

COMPLEXES AMINES DU RHODIUM(I)

I. COMPLEXES DU TYPE CHLORO-MONOAMINE CYCLOOCTADIÈNE-1,5 RHODIUM(I) ET LEURS PRODUITS DE RÉACTION AVEC L'OXYDE DE CARBONE

P. FOUGEROUX, B. DENISE, R. BONNAIRE et G. PANNETIER

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy de la Brosse, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 16 février 1973)

SUMMARY

The reaction of amines with $[(\text{RhClCod})_2]$ (Cod = 1,5-cyclooctadiene) gives monomeric compounds $[\text{RhCl}(\text{Am})\text{Cod}]$ (Am = amine). Elementary analyses as well as IR and NMR spectra are consistent with their structure.

On treatment with carbon monoxide at atmospheric pressure these compounds give a series of complexes, $[\text{RhCl}(\text{Am})(\text{CO})_2]$, identified by elementary analyses and IR spectra.

The thermolysis of $[\text{RhCl}(\text{Aam})(\text{CO})_2]$ with Aam = allylamine gives $[\{\text{RhCl}(\text{Aam})\text{CO}\}_n]$ not perfectly isolated. The reaction of $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ with 2-vinylpyridine leads to the same kind of compound $[\{\text{RhCl}(\text{Vpy})\text{CO}\}_m]$ with Vpy = 2-vinylpyridine. This latter complex is identified by elementary analysis. The IR spectra of these two complexes show that the olefinic double bond of amines β,γ -insaturated interacts with a rhodium atom. Their properties are discussed.

RÉSUMÉ

On prépare par réaction de $[(\text{RhClCod})_2]$ (Cod = cyclooctadiène-1,5) avec les amines (Am = amine) les dérivés du type $[\text{RhCl}(\text{Am})\text{Cod}]$. L'analyse élémentaire et l'étude des spectres IR et RMN permet de confirmer leur structure.

Ces complexes aminés permettent d'obtenir, par réaction avec l'oxyde de carbone, à pression atmosphérique, les composés de la famille $[\text{RhCl}(\text{Am})(\text{CO})_2]$ qui sont identifiés par leur analyse élémentaire et leur spectre IR.

La dégradation thermique du complexe $[\text{RhCl}(\text{Aam})(\text{CO})_2]$ (Aam = allylamine) conduit au produit $[(\text{RhCl}(\text{Aam})\text{CO})_n]$ imparfaitement isolé. La réaction de $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ avec la vinyl-2 pyridine (Vpy) donne naissance au même type de complexe $[\{\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Vpy})\}_m]$.

Celui-ci est caractérisé par son analyse élémentaire. Les spectres de ces deux complexes permettent de mettre en évidence l'interaction de la double liaison oléfinique de ces amines avec un atome de rhodium. Leurs propriétés sont discutées.

TABLEAU I

SPECTRES DE RMN DES COMPLEXES DU TYPE [RhCl(Am)Cod]

Déplacements chimiques (δ en ppm) des pics et massifs observés et attribution (d = doublet, q = quadruplet, $m.c.$ = massif complexe).N.B. La complexité du spectre RMN du dérivé contenant l'hexylamine et l'insolubilité de celui avec la *p*-toluidine ont rendu impossible leur caractérisation par cette technique.

Nature du coordonat amine	Attribution		Amine							
	Cod	=CH (sommet)	NH ₂	α	β	γ	A	B	C	CH ₂
Pyridine	1.6-2.9 (m.c.)	4.25		8.8 (q) J ₁ 5 Hz J ₂ 1 Hz	7.38 (m.c.)	7.75 (d) J 7 Hz				
Vinylpyridine	1.5-2.8 (m.c.)	2 pics à 3.5 et 4.6		8.8 (d) J 5 Hz	7.0-7.7 (m.c.)		5.75 (d) J 12 Hz	6.08 (d) J 19 Hz		
Allylamine	1.5-2.7 (m.c.)	4.1	3.25 (d) J 6 Hz				5.07 (d) J 2 Hz	5.27 (d) J 6 Hz	5.6-6.3 (m.c.)	2.1-2.6 (m.c.)

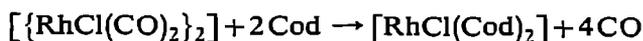
INTRODUCTION

Les exemples de coupure des ponts halogène par les amines sont nombreux¹⁻³.

Dans le cas de $[(\text{RhClCod})_2] - [\text{CodRh} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{RhCod}]$, on peut préparer par réaction avec la *p*-toluidine ou la pipéridine⁴ des complexes du type $[\text{RhCl}(\text{Am})\text{Cod}]$ (Cod = cyclooctadiène-1,5, Am = amine). De la même façon d'autres amines réagissent en coupant les ponts halogène de ce complexe et nous avons étudié l'action, sur ce complexe du rhodium, de l'hexylamine (Ham), de l'allylamine (Aam), de la vinyl-2 pyridine (Vpy) et de la pyridine (Py) en plus de celle de la *p*-toluidine déjà connue⁴.

Par ailleurs, des travaux ont montré que des coordinats halogène pouvaient être remplacés par une diamine, une diphosphine ou deux molécules d'une phosphine pour donner des complexes du type $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{L}_2]^{+4-7}$. Toutefois, avec les monoamines les complexes cationiques de ce type semblent moins stables et n'ont pu être isolés jusqu'à ce jour. Nos travaux dans ce domaine (qui feront l'objet d'une prochaine publication) nous ont permis d'obtenir des complexes du type $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Py}_2]^+$.

On sait également que le cyclooctadiène-1,5 n'est pas déplacé par l'oxyde de carbone dans les conditions normales dans le complexe $[(\text{RhClCod})_2]$. La réaction inverse:



est d'ailleurs aisée⁴. Nous avons remarqué que dans les complexes du type $[\text{RhCl}(\text{Am})\text{Cod}]$, le cyclooctadiène était facilement remplacé par l'oxyde de carbone pour donner la série des chloro monoamine dicarbonyle rhodium(I). Ce comportement est à rapprocher de la réaction des cations $[\text{RhCod}(\text{PPh}_3)_2]^{+6}$ et $[\text{Rh}(\text{Bipy})\text{Cod}]^{+7}$, avec l'oxyde de carbone. Cependant, comme nous le rapportons dans ce qui suit, le complexe $[\text{RhClCod}(\text{Vpy})]$ ne donne pas, avec l'oxyde de carbone un produit de réaction défini. A la suite des travaux de Lawson et Wilkinson⁸ et de Angoletta⁹ il était logique de penser qu'en partant du carbonyle $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ on puisse obtenir avec la vinylpyridine un complexe dicarbonyle du type $[\text{RhCl}(\text{Am})(\text{CO})_2]$. En fait, le composé obtenu est un monocarbonyle qui répond à la formule: $[\{\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Vpy})\}_m]$.

Le spectre IR de ce nouveau composé ne présente pas de bande d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ vinylique et l'on peut donc imaginer une structure dans laquelle la double liaison est coordonnée au métal soit intramoléculairement soit intermoléculairement avec l'atome métallique d'une molécule voisine.

L'allylamine qui est également une amine β,γ -insaturée, donne la séquence de

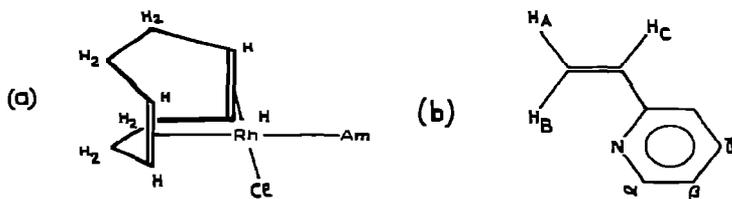


Fig. 1. (a) Représentation des complexes du type $[\text{RhCl}(\text{Am})\text{Cod}]$ d'après Chatt et Venanzi^{1,4}. (b) Nomenclature des amines oléfiniques.

(continué sur la page 380)

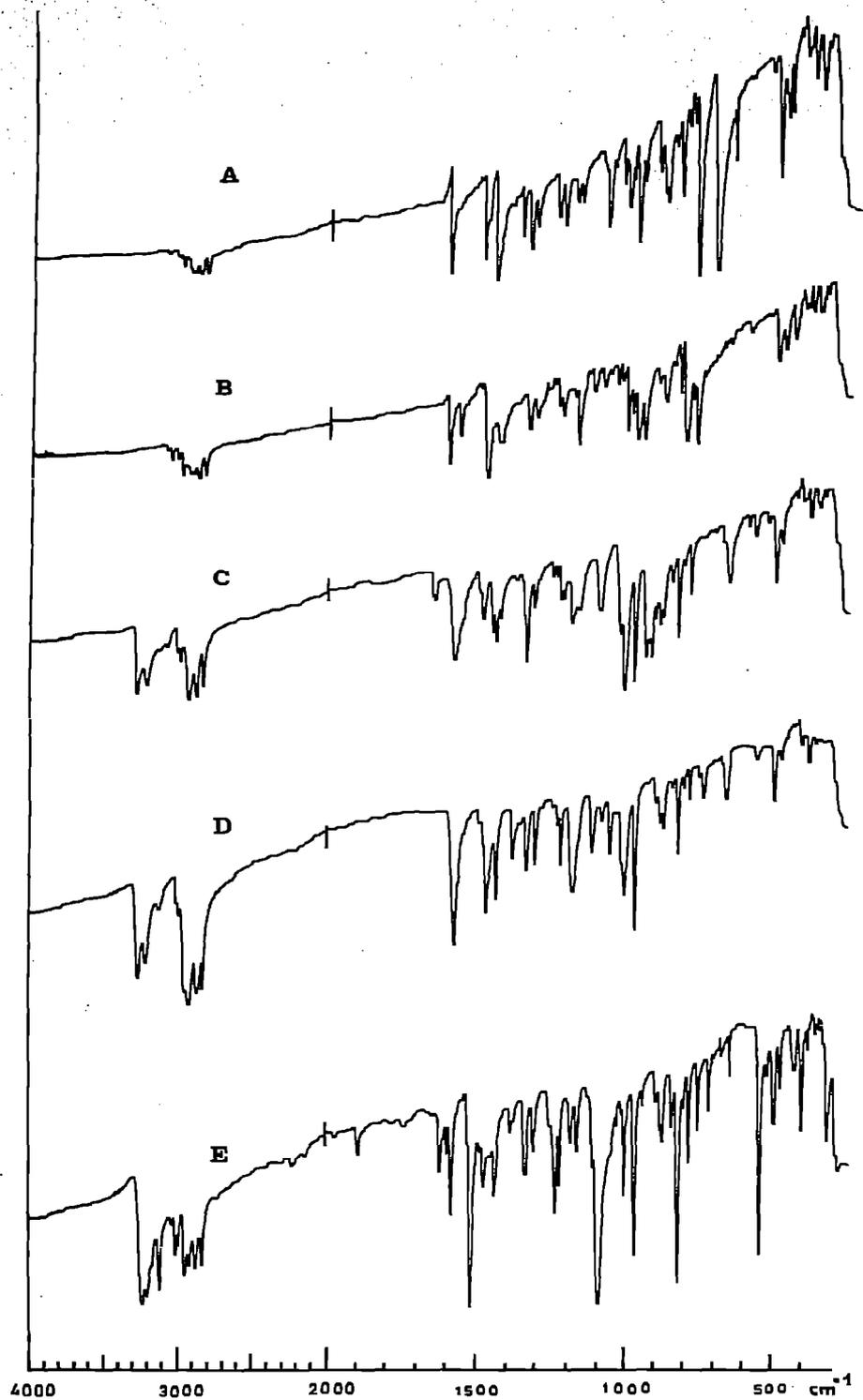


Fig. 2. Spectres d'absorption IR des complexes du type $[\text{RhCl}(\text{Am})\text{Cod}]$. A, Am = Py; B, Vpy; C, Aam; D, Ham; E, *p*-toluidine.

TABLEAU 2

FREQUENCES D'ABSORPTION IR DES COMPLEXES DU TYPE $[\text{RhCl}(\text{A})\text{m}(\text{C})\text{od}]$

Intensité relative des bandes : TF, très forte; F, forte; f, faible; m, moyenne.

Py	Vpy	Aam	Ham	p-Toluidine	Py	Vpy	Aam	Ham	p-Toluidine
3098 f	3100 f	3280 TF	3270 F	3235 TF	1067 F	1080 m	1082 F	1078 m	1083 F
	3070 m	3215 F	3220 F	3204 m	1046 f	1037 m		1049 m	
	3025 m	3085 f	3100 m	3120 F	1014 m	1020 m	1011 f	1005 f	995 m
3000 f	2992 F	3015 f		3040 f	995 m	998 F	995 TF	1000 F	
2940 F	2940 f	2995 m		3015 m	971 f	980 F	962 F	960 TF	960 F
2920 m	2930 f	2945 TF	2950 f	2993 f	946 f	959 TF			
2880 F	2885 F	2880 F	2878 F	2948 F	893 m	936 F	922 F		
2838 F	2840 F	2838 F	2838 m	2918 m	877 m	896 m	905 F	890 f	890 f
	1637 f	1642 F		2878 m	877 m	871 F	877 m	877 m	876 m
1600 F	1600 TF			1620 m	867 F	866 m	862 f	867 m	868 m
	1564 F	1569 TF	1573 TF	1597 f	838 f	840 m	838 m	835 f	836 f
1486 F				1580 m	819 F	818 m	816 F	814 F	814 F
1445 TF	1473 TF	1475 F	1467 F	1516 TF	795 f	800 TF	795 f	792 f	792 f
	1430 TF	1443 F		1472 m	777 f	791 F	775 m	775 m	778 m
1357 m	1340 m	1432 F	1430 F	1435 m		775 m		742 f	747 m
1329 F	1329 F	1365 f	1378 m	1372 f	695 TF	692 f	645 F	730 m	710 m
1307 m	1310 F	1335 f	1330 F	1332 m	639 m	649 f	581 f	649 F	636 f
1236 m	1232 f	1329 TF	1300 m	1305 m		584 f	559 m		
1212 F	1220 F	1242 m	1227 m	1230 m	488 F	529 f	490 F	490 F	539 F
		1218 m	1214 m	1218 m	461 m	489 F	470 m	468 f	490 m
1173 m	1175 f	1205 m	1175 F	1178 m	448 m	465 F	420 f	425 m	425 m
1157 m	1162 m	1178 F	1108 F	1157 m	448 m	448 m	373 m	375 m	398 m
	1112 m	1155 m			368 m	429 m	345 m		311 m
	1106 m				340 m	372 f			
						349 m			

réactions attendues:



Le dicarbonyle obtenu se dégrade thermiquement en donnant un monocarbonyle dont la formule supposée pourrait être $[\{\text{RhCl(Aam)CO}\}_n]$ et qui s'apparente au monocarbonyle obtenu avec la vinylpyridine.

Les composés du type dicarbonyle conduisent, par réaction avec le chlorure d'allyle et en présence d'eau au di- μ -chloro tétrakis(η -allyl)dirhodium(III) déjà décrit¹⁰. Dans certains cas il est possible d'isoler un complexe d'addition intermédiaire entre le carbonyle de départ et le chlorure d'allyle. Ce travail fera l'objet d'un autre mémoire.

COMPLEXES DU TYPE $[\text{RhCl(Am)Cod}]$

On trouvera dans la partie expérimentale les détails des réactions de synthèse et les analyses élémentaires des complexes de ce type que nous avons obtenu. Dans tous les cas, leur synthèse fait appel à une réaction de coupure des ponts chlore du dimère de départ, réaction qui se produit par simple dissolution dans l'amine correspondante.

Étude des spectres de RMN

Les spectres de RMN des complexes préparés ont été enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer R24, à 60 MHz, en solution dans CDCl_3 , référence interne TMS, et à la température de 35°. Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus, (cf. la Fig. 1).

On peut remarquer que, pour une même température, les signaux de résonance des protons oléfiniques du cyclooctadiène ne sont différenciés que dans le cas de la vinylpyridine. Une étude à température variable permettrait peut-être de préciser les constantes de temps des échanges de coordinats en solution. L'allure des spectres et les intégrations sont en parfait accord avec les formules proposées.

Étude des spectres IR

Les spectres IR sont enregistrés sur spectromètre Perkin-Elmer 521. Les produits sont dispersés dans KBr et pastillés. Les enregistrements à échelle réduite sont rapportés sur la Fig. 2. Les fréquences des principales bandes d'absorption sont consignées dans le Tableau 2.

La complexité des spectres rend difficile une attribution de toutes les bandes observées, ce qui, de plus, n'est pas le but de ce travail. Aussi, nous ne nous intéresserons spécialement qu'aux spectres des complexes obtenus avec l'allylamine et avec la vinylpyridine. On retrouve en effet pour chacun d'entre eux la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ située à 1637 cm^{-1} pour le complexe avec la vinylpyridine et à 1642 cm^{-1} pour celui de l'allylamine contre, respectivement, 1632 et 1642 cm^{-1} dans les amines libres. Cette observation nous permet d'affirmer que la double liaison oléfinique de ces deux amines n'est pas liée à l'atome métallique dans les complexes de ce type.

Structures proposée pour les complexes du type $[\text{RhCl(Am)Cod}]$

Les quelques observations précédentes sont compatibles avec le type de structure déjà proposé par différents auteurs^{1,4} et que nous avons représenté dans la Fig. 1.

REACTION DES COMPLEXES DU TYPE $[\text{RhCl(Am)Cod}]$ AVEC L'OXYDE DE CARBONE

La réaction de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique, avec les complexes du type $[\text{RhCl(Am)Cod}]$ placés en suspension dans l'hexane ou le pentane

(voir la partie expérimentale), conduit à une famille de composés qui répondent à la formule $[\text{RhCl}(\text{Am})(\text{CO})_2]$. Seul le comportement du complexe contenant la vinylpyridine est différent et n'a pas permis d'obtenir de produit défini.

Parmi les complexes obtenus, certains ont déjà été décrits antérieurement. Leur préparation faisait appel à l'action des amines, notamment la *p*-toluidine et la pyridine sur le complexe $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ ^{8,9}.

Les produits préparés au cours de ce travail se présentent sous la forme de cristaux verts dichroïques ou orangés et jaunes (pyridine et *p*-toluidine). Leurs solutions dans les solvants organiques sont jaunes.

Étude des spectres IR

Avec le même spectromètre nous avons enregistré les spectres des solides après dispersion dans KBr (Fig. 3a). De plus, nous avons enregistré les bandes d'absorption dans la région des vibrations $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ après dissolution dans CHCl_3 (cuve de 0.5 mm, fenêtres en KBr). Leurs positions et intensités relatives sont rapportées dans le Tableau 3 [vibrations $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] en comparaison avec les spectres des solides correspondants.

Une première observation permet de noter l'absence des bandes de vibration caractéristiques du cyclooctadiène-1,5 complexé. De plus, l'allure générale des spectres est en bon accord avec les données de la littérature^{8,9}.

En solution, les spectres des différents complexes présentent deux bandes de vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ce qui correspond bien au remplacement de Cod par deux moles de CO avec conservation de la configuration *cis*. À l'état solide, certains spectres sont plus complexes dans cette région. Ainsi, avec l'hexylamine et avec l'allylamine on observe quatre bandes d'intensités sensiblement égales. Il est possible qu'à l'état solide il se forme, comme pour les composés similaires de l'iridium⁹, un dimère pentacoordiné. Le pont chlore ou l'interaction métal-métal serait détruit lors de la mise en solution. Ce phénomène de dimérisation ne semble pas avoir lieu avec le complexe de la pyridine pour lequel on doit avoir une structure tétracoordinée plane du fait des encombrements stériques.

ÉTUDE DES COMPLEXES DU TYPE $[\{\text{RhCl}(\text{Am})\text{CO}\}_n]$ (Am=Aam ou Vpy)

Comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, le traitement du complexe $[\text{RhClCod}(\text{Vpy})]$ par l'oxyde de carbone ne conduit pas au complexe attendu et il n'a pas été possible d'isoler un produit défini du milieu réactionnel.

Nous avons alors essayé de préparer le dicarbonyle correspondant en traitant $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ par la vinylpyridine, cette méthode ayant déjà permis d'obtenir de nombreux complexes de ce type⁸. Nous avons ainsi obtenu des cristaux rouges insolubles dans les solvants usuels. Leur spectre IR ne présente qu'une seule bande de vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ située à 2030 cm^{-1} (Fig. 3b) et la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ n'est plus observable dans la région $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats, ainsi que ceux de l'analyse élémentaire nous permettent de supposer que nous avons obtenu un complexe de formule $[\{\text{RhClCO}(\text{Vpy})\}_m]$. L'insolubilité de ce produit ne nous a pas permis de vérifier l'interaction supposée de la double liaison avec le métal par son étude de RMN.

Par ailleurs, dans la série des chloro monoamine dicarbonyle rhodium pré-

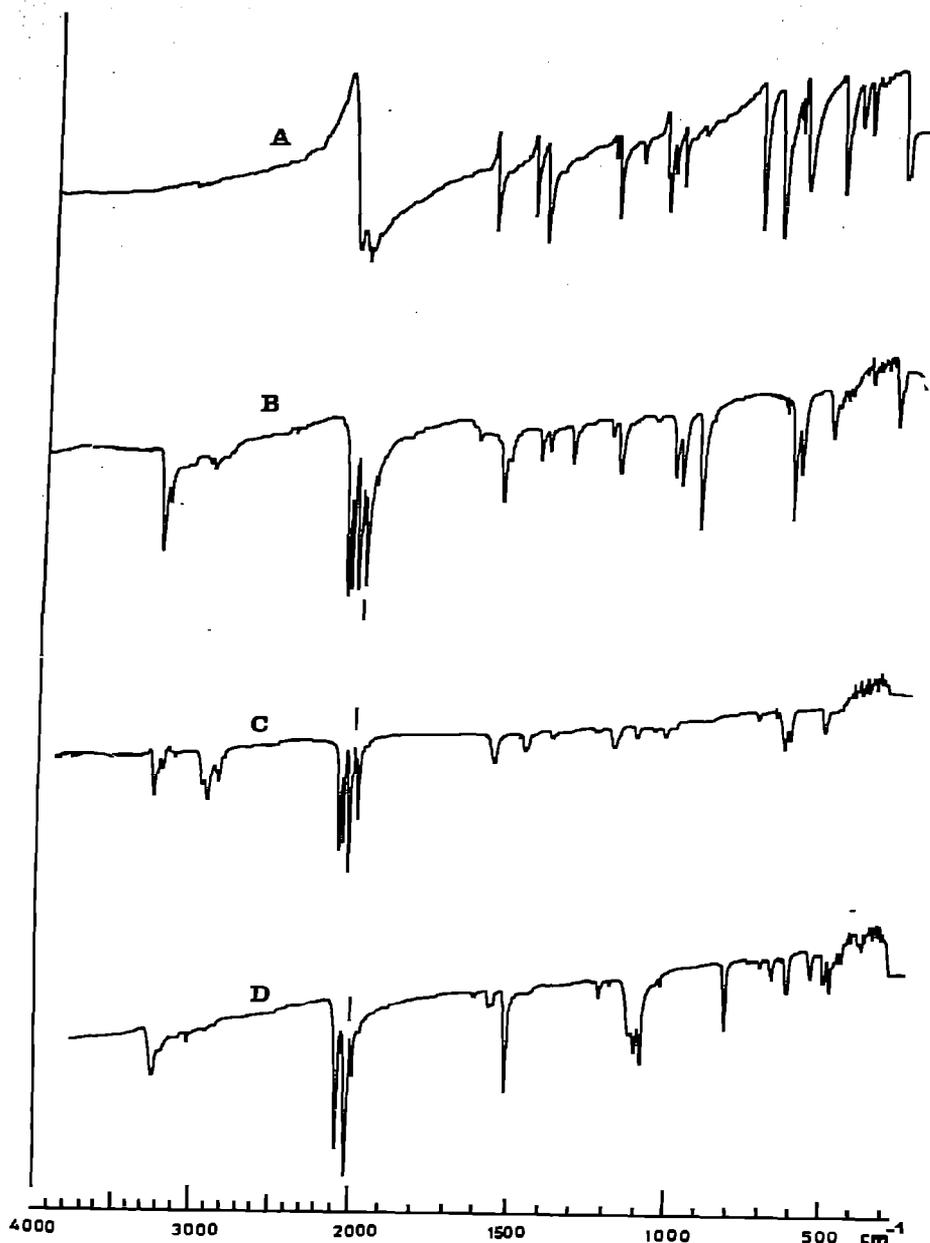


Fig. 3. (a) Spectres d'absorption IR des complexes du type $[\text{RhCl}(\text{Am})(\text{CO})_2]$. A, Am = Py; B, Aam; C, Ham; D, *p*-toluidine.

parés précédemment, le terme contenant l'allylamine peut donner naissance par dégradation thermique en atmosphère inerte (ATG) à un palier de masse qui correspond approximativement au départ d'une mole CO par mole Rh (voir Fig. 4). On vérifie la nature du gaz émis au cours de cette décomposition par spectrométrie IR

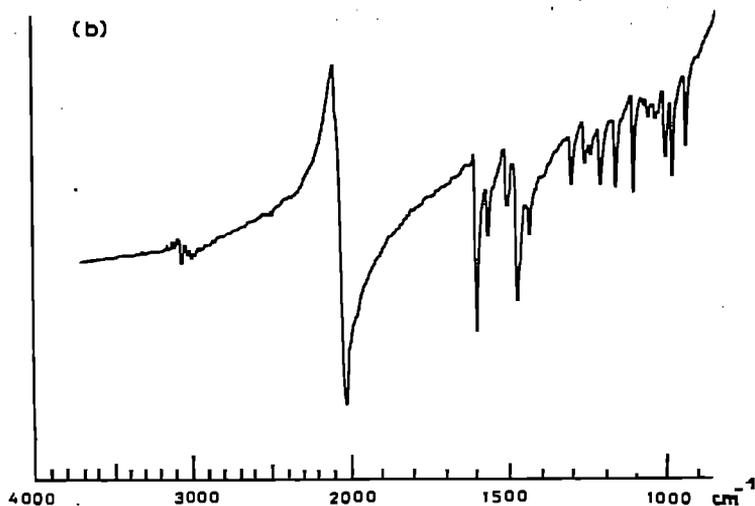
Fig. 3. (b). Spectre d'absorption IR dans la région 4000–1000 cm^{-1} du complexe $[\text{RhClCO}(\text{Vpy})]_m$.

TABLEAU 3

POSITION ET INTENSITÉS RELATIVES DES BANDES DE VIBRATION $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ DES COMPLEXES DU TYPE $[\text{RhCl}(\text{Am})(\text{CO})_2]$ À L'ÉTAT SOLIDE ET EN SOLUTION DANS CHCl_3 , TF, très forte; F, forte; f, faible.

Nature de l'amine	Couleur du complexe	Spectre du solide		Spectre en solution	
		Position (cm^{-1})	Intensité	Position (cm^{-1})	Intensité
Pyridine	Rouge	2072	TF	2090	TF
		2015	TF	2020	TF
Hexylamine	Vert	2090	TF	2090	TF
		2065	F		
		2037	TF	2018	TF
		1990	F		
Allylamine	Vert	2090	TF	2095	TF
		2065	TF		
		2025	TF	2020	TF
		1990	TF		
<i>p</i> -Toluidine	Orangé	2097	TF	2097	TF
		2070	f		
		2035	TF	2012	TF
		2000	f		

ce qui confirme le dégagement d'oxyde de carbone. Le produit isolé au cours de ce palier est une poudre rouge, amorphe, insoluble dans les solvants usuels mais soluble dans la pyridine (de même que $[\{\text{RhClCO}(\text{Vpy})\}_m]$). Son spectre IR présente une bande $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ intense située à 2000 cm^{-1} ainsi qu'une faible bande attribuable également à une vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ et située à 2085 cm^{-1} . Cette dernière bande de vibration pourrait être attribuée à un résidu du dicarbonyle de départ. Aussi avons-nous essayé d'obtenir un produit défini par thermolyse sous vide secondaire avec une

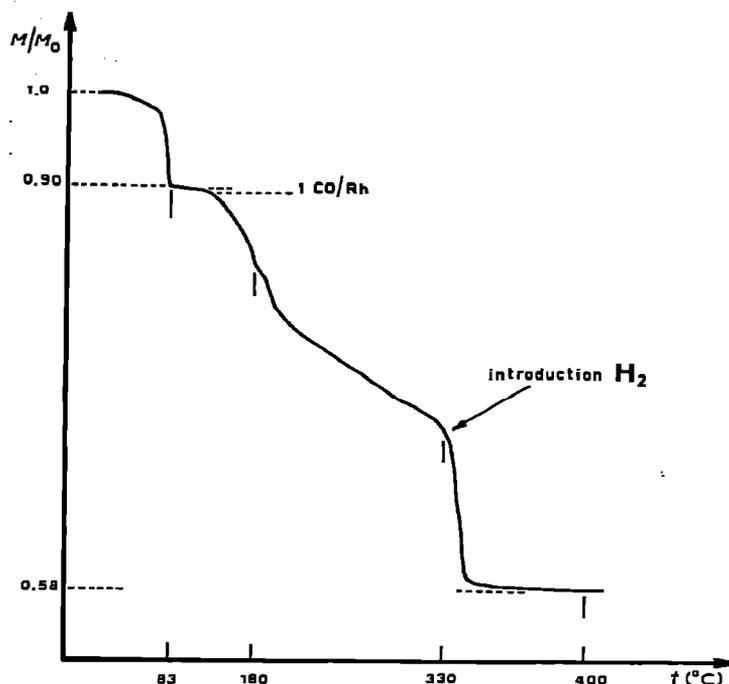


Fig. 4. ATG en atmosphère d'azote du complexe $[\text{RhCl}(\text{Aam})(\text{CO})_2]$.

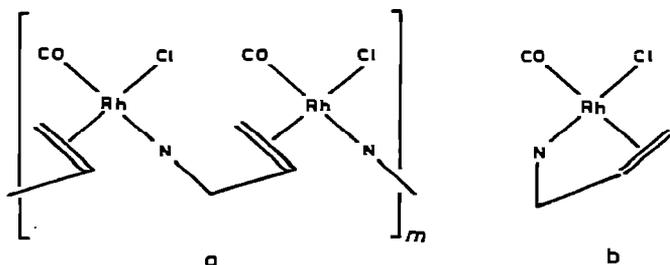


Fig. 5. Structures proposées pour les complexes monocarbonyles obtenus dans ce travail. (a) Structure polymère par liaisons intermoléculaires. (b) Structure monomère par liaison intramoléculaire.

montée linéaire en température lente ($0.6^\circ\text{C}/\text{min}$) dans une thermobalance Uginé-Eyraud, modèle B60.

Toutefois, même dans ces conditions, la décomposition du complexe rouge semble intervenir avant le départ complet d'une mole de CO par mole de Rh comme le montre le palier de masse observé à $0.90 M/M_0$ contre 0.89 calculé.

Les spectres IR de tous les échantillons prélevés comportent une bande située à 2085 cm^{-1} qui ne disparaît qu'au cours d'une dégradation plus poussée, le palier de masse étant dépassé.

Cependant, l'allure générale du spectre IR du résidu et surtout, l'absence de bande de vibration attribuable à la partie oléfinique (vers 1650 cm^{-1}) laisse supposer que dans le produit obtenu l'allylamine joue le même rôle que le vinylpyridine dans le complexe précédemment isolé, pour former un polymère.

Cette insolubilité dans les solvants usuels peut s'expliquer en effet par un enchaînement au moyen de liaisons intermoléculaires entre l'atome métallique d'une molécule de complexe et la double liaison d'une amine insaturée coordonnée à un autre atome de rhodium. Ce modèle, représenté dans la Fig. 5a est d'ailleurs moins tendu qu'un complexe de liaison intramoléculaire (Fig. 5b). Une telle structure en pont est en accord avec les travaux de Denning et Venanzi¹¹ et de Essen et Bukhtiyarova¹². Ces auteurs ont montré que deux sortes de complexes pouvaient se former par interaction de l'allylamine avec des composés du platine : les premiers par liaison de l'azote au métal, les seconds par liaison métal-azote et liaison intermoléculaire

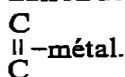


TABLEAU 4

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Am	Trouvé (calculé) (%)				
	C	H	Cl	N	Rh
[RhCl(Am)Cod]					
Pyridine	48.00 (47.94)	5.42 (5.27)	10.97 (10.89)	4.41 (4.30)	29.36 (31.60)
Vinylpyridine	51.38 (51.23)	5.65 (5.45)	9.95 (10.08)	4.04 (3.92)	29.15 (29.26)
Allylamine	43.28 (43.50)	6.23 (6.32)	11.80 (11.68)	4.53 (4.61)	32.55 (33.88)
Hexylamine	48.18 (48.35)	8.01 (7.83)	10.10 (10.19)	4.10 (4.03)	29.63 (29.59)
<i>p</i> -Toluidine	51.04 (50.93)	6.13 (5.98)	9.85 (10.02)	4.06 (3.96)	27.81 (29.10)
[RhCl(Am)(CO)₂]					
Pyridine	29.09 (30.74)	2.29 (1.84)	13.81 (12.96)	5.36 (5.12)	37.65 (37.63)
Allylamine	23.88 (23.88)	3.09 (2.81)	14.18 (14.10)	5.60 (5.57)	39.75 (40.92)
Hexylamine	33.04 (32.50)	5.24 (5.12)	11.81 (11.99)	4.83 (4.74)	34.35 (34.82)
<i>p</i> -Toluidine	35.77 (35.84)	2.95 (3.01)	11.46 (11.76)	5.10 (4.65)	34.13 (34.13)
[RhClCO(Vpy)]					
Vinylpyridine	35.49 (35.39)	2.78 (2.60)	13.02 (13.06)	5.27 (5.16)	36.67 (37.90)

Enfin, la solubilité de ces deux monocarbonyles dans la pyridine semble conduire à des chloro-bis(amine)carbonylerhodium(I) dont l'étude est en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactions de coupure des ponts par les amines et la préparation des dicarbonyles étant effectuées selon deux modes opératoires respectifs nous nous contenterons de rapporter, à titre d'exemple, une préparation type de chacune de ces familles de complexes. Les analyses élémentaires sont rapportées dans le Tableau 4.

Préparation de [RhCl(Aam)Cod]

À 0.92 g de $[(\text{RhClCod})_2]$ (1.9 mmol), on ajoute un excès d'allylamine (3 ml). Le mélange est agité mécaniquement jusqu'à dissolution complète. Au bout de quelques minutes il se forme un précipité jaune. Après 30 min, on ajoute 5 ml d'éther et l'on filtre. Le précipité est lavé à l'éther et séché sous pression réduite. Le produit peut être recristallisé dans un mélange de CH_2Cl_2 et de pentane. Rendement: 1.1 g (3.6 mmol) soit 97% par rapport au métal.

Préparation de [RhCl(Aam)(CO)₂]

Dans une solution benzénique contenant 0.5 g de $[\text{RhCl}(\text{Aam})\text{Cod}]$ (1.6 mmol), on fait barboter un courant d'oxyde de carbone. Après 20 min on ajoute, sous courant d'oxyde de carbone, un excès de pentane qui fait précipiter instantanément des aiguilles vertes. Celles-ci sont filtrées, lavées au pentane et séchées sous pression réduite pendant quelques minutes. Rdt. 0.36 g (1.4 mmol) soit 90%.

Avec les autres complexes aminés, cette réaction est conduite en phase hétérogène. Les complexes sont mis en suspension dans le pentane ou l'heptane et l'oxyde de carbone est introduit de la même manière que précédemment. Les rendements sont semblables.

Préparation de $[\{\text{RhClCO}(\text{Vpy})\}_m]$

Le complexe de départ: $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ est préparé par action de l'oxyde de carbone à pression normale sur une solution alcoolique de RhCl_3 puis évaporation du solvant. Le produit obtenu est recristallisé dans l'hexane^{13,14}.

A 0.58 g de $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$ en solution dans 4 ml de méthanol, on ajoute un excès de vinylpyridine (0.5 ml). Après évaporation de la moitié du méthanol on décante le solide formé. On filtre et lave au pentane puis sèche sous pression réduite. Rdt. 0.44 g (1.8 mmol) soit 60% par rapport au rhodium.

Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires sont rapportés dans le Tableau 4. Les teneurs en métal ont été déterminés par ATG en atmosphère d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Chatt et L. M. Venanzi, *Nature*, 177 (1956) 852.
- 2 J. Chatt, L. M. Vallarino et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413.
- 3 J. K. Stille, R. A. Morgan, D. D. Whitehurst et J. R. Doyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3282.
- 4 J. Chatt et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 5 L. M. Haines, *Inorg. Chem.*, 9 (1969) 1517.
- 6 R. R. Schrock et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397.
- 7 C. Covecar, G. Mestroni et A. Camus, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 389.
- 8 D. N. Lawson et W. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1900.
- 9 M. Angoletta, *Gazz. Chim. Ital.*, 89 (1959) 2359.
- 10 J. Powell et B. L. Shaw, *Chem. Commun.*, (1966) 236.
- 11 R. G. Denning et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3241.
- 12 L. N. Essen et T. N. Bukhtiyarova, *Zh. Neorg. Khim.*, 14 (1969) 1005.
- 13 J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1966) 1437.
- 14 R. Colton, R. H. Farthing et J. E. Knapp, *Aust. J. Chem.*, (1970) 1351.