

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication

0 000 315
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 78420001.6

(51) Int. Cl.²: **C 07 C 47/20, C 07 C 45/00,**
C 07 B 1/00, B 01 J 31/24

(22) Date de dépôt: 14.06.78

(30) Priorité: 04.07.77 FR 7721377

(43) Date de publication de la demande:
10.01.79 Bulletin 79/1

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE GB NL

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC INDUSTRIES,**
22, avenue Montaigne,
F-75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Aviron-Violet, Paul,**
25 bis, chemin de la Citadelle,
F-69230 St-Genis Laval (FR)

(72) Inventeur: **Dang, Tuan-Phat,**
29, rue du Commandant Faurax,
F-69006 Lyon (FR)

(54) **Procédé de préparation de citronellal optiquement actif.**

(57) Procédé de préparation de citronellal optiquement actif caractérisé en ce que l'on hydrogène le néral ou le géranial en présence d'un catalyseur constitué par un complexe soluble dans le milieu réactionnel, formé à partir d'un dérivé du rhodium et d'une phosphine chirale.

Ce procédé permet d'accéder au d-citronellal intermédiaire de la synthèse de (-) (1S) menthol.

EP 0 000 315 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE CITRONELLAL OPTIQUEMENT ACTIF

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de citronellal optiquement actif, encore dénommé citronellal chiral, par hydrogénation asymétrique du néral (E-diméthyl-3,7 octadiène-2,6 al) ou du géraniol (Z-diméthyl-3,7 octadiène-2,6 al) isomères achiraux constitutifs du citral.

Le citronellal chiral est un intermédiaire apprécié en synthèse organique ; en particulier le d-citronellal est utilisé pour la préparation du (-) (1S) menthol désigné ci-après 1-menthol, par un procédé qui met en oeuvre la cyclisation du d-citronellal en (-) (1S)-isopulégol sous l'influence d'un catalyseur protonique ou par voie thermique, puis l'hydrogénation de l'isopulégol en (1)-menthol (cf. J.C.LEFFINGWELL et R.E.SHACKELFORD, Cosmetics and Perfumery 89 70-78 /1974/).

Le d-citronellal utilisé pour la synthèse du 1-menthol est obtenu à partir de diverses essences naturelles contenant du d-citronellal et en particulier à partir de l'essence de citronnelle. L'emploi de citronellal chiral d'origine naturelle n'est pas entièrement satisfaisant dans la mesure où, en raison de la fluctuation des produits naturels, il arrive périodiquement que le prix du d-citronellal soit plus élevé que celui du menthol naturel. Il importe donc à l'industrie de disposer d'une source de citronellal chiral ayant un prix relativement stable et conduisant à un 1-menthol synthétique dont le prix de revient soit inférieur à celui du menthol naturel.

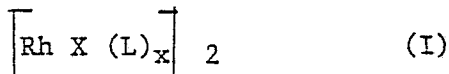
Le citronellal synthétique achiral obtenu par hydrogéné-
nation du citral (mélange de néral et de géraniel) pourrait constituer
une source intéressante de citronellal chirale et notamment de d-citronel-
lal, toutefois il n'existe pas de procédé industriel de dédoublement du
5 citronellal racémique en ses énantiomères, de sorte que l'industrie ne
dispose d'aucun procédé permettant d'obtenir des citronellals chiraux par
voie synthétique. La présente invention se propose précisément de
résoudre un tel problème.

Plus particulièrement la présente invention a pour objet
10 un procédé de préparation de citronellal optiquement actif caractérisé
en ce que l'on hydrogène le néral ou le géraniel en présence d'un
catalyseur constitué par un complexe soluble dans le milieu réactionnel
formé à partir d'un dérivé du rhodium et d'une phosphine chirale.

Par phosphine chirale on désigne une phosphine ou di-
15 phosphine dont l'un au moins des restes organiques liés à l'atome de
phosphore comporte au moins un atome de carbone chirale, et/ou dont un au
moins des atomes de phosphore est chirale.

Le complexe soluble du dérivé du rhodium et de la phosphine
chirale peut être préparé extemporanément ou être formé "in situ" dans
20 les conditions de la réaction par mise en oeuvre des constituants du
complexe. Cette dernière façon de faire qui a l'avantage de la simplicité
est généralement préférée.

Comme dérivés du rhodium convenant à la mise en oeuvre
du procédé selon l'invention on utilise des dérivés du rhodium comportant
25 des restes de nature diverses. Il peut s'agir de sels de rhodium d'acides
minéraux ou organiques ou de complexes du rhodium dont les ligands
peuvent être remplacés par la phosphine chirale. On peut par exemple
faire appel à des halogénures de rhodium tel que le trichlorure de
rhodium hydraté ; à des complexes du rhodium avec les oléfines de formule
30 générale :



dans laquelle X représente un atome d'halogène : chlore ou brome par

.../...

- un radical alcoylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalcoylène ayant de 3 à 7 atomes de carbone cycliques éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux alcoyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical arylène, un radical polycyclique-
- 5 divalent, lesdits radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs groupes alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- un groupe hétérocyclique divalent ayant 1 ou 2 hétéroatomes du groupe de l'oxygène et de l'azote.
- un enchaînement de 1 ou plusieurs radicaux alcoylènes et/ou cycloalcoyl-
- 10 lènes et/ou hétérocycliques et/ou polycycliques divalents tels que ceux définis précédemment.
- un enchaînement de groupes alcoylènes tels que ceux définis précédemment et de groupes amino tertiaires qui peuvent être liés directement aux atomes de phosphore par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

15 14°) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on utilise une diphosphine de formule (III) dans laquelle R_1 et R_2 représente un radical aryle et A est un groupe chiral.

15°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la diphosphine chirale est la tétraméthyldiphosphine
 20 le bis(diphénylphosphinométhyl)-1,2 cyclobutane, le bis(diphénylphosphino-méthyl)-4,5 diméthyl-2,2 dioxolane, le bis(diphénylphosphinométhyl)-1,2 acénaphène, le bis(diphénylphosphino)-1,4 diméthoxy-2,3 butane, le bis[(N,N'-diphénylphosphino) bis[N,N'-(phényl-1 éthyl)] diaza-1,4 butane.

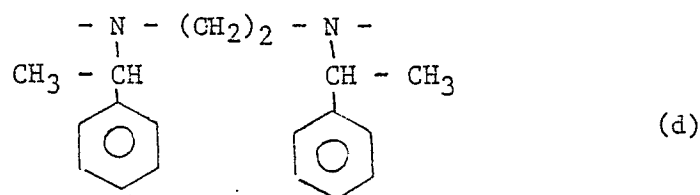
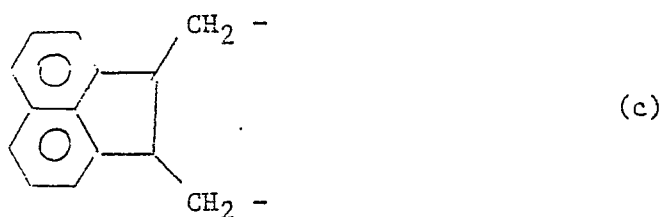
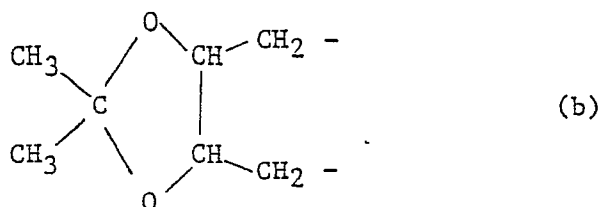
16°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15,
 25 caractérisé en ce que la quantité de complexe du rhodium exprimée en nombre d'atomes-grammes de rhodium par mole d'aldéhyde diénique est comprise entre 1×10^{-4} et 1×10^{-1} .

17°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la quantité de phosphine exprimée par le rapport en

.../...

nombre d'atomes-grammes de phosphore au nombre d'atomes-grammes de rhodium est telle que ce rapport est compris entre 1 et 6.

18°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'hydrogénation est conduite à une température comprise entre 0 et 150°C et sous une pression d'hydrogène comprise entre 0,1 et 100 bars.



5 Parmi les diphosphines chirales qui peuvent être utilisées
 dans le procédé selon l'invention on peut citer à titre non limitatif :
 le bis(diphénylphosphinométhyl)-1,2 cyclobutane (DPCB), le bis(diméthyl-
 phosphinométhyl)-1,2 cyclobutane, le bis(di-n-butylphosphinométhyl)-1,2
 cyclobutane, le bis(dioctylphosphinométhyl)-1,2 cyclobutane, le bis(dito-
 10 lylyphosphinométhyl)-1,2 cyclobutane, le bis(dinaphtylphosphinométhyl)-1,2
 cyclobutane, le bis(éthyl,hexylphosphinométhyl)-1,2 cyclobutane, le bis-
 (diphénylphosphinométhyl)-1,2 cyclopentane ; le bis(diphénylphosphino-
 méthyl)-1,2 cyclohexane ; le bis-(diméthylphosphinométhyl)-4,5 diméthyl-
 2,2 dioxolane-1,3, le bis-(diphénylphosphinométhyl)-4,5 diméthyl-2,2
 15 dioxolane-1,3, (DIOP), le bis(ditolylphosphinométhyl)-4,5 diméthyl-2,2
 dioxolane-1,3 le bis(diméthylphosphinométhyl)-1,2 acénaphtène, le bis-
 (dibutylphosphinométhyl)-1,2 acénaphtène, le bis(diphénylphosphinométhyl)-
 1,2 acénaphtène (DPA), le bis(ditolylphosphinométhyl)-1,2 acénaphtène, le
 bis(diphénylphosphino)-1,4 diméthoxy-2,3 butane (DDB), la tétraméthyl-
 20 diphosphine ; le bis (N,N'-diphénylphosphino)bis(N,N'(phényl-1 éthyl))-
 diaza-1,4 butane.

.../...

Parmi les phosphines citées précédemment on utilise de préférence les bis(diarylphosphinométhyl)-1,2 cyclobutanes décrits dans le brevet français n° 73/18 319.

Comme exemples de phosphines à atomes de phosphore chiral on peut citer la méthyl cyclohexyl orthométhoxyphényl phosphine ; la méthylcyclohexylphénylphosphine ; la benzylphénylméthylphosphine.

Les complexes dérivés de $Rh_4(CO)_{12}$ ou de $Rh_6(CO)_{16}$ et des bis(diarylphosphinométhyl)-1,2 cyclobutanes conviennent tout particulièrement bien à l'hydrogénation asymétrique du néral et du géranial en énantiomères du citronellal car ils procurent à la fois une vitesse élevée d'hydrogénation, une bonne sélectivité en citronellal et une bonne pureté optique.

La quantité de dérivé du rhodium mise en oeuvre dans le procédé de l'invention, exprimée en atomes-grammes de métal par mole d'aldéhyde diénique à hydrogéner peut varier dans de larges limites. Qu'il s'agisse du complexe préformé ou du dérivé apte à engendrer ce complexe dans les conditions de la réaction la quantité peut être choisie pour que le nombre d'atomes-grammes de rhodium par mole d'aldéhyde soit compris entre 1×10^{-4} et 1×10^{-1} .

Lorsque le complexe dérivé du rhodium/phosphine chirale est préparé "in situ", la quantité de phosphine engagée dans le processus dépend de la nature de la phosphine et de celle du dérivé du rhodium. Cette quantité, exprimée par le nombre d'atomes-grammes de phosphore par atome-gramme de rhodium est telle que ce rapport peut varier entre 0,5 et 10 ; de préférence le rapport P/Rh est compris entre 1 et 6. On pourrait cependant mettre en oeuvre des rapports P/Rh supérieurs à 10 sans sortir du cadre de la présente invention, mais cela ne procurerait aucun avantage particulier.

La température à laquelle on conduit l'hydrogénation n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. En général elle est comprise entre 0 et 150°C et de préférence entre 10 et 100°C. Il en est de même de la pression d'hydrogène qui peut varier entre 0,1 et 100 bars et de préférence entre 0,5 et 50 bars.

Bien qu'il soit préférable de soumettre à l'hydrogénation asymétrique un aldéhyde diénique aussi pur que possible, c'est-à-dire pratiquement exempt de son isomère, on peut mettre en oeuvre du néral contenant jusqu'à 15 % de géranial et vice versa.

.../...

De la même façon il est préférable d'utiliser une phosphine chirale ne contenant pas son énantiomère bien que l'on puisse opérer avec une phosphine chirale contenant moins de 15 % de son énantiomère.

5 L'hydrogénation asymétrique du néral ou du géraniol est de préférence conduite dans un solvant inerte de l'aldéhyde et du catalyseur. Comme exemple de solvants, on peut citer des hydrocarbures (hexane, heptane, cyclohexane, benzène, toluène), des alcools (méthanol, éthanol), des nitriles (acétonitrile, benzonitrile).

10 Les exemples suivants illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique. Dans ces exemples on désignera par pureté optique P.O le rapport du pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$ du produit obtenu par le procédé au pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$ du produit mesuré dans les mêmes conditions, multiplié par 100, soit

15
$$\text{P.O en \%} = \frac{(\alpha)_D}{(\alpha)_D} \quad 100$$

Par rendement optique on désigne la valeur de la pureté optique du produit que l'on obtiendrait par utilisation d'une phosphine optiquement pure.

EXEMPLE 1

20 Dans un ballon en verre de 50 cm³, équipé d'une arrivée de gaz par tube plongeant, d'un thermomètre, d'une agitation magnétique et d'un bouchon en verre permettant de procéder à des additions de réactifs ou des prélèvements de masse réactionnelle au moyen d'une seringue, on charge 18,2 mg de Rh₆ (CO)₁₆ (1,02 x 10⁻⁴ at-g de Rh), 67,5 mg (+)-(DPCB)
25 soit 0,15 millimole, puis on purge l'appareil à l'azote et injecte 20 cm³ de toluène. On agite le contenu du ballon pendant 1 heure sous atmosphère d'azote puis ajoute 1,79 g (soit 11,77 millimole) de géraniol contenant 5 % de néral. On purge l'appareil à l'hydrogène puis maintient le contenu du ballon sous 1 bar d'hydrogène pendant 4 heures à 25°C. La réaction est
30 arrêtée et la masse réactionnelle est soumise à une analyse chromatographique en phase gazeuse : le taux de transformation du géraniol est de

.../...

100 % et le rendement en citronellal de 99 %. On évapore le solvant puis distille le résidu sous pression réduite. On recueille ainsi 1,28 g de 1-citronellal ayant un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D^{25} = -8,76^\circ$ (mesuré sur une solution à 6 g pour 100 cm³ dans l'hexane) et $(\alpha)_D^{25} = -9,1^\circ$ mesuré en absence de solvant. Le pouvoir rotatoire du 1-citronellal pur $(\alpha)_D^{25}$ mesuré sur une solution à 6 g/100 cm³ dans le cyclohexane est de $-15,6^\circ$. Par référence à cette valeur, la P.O du produit obtenu est de 56 %. Le pouvoir rotatoire du 1-citronellal pur (détermination sans solvant) est $(\alpha)_D^{25} = -16^\circ$ (cf. DONELL et al. Australian J. Chem. 19 525 [1966]).

10 EXEMPLE 2

On opère comme à l'exemple 1 sur les quantités suivantes :

- Rh₆(CO)₁₆ 17,8 mg
- (+)-DPCB 68 mg
- néral à 12 % de géraniol .. 11 g

15 La durée de réaction est de 10 heures

- taux de transformation ... 100 %
- rendement en citronellal.. 99 %.

Après distillation on recueille 9,6 g de citronellal de $(\alpha)_D^{25} = +10,15^\circ$ (solution à 6 g/100 cm³ dans l'hexane) soit une pureté optique de 65 %.

20

EXEMPLES 3 A 4

On opère comme à l'exemple 1 en remplaçant la (+)-DPCB par la (+)-DIOP. Le rapport géraniol/Rh est de 120 et on utilise successivement un rapport P/Rh de 4 et de 6.

25 Dans ces conditions on a obtenu les résultats suivants :

EXEMPLES:	P/Rh	Durée : heures	Taux de transformation %	RT (1) : %	PO	$(\alpha)_D^{25}$
3	4	20	97	93	51	+ 8,2° (2)
4	6	20	98	99	5P	+ 8 ° (2)

(1) rendement en citronellal par rapport au géraniol transformé

30 (2) mesuré sur le produit pur.

.../...

EXEMPLE 5

On opère comme à l'exemple 1 en remplaçant la (+)-DPCB par la (-)-DPCB. Le rapport du nombre de mole de géraniol au nombre d'atomes-grammes de rhodium (G/Rh) est égal à 123 et le P/Rh à 4. La (-)-DPCB a une pureté optique de 95,5 %.

La durée de réaction est de 18 heures, le taux de transformation du géraniol de 99 %, le RT en citronellal de 99 %. La pureté optique du (d)-citronellal obtenu est de 49 % $[(\alpha)_D^{25} = +7,7^\circ]$ solution à 6 g/100 cm³ dans l'hexane]. Si l'on tient compte de la pureté de la phosphine le rendement optique s'élève à 52 %.

EXEMPLE 6

On opère comme à l'exemple 5 en remplaçant le géraniol par le néral, les autres conditions étant par ailleurs identiques. On a obtenu les résultats suivants :

- 15 - durée d'hydrogénation..... 18 heures
- taux de transformation du néral... 100 %
- RT en citronellal..... 88 %
- $(\alpha)_D^{25}$ à 6 g/100 cm³ dans l'hexane. -9°
- pureté optique 57 %

20 EXEMPLE 7

On opère suivant le mode opératoire de l'exemple 1 et dans les mêmes conditions de pression et de température en remplaçant $(\text{Rh}_6(\text{CO})_{16})$ par $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. Le rapport P/Rh est de 3 et le rapport G/Rh de 120. Les résultats sont les suivants :

- 25 - durée 3 h 30 mn
- TT 100 %
- RT en citronellal 99 %
- $(\alpha)_D^{25}$ dans l'hexane $-8,1^\circ$
- P.O 52 %

30 EXEMPLE 8

On opère comme à l'exemple 7 en remplaçant le géraniol par le néral (le rapport N/Rh est de 140). On a obtenu les résultats suivants :

.../...

- durée 2 h 45 mn
- TT du néral 100 %
- RT en citronellal 100 %
- $(\alpha)_D^{25}$ mesuré dans l'hexane + 10,3°
- P.O. 66 %

5

EXEMPLE 9

On opère comme à l'exemple 1 en portant le rapport N/Rh à 750 au lieu de 115 et le rapport P/Rh à 2. On a obtenu les résultats suivants :

- durée 6 h 40 mn.
- TT du néral 100 %
- RT en citronellal 100 %
- $(\alpha)_D^{25}$ mesurée dans l'hexane + 10,9°
- P.O. 70 %

15

Le néral utilisé contenait 7 % de géraniol.

EXEMPLES 10 à 18

On opère selon le mode opératoire et les conditions de température et de pression de l'exemple 1, en faisant varier la nature de l'aldéhyde, de la phosphine chirale et du dérivé du rhodium. Les autres conditions et les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

20

.../...

EXEMPLES	PHOSPHINE	DERIVE DU RHODIUM	ENAL	P/Rh	ENAL/Rh	Durée en h	TT % ENAL	RT %	$(\alpha)_D^{25}$	PO %
10	(+)-DPCB	$\text{RhH(CO)(P}\phi_3)_3^{(1)}$	géraniol	6	123	70	81	99	-7,6 (2)	58
11	(-)-DIOP	"	"	6	134	108	83	100	+7,3 (3)	54
12	(-)-DPCB	"	"	2	149	29	95	100	+8,7 (3)	54
13	"	"	néral	6	108	73	93	98	-10 (3)	67
14	"	"	géraniol	2	570	40	96	100	+8,4 (3)	55
15	"	"	"	2	2100	65	95	98	+9 (2)	58
16	(-)-DDB	"	"	2,6	114	28	68	98	+1,9 (3)	19,5
17	"	"	néral	2	105	65	67	98	-2,1 (3)	20
18	(+)-DPA	"	géraniol	2	136	22	40	98	-1,7 (3)	27

(1) dans la formule $\text{RhH(CO)(P}\phi_3)_3$ $\text{P}\phi_3$ désigne la triphénylphosphine

(2) mesuré sur une solution à 6 g/100 cm³ dans l'hexane

(3) mesuré sur le produit obtenu

EXEMPLE 19

Dans un autoclave en acier inoxydable de 125 cm³ équipé d'un système d'agitation à secousses, on introduit une ampoule de verre de 35 cm³ contenant 10 cm³ de toluène, 18,3 mg de (-)-DPCB, 91,9 mg de
5 RhH(CO)(PØ)₃ et 1,91 g de géraniol. On ferme l'autoclave et introduit de l'hydrogène jusqu'à une pression de 25 bars. On maintient 17 heures dans ces conditions, puis l'autoclave est dégazé et le contenu de l'ampoule est traité et analysé comme à l'exemple 1.

Le taux de transformation du géraniol s'élève à 69 % le
10 rendement en citronellal par rapport au géraniol transformé à 99 % et la pureté optique à 60 % (pouvoir rotatoire $(\alpha)_D^{25} = +6,6^\circ$ mesuré sur le produit pur).

.../...

REVENDICATIONS

1°) Procédé de préparation de citronellal optiquement actif, caractérisé en ce que l'on hydrogène le néral ou le géraniol en présence d'un catalyseur constitué par un complexe soluble dans le milieu réactionnel, formé à partir d'un dérivé du rhodium et d'une phosphine chirale.

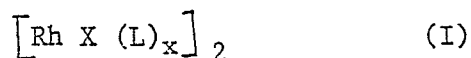
5 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe du rhodium et de la phosphine chirale est préparé extemporanément.

3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe du rhodium et de la phosphine chirale est formé "in situ" à
10 partir d'un dérivé du rhodium et d'une phosphine chirale.

4°) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dérivé du rhodium est un sel d'acide minéral ou organique ou un complexe du rhodium avec un ligand achiral.

5°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que
15 le dérivé du rhodium est le trichlorure de rhodium.

6°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le complexe du rhodium a pour formule générale :



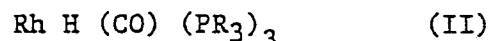
dans laquelle :

- 20 - X représente un atome d'halogène
 - x est un nombre entier de 1 à 4
 - L représente une mono- ou dioléfine.

7°) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le complexe du rhodium est le μ, μ' -dichloro bis(cyclooctadiène-1,5
25 rhodium).

.../...

8°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le complexe du rhodium a la formule générale :



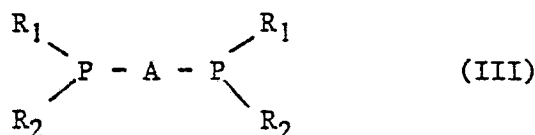
dans laquelle R représente un radical alcoyle, cycloalcoyle ou aryle
5 achiral ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

9°) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le complexe du rhodium a la formule $\text{Rh H (CO) [P-(C}_6\text{H}_5)_3]_3$.

10°) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le complexe du rhodium est un rhodium carbonyle pris dans le groupe du
10 tétrarhodiumdodécarbonyle et de l'hexarhodiumhexadécacarbonyle.

11°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la phosphine chirale comporte au moins un atome de carbone chirale et/ou au moins un atome de phosphore chirale.

12°) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce
15 que la phosphine chirale est une diphosphine de formule générale :



dans laquelle :

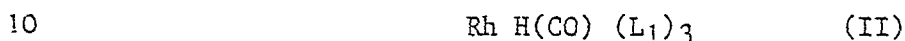
- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 15 atomes de carbone,
- 20 - A représente un lien valentiel ou un radical organique divalent éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels inertes, l'un au moins des radicaux R_1 , R_2 et A étant chirale.

13°) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'on utilise une diphosphine chirale de formule (III) dans laquelle R_1 et
25 R_2 représentent des radicaux alcoyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone, cycloalcoyles ayant de 4 à 8 atomes de carbone cycliques, aryles ou alcoyl-aryles et A symbolise :

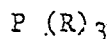
.../...

exemple, x est un nombre entier de 1 à 4 et L une oléfine ou une dioléfine aliphatique ou cycloaliphatique telle que l'éthylène, le propylène, le butène, l'isobutène, le butadiène, l'hexadiène-1,5, l'hexadiène-1,4, l'octadiène-1,5, l'isoprène, le cyclohexadiène-1,3, le

5 cyclooctadiène-1,5 ; comme exemples de tels complexes on peut citer le μ, μ' -dichloro bis-(cyclohexadiène-1,3 rhodium), le μ, μ' -dichloro bis-(cyclooctadiène-1,5 rhodium), le μ, μ' -dichloro bis((diéthylène rhodium) on peut encore faire appel à des complexes rhodium carbonyle et à leurs dérivés tels que ceux répondant à la formule générale :

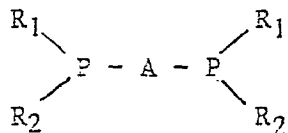


dans laquelle L_1 représente un ligand mono- ou polydentate et notamment une phosphine achirale de formule générale :



dans laquelle R représente un radical achiral alcoyle, cycloalcoyle
15 aryle ayant de 1 à 10 atomes de carbone tel que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyles, pentyles, hexyles, octyles, cyclohexyle, phényle, toluyle. De préférence L_1 est la triphénylphosphine. Parmi les dérivés du rhodium précités on fait appel de préférence aux divers rhodiumcarbonyle et notamment au tétrarhodium dodécacarbonyle et à l'hexarhodiumhexadécacarbonyle. Les complexes du rhodium pris sous forme
20 cationique peuvent également être utilisés.

Comme phosphine chirale convenant à la mise en oeuvre de l'invention on peut utiliser aussi bien des monophosphines que des diphosphines. Comme exemples de monophosphines chirale on peut citer la
25 diphénylmenthylphosphine, la phényldimenthylphosphine et la triméthylphosphine. On préfère toutefois faire appel à des diphosphines de formule générale :



dans laquelle :

- 30 - R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 15 atomes de carbone,
- A représente un lien valentiel ou un radical organique divalent

éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels inertes,

l'un au moins des radicaux R_1 , R_2 et A étant chiral.

- Plus spécifiquement R_1 et R_2 , qui sont de préférence
- 5 identiques, représentent des radicaux alcoyles ayant de 1 à 10 atomes de carbone (méthyle, éthyle, isobutyle, sec-butyle, sec-pentyle, éthyl-2 hexyle), cycloalcoyle ayant de 4 à 8 atomes de carbone cycliques (cyclobutyle, méthyle-1 cyclobutyle, cyclohexyle, méthyle-1 cyclohexyle, méthyle-2 cyclohexyle), aryles ou alcoylaryles (phényle, naphthyle, toluyl-
- 10 le). A représente :
- un radical alcoylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalcoylène ayant de 3 à 7 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alcoyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical arylène, un radical polycyclique
 - 15 divalent, ces radicaux étant éventuellement substitués par 1 ou plusieurs groupes fonctionnels inertes et notamment 1 à 3 groupes alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
 - un groupe hétérocyclique divalent (pyridylène, dioxo-1,3 cyclopentylène-4,5) ayant 1 ou 2 hétéroatomes tels que l'oxygène et/ou l'azote.
 - 20 - un enchaînement de 1 ou plusieurs radicaux alcoylène et/ou cycloalcoylènes et/ou hétérocycliques et/ou polycycliques divalents tel que ceux définis précédemment.
 - un enchaînement de groupes alcoylènes tels que ceux définis précédemment et de groupes amino tertiaire qui peuvent éventuellement être liés
 - 25 directement aux atomes de phosphore par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

Comme exemple de radicaux alcoylènes on peut citer les radicaux méthylène, éthylène, propylène, éthyl-2 propylène ; A peut encore représenter un radical cyclobutylène ; cyclohexylène-1,4 ;

30 méthyl-2 cyclohexylène-1,4 ; un radical ortho- ou p-phénylène ; un radical diméthoxy-2,3 butylène-1,4.

Comme exemple de radicaux A chiraux divalents formés par un enchaînement de radicaux alcoylènes et cycloalcoylènes ou hétérocycliques ou polycycliques ou amino on peut citer ceux de formules :

.../...



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0000315

Numero de la demande

EP 78 42

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	FR - A - 2 314 911 (RHONE-POULENC) * Revendication 1 *	1	C 07 C 47/20 C 07 C 45/00 C 07 B 1/00 B 01 J 31/24
A	DE - A - 2 161 200 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS) * Revendications 1-8 *	1,6,12-14	
A	US - A - 3 849 480 (W.S. KNOWLES) * Colonne 1, ligne 47 - colonne 3, ligne 51 *	1,4,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 7) C 07 C 47/20 C 07 C 45/00 C 07 B 1/00 B 01 J 31/24
A	US - A - 3 939 188 (G. McVICKER) * Exemples 1-3 *	1	
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille de documents correspondants
X	Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 09-10-1978	Examineur DELANGUE

