

ADDITION DE L'ACIDE THIOCYANIQUE AUX ACÉTYLENIQUES A L'AIDE DE Hg(II)—I

ADDITION DU GROUPEMENT (SCN)⁻ EN PRESENCE D'UN ACIDE FORT

MICHEL GIFFARD, JACK COUSSEAU* et LUCIEN GOUIN avec la collaboration technique de
MARIE-RENEE CRAHE

Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques,† Université
d'Angers, Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

(Received in France 15 March 1983)

Abstract—Mercury(II) thiocyanate Hg(SCN)₂ catalyses thiocyanic acid HSCN addition to unactivated acetylenic compounds R¹-C≡C-R². Bonding of the SCN moiety to carbon occurs through sulphur or nitrogen depending upon the influence of R¹ and R²; vinyl thiocyanates NCS-C(R¹)=CH₂ are obtained specifically from terminal acetylenic compounds but some symmetrically disubstituted alkynes may afford vinyl isothiocyanates SCN-C(R¹)=CH-R² (R¹=R²=Et, n-Bu). A simple preparation of tetraphenylphosphonium hydrogen dithiocyanate Ph₄P⁺[H(SCN)₂]⁻ is reported.

L'intérêt en chimie organique du groupe SCN des thiocyanates R-SCN et isothiocyanates R-NCS a été souligné dernièrement par plusieurs mises au point.¹ Si ce groupe est fixé sur un carbone éthylenique (thio- ou isothiocyanate vinyliques), de nouvelles possibilités d'utilisation doivent apparaître: nous avons observé que les isothiocyanates vinyliques s'additionnent aux diénophiles pauvres en électrons et certains thiocyanates vinyliques subissent une réaction d'hétérocyclisation intramoléculaire sous l'influence d'un nucléophile (travaux en cours).

Mais, malgré des travaux récents,²⁻⁴ les méthodes de préparation des thio- et isothiocyanates vinyliques restent rares. L'addition de l'acide thiocyanique aux acétyléniques était jusqu'ici réservée aux acétyléniques conjugués et inconnue sur les triples liaisons -C≡C- non activées. Nous montrons ici que cette addition est rendue possible par la présence d'un acide de Lewis.

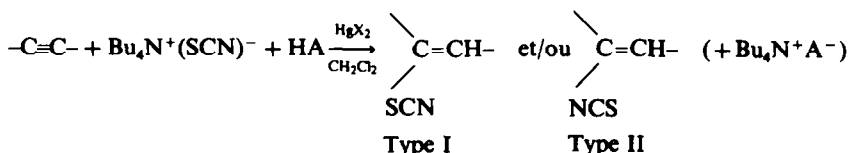
Conditions générales de réaction

L'addition de HSCN aux acétyléniques R¹-C≡C-R² (voir Tableau 2) peut être effectuée dans le dichlorométhane selon le procédé A représenté par le schéma suivant:

posés des types I et II. Le milieu réactionnel est formé des composés suivants dissous dans CH₂Cl₂ en proportions équimoléculaires: l'acétylénique R¹-C≡C-R², le thiocyanate de tétrabutyl ammonium, Bu₄N⁺(SCN)⁻, un acide fort HA (K_{HA} ≥ K_{HSCN}) (H₂SO₄ ~ 96%, HCl gazeux sec ou HBF₄ à 54% dans Et₂O).

L'acide thiocyanique peut être considéré comme généré in-situ par le mélange Bu₄N⁺, (SCN)⁻ + HA. Toutefois, HSCN n'est probablement pas libre mais associé à l'anion A⁻ issu de HA (ou à Et₂O dans le cas de la solution étherée de HBF₄). L'interaction relativement forte de HSCN avec de nombreuses bases de Lewis a été étudiée.⁷

Par rapport aux résultats exposés ici, obtenus avec des acides forts, l'utilisation d'acides faibles R-CO₂H dans les mêmes conditions ralentit l'addition et favorise beaucoup la formation des dérivés de type II (isothiocyanates) (Travaux en cours). La polymérisation facile et les caractéristiques mal définies de l'acide thiocyanique sont responsables des divergences observées dans la détermination expérimentale de son pK; l'ensemble des valeurs reportées⁶ montre toutefois que le pK de HSCN est voisin de celui de H₃O⁺.



Suivant la nature du substrat insaturé de départ, on obtient des thiocyanates vinyliques (dérivés de type I), des isothiocyanates vinyliques (dérivés de type II), ou des mélanges, en proportions variables, des com-

Nous avons pu aussi utiliser comme source de HSCN le sel Ph₄P⁺[H(SCN)₂]⁻ (53): l'ion [H(SCN)₂]⁻, analogue aux ions hydrogénéodihalogénures⁸ HX₂⁻, contient un ion (SCN)⁻ associé

Tableau 1.

Essais Procédé a)	Thiocyanate d'onium	Acide HA (Concentration en mole/l) c)	Acide de Lewis (Concentration en mole/l)	Temps de réaction d) (heures)	Produits : Proportions relatives (%)		
					25	$C_7H_{15}CO-CH_3$	$C_7H_{15}-C(Cl)(Cl)-CH_2$
N° 1	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$HgSO_4 (1)$	0,5	28	72	
N° 2	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$HgCl_2 (1)$	0,5	30	15	55
N° 3	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$Hg(SCN)_2 (1)$	3	86,5	13,5	
N° 4	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (0,5)$	$Hg(SCN)_2 (1)$	2	62	38	
N° 5	Bu_4N^+, SCN^-	$HBF_4-Et_2O (1)$	$Hg(SCN)_2 (1)$	13	100	0	
N° 6	Bu_4N^+, SCN^-	$HCl (1)$	$Hg(SCN)_2 (1)$	8	97	0	~ 3
N° 7	$Ph_4P^+ [H(SCN)_2]^-$	$(0,5)$	$Hg(SCN)_2 (0,5)$	28,5	100	0	
N° 8	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$Hg(SCN)_2 (0,5)$	3,5	89	11	
N° 9	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$Hg(SCN)_2 (0,2)$	14	90,5	9,5	
N° 10	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$Hg(SCN)_2 (0,1)$	53	89,5	10,5	
N° 11	Bu_4N^+, SCN^-	$H_2SO_4 (1)$	$Hg(SCN)_2 (0,05)$	192	91,5	8,5	
Procédé b)		$HSCN (2)$	$Hg(SCN)_2 (1)$	5	97	3	

a) Température 40°C - Concentration du sel d'onium et du nonyne-1 (5) = 1 mole/l (essais N° 1-6 et 8-11) et 0,5 mole/l (essai N° 7)

b) $Ph_4P^+, H(SCN)_2$ 2 moles solubles

c) Température 20°C. Solution étherée d'acide thiocyanique, utilisée en excès, la concentration n'étant pas définie de façon précise
HA est utilisé en proportion équimoléculaire par rapport à 5 et au sel d'onium sauf dans l'essai n° 4 où nous avons cherché à utiliser les deux protons de H_2SO_4 ; en raison de la proportion importante de cétone formée dans ce cas, nous avons utilisé pour les autres essais (N° 1-3 et 8-11) H_2SO_4 en proportion équimoléculaire.

d) Temps correspondant à un taux d'addition global d'au moins 95 %.

à une molécule de HSCN ((53) remplace à la fois $\text{Bu}_4\text{N}^+(\text{SCN})^-$ et HA).

Le milieu réactionnel ainsi défini n'entraîne l'addition de HSCN sur un acétylénique non activé que si on y ajoute un acide de Lewis. Celui-ci sera pratiquement toujours un sel mercurique HgX_2 ; en effet AlCl_3 , BF_3 en solution étherée, $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ et ZnCl_2 ne nous ont pas permis de fixer HSCN sur le nonyne-1 (5); dans le cas particulier du phénylacétylène (6) toutefois, l'utilisation de $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ et de ZnCl_2 rend possible l'addition de HSCN.

Le Tableau 1 indique les résultats obtenus en soumettant le nonyne-1 (5) à l'action de divers mélanges réactionnels de ce type. A partir de ces résultats le procédé A a pu être affiné. On utilise le plus couramment comme acide HA l'acide sulfurique H_2SO_4 , facile d'emploi et qui donne les temps de réaction les plus courts, bien qu'il entraîne la formation secondaire de la cétone $\text{R}^1-\text{COCH}_2-\text{R}^2$ correspondant à l'hydratation de la triple liaison (10-15%). L'utilisation de HBF_4 n'entraîne pas la

formation de nonanone-2 à partir du nonyne-1 (5), toutefois la formation de $\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}_3$ est observée avec cet acide à partir du phénylacétylène (6); en outre la vitesse de réaction est nettement diminuée en remplaçant H_2SO_4 par HBF_4 (comparer dans le Tableau 1 les essais n°3 et 5). L'emploi du composé Ph_4P^+ , $[\text{H}(\text{SCN})_2]^-$ (53) simplifie le milieu réactionnel en évitant l'introduction d'anions différents de $(\text{SCN})^-$ mais son prix de revient élevé en interdit pratiquement l'utilisation en synthèse et le composé analogue Bu_4N^+ , $[\text{H}(\text{SCN})_2]^-$ n'a pu être préparé avec un rendement convenable. On utilise le plus couramment comme acide de Lewis HgX_2 le thiocyanate mercurique $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. En effet l'hydratation devient majoritaire si le sel mercurique est HgSO_4 (essai n°1); de même HgCl_2 (essai n°2) entraîne la formation du chloro-2 nonène-1 issu de l'addition de HCl . $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ peut être employé en quantité catalytique (essais n° 8-11); au-dessus d'un certain palier (vers 0.2-0.5 mole/l) l'augmentation de la quantité de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ n'accélère plus la réaction, probablement

Tableau 2.

N°	Acétyléniques		Procédé a)	Composés vinyliques		Proport. relatives (%)	Temps de réact. (h)	Rendement global (%)
	R^1	R^2		N°	Formules			
<u>1</u>	H	H	A (temp. 20°C.)	<u>19</u>	$\text{NCS}-\text{CH}=\text{CH}_2$	100	168	55
<u>2</u>	n-Pr	H	A $\text{Hg}(\text{SCN})_2$: 0,5 mole/l temp. 35°C	<u>20</u>	$\text{Pr}-\text{C}=\text{CH}_2$ SCN	95	10	65
				<u>21</u>	$\text{Pr}-\text{C}=\text{CH}_2$ NCS	5		
<u>3</u>	n-Bu	H	A	<u>22</u>	$\text{Bu}-\text{C}=\text{CH}_2$ SCN	95	4	69
				<u>23</u>	$\text{Bu}-\text{C}=\text{CH}_2$ NCS	5		
<u>4</u>	n-C ₆ H ₁₃	H	A $\text{Hg}(\text{SCN})_2$: 0,1 mole/l	<u>24</u>	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}=\text{CH}_2$ SCN	100	88	71
<u>5</u>	n-C ₇ H ₁₅	H		<u>25</u>	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}=\text{CH}_2$ SCN	97	3	72
				<u>26</u>	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}=\text{CH}_2$ NCS	3		
<u>6</u>	Ph	H	A	<u>27</u>	$\text{Ph}-\text{C}=\text{CH}_2$ SCN	100	10	63
<u>7</u>	t-Bu	H	A	<u>28</u>	$\text{t-Bu}-\text{C}=\text{CH}_2$ SCN	70	30	63
				<u>29</u>	$\text{t-Bu}-\text{C}=\text{CH}_2$ NCS	30		
<u>8</u>	Et	Et	A	<u>30</u>	$\text{Et}-\text{C}=\text{CH}-\text{Et}$ (Z) c)	17	46	60
				<u>31</u>	$\text{Et}-\text{C}=\text{CH}-\text{Et}$ NCS	83 (Z/E=88/12)		
<u>9</u>	n-Bu	n-Bu	A	<u>32</u>	$\text{Bu}-\text{C}=\text{CH}-\text{Bu}$ (Z) c)	14	144	77
				<u>33</u>	$\text{Bu}-\text{C}=\text{CH}-\text{Bu}$ NCS	86 (Z/E=85/15)		
<u>10</u>	Me	Me	A temp. 20°C	<u>34</u>	$\text{Me}-\text{C}=\text{CH}-\text{Me}$ (Z) c)	82	240	55
				<u>35</u>	$\text{Me}-\text{C}=\text{CH}-\text{Me}$ (Z) NCS	18		

Tableau 2 (Suite).

Acétyléniques			Procédé ^{a)}	Composés vinyliques		Proport relatives (%)	Temps de réact (h)	Rendement global (%)
N°	R ¹	R ²		N°	Formules			
11	Me	n-Pr	A	36	Me-CH=C-Pr (Z) c) SCN	22	65	57
				37	Me-C=CH-Pr (Z) c) SCN	25		
				38	Me-CH=C-Pr NCS	27 (Z/E ~ 85/15)		
				39	Me-C=CH-Pr NCS	26 (Z/E ~ 85/15)		
12	Me	Ph	A	40	Me-C=CH-Ph (Z) SCN	84	408	43
				41	Me-C=CH-Ph (Z) c) NCS	10		
				42	Me-CH=C-Ph b, d) (SCN)	~ 4		
				43	Me-C=CH-Ph (E) c, d) (SCN)	~ 2		
13	MeOCH ₂ -	H	A	44	MeOCH ₂ -C=CH ₂ SCN	95	10	75
				45	MeOCH ₂ -CH=CH-SCN (Z)	~ 5		
14	HOCH ₂ -	H	B temp. 20°C	46	HOCH ₂ -C=CH ₂ SCN	100	10	décomp.
15	Me ₂ NCH ₂ -	H	A (HA = HCl)	47	Me ₂ NCH ₂ -C=CH ₂ SCN	60	72	décomp.
				48	Me ₂ NCH ₂ -CH=CH-SCN (Z)	40		
16	MeS-	n-C ₅ H ₁₁	A (sans Hg(II)) (HA = HBF ₄)	49	MeS-C=CH-C ₅ H ₁₁ b) SCN	74 (2 isom=80/20)	16	73
				50	MeS-C=CH-C ₅ H ₁₁ b) NCS	26 (2 isom ~ 75/25)		
17	H	-CO ₂ Me	A (sans Hg(II))	51	NCS-CH=CH-CO ₂ Me	100 (Z/E=86/14)	30	86
18	-CO ₂ Me	-CO ₂ Me	A (sans Hg(II))	52	MeO ₂ C-C=CH-CO ₂ Me SCN	100 (Z/E=80/20)	8	80

a) En règle générale les résultats indiqués dans ce tableau ont été observés lors de l'application du procédé A (solution de Bu₄N⁺ SCN⁻, H₂SO₄ et Hg(SCN)₂, concentration molaire de tous les réactifs, température 40°C); toute modification par rapport à ces conditions est signalée.

b) Stéréochimie non déterminée - c) Stéréochimie la plus vraisemblable, mais non déterminée avec certitude (voir partie expérimentale) - d) S- ou N- fixation de (SCN) non définie.

en raison de la limite de solubilité du catalyseur dans le milieu réactionnel.

Si l'emploi comme solvant de CH₃CN ou de CH₃OH ne permet pas la réaction d'hydrothiocyanatation du nonyne-1 (5), par contre cette addition peut être réalisée dans l'éther suivant un mode opératoire légèrement modifié (procédé B): Hg(SCN)₂ est toujours utilisé, mais la solution de Bu₄N⁺, (SCN)⁻ + HA dans CH₂Cl₂ est remplacée par une solution étherée d'acide thiocyanique préparée selon Klason.⁹

L'essai sur le nonyne-1 (5) (Tableau 1, essai n°12) montre que ce procédé B se compare avantageusement au procédé A d'un point de vue synthétique (économie du cation Bu₄N⁺, faible quantité de cétone formée, temps de réaction à température ambiante du même ordre, à quantité égale de Hg(SCN)₂, que celui observé avec le procédé A à 40°). Toutefois la concentration de HSCN dans l'éther ne

peut être définie avec précision, de plus la solution étherée d'acide thiocyanique ne se conserve pas et doit être préparée juste avant l'emploi et, pour ces raisons, le procédé B n'a pas été utilisé de façon systématique dans l'étude comparative réalisée ici mais seulement dans quelques cas.

Le procédé A, dans les conditions précisées plus haut, a été appliqué (voir Tableau 2) à l'acétylène (1) et à des alcynes monosubstitués (2-7): le taux de conversion est pratiquement quantitatif, compte-tenu de la réaction parasite d'hydratation, les produits d'hydrothiocyanatation peuvent en général être isolés avec des rendements de l'ordre de 70%. Pour les dérivés 3-5 les temps de réaction à 40° sont comparables à ceux observés pour le nonyne-1 (5) (Tableau 1) (soit 3 à 4 h si Hg(SCN)₂ est employé en quantité stoechiométrique), ils sont supérieurs dans le cas du phénylacétylène (6) et surtout du diméthyl-3,3 butyne-1 (7). Ce procédé A a été appliqué à des

alcynes disubstitués (8-12): la réaction est plus lente qu'avec (5) (4-5 jours avec $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ stoechiométrique; les isothiocyanates qui sont alors formés se dégradent un peu en présence de l'acide sulfurique contenu dans le milieu réactionnel, et si l'on utilise une quantité plus faible de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, l'allongement du temps de réaction entraîne une dégradation importante) mais les rendements sont comparables sauf pour le phényl-1 propyne-1 (12): dans ce cas, même en présence d'un excès de $\text{Bu}_4\text{N}^+(\text{SCN})^-$ et d'acide sulfurique, il reste environ 25% de (12) qui ne réagit plus après deux semaines de contact. Ce procédé A a été appliqué à quelques composés acétyléniques fonctionnels (13-18). Les dérivés issus de l'addition sur le propyne-2 ol-1 (14) et sur le N,N-diméthylamino-3 propyne-1 (15) n'ont toutefois pu être isolés en raison de leur instabilité. D'autre part, comme le laissaient prévoir les données de la littérature concernant l'addition de HSCN aux triples liaisons activées,¹ l'adjonction du catalyseur mercurique n'est pas nécessaire pour obtenir cette addition sur les esters acétyléniques conjugués (17-18). Nous avons constaté qu'il en est de même en ce qui concerne l'addition sur le méthyl-thio-1 heptyne-1 (16).

Par contre, nous n'avons pu additionner HSCN ni au diphenyl-acétylène ni au triméthysilyl-acétylène: ces deux composés restent inchangés dans le milieu réactionnel après une semaine de contact; dans le cas du triméthysilyl-1 hexyne-1 une coupure de la liaison C-Si précède l'addition de HSCN sur l'hexyne-1 (3) formé qui conduit ensuite au thiocyanato-2 hexène-1 (22).

L'addition de deux molécules d'acide thiocyanique sur la triple liaison n'a jamais été observée. D'ailleurs le thiocyanato-éthylène (19) isolé, puis remis dans les conditions de départ de l'addition de HSCN sur C_2H_2 (1) ($\text{Bu}_4\text{N}^+(\text{SCN})^-$; H_2SO_4 ; $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ et (19) en quantités équimoléculaires dans CH_2Cl_2) ne subit pas de bis-addition après une semaine de contact à 40°; il en est de même du mélange de dérivés de types I et II (30) et (31) issu de l'addition sur l'hexyne-3 (8).

Isomérisation des produits formés

L'addition de l'ensemble $[\text{H}^+, (\text{SCN})^-]$ à un acétylénique $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$ entraîne, pour l'éthylénique formé, trois possibilités d'isomérisation: régio-isomérisation liée à la fixation du proton sur l'un ou l'autre des deux carbones acétyléniques, stéréo-isomérisation Z-E, et S- ou N-fixation de $(\text{SCN})^-$. Dans le cas le plus complexe ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$; $\text{R}^1, \text{R}^2 \neq \text{H}$) on attend donc au maximum huit adduits $[\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2, \text{HSCN}]$ différents. Le Tableau 2 donne la répartition des isomères formés par addition de HSCN sur les substrats (1-18).

Régiochimie. Le sens d'addition sur les acétyléniques dissymétriques est facilement mis en évidence par RMN ^1H . La réaction est régiospécifique dans la majorité des cas étudiés. En ce qui concerne les acétyléniques mono-substitués (2-7, 14, 17), elle obéit à la règle de Markownikow (fixation du proton sur le carbone déjà hydrogéné des alcynes-1 non activés et sur le carbone-2 dans le cas du propynoate de méthyle (17)). Dans le cas du méthylthio-1 heptyne-1 (16) l'ion $(\text{SCN})^-$ se fixe exclusivement sur le carbone porteur du substituant $-\text{SCH}_3$; dans celui du phényl-1 propyne-1 (12), il se fixe sur le carbone porteur du méthyle conduisant ainsi à des phényl-1 (iso) thiocyanato-2 propènes-1 $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}(\text{SCN})-\text{CH}_3$ (40)

et (41) et il n'y a pas plus de 4% du dérivé d'orientation inverse phényl-1 (iso) thiocyanato-1 propène-1 (42).

Par contre, en raison de l'effet inductif attracteur du groupement $-\text{CH}_2\text{NH}^+\text{Me}_2$, l'addition de HSCN sur le N,N-diméthylamino-3 propyne-1 protoné (15), comme celle de HCl ,¹⁰ n'est pas régiospécifique et conduit, à côté du dérivé Markownikow (47), à environ 40% du dérivé (48) de régiochimie inverse, et l'éther propargylique (13) de structure comparable à celle de (15) donne une faible proportion (5%) de méthoxy-3 thiocyanato-1 propène-1 (45); l'hexyne-2 (11) conduit à un mélange de régioisomères en proportions égales ($\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}(\text{SCN})=\text{CH}-\text{CH}_3$: 49% et $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{C}(\text{SCN})-\text{CH}_3$: 51%).

Stereochimie. Les éthyléniques par addition de HSCN sur les acétyléniques (8-12) et (15-18) sont susceptibles d'exister sous forme de couples de stéréoisomères Z et E. Sauf pour les adduits issus de (16), nous avons pu leur attribuer une configuration précise grâce à la RMN ^1H (éventuellement à l'aide de l'effet Overhauser): dans tous ces cas, l'anti-addition des fragments H^+ et $(\text{SCN})^-$ sur la triple liaison est largement prédominante (voir Tableau 2).

Mode de fixation de $(\text{SCN})^-$. De même que les composés saturés correspondants, les thio- (I) et isothiocyanates vinyliques (II) se distinguent très nettement par l'absorption ν_{CN} en infrarouge:¹¹ les dérivés de type I donnent une bande très fine dont la position varie très peu autour de 2160 cm^{-1} , par contre les dérivés de type II donnent une bande large et plus intense centrée entre 2000 et 2100 cm^{-1} . Nous avons de plus constaté que les composés S-liés ont en chromatographie en phase gazeuse sur colonne polaire (Carbowax) un temps de rétention plus élevé que celui de leurs isomères N-liés; en RMN ^1H le déplacement chimique δ des protons vinyliques des thiocyanates est toujours supérieur de 0.4 à 0.7 ppm à celui qu'on observe pour les isothiocyanates correspondants. Ces deux dernières particularités permettent la détermination quantitative des proportions dans les mélanges (I + II).

Sur l'acétylène (1) et les acétyléniques mono-substitués (2-6, 13-15, 17) $(\text{SCN})^-$ se fixe par le soufre; on observe cependant à partir des alcynes-1 la formation de petites quantités d'isothiocyanates (voir Tableau 2) si $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ est utilisé en quantité stoechiométrique, mais ces dérivés de type II sont totalement absents si on limite à 10% la quantité de catalyseur par rapport à l'acétylénique de départ. Cette dernière méthode, comme nous l'avons signalé dans une communication préliminaire,¹² constitue une voie d'accès spécifique aux thiocyanato-2 alcènes-1. Toutefois, le diméthyl-3, 3 butyne-1 (7) se distingue des autres alcynes-1 en donnant une proportion notable de l'isothiocyanate (29) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{NCS})=\text{CH}_2$.

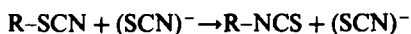
A partir des acétyléniques di-substitués (le butyne-2 dioate de méthyle 18 mis à part), le procédé A entraîne la formation de mélanges de dérivés S- et N-liés en proportions variables: les isothiocyanates dominent nettement dans le cas de l'hexyne-3 (8) et du décène-5 (9), les composés S-liés restent majoritaires dans le cas du butyne-2 (10), du phényl-1 propyne-1 (12) et du méthyl-thio-1 heptyne-1 (16), tandis que l'addition sur l'hexyne-2 (11) donne un mélange (I + II) en proportions à peu près égales

(type I: 47%; type II: 53%). D'autre part des thiocyanates sont seuls formés par la réaction sur les esters conjugués (17) et (18).

Enfin la comparaison des procédés A et B vis à vis de quelques acétyléniques mono-substitués (1, 5, 13) et di-substitués (8, 9, 12) fait apparaître une seule différence: le taux de formation de dérivés N-liés est légèrement plus important par le procédé B avec les acétyléniques di-substitués; en particulier ce procédé B permet d'obtenir uniquement les isothiocyantes (31) et (33) à partir de l'hexyne-3 (8) et du décène-5 (9).

DISCUSSION

On sait que les thiocyanates R-SCN où le groupe -SCN est lié à un carbone saturé peuvent parfois être transformés en isothiocyantes R-NCVS qui sont thermodynamiquement plus stables.¹³ Cette réaction d'isomérisation thio-isothiocyante a été bien étudiée:¹⁴ elle résulte généralement d'une substitution nucléophile facilitée éventuellement par la présence d'ions (SCN)⁻ dans le milieu:



Toutefois ce processus d'isomérisation apparaît beaucoup moins vraisemblable dans le cas d'un thiocyanate vinylique car il impliquerait une substitution nucléophile sur un carbone sp² plus difficile que sur un carbone sp³.¹⁵ D'ailleurs il a été observé que le thiocyanatoéthylène (19) ainsi que le mélange de thiocyanate (30) et d'isothiocyante (31) issu de l'hexyne-3 (8) isolés puis remis dans le milieu réactionnel à 40° pendant une semaine ne subissent aucune isomérisation. Il apparaît donc concevable que, dans les conditions définies ici de la réaction d'addition de HSCN à la liaison $C\equiv C$, l'intervention de facteurs thermodynamiques, si elle ne peut être rigoureusement exclue, est néanmoins peu vraisemblable et que les différences dans les rapports I/II observés à partir d'acétyléniques différents doivent pouvoir être interprétés en termes cinétiques. (Par contre, dans des conditions différentes (addition de l'ion (SCN)⁻ au substrat acétylénique en l'absence d'acide fort) une isomérisation est susceptible d'intervenir au niveau des composés organomercuriques intermédiaires de type $R^1-C(SCN)=C(HgX)-R^2$; ainsi peut-on modifier après proto-démércuration le rapport I/II en faveur des composés II (travaux en cours)). Dans cette hypothèse il est intéressant d'examiner dans quelle mesure les résultats obtenus peuvent être expliqués dans le cadre de la théorie HSAB¹⁶ qui indique que le soufre de l'ion (SCN)⁻ est un centre basique mou et l'azote un centre basique plus dur.^{16b,c}

On remarque (Tableau 2) que le taux de formation d'isothiocyantes augmente avec le degré de substitution de la liaison $C\equiv C$ par des groupements alkyles: l'acétylène (1) et les alcynes mono-substitués $R^1-C\equiv C-H$ (avec R^1 linéaire) (2-5) donnent pratiquement uniquement des thiocyanates vinyliques alors que les alcynes di-substitués (8-11) donnent des mélanges (I + II). La formation d'isothiocyantes doit être favorisée par la dureté du substrat attaqué par l'ion (SCN)⁻; d'autre part l'addition de HSCN aux acétyléniques non activés se rattache à la classe des additions électrophiles (comme l'indique no-

tamment la nécessité de la catalyse mercurique)¹⁷ et doit donc faire intervenir un intermédiaire de type cationique. Tout ceci semble bien s'accorder avec l'hypothèse d'une augmentation de la dureté d'un tel intermédiaire avec l'accumulation de groupements alkyles sur la liaison $C\equiv C$, de même que le remplacement de H par R = alkyle dans CH_3^+ rend le centre C⁺ plus dur.¹⁶

Toutefois les modalités d'application de la théorie HSAB à l'interprétation du rapport I/II à partir d'un acétylénique donné sont délicates: en effet les mécanismes d'addition électrophile subissent de nombreuses variantes en fonction de la simultanéité plus ou moins marquée de l'attaque de l'électrophile et du nucléophile,¹⁸ et le développement d'un caractère cationique sur l'espèce intermédiaire attaquée par le nucléophile est donc plus ou moins important; il faut considérer:

(a) pour un état de transition de caractère ionique global donné la capacité des substituants R^1 et R^2 du motif acétylénique initial à renforcer ou diminuer la charge δ^+ effectivement localisée sur l'atome qui va subir l'attaque de (SCN)⁻ et donc la dureté ou la mollesse de cet atome: c'est peut-être à ce facteur que l'on peut attribuer l'augmentation du rapport (I/II) observé en remplaçant le groupe alkyle R^1 ($\neq Me$) d'un acétylénique di-substitué $R^1-C\equiv C-R^2$ (cas de (8) et (9)) par le groupe $-SCH_3$ (cas de $CH_3S-C\equiv C-C_3H_7$ (16)). L'intervention de doublets libres du soufre ($=C-S-CH_3 \leftrightarrow =C=\overset{+}{S}-CH_3$) peut délocaliser la charge +, rendre plus mou le carbone porteur de $-SCH_3$ et favoriser ainsi la S-fixation de (SCN)⁻. De même un comportement particulier plus donneur du groupement méthyle par rapport aux autres alkyles doit diminuer la charge δ^+ de l'intermédiaire issu de $Me-C\equiv C-Me$ (10) et expliquer la formation majoritaire de thiocyanate dans ce cas alors que $Et-C\equiv C-Et$ (8) et $Bu-C\equiv C-Bu$ (9) fournissent surtout des isothiocyantes; un tel comportement du groupement méthyle quand il est lié à un carbone insaturé n'est pas inhabituel et a pu être rationalisé en termes d'hyperconjugaison¹⁹ ou d'effet inductif π^{20} plus forts que pour les autres alkyles. La composition du mélange obtenu à partir de l'hexyne-2 $Pr-C\equiv C-Me$ (11), intermédiaire entre celle observée avec (8) et (9) d'une part et (10) d'autre part, est également significative de cette influence particulière du groupement méthyle.

(b) La capacité de ces substituants R^1 et R^2 à favoriser une attaque précoce du nucléophile au cours du déroulement de la réaction et donc à diminuer le caractère cationique de l'ensemble de l'entité attaquée par (SCN)⁻: ainsi la régiosélectivité de l'addition sur le phényl-1 propyne-1 (12) (associée à la stéréospécificité anti) est peut-être à rapprocher de la forte proportion de S-addition observée dans ce cas; dans le cadre d'une étude de l'addition de HCl sur (12), Fahey *et al.*²¹ attribuent en effet la formation minoritaire de l'adduit $Ph-CH=C(Cl)-CH_3$ Z, de régiochimie et de stéréochimie analogue à celle de nos adduits avec HSCN, à un mécanisme Ad3 concerté donc à un caractère ionique peu marqué de l'état de transition. Dans d'autres conditions où l'on dispose d'un ion chlorure particulièrement nucléophile, l'adduit $Ph-CH=C(Cl)-CH_3$ Z devient d'ailleurs majoritaire.²² C'est ce second effet qui explique aussi la S-fixation de (SCN)⁻ sur les esters conjugués (17) et (18), déjà observée sur quelques autres

acétyléniques activés:⁵ l'addition est ici de type nucléophile^{5c,17a} et (SCN)⁻ attaque une molécule neutre donc plus molle qu'un ion positif. Ceci est à rapprocher du fait que les réactions de substitution nucléophile de type S_N2 entre RX et (SCN)⁻ favorisent plus que les substitutions S_N1, la formation de dérivés S-liés.²³

Les deux effets mentionnés ci-dessus peuvent, tout en restant dans le cadre de la théorie HSAB, rendre compte de résultats apparemment contradictoires: la présence dans le substrat acétylénique d'un substituant donneur (par exemple -SCH₃ dans C₃H₁₁-C≡C-SCH₃ (16)) peut favoriser la formation de dérivés S-liés par délocalisation de la charge positive d'un intermédiaire cationique, mais un groupement attracteur puissant (cas des esters conjugués 17 et 18) peut aboutir au même résultat en induisant une attaque de (SCN)⁻ directement sur le substrat neutre.

D'autre part la possibilité de l'intervention d'effets stériques, mis en évidence dans le cas de l'addition de l'acétate mercurique aux phényl-1 alcynes-1,²⁴ ne peut être rejetée: le rôle d'agent nucléophile doit être joué, au moins en partie, par un ion (SCN)⁻ non pas libre mais coordonné au mercure par l'atome de soufre^{23,25} et cet atome doit donc être encombré. Toutefois cette intervention éventuelle ne contredira pas les effets électroniques précédemment discutés car elle jouera dans le même sens: un encombrement stérique accru de groupements alkyle au niveau de la liaison acétylénique (par exemple alcyne di-substitué par rapport à alcyne mono-substitué) doit en effet défavoriser la formation de dérivés S-liés. De même le comportement particulier du groupement tertibutyle (le diméthyl-3, 3 butyne-1 (6) donne une fraction notable d'isothiocyanate (29) à la différence des alcynes-1 linéaires) peut être attribué à un effet stérique mais aussi électronique (pas de possibilité d'hyperconjugaison avec t-Bu¹⁹); la même remarque peut être appliquée en sens inverse à l'effet du groupe méthyle discuté plus haut.

Enfin la comparaison de nos résultats sur les acétyléniques avec les données de la littérature concernant l'addition de HSCN aux éthyléniques^{1,26} montre que la nature double ou triple de la liaison attaquée n'est pas un facteur déterminant pour le mode de fixation de (SCN)⁻; avec les uns et les autres, on obtient des thio- ou isothiocyanates suivant la nature des substituants de la liaison multiple. Cependant, dans l'ensemble, comparés aux éthyléniques d'enchaînement carboné similaire, les acétyléniques paraissent donner plus de dérivés S-liés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian T-60 à partir de solutions dans CDCl₃, les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm (s: singulet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet). L'expérience d'effet Overhauser sur le composé 40 a été réalisée au Laboratoire de Chimie organique physique de l'Université de Nantes sur un appareil Varian XL 100, le spectre UV de 24 sur un appareil Beckmann DB-GT. Les composés pour lesquels le mot analyse est suivi d'une formule explicite présentent une analyse élémentaire (C, H, N, S) correcte (Service de Microanalyse du CNRS). Les acétyléniques de départ ont été généralement préparés suivant les méthodes décrites par Brandsma.²⁷ Le thiocyanate mercurique Hg(SCN)₂ est obtenu par échange entre Hg(NO₃)₂ et KSCN en milieu aqueux,²⁸ le thiocyanate de

tétrabutylammonium Bu₄N⁺, (SCN)⁻ par échange entre Bu₄N⁺, Br⁻ et KSCN dans CH₃CN ou CH₃OH (élimination de KBr qui précipite).

Essai de réactivité sur le nonyne-1 (5) (Tableau 1)

Les réactifs sont introduits dans 10 ml de CH₂Cl₂ (distillé sur CaH₂) dans l'ordre suivant: Bu₄N⁺, (SCN)⁻; acide AH: nonyne-1 (5); sel mercurique. Le mélange réactionnel, isolé de l'humidité atmosphérique par un tube absorbant garni de CaCl₂, est agité à 40° (léger reflux du solvant). L'évolution de la réaction est suivie par l'analyse en chromatographie en phase gazeuse (CPG) de prélèvements de 2, 5 μ l effectués sur le mélange réactionnel à des temps variables jusqu'à ce que la quantité de 5 restant soit inférieure ou égale à 5% de la quantité initiale. Les conditions de chromatographie (colonne Carbowax 20 M à 10% sur Chromosorb W (80-100 mesh) de longueur 2 m, température: 170°, débit du gaz vecteur (N₂): 6.6 cm³/mn) permettent de séparer et de doser par comparaison à des mélanges étalons le composé de départ (nonyne-1 (5): temps de rétention 1 min 30s) et le produit final (thiocyanato-2 nonène-1 (25): 10 min 30s). Suivant les cas, on peut mettre aussi en évidence certains des produits secondaires suivants: nonanone-2 (temps de rétention: 2 mn 30s); chloro-2 nonène-1 (2 min) et, à l'état de traces, isothiocyanato-2 nonène-1 (26) (6 min 30s).

Préparation de l'hydrogénodithiocyanate de tétraphénylphosphonium (53)

A une solution de 10 g (23.85 mmoles) de Ph₄P⁺Br⁻ dans 100 ml d'acétonitrile, on ajoute 11.9 mmoles d'acide sulfurique à 96% dilué dans 50 ml de CH₃CN puis une solution de 47.70 mmoles de KSCN dans 100 ml de CH₃CN. Le précipité (KBr + $\frac{1}{2}$ K₂SO₄) qui se forme immédiatement est éliminé par filtration. L'évaporation sous pression réduite de l'acétonitrile permet ensuite d'obtenir 10.90 g de 53 (Rdt: 97%) cristallisé sous formes d'aiguilles. RMN: C₆H₅: ~ 8 ppm (m, intensité 20); H(SCN)₂: 9 à 12 ppm (δ variable avec la concentration) (s, intensité 1). IR: ν_{CN} : 2050 cm⁻¹ (large). La fixation d'une molécule d'acide thiocyanique est établie par un dosage acidimétrique. Analyse: C₂₆H₂₁N₃PS₂. A partir de Ph₄As⁺, HCl₄⁻, 2H₂O on a pu obtenir de façon analogue le sel Ph₄As⁺, [H(SCN)₂]⁻, dont la préparation par une autre méthode a déjà été signalée.²⁹

Addition de HSCN aux acétyléniques (1-18)

Les synthèses des thio- et isothiocyanates vinyliques ont été généralement réalisées à partir de 0.1 mole du dérivé acétylénique correspondant, cette quantité peut être toutefois accrue sans problèmes particuliers.

Pour chacun des dérivés acétyléniques étudiés, nous précisons le mode opératoire général choisi, A ou B (et éventuellement des modifications de détail particulières à certains composés) et les caractéristiques physiques des (iso)-thiocyanates vinyliques obtenus (composés liquides pour la plupart, d'odeurs très caractéristiques et souvent irritants). Dans les cas où la réaction conduit à un mélange d'isomères, la distillation ne permet jamais leur séparation parfaite bien que les isothiocyanates soient toujours un peu plus volatils que les thiocyanates correspondants, les températures d'ébullition observées dans ces cas ne sont donc données qu'à titre indicatif. Les proportions des divers produits dans ces mélanges sont déterminées par RMN et confirmées par CPG, les deux déterminations coïncident avec une incertitude de l'ordre de 2%.

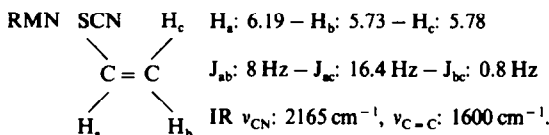
Procédé A. On dissout 0.1 mole de Bu₄N⁺(SCN)⁻ dans 100 ml de CH₂Cl₂ puis on ajoute successivement 0.1 mole d'acide HA (sauf précision contraire H₂SO₄ à 96%), 0.1 mole de composé acétylénique et le thiocyanate mercurique Hg(SCN)₂ (0.01 à 0.1 mole suivant les cas). Le mélange réactionnel est ensuite soumis à agitation magnétique à 40° durant un temps variable qui sera précisé dans chaque cas. L'addition de 200 ml de pentane ou d'éther permet ensuite d'éliminer les sels de mercure et de tétrabutylammonium qui n'y sont pas solubles et on récupère les produits formés en

solution. L'évaporation des solvants est suivie d'une distillation sous pression réduite.

Procédé B. Une solution de 32.8 g d'acide sulfurique dans 65 ml d'eau est additionnée d'une solution de 25 g de thiocyanate d'ammonium NH_4SCN dans 25 ml d'eau. L'acide thiocyanique formé est extrait par 125 ml d'éther et la solution étherée obtenue⁹ est séchée sur Na_2SO_4 . A 100 ml de cette solution on ajoute 0.1 mole de composé acétylénique et le thiocyanate mercurique. Le mélange est agité à température ambiante. Lorsque la réaction d'addition est terminée, l'acide thiocyanique en excès est neutralisé par une solution aqueuse de Na_2CO_3 . Après filtration, la phase aqueuse est lavée à l'éther; les phases étherées réunies sont lavées à l'eau et séchées sur Na_2SO_4 . L'évaporation de l'éther est suivie d'une distillation sous pression réduite.

Acétylène (1)

Procédé B. 750 ml de solution étherée de HSCN additionnée de 0.25 mole de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ et reliée pendant 7 jours à un gazomètre rempli d'acétylène.³⁰ On obtient 75 g de 19 ($\text{Eb}_{71} = 54^\circ$, $\text{Eb}_{751} = 120^\circ$, $n_D^{17} = 1.4878$) (litt³¹: $\text{Eb}_{62} = 54^\circ$). Analyse $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$.

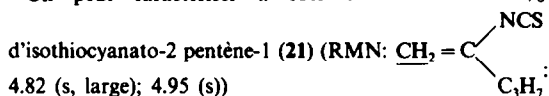


Pentyne-1 (2)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 0.5 mole/l. Température maintenue au-dessous de 35°C pour limiter l'évaporation de 2. Temps de réaction 10 h Rdt 65%).

Thiocyanato-2 pentène-1 (20): $\text{Eb}_{24} = 68^\circ$. Analyse: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$. RMS: $\text{CH}_2^a = \text{C}(\text{SCN})\text{CH}_2^b\text{CH}_2^c\text{CH}_3^d$: H_a : 5.47 (s); H_b : 2.38(t); H_c : 1.58 (m); H_d : 0.97 (t). IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1625 cm^{-1} .

On peut caractériser à côté de 20 environ 5%



Hexyne-1 (3)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-temps de réaction 4 h-Rdt 69%). Thiocyanato-2 hexène-1 (22): $\text{Eb}_{13} = 76^\circ$. Analyse $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$. RMN: $\text{CH}_2 = 5.48$ (s). IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} – $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1620 cm^{-1} . Environ 5% d'isothiocyanato-2 hexène-1 (23). (RMN: $\text{CH}_2 =$: 4.82 (s, large); 4.96 (s); IR: ν_{CN} vers 2090 cm^{-1}).

Octyne-1 (4)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 0.1 mole/l-temps de réaction 88 h-Rdt 71%). Thiocyanato-2 octène-1 (24): $\text{Eb}_{23} = 112^\circ$. Analyse $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}$. RMN: $\text{CH}_2 =$: 5.40 (s). IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1625 cm^{-1} . UV (dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda = 220$ nm, $\epsilon \approx 5000$.

Nonyne-1 (5)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 0.1 mole/l-temps de réaction 96 h-Rdt 72%). Thiocyanato-2 nonène-1 (25): $\text{Eb}_{15} = 120^\circ$. Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NS}$. RMN: $\text{CH}_2 =$: 5.40 (s). IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1625 cm^{-1} .

Phényl-acétylène (6)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-temps de réaction 10 h-Rdt 63%). Thiocyanato-1 phényl-1 éthylène (27): $\text{Eb}_1 = 85$ (litt.^{32a}: $\text{Eb}_{0.07} = 78-82^\circ$). Analyse: $\text{C}_9\text{H}_7\text{NS}$. RMN: $\text{CH}_2 =$: 5.82. IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} .

Diméthyl-3, 3 butyne-1 (7)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 0.5 mole/l-temps de réaction 30 h-Rdt 63%). Mélange t-Bu-C(-SCN)= CH_2 (28) (70%)

+ t-Bu-C(-NCS)= CH_2 (29) (30%) – $\text{Eb}_{31} = 78-84^\circ$. Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$ 28: RMN: $\text{CH}_2 =$: 5.62 (s) IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} . 29: RMN: $\text{CH}_2 =$: 4.93 (s) IR: ν_{CN} vers 2100 cm^{-1} .

Hexyne-3 (8)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-temps de réaction 46 h-Rdt 60%). Mélange 30 (Z?) (17%) + 31 (83%) – $\text{Eb}_{23} = 84^\circ$. Analyse $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$ 30: RMN: $\text{CH}_3\text{CH}_2^b\text{CH}^a = \text{C}(\text{SCN})\text{CH}_2^c\text{CH}_3$: H_a : 5.88 (triplet détriplé) $\text{J}_{ab} = 7.2$ Hz, $\text{J}_{ac} = 1.1$ Hz. IR: ν_{CN} masquée par le spectre de 31. 31: IR: ν_{CN} vers 2060 cm^{-1} . RMN: $\text{CH}_3\text{CH}_2^b\text{CH}^a = \text{C}(\text{NCS})\text{CH}_2\text{CH}_3$: 31 Z (88%) H_a : 5.25 (t, $\text{J}_{ab} = 7.0$ Hz); 31 E (12%) H_a : 5.47 (t, $\text{J}_{ab} = 8.0$ Hz).

L'attribution des configurations Z et E pour 31 résulte de la comparaison avec le spectre du E-isothiocyanato-4 octène-4 (H_a : 5.55; t; $\text{J}_{ab} = 8$ Hz) récemment signalé comme produit secondaire de la réaction de Na_2S sur (l'érythro)iodo-4 isothiocyanato-5 octane.^{32b}

En ce qui concerne le thiocyanate 30, le spectre RMN ne permet pas de distinguer les deux isomères géométriques. Il faut noter que, si l'on suppose un même rapport Z/E pour le dérivé de type I que pour le dérivé de type II, la quantité de 30E formé doit être très faible (~2% par rapport à l'ensemble du mélange), et d'autre part qu'on n'attend pas de différence importante de déplacement chimique pour les deux isomères géométriques de 30 (les deux protons éthyléniques terminaux des thiocyanato-2 alcènes-1 (20, 22, 24, 25, 27 et 28) résonnent à la même fréquence). Cette remarque s'applique aussi aux thiocyanates vinyliques issus des acétyléniques 9-11.

Décyne-5 (9)

Procédé B. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-temps de réaction 6 jours Rdt 77%). Isothiocyanato-5 décène-5 (33) $\text{Eb}_{16} = 133^\circ$. Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NS}$. RMN: 33Z (86%) $\text{CH} =$: 5.24 (t, $\text{J} = 7.5$ Hz); 33 E (14%) $\text{CH} =$: 5.46 (t, $\text{J} = 7.5$ Hz). IR: ν_{CN} vers 2070 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1660 cm^{-1} .

Un essai avec le procédé A a permis de caractériser de plus le thiocyanato-5 décène-5 (32) (Z?) (RMN: $-\text{CH} =$: 5.84; t; $\text{J} = 7$ Hz).

Butyne-2 (10)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-10 jours de réaction à température ambiante.) Mélange 34 (Z?) (82%) + 35 Z (18%). 34 RMN: $\text{CH}_3^b\text{CH}^a = \text{C}(\text{SCN})\text{CH}_2^c\text{H}_a$: 5.88, $\text{J}_{ab} = 6.9$ Hz; H_b : 1.80, $\text{J}_{ac} = 1.3$ Hz; H_c : 2.23, $\text{J}_{bc} = 1.5$ Hz. IR: ν_{CN} : 2150 cm^{-1} ; 35 Z RMN: $\text{CH}_3\text{CH}^a = \text{C}(\text{NCS})\text{CH}_2^b$: H_a : 5.23 ppm (q; $\text{J} = 6.9$ Hz). IR: ν_{CN} : environ 2070 cm^{-1} .

Le déplacement chimique du proton vinylique de l'isothiocyanate 35 permet de lui attribuer la configuration Z par comparaison avec ses homologues (31 et 33) issus de l'addition de HSCN à l'hexyne-3 (8) et au décène-5 (9); l'isomère E n'est pas décelable en RMN.

Hexyne-2 (11)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-temps de réaction 65 h-Rdt 57%). Mélange 36 (Z?) (22%) + 37 (Z?) (25%) + 38 (27%) + 39 (26%). $\text{Eb}_{15} = 77-82^\circ$. Analyse: $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NS}$. IR: CN: vers 2070 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} (épaulement). RMN: Le spectre à 250 MHz³³ permet de caractériser six isomères sur les huit possibles: 36 (Z?) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^b\text{C}(\text{SCN}) = \text{CH}^a\text{CH}_2^c\text{H}_a$: 5.92 $\text{J}_{ab} = 1.1$ Hz $\text{J}_{ac} = 6.75$ Hz; 37 (Z?) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^b\text{CH}^a = \text{C}(\text{SCN})\text{CH}_2^c\text{H}_a$: 5.81 $\text{J}_{ab} = 7.25$ Hz $\text{J}_{ac} = 1.25$ Hz; 38 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^b\text{C}(\text{NCS}) = \text{CH}^a\text{CH}_2^c\text{H}_a$: 5.28 $\text{J}_{ac} = 6.75$ Hz; 38 E (~15%) H_a : 5.58 $\text{J}_{ac} = 7.25$ Hz; 39 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^b\text{CH}^a = \text{C}(\text{NCS})\text{CH}_2^c\text{H}_a$: 39 Z (~85%) H_a : 5.22 $\text{J}_{ab} = 7.25$ Hz; 39 E (~15%) H_a : 5.49 $\text{J}_{ab} = 7.75$ Hz.

Phényl-1 propyne-1 (12)

Procédé A. ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$): 1 mole/l-temps de réaction 17 jours-Rdt 43%). Il reste dans le milieu 26% de 12 n'ayant pas réagi; même l'utilisation de $\text{Bu}_4\text{NSCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$ en excès (150%) ne permet pas de mener la réaction à terme

$E_b = 138^\circ$ (mélange 40 + 41 + 42 + 43). Analyse: $C_{10}H_9NS$. IR: ν_{CN} : vers 2090 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} . RMN: On peut mettre en évidence la formation de quatre isomères sur les huit possibles: 40 (84%): $Ph-CH=C(-SCN)CH_3$ (Z): CH_3 : 2.33 (d; $J=1.4\text{ Hz}$); $CH=$: 6.68 (q mal résolu). 41 (10%): $Ph-CH=C(-NCS)CH_3$ (Z?); CH_3 : 2.03 (d; $J=1.3\text{ Hz}$); $CH=$: 5.93 (q mal résolu). 42 (~4%): $Ph-C(CNS)=CH-CH_3$; CH_3 : 1.86 (d; $J=7.0\text{ Hz}$); 43 (~2%): $Ph-CH=C(CNS)CH_3$ (E?); CH_3 : 2.21 (d; $J=1.4\text{ Hz}$).

L'effet Overhauser a permis d'établir la configuration Z du dérivé majoritaire 40 (accroissement de 23% de l'intensité du signal $-CH=$ (6.68 ppm) par irradiation du signal CH_3 (2.33 ppm)).³³

Bien que l'effet Overhauser n'ait pu être appliqué à l'isothiocyanate 41 en raison de sa faible proportion dans le mélange, nous lui attribuons aussi, par analogie, la configuration Z. Par élimination le dérivé 43, très mineur ne pourrait être alors qu'un isomère E.

Méthoxy-3 propyne-1 (13)

Procédé B. ($Hg(SCN)_2$): 1 mole/l-temps de réaction 10 h-Rdt 75%. Mélange 44 (95%) + 45 Z (5%). $E_{b,17} = 91^\circ$. Analyse: C_3H_7NOS . RMN 44 $CH_2^a=C(-SCN)-CH_2^b-OCH_3$: H_a : 5.72 (m); H_b : 4.17 (m); H_c : 3.37 (m) 45 Z: le spectre de ce dérivé minoritaire a pu être entièrement interprété à 250 MHz^{33} à partir d'une solution dans C_6D_6 : $NCS-CH^a=CH^b-CH_2^c-OCH_3$ (Z): H_a : 5.70; H_b : 5.46; H_c : 3.54; J_{ab} : 2.93; $J_{ab}=9.5\text{ Hz}$; $J_{ac}=1.8\text{ Hz}$; $J_{bc}=4.5\text{ Hz}$ IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} .

Propyne-2 ol-1 (14)

Procédé B. ($Hg(SCN)_2$): 1 mole/l. Le thiocyanato-2 propène-2 ol-1 (46) est caractérisé dans le milieu réactionnel par le spectre RMN des protons vinyliques (déplacements chimiques pratiquement identiques à ceux de l'éther $CH_2=C(-SCN)CH_2OMe$ (44)); il se décompose à l'extraction.

Thiocyanate de N, N-diméthylamino-3 propyne-1 (15)

Le sel de départ 15 ($F=53^\circ$) est préparé en neutralisant la N, N diméthylpropargylamine par une solution de HSCN dans CH_3CN .

Procédé A. ($Hg(SCN)_2$): 1 mole/l-acide $AH=HCl$. Après 72 h de contact à 40° , on lave avec une solution aqueuse de soude et extrait à l'éther. La distillation entraîne une dégradation explosive du mélange obtenu.

On a pu cependant caractériser en RMN 2 isomères (compte-tenu des difficultés de récupération des produits, les proportions ne sont données qu'à titre indicatif). RMN: 47 $CH_2=C(-SCN)CH_2-NMe_2$ (~60%): 5.57 (m). 48 $NCS-CH^a=CH^b-CH_2^c-NMe_2$ (Z) (~40%). H_a : 6.17; H_b : 5.96; $J_{ab}=9.2\text{ Hz}$; $J_{ac}=1.1\text{ Hz}$; $J_{bc}=4\text{ Hz}$. IR: ν_{CN} : 2160 cm^{-1} .

Méthylthio-1 heptyne-1 (16)

Procédé A. (Sans utilisation de catalyseur mercurique-Acide $AH=HBF_4$ (54% dans Et_2O -temps de réaction 16 h Rdt 73%) $E_b = 152^\circ$ (mélange 49 + 50). Analyse $C_8H_{11}NS_2$ 2 couples d'isomères géométriques: RMN: 49: $C_3H_{11}-CH=C(-SCN)SMe$ (74%): 6.42 (t; $J=7.3\text{ Hz}$) (~80%) et 6.28 (t; $J=7.5\text{ Hz}$) (~20%). 50: $C_3H_{11}-CH=C(-NCS)SMe$ (26%): 5.78 (t; $J=7.8\text{ Hz}$) (~75%) et 5.58 (t, $J=7.7\text{ Hz}$) (~25%). IR ν_{CN} : vers 2050 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} .

Propynoate de méthyle (17)

Procédé A. (Sans utilisation de catalyseur mercurique-temps de réaction 30 h-Rdt 86%) Thiocyanato-3 propène-2 oate de méthyle (51). Mélange 51 Z (86%) + 51 E (14%). Analyse: $C_5H_7NO_3S$. 51 Z: $F=70^\circ$ (acétone + heptane) (lit.³⁴: $70-70.5^\circ$). RMN: $NCS-CH^a=CH^b-CO_2CH_3$, 51 Z: H_a : 6.31; H_b : 7.19; $J_{ab}^{cis}=9.3\text{ Hz}$; 51 E: H_a : 6.39; H_b : 7.31; $J_{ab}^{trans}=14.8\text{ Hz}$. IR: ν_{CN} : 2165 cm^{-1} ; ν_{CO} : 1690 cm^{-1} .

Butyne-2 dioate de méthyle (18)

Procédé A. (Sans utilisation de catalyseur mercurique-temps de réaction 8 h-Rdt 80%) Thiocyanato-2 butène-2 dioate de méthyle (52). Analyse: $C_7H_7NO_4S$. Mélange $MeO_2C-CH=C(-SCN)-CO_2Me$, 52 Z (80%) + 52 E (20%). RMN: 52 Z: $-CH=$: 6.87 (s); $2CH_3$: 4.02 (s); 3.91 (s), 52 E: $-CH=$: 6.65 (s); $2CH_3$: 3.97 (s); 3.87 (s).

Attribution de la configuration Z au composé possédant le plus grand δ pour le proton vinylique par comparaison avec le cas des chloro- et bromo-2 butène-2 dioate de méthyle.^{22,34} IR: ν_{CN} : 2165 cm^{-1} , ν_{CO} : 1690 cm^{-1} . 52 Z: $F=32^\circ$ (éther + heptane). Le mélange 52 (Z + E) peut également être distillé ($E_{b,5} = 130^\circ$), il y a alors isomérisation partielle en isothiocyanates. $MeO_2C-CH=C(-NCS)CO_2Me$ (Z + E): RMN: 6.65 (s); 6.16 (s). IR: ν_{CN} vers 2030 cm^{-1} .

Remerciements—Nous remercions Monsieur le Prof. G. J. Martin (Nantes) pour les études de RMN effectuées dans son Laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}D. Knoke, K. Kottke et R. Pohloudek-Fabini, *Pharmazie* **28**, 617 (1973); ^bG. Entenmann, *Method. Chim.* **6**, 789 (1975); ^cM. N. Hughes, dans *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives* (Edited by A. A. Newmann), Chap. 1, pp. 2-61. Academic Press, New York (1975); ^dR. G. Guy (Chap. 18, pp. 819-887) et L. Drobnica (Chap. 22, pp. 1003-1223), dans *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives* (Edited by S. Patai), Vol. II. Wiley, New York (1977).
- ²A. Q. Hussein, A. Abu-Taha et J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **111**, 3750 (1978).
- ³A. Q. Hussein et J. C. Jochims, *Ibid.* **112**, 1956 (1979).
- ⁴K. Tamao, T. Kakui et M. Kumada, *Tetrahedron Letters* **112** (1980).
- ^{5a}W. D. Crow et N. J. Léonard, *J. Org. Chem.* **30**, 2660 (1965); ^bR. Raap, *Can. J. Chem.* **44**, 1324 (1966); ^cG. F. Dvorko et T. F. Karpenko, *Ukr. Khim. Zh.* **37**, 41 (1971).
- ⁶T. D. B. Morgan, G. Stedman et P. A. E. Whincup, *J. Chem. Soc.* **4813** (1965); J. H. Broughton et R. N. Keller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2851 (1966); S. Tribalat et J. M. Caldero, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **774** (1966); T. I. Crowell et M. G. Hankins, *J. Phys. Chem.* **73**, 1380 (1969).
- ⁷T. M. Barakat, N. Legge et A. D. E. Pullin, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1764 (1963).
- ⁸D. G. Tuck, *Prog. Inorg. Chem.* **9**, 161 (1968).
- ⁹P. Klason, *J. Prakt. Chem.* **35**, 400 (1887).
- ¹⁰J. Cousseau et L. Gouin, *Tetrahedron Letters* **2889** (1974); *Bull. Soc. Chim. Fr.* **244** (1976).
- ¹¹E. Lieber, C. N. R. Rao et J. Ramachandran, *Spectrochim. Acta* **13**, 296 (1959).
- ¹²M. Giffard et J. Cousseau, *Chem. Commun.* **1023** (1979).
- ¹³R. Shaw, dans *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives* (Edited by S. Patai), Vol. I, Chap. 6, pp. 237-271. Wiley, New York (1977).
- ¹⁴A. Fava, dans *Chemistry of Organic Sulphur Compounds* (Edited by Kharasch), Vol. 2, Chap. 3, pp. 73-91. Pergamon Press, Oxford (1966).
- ¹⁵P. B. D. de la Mare et B. E. Swedlund, dans *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond* (Edited by S. Patai), Vol. I, Chap. 7, p. 466. Wiley, New York (1973).
- ^{16a}R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1827 (1967); ^bJ. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3871** (1968); ^cTse-Lok-Ho, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*. Academic Press, New York (1977).
- ¹⁷E. Winterfeld, dans *Chemistry of Acetylenes* (Edited by H. G. Viehe), Chap. 4, pp. 267-334. Marcel Dekker, New York (1969).
- ¹⁸R. C. Fahey, *Topics Stereochem.* **3**, 237 (1968); M. A. Wilson, *J. Chem. Ed.* **52**, 495 (1975).
- ¹⁹A. Liberles, *Introduction to Theoretical Organic Chemistry*, pp. 200-213. Macmillan, New York (1968).

- ²⁰L. Laurence et B. Wojtkowiak, *Ann. Chim.* **5**(3), 163 (1970).
- ²¹R. C. Fahey, M. T. Payne et D. J. Lee, *J. Org. Chem.* **39**, 1125 (1974).
- ²²J. Cousseau et L. Gouin, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1797 (1977).
- ²³N. Watanabe, M. Okano et S. Uemura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 2745 (1974).
- ²⁴S. Uemura, H. Miyoschi, K. Sohma et M. Okano, *Chem. Commun.* 548 (1975).
- ²⁵J. L. Burmeister, dans *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives* (Edited by A. A. Newmann), Chap. 2, pp. 86–89. Academic Press, New York (1977).
- ^{26a}M. S. Kharasch, E. M. May et F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1580 (1937); ^bL. S. Luskin, G. E. Gantert et W. E. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4965 (1956).
- ²⁷L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam (1971).
- ²⁸F. Wagenknecht et R. Juza, dans *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Edited by G. Bauer), Vol. II, p. 122. Academic Press, New York (1965).
- ²⁹M. F. A. Dove, *Chem. Commun.* **23**, (1965).
- ³⁰A. Alexakis, G. Cahiez et J. F. Normant, *J. Organometal. Chem.* **177**, 293 (1979).
- ³¹J. C. Hwa, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3604 (1959).
- ^{32a}R. C. Cambie, H. H. Lee, P. S. Rutledge et P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc. Perkin I* 765 (1979); ^bR. C. Cambie, G. D. Mayer, P. S. Rutledge et P. D. Woodgate, *Ibid.* 52 (1981).
- ³³G. J. Martin, Communication personnelle.
- ³⁴M. Brink et E. Larsson, *Acta Univ. Lund., Sect. 2*, No. 23 (1967).