

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. Waller & G. Maerten*, *Liebigs Ann. Chem.* **669**, 66 (1963).
- [8] *A. Loewenstein, A. Melera, P. Rigny & W. Waller*, *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. Cavaliere, 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. Waller & 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 Co(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: Co(OH)_2 , Co(OH)_3^- , $\text{Co(NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Co(NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Co(NH}_3)_4^{2+}$ and $\text{Co(OH)}_2(\text{NH}_3)_2$. 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

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

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 $[NH_3]_{libre} \gg [NH_3]_{complexé}$.

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 $\delta pM_{tot}/\delta pNH_{3tot}$ 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 $M(OH)_x(NH_3)_y^{2-x}$ et nous permettent d'identifier a 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(ClO₄)₂ 0,375 M, ayant une activité isotopique, ⁶⁰Co, de 2,5 μCi/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: Co²⁺, 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 $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$ et la constante de dissociation de l'eau, nous obtenons

$$[\text{Co}]_{\text{tot}} = \frac{K_{s0} [\text{H}^+]^2}{K_e^2} + \beta_{20} K_{s0} + \frac{K_{s0} \beta_{30} K_e}{[\text{H}^+]}, \quad (6)$$

puisque

$$[\text{Co}(\text{OH})_2] = \beta_{20} [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \beta_{20} K_{s0} \quad (7)$$

et

$$[\text{Co}(\text{OH})_3^-] = \beta_{30} [\text{Co}^{2+}] [\text{OH}^-]^3 = \beta_{30} K_{s0} [\text{OH}^-]. \quad (8)$$

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

$$A_0 = K_{s0} A_{00} + K_{s0} \beta_{20} A_{20} + K_{s0} \beta_{30} A_{30}. \quad (13)$$

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

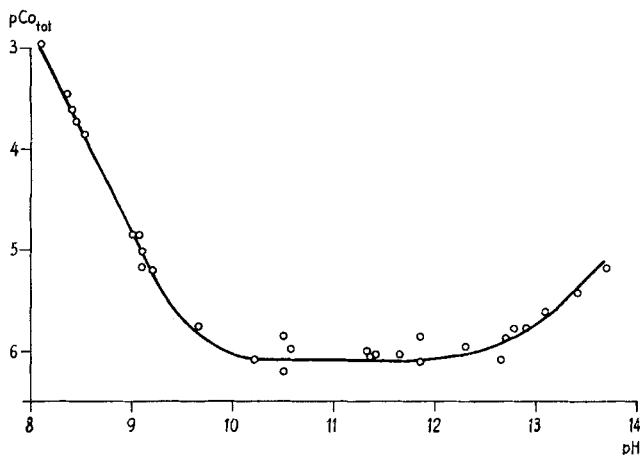


Fig. I. Courbe de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en fonction du pH
Cercles: résultats expérimentaux; Courbe calculée à partir des β_{i0} obtenus

K_{s0} , 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:

$$-\log K_{s0} = 14.8 (\sigma = \pm 0,1),$$

$$\log \beta_{20} = 8,7 (\sigma = \pm 0,1),$$

$$\log \beta_{30} = 9,9 (\sigma = \pm 0,1),$$

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 $p\text{Co}'_{\text{tot}}$ en fonction du pH, résultant de la soustraction du cobalt attribuable aux espèces hydroxylées simples du $p\text{Co}'_{\text{tot}}$ (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 $p\text{Co}'_{\text{tot}}$ en fonction de $p\text{NH}_{3\text{tot}}$ ($\text{pH} = 8,75$) 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 aminées simples ($x = 0$). Dans cet intervalle, à pH 10,2, la pente de $p\text{Co}'_{\text{tot}}$ par rapport au $p\text{NH}_{3\text{tot}}$ 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 $p\text{NH}_{3\text{tot}}$ à pH 12,0.

En résumé, il existe en solution pour les domaines de pH et de $p\text{NH}_{3\text{tot}}$ 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.

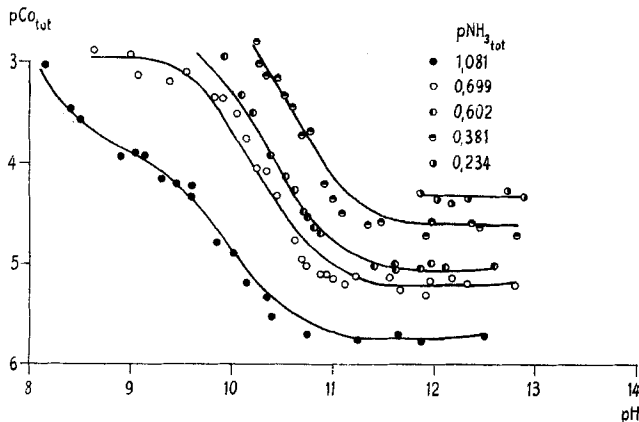


Fig. II. Courbes de solubilité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en fonction du pH à divers $p\text{NH}_{3\text{tot}}$. Cercles: résultats expérimentaux; Courbes calculées à partir des β_{xy} obtenus

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

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

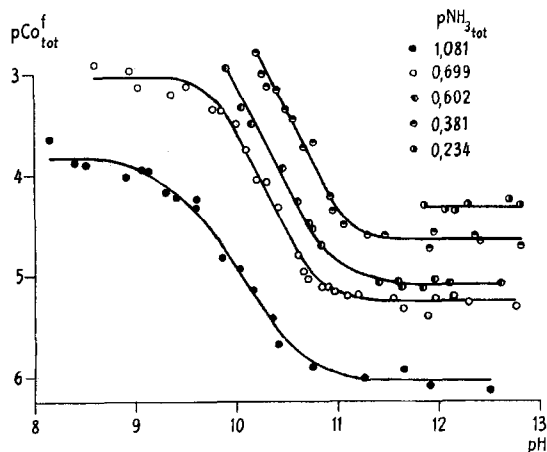


Fig. III. Solubilité de Co(OH)_2 en fonction du pH à divers $p\text{NH}_3\text{tot}$

En réunissant les termes déjà évaluables, on obtient :

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

$$= [\text{Co}]'_{\text{tot}}$$

Puisque les espèces sont identifiées, nous pouvons écrire que

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

Les équilibres en solution sont définis par

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

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

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

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

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 $\mu = 1,0$ NaClO₄ 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 Co(OH)₂(s)*. La valeur du produit de solubilité ($pK_{so} = 15,4$) 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 Co²⁺ 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 Co²⁺ 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 NH₃. Quelques années plus tard, *Bjerrum* [12] a accordé une constante de formation à tous les complexes aminés

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. Feithnecht & L. Hartmann, *Chimia 8*, 95 (1954); W. Feithnecht & 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. Dobrokhtov, *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 Benzonorbordiene

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 benzonorbordiene 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 dihydrobenzonorbordiènes **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-benzonorbordiene **1a** und **1b** isolierten Produkte. Zwar ist der Mechanismus dieser Isomerisierung noch nicht in allen Einzel-