

## COMPLEXES DE L'IRIDIUM AVEC LE CYCLOOCTADIÈNE-1,5

### VI. LE CHLORO $\eta$ -CYCLOOCTADIÈNE-1,5 $\eta$ -PROPÈNE IRIDIUM ET SON PRODUIT DE RÉACTION AVEC L'OXYDE DE CARBONE

P. FOUGEROUX, R. BONNAIRE et G. PANNETIER

Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de Paris VI, E.R.A. au C.N.R.S. no 24, 1 rue Guy de la Brosse, Paris V° (France)

(Reçu le 10 juillet 1972)

#### SUMMARY

Treating  $(\text{CODIrCl})_2$ , (COD = 1,5-cyclooctadiene), with allyl alcohol gives a new complex  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClIr})$ , as well as the previously described addition complex with diallyl ether. It is shown to be a monomeric planar tetracoordinated complex in which a propene molecule is coordinated to iridium through its double bond.

The product of reaction of this compound with CO is described, and a formula is postulated.

#### RÉSUMÉ

La réaction du complexe  $(\text{CODIrCl})_2$  (COD = cyclooctadiène-1,5) et de l'alcool allylique conduit, en plus du complexe d'addition avec l'éther diallylique déjà décrit, à un nouveau complexe de formule brute  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClIr})$ . Son étude physicochimique permet de lui attribuer une structure tétracoordinée plane, monomère, dans laquelle une molécule de propène est fixée à l'atome central d'iridium par sa double liaison.

Par réaction avec l'oxyde de carbone, ce produit conduit à une molécule complexe dont on rapporte l'étude. En accord avec la formule brute et nos observations, une configuration en est proposée.

---

#### INTRODUCTION

Nous avons montré dans une étude précédente<sup>1</sup> que le complexe (I),  $(\text{CODIrCl})_2$ , réagit avec l'alcool allylique pour donner un produit d'addition avec l'éther diallylique formé au cours de la réaction. On observe également la formation d'un autre produit qui apparaît dans le mélange en proportions variables sans qu'il soit possible d'orienter sélectivement le cours de la réaction. Il est possible de l'isoler par recristallisation dans l'éthanol (cf. partie expérimentale).

Son analyse élémentaire conduit à la formule brute  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClIr})_n$  qui correspond à l'addition d'une molécule de propène par atome d'iridium. Bien que sa

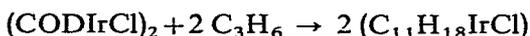
synthèse n'ait pu être réalisée directement à partir de (I) et du propène, les études physicochimiques rapportées par la suite laissent penser qu'une molécule de propène est effectivement coordonnée à l'iridium par l'intermédiaire de sa double liaison. Ce complexe (II) serait à rapprocher du produit d'addition de (I) avec le chlorure d'allyle<sup>2</sup>.

De plus, il fixe réversiblement une molécule d'acide chlorhydrique pour donner un complexe "chlorohydrido" de l'iridium(III); (noté III).

Par réaction avec l'oxyde de carbone, (II) conduit à un composé carbonylé ( $C_8H_{12}ClOIr$ )<sub>n</sub> (appelé IV par la suite) avec libération d'une partie du cyclooctadiène-1,5 ainsi qu'on peut le constater par chromatographie en phase vapeur (CPV) du milieu réactionnel. Les observations rapportées dans ce qui suit nous incitent à proposer une structure dimère dans laquelle une molécule de cyclooctadiène est remplacée par deux molécules d'oxyde de carbone.

#### ÉTUDE DU COMPLEXE II

Une confirmation de notre hypothèse de fixation du propène à l'iridium par sa double liaison aurait été d'en réaliser la synthèse directe selon l'équation:



Plusieurs tentatives effectuées dans différentes conditions, (complexe (I) en solution dans le propène liquide à 20°, 10 atm, ou en solution dans différents solvants: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl et sous 10 atm de propène), ont échoué et nous ne pouvons inférer la présence de propène fixé à l'iridium qu'à partir des faits suivants:

(i) Le complexe (II) est décomposé par KCN en milieu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Le milieu réactionnel se décolore et on observe un dégagement gazeux identifié par spectrométrie infrarouge et CPV comme étant du propène. Ce dégagement gazeux ne correspond pas à la stoechiométrie attendue; nous pensons néanmoins que la solubilité partielle du propène dans les conditions utilisées explique les résultats obtenus (0.3 mol/mol Ir).

(ii) La pyrolyse de (II), couplée avec l'analyse par CPV des gaz émis, permet d'identifier dans la phase gazeuse le massif caractéristique du cyclooctadiène complexé ainsi que le propène.

(iii) Cette dernière observation est confirmée par décomposition thermique (150°) sous pression réduite et enregistrement du spectre IR des gaz émis.

#### (a) Analyses thermogravimétriques (ATG)

Décomposition en atmosphère d'azote: l'allure de la courbe obtenue est rapportée sur la Fig. 1. Le premier palier de masse correspond au produit (CODIrCl)<sub>2</sub> pur (I), identifié par spectrométrie infrarouge. La perte de masse enregistrée (10% de M<sub>0</sub>), correspond bien au départ d'une mole de propène par mole d'iridium.

Décomposition en atmosphère d'oxygène: sur la courbe représentée Fig. 2, on remarque que l'oxydation avec gain de poids se produit avant la perte totale du propène pour laquelle on n'observe pas de palier (noté à 0.89 M<sub>0</sub>); la décomposition brutale intervient vers 255°, elle laisse un résidu qui est pratiquement l'iridium métallique (0.52 M<sub>0</sub> au lieu de 0.508 M<sub>0</sub> théoriquement).

Décomposition en atmosphère d'hydrogène: la décomposition en atmosphère d'hydrogène conduit rapidement, dès 120°, à l'iridium métallique sans que l'on puisse observer même un début de palier qui corresponde à la perte du propène.

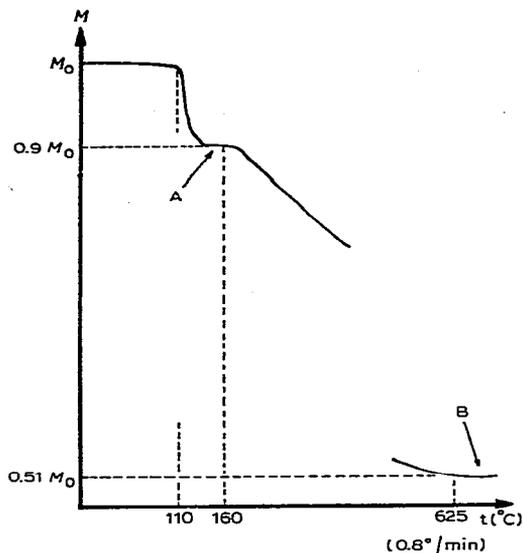


Fig. 1. ATG en atmosphère d'azote du complexe (II).

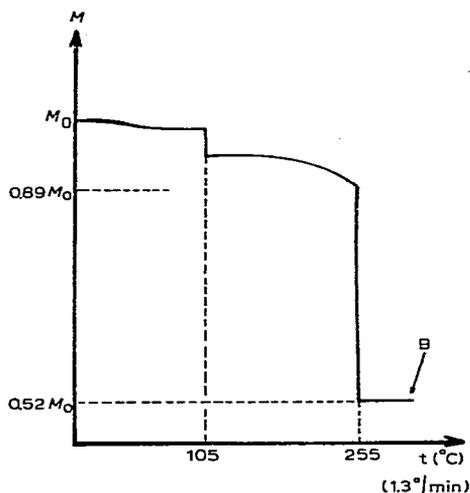


Fig. 2. ATG en atmosphère d'oxygène du complexe (II).

**(b) Sublimation**

Un essai de sublimation sous pression réduite ( $10^{-4}$  mmHg, vide dynamique) a montré que le complexe (II) se sublime avec décomposition en (I) (qui se dépose sur les parois froides du tube laboratoire), sans résidu, dès la température de  $100^\circ$ . On n'observe pas de palier de masse, ce qui peut s'expliquer par la sublimation de (I) au fur et à mesure de sa formation.

**(c) Réaction avec HCl**

L'acide chlorhydrique sec réagit avec une solution de (II) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La solution se décolore et une poudre blanc-crème précipite qui est conservée à l'abri de l'air humide.

Ce nouveau complexe (III) se décompose rapidement en présence de solvants tels que l'éthanol, pour redonner (II) + HCl. Son spectre infrarouge (Fig. 3, Tableau 1) présente une bande d'absorption fine et intense à  $2255 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la liaison (Ir-H). Ces deux dernières observations laissent penser qu'il s'agit d'un complexe résultant de "l'addition oxydante" de HCl, donc comparable à  $(\text{COD-IrHCl}_2)_2$ .

**(d) Identification radiocristallographique**

Les distances réticulaires du diagramme de poudre sont consignées dans le Tableau 2.

**(e) Étude par spectrométrie infrarouge**

Les spectres des complexes (II) et (III) sont rapportés avec celui du propène (enregistré sous une pression de 30 mmHg) sur la Fig. 3 (cf. Tableau 1).

TABLEAU 1

## SPECTRES INFRAROUGE DU PROPÈNE ET DES COMPLEXES (II), (III) ET (IV)

(cf. les spectres IR (Fig. 3), f=faible, m=moyenne, F=forte, tF=très forte, ep=épaulement)

Propène	(II)	(III)	(IV)	Propène	(II)	(III)	(IV)
3110 m				1185 f ep	1185 m	1185 f	
3100 f		3100 tf		1170 m	1165 f ep	1168 m	
3090 m	3080 m	3080 tf	3092 m	1150 m			
			3040 m	1080 m	1085 f	1095 f	
		3020 f ep	3020 f ep				1080 m
		3010 f		1035 F	1040 m	1055 m	
3000 f ep				1010 m	1020 m	1020 f	
2990 f	2980 F			990 F	995 m	1005 f ep	1008 m, 985 m
1960 m		2960 m	2955 m	910 F	910 m	910 m	927 m
	2930 F	2940 m			875 F	875 F	895 m
2920 m			2920 m				872 m
	2880 F		2895 m	845 m	840 f	840 m	840 m
			2850 m	830 m			820 m
			2580 f	815 f ep	815 tF		
			2500 f	790 f ep	785 F	785 m	785 m
		2255 F		700 m	700 m	700 m	700 m
			2050 tF				632 F
			1968 tF		600 m	590 f	590 f
1840 m				565 tF			560 m
1640 m				540 m			550 m
1470 m	1475 F	1470 F	1475 m	520 f			530 m
1445 m	1430 F	1430 m ep	1437 m				515 m
	1400 F	1400 f	1402 m	500 m	490 m		
	1375 m		1380 f	485 m	480 m ep	485 m	485 m
	1335 F	1335 F	1335 m	455 f		455 m	455 m
	1320 F		1310 f	415 F		415 m	415 m
		1305 m		405 m		405 ep	405 ep
	1290 m			370 f		370 m	370 m
	1250 f		1250 f		350 m	330 F	330 F
	1225 m	1230 f	1235 f ep		305 m		
	1200 m		1215 m	280 F	280 m	300 F	300 F
						285 m ep	285 m ep

TABLEAU 2

## RAIES LES PLUS INTENSES DU DIAGRAMME DE POUVRE DU COMPLEXE (II)

$d_{hkl} (\text{Å})$	7.41	6.14	5.67	4.74	4.33	4.16	3.75	3.45	2.83	2.68	2.35
$I/I_0$	60	100	40	50	30	30	50	20	30	30	30

Comme il est courant dans les complexes oléfiniques des platinoïdes<sup>1,2,3</sup> la complexation du propène s'accompagne d'un abaissement de l'ordre de la liaison C=C. Ainsi, les bandes observées à 3105, 3100 et 3085  $\text{cm}^{-1}$  dans le gaz se retrouvent à 3080, 3030 et 3015  $\text{cm}^{-1}$  dans le complexe. De même les bandes de vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$

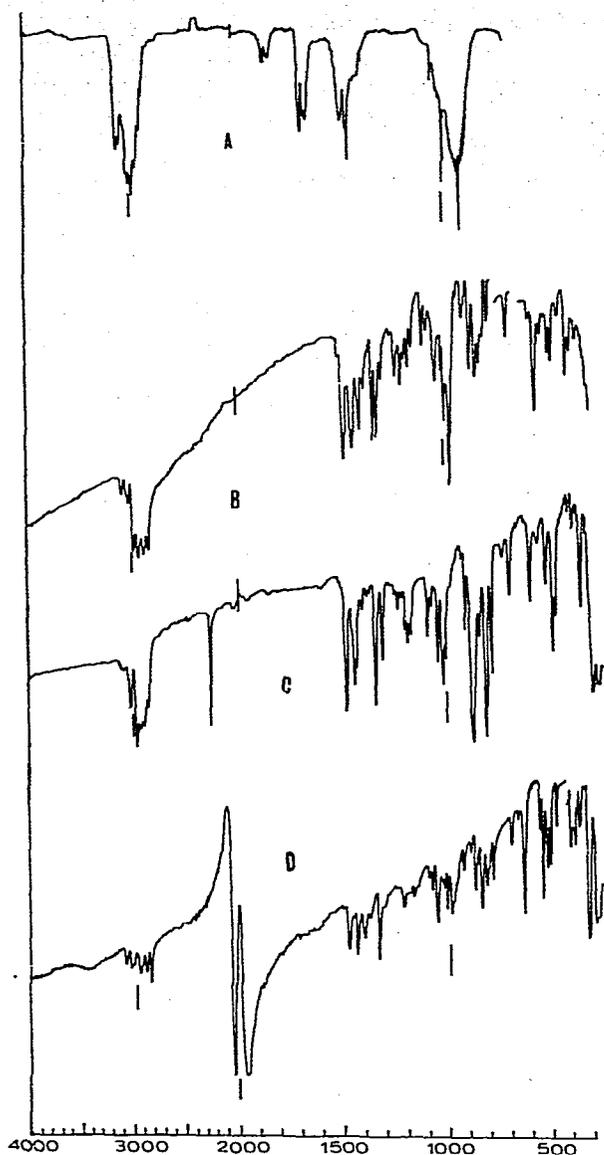


Fig. 3. Spectres infrarouges du propène sous 30 mmHg, 10 cm, (A); du complexe (II), (B); du complexe (III), (C); du complexe (IV), (D).

observées vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  dans l'oléfine libre ne se distinguent plus dans (II) des bandes attribuables aux vibrations de déformation des groupements  $\text{CH}_2$ . Ces observations nous permettent de penser que le propène est lié à l'iridium par l'intermédiaire de sa double liaison et non par une liaison  $\sigma$  carbone-iridium.

Les caractéristiques spectrales des complexes tétracoordinés plans:  $(\text{COD-RhCl})_2$  et  $(\text{CODIrCl})_2$  et hexacoordinés:  $(\text{CODIrHCl}_2)_2$  et  $[\text{CODIrClO}(\text{allyl})_2]_2$  nous permettent, par analogie, d'attribuer les bandes observées dans la région

450–250  $\text{cm}^{-1}$ : ainsi, la fréquence de 418  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration (Ir–COD) et la fréquence de 280  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu(\text{Ir–Cl})$ . Ces fréquences sont compatibles avec une structure tétracoordinée plane; en ce qui concerne le complexe (III) nous nous contenterons de remarquer que les bandes  $\nu(\geq\text{C–H})$  subsistent au-dessus de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , qu'apparaît une bande à 2255  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Ir–H})$ ) et que les bandes attribuables aux liaisons Ir–Cl se retrouvent à 270 et 305  $\text{cm}^{-1}$  comme dans le complexe  $(\text{CODIrHCl}_2)_2$ .

(f) *Étude par RMN des protons*

Il n'a pas été possible d'utiliser entièrement cette technique pour caractériser sans ambiguïté le complexe II. En effet, il est insuffisamment soluble dans les solvants utilisés ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ). Toutefois, la complexité des spectres, obtenus aux limites de sensibilité des appareils, laisse supposer l'existence d'équilibres avec d'autres complexes apparentés, notamment des complexes  $\pi$ -allyliques; ceux-ci pourraient correspondre entre autres à l'équation dans Fig. 4. Des enregistrements effectués à différentes températures (toutes supérieures à l'ambiante pour des raisons de solubilité) n'ont permis que de constater la décomposition irréversible du " $\pi$ -propène" en propène et  $(\text{CODIrCl})_2$  dès la température de 40°.

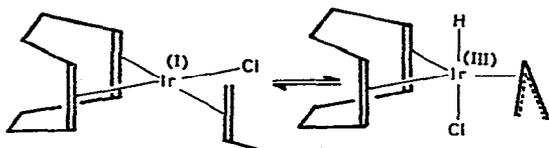


Fig. 4. Equilibres supposés dans les solutions de (II).

Enfin, un essai de deutération avec EtOD, en solution dans  $\text{CDCl}_3$ , qui aurait confirmé l'existence d'espèces hydrido  $\eta$ -1,3 allyliques n'a pas permis d'observer de différences notables sur le spectre IR du solide recristallisé dans ces conditions; cette question reste donc à préciser.

(g) *Structure proposée*

Nous retiendrons en particulier, parmi les éléments d'observation rapportés précédemment:

(i) que la décomposition de II par le cyanure de potassium s'accompagne d'un dégagement de propène;

(ii) que sa décomposition thermique, sous pression réduite, conduit au propène et au complexe  $(\text{CODIrCl})_2$  sans résidu;

(iii) que la formule brute  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{IrCl})_n$  correspond à une mole de propène par mole d'iridium;

(iv) que l'acide chlorhydrique s'additionne réversiblement avec passage d'un complexe tétracoordiné plan à un complexe de type "chlorohydrido" hexacoordiné ainsi que le montrent les fréquences de vibration  $\nu(\text{Ir–Cl})$ ;

(v) que le spectre IR de II présente des bandes  $\nu(\geq\text{C–H})$  abaissées et ne présente pas de bande  $\nu(\text{C=C})$  libre.

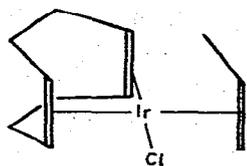


Fig. 5. Structure proposée pour le complexe (II).

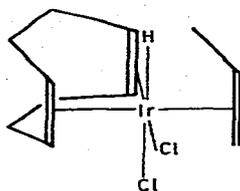


Fig. 6. Structure proposée pour le complexe (III).

Ces données nous permettent de proposer pour ce complexe une structure tétracoordinée plane (Fig. 5) et, de la même façon, d'imaginer une structure hexacoordinée pour le complexe III (Fig. 6).

#### ÉTUDE DU COMPLEXE IV

La réaction du complexe (II) avec l'oxyde de carbone en milieu chlorure de méthylène est rapportée en fin de chapitre.

Nous indiquons dès maintenant que la solution jaune du complexe (II) se décolore progressivement sous l'action de CO. Cette solution laisse déposer, par concentration, des cristaux blancs du complexe (IV). Une addition de pentane précipite tout le complexe encore dissous. On vérifie par CPV que les eaux-mères contiennent du COD libre.

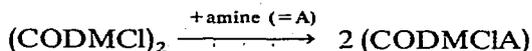
La pyrolyse couplée à la CPV du complexe (IV) ainsi préparé révèle la présence de cyclooctadiène et de propène ainsi que d'un gaz non séparé de l'air dans les conditions utilisées (CO).

Un essai de thermolyse sous pression réduite avec enregistrement du spectre IR des gaz émis a permis de confirmer la présence d'oxyde de carbone dans la molécule de (IV). De même, la décomposition par KCN (en solution  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) permet d'observer un dégagement de propène et de CO identifiés par CPV et IR.

On est donc en présence d'un complexe contenant simultanément du cyclooctadiène, du propène et de l'oxyde de carbone. L'analyse élémentaire permet de préciser sa stoechiométrie soit :  $[\text{CODIr}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{C}_3\text{H}_6)_2]_n$ .

#### (a) Réaction avec la pyridine

Pour savoir si le complexe IV est bien un dimère, nous l'avons fait réagir avec la pyridine. On sait en effet<sup>4</sup> que les amines telles que la pyridine et la *p*-toluidine possèdent la propriété de couper les ponts halogène selon une réaction du type (M désignant le métal) :



On dissout le complexe (IV) dans la pyridine ; après vingt minutes, la solution jaune laisse déposer des cristaux jaunes qui sont filtrés, lavés avec le minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et séchés sous pression réduite. Leur spectre IR est identique à celui du

complexe (CODIrClPy) préparé par réaction de la pyridine avec (CODIrCl)<sub>2</sub>.

Par addition de benzène aux eaux-mères, on précipite des flocons blancs qui sont lavés au benzène et séchés sous pression réduite. Leur spectre IR présente les bandes caractéristiques du coordinat pyridine mais également un massif de bandes  $\nu(\text{CO})$  non entièrement résolues, différentes des bandes comparables observées dans le complexe (IV). Plusieurs essais n'ont malheureusement pas permis d'isoler à l'état pur le ou les composés formés en plus de (CODIrClA).

Cette réaction avec la pyridine semble néanmoins indiquer que le complexe (IV) est un dimère asymétrique.

### (b) Analyses thermogravimétriques

Décomposition en atmosphère d'azote: l'allure de la courbe obtenue est rapportée sur la Fig. 7. Le début de palier noté à  $0.9 M_0$  ( $M_0$  étant la masse initiale de l'échantillon) ne permet pas de préciser si la décomposition que l'on observe correspond au départ de l'oxyde de carbone (8% de  $M_0$ ) ou du propène (12.5% de  $M_0$ ) ou des deux, partiellement. Le résidu final est de l'iridium métallique.

Décomposition en atmosphère d'oxygène: sur la courbe représentée Fig. 8, on remarque une amorce de palier noté à  $0.93 M_0$  sans pouvoir toutefois l'expliquer. La décomposition brutale intervient sans gain de poids préalable contrairement à ce que l'on observe dans le cas de II.

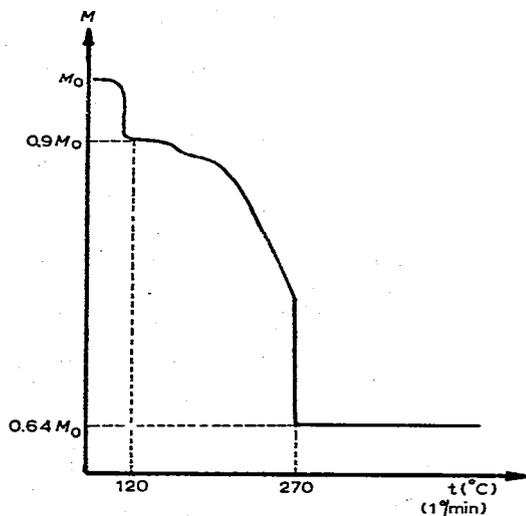


Fig. 7. ATG en atmosphère d'azote du complexe (IV).

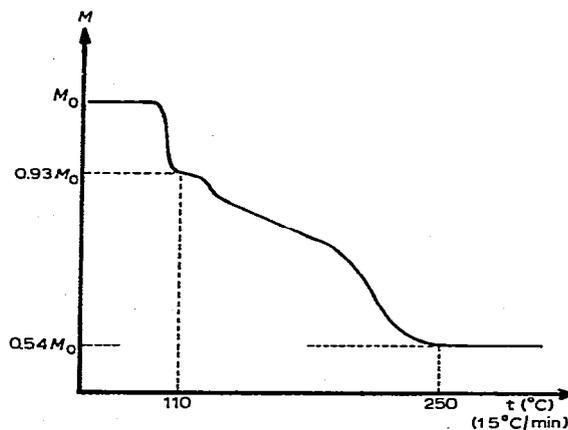


Fig. 8. ATG en atmosphère d'oxygène du complexe (IV).

Décomposition en atmosphère d'hydrogène: on obtient rapidement, vers 130° une réduction du complexe qui conduit à l'iridium métallique. Le titre en iridium est déduit de ces expériences.

### (c) Étude par spectrométrie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe (IV) est rapporté ainsi que la position des bandes d'absorption (Fig. 3, Tableau 1).

De même que dans le complexe (II), on note la présence de deux bandes  $\nu(\geq\text{C}-\text{H})$  au-dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$  attribuables au propène complexé.

Dans la région des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$  on remarque deux bandes, situées respectivement à  $2050$  et  $1968\text{ cm}^{-1}$  non déplacées par deutération avec EtOD et qui correspondent donc à des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Si l'on représente, à titre d'hypothèse, le complexe (IV) par la structure représenté dans la Fig. 9 on peut imaginer, pour la partie hexacoordonnée, de type  $[\text{MX}_2\text{L}_2(\text{CO})_2]$ , deux configurations dans lesquelles les CO seront, (a) *cis* entre eux et *trans* par rapport à X ou, (b) *trans* entre eux ou encore, (c) *cis* entre eux mais *cis* et

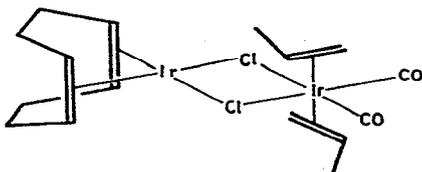


Fig. 9. Structure proposée pour le complexe (IV).

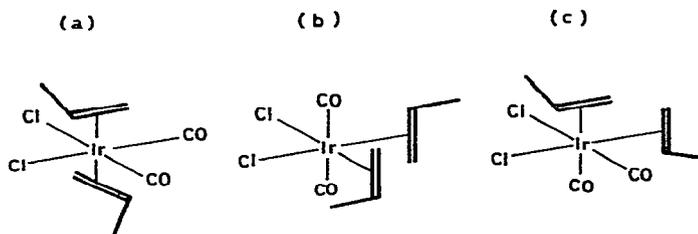


Fig. 10. Isoméries possibles au niveau du complexe (IV).

*trans* par rapport à X (Fig. 10). L'existence de deux bandes de vibration n'est pas compatible avec la structure (b) de symétrie locale  $C_{2v}$  et pour laquelle la vibration  $\nu(\text{C}=\text{O})$  symétrique est inactive. On imagine donc une structure dans laquelle les CO sont en *cis* [(a) ou (c)].

Une étude infrarouge en solution montre que dans le chloroforme, les bandes apparaissent à  $1982$  et  $2062\text{ cm}^{-1}$ , tandis que dans  $\text{CCl}_4$ , on les trouve à  $1970$  et  $2050\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement ( $-10\text{ cm}^{-1}$  environ) trouve une explication dans les remarques d'Adams<sup>5</sup>. Lorsque l'on passe d'un solvant peu polaire à un solvant plus polaire, le déplacement  $\Delta\nu(\text{CO})$  correspondant est  $\geq +10\text{ cm}^{-1}$  dans les systèmes *trans*  $[\text{CO}-\text{M}-\text{X}]$ , tandis qu'il est compris entre  $-10$  et  $-50\text{ cm}^{-1}$  pour les systèmes *trans*  $[\text{CO}-\text{M}-\text{L}]$ , L étant un coordinaat organique donneur d'électrons. Nos observations s'accordent donc avec la structure (b).

Il n'apparaît pas de bande  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dans la région de  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ . Cette vibration doit apparaître dans la région des vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  ( $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ ).

Enfin, on peut attribuer à des vibrations  $\nu(\text{Ir}-\text{Cl})$  les bandes observées à  $330$ ,  $300$  et  $285\text{ cm}^{-1}$  par analogie avec les complexes plan-carrés ou hexacoordinés de cette famille<sup>1</sup>.

(d) *Étude par RMN des protons*

De même que pour le complexe (II), la faible solubilité du produit (IV) n'a pas permis d'utiliser cette technique. Il faut toutefois remarquer que l'allure des spectres obtenus est comparable à celle des spectres du complexe (II). Cette question est en cours d'étude.

(e) *Identification radiocristallographique*

Les distances réticulaires du diagramme de poudre sont consignées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

RAIES LES PLUS INTENSES DU DIAGRAMME DE POUDDRE DU COMPLEXE (IV)

$d_{(hkl)}$ (Å)	7.22	6.31	6.19	5.90	5.24	5.13	4.83	4.63	4.29	4.13	3.82
$I/I_0$ (%)	45	30	100	50	60	35	95	30	40	35	35

(f) *Structure proposée*

Parmi les éléments d'observation rapportés précédemment, nous retiendrons en particulier :

(i) La formation de (IV) s'accompagne d'une libération du cyclooctadiène.

(ii) Le produit solide obtenu (IV) renferme du cyclooctadiène coordiné, du propène et de l'oxyde de carbone.

(iii) Son analyse élémentaire permet de proposer la formule brute  $[C_8H_{12}ClOIr]_n$  qui correspond, pour  $n=2$ , à  $[CODIr_2Cl_2(CO)_2(C_3H_6)_2]$ .

(iv) La réaction de (IV) avec la pyridine conduit à deux sortes de produit : (CODIrCl-pyridine) et des mélanges qui contiennent encore (CO) coordiné à l'iridium.

(v) L'étude IR permet d'observer une complexation du propène au métal. De plus les effets de solvant sembleraient indiquer une structure qui est représentée (Fig. 9).

Cette structure asymétrique, dans laquelle un atome d'iridium à la valence formelle (+I) possède un environnement de vingt électrons, rappelle celle du complexe d'addition avec l'éther diallylique<sup>1</sup> où les deux atomes d'iridium (+I) ont ce même environnement. De plus l'asymétrie de la structure proposée est comparable à celle du complexe décrit par Intille<sup>6</sup> (Fig. 11).

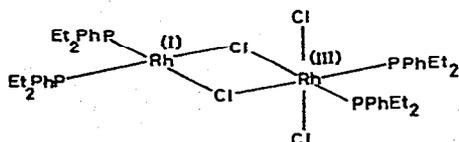


Fig. 11. Complexe asymétrique du rhodium.

Enfin la synthèse de IV, qui s'accompagne du déplacement d'une partie du cyclooctadiène complexé, par le CO se rapproche du comportement de I qui réagit avec l'oxyde de carbone pour conduire au produit  $((CO)_4IrCl)_n$ <sup>7</sup>. Dans les mêmes conditions (CODRhCl)<sub>2</sub> ne réagit pas avec l'oxyde de carbone mais (CODRh-amine-Cl) donne les dérivés du type  $[(CO)_2RhCl\text{-amine}]$  déjà décrits<sup>8</sup>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Préparation du chloro  $\eta$ -cyclooctadiène-1,5  $\eta$ -propène iridium (Complexe II)*

La synthèse de ce produit est réalisée par action de l'alcool allylique sur  $(\text{CODIrCl}_2)$ . Cette réaction, décrite dans un précédent mémoire<sup>1</sup>, permet d'obtenir deux complexes qui apparaissent en proportions variables. Le premier, complexe d'addition de  $(\text{CODIrCl})_2$  avec l'éther allylique formé dans la réaction, déjà décrit, le second découvert par la suite et qui nous intéresse ici.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence les facteurs qui déterminent la synthèse préférentielle de l'un ou l'autre de ces composés. Aussi nous rapportons, à titre d'exemple, une réaction type qui conduit à leur mélange.

Dans un ballon rodé, avec réfrigérant, en atmosphère d'azote, on ajoute successivement : 4 g de  $(\text{CODIrCl})_2$  (6 mmol), 30 cm<sup>3</sup> d'alcool allylique rectifié. Le mélange est chauffé au bain-marie. Au bout de quelques minutes, la solution jaune est le siège d'une réaction vigoureuse qui, très exothermique, se poursuit quelques minutes sans apport de chaleur. En même temps que cesse le dégagement gazeux, on observe la formation de cristaux jaunes du complexe (II).

Par refroidissement, le mélange prend en masse avec l'apparition de cristaux blancs en lamelles (complexe d'addition avec l'éther diallylique).

On ajoute 30 cm<sup>3</sup> d'éthanol qui dissolvent, après agitation, la totalité des cristaux blancs et très peu du produit (II). On filtre et lave à l'éthanol. Les cristaux jaunes obtenus sont séchés sous pression réduite. Rendement : 2g (5.3 mmol) soit 44% par rapport à l'iridium. La récupération du complexe d'addition avec l'éther diallylique se fait par concentration des eaux-mères sous pression réduite.

Analyse élémentaire du chloro  $\eta$ -cyclooctadiène-1,5  $\eta$ -propène iridium : Trouvé : C, 34.70; H, 4.90; Cl, 8.45; Ir, 49.90.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClIr}$  calc. : C, 34.96; H, 4.80; Cl, 9.38; Ir 50.86%. *M* calc. 377.90.

*Réaction du chloro  $\eta$ -cyclooctadiène-1,5  $\eta$ -propène iridium avec l'oxyde de carbone (complexe IV).*

On dissout 0.76 g (2 mmol) du complexe (II) dans 4 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène fraîchement distillé. On fait passer un courant d'oxyde de carbone dans la solution jusqu'à décoloration. Il apparaît quelques cristaux blancs et l'on substitue un courant d'azote au courant d'oxyde de carbone. Après évaporation des 2/3 du liquide, on filtre et sèche les cristaux obtenus. Le rendement : 0.30 g (0.43 mmol) peut être augmenté en précipitant le complexe restant dans les eaux-mères par addition de pentane.

Analyse élémentaire du di- $\mu$ -chloro ( $\eta$ -cyclooctadiène-1,5)(dicarbonyle di- $\eta$ -propène)diiridium : Trouvé : C, 27.05; H, 3.45; Cl, 10.04; Ir, 54.95 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Ir}_2$ ) calc. : C, 27.31; H, 3.44; Cl, 10.08; Ir, 54.63%. *M* calc. 703.65.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Pannetier, R. Bonnaire et P. Fougeroux, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 411.
- 2 G. Pannetier, P. Fougeroux et R. Bonnaire, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 421.
- 3 G. Pannetier, R. Bonnaire et P. Fougeroux, *J. Less Common Metals*, 21 (1970) 103.
- 4 B. Crociani, P. Uguagliati, T. Boschi, U. Belluco, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2870.

- 5 D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Arnold, London, 1967, p. 107.  
 6 G. M. Intille, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 695.  
 7 Travaux non publiés.  
 8 M. Angoletta, *Gazz. Chim., Ital.*, 89 (1959) 2359.

---

**JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, VOL. 49 (1973)**


---

**AUTHOR INDEX**

- Abel, E. W., 287, 435  
 Agnès, G., 239  
 Allred, A. L., 353, 365, 373  
 Andrews, M. N., 213  
 Araki, T., 103, 333  
 Ashley-Smith, J., C38
- Bandoli, G., 249  
 Baumgartner, F., C85  
 Blackmore, T., C35  
 Blaschette, A., C6  
 Brandes, D., C6  
 Brandl, A., C22  
 Blaukat, U., 323  
 Braun, M., 149  
 Belluco, U., C88, C91  
 Beverwijk, C. D. M., C59  
 Boczkowski, R. J., 389  
 Bonnaire, R., 495  
 Boschi, T., C88, C91  
 Bottei, R. S., 389  
 Brown, M. P., C61  
 Bruce, M. I., C35  
 Brunet, J. C., 381  
 Buckle, J., C17  
 Bursey, M. M., 213  
 Bush, R. D., C3  
 Butler, W. M., 233
- Calas, R., C9  
 Cameron, T. S., C79  
 Canty, A. J., 125  
 Chiusoli, G. P., 239  
 Chvalovský, V., C19  
 Clemente, D. A., 249  
 Correa-Duran, F., 353, 365, 373  
 Crociani, B., 249  
 Czajlik, I., C85
- Davis, R. E., C35  
 Davison, A., C43  
 Deacon, G. B., 125  
 Deberitz, J., 453  
 Domingos, A. J. P., C33
- Duffaut, N., C9  
 Du Mont, W.-W., C25  
 Dunoguès, J., C9  
 Dunster, M. O., 287, 435
- Elschenbroich, C., 445  
 Endell, R., C22  
 Enemark, J. H., 233
- Fellers, N. H., C69  
 Fischer, R., 139  
 Fougereux, P., 495  
 Frembs, D. W. R., 425
- Gehring, A., 139  
 Gerson, F., 445  
 Gilbert, J. R., 219  
 Glover, D. E., 353  
 Golino, C. M., C3  
 Gupta, R., 191, 197, 203
- Hallgren, J. E., C41  
 Harrison, P. G., C17  
 Hashimoto, K., C1  
 Heimbach, P., 477, 483  
 Hess, G. G., 133  
 Ho, B. Y. K., 1  
 Hoffman, M. K., 213  
 Homer, G. D., C13  
 Husk, G. R., 85
- Ishiguro, M., C71  
 Ishikawa, M., C71
- Jensen, F. R., C46  
 Johnson, B. F. G., C33, C38  
 Jonassen, H. B., 469
- Kaska, W. C., C73  
 Kato, Y., C1  
 Kawakami, K., 409  
 Kerk, G. J. M. van der, C59  
 Kiskis, R. C., C46  
 Kobayashi, K., C1
- Kristoff, J. S., C82  
 Kumada, M., C71  
 Kunzek, H., 149
- Lapouyade, P., C9  
 Latyaeva, V. N., 441  
 Leach, W. P., 219  
 Lemahieu, C., 381  
 Lepper, H., 473  
 Lewis, J., C33  
 Lindner, E., 425  
 Lippmaa, E., C19  
 Loyd, R. J., 373
- Mägi, M., C19  
 Maguire, J. F., C79  
 Majee, B., 191, 197, 203  
 Marraccini, A., 239  
 Maruca, R., 139  
 Metlin, S., 227  
 Miller, J. R., 219  
 Mitchell, D. K., C73  
 Miyashita, A., C57  
 Moberg, C., 243  
 Molin, M., 477, 483  
 Mont, W.-W. Du, C25  
 Morris, D. E., C53  
 Murphy, G. J., 117
- Nelson, N. J., C82  
 Nesener, E., 149  
 Neumann, W. P., 323  
 Nicolini, M., 249, C91  
 Nilsson, M., 243  
 Nöth, H., 453
- Paiaro, G., C49  
 Palyi, G., C85  
 Pannetier, G., 495  
 Pietropaolo, D., C88  
 Pola, J., C19  
 Puddephatt, R. J., C61
- Rabinovitch, A. M., 441