

THIOCYANATOMERCURATION DES ACÉTYLÉNIQUES. SYNTHÈSE DE DERIVÉS β -(ISO)THIOCYANATOALCÉNYL MERCURIQUES, D' α -HALO β - THIOCYANATO ALCÈNES ET DE THIOCYANATO-1 ALCYNES-1

MICHEL GIFFARD, JACK COUSSEAU et LUCIEN GOUIN
(avec la collaboration technique de MARIE RENÉE CRAHE)

*Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Université d'Angers -
Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex (France)*

(Reçu le 1 octobre 1984)

Summary

In the presence of $(\text{SCN})^-$ mercuric chloride HgCl_2 adds to acetylenic compounds $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ affording in most cases α -chloromercuri- β -thiocyanatoalkenes $\text{R}^1\text{C}(\text{SCN})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$ and if $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ or $n\text{-Bu}$ isothiocyanates $\text{R}^1\text{C}(\text{NCS})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$. The action of halogens or thiocyanogen $(\text{SCN})_2$ on organomercuric compounds affords α -halo- β -thiocyanatoalkenes. Most of the reported reactions are regio- and stereo-specific, in particular both $\text{RC}(\text{SCN})=\text{CHBr}$ and $\text{RCBr}=\text{CHSCN}$ may be regiospecifically obtained from 1-alkynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$. The synthesis of 1-thiocyanato-1-alkynes is also reported.

Résumé

L'addition du chlorure mercurique HgCl_2 aux acétyléniques $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$, en présence de $(\text{SCN})^-$ fournit des α -chloromercuri β -thiocyanato alcènes $\text{R}^1\text{C}(\text{SCN})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$ dans la plupart des cas et des isothiocyanates $\text{R}^1\text{C}(\text{NCS})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$ si $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ ou $n\text{-Bu}$. L'action des halogènes ou du thiocyanogène $(\text{SCN})_2$ sur des composés organomercuriques permet l'accès à des α -halo β -thiocyanato alcènes. La plupart des réactions rapportées sont régio- et stéréo-spécifiques; en particulier deux types d' α -bromo β -thiocyanato alcènes ($\text{RC}(\text{SCN})=\text{CHBr}$ et $\text{RCBr}=\text{CHSCN}$) peuvent être obtenus régiospécifiquement à partir des alcynes-1 $\text{RC}\equiv\text{CH}$. La synthèse de thiocyanato-1 alcynes-1 $\text{RC}\equiv\text{CSCN}$ est également présentée.

En milieu organique (CH_2Cl_2 , Et_2O) la présence de sels mercuriques permet d'induire l'addition de l'acide thiocyanique HSCN à des acétyléniques $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$: nous avons obtenu ainsi des thiocyanates vinyliques $\text{R}^1\text{C}(\text{SCN})=\text{CHR}^2$ ou des

(Suite sur la page 290)

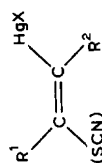


TABLEAU 1
DONNÉES RELATIVES AUX ORGANOMERCURIQUES II ^a:

Composé	R ¹	R ²	Rdt.(%) ^b	Temps ^c de réaction (h)	F(°C) ^d	RMN ¹ H ^e		IR ^h	
						Protons vinyliques	Autres protons	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{CN})(\text{cm}^{-1})$
IIa	H	H	84	24	162 ^{k,j}	6.39(d); ² J(H-Hg): 117 6.36(d); ³ J(H-Hg): 229 ³ J(H-H): 16.25		1555	2160
IIa'	H	H	82	40	113 ^j	6.66(d); ² J(H-Hg): 126 6.34(d); ³ J(H-Hg): 226 ³ J(H-H): 15.75		1555	2150 2170
IIb	n-Pr	H	61	5	92 ^k	6.21(s); ² J(H-Hg): 78	2.48(t); ⁴ J(H-Hg): 25 1.61(m); 0.93(t)	1585	2150
IIc	n-Bu	H	55	5	61 ^k	6.23(s); ² J(H-Hg): 78	2.53(t); ⁴ J(H-Hg): 25 1.48 (m) 0.93 (t)	1585	2150
IIId	Ph	H	58	30	140 ^j (inst.)	6.68(s); ² J(H-Hg): 67	7.71 (m, 2H) 7.57 (m, 3H)	1570	2160
IIe ^s	CH ₂ OMe	H	58	3		6.53(t); ⁴ J(H-CH ₂): 0.9 ² J(H-Hg): 70	4.25(d); ⁴ J(H-Hg): 33	1600	2150
IIe' ^s	H	-CH ₂ OMe					3.33(s) 4.18(d) 3.28(s)		

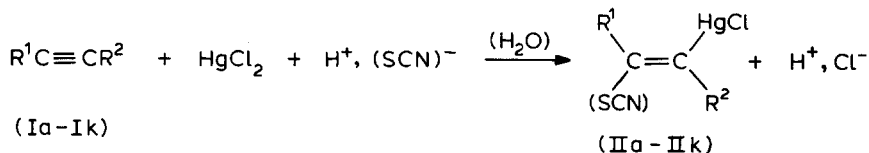
bandes
très
fines,
SCN
S-lié

[illegible]

^a $X = Cl$ sauf IIa'; $X = SCN$. ^b A partir de $HgCl_2$ ou $Hg(SCN)_2$. ^c Ils sont liés à l'appréciation de la fin de la précipitation des mercuriques II et peuvent être dans certains cas en excès par rapport au strict nécessaire. ^d La mention (inst.) caractérise les dérivés qui se décomposent rapidement au dessous de leur point de fusion. ^e Solutions dans le $DMSO-d_6$. ^f J en Hz. Les mentions s, d, ... caractérisent la multiplicité due aux seuls couplages 1H - 1H indépendamment des raies satellites. ^g ^{199}Hg . ^h Suspensions dans le Nujol. ⁱ Mélanges d'isomères formés à partir de le et If (IIe/IIe' 82/18; IIi/IIi' 80/20). ^j Produit issu de la transformation spontanée de III. ^k Recristallisé dans l'éthanol bouillant. ^l Benzène bouillant. ^m Acétone + heptane. ⁿ Acétone.

isothiocyanates $R^1C(NCS)=CHR^2$ [1]; les composés organométalliques intermédiaires de type $R^1C(SCN)=C(R^2)HgX$ ou $R^1C(NCS)=C(R^2)HgX$, issus de l'addition, en présence de $(SCN)^-$, des sels mercuriques eux-mêmes à la triple liaison, ne peuvent pas, en général, être facilement isolés à partir de ce milieu organique [1].

Nous montrons ici que de tels composés IIa-IIk (voir Tableau 1) peuvent être obtenus en milieu aqueux dans des conditions comparables à celles de la chloromercuration de l'acétylène [2-4]. La réaction obéit au Schéma général 1.



SCHEMA 1

L'ion $(SCN)^-$ est fourni par une solution aqueuse d'acide thiocyanique $HSCN$ ($\sim 3 M$) dans laquelle on dissout du chlorure mercurique (2 mol/l), on ajoute ensuite l'acétylénique $R^1C\equiv CR^2$ (Ia-Ik) en proportions équimoléculaires par rapport à $HgCl_2$ (voir partie expérimentale). Les résultats obtenus par cette méthode sont réunis dans le Tableau 1: les α -chloromercuri β -(iso)thiocyanato alcènes (IIa-IIk) sont ainsi préparés sous forme de solides facilement isolables car ils sont insolubles dans le milieu réactionnel aqueux. Sur les acétyléniques Ia-Ii (voir Tableau 1), la réaction d'addition génère en quelques heures ou quelques dizaines d'heures des thiocyanates organomercuriques $R^1C(SCN)=C(R^2)HgCl$ avec des rendements de 50 à 80% par rapport à l'acétylénique et au métal; à partir de l'hexyne-3 (Ij) et du décène-5 (Ik) on obtient des isothiocyanates organo-mercuriques $R^1C(NCS)=C(R^2)HgCl$ (IIj, IIk: $R^1 = R^2 = Et, n-Bu$) avec des rendements plus faibles et des temps de réaction plus longs *.

Par contre le mélange $[HSCN + HgCl_2]$ ne donne, dans ces conditions, aucune réaction décelable sur $PhC\equiv CPh$, tandis que $t-BuC\equiv CH$ et $PhC\equiv CMe$ ne conduisent pas à des composés isolables.

En remplaçant le chlorure mercurique $HgCl_2$ du Schéma 1 par le thiocyanate mercurique $Hg(SCN)_2$ nous avons pu obtenir facilement, à partir de l'acétylène Ia, le composé $NCSCH=CHHgSCN$ (IIa') **, porteur d'un groupe SCN lié au mercure et signalé dans une communication préliminaire [5]. Mais sur d'autres acétyléniques (Ic, Id: $R^1 = n-Bu, Ph$; $R^2 = H$) l'utilisation de $Hg(SCN)_2$ conduit, avec de faibles rendements, à des produits huileux difficilement purifiables. De plus, lors des réactions ultérieures de substitution par les halogènes (voir plus bas), l'oxydation du groupement SCN lié au mercure en thiocyanogène $(SCN)_2$ est la source de réactions parasites (voir partie expérimentale).

* Nous avons pu obtenir avec un meilleur rendement l'isothiocyanate organomercurique symétrique $[EtC(NCS)=C(Et)]_2Hg$, à partir de l'hexyne-3 (Ij) en milieu organique (CH_2Cl_2) [1].

** Principe de numérotation: un chiffre romain désigne une famille de composés (I: acétyléniques de départ, II: dérivés β -(iso)thiocyanato-alcényl mercuriques, III: α -halo β -thiocyanato alcènes, IV: thiocyanato-1 alcynes-1); une lettre minuscule se rapporte aux substituants R^1 et R^2 de l'acétylénique de départ (a: $R^1 = R^2 = H$; b: $R^1 = n-Pr, R^2 = H$); lorsqu'au départ d'un même acétylénique on a obtenu plusieurs composés différents appartenant à la même famille (II ou III), ceux-ci sont distingués par l'introduction de signes ' et ". Ce principe de numérotation est retenu aussi bien pour les composés II du Tableau 1 que pour les composés III du Tableau 2.

Des essais préliminaires nous ont montré qu'on pouvait également utiliser comme source d'ions $(\text{SCN})^-$ le thiocyanate d'ammonium NH_4SCN ou de potassium KSCN ; toutefois les résultats sont meilleurs avec l'acide thiocyanique HSCN qui a été finalement retenu dans le mode opératoire exposé ici (schéma 1 et partie expérimentale).

Thiocyanatomercuration: Nature des isomères formés

Les réactions de mercuration des éthyléniques et des acétyléniques sont généralement décrites [6] selon plusieurs étapes: (i) d'abord interaction entre le mercure et la liaison multiple qui conduit à la formation d'un ion intermédiaire de type ponté (mercurinium) ou ouvert (β -mercuri carbénium); (ii) puis attaque de cet ion par une espèce nucléophile.

Dans notre cas, les espèces nucléophiles sont principalement les ions $(\text{SCN})^-$ dont le caractère ambident permet la S- ou N-fixation d'où la formation majoritaire des β -(iso)thiocyanatoalcényl mercurique II et d'autre part les ions Cl^- (issus de HgCl_2) ou l'eau utilisée comme solvant qui peuvent entraîner la formation de produits secondaires signalés plus loin.

La thiocyanatomercuration d'un acétylénique $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ fournira, dans le cas général ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$), un dérivé éthylénique qui pourra présenter éventuellement trois possibilités d'isomérisation: fixation par le soufre ou par l'azote du groupe (SCN) , régioisomérisation liée à la position du mercure sur l'un ou l'autre des carbones éthyléniques et stéréoisomérisation *Z-E*. La structure des adduits IIa-IIk est établie d'après leurs caractéristiques spectroscopiques (IR, RMN ^1H); de plus l'action de HBF_4 (ou dans quelques cas de NaBH_4 , voir partie expérimentale) sur ces composés $\text{R}^1\text{C}(\text{CNS})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$ (II) permet de substituer le groupe HgCl par un atome d'hydrogène et d'obtenir ainsi des dérivés $\text{R}^1\text{C}(\text{CNS})=\text{CHR}^2$ précédemment décrits [1] (L'écriture (CNS) vaut indifféremment pour thiocyanates et isothiocyanates).

Dans la plupart des cas étudiés, la thiocyanatomercuration des acétyléniques I ne génère en fait qu'un seul isomère parmi les huit théoriquement possibles.

1. Mode de fixation de $(\text{SCN})^-$

Il est mis en évidence par l'absorption $\nu(\text{CN})$ en infrarouge [1,7]: les thiocyanates, porteurs d'un groupement SCN lié au carbone par le soufre, donnent une bande fine dont la position varie peu autour de 2160 cm^{-1} ; par contre les isothiocyanates où le groupement NCS est lié par l'azote donnent une bande large et plus intense centrée vers $2050\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$. Le dérivé Ia' ($\text{NCSCH}=\text{CHHgSCN}$) possède deux bandes fines (2150 et 2170 cm^{-1}) caractérisant les deux groupes SCN liés par le soufre au carbone et au mercure [8].

Dans les conditions présentées ici (Schéma 1), la plupart des acétyléniques étudiés conduisent à des adduits à groupe SCN S-lié $\text{R}^1\text{C}(\text{SCN})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$ (IIa-IIi, voir Tableau 1); nous n'avons observé la formation d'isothiocyanates (IIj et IIk) qu'à partir de deux alcynes disubstitués $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ (Ij) et $\text{BuC}\equiv\text{CBu}$ (Ik).

Cette influence du type de substitution de la triple liaison sur le mode de fixation de $(\text{SCN})^-$ est analogue à celle qu'on observe lors de l'hydrothiocyanation des acétyléniques en présence de Hg^{II} et d'un acide fort (cette addition de HSCN résulte d'ailleurs d'une thiocyanato-mercuration de l'acétylénique suivie d'une proto-démercuration *in situ* [1]); en particulier les alcynes monosubstitués $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH}$

donnent alors des thiocyanates $R^1C(SCN)=CH_2$ tandis qu'à partir des alcynes disubstitués symétriques $R^1C\equiv CR^1$ ($R^1 = n\text{-alk} \neq \text{Me}$) la formation de composés N-liés $R^1C(NCS)=CHR^1$ est favorisée.

L'orientation -S ou -N de la fixation de $(SCN)^-$ peut être interprétée dans le cadre de la théorie HSAB [9]: dans l'ion thiocyanate l'azote est un centre basique plus dur que le soufre [8] et une augmentation de la dureté du substrat attaqué par $(SCN)^-$ favorise donc la formation d'isothiocyanates. Nous avons présenté cette interprétation de façon plus détaillée dans le cadre de la réaction d'hydrothiocyanation [1].

Le butyne-2 $MeC\equiv CMe$ (Ii) constitue un cas particulier: la thiocyanatomercuration de cet alcyne génère de façon quasi-exclusive le thiocyanate $MeC(SCN)=C(Me)HgCl$ (IIi) (l'hydrothiocyanation de Ii donne également [1] principalement le composé $MeC(SCN)=CHMe$ à groupement SCN S-lié). Toutefois l'organométallique IIi se transforme lentement à l'état solide en un composé IIi' dont les caractéristiques spectroscopiques, différentes de celles de IIi (voir Tableau 1), correspondent à celles de l'isothiocyanate $MeC(NCS)=C(Me)HgCl$; la protodémercuration de IIi' (voir partie expérimentale) conduit uniquement au composé $MeC(NCS)=CHMe$ à groupement NCS.

L'isothiocyanate IIi' est pratiquement absent (traces < 5%) des échantillons fraîchement préparés de IIi issus de la thiocyanatomercuration de Ii et l'action du brome sur ces échantillons conduit uniquement au thiocyanate $MeC(SCN)=CBrMe$ (IIIi) provenant de la substitution du groupe $HgCl$ de IIi par Br (voir plus bas). La protodémercuration de ce composé IIi conduit pourtant, à côté du thiocyanate $MeC(SCN)=CHMe$, à 30% de $MeC(NCS)=CHMe$, en raison très vraisemblablement d'une isomérisation rapide thio-isothiocyanate intervenant également lors de l'étape de protodémercuration.

2. Régiochimie

Comme la plupart des réactions de mercuration des composés insaturés [3,4], la thiocyanatomercuration des alcynes-1 $R^1C\equiv CCH$ (Ib–Id: $R^1 = n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, Ph$) est régiospécifique et correspond à une addition ionique des fragments $(SCN)^-$ et $(HgCl)^+$: on obtient, à partir de Ib–Id, les adduits $R^1C(SCN)=CHHgCl$ (IIb–IIId) de régiochimie conforme à la règle de Markovnikov. De même, à partir de $HC\equiv CCO_2Me$ (Ig) dont la triple liaison est substituée par un groupement attracteur on obtient l'organomercurique $NCSCH=C(HgCl)CO_2Me$ (IIg).

La thiocyanatomercuration du composé $MeOCH_2C\equiv CH$ (Ie) n'est pas régiospécifique: elle génère à côté de $MeOCH_2C(SCN)=CHHgCl$ (IIe, 82%) 18% du dérivé $MeOCH_2C(HgCl)=CHSCN$ (IIe'). L'addition de $HSCN$ [1] sur cet acétylénique Ie et celle de HBr sur son homologue $EtOCH_2C\equiv CH$ [10] sont également non-régiospécifiques; ce comportement particulier de Ie doit être attribuable à un effet inductif attracteur du substituant CH_2OMe [11] vraisemblablement renforcé, en milieu acide, par une protonation non négligeable de son oxygène. Nous avons constaté qu'un autre éther propargylique (If: $t\text{-BuOCH}_2C\equiv CH$) conduit également par thiocyanatomercuration à un mélange d'isomères (IIIf (80%) + IIIf' (20%)) (voir Tableau 1).

Cette structure des différents adduits II peut être vérifiée par protodémercuration: obtention d'éthyléniques terminaux $R^1C(SCN)=CH_2$ ($R^1 = n\text{-alk}, Ph$) à partir des organométalliques IIb–IIId, de $NCSCH=CHCO_2Me$ à partir de IIg et d'un

mélange $[\text{MeOCH}_2\text{C}(\text{SCN})=\text{CH}_2 + \text{MeOCH}_2\text{CH}=\text{CHSCN}]$ à partir du mélange de mercuriques [IIe + IIe'].

D'autre part, dans les spectres de RMN ^1H des organométalliques II les raies satellites dues à ^{199}Hg (spin 1/2, abondance isotopique: 17%) sont également caractéristiques de la position du mercure par rapport à l'enchaînement carboné. En ce qui concerne les protons vinyliques des dérivés IIa–IIg, comme cela a été constaté sur d'autres composés mercuriques [12–15], les constantes de couplage $^2J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ (*gem*) sont plus faibles que les constantes $^3J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ (*cis*) (comparer par exemple, dans le Tableau 1, les cas de IIa, IIb et IIg). Pour les groupements CH_2 ou CH_3 adjacents à la double liaison, les couplages $^3J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ sont plus grands que les couplages $^4J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ (allyliques) [12] (comparer par exemple les composés IIb et IIi).

Les constantes de couplage $J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ dépendent fréquemment du solvant [12,16]; les valeurs reportées dans le Tableau 1 sont obtenues à partir de solutions dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Les composés IIc et IIf sont suffisamment solubles dans CDCl_3 , pour qu'on puisse y détecter ces raies satellites et nous avons observé alors des valeurs différentes des constantes $^2J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ relatives à leur proton vinylique (pour IIc: 78 Hz dans le $\text{DMSO}-d_6$, 125 Hz dans CDCl_3 ; pour IIf: 84 Hz dans le $\text{DMSO}-d_6$, 154 Hz dans CDCl_3). La forte réduction de ces couplages dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ par rapport à ce qui est observé dans CDCl_3 , peut indiquer qu'une coordination du diméthylsulfoxyde au mercure entraîne une diminution du caractère *s* de la liaison C–Hg, contrairement à d'autres cas où l'augmentation du nombre de coordination du mercure ne provoque pas sa réhybridation [17].

3. Stéréochimie

Comme la réaction analogue de chloromercuration de l'acétylène en milieu aqueux [2], la thiocyanatomercuration des acétyléniques Ia–Ik est une *anti*-addition et les organomercuriques II formés sont donc des isomères *E*: les constantes de couplage $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ des dérivés IIa et IIa', issus de C_2H_2 (Ia), indiquent bien que leurs deux protons sont en *trans* l'un de l'autre (Tableau 1). De même dans les autres cas nous n'observons en RMN qu'une seule forme stéréoisomère. A partir des mercuriques IIg–IIk, le remplacement de HgCl par H génère des dérivés qui sont aussi susceptibles de stéréoisomérisation; or ces composés de type $\text{R}^1\text{C}(\text{SCN})=\text{CHR}^2$ sont bien obtenus sous la forme *Z* qui correspond à une *anti*-addition lors de la mercuration suivie d'une substitution par l'hydrogène avec rétention de configuration * [4].

Thiocyanatomercuration: produits secondaires

A côté des alcényl mercuriques II, on peut observer la formation d'(iso)thiocyanates vinyliques $\text{R}^1\text{C}(\text{NCS})=\text{CHR}^2$ correspondant à l'addition de l'acide thiocyanique HSCN à la triple liaison des acétyléniques $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$; on détecte également parfois en plus petite quantité des cétones $\text{R}^1\text{COCH}_2\text{R}^2$ correspondant à

* A partir des isothiocyanates $\text{R}^1\text{C}(\text{NCS})=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgCl}$ (IIj, IIk) la formation de dérivés $\text{R}^1\text{C}(\text{NCS})=\text{CHR}^2$ de stéréochimie *E* peut être observée en petite quantité ($Z/E \geq 90/10$); ceci peut être l'indice d'une addition non totalement stéréospécifique du sel mercurique sur IIj, IIk mais la possibilité d'un réarrangement partiel lors de la protodémercuration n'est pas exclue.

l'addition d'eau. Les organomercuriques II sont facilement débarrassés de ces produits secondaires liquides par lavage au pentane.

En raison de l'utilisation du chlorure mercurique HgCl_2 , on pouvait également craindre a priori la formation de composés β -chloroalcényl mercuriques [2-4] $\text{R}^1\text{CCl}=\text{C}(\text{R}^2)\text{HgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou SCN); en fait ces composés ne se forment pas en quantité détectable * dans les conditions présentées ici (voir partie expérimentale) vraisemblablement en raison d'un pouvoir nucléophile de l'anion $(\text{SCN})^-$ meilleur dans ce milieu que celui de Cl^- . De plus, les β -chloroalcényl mercuriques $\text{R}^1\text{CCl}=\text{CHHgCl}$ correspondants aux alcynes-1 $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH}$ (Ib, Ic) sont instables dans ces conditions [3].

A partir de l'ester acétylénique $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ (Ig), qui doit être plus sensible aux attaques nucléophiles que les alcynes non fonctionnels, la formation de $\text{ClCH}=\text{C}(\text{HgX})\text{CO}_2\text{Me}$ (RMN ^1H : $\text{CH} = \delta$ 6.50 ppm ($J^3(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ 180 Hz); Me : δ 3.69 ppm) a été observée dans des conditions expérimentales légèrement modifiées: si on effectue la réaction de mercuration avec un excès de réactifs minéraux par rapport à l'acétylénique (Ig: 0.03 mol pour 0.06 mol de HgCl_2 dans 30 ml de solution aqueuse de $\text{HSCN} \sim 3 \text{ M}$) on obtient un mélange ($\text{NCSCH}=\text{C}(\text{HgX})\text{CO}_2\text{Me}$ (80%) + $\text{ClCH}=\text{C}(\text{HgX})\text{CO}_2\text{Me}$ (20%)). $\text{ClCH}=\text{C}(\text{HgX})\text{CO}_2\text{Me}$ apparaît également si on utilise du thiocyanate d'ammonium NH_4SCN au lieu d'acide thiocyanique HSCN .

Enfin la formation du composé IIa ($\text{NCSCH}=\text{CHHgCl}$) à partir de l'acétylène Ia apparaît insensible à une permutation de la source des anions Cl^- et $(\text{SCN})^-$: c'est également ce dérivé IIa qui se forme si on fait barboter C_2H_2 dans une solution aqueuse préparée par dissolution de 0.1 mol de thiocyanate mercurique $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ dans 50 ml d'acide chlorhydrique $\sim 5 \text{ N}$, le rendement (38%) est cependant inférieur à celui obtenu en utilisant ($\text{HgCl}_2 + \text{HSCN}$) (84%).

L'anion lié au mercure dans les dérivés IIa-IIk est Cl^- , à l'exception bien sûr du composé IIa' ($\text{NCSCH}=\text{CHHgSCN}$) préparé à partir de ($\text{HSCN} + \text{Hg}(\text{SCN})_2$), cependant l'analyse centésimale de certains de dérivés II fait apparaître un léger déficit en chlore qui peut correspondre à la présence dans ces solides d'une petite quantité (maximum 10%) de groupements HgSCN .

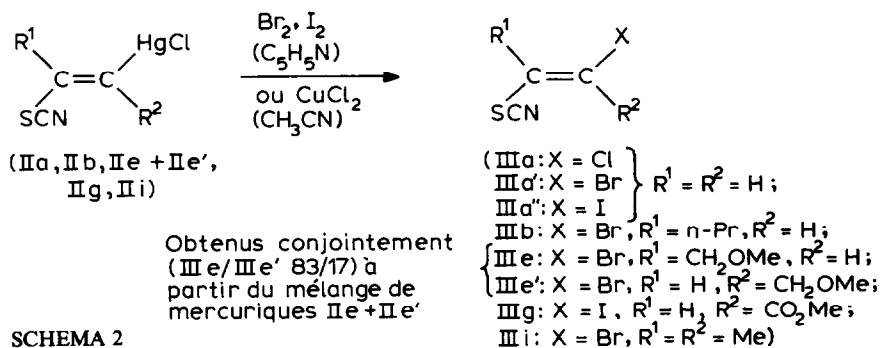
α -Halo β -thiocyanato alcènes et thiocyanato-1 alcynes-1

Le mercure des organomercuriques peut être substitué par les halogènes [3,4,18]; à partir des dérivés II présentés ci-dessus, on peut ainsi obtenir, selon le Schéma 2, des α -halo β -thiocyanato alcènes ** susceptibles d'être utilisés comme précurseurs d'hétérocycles [19].

Les composés bromés et iodés sont préparés par action de solutions de brome ou

* Le solide issu de la thiocyanatomercuration de $\text{MeOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (Ie) contient une quantité de composé mercurique β -chloré trop faible ($\sim 2\%$) pour être observée en RMN mais dont la présence est mise en évidence lors de la substitution de HgCl par Br (voir plus bas) par la formation d'un composé bromochloré (spectre de masse: m/e calc. pour $\text{C}_4\text{H}_6\text{ }^{79}\text{Br}^{35}\text{ClO}$: 183.929043; trouvé: 183.9292), séparé par distillation (Eb $62^\circ\text{C}/17 \text{ mmHg}$) des bromothiocyanates correspondants (IIIe + IIIe').

** Des composés à motif $\text{CX}=\text{C}(\text{SCN})$ peuvent être également obtenus, pour $\text{X} = \text{Cl}$ ou I , en une seule étape, par addition des halogénures de thiocyanogène XSCN aux acétyléniques mais les caractéristiques spectroscopiques des produits ainsi préparés n'ont pas été reportées et le contrôle de la sélectivité de la réaction semble plus difficile que par l'intermédiaire des organomercuriques II [20].



SCHEMA 2

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES EN RMN ¹H ^a DES α-HALO β-THIOCYANATO ALCENES III: R¹C(SCN)=CXR²

Composé	R ¹	R ²	X	Stereochimie	Protons vinyliques	Autres protons
IIIa	H	H	Cl	E	6.72(d); 6.42(d) ³ J(H-H): 13.2 6.82(d); 6.58(d) ³ J(H-H): 13.8	
IIIa'	H	H	Br	E		
IIIa''	H	H	I	E	6.77(d); 6.95(d) ³ J(H-H): 6.6 6.77(d); 6.93(d) ³ J(H-H): 14.4	
IIIb	n-Pr	H	Br	E	6.76(t); ⁴ J(H-CH ₂): 0.5	2.58(t) 1.66(m) 0.98(t)
IIIb'	H	nPr	Br	Z	6.45(t); ⁴ J(H-CH ₂): 1.2	2.54(t) 1.60(m) 0.92(t)
IIIc	H	n-Bu	Cl	E ^c	6.18(s)	2.63(m) 1.52(m) 0.98(m)
IIIc'	H	n-Bu	Br	Z	6.13(t); ⁴ J(H-CH ₂): 1 6.42(t); ⁴ J(H-CH ₂): 1.2	2.60(t) 1.52(m) 0.90(t)
IIIe ^d	CH ₂ OMe	H	Br	E	6.87(t); ⁴ J(H-CH ₂): 1.3	4.37(d) 3.42(s)
IIIe' ^d	H	CH ₂ OMe	Br	E	6.56(t); ⁴ J(H-CH ₂): 1.2	4.27(d) 3.33(s)
IIIg	H	CO ₂ Me	I	E	7.63(s)	3.87(s)
IIIi	Me	Me	Br	E		2.54(q); 2.37(q) ⁵ J(CH ₃ -CH ₃): 1.5

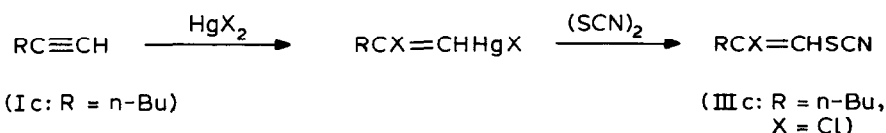
^a Solutions dans CDCl₃. δ en ppm; J en Hz. ^b Observé dans un mélange (IIIa' Z (70%) + IIIa' E (30%)) (à partir de IIa + Br₂ dans CS₂). ^c Mélange de stéréoisomères E/Z ~ 80/20. ^d Mélange de régioisomères (IIIe/IIIe' 83/17) à partir du mélange de mercuriques IIe + IIe'.

d'iode dans la pyridine [21,22] avec des rendements de 60 à 80% à partir des mercuriques II correspondants (voir partie expérimentale). Le dérivé chloré IIIa est obtenu par action sur IIa du chlorure cuivrique dans l'acétonitrile [3,4,23] (rendement 40%).

Ces conditions expérimentales permettent la rétention de la configuration des mercuriques initiaux II [21,22,24]. Les dérivés IIIa, IIIa', IIIa'', IIIe, IIIe', IIIg, IIIi obtenus selon le Schéma 2 sont donc des stéréoisomères *E* comme le montre la valeur des constantes de couplage $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ (*trans*) dans le cas des halo-1 thiocyanato-2 éthylènes IIIa, IIIa', IIIa'' issus de C_2H_2 (Ia) (voir Tableau 2).

D'autre part, le thiocyanogène $(\text{SCN})_2$ possède les caractères d'un pseudohalogène et a été utilisé dans quelques cas comme agent de substitution du mercure (le substituant SCN se lie alors au carbone par le soufre) [4,20]. Cette propriété de $(\text{SCN})_2$ laissait envisager l'accès à des α -halo β -thiocyanato alcènes de régiochimie inverse de ceux qui sont obtenus selon le Schéma 2 et signalés ci-dessus; ainsi à partir des alcynes-1 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ on pouvait tenter d'obtenir des halo-2 thiocyanato-1 alcènes-1 suivant le Schéma 3:

SCHEMA 3



Ce Schéma 3 a pu être mis en pratique, à partir de l'hexyne-1 (Ic) lorsque l'halogène X est le chlore. Les chloromercuri-1 chloro-2 alcènes-1 ($\text{RCX}=\text{CHHgCl}$) ne peuvent être obtenus à partir des alcynes-1 par la réaction de chloromercuration, en milieu aqueux, de Nesmeyanov [2] qui paraît réservée à l'acétylène et à certains acétyléniques fonctionnels [3]; mais nous avons pu obtenir un tel composé en milieu organique (CH_2Cl_2) et en présence de triphénylphosphine. Les conditions utilisées sont inspirées de celles qui nous ont permis d'accéder à des isothiocyanato-2 alcènes-1 ($\text{RC}(\text{NCS})=\text{CH}_2$) et au diméthyl-3,3 isothiocyanato-2 thiocyanato-1 butène-1 ($\text{t-BuC}(\text{NCS})=\text{CHSCN}$) par action respectivement de HBF_4 ou $(\text{SCN})_2$ sur les dérivés β -isothiocyanato alcényle mercuriques correspondants formés in situ dans CH_2Cl_2 [1]: dans ce cas, l'organométallique $\text{BuCCl}=\text{CHHgCl}^*$ issu de la chloromercuration de Ic n'est pas isolé mais directement traité par une solution benzénique de thiocyanogène [25]. Le chloro-2 thiocyanato-1 hexène-1 (IIIc) n'est cependant obtenu qu'avec un rendement global de 17% par rapport à l'hexyne-1 (Ic).

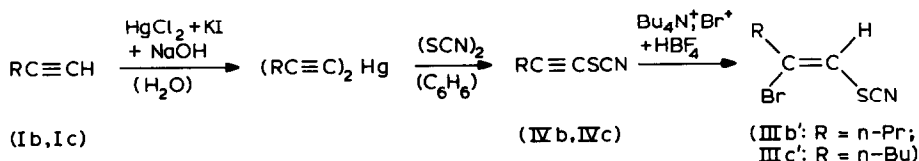
Le composé IIIc formé dans ces conditions est un mélange de stéréoisomères (voir plus bas) (*E/Z* ~ 80/20), la configuration *Z* étant attribuée à l'isomère possédant la plus grande constante de couplage $^4J(\text{H}-\text{CH}_2)$ [26] (voir Tableau 2).

Par contre nous n'avons trouvé dans la littérature aucune mention de l'existence de dérivés β -bromoalcényle mercuriques et nos propres essais d'addition de HgBr_2 aux acétyléniques se sont révélés infructueux tant en milieu aqueux qu'organique

* La stœchiométrie de cette réaction de chloromercuration dans CH_2Cl_2 n'a pas été étudiée, la formation d'un mercurique symétrique $(\text{BuCCl}=\text{CH})_2\text{Hg}$ est également possible [1].

(CH₂Cl₂). Le Schéma 3 est donc inapplicable à l'obtention de bromo-2 thiocyanato-1 alcènes-1 mais ces composés peuvent être préparés par une autre méthode décrite ci-dessous.

SCHEMA 4



Les dialcynyl mercure (RC≡C)₂Hg (R = n-Pr, n-Bu) sont préparés en substituant le proton acétylénique du pentyne-1 (Ib) ou de l'hexyne-1 (Ic) par Hg^{II} en milieu aqueux basique selon la méthode de Johnson et MacEwen [27]. Ils conduisent ensuite, sous l'action d'une solution benzénique de thiocyanogène, aux thiocyanato-1 alcynes-1 IVb, IVc *. Puis l'addition sur IVb, IVc de HBr, généré dans CH₂Cl₂ à partir d'un mélange [Bu₄N⁺, Br⁻ + HBF₄] dans des conditions voisines de celles décrites par l'un d'entre nous [10], conduit aux bromo-2 thiocyanato-1 alcènes-1 (IIIb', IIIc', voir schéma 4).

En RMN ¹H, on observe pour ces composés IIIb', IIIc', une valeur relativement élevée de ⁴J(H-CH₂) qui correspond à un couplage allylique cisoïde [26] (on peut comparer à cet égard IIIb', IIIc' à IIIb(E) et IIIc(E + Z) (voir Tableau 2) et aussi aux dithiocyanato-1,2 butènes-1 E et Z décrits dans la référence [30]. Nous attribuons donc à IIIb' et IIIc' la configuration Z en accord avec le caractère *anti*, généralement observé dans le type de conditions que nous avons utilisées, de l'addition des halogénures d'hydrogène HX aux acétyléniques [31].

Une tentative d'addition de HI à PrC≡CSCN (IVb) à l'aide de [Bu₄N⁺, I⁻ + HBF₄] n'a pas permis d'obtenir le composé PrCI≡CHSCN recherché.

Stéreo chimie de la substitution du mercure; influence du solvant

La stéréochimie de l'action des halogènes sur les alcényl mercuriques est très dépendante du solvant utilisé: dans les solvants polaires ou coordinants, la substitution se fait avec rétention de configuration alors que les solvants moins polaires entraînent un taux d'inversion plus ou moins important [4,18,21,22,32].

C'est pourquoi nous avons fait agir, sur les α-chloromercuri β-thiocyanato alcènes (II), Br₂ ou I₂ dans la pyridine qui permet une rétention complète de la stéréochimie E des dérivés II [21,22].

Le thiocyanogène n'est pas très stable dans la pyridine et, pour les substitutions par (SCN)₂, le benzène paraît être un solvant mieux adapté [25]. Dans ces conditions la réaction ne doit pas être stéréospécifique [4,32] nous avons signalé plus haut que BuCCI=CHSCN (IIIc) est en effet ainsi obtenu, selon le Schéma 3, sous forme d'un mélange de stéréoisomères (E/Z ~ 80/20). Nous avons vérifié également que

* Des tentatives de substitution thiocyanogène-métal, analogues à celle que nous observons en série du mercure, menées à partir de PhC≡CMgBr ou PhC≡CNa, n'ont pas permis de préparer PhC≡CSCN [25]; par contre, des thiocyanato-1 alcynes-1 ont été obtenus par cyanation d'alcynyl thiolates de lithium RC≡CSLi à l'aide du chlorure [28] ou du bromure [29] de cyanogène.

l'action d'une solution benzénique de $(\text{SCN})_2$ sur le composé $\text{NCSCH}=\text{CHHgCl}$ (IIa) isolé et stéréochimiquement pur conduit à un mélange des deux dithiocyanato-1,2 éthyènes $\text{NCSCH}=\text{CHSCN}$ (*E/Z* 77/23) identifiés d'après les données de la littérature [30].

Par contre, l'action sur IIa(*E*) de l'iode I_2 en solution benzénique reste stéréospécifique et ne conduit qu'à la forme *E* (correspondant à une rétention de configuration) de $\text{NCSCH}=\text{CHI}$ (IIIa''), alors que dans le même solvant un mélange approximativement équimoléculaire des chloro-2 iodo-1 éthyènes *E* et *Z* est obtenu par action de I_2 sur $\text{ClCH}=\text{CHHgCl}$ [32]. Même dans CS_2 , l'iodolyse de IIa ne fournit toujours que l'isomère *E* de IIIa'' alors que l'utilisation de ce dernier solvant entraîne une inversion nettement majoritaire à partir d'autres alcényl mercuriques [21].

Cette impossibilité apparente de formation de l'iodo-1 thiocyanato-2 éthyène dans sa forme *Z* est à rapprocher de l'échec de notre tentative d'addition de HI à $\text{PrC}\equiv\text{CSCN}$ (IVb) (voir plus haut): dans ce cas aussi on attendait, d'après le résultat de l'addition de HBr, la formation de $\text{PrCI}=\text{CHSCN}$ dans la configuration *Z*.

Par contre la forme *Z* du composé $\text{NCSCH}=\text{CHBr}$ (IIIa') a pu être observée (voir Tableau 2): l'action de Br_2 sur IIa dans CS_2 génère un mélange (IIIa'(*Z*)(70%) + IIIa'(*E*)(30%)).

Partie expérimentale

Les composés acétyléniques de départ ont été généralement préparés selon les méthodes décrites par Brandsma [33]. Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un appareil Varian T-60 à partir de solutions dans le $\text{DMSO}-d_6$ pour les organomercuriques II, dans CDCl_3 pour les autres composés. Les spectres IR ont été obtenus sur un appareil Beckmann Acculab-2 à partir de films liquides ou de suspensions des solides dans le Nujol. Les quantités de réactifs indiquées dans les différents modes opératoires utilisés se rapportent à 0.1 mol de composé insaturé de départ (acétylénique ou organomercurique) mais cette quantité peut aisément être modifiée. Les rendements sont calculés à partir des quantités de produit extrait brut, avant recristallisation ou distillation.

β-(Iso)thiocyanato alcényl mercuriques (IIa–IIk)

On prépare tout d'abord une solution aqueuse d'acide thiocyanique HSCN: une solution refroidie de 27.1 g d'acide sulfurique dans 52 ml d'eau est additionnée d'une solution de 20 g de thiocyanate d'ammonium dans 20 ml d'eau, l'acide thiocyanique formé est extrait par 100 ml d'éther. La solution étherée obtenue [34] est additionnée de 60 ml d'eau puis l'éther est évaporé sous pression réduite (léger chauffage); on obtient ainsi une solution aqueuse d'acide thiocyanique de titre acidimétrique $\sim 3\text{ N}$.

Dans 50 ml de cette solution, on dissout immédiatement 0.1 mol de HgCl_2 (ou $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ pour la préparation du composé IIa') puis on ajoute 0.1 mol d'acétylénique liquide Ib–Ik ou on fait barboter de façon continue l'acétylène Ia en excès. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante (temps de réaction: voir Tableau 1) puis les composés II précipités sont récupérés par filtration, lavés à l'eau et au pentane, ou à l'éther s'ils y sont insolubles (le dérivé IIh est plus facilement purifié par dissolution dans l'acétone et précipitation à l'heptane) et séchés dans un dessiccateur sur P_2O_5 . Il peut arriver que l'organomercurique formé se sépare sous

forme d'une huile facilement amenée à cristalliser par trituration en présence de pentane.

Les produits ainsi obtenus sont suffisamment purs pour être utilisés dans les réactions de substitution par les halogènes. Des échantillons ont été recristallisés à des fins analytiques.

Les données concernant les dérivés II ainsi obtenus sont réunies dans le Tableau 1. Ils présentent tous une analyse centésimale (C, H, Cl, Hg, N et S) correcte (Service Central de Microanalyse du CNRS).

Substitution du mercure par l'hydrogène dans les dérivés II

Ces réactions n'ont été réalisées qu'à des fins analytiques, les composés $R^1C(CNS)=CHR^2$ qui en résultent pouvant être obtenus en une seule étape par addition, catalysée par $Hg(SCN)_2$, de HSCN aux acétyléniques $R^1C\equiv CR^2$ [1].

Les composés $BuC(SCN)=CHHgCl$ (IIc) et $BuC(NCS)=C(Bu)HgCl$ (IIk), bien solubles dans CH_2Cl_2 ou $CDCl_3$, ont pu être protodémercures par simple addition à leur solution dans $CDCl_3$ d'une quantité équimoléculaire d'acide tétrafluoroborique HBF_4 (~ 54% dans Et_2O , d 1.19) ou d'acide sulfurique.

Dans les autres cas, il est utile d'ajouter au milieu réactionnel de la triphénylphosphine Ph_3P qui facilite la réaction, notamment en améliorant la solubilité du mercurique dans le milieu réactionnel [1]: on additionne successivement à une solution de 5 mmol de Ph_3P dans 5 ml de CH_2Cl_2 , 5 mmol de HBF_4 en solution étherée et 5 mmol de mercurique (IIa, IIb, IId, IIe – IIe', IIg, IIi, IIj); le mélange est agité à 40°C pendant environ 15 min, on ajoute ensuite du pentane pour éliminer par précipitation les sels mercuriques formés et la triphénylphosphine puis on évapore les solvants. Les dérivés $R^1C(CNS)=CHR^2$ formés sont comparés (RMN, chromatographie en phase gazeuse) aux produits identiques, déjà identifiés, obtenus par hydrothiocyanation des acétyléniques $R^1C\equiv CR^2$.

Ces composés $R^1C(CNS)=CHR^2$ sont issus de la simple substitution par H du reste $HgCl$ des mercuriques II, la formation de produits de réarrangement n'est détectée de façon notable que dans le cas de $MeC(SCN)=C(Me)HgCl$ (IIi) dont la protodémércuration dans ces conditions génère un mélange de thiocyanate $MeC(SCN)=CHMe$ (70%) et d'isothiocyanate $MeC(NCS)=CHMe$ (30%); il a été observé après un an de conservation à température ambiante que IIi s'était converti en $MeC(NCS)=C(Me)HgCl$ (IIi') dont la protodémércuration conduit uniquement à $MeC(NCS)=CHMe$.

Le composé IIh ($MeO_2CC(SCN)=C(HgCl)CO_2Me$) résiste à l'attaque acide dans ces conditions mais la substitution de $HgCl$ par H peut dans ce cas être réalisée à l'aide de borohydrure de sodium [35]: une solution de IIh (5 mmol) dans 50 ml de THF additionnée de 5 ml d'une solution de $NaBH_4$ à 0.5 mol/l dans la potasse aqueuse (KOH ~ 150 g/l) est chauffée à reflux sous agitation pendant 45 min. Après extraction à l'éther et traitement aqueux conventionnel, on obtient $MeO_2CC(SCN)=CHCO_2Me$ (Z) et environ 20% de divers produits secondaires non identifiés.

Ce dernier mode opératoire a pu également être appliqué à $NCSCH=C(HgCl)CO_2Me$ (IIg) également porteur d'un groupement ester (IIg peut cependant aussi être protodémércuré par $HBF_4 + Ph_3P$); mais d'autres essais de démercuration par $NaBH_4$ (sur IIa, IIc, IId) ne conduisent au mieux qu'à des traces de produits hydrogénés $R^1C(SCN)=CHR^2$, vraisemblablement en raison du caractère

très hydrophobe des β -thiocyanato-alcényl mercuriques de départ [35]. Sur un β -isothiocyanatoalcényl mercurique formé dans d'autres conditions (milieu organique: CH_2Cl_2) nous avons constaté que NaBH_4 conduit à une réaction de symétrisation: obtention de $[\text{EtC}(\text{NCS})=\text{C}(\text{Et})]_2\text{Hg}$ [1].

α -Halo β -thiocyanato alcènes (III) et thiocyanato-1 alcynes-1 (IV)

Nous indiquons ci-dessous les différents modes opératoires utilisés pour la synthèse de ces composés III et IV et les résultats obtenus par ces méthodes. Les données RMN ^1H des α -halo β -thiocyanato alcènes III sont rassemblées dans le Tableau 2, quel que soit leur mode de préparation. En infra-rouge tous les dérivés III possèdent une bande très fine, caractérisant le groupe SCN, dont la position est pratiquement invariable (2160 cm^{-1}); la position de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ varie également peu: 1600 cm^{-1} , sauf pour $\text{NCSCH}=\text{CICO}_2\text{Me}$ (IIg): 1550 cm^{-1} et pour les dérivés issus de l'acétylène (IIIa, IIIa', IIIa'') dont le spectre dans la zone $1550\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ montre la présence de plusieurs bandes. Les composés III et IV pour lesquels le mot Analyse est suivi d'une formule explicite présentent une analyse élémentaire (C, H, N, S, halogène) correcte.

La mention *E* ou *Z* sans précision de proportion indique qu'on ne peut distinguer dans le spectre RMN ^1H du composé III concerné de signaux attribuables à son stéréoisomère. Dans quelques cas la présence de ces stéréoisomères à l'état de traces ($\sim 2\text{--}3\%$) ne peut être exclue d'après l'analyse en chromatographie en phase gazeuse.

Chloro-1 thiocyanato-2 éthylène (IIIa). Un mélange de 0.1 mol de $\text{NCSCH}=\text{CH-HgCl}$ (IIa) et 0.5 mol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 1 litre d'acétonitrile est agité à température ambiante pendant 3 h puis l'acétonitrile est partiellement évaporé, le mélange est additionné d'éther et lavé à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 , évaporation du solvant et distillation on obtient IIIa: $\text{NCSCH}=\text{CHCl}$ (*E*) (Analyse $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClNS}$; Eb $70^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; Rdt. 40%).

Comme on pouvait s'y attendre d'après les données de la littérature [36], nous n'avons pu obtenir $\text{NCSCH}=\text{CHF}$ par action de CuF_2 sur IIa, même en présence de PdCl_2 en quantité catalytique (2%).

Action de Br_2 ou I_2 sur les mercuriques II. On additionne 0.1 mol d'organométallique (IIa, IIb, IIe + IIe', IIg, Ili) à 100 ml d'une solution pyridinique de brome ou d'iode à 1 mol/l. Le mélange réactionnel est agité pendant 20 min puis additionné d'éther, la pyridine est extraite à l'acide chlorhydrique ($\sim 4\text{ N}$), la phase étherée est lavée à l'eau, au carbonate de sodium puis de nouveau à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . L'évaporation de l'éther est suivie d'une distillation sous pression réduite. On obtient ainsi:

IIIa': $\text{NCSCH}=\text{CHBr}$ (*E*) (Analyse $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrNS}$; Eb $78^\circ\text{C}/22\text{ mmHg}$; Rdt. 69%)

IIIa'': $\text{NCSCH}=\text{CHI}$ (*E*) (Analyse $\text{C}_3\text{H}_2\text{INS}$; Eb $103^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; Rdt. 72%)

IIIb: $\text{PrC}(\text{SCN})=\text{CHBr}$ (*E*) (Analyse $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrNS}$; Eb $121^\circ\text{C}/23\text{ mmHg}$; Rdt. 61%)

Un mélange [IIIe: $\text{MeOCH}_2\text{C}(\text{SCN})=\text{CHBr}$ (*E*) (83%) + IIIe': $\text{MeOCH}_2\text{CBr}=\text{CHSCN}$ (*E*) (17%)]

(Analyse: $\text{C}_5\text{H}_6\text{BrNOS}$; Eb $139^\circ\text{C}/17\text{ mmHg}$; 77% à partir du mélange de mercuriques IIe + IIe').

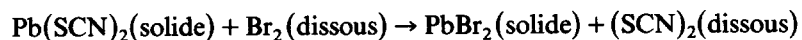
IIIg: $\text{NCSCH}=\text{CICO}_2\text{Me}$ (*E*) (Spectre de masse: $\text{C}_5\text{H}_4\text{INO}_2\text{S}$: m/e calc. 268.900744; trouvé 268.9020; ce composé solide de point de fusion approximatif F 130°C reste contaminé par environ 10% de HgI_2 après deux recristallisations (CHCl_3 puis acétone + heptane); Rdt. 65%).

IIIi: $\text{MeC}(\text{SCN})=\text{CBrMe}$ (*E*) (Analyse $\text{C}_5\text{H}_6\text{BrNS}$; Eb $64^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$; Rdt. 80%).

L'action de Br_2 dans la pyridine sur $\text{NCSCH}=\text{CHHgSCN}$ (IIa') suivant le mode opératoire indiqué ci-dessus conduit à un mélange de $\text{NCSCH}=\text{CHBr}$ (*E*) (IIIa') ($\sim 70\%$) et $\text{NCSCH}=\text{CHSCN}$ (*E*) ($\sim 30\%$) (solide F 96°C , RMN ^1H : 6.53 (s) [30]); la formation de ce composé dithiocyanaté est attribuable à une oxydation par Br_2 d'une partie des ions $(\text{SCN})^-$ liés à Hg en thiocyanogène $(\text{SCN})_2$ qui peut ensuite substituer le mercure.

L'action de Br_2 sur $\text{NCSCH}=\text{CHHgCl}$ (*E*) (IIa) dans le sulfure de carbone (IIa et Br_2 : 0.25 mol/l dans CS_2 ; temps de réaction 1h30min) conduit à un mélange de stéréoisomères identifiés par les constantes de couplage $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ en RMN (Tableau 2): $\text{NCSCH}=\text{CHBr}$ (IIIa') (*Z*: 70% + *E*: 30%).

Thiocyanato-1 alcynes-1 (IV). On prépare tout d'abord 400 ml d'une solution benzénique 0.5 M de thiocyanogène suivant la méthode décrite par Liermain [25]:



(une solution de 0.2 mol de brome dans 300 ml de benzène anhydre est agitée pendant 15 min en présence de 0.24 mol de $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ puis le PbBr_2 formé est éliminé par filtration et lavé avec 100 ml de benzène).

La solution ainsi obtenue, refroidie avec de la glace, est additionnée de 0.1 mol de dialcynyl mercure, préparé de façon pratiquement quantitative selon Johnson et MacEwen [27]: $(\text{PrC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ (F 121°C) ou $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ (F 96°C). On agite ensuite à la température ambiante pendant 4 h; le solide formé ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) est éliminé par filtration et lavé à l'éther. Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution de thiosulfate de sodium ($\sim 3\text{ M}$) et séchées sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés, le résidu est repris au pentane pour éliminer des impuretés insolubles restantes. Par évaporation du pentane puis distillation on obtient:

IVb: $\text{PrC}\equiv\text{CSCN}$ (Analyse $\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$; Eb $82^\circ\text{C}/16\text{ mmHg}$; Rdt. en IVb extrait brut: 0.125 mol pour 0.1 mol de $(\text{PrC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ (62%), IVb distillé: 0.09 mol (45%): à partir de ces résultats nous pensons que l'un des deux groupements $\text{PrC}\equiv\text{C}$ du mercurique de départ est utilisé seulement de façon partielle). IR $\nu(\text{CN})$ 2160 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2200 cm^{-1} . RMN: 2.34 (t), 1.58 (m), 0.99 (t).

IVc: $\text{BuC}\equiv\text{CSCN}$ (Analyse $\text{C}_7\text{H}_9\text{NS}$; Eb $86^\circ\text{C}/21\text{ mmHg}$; 65% (extrait brut) à partir de $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$). IR: $\nu(\text{CN})$ 2160 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2200 cm^{-1} , RMN: 2.38(t), 1.52(m), 0.93(t).

L'action de $(\text{SCN})_2$ menée dans les mêmes conditions sur le mercurique éthylénique $\text{NCSCH}=\text{CHHgCl}$ (*E*) (IIa) conduit à un mélange de stéréoisomères du dithiocyanato-1,2 éthylène $\text{NCSCH}=\text{CHSCN}$ (*E/Z* 77/23). RMN: 6.53(s) (isomère *E*); 6.82(s) (isomère *Z*) [30].

Chloro-2 thiocyanato-1 hexène-1 (IIIc). On introduit successivement dans 130 ml de CH_2Cl_2 sec 0.1 mol de triphénylphosphine, 0.1 mol d'hexyne-1 (Ic) et 0.2 mol de chlorure mercurique. Le mélange réactionnel, isolé de l'humidité atmosphérique par tube à CaCl_2 , est agité à 40°C . La formation d'un composé β -chloroalcényl mercurique est mise en évidence en RMN ($\text{CH}=\text{}$: 5.80 ppm, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$: 2.45 ppm). Au bout de 40 h de contact le mélange est filtré puis le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite (ainsi qu'une certaine quantité d'alcyne Ic n'ayant pas réagi). On additionne alors au résidu d'évaporation 240 ml d'une solution benzénique 0.5 M de $(\text{SCN})_2$, préparée comme indiqué plus haut. Le nouveau mélange est agité à température ambiante pendant 4 h puis, après addition d'éther, la phase organique

est filtrée, lavée à l'eau et au thiosulfate de sodium ($\sim 3 M$) et séchée sur Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés, le résidu d'évaporation est repris au pentane. Après filtration et évaporation du pentane on obtient IIIc sous forme d'un mélange de stéréoisomères ($E/Z \sim 80/20$) (Eb $108^\circ\text{C}/11 \text{ mmHg}$; 17% à partir de Ic); l'enregistrement d'un spectre de masse couplé avec une séparation par chromatographie en phase gazeuse donne le pic moléculaire $\text{C}_7\text{H}_{10}^{35}\text{CINS}$ à $m/e = 175$ pour chacun des deux isomères E et Z .

A la différence des autres α -halo β -thiocyanato alcènes III décrits ici, le composé IIIc se dégrade facilement à la distillation et au stockage.

Addition de HBr aux thiocyanato-1 alcynes-1. On introduit successivement dans un erlenmeyer protégé de la lumière 0.11 mol de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, 100 ml de CH_2Cl_2 , 0.03 mol d'hydroquinone, 0.11 mol d'acide tétrafluoroborique (soit 15 ml solution étherée commerciale de HBF_4 ($\sim 54\%$, d 1.19)) et sous agitation 0.1 mol de thiocyanato-1 alcyne-1 (IVb, IVc). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 h puis additionné de pentane de façon à précipiter le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ formé conjointement aux bromo-2 thiocyanato-1 alcènes-1 (IIIb', IIIc'). Les solvants sont évaporés, le résidu d'évaporation est repris au pentane. Après filtration et évaporation du pentane on obtient:

IIIb': $\text{PrCBr}=\text{CHSCN}$ (Z) (Analyse $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrNS}$; Eb $84^\circ\text{C}/3 \text{ mmHg}$; 86% à partir de IVb).

IIIc': $\text{BuCBr}=\text{CHSCN}$ (Z) (Spectre de masse $\text{C}_7\text{H}_{10}^{81}\text{BrNS}$: m/e calc. 220.969679, trouvé 220.9691; $\sim 80\%$ à partir de IVc).

La réaction a été dans ce dernier cas réalisée en l'absence d'hydroquinone et sans précaution à l'égard de la lumière: nous observons alors en RMN, en plus des signaux de IIIc', la présence d'un triplet (6.73 ppm; $^3J(\text{H}-\text{CH}_2)$ 7.8 Hz) vraisemblablement attribuable à un composé $\text{BuCH}=\text{C}(\text{Br})\text{SCN}$ ($\sim 10\%$ à partir de IVc) issu d'une addition radicalaire de HBr sur IVc.

Bibliographie

- 1 M. Giffard et J. Cousseau, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 1026.
M. Giffard, J. Cousseau et L. Gouin, *Tetrahedron*, à paraître.
- 2 R.Kh. Freidlina et A.N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 26 (1940) 60; *Chem. Abstr.*, 34 (1940) 6574⁴; A.N. Nesmeyanov, *Selected works in organic chemistry*, MacMillan, New-York, 1963.
- 3 H. Staub, K.P. Zeller et H. Leditsche (Eds.) *Metal organische Verbindungen — Hg* (Houben-Weyl, *Methoden der organische chemie*, 4ème ed., vol. 13/2b), Thieme, Stuttgart (1974).
- 4 R.C. Larock, *Tetrahedron*, 38 (1982) 1713–54.
- 5 M. Giffard et J. Cousseau, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) C1.
- 6 I.C. Ambidge, S.K. Dwight, C.M. Rynard et T.T. Tidwell, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 3086; S. Fukuzumi et J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2783 (et réf. citées).
- 7 E. Lieber, C.N.R. Rao et J. Ramachadran, *Spectrochim. Acta*, 13 (1959) 296.
- 8 J.L. Burmeister, dans A.A. Newmann (Ed.), *Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivatives*, Academic Press, Londres, 1975, chap. 2, p. 68–130.
- 9 R.G. Pearson et J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1827.
- 10 J. Cousseau, *Synthesis*, (1980) 805.
- 11 R. Gelin et D. Pigasse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1840.
- 12 M.L. Maddox, S.L. Stafford et H.D. Kaesz, dans F.G.A. Stone et R. West (Eds.), *Advances in organometallic chemistry*, vol. 3, Academic Press, Londres, 1965, p. 1–180.
- 13 K. Hildenbrand et H. Dreeskamp, *Z. Phys. Chem.*, 69 (1970) 171.
- 14 P.A. Scherr et J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8026.

- 15 P.R. Wells, W. Kitching et R.F. Henzell, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 1029.
- 16 L.A. Fedorov, Z.A. Stutbrevichyute et E.I. Fedin, *Zh. Org. Khim.*, 11 (1975) 913; *J. Org. Chem. USSR*, 11 (1975) 905.
- 17 A.J. Canty et A. Marker, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 425; A.J. Canty, P. Barron et P.C. Healy, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 447.
- 18 C. Georgoulis et J.M. Valery, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1431.
- 19 M. Giffard et J. Cousseau, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 5085.
- 20 R.G. Guy, dans S. Patai (Ed.), *The chemistry of cyanates and their thio derivatives* (vol. II), J. Wiley, New-York, chap. 18, p. 819-886.
- 21 C.P. Casey, G.M. Whitesides et J. Kurth, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3406.
- 22 J.F. Normant, C. Chuit, G. Cahiez et J. Villieras, *Synthesis*, (1974) 803.
- 23 V.A. Nefedov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 665; *J. Gen. Chem. USSR* 39 (1969) 630.
- 24 S.M. Brailovskii, E.V. Boiko, O.N. Temkin, A.S. Kostyushin et R.M. Flid, *Kinetika i kataliz*, 14 (1973) 513; *Kinetics and catalysis*, 14 (1973) 438.
- 25 A. Liermain, *Ann. Chim.*, 9 (1954) 507.
- 26 M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971, p. 80-84 et 189-90.
- 27 J.R. Johnson et W.L. MacEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 469; G. Eglinton et W. McCrae, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2295.
- 28 J. Meijer et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 91 (1971) 1098.
- 29 R.L.P. de Jong, J. Meijer, R.S. Sukhai et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101 (1982) 310.
- 30 R.G. Guy, S. Cousins, D.M. Farmer, A.D. Henderson et C.L. Wilson, *Tetrahedron*, 36 (1980) 1839.
- 31 J. Cousseau et L. Gouin, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1977) 1797.
- 32 I.P. Beletskaya, V.I. Karpov et O.A. Reutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 963; *Bull. Acad. Sci., USSR, Div. Chem. Sci.*, (1966) 921.
- 33 L. Brandsma, *Preparative acetylenic chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 34 P. Klason, *J. Prakt. Chem.*, 35 (1887) 400.
- 35 F.G. Bordwell et M.L. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1965) 993; G. Etamad-Moghadam, M.C. Benhamou, V. Speziale, A. Lattes et A. Bielawska, *Nouveau J. Chim.*, 4 (1980) 727.
- 36 V.A. Nefedov et M.N. Nefedova, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 122; *J. Gen. Chem. USSR*, 36 (1966) 127.