

### Preliminary communication

## THIOCYANATOMERCURATION DES ACÉTYLENIQUES. PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE DÉRIVÉS $\beta$ -(ISO)THIOCYANATOALCENYL MERCURIQUES

M. GIFFARD et J. COUSSEAU

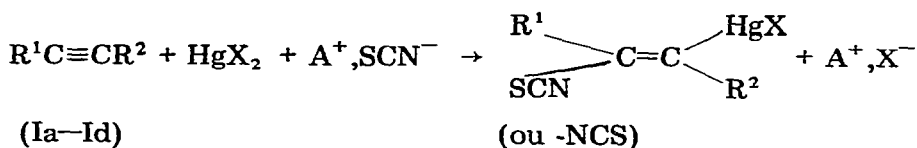
*Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Université d'Angers, Boulevard Lavoisier, 49045 Angers-Cedex (France)*

(Reçu le 24 juillet 1980)

### Summary

Mercuric salts  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$ ) add to alkynes  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  in the presence of  $\text{SCN}^-$  affording  $\beta$ -(iso)thiocyanatoalkenyl-mercuric derivatives  $\text{R}^1\text{C}(\text{HgX})=\text{C}(\text{SCN})\text{R}^2$ . The SCN group is bonded to carbon through nitrogen if  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ , and through sulphur in other cases. The reaction obeys Markovnikov's rule with anti stereochemistry. The HgX group can be substituted by hydrogen or halogen.

Nous avons récemment réussi à additionner l'acide thiocyanique HSCN à certains alcynes non activés en utilisant des sels mercuriques  $\text{HgX}_2$  comme catalyseurs [1]. La recherche d'intermédiaires pouvant intervenir dans le cours de cette réaction nous a conduit à préparer les dérivés provenant de l'addition des sels mercuriques eux-mêmes aux acétyléniques  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$  (I) en présence d'ions  $\text{SCN}^-$ . Les composés formés (IIa–IIId) peuvent être obtenus en milieu aqueux dans des conditions comparables à celles de la chloromercuration de l'acétylène [2]. La réaction obéit au schéma général suivant:



- (a:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ;  
 b:  $\text{R}^1 = \text{n-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  
 c:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ;  
 d:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ )

TABLEAU 1



## DONNEES RELATIVES AUX DERIVES ORGANO-MERCURIQUES

Composé	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Rdt. (%) <sup>d</sup>	Temps de réaction (h)	F (°C)	RMN <sup>b</sup> des H vinyliques	IR <sup>c</sup> (CN) (cm <sup>-1</sup> )
Groupe SCN S-lié	IIa	H	Cl	84	24	162 <sup>d</sup>	6.39 (d); 6.36 (d)	2160
	IIa'	H	SCN	82	40	113 <sup>d</sup>	J(HH): 16,25 6.66 (d); 6.34 (d)	2150, 2170
N-lié	IIb	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	55	5	61 <sup>e</sup>	J(HH): 15,75 6.28 (s)	2150
	IIc	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	75	17	240 <sup>f</sup>	7.41 (s)	2160
	IId	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	27	120	95 <sup>f</sup>	—	env. 2050 bande large

<sup>a</sup> Calculé à partir de Hex<sub>2</sub>. <sup>b</sup> DMSO-d<sub>6</sub>;  $\delta$  en ppm, J en Hz. <sup>c</sup> Suspensions dans le Nujol. <sup>d</sup> Recristallisé dans le benzène. <sup>e</sup> Ether + cyclohexane. <sup>f</sup> Acétone.

bandes  
très  
fines

Nous avons utilisé comme sel mercurique le chlorure et le thiocyanate ( $X = \text{Cl}, \text{SCN}$ ); la source de  $\text{SCN}^-$  peut être le thiocyanate d'ammonium ou de potassium ( $A = \text{NH}_4, \text{K}$ ) mais la réaction est plus facile avec une solution d'acide thiocyanique ( $A = \text{H}$ ). Le mode opératoire général est le suivant: on dissout dans 50 ml de solution aqueuse de  $\text{HSCN}$  3M\* 0.1 mol de  $\text{HgX}_2$  puis on ajoute 0.1 mol de l'acétylénique (sauf dans le cas de  $\text{C}_2\text{H}_2$  (Ia) que l'on fait simplement barboter dans la solution), le mélange est ensuite agité à température ambiante; il apparaît progressivement un précipité blanc qui est récupéré lorsque sa formation semble terminée (quelques heures à quelques jours). Le Tableau 1 rassemble les données relative aux produits IIa–IIc obtenus.

Malgré l'existence de trois possibilités différentes d'isomérisation, nous n'isolons jamais qu'un seul produit correspondant à l'addition des entités  $\text{SCN}^-$  et  $\text{HgX}^{+**}$ :

Les alcynes monosubstitués (Ia–Ic) conduisent uniquement aux thiocyanates vrais S-liés  $\text{NCSCR}^1=\text{CR}^2\text{HgX}$  (IIa–IIc), alors que l'hexyne-3 (Id) fournit exclusivement l'isothiocyanate N-lié (IIc); ces composés sont bien différenciés par la forme et la position des bandes  $\nu(\text{CN})$  en infrarouge [3] (voir Tableau 1).

La formation des dérivés (II) à partir des alcynes monosubstitués est régiospécifique et suit la règle de Markovnikov; on obtient ainsi le chloromercuri-1 thiocyanato-2 hexène-1 (IIb) à partir de l'hexyne-1 (Ib) et le chloromercuri-2 thiocyanato-3 propénoate de méthyle (IIc) à partir du propiolate de méthyle (Ic).

Enfin la réaction est stéréospécifique, le seul isomère géométrique obtenu étant celui qui résulte de l'anti-addition des fragments  $\text{SCN}^-$  et  $\text{HgX}^+$ .

Nous avons testé sur les composés II certaines réactions de la liaison C–Hg. L'action des acides forts ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  en solution étherée) permet la substitution du groupement  $\text{HgX}$  par un atome d'hydrogène. Cette réaction de démercuration peut également être réalisée par action de  $\text{NaBH}_4$ . On aboutit ainsi à des (iso)thiocyanates vinyliques dont certains ont été précédemment décrits [1]. C'est cette réaction de substitution qui a permis d'établir la structure de certains des dérivés mercuriques II initiaux.

Le groupement  $\text{HgX}$  peut aussi être remplacé par un halogène: cette substitution a été obtenue à partir des dérivés IIa ou IIa' par action de l'iode ou du brome dans la pyridine [4], tandis que la substitution par le chlore a été réalisée par action sur IIa du chlorure cuivrique  $\text{CuCl}_2$  dans l'acétonitrile [5]. On observe dans tous les cas une rétention de configuration du motif éthylénique. Les données relatives aux *trans*-halo-1-thiocyanato-2 éthylènes ainsi obtenus sont réunies dans le Tableau 2.

Signalons enfin que les  $\alpha$ -chloromercuri- $\beta$ -thiocyanato alcènes sont sensibles à la présence d'ions  $\text{SCN}^-$ , comme il a été signalé à propos de dérivés issus de l'addition d'un sel mercurique à une oléfine [6]; ainsi l'addition de thiocyanate de tétrabutyl-ammonium  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{SCN}^-$  à une solution du dérivé IIb dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entraîne sa décomposition quasi immédiate avec régénération de

\*Préparée par extraction à l'éther d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{SCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$  suivie d'une évaporation de l'éther après réaddition d'eau.

\*\*Il apparaît par contre certains produits secondaires, notamment ceux issus de l'addition de  $\text{HSCN}$  ( $\text{R}^1\text{C}(\text{SCN})=\text{CHR}^2$ ) ou d'eau ( $\text{R}^1\text{COCH}_2\text{R}^2$ ); dans le cas du propiolate de méthyle (Ic) nous avons également mis en évidence la formation dans certaines conditions d'une petite quantité de  $\text{CHCl}=\text{C}(\text{HgX})\text{CO}_2\text{CH}_3$ .

TABLEAU 2

DONNEES RELATIVES AUX *trans*-HALO-1 THIOCYANATO-2 ETHYLENES XCH=CHSCN (III)

Composé	X	Eb. (°C/Torr)	RMN <sup>1</sup> H (CCl <sub>4</sub> )	
			δ (ppm)	J(HH) (Hz)
IIIa	Cl	70/20	6.42(d)—6.72(d)	13.2
IIIa'	Br	78/22	6.58(d)—6.82(d)	13.8
IIIa''	I	103/20	6.77(d)—6.93(d)	14.4

l'hexyne-1 (Ib) de départ; on peut donc penser que c'est vraisemblablement grâce à l'insolubilité en milieu aqueux des dérivés organo-mercuriques (II) que leur formation est possible dans ces conditions.

### Bibliographie

- 1 M. Giffard et J. Cousseau, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 1026.
- 2 R.Kh. Freidlina et A.N. Nesmeyanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 26 (1940) 60; Chem. Abstr., 34 (1940) 6567<sup>4</sup>.
- 3 L.S. Luskin, G.E. Gantert et W.E. Craig, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 4965.
- 4 C.P. Casey, G.M. Whitesides et J. Kurth, J. Org. Chem., 38 (1973) 3406.
- 5 V.A. Nefedov, Zh. Obshch. Khim., 39 (1969) 630 et réf. citées.
- 6 J. Chatt, Chem. Rev., 48 (1951) 7.