

Versuch haben wir als Acetylverbindung Acetessigester und Acet-d₃-anilid als indizierten Stoff gewählt.

Acet-d₃-anilid wurde aus Anilin und Essigsäure-d₄ hergestellt. In 2 g Acetessigester, frisch destilliert, wurden 0,5 g Acet-d₃-anilid in der Wärme gelöst und die Lösung eingeschmolzen während drei Stunden auf 100° C erwärmt.

Die Trennung erfolgte durch Krystallisation in der Kälte und Destillation des Filtrates. Durch zweimaliges Destillieren im Vakuum konnte reiner Acetessigester erhalten werden, der zur Isotopenanalyse kam. Die Messung ergab, dass das Präparat keinen über die Messgenauigkeit hinausgehenden Gehalt an Deuterium aufweist. Dieses Ergebnis zeigt, dass unter den gewählten Bedingungen zwischen Acetessigester und Acet-d₃-anilid kein Acetylaustausch stattfindet.

Wir beabsichtigen, die Bearbeitung dieser Fragen sowohl nach der biochemischen als auch nach der rein chemischen Seite fortzusetzen.

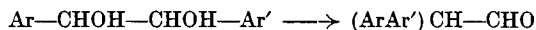
Basel, Anstalt für anorganische Chemie und
Augenklinik der Universität.

51. Transpositions hydrobenzoïniques ou semihydrobenzoïniques avec remplacement d'un ou de deux aryles par d'autres radicaux¹⁾

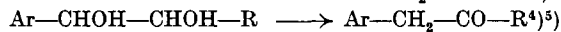
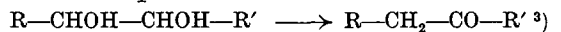
par M. Tiffeneau.

(17. III. 38)

La transposition hydrobenzoïnique, découverte en 1875 par *Zincke* et *Breuer*²⁾, consiste en ce que, par simple déshydratation, les diaryl-glycols symétriques Ar—CHOH—CHOH—Ar' sont transformés en diaryl-acétaldéhydes



Cette transposition est caractéristique des α-glycols symétriquement diarylés. En effet, elle ne se produit ni avec les α-glycols symétriquement dialcoylés ni même avec les aryl-alcoyl-glycols symétriques; les uns et les autres fournissent par déshydratation des cétones non transposées.



¹⁾ Conférence faite à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie, le 27 février 1938, à Zurich, publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.

²⁾ *Zincke* et *Breuer*, B. **9**, 1769 (1876).

³⁾ *Bouveault* et *Locquin*, Bl. [4], **35**, 648 (1906).

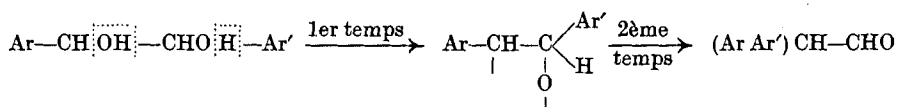
⁴⁾ *Tiffeneau*, Ann. Chim. [8] **10**, 345 (1907).

⁵⁾ *Lévy* et *Dvolaitzka-Gombinska*, Bl. [4] **49**, 1773 (1931).

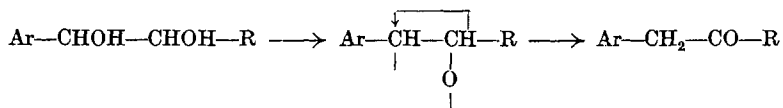
La présence des deux aryles paraît donc indispensable pour que la transposition semihydrobenzoïnique puisse avoir lieu. Il est cependant certains radicaux ou groupements de radicaux qui, substitués à un ou aux deux aryles, permettent de réaliser la transposition hydrobenzoïnique avec des α -glycols ne renfermant aucun radical aromatique ou n'en possédant qu'un seul. L'objet de cette conférence est précisément d'exposer ces divers cas, aussi bien pour la transposition hydrobenzoïnique type que pour les diverses transpositions semihydrobenzoïniques qui s'y rattachent étroitement.

Toutefois, avant d'aborder cette question, il est indispensable d'exposer ce qu'est la transposition hydrobenzoïnique, son mécanisme, les moyens qui permettent de la réaliser sans recourir à la déshydratation des α -glycols et enfin les diverses réactions secondaires qui peuvent accompagner cette transposition.

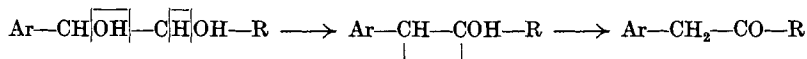
Définie comme elle l'a été ci-dessus, la transposition hydrobenzoïnique comporte deux temps distincts: élimination de l'un des hydroxyles avec l'hydrogène de l'autre hydroxyle, puis migration préférentielle du radical aryle.



C'est précisément dans le deuxième temps, souvent conditionné par le premier¹⁾, que les diaryl-glycols se différencient, au point de vue de leur comportement, des α -dialcoyl-glycols et des α -aryl-alcoyl-glycols. Chez ces deux derniers groupes de glycols, notamment pour les aryl-alcoyl-glycols, on peut admettre que la déshydratation s'effectue soit comme ci-dessus mais avec migration de l'atome d'hydrogène qui l'emporte ainsi sur le radical alcoyle voisin



soit suivant le mode vinylique, c'est-à-dire par élimination d'un des hydroxyles avec l'hydrogène non hydroxylé du CHOH voisin, d'où migration obligatoire de l'hydrogène de l'hydroxyle vinylique



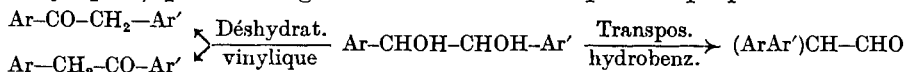
¹⁾ Dans le cas des aryl-alcoyl-glycols $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{R}$ l'hydroxyle éliminé est toujours celui voisin de l'aryle; il s'ensuit que la forme intermédiaire est $\text{Ar}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$

ou $\text{Ar}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ et non $\text{Ar}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$ ou $\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}-\text{R}$, ce qui implique

pour le second temps une prédominance migratrice de l'hydrogène et non comme dans la transposition hydrobenzoïnique la prédominance migratrice du radical aryle.

Bien que nous ne puissions rigoureusement pas, dans tous les cas, décider entre ces deux mécanismes, nous adopterons provisoirement le second, mais surtout pour la commodité du langage; en effet tandis que le premier mécanisme peut être appelé simplement déshydratation vinylique, le second ne peut être désigné que par l'expression suivante plus compliquée¹⁾: déshydratation semihydrobenzoïque avec migration de H.

Au surplus, la différence que présentent ainsi les diaryl-glycols avec les phényl-alcoyl-glycols, tout essentielle qu'elle soit, n'est pas rigoureusement absolue. On constate en effet que, suivant la nature des radicaux Ar et Ar' et aussi suivant les réactifs mis en jeu, ces deux modes réactionnels peuvent coexister en proportions d'ailleurs très variables, la transposition hydrobenzoïque étant le plus fréquemment prédominante et même exclusive, mais la déshydratation vinylique²⁾ pouvant également se montrer parfois prépondérante.



On en trouvera quelques exemples dans le tableau ci-après, concernant la déshydratation de diverses hydrobenzoïnes, effectuée avec un même réactif (SO₄H₂ à 20% à chaud).

	Ar	Ar'	Aldéhyde (ArAr') CH—CHO	Cétone Ar—CO—CH ₂ —Ar' ou Ar—CH ₂ —CO—Ar'
1	Ph	Ph	+++	+
2	Ph	Pip.	+	+++
3	Ph	Tol.	++++	—
4	Ph	An	++++	—
5	An	An	++++	—

On voit que pour les trois derniers cas la présence du radical p-tolyloxy ou p-anisyle rend exclusive (quatre croix) la transposition hydrobenzoïque alors qu'avec deux phényles elle n'est que prépondérante (trois croix); enfin la présence d'un radical pipéronyle

¹⁾ Cette expression a été proposée par Roger et Harper⁷⁾ pour le cas de la l-o-tolylhydrobenzoïne⁸⁾ qui par déshydratation fournit une cétone active ce qui semblerait exclure le mécanisme vinylique. Nous pensons cependant qu'on peut admettre ce mécanisme sans qu'il y ait passage par la forme vinylique inactive Ar—CH=C(OH)—Ar mais par une forme prévinyle Ar—CH—C(OH)—Ar sans perdre son activité optique.

²⁾ Une troisième possibilité a été envisagée à savoir la transposition de l'aldéhyde initialement formé (ArAr')CH—CHO en cétone Ar—CH₂—CO—Ar, c'est la transposition aldéhydocétonique découverte par Daniloff⁹⁾. Toutefois on a pu dans certains cas constater que les produits fournis par cette transposition et par la déshydratation vinylique sont nettement différents¹⁰⁾.

³⁾ Daniloff, B. 60, 2390 (1927).

⁴⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 49, 1744 et 1746 (1931).

⁵⁾ Orékhoff et Tiffeneau, Bl. [4] 37, 1419 (1925).

⁶⁾ Tiffeneau et Orékhoff, Bl. [4] 33, 1832 (1923).

⁷⁾ Roger et Harper, R. 56, 203 (1937).

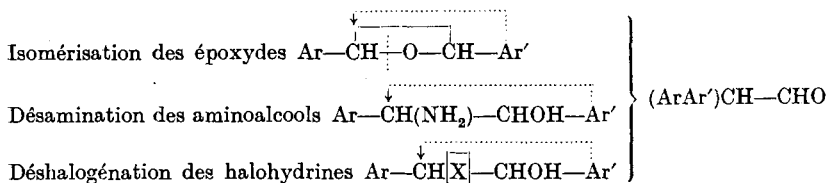
⁸⁾ McKenzie, Roger et McKay, Soc. 1932, 2597.

⁹⁾ Daniloff, J. Soc. Phys.-Chim. Russe 58, 129 (1924); 59, 347 (1925).

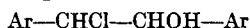
¹⁰⁾ Tiffeneau, J. Lévy et Weill, Bl. [4] 49, 1616 (1931).

fait prédominer la déshydratation vinylique avec formation de Pip—CH₂—CO—Ph d'où la forme intermédiaire probable Pip—CH—C(OH)—Ph résultant sans doute de ce que le radical pipéronyle rend plus mobile l'hydrogène non hydroxylique du CHOH voisin.

Examinons maintenant les autres réactions qui sont susceptibles de donner lieu à la même transposition hydrobenzoïnique et qui, comme nous le verrons, comportent d'après la nature des radicaux Ar et Ar', des différences analogues dans les résultats. Ces trois réactions sont les suivantes:



Parmi ces trois réactions, la troisième seule n'a pas encore été réalisée, car la fixation de IOH sur les dérivés Ar—CH=CH—Ar est souvent pénible et, de plus, les iodhydrines ainsi obtenues sont déshalogénées¹⁾ avec perte de IOH et non de IH. Il est probable que la déshalogénéation magnésienne des chlorhydrines



dont nous avons récemment entrepris l'étude permettra de conduire au résultat attendu. Par contre, les deux premières réactions, à savoir l'isomérisation des époxydes (I) et la désamination des aminoalcools correspondants (II), ont été examinées et leur étude a montré que les résultats obtenus varient pour un même réactif avec la nature des radicaux:

	Ar	Ar'	Aldéhyde (ArAr')CH—CHO	Cétone Ar—CH ₂ —CO—Ar' ou Ar—CO—CH ₂ —Ar'
I. 1	Ph	Ph	—	— 2)
2	Ph	p-Tol.	+++	— 3)
3	Ph	Pip.	+	+++ 3)
II. 4	Ph	Ph	?	++++ 4)5)
5	o-An	o-An	+++	— 6)
6	p-An	p-An	—	— 7)8)

¹⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 49, 1744 et 1746 (1931).

²⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 39, 781 (1926).

³⁾ Daniloff, B. 60, 2390 (1927).

⁴⁾ Read et Campbell, Soc. 1927, 910; 1929, 2305.

⁵⁾ La formation de diphényl-acétaldéhyde par désamination du diphényl-aminoéthanol, signalée par Erlenmeyer⁹⁾, n'a pas été confirmée par Read et Campbell⁴⁾; mais une telle formation a été observée dans la désamination de la diphényl-1,2-éthylène-diamine dédoublable¹⁰⁾.

⁶⁾ Wilson et Read, Soc. 1935, 1120.

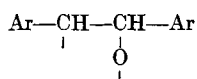
⁷⁾ Read et Campbell, Soc. 1930, 2674.

⁸⁾ Erlenmeyer, A. 307, 130 (1899).

⁹⁾ McKenzie et Pirie, B. 69, 861 (1936).

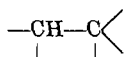
¹⁰⁾ Feist et Arnstein, B. 28, 3169 (1895).

En résumé la transposition hydrobenzoïque peut être réalisée non seulement par la déshydratation des diaryl-glycols (hydrobenzoïnes) mais aussi par l'isomérisation des époxydes correspondants, par la désamination des aminoalcools qui en dérivent et probablement aussi par la déshalogénéation de leurs halohydrines. Ces quatre réactions peuvent toutes conduire en effet à la forme intermédiaire



qui se transpose en aldéhyde. Toutefois ces quatre réactions peuvent également s'orienter vers un processus différent comportant la formation de cétones non transposées et que nous appellerons le processus vinylique. Ces deux processus, l'hydrobenzoïque et le vinylique, se différencient en ce que l'un conduit à un aldéhyde transposé et l'autre à une cétone non transposée.

Avant d'aller plus loin, il convient encore d'envisager, à côté des dérivés bisecondaires considérés jusqu'ici, les secondaires tertiaires



dont nous aurons aussi à nous occuper dans cette conférence. Ceux-ci peuvent conduire aux deux systèmes intermédiaires suivants



le premier se transformant en aldéhyde transposé CHO—C< résultant d'une transposition que nous appellerons semihydrobenzoïque, l'autre se transformant en cétone transposée >CH—CO— et résultant d'une transposition semipinacolique, chacun de ces mots exprimant que la portion de la molécule qui est le siège du mécanisme migrateur représente soit la moitié d'une molécule d'hydrobenzoïne, soit la moitié d'une molécule de pinacone.

En définitive les produits que l'on peut obtenir le plus souvent dans les réactions que nous allons étudier peuvent se ramener à trois cas :

- 1^o Obtention d'un aldéhyde qui est toujours un produit transposé (transposition hydrobenzoïque ou semihydrobenzoïque¹⁾).
- 2^o Obtention d'une cétone transposée (transposition semipinacolique).
- 3^o Obtention d'une cétone non transposée soit par déshydratation vinylique, soit par déshydratation hydrobenzoïque comportant une migration préférentielle de l'atome d'hydrogène.

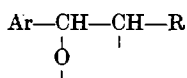
¹⁾ La notation électronique de la valence ne permet pas d'interpréter la transposition hydrobenzoïque mieux que la notation usuelle. Toutefois divers auteurs, notam-

La présente étude comportera cinq parties suivant que l'on aura remplacé dans l'hydrobenzoïne et ses dérivés un aryle ou les deux aryles par d'autres radicaux ou groupements de radicaux.

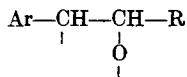
- I. Remplacement d'un aryle par un alcoyle.
- II. Remplacement d'un aryle et de l'hydrogène voisin par deux alcoyles.
- III. Remplacement d'un aryle par un vinyle.
- IV. Remplacement des deux aryles par deux vinyles.
- V. Remplacement des deux aryles par une chaîne cyclanique.

I. REMPLACEMENT D'UN SEUL ARYLE PAR UN ALCOYLE.

Dans les dérivés de structure $\text{Ar}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$, résultant de ce que dans le système $\text{Ar}-\text{CH}-\text{CH}-\text{Ar}$, on a remplacé un aryle par un alcoyle, la transposition hydrobenzoïnique ne peut se produire que si la forme intermédiaire répond au type



dans lequel l'oxygène persistant est voisin de l'aryle, ce qui est le cas des halohydrines $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHX}-\text{R}$ et des aminoalcools $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{R}$. Par contre, lorsque la forme intermédiaire répond au type



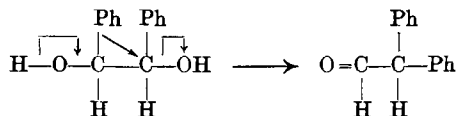
ce qui est le cas de la déshydratation des aryl-alcoyl-glycols et de l'isomérisation des époxydes correspondants, il n'y a pas de transposition. Ces divers cas sont examinés ci-après (§ 1, § 2 et § 3).

§ 1. *Déshydratation des glycols $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{R}$ et isomérisation des époxydes correspondants.*

(Pas de transposition.)

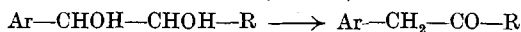
La déshydratation des arylalcoylglycols symétriques a toujours

ment *Ingold*²⁾, représentent le mécanisme des diverses transpositions en figurant par des flèches les transferts d'électrons. Dans le cas de la transposition hydrobenzoïnique on admet que l'hydroxyle éliminé, en emportant le doublet d'électrons, laisse un sextet ouvert. Sur l'autre hydroxyle, le départ d'un proton déclenche un déplacement d'électron comportant la migration préférentielle du phényle. Ces transferts d'électrons pourraient, d'après la notation d'*Ingold*, être schématisés comme suit

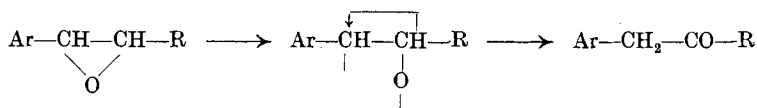


²⁾ *Ingold*, Annual Reports, 25, 124 (1928).

lieu par élimination de l'hydroxyle situé du côté de l'aryle avec formation de cétone non transposée¹⁾²⁾³⁾



De même l'isomérisation des époxydes correspondants s'effectue toujours avec rupture de l'oxygène époxydique du côté de l'aryle



quels que soient Ar et R⁴⁾.

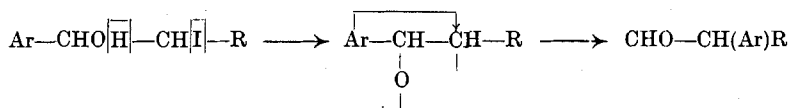
Dans ce dernier cas, il y a migration préférentielle et exclusive de H qui l'emporte ainsi au point de vue de ses aptitudes migratrices sur le radical R. On est ainsi conduit à admettre que la déshydratation des aryl-alcoyl-glycols symétriques doit s'effectuer par un mécanisme analogue et non par une forme intermédiaire vinylique



Quoiqu'il en soit de ce mécanisme, on peut conclure que ces deux réactions ne s'accomplissent jamais suivant le type semihydrobenzoïnique et nous ne nous en occuperons pas. Cependant, nous verrons plus loin qu'on peut parvenir à ce que de telles réactions s'accomplissent suivant ce type en remplaçant R par un radical non saturé tel que le vinyle qui semble fonctionner comme un aryle.

§ 2. Déshalogénéation argentique ou mercurielle des iodhydrines *Ar-CHOH-CHI-R.*

La déshalogénéation argentique (NO₃Ag) ou mercurielle (HgO) des iodhydrines Ar-CHOH-CHI-R s'effectue avec transposition semi-hydrobenzoïnique



Cette réaction transpositrice a été découverte par *Bougault*⁵⁾ qui l'a appliquée initialement à l'iodhydrine préparée en fixant IOH sur l'anéthol et qui obtint ainsi l'aldéhyde méthoxy-hydratropique⁶⁾ de structure ramifiée; aussi cet auteur songea-t-il tout d'abord à mettre en doute la structure linéaire de l'anéthol. Mais la synthèse du pseudoanéthol CH₃O-C₆H₄-C(CH₃)=CH₂ et la transformation

¹⁾ *Tiffeneau*, Ann. Chim. [8] 10, 345 (1907).

²⁾ *Lévy et Dvolaitzka-Gombinska*, Bl. [4] 49, 1773 (1931).

³⁾ *Tiffeneau et Daufresne*, C. r. 144, 1354 (1907); 150, 1181 (1910).

⁴⁾ *Lévy et Dvolaitzka-Gombinska*, Bl. [4] 49, 1773 (1931).

⁵⁾ *Bougault*, Bl. [4] 23, 642, 760 (1900); 25, 338, 444, 856 (1901); Ann. Chim. [7] 25, 515, 548, 560 (1902).

⁶⁾ *J. Lévy et Dvolaitzka-Gombinska*⁴⁾ ont montré qu'il se forme également un peu de cétone CH₃O-C₆H₄-CO-C₂H₅.

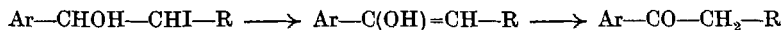
de l'iodhydrine qui en dérive en cétone linéaire (transposition semipinacolique) permirent d'établir nettement le mécanisme transpositeur de ces déshalogénations¹).

Après que *Bougault* eut généralisé cette réaction de déshalogénéation en l'appliquant à quelques autres iodhydrines linéaires $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}^2$), *Béhal* et *Tiffeneau*¹), puis *Tiffeneau* seul³) l'étendirent comme on vient de le voir aux iodhydrines ramifiées $\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})(\text{R})-\text{CH}_2\text{I}$; mais c'est seulement en 1921 que *Tiffeneau* et *Orékhoff*⁴) en firent le rattachement à la transposition hydrobenzoïnique et précisèrent le caractère particulier de cette réaction, en la désignant sous le nom de transposition semihydrobenzoïnique. Puis, lorsqu'on eut reconnu l'influence qu'exerce, dans les réactions transpositrices hydrobenzoïnique ou pinacolique, la nature des radicaux substituants, l'étude systématique de la déshalogénéation des iodhydrines $\text{Ar}-\text{CHOH}-\text{CHI}-\text{R}$ fut reprise par *Jeanne Lévy* et Mme *Dvolaitzka-Gombinska*²). Cette étude conduisit à des résultats curieux qui sont rassemblés dans le tableau ci-après.

*Déshalogénéation des iodhydrines Ar-CHOH-CHI-R
(Influence des radicaux Ar et R).*

	Ar	R	Formation d'aldéhyde (I) Transp. semihydrobenz.	Formation de cétone (II) Déshalogénéation vinylique
1	Ph	CH_3^5)	++++ ⁵)	—
2	Ph	C_2H_5^6)	—	++++
3	Ph	C_3H_7^6)	++++	—
4	Ph	i- C_3H_7^6)	—	++++
5	Ph	Benzyle ⁶)	++	++
6	An	CH_3^5)	++++ ⁵)	+ ⁶)
7	An	C_2H_5^6)	++++	—
8	An	C_3H_7^6)	++	++

De l'examen de ce tableau, il résulte que si la formation d'aldéhyde par transposition semihydrobenzoïnique est le cas le plus général, l'on observe parfois pour certains radicaux R l'obtention de cétones $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$, dont on peut interpréter la formation soit par une déshalogénéation du type vinylique



¹) *Béhal* et *Tiffeneau*, Bl. [4] 25, 275 (1901); C. r. 132, 561 (1901).

²) *Lévy* et *Dvolaitzka-Gombinska*, Bl. [4] 49, 1773 (1931).

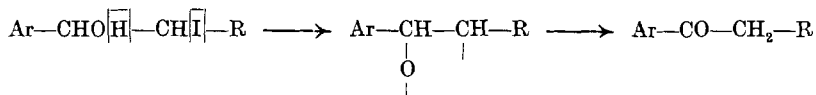
³) *Tiffeneau*, Ann. Chim. [8] 10, 355—365, (1907).

⁴) *Tiffeneau* et *Orékhoff*, Bl. [4] 29, 422 (1921).

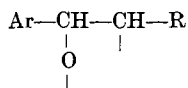
⁵) *Bougault*, Bl. [4] 23, 642, 760 (1900); 25, 338, 444, 856 (1901); Ann. Chim. [7] 25, 515 (1902).

⁶) *Lévy* et *Dvolaitzka-Gombinska*, Bl. [4] 49, 1774—1776 (1931).

soit par une migration préférentielle de l'hydrogène, bien que celle-ci s'explique difficilement puisque c'est au contraire l'aryle qui en général émigre de préférence à H



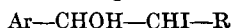
Bien que le premier de ces mécanismes me paraisse le plus probable¹⁾ il ne m'est pas possible d'en discuter ici toutes les raisons. Il est évident qu'une telle étude serait d'une importance capitale pour décider si dans le système



qui dans la plupart des cas donne lieu à une migration préférentielle de Ar et par conséquent à la transposition semihydrobenzoïnique, il pourrait y avoir parfois et pour une raison imprévisible migration préférentielle de H.

Quant à l'influence des radicaux, elle est manifeste, mais difficile à codifier; car si pour Ar=C₆H₅ on constate que les radicaux à faible capacité affinitaire (éthyle, isopropyle, benzyle) augmentent la tendance à la formation de cétone, cette tendance ne se retrouve plus pour l'éthyle lorsque l'aryle est un anisyle.

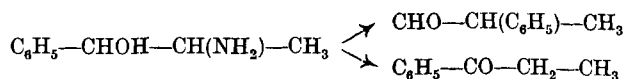
Quoiqu'il en soit, la déshalogénéation des iodhydrines



est le premier exemple connu et l'un des cas les plus typiques parmi les transpositions semihydrobenzoïniques.

§ 3. Désamination des aminoalcools Ar-CHOH-CH(NH₂)-R.

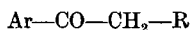
Ces aminoalcools s'obtiennent par réduction des oximes préparées à partir des cétoles correspondants Ar-CHOH-CO-R. Leur désamination ne s'accompagne que dans un seul cas de transposition hydrobenzoïnique celui dans lequel Ar = C₆H₅ et R = CH₃. On obtient en effet l'aldéhyde hydratropique mélangé de propiophénone²⁾:



¹⁾ En faveur du mécanisme vinylique on peut invoquer non seulement les faits exposés ci-après concernant la désamination des aminoalcools Ar-CHOH-CH(NH₂)-CH₃, mais encore les faits plus typiques encore concernant la déshalogénéation argentique des iodhydrines Ar-CHOH-CI(RR') (voir plus loin) qui conduit toujours aux aldéhydes CHO-C(RR')Ar et non aux cétones Ar-CO-CH(RR'); toutefois ces iodhydrines n'ont été obtenues que pour Ar = anisyle.

²⁾ McKenzie, Luis et Mitchell, B. 65, 798 (1932).

Dans tous les autres cas, à savoir pour Ar = phényle et R = C₂H₅, C₃H₇, i-C₃H₇ et C₄H₉¹⁾ ou encore pour Ar = p-tolyle et pour R = CH₃²⁾ la désamination ne conduit exclusivement qu'aux cétones

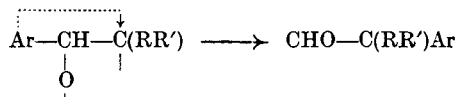


dont la formation résulte d'un mécanisme vinylique; en effet le produit initialement obtenu ne se combine à la semicarbazide que lorsqu'il a été soumis à la distillation dans le vide qu'il isomérise; or ce produit ne saurait être l'époxyde car l'isomérisation de celui-ci conduit, comme on l'a vu ci-dessus, à la cétone Ar—CH₂—CO—R.

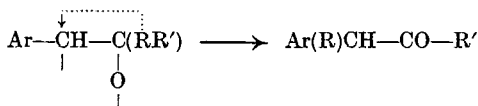
En définitive la transposition semihydrobenzoïnique peut être réalisée par désamination des aminoalcools Ar—CHOH—CH(NH₂)—R mais seulement dans quelques cas particuliers, notamment pour Ar = C₆H₅ et R = CH₃; cette transposition est d'ailleurs accompagnée d'une réaction suivant le type vinylique.

II. REMPLACEMENT D'UN ARYLE ET DE L'HYDROGÈNE VOISIN PAR DEUX ALCOYLES.

Lorsque dans les dérivés Ar—CH—CH—Ar répondant au type de l'hydrobenzoïne, on remplace Ar et H voisins par R et R', on peut prévoir qu'il n'y aura de transposition semihydrobenzoïnique que lorsque la forme intermédiaire répondra au type ci-dessous qui est susceptible de se transformer par migration de Ar en aldéhyde trisubstitué (transposition semihydrobenzoïnique)



Au contraire, l'autre forme intermédiaire doit conduire à une cétone transposée résultant de la migration d'un des deux alcoyles (transposition semipinacolique)



Or l'obtention de ces deux formes peut être réalisée par les diverses réactions transpositrices étudiées ici³⁾; mais pour trois de ces réactions, déshydratation des glycols, isomérisation des époxydes et déshalogénéation des halohydrines, c'est avant tout la nature des

¹⁾ *Tiffeneau et Jeanne Lévy*, Bl. [4] **49**, 1847 (1931).

²⁾ *Hartung et Munch*, Am. Soc. **51**, 2262 (1929).

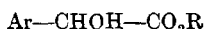
³⁾ Cependant, dans le cas de la désamination des aminoalcools, on ne semble avoir étudié jusqu'ici que ceux de formule Ar—CH(NH₂)—C(OH)RR', qui conduisent aux glycols correspondants (*McKenzie et Roger*, Soc. **1927**, 571), et non leurs isomères Ar—CHOH—C(NH₂)(RR') qui pourraient, par désamination, conduire à la forme semihydrobenzoïnique.

radicaux Ar et R qui fait qu'on peut obtenir l'une ou l'autre forme. Le chimiste ne peut pas les réaliser à volonté et, comme on va le voir ci-après, ces formes lui sont imposées par la nature des radicaux en présence. Pour la déshydratation des phényl-dialcoyl-glycols et l'isomérisation des époxydes correspondants, c'est la nature de l'hydroxyle éliminé et le sens de la rupture de l'oxygène époxydique qui sont conditionnés par les radicaux en présence, tandis que pour la déshalogénéation des iodhydrines ces radicaux n'interviennent que pour imposer la formation d'une des deux iodhydrines possibles résultant de la fixation de IOH sur le dérivé éthylénique générateur.

Ces diverses réactions sont examinées ci-après.

§ 1. *Déshydratation des aryl-dialcoyl-glycols* $Ar-CHOH-COH(RR)$.

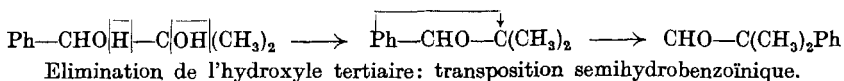
Les aryl-dialcoyl-glycols se préparent facilement en faisant agir les organomagnésiens soit sur les esters des acides alcools



ce qui conduit aux glycols $Ar-CHOH-C(OH)RR$; soit sur les cétoles $Ar-CHOH-CO-R$, ce qui permet d'obtenir à volonté l'un ou l'autre des deux glycols diastéréoisomères, ceux-ci étant des racémiques ou des énantiomorphes si l'on est parti d'un cétole actif.

Les aryl-dialcoyl-glycols¹⁾ ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis d'un même agent déshydratant tel que l'acide sulfurique dilué à chaud, bien qu'employé toujours dans les mêmes conditions. L'orientation de la réaction, qui dépend elle-même de la nature de l'hydroxyle éliminé, est conditionnée, comme nous venons de le dire, par les radicaux substituants suivant que leur capacité affinitaire est forte ou faible.

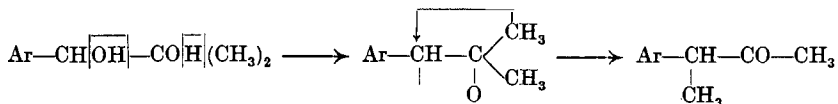
Les deux exemples les plus typiques sont ceux du phényl-diméthyl-glycol et de l'anisyl-diméthyl-glycol. Dans le premier cas, c'est l'hydroxyle tertiaire qui est éliminé et il y a alors transposition du type hydrobenzoïnique, c'est-à-dire avec migration préférentielle de C_6H_5 qui l'emporte sur l'H voisin.



A cette transposition découverte par *Dorlencourt* et moi, nous avons donné, 15 ans plus tard, avec *Orékhoff*, le nom de transposition semihydrobenzoïnique, car la moitié gauche de la formule, celle qui est le siège du phénomène migrateur, a exactement la même structure qu'une des deux moitiés de la formule de l'hydrobenzoïne.

¹⁾ *Tiffeneau* et *Dorlencourt*, C. r. **143**, 126, 654, 1242 (1906); Ann. chim. [3] **16**, 237 (1909).

Dans le cas de l'anisyl-diméthyl-glycol, c'est au contraire l'hydroxyle secondaire qui s'élimine et il y a transposition semipinacologique avec migration nécessaire d'un méthyle:



Elimination de l'hydroxyle secondaire: transposition semipinacologique.

Comme le montre le tableau ci-après qui comprend 12 cas groupés pour la plupart deux à deux, il existe, entre les deux cas extrêmes qui sont les plus fréquents, un cas intermédiaire (N° 5) pour lequel les deux mécanismes entrent simultanément en jeu et l'on obtient dans ce cas un mélange d'aldéhyde et de cétone transposés c'est-à-dire à la fois transposition semihydrobenzoïnique et transposition semipinacologique.

Transpositions semihydrobenzoïnique et semipinacologique par action de SO₄H₂ dilué à chaud sur les arylidialcoylglycols.

Influence du radical aryle sur l'OH éliminé.

			Ar-CHO[$\overline{\text{H}}$]-C[$\overline{\text{OH}}$]-RR'	Ar-CH[$\overline{\text{OH}}$]-CO[$\overline{\text{H}}$]-RR' ²⁾	
			Aldéhyde transposé (Semihydrobenzoïnique)	Cétone transposée (Semipinacologique)	
{	1 Ph	CH ₃	CH ₃ ¹⁾²⁾	+++	—
	2 Tol.	CH ₃	CH ₃ ³⁾	+++	—
	3 o. An.	CH ₃	CH ₃ ⁴⁾	+++	—
	4 p. An	CH ₃	CH ₃ ⁵⁾	—	+++
{	5 Ph	CH ₃	C ₂ H ₅ ⁶⁾⁷⁾	++	++
	6 An	CH ₃	C ₂ H ₅ ⁸⁾	—	+++
{	7 Ph	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ ¹⁾⁶⁾	+++	—
	8 An	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ ⁵⁾	—	+++
{	9 Ph	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁹⁾	+++	—
	10 An	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ ⁸⁾	—	+++
{	11 Ph	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇ ⁶⁾	+++	—
	12 An	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇ ⁵⁾	—	+++

¹⁾ Tiffeneau et Dorencourt, C. r. **143**, 126, 654, 1242 (1906); Ann. chim. [8] **16**, 237 (1909).

²⁾ Tiffeneau et Orékhoff, Bl. [4] **29**, 809 (1921). Dans les cas où les deux radicaux R et R' sont différents, la migration reste nécessaire, mais elle peut être préférentielle et même exclusive pour l'un des deux radicaux. On peut tirer argument du fait que dans le cas des N°s 5 et 6 l'éthyle émigre mieux que le méthyle plus électronégatif pour conclure que la migration n'est pas un phénomène électrostatique comme on pourrait être tenté de l'admettre d'après la migration préférentielle des aryles, le carbone qui reçoit le radical migrateur étant en effet devenu positif après le départ de OH.

³⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] **49**, 1753 (1931).

⁴⁾ J. Lévy et Pernot, Bl. [4] **49**, 1728—1730 (1931).

⁵⁾ Tiffeneau, J. Lévy et Weill, Bl. [4] **49**, 1709—1721 (1931).

⁶⁾ Tiffeneau et J. Lévy, C. r. **176**, 312 (1923).

⁷⁾ J. Lévy et Tabart, Bl. [4] **49**, 1787 (1931).

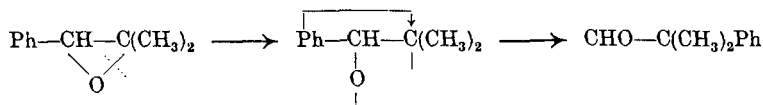
⁸⁾ P. Weill, Bl. [4] **49**, 1799—1804 (1931).

⁹⁾ Tiffeneau, J. Lévy et Jullien, Bl. [4] **49**, 1794 (1931).

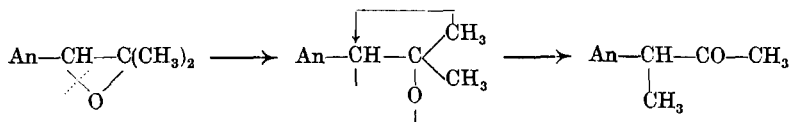
Pour en revenir à la transposition hydrobenzoïnique qui fait l'objet de cette conférence, nous constatons que dans le cas des phényl-dialcoyl-glycols donnant lieu à une transposition du même type (transposition semihydrobenzoïnique), la présence de deux radicaux alcoyle peut dans un certain nombre de cas (nos. 1, 2, 3, 5, 7, 9 et 11) jouer le même rôle que celui joué par le phényle dans la transposition hydrobenzoïnique classique, ce qui tient à ce que les capacités affinitaires de ces deux radicaux l'emportent sur celle du phényle d'où élimination de l'hydroxyle tertiaire et réalisation de la forme intermédiaire se transposant suivant le mode hydrobenzoïnique. Quant à la question de savoir si l'élimination de l'hydrogène de l'autre hydroxyle CHO(H) est due à l'influence de ces deux méthyles ou à celle du phényle, il n'est pas encore permis de la décider.

§ 2. *Isomérisation des époxydes* $\text{Ar}-\overline{\text{CH}-\text{O}-\text{CHRR}}$.

Ces époxydes s'obtiennent très aisément par oxydation perbenzoïnique des dérivés éthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}(\text{RR})$. Leur isomérisation par la chaleur, en présence ou non de catalyseurs, conduit aux mêmes constatations que ci-dessus, c'est-à-dire que la rupture de l'oxygène époxydique peut avoir lieu du côté de l'aryle ou du côté des deux radicaux alcoyles suivant les capacités affinitaires relatives de ces deux groupes de radicaux, ce qui entraîne dans le premier cas la transposition semihydrobenzoïnique et dans le second la formation de cétone transposée (transposition semipinacolique).



Rupture du côté des méthyles: transposition semihydrobenzoïnique¹).



Rupture du côté de l'anisyle: transposition semipinacolique²).

On trouvera dans le tableau ci-dessous de nombreux exemples de transpositions semihydrobenzoïnique et semipinacolique par isomérisation des oxydes d'aryl-dialcoyl-éthylène.

¹) Tiffeneau et Orékhoff, Bl. [4] 29, 809 (1921).

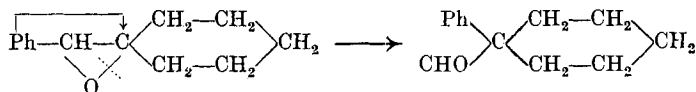
²) Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 39, 763 (1926).

³) Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 41, 416 (1927).

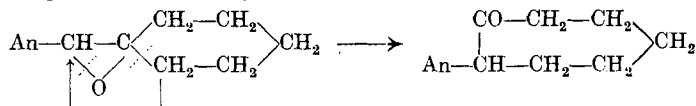
			Aldéhyde transposé CHO—C(RR')Ar	Cétone transposée ArCH(R)—CO—R'
1 Phén.	CH ₃	CH ₃ ¹⁾³⁾	++++	—
2 p-Tol.	CH ₃	CH ₃ ³⁾	—	++++
3 o-An	CH ₃	CH ₃ ⁴⁾	—	++++
4 m-An	CH ₃	CH ₃ ⁴⁾	++++	—
5 p-An	CH ₃	CH ₃ ⁵⁾⁶⁾	—	++++
6 Ph	CH ₃	C ₂ H ₅ ⁷⁾	++	++
7 An	CH ₃	C ₂ H ₅ ³⁾	—	++++
8 Ph	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ ⁷⁾	++	++
9 An	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ ⁵⁾	—	++++
10 Ph	Benz.	Benz. ⁷⁾	—	++++
11 An	Benz.	Benz. ²⁾⁶⁾	--	++++

Ces exemples montrent l'influence exercée par le radical aryle sur le sens de la rupture de l'oxygène époxydique, celle-ci ayant lieu du côté du radical ou du groupe de radicaux dont la capacité affinitaire est la plus forte⁸⁾.

La même différence entre le phényle et l'anisyle se retrouve avec les époxydes secondaires tertiaires dans lesquels les deux radicaux aliphatiques et le carbone auquel ils sont liés font partie d'une chaîne cyclanique. La rupture de l'oxygène époxydique au cours de l'isomérisation de ces époxydes s'effectue du côté du cyclane pour Ar = phényle, d'où transposition semihydrobenzoïnique, et du côté de l'aryle quand celui-ci est un anisyle, d'où transposition semipinacologique avec passage du cycle en C₆ au cycle en C₇.



Rupture du côté du cyclane: transposition semihydrobenzoïnique.



Rupture du côté de l'anisyle: transposition semipinacologique (extension de cycle⁹⁾.

¹⁾ Tiffeneau et Orekhoff, Bl. [4] 29, 809 (1921).

²⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 39, 763 (1926).

³⁾ P. Weill, Bl. [4] 49, 1800 (1931).

⁴⁾ J. Lévy et Pernot, Bl. [4] 49, 1726 (1931).

⁵⁾ Tiffeneau, J. Lévy et Weill, Bl. [4] 49, 1717 (1931).

⁶⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 41, 416 (1927).

⁷⁾ J. Lévy et Tabart, Bl. [4] 49, 1785—1786 (1931).

⁸⁾ Il est des cas intermédiaires pour lesquels les deux modes de rupture ont lieu simultanément, notamment pour les époxydes dérivés du phényl-méthyl-éthylène (No 6) et du phényl-diéthyl-éthylène (No 8). Nous avons vu qu'il en est de même pour la déshydratation du glycol C₆H₅—CHOH—C(OH)(CH₃)(C₂H₅), mais non pour C₆H₅—CHOH—C(OH)(C₂H₅)₂.

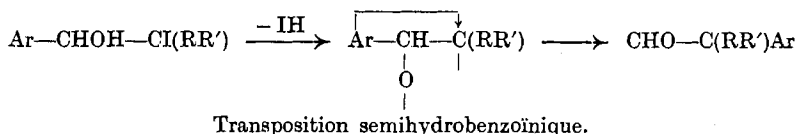
⁹⁾ Tiffeneau, Weill, Gutman et Tchoubar, C. r. 201, 277 (1935).

De tous ces faits, on peut tirer les mêmes conclusions que pour la déshydratation des aryl-dialcoyl-glycols, à savoir que la transposition hydrobenzoïque peut avoir lieu par isomérisation des époxydes lorsqu'on remplace Ar et H par deux radicaux aliphatiques ou par une chaîne cyclanique. Quant à l'influence de cette chaîne comparée à celles des deux méthyles, le méthyle étant le radical aliphatique le plus électronégatif, il n'est pas encore permis de l'évaluer.

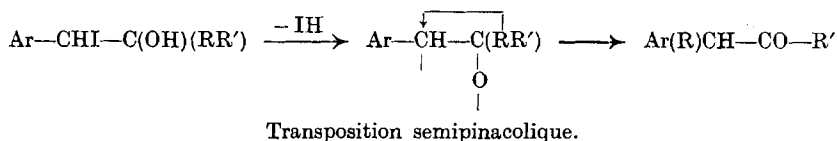
§ 3. Déshalogénéation des halohydrines.

Parmi les réactions de déshalogénéation des halohydrines, l'une des plus importantes et des plus simples consiste dans la déshalogénéation argentique des iodhydrines qu'on réalise en agitant une solution étherée de l'iodhydrine avec une solution aqueuse saturée de nitrate d'argent.

Toutefois cette déshalogénéation ne peut conduire comme dans les cas ci-dessus à une transposition semihydrobenzoïque que si l'iodhydrine possède la structure suivante Ar—CHOH—CI(RR'), car seule elle peut conduire à la forme intermédiaire qui s'isomérisé en aldéhyde avec migration de l'aryle.

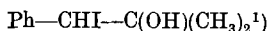


On conçoit en effet qu'avec l'iodhydrine isomère, c'est-à-dire celle dans laquelle l'hydroxyle est tertiaire, l'élimination de IH donnera lieu à une transposition semipinacolique avec formation de cétone:

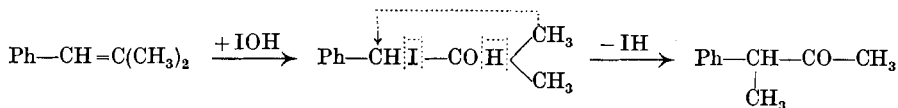


Or, l'obtention de ces deux iodhydrines ne peut pas être réalisée à volonté par fixation de IOH sur les dérivés éthyléniques correspondants. Comme nous l'avons déjà signalé (page 414), le sens suivant lequel se fixent I et OH nous est imposé par la nature des radicaux substituants, I se plaçant toujours sur l'atome de carbone le moins substitué ou sur celui qui est substitué par les radicaux dont la capacité affinitaire est relativement la plus faible. On retrouve donc ici, en ce qui concerne l'influence des radicaux phényle et anisyle, des différences analogues à celles exposées plus haut. C'est

ainsi que l'addition de IOH au phényl-diméthyl-éthylène s'effectue avec fixation de I sur le carbone voisin du phényle

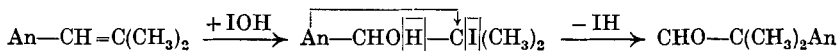


tandis que pour l'anisyl-diméthyl-éthylène la fixation de I a lieu sur le carbone tertiaire $\text{An}-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2^2)^3)$. Les iodhydrines ainsi obtenues sont donc de structure différentes et elles se comportent différemment dans leur déshalogénéation argentique. L'une conduit à une cétone transposée; cette cétone résulte d'une transposition semipinacolique,

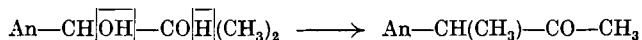


c'est-à-dire d'un processus inverse de celui qui a lieu pour la déshydratation du glycol correspondant et pour l'isomérisation de son époxyde, processus qui comporte la formation d'aldéhyde par transposition semihydrobenzoïnique.

L'autre iodhydrine conduit dans les mêmes conditions à un aldéhyde par transposition semihydrobenzoïnique⁴⁾



alors que par déshydratation du glycol correspondant ou par isomérisation de son époxyde, on ne peut obtenir que la transposition semipinacolique avec formation de cétone transposée



Cette différence entre le phényle et l'anisyle ne paraît plus⁵⁾ se manifester lorsqu'on examine la fixation de IOH sur le benzylidène-cyclohexane et sur l'anisylidène-cyclohexane alors que, comme on l'a vu plus haut, elle est manifeste en ce qui concerne l'isomérisation des époxydes correspondants. Il semble en effet que pour chacun des deux composés éthyléniques que nous venons d'envisager, l'iode se fixe près du noyau cyclanique, car la déshalogénéation s'effectue avec formation d'aldéhyde, c'est-à-dire par transposition semihydrobenzoïnique (Ar = phényle ou anisyle)

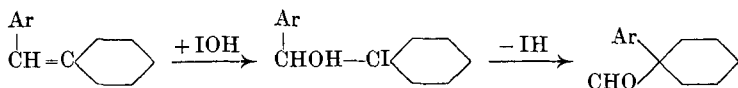
¹⁾ Tiffeneau et Orékhoff, Bl. [4] 29, 809 (1921).

²⁾ Orékhoff et Tiffeneau, Bl. [4] 33, 1832 (1923).

³⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. [4] 41, 416 (1927).

⁴⁾ Tiffeneau et J. Lévy, Bl. 39, 763 (1926); 41, 416 (1927).

⁵⁾ Tiffeneau, Weill, Guzman et Tchoubar, C. r. 201, 277 (1935). Peut-être y a-t-il bien dans le cas où Ar est un phényle formation initiale de l'iodhydrine $\text{Ph}-\text{CHI}-\text{C}(\text{OH})<$, mais dans ce cas la déshalogénéation fournirait l'époxyde qui dans le milieu acide se transformerait en aldéhyde. Il y aurait transposition semihydrobenzoïnique de l'époxyde et non de l'iodhydrine.



Quoiqu'il en soit de ces divers faits, il faut en retenir que la transposition semihydrobenzoïnique peut être réalisée par déshalogénéation de toutes les iodhydrines possédant la fonction alcool secondaire CHO_H au voisinage d'un aryle sans qu'il soit nécessaire qu'il existe un second aryle sur le carbone porteur de l'halogène.

III. REMPLACEMENT D'UN ARYLE PAR UN RADICAL VINYLE.

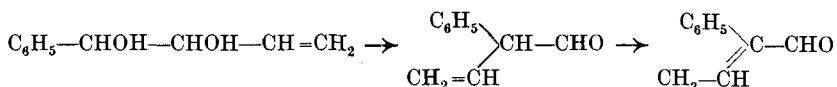
Déshydratation du phényl-vinyl-glycol et du phényl-méthyl-vinyl-glycol et isomérisation des époxydes correspondants.

Obtention exclusive d'aldéhydes transposés.

L'étude des diverses réactions mentionnées dans ce titre a été exposée ci-après en suivant l'ordre chronologique; elle a été entreprise dans le but d'interpréter le mécanisme de la curieuse déshydratation catalytique du divinyl-glycol en aldéhyde cyclopenténylformique, observée par *Urien* en 1934¹⁾²⁾. Il fut ainsi prouvé que le vinyle, soit par ses propriétés attractrices d'électrons, soit par toute autre propriété, peut jouer le même rôle qu'un phényle en permettant, comme le fait celui-ci, la déshydratation hydrobenzoïnique du phényl-vinyl-glycol. On pouvait donc supposer qu'en remplaçant dans l'hydrobenzoïne chacun des deux phényles par un vinyle, la même transposition aurait lieu; nous verrons plus loin qu'il en est bien ainsi.

§ 1. *Déshydratation du phényl-vinyl-glycol.*

Le phényl-vinyl-glycol s'obtient à côté du divinyl-glycol et de l'hydrobenzoïne en condensant l'acroléine avec l'aldéhyde benzoïque. Sa déshydratation, réalisée par chauffage avec de l'acide sulfurique à 50% conduit à la formation exclusive de l'aldéhyde α-phényl-crotonique. On peut admettre qu'il y a d'abord transposition hydrobenzoïnique puis déplacement de la double liaison³⁾.



La réalité de la transposition a été démontrée par identification du produit d'oxydation, l'acide phénylcrotonique, avec un acide préparé synthétiquement.

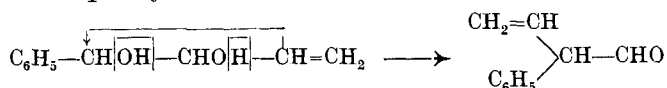
¹⁾ *Urien*, C. r. **190**, 1512 (1930).

²⁾ *Urien*, Ann. chim. [11] **1**, 5 (1934).

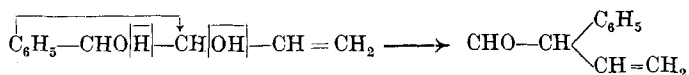
³⁾ Un tel déplacement de la double liaison a été observé⁴⁾ dans la déshydratation catalytique du vinyl-glycol CH₂=CH-CHOH-CH₂OH qui fournit CH₃-CH=CH-CHO.

⁴⁾ *Urien*, Ann. chim. [11] **1**, 5 (1934).

Voyons maintenant à en interpréter le mécanisme. Comme on ne peut pas savoir quel est l'hydroxyle éliminé (celui de droite ou celui de gauche), il est impossible de dire s'il y a eu migration du vinyle ou du phényle.



Elimination de l'hydroxyle de gauche: migration du vinyle.



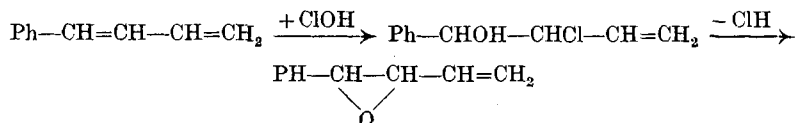
Elimination de l'hydroxyle de droite: migration du phényle.

Il s'ensuit qu'on ne peut tirer de ces faits aucune conclusion concernant les capacités affinitaires relatives du vinyle et du phényle. On peut toutefois conclure que le vinyle se comporte dans cette réaction comme le fait un phényle, puisque sa présence rend possible la transposition hydrobenzoïnique dont nous savons qu'elle n'a pas lieu lorsque le phényle est remplacé par un radical aliphatique saturé quelconque. Ainsi, même dans le cas où le radical vinyle n'interviendrait pas pour provoquer le départ de l'hydroxyle sur la fonction alcool contiguë, il jouerait comme le phényle un rôle décisif pour rendre plus mobile l'hydrogène hydroxylique de l'autre fonction alcool.

Toutefois, comme la réaction transpositrice est suivie d'un déplacement de la double liaison qu'on pouvait attribuer à l'action de l'acide employé comme réactif, il y avait lieu de chercher à éviter ce déplacement en recourant à une réaction n'utilisant pas cet acide, par exemple en isomérisant l'époxyde correspondant par la chaleur ou encore en désaminant à froid par l'acide nitreux l'amino-alcool qui en dérive. Seule la première de ces deux réactions a été étudiée jusqu'à présent.

§ 2. Isomérisation de l'oxyde de phényl-vinyl-éthylène.

Cet époxyde a été préparé à partir du phényl-butadiène; mais l'oxydation perbenzoïque ne s'étant pas montrée favorable, on a eu recours à l'action de la chlorurée, ce qui fournit une chlorhydrine qu'on traite par la potasse caustique¹⁾.

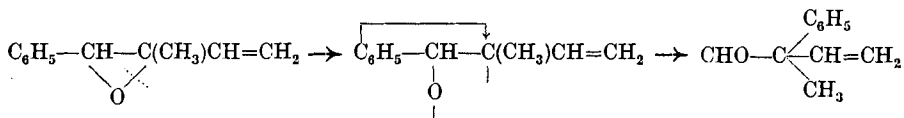


¹⁾ *Muskat et Grimsley, Am. Soc. 52, 1574 (1930).* Ces auteurs effectuant les mêmes opérations ont cru avoir obtenu la chlorhydrine isomère $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ et l'époxyde correspondant; mais il a été surabondamment prouvé qu'il n'en est rien.

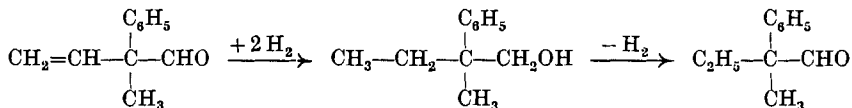
Soumis à l'action de la chaleur (200° sous 10 mm), cet oxyde s'isomérise en phényl-crotonaldéhyde¹⁾ identique au produit de la réaction précédente. Il y a donc, comme ci-dessus, transposition hydrobenzoïque avec déplacement de la double liaison.

§ 3. *Isomérisation de l'oxyde de phényl-vinyl-méthyl-éthylène.*

Cet époxyde s'obtient comme le précédent en soumettant à l'action de la potasse caustique la chlorhydrine correspondante obtenue elle-même en faisant agir la chlorurée, c'est-à-dire en fixant l'acide hypochloreux sur le phényl-méthyl-butadiène. Par chauffage à sa température d'ébullition sous 6 mm (vers 250°) ou encore plus simplement en faisant agir l'éthérate de bromure de magnésium, cet époxyde s'isomérise en phényl-méthyl-vinyl-acétaldéhyde par migration du phényle²⁾.



Cet aldéhyde a été identifié en l'hydrogénant par catalyse en alcool saturé correspondant, puis en déshydrogénant la fonction alcool par catalyse sur du cuivre.



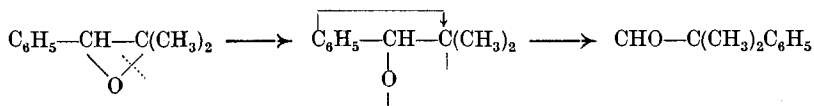
L'aldéhyde ainsi obtenu a été identifié par sa semicarbazone avec l'aldéhyde décrit³⁾ et préparé à côté de la phényl-3-pentanone-2 dans l'isomérisation de l'oxyde de méthyl-éthyl-styrolène. On voit que dans ce cas, la rupture de l'oxygène époxydique s'est produite uniquement du côté du vinyle, ce qui prouve que les capacités affinitaires des radicaux vinyle et méthyle l'emportent sur celle du phényle. Cette rupture a été suivie de la migration du phényle par une transposition semihydrobenzoïque typique. Toutefois on ne peut pas, comme dans le cas précédent, conclure que le radical vinyle joue le même rôle qu'un phényle puisque ce vinyle est accompagné d'un méthyle. En effet on sait déjà que dans l'isomérisation de l'oxyde de diméthyl-styrolène deux méthyles se comportent comme un phényle⁴⁾ et l'emportent sur lui au point de vue de leurs capacités affinitaires.

¹⁾ *Dinah Abragam et Y. Deux*, C. r. **205**, 285 (1937).

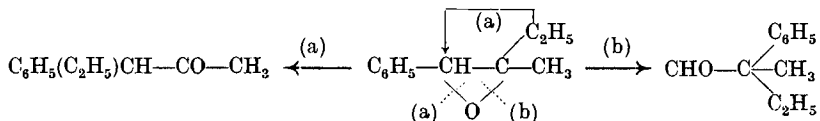
²⁾ *Deux*, C. r. **206**, 1017 (1938).

³⁾ *J. Levy et Tabart*, Bl. [4] **49**, 1785 (1931).

⁴⁾ *Tiffeneau et Orékhoff*, Bl. **29**, 809 (1921).



Il n'en est plus tout à fait de même dans l'isomérisation de l'oxyde de méthyl-éthyl-styrolène déjà étudié antérieurement; dans ce cas la rupture de l'oxygène époxydique a lieu dans les deux sens¹⁾, ce qui prouve que la capacité affinitaire du phényle est sensiblement égale à celle des radicaux méthyle et éthyle, mais inférieure à celles des radicaux vinyle et éthyle.

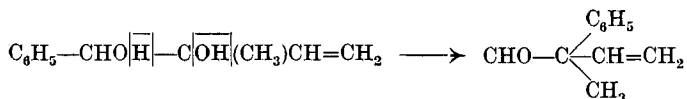


Les seules conclusions à tirer du cas examiné ici sont les suivantes: 1^o les capacités affinitaires associées du vinyle et du méthyle sont supérieures à la capacité affinitaire d'un phényle; 2^o la capacité affinitaire du vinyle est supérieure à celle de l'éthyle.

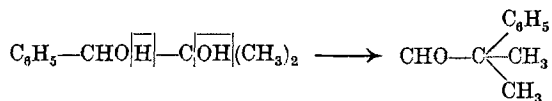
On ne peut pas décider si la valeur de la capacité affinitaire du vinyle, qui se montre ici au moins égale à celle du méthyle, lui est nettement supérieure et se rapproche de celle du phényle. On ne pourra le déterminer qu'en étudiant un époxyde analogue dans lequel le phényle sera remplacé par un anisyle.

§ 4. Déshydratation du phényl-vinyl-méthyl-glycol.

Ce glycol a été obtenu par hydratation de l'époxyde ci-dessus en le chauffant avec de l'eau très légèrement acidulée. Sa déshydratation réalisée par chauffage avec l'acide sulfurique à 50% conduit à un produit unique qui est l'aldéhyde phényl-méthyl-vinyl-acétique identique à celui obtenu plus haut²⁾.



Cette réaction est absolument comparable à celle déjà signalée plus haut, consistant dans la déshydratation d'un glycol analogue, mais dans lequel le vinyle est remplacé par un méthyle (transposition semihydrobenzoïnique exclusive³⁾).

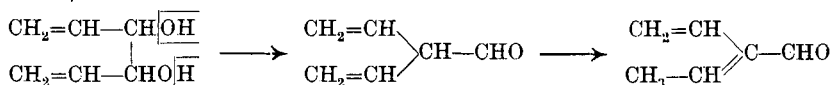


¹⁾ Tiffeneau et J. Lévy, C. r. **176**, 312 (1923).

²⁾ Deux, C. r., **206**, 1017 (1938).

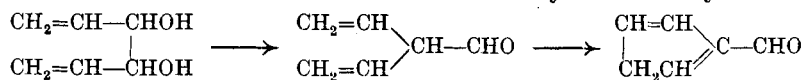
³⁾ Tiffeneau et Dorlencourt, C. r. **143**, 126, 654, 1242 (1906); Ann. chim. **16**, 237 (1909).

suivie comme dans le cas précédent d'un déplacement d'une double liaison¹⁾:

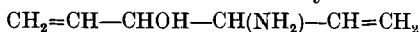


L'identification de cet aldéhyde fut effectuée en le transformant par hydrogénation catalytique en diéthyl-éthanol. Ainsi le radical vinyle, attracteur d'électron comme le phényle, peut jouer le rôle qui est imparti au phényle dans la transposition hydrobenzoïnique, à savoir élimination de l'un des hydroxyles avec l'hydrogène de l'autre hydroxyle.

Il reste cependant à expliquer le mécanisme de la réaction d'*Urion*. Or, comme il fut constaté par cet auteur et par nous-même, le produit brut obtenu dans la déshydratation acide du divinyl-glycol est incapable de se transformer en cyclopentényl-formaldéhyde dans les conditions expérimentales réalisées par *Urion*, à savoir chauffage à 280° sur l'oxyde d'aluminium. Or je pense que si cette cyclisation est devenue impossible, cela tient au déplacement de la double liaison; la cyclisation doit donc vraisemblablement se produire au moment de la formation du divinyl-acétaldéhyde.



La vérification de cette hypothèse nécessitera l'obtention préalable du divinyl-acétaldéhyde que l'on ne peut espérer réaliser qu'en tentant la désamination à froid du divinyl-amino-éthanol



L'obtention de ce composé quoique difficile est actuellement à l'étude.

V. REMPLACEMENT DES DEUX ARYLES PAR DEUX MÉTHYLÈNES D'UN CYCLANE.

§ 1. *Transposition hydrobenzoïnique et semihydrobenzoïnique en série cyclanique, soit par déshydratation des glycols bisecondaires et secondaires tertiaires, soit par isomérisation des époxydes correspondants, soit encore par déshalogénéation de leurs halohydrines ou par désamination des amino-alcools qui en dérivent.*

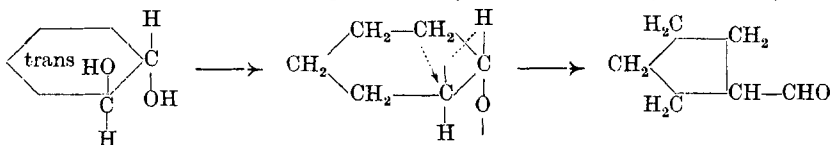
La première transposition du type hydrobenzoïnique observée dans cette série concerne la déshalogénéation argentique des iodhydrines du cyclohexanediol et du méthyl-cyclohexanediol-1,2, qui fournit par raccourcissement de cycle le cyclopentyl-formaldéhyde et le méthyl-3-cyclopentyl-formaldéhyde²⁾.

¹⁾ *Tiffeneau et Weill*, C. r. **204**, 590 (1937). On connaît divers exemples de ces déplacements de double liaison au cours de la déshydratation des glycols notamment le cas déjà signalé du butène-3-diol-1,2 qui se transforme en butène-2-al-1.

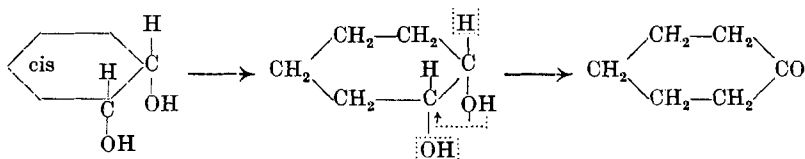
²⁾ *Tiffeneau*, C. r. **159**, 771 (1914).

Ce n'est que 15 ans plus tard, en 1929, que fut obtenue par *Bedos* la même transposition par isomérisation de l'époxy-cyclohexane¹⁾²⁾, isomérisation dont les travaux de *Godchot*, *Bedos* et *Cauquil*³⁾ laissaient entrevoir qu'elle comportait une transposition.

1^o *Déshydratation des cyclanediols-1,2 bissecondaires*. — C'est seulement en 1934 que *Tiffeneau* et *Tchoubar*⁴⁾ étudièrent la déshydratation du *trans*-cyclohexanediol et qu'ils constatèrent la formation d'aldéhyde cyclopentyl-formique, résultant d'une transposition hydrobenzoïnique type qui comporte une migration de la chaîne cyclique avec raccourcissement du cycle en C₆ qui devient cycle en C₅:



Toutefois, tandis que pour l'isomère *trans* cette réaction est exclusive, pour l'isomère *cis* elle n'est qu'accessoire et le produit principalement formé est la cyclohexanone résultant vraisemblablement d'une déshydratation suivant le type vinylique.



La seule hypothèse formulée jusqu'ici est que l'élimination ne peut se faire aisément qu'en direction *trans*. Mais une telle interprétation ne s'harmonise pas avec ce qu'on peut conclure des réactions similaires observées dans les autres séries et d'après lesquelles ce serait la valeur des radicaux substituants qui interviendrait d'une manière prépondérante. Quoiqu'il en soit, on peut tirer de ces faits deux conclusions:

1^o les chaînons CH₂ d'un dérivé cyclanique, par leur forte tension ou pour toute autre cause, jouent le même rôle que les radicaux aryle et vinylo dont on connaît les propriétés attractrices d'électrons et sont susceptibles de les remplacer dans la transposition hydrobenzoïnique ou semihydrobenzoïnique.

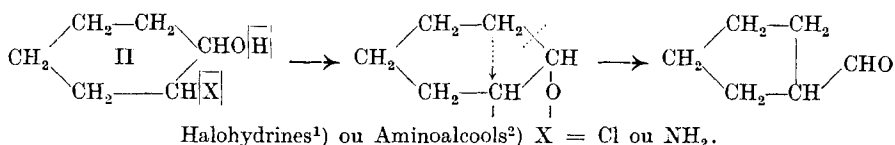
2^o cette propriété qui serait maximum pour les dérivés *trans* et s'atténuerait pour les dérivés *cis*, pourrait se concevoir, sinon s'expliquer, en admettant pour les dérivés *trans* une déshydratation semihydrobenzoïnique exclusive ou prépondérante et pour les dérivés *cis* une déshydratation vinylique prépondérante.

¹⁾ *Bedos*, C. r. **189**, 255 (1929).

²⁾ *Bedos* et *Ruyer*, C. r. **188**, 962 (1929).

³⁾ *Godchot*, *Bedos* et *Cauquil*, Bl. [4] **43**, 518 (1928).

⁴⁾ *Tiffeneau* et *Tchoubar*, C. r. **199**, 360, (1934).



La même déshalogénéation appliquée au chlorocyclohexanol et à son homologue p-méthylé ainsi qu'au chlorocycloheptanol se réalise plus facilement encore en chauffant les chlorhydrines à 90° avec de l'alcool aqueux: la chlorhydrine *trans* fournit une cyclanyl-formaldéhyde (transposition hydrobenzoïnique avec raccourcissement de cycle) tandis que l'isomère *cis* ne réagit pas³⁾.

On peut, pour ces diverses réactions de déshalogénéation des halohydrines, formuler les mêmes observations que pour la déshydratation des cyclanediols et en tirer les mêmes conclusions. Nous allons voir qu'il en est de même de la désamination des aminoalcools examinée ci-après et schématisée dans la formule générale ci-dessus.

4° *Désamination des aminoalcools*. — On sait que la désamination des aminoalcools conduit souvent aux glycols correspondants ou au produit de déshydratation de ces glycols. C'est ce qui se passe avec l'amino-2-cyclohexanol ainsi qu'avec l'amino-2-cycloheptanol. Toutefois, dans ces deux cas, la désamination nitreuse s'accompagne de transposition hydrobenzoïnique avec raccourcissement de cycle et l'on obtient dans le premier cas le cyclopentyl-formaldéhyde et dans le second le cyclohexyl-formaldéhyde⁴⁾. Toutefois la même transposition n'a pas lieu avec l'amino-2-cyclopentanol que la désamination transforme en cyclopentanediol et en époxyde correspondant.

§ 2. *Transposition semihydrobenzoïnique par déshydratation des glycols cyclaniques secondaires tertiaires et par isomérisation des époxydes correspondants; transposition semipinacologique par déshalogénéation de leurs halohydrines et par désamination des aminoalcools qui en dérivent.*

1° *Déshydratation des méthyl-1-cyclanediols et isomérisation des époxydes correspondants*. — La déshydratation catalytique des deux méthyl-1-cyclohexanediol-1,2, le *cis* et le *trans*, fournit, à côté de la méthyl-cyclohexanone prépondérante provenant d'une transposition semipinacologique, une petite quantité de méthyl-cyclopentyl-formaldéhyde résultant d'une transposition semihydrobenzoïnique⁵⁾.

Il en est de même de l'isomérisation de l'époxyde correspondant⁶⁾. Quant à l'homologue paraméthylé, il conduit de la même façon à

¹⁾ Bartlett, communication privée.

²⁾ Godchot et Mousseron, C. r. **198**, 200 (1934); Bl. [5] **1**, 1625 (1934).

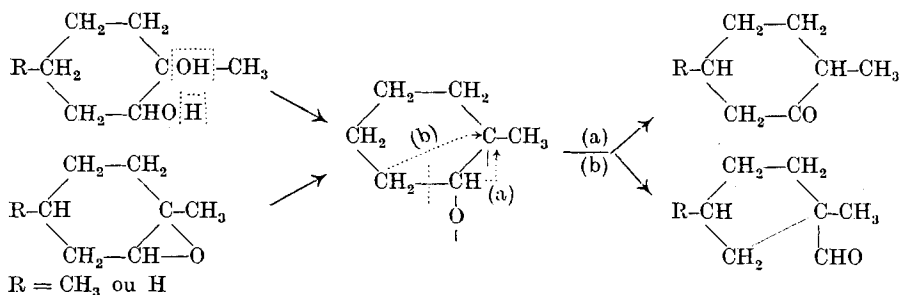
³⁾ Godchot, Mousseron et Granger, Bl. [5] **2**, 1101 (1935); C. r. **200**, 748 (1935).

⁴⁾ Godchot et Mousseron, C. r. **198**, 200 (1934), Bl. [5] **1**, 1625 (1934).

⁵⁾ Tiffeneau et Tchoubar, C. r. **199**, 360 (1934).

⁶⁾ Tiffeneau, C. r. **195**, 1284 (1932).

un peu d'aldéhyde par transposition semihydrobenzoïnique et à une quantité importante de diméthyl-cyclohexanone par migration du méthyle, c'est-à-dire avec transposition semipinacolique qui, dans ce cas, se trouve rigoureusement démontrée¹⁾.



L'époxyde du phénylcyclohexène et son homologue paraméthylé s'isomérisent²⁾ de même avec double transposition semihydrobenzoïnique et semipinacolique, cette dernière étant de beaucoup la plus importante.

2° *Déshalogénéation des halohydrines et désamination des aminoalcools correspondant aux glycols ci-dessus.* — Lorsqu'on a recours aux réactions de déshalogénéation des halohydrines qui dérivent des glycols cyclaniques secondaires tertiaires examinés ci-dessus ou encore aux réactions de désamination des aminoalcools correspondants, le mécanisme réactionnel peut être tout différent suivant les positions relatives de l'hydroxyle et de l'halogène (ou de l'amino). C'est seulement lorsque l'hydroxyle est secondaire que l'on peut espérer obtenir une forme intermédiaire analogue à celle ci-dessus et important comme elle une transposition semihydrobenzoïnique.

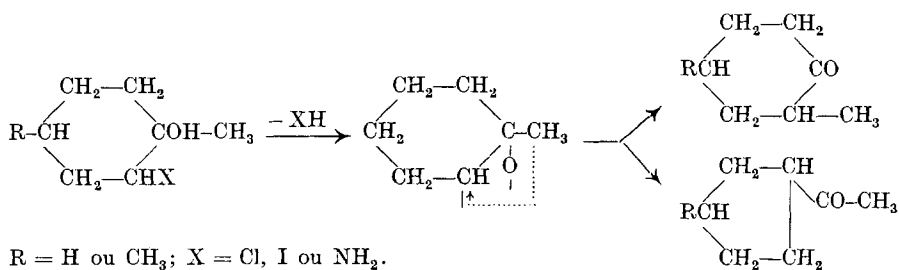
Toutefois les difficultés d'obtention de telles halohydrines et de tels aminoalcools font que ces réactions n'ont pas été tentées jusqu'à présent.

Par contre avec les halohydrines dont l'hydroxyle est tertiaire et qu'on prépare facilement en faisant agir XOH sur les cyclènes ou XH sur les époxydes correspondants, la forme intermédiaire produite dans la déshalogénéation argentique est différente, puisque l'oxygène reste attaché sur le carbone tertiaire. Il se produit alors une transposition semipinacolique comportant une double migration: d'une part la migration d'un méthyle avec formation de cyclohexanone, c'est-à-dire avec conservation du cycle, d'autre part la migration d'un CH₂ avec formation d'acétyl-cyclopentane, c'est-à-dire avec raccourcissement du cycle³⁾

¹⁾ Tiffeneau, C. r. **195**, 1284 (1932).

²⁾ Levy et Sfiras, Bl. [4] **49**, 1830 (1931).

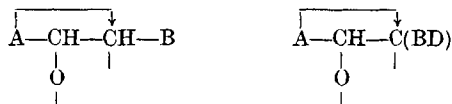
³⁾ Tiffeneau, Weill et Tchubar, C. r. **205**, 145 (1937).



R = H ou CH₃; X = Cl, I ou NH₂.

De même par désamination nitreuse des aminoalcools correspondant à la formule ci-dessus (X = NH₂), on obtient les deux cétones théoriquement possibles, mais avec prépondérance de l'acétyl-cyclopentane¹).

L'étude d'ensemble que nous venons de faire de la transposition hydrobenzoïnique ou semihydrobenzoïnique nous a permis de montrer que, quelles que soient les réactions mises en jeu, déshydratation des glycols, isomérisation des époxydes, déshalogénéation des halohydrines et désamination des aminoalcools, cette transposition, qui comporte la formation d'aldéhydes avec migration du radical voisin de la fonction alcool secondaire, se produit chaque fois qu'il y a passage par l'une des deux formes intermédiaires suivantes:



à condition toutefois que A et B soient des radicaux phényle ou vinyle²) ou encore des chaînons d'un cycle saturé, D pouvant être un radical quelconque. Cette analogie que présente la chaîne cyclanique avec les radicaux phényle et vinyle pose la question de savoir si les chaînons dont elle est constituée jouent le même rôle attracteur d'électrons que les radicaux phényle et vinyle dont on sait quelle est l'influence qu'ils exercent sur la nature de l'hydrogène s'éliminant avec OH, X ou NH₂ pour former H₂O, XH ou NH₃. C'est là un problème non encore élucidé et d'autant plus complexe qu'un autre facteur semble intervenir, à savoir les aptitudes migratrices relatives du radical A et de l'hydrogène voisin.

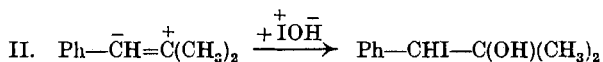
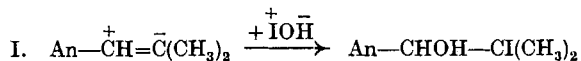
Cette question des aptitudes migratrices relatives des divers radicaux entre eux et par rapport à l'hydrogène est loin d'être résolue. Par contre le problème des capacités affinitaires des divers radicaux a permis, notamment en ce qui concerne la comparaison des radicaux anisyle et phényle, d'expliquer le comportement si différent de

¹) Mousseron et Souche, Bl. [5] 2, 1102 (1935).

²) Nous avons vu que dans le cas où A est un phényle (et non un anisyle), B et D étant des radicaux aliphatiques, la transposition hydrobenzoïnique a lieu.

diverses réactions qui sont relatives à des composés possédant cependant la même structure. Il semble d'ailleurs que l'on puisse judicieusement se baser sur l'orientation des réactions de déshydratation des glycols et d'isomérisation des époxydes pour évaluer les capacités affinitaires des divers radicaux, à condition bien entendu d'envisager des réactions analogues et, par exemple, de ne pas comparer, comme l'a fait *Favorsky*¹⁾, l'isomérisation des époxydes par catalyse thermique et leur isomérisation par les halogénures métalliques (chlorure de zinc) ou éventuellement par les éthers de chlorure de magnésium.

Grâce à cette notion de capacité affinitaire, qui se confond dans certains cas avec celle d'électronégativité, on peut aborder fructueusement le problème de la fixation des acides hypohalogénés qui, dans le passé, a mis aux prises trois grands noms de la chimie organique, *Louis Henry*, *Markownikoff* et *Arthur Michael*. Il est désormais bien établi que la fixation différente de IOH sur l'anisyl-diméthyl-éthylène et le phényl-diméthyl-éthylène ne peut s'expliquer que par la forte électronégativité de l'anisyle par rapport à celle des deux méthyles, alors que le phényle est au contraire d'une électronégativité relativement plus faible.



Les iodhydrines ainsi obtenues fonctionnent en effet tout différemment dans les réactions de déshalogénéation puisque la première (I) conduit à une transposition semipinacolique tandis que la seconde (II) donne lieu à une transposition semihydrobenzoïnique.

Comme nous l'avons exposé dans une série de mémoires publiés en 1931²⁾³⁾⁴⁾, l'étude des valeurs affinitaires des divers radicaux se trouve liée intimement à celle des transpositions moléculaires, et la transposition hydrobenzoïnique en particulier ne peut être logiquement conçue que si l'on fait intervenir non seulement les aptitudes migratrices préférentielles du radical phényle et des radicaux qui peuvent le remplacer, mais encore les fortes capacités affinitaires ou les propriétés attractives d'électrons de ces mêmes radicaux.

Paris, Faculté de Médecine, Laboratoire de
Pharmacologie et de matière médicale.

¹⁾ *Favorsky*, C. r. **199**, 1229 (1934).

²⁾ *Tiffeneau*, Bl. [4] **49**, 1595—1605 (1931).

³⁾ *Tiffeneau*, *J. Lévy* et *P. Weill*, Bl. [4] **49**, 1606—1617 (1931).

⁴⁾ *Tiffeneau* et *J. Lévy*, Bl. [4] **49**, 1618—1709 (1931).