

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] 3ème communication: *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 51, 900 (1968).  
 [2] *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 50, 321 (1967).  
 [3] *L. Chardonens & R. Dousse*, *Helv.* 50, 1406 (1967).  
 [4] *C. Liebermann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45, 1194 (1912).  
 [5] *A. Grahl*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 87 (1895).  
 [6] *C. Willgerodt & M. Jahn*, *Liebigs Ann. Chem.* 385, 328 (1911).  
 [7] *M. Orchin & E. O. Woolfolk*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 122 (1945).  
 [8] *R. D. Haworth & P. B. Tinker*, *J. chem. Soc.* 1955, 911.  
 [9] *J. H. Hammons*, *J. org. Chemistry* 33, 1124 (1968).  
 [10] *E. D. Bergmann*, *Bull. Res. Council of Israël* 5A, 147 (1956).  
 [11] *M. Schöpf*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 3777 (1891).  
 [12] *E. W. Crandall, R. Beasley, L. L. Lambing & R. Moriconi*, *J. org. Chemistry* 32, 134 (1967).  
 [13] *F. Beilstein & U. Kreusler*, *Liebigs Ann. Chem.* 144, 177 (1867).  
 [14] *H. W. Underwood & E. L. Kochmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 3073 (1923).

## 126. Le diméthyl- et le diéthyl-tétracarbonylosmium Synthèse et réactivité<sup>1)</sup>

par **F. L'Eplattenier**<sup>2)</sup> et **Mlle C. Pélichet**

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Neuchâtel

(13 IV 70)

**Introduction.** – Au cours de ces dernières années, il a été démontré que des composés organométalliques contenant des liaisons métal-hydrogène ou métal-carbone, se formaient comme intermédiaires labiles au cours de réactions catalysées en phase homogène, par des complexes de métaux de transition [1]. Pour l'étude du mécanisme de ces réactions catalytiques et pour une recherche systématique de nouveaux catalyseurs actifs, il était donc particulièrement intéressant de synthétiser et de caractériser des composés organométalliques plus stables et analogues à ces intermédiaires catalytiques. Ces modèles devraient permettre de mieux comprendre comment l'environnement stérique et électronique du métal de transition influence la réactivité de la liaison métal-carbone ou métal-hydrogène. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés aux hydrures et aux dérivés alkylés de polycarbonylosmiums.

**Summary.** The sodium salt  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  has been obtained in high yields by the reduction of either  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$  or  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  with sodium sand in the presence of catalytic amounts of 2,2'-bipyridyle. The reaction of  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  with alkylating agents such as methyl and ethyl iodide produces  $\text{OsR}_2(\text{CO})_4$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ). NMR. and IR. spectra indicate a *cis*-octahedral structure of symmetry  $C_{2v}$  for these new alkyl compounds. Bromine breaks one osmium-carbon bond in *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  to give *cis*- $\text{OsCH}_3\text{Br}(\text{CO})_4$ , whereas in *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  both ethyl groups are easily displaced by bromine to give *cis*- $\text{OsBr}_2(\text{CO})_4$ . Under CO pressure and at elevated temperature *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  is converted to  $\text{Os}(\text{CO})_5$  and ethane. With *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  two CO are

<sup>1)</sup> Extraits d'une conférence présentée à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie à Fribourg, le 28 II 1970.

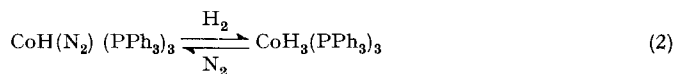
<sup>2)</sup> Adresse actuelle: Département de recherches IC, *J. R. Geigy SA*, 4000 Bâle 21.

inserted in osmium-carbon bonds to give *cis*-Os(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>. NMR. and IR. data suggest a *cis*-  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Os} \end{array}$  configuration for this derivative and the possibility of the presence of rotational isomers.

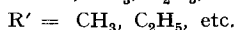
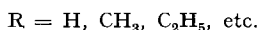
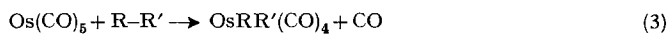
Dans une première étude [2] [3], nous avons découvert que le pentacarbonylosmium Os(CO)<sub>5</sub>, était capable de réagir avec de l'hydrogène moléculaire pour donner un dihydrure de très grande stabilité thermique:



Ce genre d'activation de l'hydrogène moléculaire par addition oxydative à un complexe métallique est une des fonctions essentielles des catalyseurs d'hydrogénation en phase homogène, et il n'existe qu'un seul autre complexe pentacoordiné *d*<sup>8</sup>, pour lequel une réaction similaire a été décrite [4]. Il s'agit d'un complexe du cobalt qui échange d'une façon réversible, une molécule d'azote contre une molécule d'hydrogène [5]:

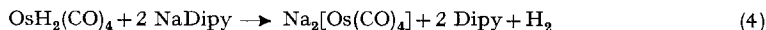


Un mécanisme similaire peut être envisagé pour l'activation d'hydrocarbures saturés, par addition oxydative au pentacarbonylosmium:



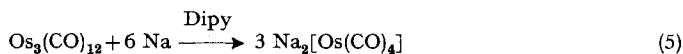
Les intermédiaires catalytiques OsRR'(CO)<sub>4</sub> devront posséder des liaisons métal-carbone suffisamment labiles pour faciliter l'insertion, dans ces liaisons, de molécules telles que par exemple le monoxyde de carbone ou les oléfines. Afin de déterminer si le pentacarbonylosmium était un modèle adéquat pour étudier l'addition oxydative d'hydrocarbures saturés à un composé organométallique, nous avons synthétisé quelques dérivés du type OsRR'(CO)<sub>4</sub> par une autre méthode, et examiné leur réactivité chimique et leur stabilité thermique. C'est ainsi que nous avons déjà synthétisé et caractérisé un hydrure méthylé du tétracarbonylosmium, OsCH<sub>3</sub>H(CO)<sub>4</sub> [6]. Dans le présent mémoire nous décrirons la préparation d'autres dérivés alkylés du tétracarbonylosmium et nous étudierons la réactivité des liaisons osmium-carbone en fonction des substituants R et R'.

**Résultats et discussion.** – 1. Na<sub>2</sub>[Os(CO)<sub>4</sub>]. Nous avons constaté [6] que la réduction du dihydrogénéotétracarbonylosmium OsH<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> par le sodium conduit à un monoanion [OsH(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> même en présence d'un excès de l'agent réducteur, sans qu'il soit possible de déceler des quantités appréciables du dianion [Os(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. En présence d'une quantité catalytique de dipyridyle par contre, le dihydrure est réduit pratiquement quantitativement en dianion. Le dipyridyle active le transfert d'électrons du sodium sur le dérivé carbonylé. Il est à présumer, comme l'indiquent *Lindner, Behrens & Birkle* [7], que le sodium réagit d'abord avec le dipyridyle (Dipy) pour donner NaDipy, identifiable par la coloration rose-violet à la surface du sodium métallique. C'est NaDipy qui, par diffusion, entre en contact avec le dérivé carbonylé dissout dans le milieu réactionnel, et réagit selon l'équation (4). La fin de la réduction

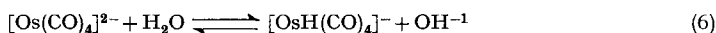


se marque par la persistance de la coloration rose-violet de la solution.

Ce procédé de réduction peut aussi provoquer une rupture de liaisons métal-métal, comme cela se produit avec le trimère  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ :

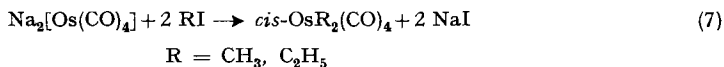


Ces réactions (4) et (5) peuvent être considérées comme des éliminations réductives, car le nombre de coordination du métal passe de 6 à 4, et son nombre d'oxydation formel, de +2 à -2 dans la réaction (4) et de 0 à -2 dans la réaction (5). La position relativement basse de la bande d'extension carbonyle du dianion  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  en solution, permet de conclure qu'une grande partie de la charge anionique a été délocalisée sur les niveaux  $\pi$  anti-liants des 4 groupes carbonyle. D'autre part la présence d'une seule bande d'extension carbonyle active dans l'infrarouge est conforme avec une symétrie moléculaire  $T_d$ . Ce spectre est tout à fait similaire à celui [8] du dianion correspondant du tétracarbonylfer  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ , avec une bande d'absorption à  $1786 \text{ cm}^{-1}$ , complexe pour lequel une structure tétraédrique a aussi été proposée. Dans l'eau,  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  réagit comme une base très forte qui y est protonée en  $[\text{OsH}(\text{CO})_4]^{-}$ :



La fréquence de la bande d'extension carbonyle qui est presque la même pour  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  et  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ , suggère que ces deux anions ont une basicité comparable. Pour  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  cette constante de basicité a été évaluée à  $10^{13.4}$  [9].

2. *cis-Os(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> et cis-Os(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>*. – a. *Formation et spectres*. Le sel  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  est un nucléophile très actif, transformé par des agents alkylants en *cis*-dialkyl-tétracarbonylosmium:



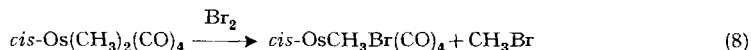
$\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  est un solide blanc qui sublime à pression normale et à température ambiante.  $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  est un liquide incolore volatil. A l'abri de l'air et de l'humidité, auxquels ils ne sont d'ailleurs pas très sensibles, ces deux complexes sont stables à la température ambiante.

Dans le spectre de RMN. de  $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  (tableau 2, p. 1098), on observe un seul signal à  $9,89 \tau$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), ce qui confirme que les deux groupes méthyle sont équivalents et reliés au métal de transition. Le spectre de RMN. de  $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  comprend 25 signaux dont certains se recouvrent partiellement. Ce spectre correspond parfaitement à un spectre théorique du type  $A_3B_2$ , calculé pour  $J/\delta = 0,20$  ( $J = 8 \text{ cps}$ ,  $\delta = 40 \text{ cps}$ ). Les signaux se répartissent dans deux zones bien distinctes (tableau 2). La première centrée à  $8,27 \tau$ , avec une intensité relative de 3, correspond aux hydrogènes des groupes méthyle, et la seconde centrée à  $8,95 \tau$  avec une intensité relative de 2, aux hydrogènes des groupes méthylène. Dans ce complexe les deux groupes éthyle sont équivalents.

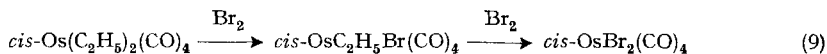
Deux isomères géométriques sont donc possibles pour ces dérivés octaédriques  $\text{OsR}_2(\text{CO})_4$ : avec les deux substituants R respectivement en *cis* et en *trans*. L'isomère *cis* avec une symétrie moléculaire  $C_{2v}$  doit avoir théoriquement 4 bandes d'extension carbonyle actives dans l'infrarouge ( $A_1^1 + A_1^2 + B_1 + B_2$ ), alors que l'isomère *trans* avec une symétrie moléculaire  $D_{4h}$  en aura une seule ( $E_u$ ). En fait comme l'indique le

tableau 1 (p. 1097), 3 bandes seulement sont observées dans la région de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , ce qui suggère la présence de l'isomère *cis* et une dégénérescence accidentelle de deux modes vibratoires. Comme pour *cis*- $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$  [10], *cis*- $\text{Fe}(\text{SiH}_3)_2(\text{CO})_4$  [11] et *cis*- $\text{OsCH}_3\text{I}(\text{CO})_4$  [6], la bande la plus intense, située à  $2044\text{ cm}^{-1}$  pour *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  et à  $2037\text{ cm}^{-1}$  pour *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ , résulte de la superposition des deux bandes d'absorption:  $A_1^2$  associée à la vibration symétrique des deux groupes carbonyle en position *cis*, et  $B_1$  causée par la vibration antisymétrique des deux groupes carbonyle en *trans* [12]. Dans la série des composés  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ ,  $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  et  $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ , les bandes d'absorption carbonyle sont progressivement déplacées vers de plus basses fréquences (tableau 1). Le mode vibratoire  $A_1^1$  ou  $A'$  ( $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$ ) par exemple, associé à la vibration des groupes carbonyle en position *trans*, décroît de  $6\text{ cm}^{-1}$  environ lors de chaque remplacement d'un hydrogène par un groupe méthyle, et de  $8\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'on remplace les deux méthyles par deux éthyles. La charge électronique sur l'osmium augmente dans cet ordre, en raison de l'effet inducteur croissant de ces différents restes, augmentation qui favorise le retour d'électrons non-liants du métal sur les orbitales anti-liantes des groupes carbonyle, ce qui provoque un abaissement de la fréquence des bandes d'extension carbonyle.

b.) *Réaction avec Br<sub>2</sub>*. *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  et *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  ont la propriété assez remarquable pour des dérivés alkylés de métaux de transition, de n'être attaqués ni par l'iode ni par le tétrachlorure de carbone. Une rupture de la liaison osmium-carbone peut être provoquée par le brome. Pour *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  la réaction s'arrête à *cis*- $\text{OsCH}_3\text{Br}(\text{CO})_4$ , même en présence d'un excès de brome:

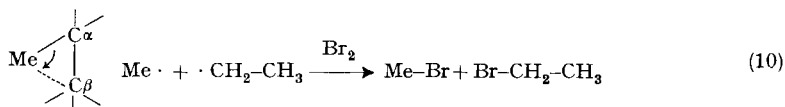


Dans le cas du dérivé *cis*-diéthylé, le spectre IR. révèle l'apparition d'un complexe *cis*- $\text{OsC}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{CO})_4$  dans le mélange réactionnel mais ce produit n'a pu être isolé, car il se transforme assez rapidement en *cis*- $\text{OsBr}_2(\text{CO})_4$ :



Par analogie des spectres IR. de ces nouveaux dérivés  $\text{OsRBr}(\text{CO})_4$  avec le spectre IR. de  $\text{OsCH}_3\text{I}(\text{CO})_4$  (tableau 1), la configuration *cis* peut leur être attribuée.

Cette diminution de la réactivité d'une liaison  $\text{Me-CH}_3$  par rapport à une liaison  $\text{Me-C}_2\text{H}_5$  a déjà été observée par de nombreux auteurs. Pour expliquer ce phénomène, on considère que les dérivés éthylés sont labilisés par une interaction entre une orbitale du métal et le carbone en position  $\beta$  [13]:



L'absorption des hydrogènes des groupes méthyle dans les spectres de RMN. de *cis*- $\text{OsCH}_3\text{I}(\text{CO})_4$  et *cis*- $\text{OsCH}_3\text{Br}(\text{CO})_4$  (v. tableau 2), est déplacée vers un champ plus élevé lorsque l'électronégativité du substituant halogène augmente:  $9,14\tau$  pour *cis*- $\text{OsCH}_3\text{I}(\text{CO})_4$  et  $9,25\tau$  pour *cis*- $\text{OsCH}_3\text{Br}(\text{CO})_4$ ,  $\Delta\tau = 0,11\tau$ . Le même effet a déjà été observé pour les absorptions des hydrogènes des groupes méthyle des halogénures d'éthyle  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ). L'absorption de ces hydrogènes est déplacée de

8,17  $\tau$  pour  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  à 8,33  $\tau$  pour  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ; donc  $\Delta\tau = 0,16 \tau$ , ce qui est une valeur comparable à celle observée pour les complexes de l'osmium. Il est assez étonnant de constater que le passage de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{hal}$  à  $\text{OsCH}_3\text{hal}(\text{CO})_4$  ne provoque pas une plus forte variation de l'effet d'écran anisotropique des substituants halogène [14]. D'autre part, comme *Nesmeyanov* et collaborateurs l'ont démontré pour une série de complexes allyliques du fer  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) [15], cet effet anisotropique ne se manifeste que sur les hydrogènes qui se trouvent dans un proche voisinage des halogènes. Le  $\Delta\tau$  observé dans ces complexes de l'osmium prouve ainsi d'une façon indirecte que les substituants  $\text{CH}_3$  et  $\text{X}$  doivent se trouver en position *cis* l'un par rapport à l'autre.

c) *Réaction avec CO*. Pour l'insertion de CO dans une liaison carbone-carbone ou carbone-hydrogène d'un hydrocarbure saturé  $\text{R-R}'$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{alkyle}$ ), catalysée par un composé organométallique, on peut imaginer les trois étapes suivantes:

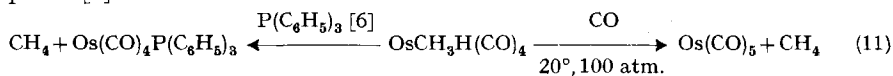
1. activation de l'hydrocarbure saturé  $\text{R-R}'$  par addition oxydative au composé organométallique et formation de l'intermédiaire  $\text{R-Me-R}'$ ;

2. insertion de CO dans une liaison métal-carbone de  $\text{R-Me-R}'$  avec formation d'un intermédiaire acylé  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me-R}'$ ;

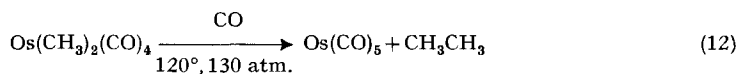
3. régénération du catalyseur par élimination réductive de la molécule  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ .

Dans le but d'obtenir quelques informations sur la deuxième phase de cette réaction catalytique hypothétique, nous avons étudié la réactivité de  $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  et  $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  à l'égard du CO.

Dans le cas de la réaction de  $\text{OsCH}_3\text{H}(\text{CO})_4$  avec CO, il n'y a pas insertion, mais élimination réductive de  $\text{CH}_4$ , comme cela avait déjà été observé avec d'autres nucléophiles [6]:



Pour  $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  nous avons observé une réaction tout à fait similaire:



La stabilité thermique des liaisons osmium-carbone exige des conditions extrêmement sévères pour qu'un début de réaction puisse être observé. Dans le spectre IR. du mélange réactionnel, nous n'avons jamais pu déceler des produits résultant d'une insertion de CO dans une liaison osmium-carbone.

Pour le dérivé diéthylé, l'insertion de CO devient possible, en raison probablement d'une labilisation de la liaison osmium-carbone, due à une interaction du type représenté par (10). Le produit principal de cette réaction de carbonylation est le dérivé diacylé *cis*- $\text{Os}(\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ . Le spectre de RMN. (tableau 2) avec un quadruplet

à 7,29  $\tau$  pour les hydrogènes des groupes méthylène et un triplet à 9,11  $\tau$  pour les hydrogènes des groupes méthyle, est tout à fait comparable aux spectres obtenus pour des halogénures d'éthyle. Le spectre IR. (tableau 1) par contre est plus compliqué que prévu pour un dérivé *cis*- $\text{Os}(\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  avec une symétrie moléculaire  $\text{C}_{2v}$ . Pour

concilier ces différentes observations, on peut émettre l'hypothèse de l'existence de rotamères, la conversion d'une forme dans l'autre étant suffisamment rapide à température ambiante pour que ce soit la moyenne des positions possibles pour les différents types d'atomes d'hydrogène qui est enregistrée dans le spectre de RMN. L'isomérotationnelle peut être observée dans l'infrarouge, lorsque la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone du groupement  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$  est empêchée pour des raisons stériques, comme c'est le cas par exemple pour les composés du type  $\text{CXH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{Mn}(\text{CO})_5$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) et *cis*- $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$  ( $\text{L} = \text{I}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) [16]. La présence de rotamères pour ce complexe de l'osmium devrait encore être confirmée par des spectres IR. à différentes températures. Une telle étude est toutefois assez compliquée, car ces composés ne sont pas très stables en solution et se décomposent en produits que nous n'avons pas encore identifiés, mais qui résultent vraisemblablement d'une décarbonylation ou d'une isomérotationnelle.

Les auteurs remercient la *Lonza SA* à Bâle de l'appui financier accordé pour ce travail.

### Partie expérimentale

Toutes les opérations ont été effectuées dans une atmosphère d'azote purifié.

Les produits de départ  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$  et  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  ont été préparés selon [2] et [17].

Les spectres IR. ont été mesurés sur un spectrophotomètre à réseaux *Perkin-Elmer* 521, et calibrés avec du CO.

Les spectres de RMN. ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre *Varian* A-60.

Les microanalyses ont été effectuées par *A. Bernhardt*, Elbach über Engelskirchen, Allemagne.

**1. Préparation de solutions de  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$**  – 1.1. *Par réduction de  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ .* A une solution de  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$  dans 50 ml de tétrahydrofurane préparée à partir de 1,630 g (6,41 mmoles) de  $\text{OsO}_4$ , on ajoute 0,295 g (12,83 mmoles) de sodium finement pulvérisé et quelques cristaux de dipyridyle. Après 3 h d'agitation à 0° et à l'abri de la lumière, les bandes d'extension carbonyle du dihydruure ont disparu du spectre IR. de la solution, alors qu'une nouvelle bande assez large et asymétrique, attribuée à l'anion  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ , est apparue vers 1787  $\text{cm}^{-1}$  (tableau 1).

1.2. *Par réduction de  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ .* A une suspension de 0,625 g (0,690 mmoles) de  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  dans 75 ml de tétrahydrofurane, on ajoute 0,100 g (4,35 mmoles) de sodium finement pulvérisé et quelques cristaux de dipyridyle. Après 4 h d'agitation à 0° et à l'abri de la lumière, le mélange donne un spectre IR. identique à celui de la solution obtenue selon 1.1, avec une bande d'extension carbonyle vers 1787  $\text{cm}^{-1}$  pour le dianion  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ , sans aucune trace de trimère non converti.

Ces solutions de  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  sont très sensibles à l'oxygène et à l'humidité. Des traces d'eau provoquent déjà une protonisation du dianion en monoanion  $[\text{OsH}(\text{CO})_4]^-$ ; il suffit de la quantité stoechiométrique d'eau pour la régénération quantitative du dihydruure  $\text{OsH}_2(\text{CO})_4$ .

**2. Préparation de *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$ .** – A 25 ml d'une solution de  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  dans le tétrahydrofurane, préparée comme décrit sous 1.1, correspondant à 3,21 mmoles du dianion  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ , on ajoute lentement et sous vigoureuse agitation 0,40 ml (6,42 mmoles) d'iodeure de méthyle. Après 30 min de réaction à 0° et à l'obscurité, les composants volatils du mélange réactionnel et le solvant sont condensés dans une trappe refroidie à – 80° avec un mélange acétone/neige carbonique. Le spectre IR. de ce condensat présente trois bandes d'absorption, à 2131, 2041 et 2007  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques du *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  (tableau 1). A partir de ce condensat on obtient par élimination fractionnée du solvant et de l'excès d'iodeure de méthyle un résidu cristallin blanc qui, sublimé à la température ambiante et à la pression atmosphérique, donne 0,453 g (42,5% de la th.) de *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$  en prismes incolores. Les spectres IR. et de RMN. de ce produit (tableaux 1 et 2) correspondent à ceux obtenus précédemment [6].

**3. Préparation de *cis*- $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$  et de  $\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .** – Une solution de  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  (25 ml correspondant à 2,08 mmoles de dianion) est traitée comme décrit sous 2, avec 0,34 ml (4,25 mmoles) d'iodeure d'éthyle. Après avoir condensé tous les composants volatils du

Tableau 1. Spectres infrarouges

Composé	$\nu_{CO}$ , $cm^{-1}$	Solvant
$[Os(CO)_4]^{2-}$	1787 ( <i>laF</i> )	THF <sup>e</sup> )
<i>cis</i> -OsH <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup> )	2141 ( <i>f</i> ), 2067 ( <i>m</i> ), 2055 ( <i>F</i> ), 2048 ( <i>FF</i> ), 2016 ( <i>ff</i> ) <sup>c</sup> )	Heptane
<i>cis</i> -OsCH <sub>2</sub> H(CO) <sub>4</sub> <sup>b</sup> )	2135 ( <i>f</i> ), 2063 ( <i>m</i> ), 2042 ( <i>FF</i> ), 2028 ( <i>F</i> )	THF
<i>cis</i> -Os(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	2130 ( <i>f</i> ), 2044 ( <i>FF</i> ), 2012 ( <i>F</i> ), 1978 ( <i>ff</i> ) <sup>c</sup> )	Heptane
	2131 ( <i>f</i> ), 2041 ( <i>asyFF</i> ), 2007 ( <i>F</i> )	THF
	2130 ( <i>f</i> ), 2043,5 ( <i>FF</i> ), 2007,5 ( <i>F</i> )	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -Os(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	2122,5 ( <i>f</i> ), 2036,5 ( <i>FF</i> ), 2006,5 ( <i>F</i> )	Heptane
	2125 ( <i>f</i> ), 2032,5 ( <i>asyFF</i> ), 2003 ( <i>F</i> )	THF
	2123 ( <i>f</i> ), 2037,5 ( <i>FF</i> ), 2004,5 ( <i>F</i> )	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -OsCH <sub>3</sub> I(CO) <sub>4</sub> <sup>b</sup> )	2147 ( <i>f</i> ), 2072 ( <i>FF</i> ), 2027 ( <i>F</i> )	Heptane
	2151 ( <i>f</i> ), 2071,5 ( <i>FF</i> ), 2030,5 ( <i>F</i> )	THF
	2149 ( <i>f</i> ), 2073 ( <i>FF</i> ), 2027 ( <i>F</i> )	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -OsCH <sub>3</sub> Br(CO) <sub>4</sub>	2155 ( <i>f</i> ), 2076,5 ( <i>FF</i> ), 2025 ( <i>F</i> )	Heptane
	2156 ( <i>f</i> ), 2075 ( <i>FF</i> ), 2027 ( <i>F</i> )	THF
	2155 ( <i>f</i> ), 2078 ( <i>FF</i> ), 2025 ( <i>F</i> )	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -OsC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br(CO) <sub>4</sub>	2152 ( <i>f</i> ), 2074 ( <i>FF</i> ), 2023 ( <i>F</i> )	Heptane
	2151,5 ( <i>f</i> ), 2074 ( <i>FF</i> ), 2022 ( <i>F</i> )	CCl <sub>4</sub>
	2179 ( <i>f</i> ), 2113 ( <i>F</i> ), 2091 ( <i>F</i> ), 2051 ( <i>F</i> )	CCl <sub>4</sub>
<i>cis</i> -OsBr <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup> )	2040 ( <i>FF</i> ), 1967 ( <i>FF</i> )	THF
Os(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2040 ( <i>FF</i> ), 1967 ( <i>FF</i> )	THF
<i>cis</i> -Os( $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	2142 ( <i>f</i> ), 2075 ( <i>épF</i> ), 2064 ( <i>FF</i> ); 2039,5 ( <i>épF</i> ), 2032 ( <i>FF</i> ), 1937 <sup>d</sup> ) ( <i>lam</i> )	Heptane

Intensité: *FF* = très forte, *F* = forte, *m* = moyenne, *f* = faible, *ff* = très faible, *la* = large, *asy* = asymétrique, *ép* = épaulement.

a) Réf. [2].

b) Réf. [6].

c) Bandes attribuées à des vibrations d'extension <sup>13</sup>CO.

d) Bande attribuée à la vibration d'extension du carbonyle cétonique.

e) THF = tétrahydrofuranne.

mélange réactionnel dans une trappe refroidie à -80° avec un mélange acétone/neige carbonique, et après avoir évaporé du condensat l'excès de solvant et d'iodure d'éthyle, on obtient un résidu liquide incolore dont les spectres IR. et de RMN. (tableaux 1 et 2) indiquent qu'il s'agit de *cis*-Os(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> spectroscopiquement pur.

Une solution de quelques gouttes de ce *cis*-Os(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> dans 6 ml de benzène est traitée pendant 24 h à 60° avec un excès de triphenylphosphine. Après évaporation du benzène, le résidu est lavé deux fois avec 5 ml d'heptane et recristallisé dans un mélange de tétrahydrofuranne/heptane. Les cristaux blancs, isolés par décantation, sont lavés deux fois avec 5 ml d'heptane et séchés à la pompe à diffusion. La composition centésimale de ce produit correspond au dérivé disubstitué Os(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Spectre IR., voir tableau 1.

C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>OsP<sub>2</sub> (828,9) Calc. C 60,86 H 4,86 P 7,47% Tr. C 60,58 H 4,63 P 7,71%

**4. Réactivité vis-à-vis des halogènes et de quelques dérivés halogénés.** - 4.1. *cis*-Os(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> + CCl<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I ou LiI. Une solution de *cis*-Os(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> dans CCl<sub>4</sub> est stable pendant plusieurs jours à température ambiante. Après chauffage au reflux de la solution, même additionnés d'iode, d'iodure de méthyle ou d'iodure de lithium, on n'observe aucune réaction.

4.2. *cis*-Os(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> + Br<sub>2</sub>. 20 ml d'une solution 0,03 M de *cis*-Os(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> dans CHCl<sub>3</sub> sont agités 4 h à la température ambiante avec un excès de brome. Après évaporation du solvant et de l'excès de brome, le résidu est sublimé à 40°/10<sup>-3</sup> Torr. Par recristallisation dans le pentane, le sublimat fournit 0,154 g (65%) de *cis*-OsCH<sub>3</sub>Br(CO)<sub>4</sub> en longues aiguilles blanches. Spectres IR. et de RMN. voir tableaux 1 et 2.

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>BrO<sub>4</sub>Os (397,2) Calc. C 15,12 H 0,76 Br 20,12% Tr. C 15,34 H 0,90 Br 19,81%

4.3.  $cis-Os(C_2H_5)_2(CO)_4 + Br_2$ . 10 ml d'une solution 0,03 M de  $Os(C_2H_5)_2(CO)_4$  dans  $CHCl_3$  sont agités à la température ambiante avec un excès de brome. Après 30 min le spectre IR. de la solution présente quatre nouvelles bandes d'extension carbonyle à 2154, 2076,5, 2026,5 et à 2050,5  $cm^{-1}$ , alors que les bandes caractéristiques de  $cis-Os(C_2H_5)_2(CO)_4$  ont disparu. Par analogie avec le spectre de  $cis-OsCH_3Br(CO)_4$ , on peut attribuer les trois premières bandes d'absorption à  $cis-OsC_2H_5Br(CO)_4$ . Avec le progrès de la réaction, l'intensité des bandes de ce complexe diminue toujours davantage, alors qu'apparaissent les 4 bandes de  $cis-OsBr_2(CO)_4$ . Après 4 h d'agitation tout le  $cis-OsC_2H_5Br(CO)_4$  est converti en  $cis-OsBr_2(CO)_4$ ; toutefois l'intensité de la bande à 2050,5  $cm^{-1}$  reste pratiquement inchangée. La nature du produit secondaire responsable de cette dernière bande n'a pas été élucidée.

**5. Réactivité vis-à-vis du monoxyde de carbone** – 5.1.  $cis-OsCH_3H(CO)_4 + CO$ . Dans un autoclave de 10 ml, 5 ml d'une solution de  $OsCH_3H(CO)_4$  dans le tétrahydrofurane, préparée selon [6], sont agités à la température ambiante dans une atmosphère de CO (pression initiale 100 atm). Après 12 h le spectre IR. de la solution indique que  $OsCH_3H(CO)_4$  a été converti intégralement en  $Os(CO)_5$ , sans qu'il y ait trace d'un produit provenant d'une insertion de CO dans une liaison osmium-carbone.

5.2.  $cis-Os(CH_3)_2(CO)_4 + CO$ . Dans un autoclave de 10 ml, 5 ml d'une solution 0,03 M de  $cis-Os(CH_3)_2(CO)_4$  dans le tétrahydrofurane sont agités pendant 12 h à 120° dans une atmosphère de CO (pression initiale 130 atm). Après refroidissement, les composants volatils du mélange sont condensés dans une trappe refroidie à -80°, avec un mélange acétone/neige carbonique. Le spectre IR. de ce condensat indique que pratiquement tout le dérivé diméthylé a été converti en penta-carbonylosmium. En travaillant à température plus basse on constate que cette conversion est devenue plus lente, mais sans qu'il soit possible de déceler la présence de complexes acétylés qui auraient pu être des produits intermédiaires dans cette réaction de carbonylation.

5.3.  $cis-Os(C_2H_5)_2(CO)_4 + CO$ . Dans un autoclave de 10 ml, 5 ml d'une solution 0,03 M de  $cis-Os(C_2H_5)_2(CO)_4$  dans le benzène sont agités pendant 12 h à 110° dans une atmosphère de CO (pression initiale 100 atm). Après refroidissement, on constate dans le spectre IR. de la solution la disparition des bandes d'absorption carbonyle du produit de départ et l'apparition de plusieurs nouvelles bandes dans la région de 2000  $cm^{-1}$ . Après évaporation du solvant, le résidu cristallin jaunâtre est recristallisé deux fois dans 10 ml de pentane. D'après les spectres IR. et de RMN. des cristaux blancs obtenus (tableaux 1 et 2), il s'agit du produit diacylé  $cis-Os(CC_2H_5)_2(CO)_4$ . Ce

produit est volatile, mais il se décompose partiellement au cours de la sublimation. Lorsqu'on expose à la lumière solaire le nouveau complexe, ces spectres IR. et de RMN. se transforment assez rapidement, mais la complexité des nouveaux spectres n'a pas permis d'identifier les produits formés.

Tableau 2. Spectres de RMN.

Composé	Solvant	$\tau$ , ppm <sup>a)</sup>	Multiplicité	$J$ , cps	Surface intégrée	Attribution
$Os(CH_3)_2(CO)_4$	$C_6D_6$	9,89	singulet			$Os-CH_3$
$Os(C_2H_5)_2(CO)_4$	$CCl_4$	8,27	multiplet	7,5	3	$Os-C-CH_3$
		8,95	multiplet	7,5	2	$Os-CH_2-C-$
$OsCH_3I(CO)_4$	$CCl_4$	9,14	singulet			$Os-CH_3$
$OsCH_3Br(CO)_4$	$CCl_4$	9,25	singulet			$Os-CH_3$
$Os(CC_2H_5)_2(CO)_4$	$CCl_4$	7,29	quadruplet	7	2	$Os-C-CH_2-C-$
		9,11	triplet	7	3	$Os-C-C-CH_3$

a) Déplacements chimiques mesurés avec du tétraméthylsilane comme référence interne.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. P. Collman*, Accounts Chem. Research 1, 136 (1968); *J. Halpern*, dans «Homogeneous Catalysis», Advances in Chemistry Series 70, p. 1, American Chemical Society, Washington D.C. 1968; *E. Ochiai*, Coordination Chemistry Reviews 3, 49 (1968).
- [2] *F. L'Eplattenier & F. Calderazzo*, Inorg. Chemistry 6, 2092 (1967).
- [3] *F. L'Eplattenier & F. Calderazzo*, Inorg. Chemistry 7, 1290 (1968).
- [4] *J. P. Collman & W. R. Roper*, dans «Advances in Organometallic Chemistry», Vol. 7, p. 53, F. G. A. Stone & R. West, éditeurs, Academic Press, New York 1968.
- [5] *A. Sacco & M. Rossi*, Chem. Commun. 1967, 316.
- [6] *F. L'Eplattenier*, Inorg. Chemistry 8, 965 (1969); *Chimia* 23, 144 (1969).
- [7] *E. Lindner, H. Behrens & S. Birkle*, J. organometal. Chemistry 15, 165 (1968).
- [8] *W. F. Edgell, J. Huff, J. Thomas, H. Lehman, C. Angell & G. Asato*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1254 (1960).
- [9] *P. Krumholz & H. M. A. Stettiner*, J. Amer. chem. Soc. 71, 3035 (1949).
- [10] *K. Noack*, *Helv.* 45, 1847 (1962).
- [11] *B. J. Aylett, J. M. Campbell & A. Walton*, J. chem. Soc. A 1969, 2110.
- [12] *E. W. Abel & I. S. Butler*, Trans. Faraday Soc. 63, 45 (1967).
- [13] *M. L. H. Green*, dans «Organometallic Compounds», 3e éd., Vol. 2, p. 222, Methuen & Co. Ltd., Londres 1968.
- [14] *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, dans «High Resolution NMR.-Spectroscopy», Vol. 2, p. 673, Pergamon Press, Oxford 1966.
- [15] *A. N. Nesmeyanov, Y. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya & G. A. Shchembelov*, J. organometal. Chemistry 14, 395 (1968).
- [16] *F. Calderazzo, K. Noack & U. Schaerer*, J. organometal. Chemistry 6, 265 (1966).
- [17] *F. Calderazzo & F. L'Eplattenier*, Inorg. Chemistry 6, 1220 (1967).

## 127. Die photochemische Anlagerung von Nitrosaminen an Inden

von **E. G. Wyss** und **O. Schindler**

Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG*, 3001 Bern

(12. V. 70)

*Summary.* The 1-oximino-2-amino-indane derivatives IV-a and IV-b are formed by the photoaddition reaction of N-nitrosomorpholine and N-nitrosopiperidine with indene. Reduction with  $\text{LiAlH}_4$  led to the corresponding amines V-a and V-b supposed to have *trans*-configuration. Substitution of secondary bases to the chlorine atom in the bis-nitroschloride II produced compounds of type III which are isomers of IV. The constitution of II was confirmed by conversion to 2-amino-indane (VI).

N-Nitrosamine lassen sich photochemisch an Doppelbindungen zu Oximen von  $\alpha$ -Aminoketonen anlagern [1]. Im folgenden wird der Verlauf dieser Addition im Fall der Reaktion von Inden (I) mit N-Nitrosopiperidin und N-Nitrosomorpholin beschrieben.

Das kristallisierte Anlagerungsprodukt von Nitrosopiperidin zeigte die aus der Konstitution IV-a zu erwartenden Analysenresultate und IR.-Absorptionen:  $3170\text{ cm}^{-1}$ , assoz.  $-\text{OH}$ ;  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ;  $1465\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$ ;  $748\text{ cm}^{-1}$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ;  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{NOH}$ . Die Richtung der Addition liess sich aus einem Absorptions-Maximum im UV.-Spektrum bei  $251\text{ nm}$  ( $\epsilon = 10675$ ) entsprechend der zum Phenylkern konjugierten Oximino-Gruppierung festlegen. Die analoge photochemische Polarisierung der Doppelbindung wurde beim Styrol beobachtet [1]. Reduktion von IV-a mit  $\text{LiAlH}_4$