

Preliminary communication

Composés alléniques du mercure

A. JEAN, G. GUILLERM et M. LEQUAN

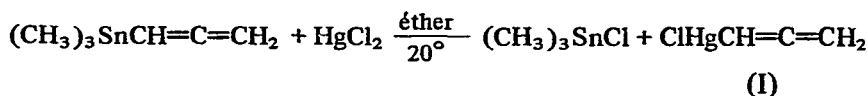
Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris Ve (France)

(Reçu le 13 novembre 1969)

Si les composés vinyliques et allyliques du mercure sont déjà connus, les composés alléniques ne sont pas encore signalés.

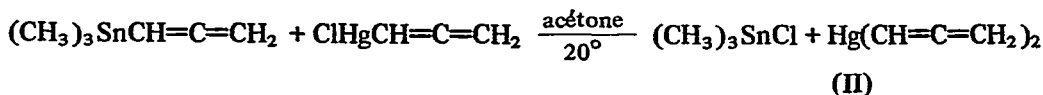
Les composés alléniques du mercure peuvent être obtenus par réaction d'échange entre un halogénure mercurique et les dérivés alléniques de l'étain.

Ainsi le triméthyl allényl étain, avec le chlorure mercurique en quantité stoechiométrique, dans l'éther à température ambiante, conduit rapidement à la formation du chloro allényl mercure, solide peu soluble qui précipite dans le milieu. Le produit brut est pratiquement pur. (Analyse: théor. Cl, 12.99, C, 13.1%. Trouvé Cl, 12.97, C, 12.87%; p.f. 96–98°).



Il est également possible de préparer le diallényl mercure de façon analogue, soit en opérant en une seule étape avec deux moles de triméthyl allényl étain par mole de chlorure mercurique, soit en deux étapes en utilisant le dérivé monochloré I, le solvant de réaction étant l'acétone.

Le produit n'a pas été isolé mais caractérisé par spectrographie RMN.



La formation très rapide de ce dernier laisse penser que dans la transposition propargyl allénylique des composés propargyliques de l'étain et du plomb¹ par les sels de mercure, l'élément catalytique est vraisemblablement le diallényl mercure.

En effet, lors de l'isomérisation des composés propargyliques de l'étain en alléniques, en présence du chlorure mercurique, la RMN montre, au début de la réaction, la formation d'un deuxième système allénique dont la quantité est proportionnelle au pourcentage de HgCl_2 utilisé (5 à 20%); cette quantité reste invariable par la suite.

Les résultats de cette étude confirment que ce deuxième système allénique est bien le diallényl mercure et qu'il ne constitue pas un intermédiaire de réaction sur lequel réagirait R_3SnX .

Dans le mécanisme d'isomérisation¹ des composés propargyliques de l'étain, l'anion mésomère réagit de préférence avec le cation provenant du mercure plus électrophile que celui de l'étain.

Le tableau ci-dessous donne à titre indicatif les mesures du déplacement chimique et du couplage proton—proton effectuées à 60 MHz.

Produits	Solvants	$\delta(CH)$	$\delta(CH_2)$	$J(AB)$ (Hz)
$CHgCH=C=CH_2$	$CHCl_3^a$	5.1	4.7	~ 7
$Hg(CH=C=CH_2)_2$	CH_3COCH_3	5.05	4.34	7.1

^aDoublet et triplet mal résolus dans l'acétone.

Cette étude ouvre la voie à la préparation et à l'utilisation d'autres composés mercuriques possédant un radical allénique.

BIBLIOGRAPHIE

1 A. Jean, G. Guillermin et M. Lequan, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 1542.

J. Organometal. Chem., 21 (1970) P1–P2