields considerably. The spectral data of the substrates **4**, **5**, **6**, **7** and **19**, of the photoproducts **14**, **17**, **21** and **23**, as well as of the dihydrobenzonorbornadienes **13**, **16** and **22**, are presented.

Benz[*d*]oxepin **3a** [2] und Benz[*d*]azepin **3b** [1] [3] sind die bei der direkten Lichtanregung ($t = -40^\circ$) der Oxa- bzw. Aza-benzonorbornadiene **1a** und **1b** isolierten Produkte. Zwar ist der Mechanismus dieser Isomerisierung noch nicht in allen Einzel-