



de Diop (tableau 1) et la diminution de température (tableau 2) augmentent le pouvoir rotatoire de l'hydratropaldéhyde formé. L'influence de la conversion sur le rendement optique (tableau 2) se fait surtout sentir à 120°C, mais est faible à 70°C. On constate d'autre part, une modification très forte du rapport hydratropaldéhyde / aldéhyde hydrocinnamique avec la température de réaction et un léger effet de la pression totale qui semble favoriser la formation d'hydratropaldéhyde.

Lorsqu'on utilise le complexe  $Rh_2 Cl_2 (C_2H_4)_4$  à 120°C en l'absence de phosphine, on constate que la réaction est plus rapide et le pourcentage d'aldéhyde ramifié 1 (45%) plus faible que précédemment. La formation d'éthylbenzène (20%) n'est plus négligeable. Ceci semble indiquer une complexation assez forte de la Diop.

Le rendement optique de la réaction, si l'on admet un pouvoir rotatoire spécifique de  $2130^6$  pour l'hydratropaldéhyde (S) est de 16% pour l'essai à 70°C.

Tableau 1. Hydroformylation<sup>a</sup> du styrène par le complexe  $Rh Cl(CO)(Diop)^b$  en présence de (+)Diop

Essai	1 <sup>c</sup>	2	3	4
Pression totale kg/cm <sup>2</sup>	80	80	20	4
Catalyseur mg	100	100	100	50
P/Rh <sup>d</sup>	1	1	5	10
Alcool éthylique ml	100	100	-	-
Benzène ml	100	100	100	100
Styrène ml	20	50	5	5
Conversion %	100	100	100	73
Hydratropaldéhyde <sup>e</sup> %	71	61	57,2	40
$[\alpha]_D^{22}$ <sup>f</sup>	+ 8°	+ 5,3°	+ 13,3°	+ 10,1°

a L'hydroformylation est pratiquée dans une secoueuse de 500 ml avec un rapport  $H_2/CO = 1$  à 120°C et un temps moyen de 4 h

b Le complexe  $Rh Cl (CO)(Diop)$  est préparé selon une méthode connue<sup>5</sup> qui consiste à faire réagir la diphosphine, le chlorure de rhodium et le formol. Le complexe formé se décompose à 160°C, a une bande CO à 1960 cm<sup>-1</sup> et est relativement stable à l'air.

c Dans le premier essai, on a ajouté 1 ml de triéthylamine.

d Le rapport P/Rh est calculé par rapport à l'atome de rhodium. La Diop est ajoutée en conséquence dans le styrène sauf dans l'essai 1 et 2.

e L'hydratropaldéhyde est exprimé en % de l'aldéhyde total. Il a été déterminé par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne d'Apiezon de 4 m. à 175°C en tenant compte des coefficients de réponse du catharomètre pour chaque produit.

f Pouvoir rotatoire de l'aldéhyde ramifié déterminé dans la solution brute, en tenant compte de la conversion et de la concentration d'aldéhyde linéaire.

**Tableau 2.** Hydroformylation du styrène par le système  $\text{Rh}_2 \text{Cl}_2 (\text{C}_2\text{H}_4)_4 + \text{Diop}^{\text{a}}$

Essai à 70°

Essai	1	2	3	4	5 <sup>b</sup>
Temps h.	7	12	48	60	72
Conversion %	4,2	6,65	39,0	51,3	58
Hydratropaldéhyde %	73	73	71,5	63,8	63,8
$[\alpha]_{\text{D}}^{22}$	+ 28°	+ 33,2°	+ 34,4°	+ 28,2°	+ 29,8°

Essai à 120°

Essai	1	2	3	4	5
Temps min.	17	30	41	180	300
Conversion	32,3	63,5	81,5	95	99
Hydratropaldéhyde %	59	59	59	59	59
$[\alpha]_{\text{D}}^{22}$	+ 19,1°	+ 17,8°	+ 15,1°	+ 12,3°	+ 13,4°

a Les deux essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

$\text{Rh}_2 \text{Cl}_2 (\text{C}_2\text{H}_4)_4$  0,42 mmol/l en Rh

Diop 4,2 mmol/l

Styrène 1,4 mol/l

Volume de la solution benzénique 240 ml

$\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ; pression totale à froid 60 kg/cm<sup>2</sup>

b Cette solution a été distillée sous vide et l'on a mesuré le pouvoir rotatoire du distillat incolore.

REFERENCES

- 1) C. Botteghi, G. Consiglio et P. Pino, Chimia **26**, 141 (1972)
- 2) M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, Chem. Letters 483 (1972)
- 3) I. Ogata, Y. Ikeda, Chem. Letters 487 (1972)
- 4) H.B. Kagan et T.P. Dang, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6429 (1972)
- 5) W.L. Jolly, Inorganic Syntheses **11**, 99 (1968)  
Mc Graw Hill, New York
- 6) Communication particulière du Professeur Pino.

Nous tenons à remercier particulièrement le Professeur H. Kagan pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués.