Tetrahedron Vol. 42, No. 8, pp. 2243 to 2252, 1986
Printed in Great Britain.

0040-4020/86 $3.00 + .00
© 1986 Pergamon Press Ltd.

ADDITION DE L'ACIDE THIOCYANIQUE AUX ACETYLENIQUES A L'AIDE DE Hg(II)
II - OBTENTION D'ISOTHIOCYANATES VINYLIQUES PAR MERCURATION-PROTODEMERCURATION.

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 Cédex, France.

(*Received in France* 18 *December* 1985)

Abstract - Thiocyanic acid HSCN is added to some acetylenic compounds $R^1-C\equiv C-R^2$ through a two-step one-pot procedure wich involves, first, the generation in CH_2Cl_2 of β-thiocyanato and/or β-isothiocyanato alkenyl mercuric coupounds $R^1-C(SCN)=CR^2-Hg-$ by addition of mercury (II) thiocyanate $Hg(SCN)_2$ to $R^1-C\equiv C-R^2$, then the substitution of mercury by hydrogen through acidic treatment. In proper conditions of stoechiometry and reaction time the process is thermodynamically controlled and thus allows to obtain vinyl isothiocyanates $R^1-C(-NCS)=CHR^2$ even when the isomeric vinyl thiocyanates are kinetically favoured. Preparation of 3,3- dimethyl 2-isothiocyanato 1-thiocyanato 1-butene is also reported.

Résumé - L'addition de l'acide thiocyanique HSCN à des composés acétyléniques $R^1-C\equiv C-R^2$ est réalisée selon un procédé en deux étapes qui implique, d'abord, la formation dans CH_2Cl_2 de composés β-thiocyanato et/ou β-isothiocyanato alcényl mercuriques $R^1-C(SCN)=CR^2-Hg-$ par addition du thiocyanate mercurique $Hg(SCN)_2$ à $R^1-C\equiv C-R^2$, puis la substitution du mercure par l'hydrogène à l'aide d'un traitement acide réalisé in situ. Dans des conditions convenables de stoéchiométrie et de temps de réaction, ce processus est thermodynamiquement contrôlé et permet ainsi l'obtention d'isothiocyanates vinyliques $R^1-C(-SCN)=CHR^2$ même dans les cas où les thiocyanates vinyliques isomères sont cinétiquement favorisés. La préparation du diméthyl-3,3 isothiocyanato-2 thiocyanato-1 butène-1 est également décrite.

Nous avons montré dans la première partie de ce travail[1] que la présence de thiocyanate mercurique $Hg(SCN)_2$ permet d'induire l'addition d'acide thiocyanique HSCN, généré in situ dans le dichlorométhane, à la triple liaison d'acétyléniques non activés $R^1-C\equiv C-R^2$.
Suivant la nature des substituants R^1 et R^2 du substrat acétylénique, on obtient des thiocyanates vinyliques (I) $R^1-C(-SCN)=CHR^2$ et/ou des isothiocyanates vinyliques (II) $R^1-C(-NCS)=CHR^2$. Dans l'ensemble, cette méthode conduit plutôt aux dérivés de type I à groupement -SCN S-lié ; en particulier les dérivés N-liés $R^1-C(-NCS)=CH_2$ (II*a-e*) correspondant aux alcynes-1 $R^1-C\equiv C-H$ (*a-e*) (R^1=n-alkyl, phényl) ne se forment pas dans ces conditions.

L'accès aux isothiocyanates vinyliques, qui ne peuvent être préparés par les méthodes classiques réservées aux isothiocyanates saturés[2b], apparaissait pourtant désirable en raison de leur potentiel synthétique espéré, notamment dans des réactions de cycloaddition[3,4]. Nous avons pu mettre au point une méthode de mercuration - protodémercuration, soit globalement la fixation de HSCN, qui permet effectivement d'obtenir préférentiellement les isothiocyanates (II*a-j*) à partir des acétyléniques (*a-j*) (pour la numérotation, voir tableau 2).

Conditions générales de réaction

Rappelons tout d'abord les conditions d'addition de HSCN décrites dans le mémoire précédent [1]: dans un procédé A, cette réaction est réalisée à partir d'une solution dans CH_2Cl_2 d'un acétylénique $R^1-C\equiv C-R^2$, de $Bu_4N^+,(SCN)^-$, d'un acide (H_2SO_4, HBF_4 ou HCl) de force supérieure à celle de l'acide thiocyanique (pKa de HSCN : -1,5 à 2)[5] (concentration de ces trois réactifs : 1 mole/l) et de thiocyanate mercurique (concentration 0,1 à 1 mole/l) ; dans une variante (procédé B) le mélange Bu_4N^+, $(SCN)^-$ + acide fort dans CH_2Cl_2 est remplacé par une solution éthérée d'acide thiocyanique. A quelques exceptions près, ces deux procédés A et B génèrent des dérivés S-liés de type I ($R^1-C(-SCN)=CH-R^2$) ; ainsi un alcyne monosubstitué tel que le nonyne (*d*) conduit de façon quasi exclusive au thiocyanate $nC_7H_{15}-C(-SCN)=CH_2$ (I*d*).

La modification de ces conditions expérimentales nous a permis d'obtenir préférentiellement des dérivés N-liés du type II. Les premiers résultats en ce sens furent observés en remplaçant l'acide fort du procédé A par un acide organique (polynitrophénol ou acide carboxylique)de pKa supérieur à celui de HSCN ; le tableau 1 montre clairement l'effet de la force de l'acide sur les proportions des isomères I*d* et II*d* formés à partir du nonyne-1 (*d*): plus l'acide est faible, plus la formation d'isothiocyanato-2 nonène-1 (II*d*) est favorisée. D'un point de vue synthétique ces conditions apparaissent toutefois difficilement utilisables : la faiblesse de l'acide ralentit considérablement la réaction et l'isothiocyanate II*d* se décompose dans le milieu réactionnel si le temps de contact est trop long.

TABLEAU 1

Hydrothiocyanatation du Nonyne-1 (d) en Présence d'Acides Organiques HA[a] : Formation d'Isothiocyanato-2 Nonène-1 (IId) et de Thiocyanato-2 Nonène-1 (Id)

Acide HA	pK_a (référence)	Taux global de formation en (I*d*+II*d*) (% à partir de *d*)[b]	Proportion d'isothiocyanate : II*d*/(I*d*+II*d*) (%)[b]
CF_3COOH	-0,3[6]	66	27
$Cl_2CHCOOH$	1,48[7]	45	30
$ClCH_2COOH$	2,85[7]	24	47
HCOOH	3,75[7]	15	~80
CH_3COOH	4,75[7]	~4	I*d* non détectable
2,4,6, trinitrophénol.	0,38[7]	64	38
2,4 dinitrophénol	3,96[7]	10	~90

a) $Bu_4N^+,(SCN)^-$ + $Hg(SCN)_2$ + (*d*) + HA dans CH_2Cl_2. Concentration molaire de tous les réactifs. Température 40°C. b) Observés au bout d'un temps de réaction de 8 heures.

Le mode opératoire finalement retenu (procédé C) qui conduit aux meilleurs résultats en composés II évite, dans un premier temps, toute introduction d'acide : on met en présence, dans CH_2Cl_2,$Bu_4N^+,(SCN)^-$ (0,75 mole/l), l'acétylénique $R^1-C\equiv C-R^2$ (*a* -*k*) (0,75 mole/l) et $Hg(SCN)_2$ (1,5 mole/l) (le choix des proportions stoechiométriques sera expliqué plus loin) et ce mélange réactionnel est agité à 40°C, de un à quelques jours. Ce n'est qu'ensuite qu'on ajoute l'acide (HBF_4 à 54 % dans l'éther) et la durée de ce second stade est limitée à 30 minutes. Les résultats obtenus par ce procédé C sont réunis dans le tableau 2 : les isothiocyanates vinyliques II sont

ainsi formés de façon très majoritaire vis à vis des thiocyanates I ; le rendement en produits d'addition de HSCN au substrat acétylénique peut atteindre dans les cas favorables 60 à 65 %, il est toutefois souvent limité par la fragilité des isothiocyanates II formés.

TABLEAU 2

Formation d'Isothiocyanates Vinyliques R^1-C(-NCS)=CH-R^2 (II*a - k*) et de Thiocyanates Vinyliques (I*a -e,j,k*) à Partir des Acétyléniques R^1-C≡C-R^2 (*a-k*) par le Procédé C[a]

	R^1	R^2	Temps de Réaction (heures)[b]	Rendement global[c]	Proportion d'isothiocyanate : II/(I+II) (%)
a	n-Pr	H	48	42	90
b	n-Bu	H	24	55	93
c	n-C_6H_{13}	H	24	60	94
d	n-C_7H_{15}	H	24	63	94
e	Ph	H	40	32	76
f	t-Bu	H	30	42[d]	100
g	Et	Et	48	60	100
h	n-Bu	n-Bu	48	65	100
i	Me	Ph	168	17[e]	80 ou 100[f]
j	MeS-	n-C_5H_{11}	24	57	95
k	$MeOCH_2$-	H	168	30	35
			24	37	15

a) 1°/Bu_4N^+,$(SCN)^-$: 0,75 mole/l ; $Hg(SCN)_2$: 1,5 mole/l ; acétylénique (*a-k*) : 0,75 mole/l • température 40°C (sauf pour (*a*) : 30°C)- 2°/HBF_4 (54 % dans Et_2O). - b) Ces temps de réaction se rapportent à la première étape aprotique ; la durée du traitement par HBF_4 est de 30 minutes dans tous les cas - c) à partir des acétyléniques (*a-k*), rendement en produit extrait, non distillé (voir partie expérimentale).- d) Environ 15 % de (*f*) n'ayant pas réagi - e) Environ 75 % de (*i*) n'ayant pas réagi. - f) La structure d'un régioisomère minoritaire n'a pu être établie (voir partie expérimentale).

L'influence des substituants R^1 et R^2 de la triple liaison sur les proportions d'isomères I et II formés dans les conditions C est parallèle à celle qui est observée dans les conditions A[1]. Mais pour chaque acétylénique étudié, le rapport II/I est maintenant nettement accru : pour les alcynes-1 linéaires (*a-d*), le rapport II/I est supérieur ou égal à 90/10 dans les conditions C alors que ces substrats donnaient quasi-exclusivement des thiocyanates (I*a-d*) dans les conditions A ; la formation de 30 % de tBu-C(-NCS)=CH_2 (II*f*) était déjà observée à partir du diméthyl-3,3 butyne-1 (*f*) dans les conditions A et celle des isothiocyanates II*g* et II*h* à partir de l'hexyne-3 (*g*) et du décyne-5 (*h*) était majoritaire (~85/15) : ces trois composés II*f-h* sont alors seuls formés par le procédé C, à l'exclusion de leur isomères I*f-h* .

Les limites du procédé C apparaissent lorsqu'on cherche à obtenir des isothiocyanates vinyliques à partir d'acétyléniques à substituants (R^1 et/ou R^2) électroattracteurs : le changement de conditions expérimentales (A→C) est impuissant à modifier le mode de fixation de $(SCN)^-$ sur le butyne-2 dioate de méthyle MeO_2C-C≡C-CO_2Me (*l*) et on isole à partir de (*l*) le dérivé mercurique à groupement -SCN S-lié $[MeO_2C$-C(-SCN)=C(-CO_2Me)-$]_2$ Hg (III*l*) (l'attaque acide n'a pas été réalisée dans ce cas). Dans le cas du méthoxy-3 propyne-1 (*k*), dont la triple liaison porte également un groupement quelque peu attracteur, le rapport II*k*/I*k* des isomères formés (méthoxy-3 (iso)thiocyanato-2 propènes-1) ne dépasse pas 15/85 si la première étape aprotique du procédé C dure 24 heures, il peut cependant être porté à 35/65 si cette étape est prolongée pendant une semaine (voir tableau 2).

Interprétation

En présence d'un anion X^- jouant le rôle d'agent nucléophile, les sels mercuriques peuvent s'additionner aux composés insaturés oléfiniques ou acétyléniques pour donner des dérivés organomercuriques [8-11], par exemple dans le cas d'un acétylénique :

Schéma 1 :

$$R^1\text{-}C{\equiv}C\text{-}R^2 \;+\; Q^+,X^- \;+\; HgX'_2 \;\longleftrightarrow\; R^1\text{-}CX{=}CR^2\text{-}HgX' \;+\; Q^+,X'^-$$

$$(Q^+ = H^+, Na^+ \ldots \;;\; X^-, X'^- = Cl^-, CH_3COO^-, (SCN)^- \ldots)$$

En particulier, nous avons pu de la sorte isoler en milieu aqueux[12] des composés ß-thiocyanato alcényl mercuriques, par exemple l'organométallique nBu-C(-SCN)=CH-HgCl à partir de l'hexyne-1 (*b*).

On sait aussi que certains de ces dérivés d'addition des sels mercuriques aux composés insaturés, mis en présence d'agents coordinants[13] L neutres (par exemple la triphenylphosphine Ph_3P) ou anioniques (par exemple $(CN)^-$ ou $(SCN)^-$), peuvent subir une réaction d'élimination et régénérer l'oléfine ou l'acétylénique dont ils sont issus :[8-10,14]

Schéma 2 :

$$R^1\text{-}CX{=}CR^2\text{-}HgX' \;+\; L \longrightarrow R^1\text{-}C{\equiv}C\text{-}R^2 \;+\; [LHgXX']$$

$$(L = Ph_3P,\ (CN)^-,\ (SCN)^- \ldots)$$

Ainsi nous avons constaté que l'addition à une solution dans CH_2Cl_2 ou $CDCl_3$ de chloromercuri-1 thiocyanato-2 hexène-1, d'une quantité équimoléculaire de Bu_4N^+, $(SCN)^-$ entraîne une décomposition quasi-instantanée de ce dérivé nBu-C(-SCN)=CH-HgCl, avec formation d'hexyne-1 (*b*)[12].

Donc, l'ion $(SCN)^-$ possède à la fois des propriétés nucléophiles vis-à-vis du carbone (schéma 1) et des propriétés coordinantes vis-à-vis du mercure (schéma 2) et lorsqu'on met en présence Bu_4N^+, $(SCN)^-$, un acétylénique $R^1\text{-}C{\equiv}C\text{-}R^2$ et un excès de $Hg(SCN)_2$, les composés d'addition de type $R^1\text{-}C(SCN){=}CH\text{-}HgX'$ sont à la fois dans les conditions de leur formation et dans celles de leur décomposition. Cette situation peut être de nature à générer un équilibre :

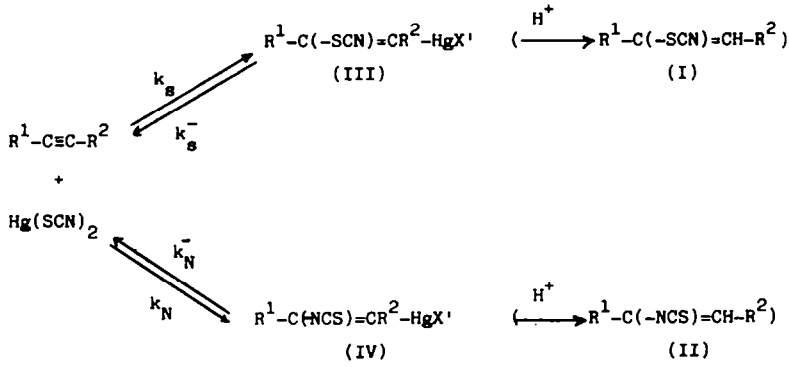
Schéma 3 :

$$R^1\text{-}C{\equiv}C\text{-}R^2 \;+\; n\ Hg(SCN)_2 \underset{}{\overset{(SCN)^-}{\rightleftharpoons}} n\ R^1\text{-}C(SCN){=}CR^2\text{-}HgX'$$

(Le substituant X' de Hg est ici susceptible d'être un groupement -SCN si n=1 ou un second motif alcényle $R^1\text{-}C(SCN){=}CR^2\text{-}$ si n=0,5 (voir plus bas)).

En raison des deux possibilités de fixation au carbone éthylénique du groupement SCN (par S ou N) cet équilibre acétylénique⇄adduit organomercurique (III ou IV) peut se doubler d'une transformation plus ou moins complète thio⇄isothiocyanate entre les organométalliques III et IV :

Schéma 4 :



D'autre part, il a été montré (dans le cas de thio- ou d'isothiocyanates où le groupement SCN est porté par un carbone saturé)que les composés à motif R-N=C=S sont thermodynamiquement plus stables que leurs isomères R-S-C≡N[2a, 15]. Si l'équilibre global entre III et IV dans le schéma 4 peut effectivement s'établir, il doit vraisemblablement être en faveur du dérivé β-isothiocyanato alcényl mercurique IV, et l'addition ultérieure d'acide, entraînant une substitution de Hg par H^{9-12}, génèrera alors l'isothiocyanate hydrogéné II même si le rapport k_S/k_N des constantes cinétiques est en faveur de l'organomercurique III à groupement -SCN S-lié (ce qui doit être le cas lorsqu'on part des acétyléniques monosubstitués R^1-C≡C-H *(a-f)*[1]).

Ce processus réactionnel apparaît tout à fait vraisemblable, puisque nous avons pu effectivement mettre en évidence, dans les conditions C, à partir de l'hexyne-1 *(b)* la formation puis la transformation d'un intermédiaire β-thiocyanato alcényl mercurique III *b* en suivant en RMN l'évolution d'un mélange [*(b)* (0,75 mole/l) + Bu_4N^+,$(SCN)^-$(0,75 mole/l) + $Hg(SCN)_2$ (1,5 mole/l)] dans $CDCl_3$: au bout d'une heure à 40°C les signaux de l'alcyne *(b)* de départ ont entièrement disparu, on observe alors, dans le spectre du milieu réactionnel un nouveau signal attribuable au proton vinylique de III*b* à δ=6,41 ppm (+ 2 raies satellites : $^2J_{H-^{199}Hg}$ = 113Hz), valeur identique dans la limite de précision de la mesure à celle que nous observons dans les mêmes conditions pour le proton vinylique du chloromercuri-1 thiocyanato-2 hexène-1 (nBu-C(SCN)=CH-HgCl) isolé indépendamment par voie aqueuse[12]. Si l'addition de HBF_4 est réalisée au bout de ce temps de réaction (1heure) on obtient un mélange de dérivés hydrogénés I*b* et II*b* où le thiocyanate I*b* est majoritaire (II*b*/I*b*∿30/70). Par contre, si on laisse le mélange initial évoluer pendant 24 heures à 40°C le signal à 6,41 ppm disparait progressivement et le traitement acide opéré à ce stade génère majoritairement l'isothiocyanate II*b* (II*b*/I*b*∿90/10).

D'autre part, nous avons fait réagir en proportions équimoléculaires (0,75 mole/l) l'organomercurique nBu-C(-SCN)=CH-HgCl isolé[12] avec un mélange [Bu_4N^+, $(SCN)^-$ + $Hg(SCN)_2$] réalisé préalablement afin d'éviter la réaction d'élimination rapide mentionnée plus haut : on observe la disparition progressive du proton vinylique de l'organométallique initial et le traitement acide, opéré après 24 heures de contact à 40°C, génère l'isothiocyanate II*b*.

Ces expériences réalisées en présence de thiocyanate de tétrabutylammonium ne permettent cependant pas de mettre en évidence en RMN de façon nette l'intermédiaire β-isothiocyanato alcényl mercurique de type IV (peut-être en raison d'échanges rapides), mais ce dernier peut être observé en remplaçant dans les essais précédents le sel Bu_4N^+,$(SCN)^-$ par la triphénylphosphine Ph_3P qui présente à l'égard de Hg (II), des propriétés coordinantes analogues à celles des ions $(SCN)^-$[13] (toutefois la réaction de formation des isothiocyanates vinyliques II n'a pas été étudiée de façon systématique dans ces conditions) : à partir d'un mélange [hexyne-1 *(b)* (0,75 mole/l) + Ph_3P(0,75 mole/l) + $Hg(SCN)_2$ (1,5 mole/l)] on observe d'abord l'apparition du proton vinylique du thiocyanate III*b* (6,18 ppm dans $CDCl_3$ + Ph_3P) puis progressivement celle d'un nouveau singulet dont le déplacement chimique est plus faible (5,82 ppm) comme on l'attend en remplaçant le substituant -SCN de la double liaison par un groupe -NCS[1,16] et donc vraisemblablement attribuable à nBuC(-NCS)=CH-HgX' (IV*b*) ; ces deux pics sont également observés successivement, avec des déplacements chimiques identiques, en soumettant à l'action de [Ph_3P + $Hg(SCN)_2$] le composé nBuC(-SCN)=CH-HgCl isolé.

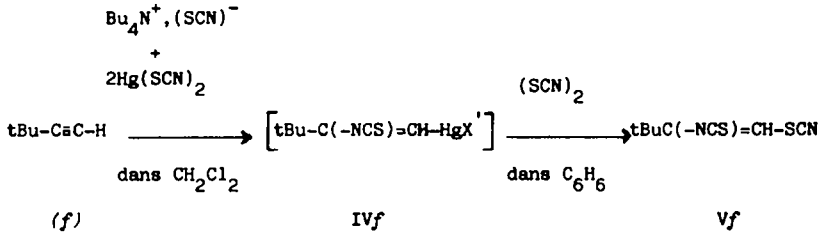
Le schéma 4 fournit donc une explication raisonnable de la formation des isothiocyanates II*a-f,i-k* à partir des acétyléniques *(a-f,i-k)*: au cours du premier stade aprotique du procédé C, un adduit organomercurique III à groupement -SCN se forme d'abord puis est converti, si le temps de contact est suffisant, en organomercurique IV à groupement -NCS et transformé lors de l'addition de HBF_4 en isothiocyanate hydrogéné II. Par contre si un acide fort (HBF_4, H_2SO_4) est présent dès le début de la réaction (procédé A)[1], il réagit très rapidement avec l'intermédiaire III qui n'a pas le temps de se transformer en dérivé IV et on observe la formation des thiocyanates I*a-f,i-k* issus des organomercuriques III correspondants, cinétiquement favorisés. Dans le cas des alcynes disubstitués Et-C≡C-Et *(g)* et nBu-C≡C-nBu *(h)*, le même schéma doit être globalement valable,

mais, comme dans les conditions A la formation des isothiocyanates II*g,h* est déjà favorisée, nous pensons que les constantes cinétiques du schéma 4 sont, pour ces deux acétyléniques, dans l'ordre $k_N > k_S$: dans ce cas le produit cinétique et le produit thermodynamique doivent être le même. En milieu aqueux[12], on obtient également le chloromercuri-3 isothiocyanato-4 hexène-3 (Et-C(-NCS)=CEt-HgCl) à partir de *(g)*.

Les résultats obtenus avec les acides faibles (tableau 1) sont intermédiaires entre ceux des procédés A ou C. Plus l'acide utilisé est faible, plus la protodémercuration doit être lente ce qui laisse d'autant plus de temps aux thiocyanates organomercuriques IV d'évoluer, comme dans les conditions C, en isothiocyanates IV transformés ensuite par protodémercuration en dérivés II. Nous avons vérifié que l'attaque de l'acide formique HCOOH sur l'intermédiaire β-thiocyanato alcényl mercurique III*b*, formé à partir de l'hexyne-1 (*b*), est beaucoup plus lente que celle d'un acide fort : si on adjoint au mélange réactionnel des conditions C [*(b)* (0,75 mole/l) + Bu_4N^+, $(SCN)^-$ (0,75 mole/l) + $Hg(SCN)_2$ (1,5 mole/l)] de l'acide formique (0,75 mole/l), l'intermédiaire III*b* est encore détectable en quantité importante (environ 50 % par rapport à *(b)* initial au bout d'une heure de contact). Si la même expérience est réalisée en remplaçant HCOOH par HBF_4, III*b* n'est plus détectable qu'à l'état de traces (environ 5 %) car il est détruit rapidement par HBF_4 avec formation simultanée du thiocyanato-2 hexène-1 *(Ib)*.

Enfin le schéma 4 laisse prévoir la possibilité d'obtenir des isothiocyanates vinyliques diversement substitués en β du groupe -NCS, si au cours du second stade du procédé C on utilise un autre agent de substitution du mercure que le proton : nous avons pu obtenir le diméthyl-3,3 isothiocyanato-2 thiocyanato-1 butène-1 *(Vf)* à partir du diméthyl-3,3 butyne-1 *(f)* :

Schéma 5 :



à l'issue de l'étape de mercuration du procédé C, on substitue le mercure par un groupe -SCN[9,11] à l'aide d'une solution benzénique de thiocyanogène $(SCN)_2$[17].

Dérivés Mercuriques Isolés — Conditions de Stoéchiométrie

A partir d'acétyléniques disubstitués symétriques R^1-C≡C-R^1 (*(g)* : R^1=Et ; *(h)* : R^1=nBu ; *(i)* : R^1=CO_2Me), nous avons pu isoler des composés organomercuriques générés dans CH_2Cl_2 avant le stade de protodémercuration. L'extraction de ces composés à partir du milieu organique où ils sont formés est cependant difficile, elle ne peut être réalisée pratiquement que si l'on réduit au minimum (2 % par rapport à l'acétylénique initial) la quantité de Bu_4N^+, $(SCN)^-$ utilisé. Dans ces conditions l'(iso)thiocyanatomercuration du composé insaturé est très lente (plusieurs semaines dans le cas de *(g)* et de *(h)*).

L'addition du thiocyanate mercurique à un acétylénique R^1-C≡C-R^2 est a priori susceptible de conduire, en fonction de la quantité de $Hg(SCN)_2$ fixée, à deux types d'adduits[8-11] : organomercuriques mixtes R^1-C(SCN)=CR^2-HgSCN dont la composition correspond à la formule [1R^1-C≡C-R^2, 1 $Hg(SCN)_2$] ou organomercuriques symétriques (R^1-C(SCN)=CR^2-)$_2$Hg de composition [1 R^1-C≡C-R^2, 1/2 $Hg(SCN)_2$].

Nous avons observé la formation des composés suivants :

--- A partir d'une solution dans CH_2Cl_2 de décyne-5 *(h)* (1 mole/l), Bu_4N^+,$(SCN)^-$(0,02 mole/l) et $Hg(SCN)_2$ (1,02 mole/l), le produit majoritaire isolé (46 % à partir de *(h)*) est l'organométal-

lique mixte nBu-C(-NCS)=C(nBu)-HgSCN (IV*h*). On peut détecter également la formation de $(nBu\text{-}C(\text{-}NCS)=C(nBu)\text{-})_2$ Hg (IV*h'*) en plus faible quantité (≃15 %).

--- A partir du butyne-2 dioate de méthyle (*l*) et avec une composition équivalente du mélange initial [(*l*) : 1 mole/l ; $Bu_4N^+,(SCN)^-$: 0,02 mole/l ; $Hg(SCN)_2$: 1,02 mole/l] nous n'isolons au contraire que le dérivé symétrique $(MeO_2C\text{-}C(\text{-}SCN)=C(\text{-}CO_2Me)\text{-})_2Hg$ (III*l*). Il s'agit ici d'un composé à groupement -SCN S-lié : les conditions réactionnelles de type C sont impuissantes à induire la formation d'isothiocyanate à partir de l'acétylénique activé (*l*).

--- Enfin, nous avons tenté d'utiliser les deux groupes (SCN) de $Hg(SCN)_2$ en faisant réagir l'hexyne-3 (*g*) et $Hg(SCN)_2$ dans les proportions molaires respectives 2/1 (mélange de départ : (*g*): 1 mole/l ; $Bu_4N^+,(SCN)^-$: 0,02 mole/l ; $Hg(SCN)_2$: 0,52 mole/l) mais le composé symétrique attendu IV*g* (di (isothiocyanato-4 hexène-3 yl-3) mercure) n'est pas obtenu pur, la composition du solide IV*g'* isolé dans ces conditions correspond en fait à celle d'un mélange de mercuriques mixte et symétrique (voir partie expérimentale).

Les temps de réaction très longs, liés à la faible quantité de Bu_4N^+, $(SCN)^-$ utilisé, font que les essais mentionnés ci-dessus ne présentent guère d'intérêt préparatif. Par contre l'addition, après l'étape de mercuration, de borohydrure de sodium peut faciliter l'extraction du mercurique formé et permettre d'utiliser Bu_4N^+, $(SCN)^-$ en proportion équimoléculaire par rapport à l'acétylénique. Ainsi, nous avons traité un mélange réactionnel du type de celui des conditions C, constitué à partir de l'hexyne-3 (*g*) par une solution aqueuse basique de $NaBH_4$: ce réactif agit ici en tant qu'agent de symétrisation [18] et on obtient alors, avec un rendement et un temps de réaction convenables, l'organométallique symétrique $(Et\text{-}C(\text{-}NCS)=C(Et)\text{-})_2Hg$ (IV*g*) (quelle que soit la stoechiométrie initiale, inconnue, du mercurique formé avant action de $NaBH_4$).

Ces résultats montrent que les deux types d'adduits, $R^1\text{-}C(SCN)=CR^2\text{-}HgSCN$ et $(R^1\text{-}C(SCN)=CR^2\text{-})_2Hg$, sont susceptibles de se former et qu'on ne peut aisément contrôler la stoechiométrie de la réaction de mercuration par simple choix des porportions des composés de départ ; en conséquence pour obtenir une consommation complète des acétyléniques utilisés, nous sommes partis de l'hypothèse d'une composition $[1\ R^1\text{-}C\equiv C\text{-}R^2,\ 1Hg(SCN)_2]$ de l'adduit organomercurique, nécessitant a priori l'utilisation d'une mole de $Hg(SCN)_2$ par mole d'acétylénique.

Enfin , la présence d'un agent coordinant[13] ($Bu_4N^+,(SCN)^-$ ou Ph_3P) est indispensable pour que l'addition de $Hg(SCN)_2$ à l'acétylénique se fasse (ne serait-ce que parce que le thiocyanate mercurique ne se dissout pas dans CH_2Cl_2 en absence de cet agent) : aucune réaction n'est détectée sur le décyne-5 (*h*) , mis en présence d'une suspension de $Hg(SCN)_2$ dans le dichlorométhane en l'absence d'autre réactif pendant 10 jours à 40°C. Toutefois, l'ion $(SCN)^-$de $Bu_4N^+,(SCN)^-$ n'est pas nécessaire au bilan réactionnel et, comme nous l'avons signalé plus haut, on peut donc en principe l'employer en petite quantité ; en raison de l'allongement important du temps de réaction et des risques de réactions parasites dans le cas des alcynes-1*(a-f)* (nous avons constaté que nBu-C≡C-H *(b)* réagit avec $Hg(SCN)_2$ en l'absence de Bu_4N^+, $(SCN)^-$)pour donner un composé mal défini dont la formation est vraisemblablement liée à l'abstraction du proton acétylénique de *(b)*[10,11,19]) , nous avons cependant préféré utiliser une quantité équimoléculaire de Bu_4N^+, $(SCN)^-$ par rapport à l'acétylénique.

D'autre part, la réaction d'élimination (schéma 2, voir plus haut) subie par les alcényl mercuriques en présence de $(SCN)^-$ peut être considérée d'un point de vue purement stoechiométrique comme un déplacement de ligand :

Schéma 6 :

$$\left[R^1\text{-}C\equiv C\text{-}R^2,\ Hg(SCN)_2\right] + (SCN)^- \longrightarrow R^1\text{-}C\equiv C\text{-}R^2 + \left[Hg(SCN)_3\right]^-$$

Pour éviter toute compétition entre l'acétylénique et $(SCN)^-$ pour la "coordination" au mercure, la quantité de thiocyanate mercurique introduit doit être suffisante pour fixer l'ensemble des "liganda" potentiels (dérivé insaturé + ion thiocyanate) : en présence d'une quantité molaire de $Hg(SCN)_2$ inférieure à la somme $\left[(SCN)^- + R^1C{\equiv}C\text{-}R^2\right]$ la consommation de l'acétylénique risque d'être incomplète. Ces dernières considérations nous ont amenés à retenir, dans le procédé C, la composition $\left[1\ R^1\text{-}C{\equiv}C\text{-}R^2 + 1\ Bu_4N^+,(SCN)^- + 2\ Hg(SCN)_2\right]$ pour le mélange initial. Ces conditions, choisies pour assurer l'utilisation maximale possible de l'acétylénique $R^1\text{-}C{\equiv}C\text{-}R^2$, entraînent toutefois à l'issue de l'étape de mercuration la présence d'une petite fraction de $Hg(SCN)_2$ non dissous n'ayant pas réagi.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'appareillage, les voies d'accès aux réactifs de départ et les méthodes d'identification des isomères formés (IR, RMN ^1H, chromatographie en phase gazeuse) ont été indiquées dans la première partie[1]. Pour certains dérivés des données de RMN ^{13}C et ^{15}N ont été également déterminées [16]. Les composés pour lesquels le mot Analyse est suivi d'une formule explicite présentent une analyse élémentaire (C,H,N,S, éventuellement Hg) correcte (service central de microanalyse du C.N.R.S.).

Hydrothiocyanatation du Nonyne-1 *(d)* en Présence d'Acides Organiques (Tableau 1).

On dissout successivement dans 10ml de CH_2Cl_2 10 mmoles de chacun des réactifs suivants : Bu_4N^+, $(SCN)^-$, acide HA, nonyne-1 *(d)*, $Hg(SCN)_2$. Le mélange réactionnel est agité à 40°C. On suit l'évolution de la réaction et on identifie les produits *Id* et II*d* formés en chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions définies dans la première partie.[1]

Isothiocyanates Vinyliques II*a-k*

Mode Opératoire Général : On introduit successivement dans 200ml de CH_2Cl_2 (distillé sur CaH_2) 0,15 mole de Bu_4N^+, $(SCN)^-$, 0,15 mole d'acétylénique (*a-k*) et 0,30 mole de thiocyanate mercurique. Le mélange réactionnel, isolé de l'humidité atmosphérique par un tube à $CaCl_2$, est soumis à agitation magnétique à 40°C. Après un temps de contact variable pour les différents acétyléniques (voir tableau 2), on ajoute sous agitation 0,15 mole d'acide tétrafluoroborique (soit 21ml de solution éthérée commerciale (∿54 %, d=1,19) préalablement dilués par 50ml de CH_2Cl_2). On continue à agiter sans chauffage pendant encore 30 minutes puis on additionne 500ml de pentane de façon à précipiter les sels de mercure et de tétrabutylammonium qui n'y sont pas solubles. Les solvants sont évaporés, le résidu d'évaporation est repris au pentane pour éliminer quelques impuretés insolubles restantes. L'évaporation du pentane est suivie d'une distillation sous pression réduite.

A l'exception des dérivés de condensation carbonée élevée (Exemples : isothiocyanato-2 nonène-1 (II*d*), isothiocyanato-5 décène-5 (II*h*) qui ne subissent pas de dégradation notable à la distillation ou au stockage (5°C), les isothiocyanates vinyliques formés sont assez peu stables (polymérisation [20] et/ou oxydation [21]) ; les rendements figurant dans le tableau 2 sont donc calculés à partir des quantités de produit extrait brut.

La distillation doit être menée rapidement ; elle ne permet pas la séparation des thiocyanates vinyliques (*Ia-d,j*) dont les points d'ébullition sont très voisins de ceux de leurs isomères II, elle permet par contre l'élimination de produits carbonylés $R^1\text{-}COCH_2\text{-}R^2$ formés ici en petite quantité comme dans le procédé A.

Les données relatives aux réactions (durée de l'étape de mercuration, proportions des isomères I et II formés) sont rassemblées dans le tableau 2. Nous indiquons ci-après les points d'ébullition des mélanges et les caractéristiques spectroscopiques des isothiocyanates II*a-k* et V*f* formés. (Les thiocyanates I*a-e,j,k* formés conjointement, ici en petite quantité, sont décrits dans la première partie).[1]

Isothiocyanato-2 Pentène-1(II*a*) : Eb_{26}=69°. Analyse C_6H_9NS RMN : $CH_2^a{=}C(\text{-}NCS)\text{-}CH_2^b\text{-}CH_2^c\text{-}CH_3^d$ H^a : 4,82 (s, large) ; 4,95 (s) - H^b : 2,27 (t) ; H^c : 1,58 (m) ; H^d : 0,95 (t) I.R. : ν_{CN} : bande large, 2 maxima : 2090 cm^{-1} et 2040 cm^{-1} - $\nu_{C=C}$: 1635 cm^{-1}

Isothiocyanato-2 Hexène-1 (II*b*) : Eb_{25} = 82°. Analyse $C_7H_{11}NS$ - RMN : CH_2 = 4,82 (s, large) ; 4,96 (s) I.R. : ν_{CN} : 2090 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1635 cm^{-1}.

Isothiocyanato-2 Octène-1 (II*c*) : Eb_{23} = 112°. Analyse $C_9H_{15}NS$ - RMN : CH_2= 4,77 (s, large) ; 4,88 (s) I.R. : ν_{CN} : 2100 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1635 cm^{-1} U.V. : (dans C_2H_5OH) λ = 215nm, ε ∿ 22000 ; λ = 265 nm , ε ∿6000.

Isothiocyanato-2 Nonène-1 (II*d*) : Eb_3=105°. Analyse $C_{10}H_{17}NS$ RMN : CH_2= : 4,77 (s, large) ; 4,90 (s) I.R. : ν_{CN} : 2090 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$: 1630 cm^{-1}.

Isothiocyanato-1 Phényl-1 Ethylène (II*e*) : La distillation conduit à une décomposition quasi totale de ce dérivé. RMN : CH_2=5,32 (d) ; 5,57 (d) ; ^2J=1Hz I.R. : ν_{CN} : vers 2090 cm^{-1}

Ces caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec celles du même composé II*e* qui a été également obtenu, en faible quantité, par déshydroiodation de l'iodo-2 isothiocyanato-1 phényl-1 éthane[21].

Diméthyl-3,3 Isothiocyanato-2 Butène-1 (II*f*) : Eb_{25}≈ 70°. Analyse $C_7H_{11}NS$ RMN : CH_2= : 4,90 (s, large), 4,93 (s) ; $(CH_3)_3C$: 1,18 (s) I.R. : ν_{CN} : vers 2090 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1625 cm^{-1}

Isothiocyanato-3 Hexène-3 (II*g*) : Eb_{13}≈ 82°. Analyse $C_7H_{11}NS$ - 2 stéréoisomères (Z/E∿90/10) RMN : -CH= : dérivé Z : 5,25 (t, J=7,0 H_z) ; dérivé E : 5,47 (t, J=8,0 H_z) I.R. : ν_{CN} : vers 2060 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$: 1660 cm^{-1}

Isothiocyanato-5 Decène-5 (II*h*) : Eb_{16}=133°. Analyse $C_{11}H_{19}NS$. 2 stéréoisomères (Z/E∿90/10) RMN : -CH= : dérivé Z : 5,24 (t, J=7,5H_z) ; dérivé E : 5,46 (t, J=7,5H_z) ; I.R. : ν_{CN} : vers 2070 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$: 1660 cm^{-1}. Ces deux derniers composés II*g* et II*h* sont également obtenus exempts de I*g* et I*h* par le procédé B[1].

Isothiocyanato-2 Phényl-1 Propène-1 (II*i*) : Eb_1=100°. Analyse $C_{10}H_9NS$. Mélange II*i* (80%) + II *i'* (20%)

Comme l'addition de HSCN par le procédé A[1], l'isothiocyanatomercuration du phényl-1 propyne-1 (*i*) dans les conditions C est très incomplète : il reste dans le milieu réactionnel environ 75 % de (*i*) non consommé (RMN) (partiellement récupérable à la distillation) et cette quantité ne diminue plus après 7 jours de contact à 40°C. Le traitement subséquent par HBF_4 génère deux régioisomères : RMN : II*i* (80%) : Ph-CH=C(-NCS)CH_3 (Z) : CH_3 : 2,03 (d,J=1 Hz) ; -CH= : 5,93 (q mal résolu). La configuration Z est établie par l'effet Overhauser : accroissement de 35 % de l'intensité du signal -CH=(5,93ppm) par irradiation du signal CH_3 (2,03ppm).

II*i'* (20%) : Ph-C(CNS)=CH-CH_3 : CH_3 :1,86 (d;J=7,0 Hz) ; -CH= : 5,99 (q;J=7,0 Hz). La structure thio- ou isothiocyanato de ce régioisomère minoritaire II*i'* n'a pu être déterminée avec certitude car il ne se conserve pas dans le mélange distillé (alors que l'isomère majoritaire II*i'*est stable). L'isothiocyana Ph-C(-NCS)=$CHCH_3$ (Z) (également instable) a été obtenu par déshydroiodation de Ph-CH(-NCS)-$CHICH_3$, le déplacement chimique et la constante de couplage de son proton vinylique sont identiques à ceux du composé II*i* mais la valeur reportée pour le regroupement méthyle est légèrement différente (1,99ppm)[21].

I.R. : ν_{CN} : vers 2090 cm^{-1}.

Isothiocyanato-1 Méthyl-Thio-1 Heptène-1 (II*j*) : Eb_2=114°. Analyse $C_9H_{15}NS_2$. 2 stéréoisomères (∿70/30) (+environ 5 % thiocyanate I*j*) RMN : -CH= : isomère majoritaire : 5,58 (t ; J=7,7 Hz) ; isomère minoritaire : 5,78 (t ; J=7,8 Hz).

Dans les conditions A[1], en l'absence de $Hg(SCN)_2$, la stéréosélectivité est différente : le composé possédant un proton vinylique à 5,78ppm est l'isothiocyanate majoritaire. I.R. : ν_{CN} : 2040 cm^{-1}.

Isothiocyanato-2 Méthoxy-3 Propène-1 (II*k*) : Ce composé semble se dégrader facilement ; comme en outre il n'est formé qu'en faible proportion par rapport à son isomère S-lié I*k* (voir tableau 2), nous n'avons pas tenté de le distiller. RMN : CH_2= 5,07 (s, large) ; 5,15 (s) ; $-CH_2O-$: 4,03 (s, large) ; I.R. : ν_{CN} : 2100 cm^{-1}, 2020 cm^{-1}

Diméthyl-3,3 Isothiocyanato-2 Thiocyanato-1 Butène-1 (V*f*) : L'étape de mercuration est conduite dans les conditions du procédé C à partir de 0,075 mole de tBu-C≡C-H (*f*), 0,075 mole de Bu_4N^+, $(SCN)^-$ et 0,15 mole de $Hg(SCN)_2$ dans 100 ml de CH_2Cl_2. Après 40 heures d'agitation à 40°C, le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite puis on additionne au résidu d'évaporation 180ml d'une solution benzénique 0,5 M de thiocyanogène préparée selon la méthode décrite par Liermain[17]:

$$Pb(SCN)_2 \text{ (solide)} + Br_2 \text{ (dissous)} \longrightarrow PbBr_2 \text{ (solide)} + (SCN)_2 \text{ (dissous)}$$

(une solution de 0,09 mole de brome dans 140 ml de benzène anhydre est agitée pendant 15 minutes en présence de 0,11 mole de $Pb(SCN)_2$ puis le $PbBr_2$ formé est éliminé par filtration et lavé avec 40ml de benzène).

Le nouveau mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante. La solution benzénique est alors récupérée, le résidu insoluble dans le benzène est extrait plusieurs fois à l'éther, les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de thiosulfate de sodium (∿3M) puis à l'eau et séchées sur Na_2SO_4. Après évaporation des solvants, on reprend au pentane et élimine par filtration les impuretés insolubles. L'évaporation du pentane, suivie d'une distillation sous pression réduite fournit tBu-C(-NCS)=CH-SCN (V*f*) sous forme d'un mélange de stéréoisomères. Rdt 36%. Eb_1= 102°. Spectre de masse $C_8H_{10}N_2S_2^+$ m/e calc : 198,028539 ; tr : 198,0291. RMN ^1H et ^{13}C (voir réf. 16) $(C^1H^a_3)_3C^2-C^3(-NC^4S)=C^5H^b-SC^6N$: Isomère majoritaire (60 %) : H^a : 1,22(s) ; H^b : 5,85 (s) C^1 : 27,7 C^2 : 39,9 ; C^3 : 145,9 ; C^4:140,7 ; C^5 : 105,0 ($J_{C^5H^b}$=189,2 Hz) ; C^6 : 109,5. Isomère minoritaire (40 %) : H^a : 1,28(s) ; H^b : 6,08 (s) C^1 : 28,6 ; C^2 : 39,1 ; C^3 : 143,2 ; C^4 : 134,4 ; C^5 : 109,8($J_{C^5H^b}$=184,3 Hz) ; C^6 : 109,3. I.R.: -NCS : 2090 cm^{-1}, 2040 cm^{-1} ; -SCN : épaulement à 2160 cm^{-1}.

Dérivés Organomercuriques $R^1 - C\equiv C-R^1$, n $Hg(SCN)_2$ isolés.

La stéréochimie de ces composés qui ne possèdent pas de proton vinylique ne peut être aisément déterminée par RMN. Les résultats précédemment acquis [1,12] nous incitent cependant à leur attribuer une configuration E, très majoritaire ou exclusive.

1°/nBu-C(-NCS)=C(nBu)-HgSCN (IV*h*) : Un mélange de décyne-5 (*h*) (30 mmoles), $Hg(SCN)_2$ (30,6 mmoles) et Bu_4N^+,(SCN^-) (0,6 mmole) dans 30 ml de CH_2Cl_2 est agité à 40°C pendant 25 jours puis filtré. Le filtrat est additionné d'heptane, le chlorure de méthylène est évaporé puis on refroidit à -20°C ce qui entraîne la précipitation de l'isothiocyanato-6 (thiocyanato mercuri)-5 décène-5 (IV*h*) (6,3g, 46 % par rapport à (*h*))recristallisé ensuite dans un mélange acétone-heptane.

IV*h* : F=60°. Analyse $C_{12}H_{18}HgN_2S_2$; I.R. : -NCS : bande large à 2100 cm^{-1} ; épaulement à 2150 cm^{-1} pour -SCN lié à Hg[12].

$\nu_{C=C}$: 1600 cm^{-1}. RMN : 2(CH_2-C=C) : 2,47 (m) ; 2(CH_2-CH_2) ; 1,48 (m), $2CH_3$: 0,97 (m)

L'intégration du spectre en présence d'une quantité pesée de CH_2Cl_2 utilisé comme étalon interne confirme la stoechiométrie $[C_{10}H_{18}, 1\ Hg(SCN)_2]$ déterminée par l'analyse élémentaire.

Après précipitation de IV*h*, l'heptane de la solution mère est évaporé, l'analyse RMN du résidu

d'évaporation (1,8g) montre qu'il est constitué de décyne-5 (*h*) n'ayant pas réagi ($-CH_2-C\equiv C-CH_2-$: δ= 2,13ppm, intensité intégrée 45%) et d'un dérivé alcényl mercurique IV*h'*($-CH_2-\overset{\alpha}{C}=\overset{\beta}{C}-CH_2-$: δ =2,51ppm, intensité intégrée 55%) (∿15% par rapport à *(h)*) ; l'intégration du spectre en présence d'un étalon interne (CH_2Cl_2) indique, pour IV*h'*, la composition $\left[C_{10}H_{18},\ 1/2\ Hg(SCN)_2\right]$ correspondant au mercurique symétrique nBu-C(-NCS)=C(nBu)-$_2$Hg.

2°/ $\left[MeO_2C-C(-SCN)=C(-CO_2Me)-\right]_2$ Hg (III*l*) : Le mélange de départ ($MeO_2C-C\equiv C-CO_2Me$ (*l*) : 30 mmoles Hg $(SCN)_2$: 30,6 mmoles ; Bu_4N^+, $(SCN)^-$: 0,6 mmoles ; CH_2Cl_2 : 30 ml) est agité à 40°C pendant 7 jours puis filtré. L'évaporation sous pression réduite de CH_2Cl_2 entraîne la précipitation de $\left[MeO_2C-C(-SCN)=C(-CO_2Me)-\right]_2$ Hg (III*l*) (5,8 g, 64% à partir de (*l*)). III*l* : F=162° (DMSO + éthanol). Analyse $C_{14}H_{12}HgN_2S_2O_8$ I.R. : -SCN : 2160 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$: 1715 cm^{-1}, 1670 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1555 cm^{-1} RMN : (dans $DMSOd^6$) : $2CH_3$: 3,90 (s) et 3,82 (s).

3°/ Dérivé IV*g'* : Le mélange de départ (hexyne-3 (*g*): 30 mmoles ; $Hg(SCN)_2$: 15,6 mmoles ; Bu_4N^+ , $(SCN)^-$: 0,6 mmole ; CH_2Cl_2 : 30 ml) est agité à 40° pendant 34 jours. L'extraction conduite comme dans le cas de IV*h* par précipitation à l'heptane du mercurique dissous dans CH_2Cl_2 conduit à la formation d'un solide IV*g'* (3,8 g) à point de fusion net, F=83° (heptane). I.R. : -NCS : 2120 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$: 1600 cm^{-1} R.M.N. : $2CH_2$: 2,60(m) ; $2CH_3$: 1,20(m). L'intégration en présence d'un étalon interne (CH_2Cl_2) indique pour IV*g'* la stoechiométrie $\left[C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5\ ,\ 0,75\ Hg\ (SCN)_2\right]$; le résultat de l'analyse centésimale correspond toutefois à une teneur un peu plus faible en $Hg(SCN)_2$ (calc. pour $\left[C_6H_{10},\ 1\ Hg(SCN)_2\right]$: C% 24,09 , Hg% 50,29 ; calc. pour $\left[C_6H_{10},\ 1/2\ Hg(SCN)_2\right]$: C% 34,95 , Hg% 41,70 ; tr C% 31,22 , Hg% 45,08).

4°/ $(EtC(-NCS)=CEt-)_2Hg$ (IV*g*) : Un mélange réactionnel du type de celui des conditions C(hexyne-3 (*g*) : 0,075 mole ; Bu_4N^+, $(SCN)^-$: 0,75 mole ; $Hg(SCN)_2$: 0,15 mole dans 100 ml CH_2Cl_2) est agité à 40°C pendant 48 heures puis on additionne 150 ml d'une solution de $NaBH_4$ à 0,5 mole/l dans la potasse aqueuse (KOH : ∿150 g/l). On agite encore, sans chauffage, pendant 20 minutes puis on ajoute une grande quantité de pentane. La phase organique est isolée par décantation et filtration. Après évaporation des solvants, le solide précipité est lavé avec un minimum de pentane pour éliminer l'isothiocyanato-3 hexène-3 (II*g*) formé en petite quantité. On obtient ainsi le di(isothiocyanato-4 hexène-3 yl-3) mercure (IV*g*) (10,28 g ; 57% à partir de (*g*)). F=136° (hexane). Analyse $C_{14}H_{20}HgN_2S_2$. I.R. : ν_{CN} : 2060 cm^{-1} ; $\nu_{C=C}$: 1595 cm^{-1}. R.M.N. : $2CH_2$: 2,52(m) ; $2CH_3$: 1,16(m).

Remerciements :

Nous remercions le Dr SINBANDHIT (Rennes) et le Pr G.J. MARTIN (Nantes) pour l'enregistrement de spectres RMN.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Giffard, J. Cousseau et L. Gouin, Tetrahedron, 41, 801 (1985). M. Giffard et J. Cousseau, Chem. Commun., 1026 (1979).
2. "The chemistry of cyanates and their thio derivatives" ed. S. Patai, J. Wiley, New-York (1977). (a)- R.Shaw, vol.I, chap. 6, p. 237-271. (b)-L.Drobnica, P. Kristian et J. Augustin, vol II, chap. 22, p. 1003-1221.
3. A. Dondoni, L. Kniezo et A. Medici, J. Org. Chem., 47, 3994 (1982).
4. M. Giffard et J. Cousseau, J. Chem. Research (S), 300 (1985).
5. M.N. Hughes (chap.1, p. 11-12) dans "Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivatives", ed. A.A. Newmann, Academic Press, Londres (1977) (et références citées).
6. G. Charlot, "Les Méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale" (p. 509), ed. Masson, Paris (5ème édition, 1966).
7. "Handbook of chemistry and physics", 56ème édition (1975-76) p. D150-151, CRC Press Inc. Cleveland.
8. J. Chatt, Chem. Rev., 48, 7-43 (1951).
9. A.N. Nesmeyanov. "Selected works in organic chemistry" ed. Mac Millan, New-York (1963).
10. Metalorganische Verbindungen-Hg (Houben-Weyl : Methoden der organische chemie, 4ème ed. vol. 13/2b) ed. H. Staub, K.P. Zeller et H. Leditsche, Thieme, Stuttgart (1974).
11. R.C. Larock, Tetrahedron, 38, 1713-54 (1982).
12. M. Giffard et J. Cousseau, J. Organometal. Chem., 201, C1 (1980).
13. V. Levason et C.A. Mac Auliffe (chap. 2 p. 65-67 et 98-103) dans "The chemistry of mercury" ed. C.A. Mac Auliffe, Mac Millan, Londres (1977).
14. D. Seyferth, Progress in inorganic chemistry, 3, 249 (1961).
15. A. Fava (chap. 3, p. 73-91) dans "Chemistry of organic sulphur compounds" vol. II, ed. Kharasch, Pergamon Press, Oxford (1966).
16. M. Giffard, J. Cousseau et G.J. Martin, J. Chem. Soc. Perkin II, 157 (1985).
17. A. Liermain, Ann. Chim., 9, 507 (1954).
18. F.G. Bordwell et M.L. Douglass, J. Amer. Chem. Soc., 88, 993 (1966).
19. G. Eglinton et W. Mac Crae, J. Chem. Soc., 2295 (1963).
20. G.D. Jones et R.L. Zimmerman, Brevet U.S. 2,757,190 (31 Juillet 1956). Chem. Abstr. 50, 15129e (1956).
21. R.C. Cambie, H.H. Lee, P.S. Rutledge et P.D. Woodgate, J. Chem. Soc. Perkin I, 765 (1979).