

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N^o d'ordre.....

série.....

THÈSE

**Présentée Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat En Sciences
En Chimie Organométallique**

Option

Synthèse Organométallique

Intitulé

*Synthèse, réactivité et structure des complexes
organométallobonnes pour le marquage des
molécules biologiquement actives.*

Par Mr. BOUDJADA ESSAID

devant le jury:

Mr. A. MOUSSER

Professeur à l'Université Mentouri Constantine

Président

Mr. M. MOKHTARI

Maître de Conférences à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi

Rapporteur

Mr. H. BOUCHEMMA

Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi Oum-El-Bouaghi

Examineur

Mr. A. BOUCHAMA

M.C.A. Université Ferhat Abbas Sétif

Examineur

Mr. A. BOUCHOUL

Professeur à l'Université Mentouri Constantine

Examineur

Soutenu le / /

Sommaire

Introduction	01
<u>Chapitre I</u> : rappel bibliographique sur les propriétés physico-chimiques et la synthèse des composés organomercuriques	04
IA-1] Introduction.....	04
IA-2] Stabilités des composés organomercuriques.....	04
IA-3] Impact spectroscopique en RMN du ^{199}Hg	09
a-1) Processus de couplage et son intérêt.....	11
IA-4] Synthèse d'oléfines par la méthode de WITTIG	13
Introduction	13
a-1) Structure et réactivité des ylures	14
a-2) Mise en évidence de Bétaine et d'oxaohosphétane.....	15
a-3) Stéréochimie du mécanisme.....	16
IA-5] Synthèse de dérivés organomercuriques par la méthode de HOFFMANN et SAND.....	18
Introduction.....	
a) Réaction globale d'HOFFMANN et SAND.....	19
<u>Chapitre II</u> : synthèse des dérivés organomercuriques par la méthode d'OFFMANN et SAND	20
IIA-1] Introduction.....	

IIA-2] Synthèse de dérivés organomercuriques carbonylés.....	21
a) Synthèse de l'acétoxymercuri-2 diacétoxyéthane.....	22
b) Synthèse de dérivés mercuriques de l'acétoxymercuri-2 diacétoxy- éthane.....	26
-) Caractérisation du chloromercuri-2 diacétoxyéthane.....	26
-) Caractérisation du thiophénomercurique.....	29
c) Synthèse du thiocyanomercuriacétaldéhyde.....	33
d) Synthèse du thiocyanomercuriacétane.....	38
IIA-3] Instabilité de la liaison Hg-c dans les organomercuriques carbonylés....	42
IIA-4] Choix et préparation des ylures.....	43
IIA-5] Evolution d'oxaphosphétane avec les ylures stables.....	46
Additif des propriétés physico-chimiques des éléments de transition du groupe II	48
- Décarboxylation des sels des métaux B	49
-Mercuration des oléfines	50
Bibliographie	52
Dérivés du type RM_gX	53
<u>Chapitre III : Synthèse d'oléfines thiocyanomercurisées</u>	59
IIIA-1] Synthèse du thiocyanomercuri-4 ène-2 méthyl-2 buténoate d'éthyle....	60
-) Caractérisation.....	62
IIIA-2] Synthèse du thiocyanomercuri-4 ène-2 buténoate de méthyle.....	66
-) Caractérisation.....	69

IIIA-3] Synthèse du thiocyanomercure-4-ène-2-buténoate d'éthyle.....	72
-) Caractérisation.....	74
IIIA-4] Récapitulation.....	76
<u>Chapitre IV : Partie expérimentale</u>	84
IVA-1] Conditions de travail.....	85
IVA-2] Analyses spectroscopiques.....	85
IV-A-3] Analyse de chimie qualitative.....	85
IVA-4] Préparation de réactifs et synthèse de produits.....	90
IVA-4-1] Caractérisation des produits.....	97
Bibliographie	101
Conclusion	104
Résumés	106
Publication	

Avant propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie des Organométalliques Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Mentouri Constantine sous la direction de Mr. Mokhtari Mahieddine, Maître de Conférence (A) à l'Université de Oum El Bouaghi, qu'il me soit permis de lui témoigner ma respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté pour ce travail et la confiance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard.

Je suis particulièrement reconnaissant à Mr. Mousser Abdelhamid, Professeur à l'Université de Constantine pour ses précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer dans les moments difficiles.

Je remercie vivement Mlle Michèle Salmain, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour m'avoir invité et m'avoir offert toutes les possibilités et les moyens pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à Mr. Bouchemma Ahcène, Professeur à l'Université de Oum El Bouaghi; Mr. Bouchoul Abdelkader, Professeur à l'Université de Constantine; Mr. Bouchama Abdelaziz, Maître de Conférence (A) à l'Université de Sétif, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je voudrais manifester ici ma reconnaissance et ma sympathie à Mr. Beghidja Noureddine, pour avoir honoré ma publication, et à tous les chercheurs collègues et Techniciens de Laboratoire de l'Université Mentouri de Constantine pour avoir contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

Les organométalliques sont des composés chimiques dont la molécule présente au moins une liaison carbone-métal à l'exception des métaux carbonylés des cyanures et des carbures métalliques qui font partie des inorganiques. Alors que quelques composés organométalliques sont connus depuis plus d'un siècle (ex : les dérivés alcoyles du Zinc, du mercure et de l'arsenic) le développement de la chimie organométallique des éléments de transition est beaucoup plus récente. L'étude des composés organométalliques à souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie (ex.: préparation et étude de l'iodure d'éthylzinc et du diéthylzinc conduisirent FRANC LAND (1853) à établir le premier énoncé d'une théorie de la valence). Plus récemment (1951), la synthèse fortuite du ferrocène et la détermination de sa structure, l'année suivante, ouvraient un champ de recherches d'une diversité jusque là imprévue qui a grandement contribué à la compréhension de la liaison chimique. D'un point de vue plus pratique, la découverte de l'halogénure d'alcoyle magnésium (réactif de GRIGNARD) en 1900 fournit des intermédiaires polyvalents et faciles à obtenir pour un grand nombre de synthèses organiques. Suite à une exploration faite dans la préparation et l'étude des organométalliques, le présent travail se propose, alors, de traiter un thème de la variété des organomercuriques qui a pour objet la synthèse suivie au marqueur et l'identification des thiocyanooorganomercuriquecarbonyles qui biologiquement sont très actifs. En empruntant la méthode d'OFFMAN et SAND et la méthode de WITTIG, nous obtenons les (E) thiocyanomercuri-4 ene-2 (methyl-2) butenoate d'alkyle qui se stabilisent par complexation au KI. Autrefois, les organomercuriques avaient largement servi l'homme par leurs propriétés [1] biologiques considérables de pestocité, fongocité...et de chimiothérapie ; mais ils furent interdits par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) quand elle constata que ceux-là sont

redoutablement toxiques. Les organomercuriques faciles à obtenir avec de hauts rendements [2] ont aussi des propriétés chimiques importantes ; ils servent de réactifs intermédiaires [3] dans la synthèse de produit difficiles ou même impossibles à préparer autrement. Nous citons en exemple les organomercuriques dans la synthèse des buténolides agents très répandus dans la nature et biologiquement très actifs [4]. L'importance accordée à l'impact spectroscopique en RMN de l'isotopes ^{199}Hg sur ses protons vicinaux est d'un grand usage dans les réactions chimiques des organomercuriques ; outre le suivi de la cinétique de la réaction, il permet la caractérisation du mercure comme élément et sa position dans la molécule du produit obtenu.

En bref, dans le présent thème, nous nous limitons à l'indispensable en répartissant le travail selon l'ordre choisi suivant :

- chapitre I : rappel bibliographique sur les propriétés physicochimiques et la synthèse des composés organomercuriques.
- chapitre II : Synthèse des dérivés organomercuriques par la méthode d'HOFFMANN et SAND.
- chapitre III : Synthèse d'oléfines thiocyanomercurisées.
- chapitre IV : Partie expérimentale.
- Conclusion.
- Publication.
- Communication.

I.A/ Rappel bibliographique sur les propriétés physico-chimiques et la synthèse des composés organomercuriques

I.A.1 Introduction

La plupart des composés organomercuriques ont des propriétés identiques à celles des composés organiques : existence aux températures ambiantes sous forme de cristaux, de liquide et de gaz, et solubilité dans les solvants organiques. Cependant, la liaison mercure-carbone leur confère souvent des instabilités thermiques ou cinétiques qui les décomposent et les rendent fréquemment non isolables. Pour parer à celà, il est nécessaire de donner un aperçu sur la stabilité thermique, la stabilité à l'hydrolyse et la stabilité à l'oxydation des organomercuriques. L'effet spectroscopique en RMN de l'isotope ^{199}Hg sur ses protons vicinaux est un outil indispensable dans le suivi des réactions et dans la caractérisation du mercure et sa position dans la molécule. Cette propriété physique mérite qu'elle soit éclairée. Nous parlerons aussi des méthodes chimiques de WITTIG et d'OFFMAN et SAND dont nous ferons usage.

I.A.2 Stabilité des composés organomercuriques

La stabilité d'un composé peut se rapporter aussi bien à la stabilité thermique qu'à l'inertie aux attaques des agents chimiques, en particulier à l'oxydation et à l'hydrolyse.

a- Stabilité thermiques

L'enthalpie de formation (ou précisément l'énergie libre) d'un composé donne une mesure de sa stabilité thermodynamique. De ce fait, une étude des enthalpies de formation en **tableau (1)** et **figure (1)** d'un certain nombre de

composés organométalliques [5] classe les organomercuriques parmi les plus endothermiques c'est-à-dire parmi les plus instables.

Composé (*)	ΔH_f° (Kcal/mole)	Composé	ΔH_f° (Kcal/ mole)
EtLi (g)	$13,9 \pm 1,4$	Me ₄ Si (g)	Ca.-57
MeMgI (éter)	$-68,3 \pm 0,6$	Me ₄ Sn (g)	$-4,6 \pm 0,6$
Me ₂ Zn (g)	$13,1 \pm 2$	Me ₄ Pb (g)	$32,6 \pm 0,3$
Me ₂ Cd (g)	$26,2 \pm 0,3$	Me ₃ P (g)	$-23,0 \pm 1,5$
Me ₂ Hg (g)	$22,3 \pm 1$	Me ₃ As (g)	$3,7 \pm 1,2$
Me ₃ B (g)	$-29,3 \pm 5,5$	Me ₃ Sb (g)	$7,4 \pm 3,2$
Me ₃ Al (g)	$-21,0 \pm 2$	Me ₃ Bi (g)	$46,1 \pm 2$
Me ₆ Al ₂ (g)	-62 ± 4	Ph ₃ P (c)	$53,8 \pm 2,5$
Me ₃ Ga (g)	$-9,2 \pm 4$	Ph ₃ Bi (c)	$112,3 \pm 2$

* (g) état gazeux ; (c) état cristallin.

Tableau 1: Enthalpies de formation de quelques dérivés organométalliques des groupes principaux.

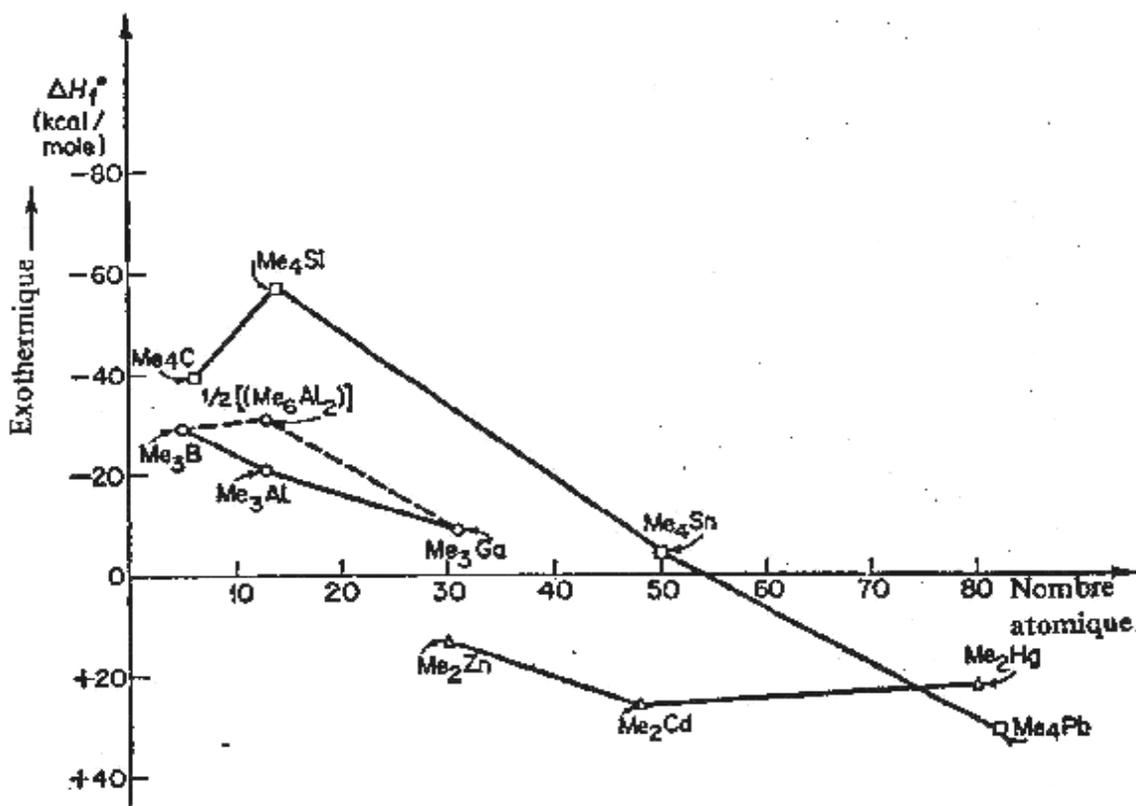


Figure 1: Enthalpies de formation des dérivés méthylés gazeux de quelques éléments des groupes principaux.

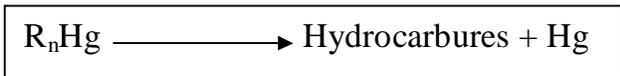
Aux enthalpies de formation grandes comme pour celles des éléments B de la troisième période (Me₂Hg, Me₂Pb...) correspondent des liaisons métal-carbone ($\bar{D}(M - CH_3)$) de basses énergies :

$$n\bar{D}(M - CH_3) = \Delta H^0 = \Delta H_f^0(M_{(g)}) + n\Delta H_f^0(M_{(g)}) - \Delta H_f^0(M(CH_3)_n)_g$$

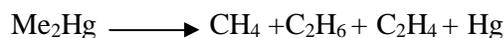
Ex :

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{Hg} - \text{CH}_3) &= 29 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} & ; & \quad \bar{D}(\text{Cd} - \text{CH}_3) = 32 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} ; \\ \bar{D}(\text{In} - \text{CH}_3) &= 42 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} & ; & \quad \bar{D}(\text{Cu} - \text{CH}_3) = 59 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} \end{aligned}$$

Dans la figure (1), les organomercuriques se considèrent comme des endothermiques; ils sont donc instables et se décomposent souvent jusqu'au métal .



Ex :



a-1- Les composés organomercuriques sont-ils non isolables ?

Beaucoup de composés décomposables sont isolables et présentent dans certains cas une résistance considérable à la décomposition. La raison en est qu'en plus d'un changement d'énergie libre favorable à la décomposition, il existe un processus réactionnel dont l'énergie est suffisamment basse pour qu'il puisse se dérouler à une vitesse mesurable de décomposition [6]. Cela est illustré en **figure(2)**.

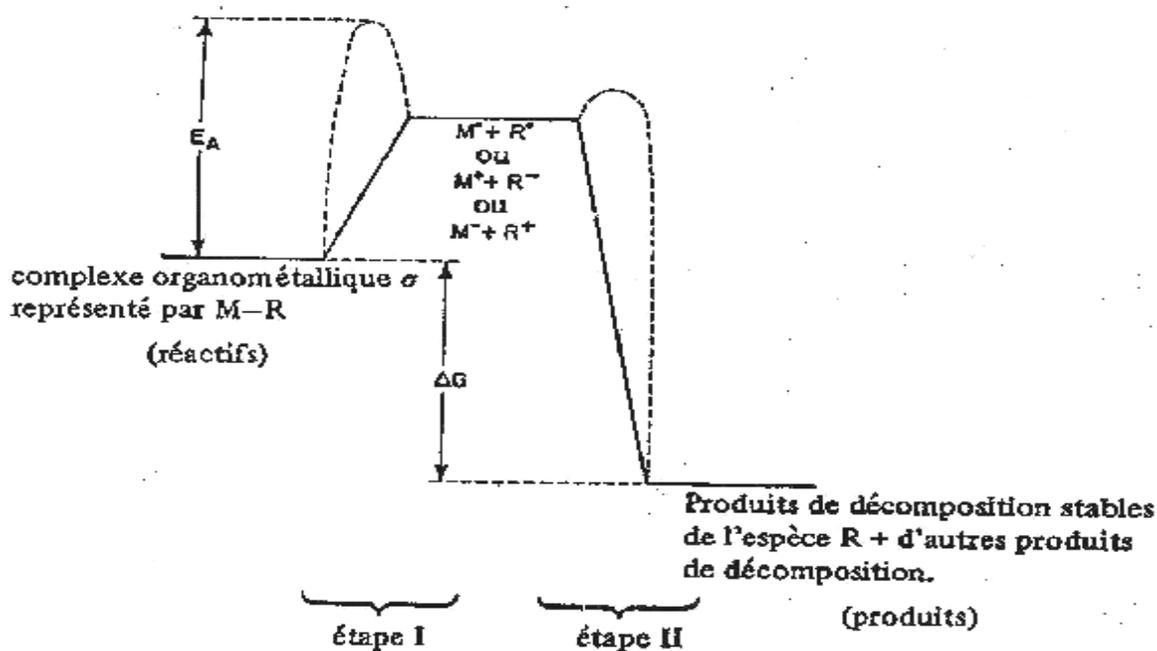


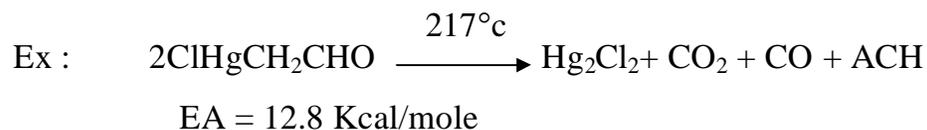
Figure 2: Représentation schématique de la décomposition thermique d'un complexe organique σ par dissociation unimoléculaire de la liaison $M-R$.

EA représente l'énergie d'activation de la décomposition préliminaire, importante pour déterminer la stabilité cinétique du complexe

ΔG représente l'énergie libre de décomposition. Si les produits ont une énergie plus faible que les réactifs, le complexe est thermodynamiquement instable.

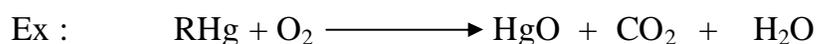
Une telle étape nécessite dans beaucoup de cas une rupture de la liaison $R-Hg$ en radicaux libres R° et Hg° (dissociation homolytique) ou en ions R^- et Hg^+ (dissociation hétérolytique). En processus homolytique ou hétérolytique, les fragments formés sont dans l'un ou l'autre cas (normalement) très réactifs. Ils conduisent rapidement à des produits stables par dimérisation ou par polymérisation ou par condensation.

La formation de ces produits qui sont plus stables fournit l'énergie nécessaire à entretenir la décomposition. En plus les produits formés sont en général cinétiquement non réactifs, leur décomposition est irréversible dans les conditions normales.



a-2- Stabilité à l'oxydation et à l'hydrolyse

Tous les composés organomercuriques comme les organométalliques sont thermodynamiquement instables à l'oxydation. La force de l'instabilité étant fournie par l'énergie libre, fortement négative, de formation des produits de l'oxyde métallique, de CO₂ et d'H₂O.



Presque tous les dérivés mercuriques et les dérivés des éléments du groupe IV_A sont cinétiquement stables à l'oxydation à la température ambiante . (Voir Tableau 2).

L'hydrolyse des composés organométalliques implique souvent une attaque nucléophile par l'eau et est donc facilitée par la présence d'orbitales vides de faible énergie sur l'atome du métal. Quand le produit est hydrolysable, la vitesse de l'hydrolyse dépend de la polarité de la liaison M-C.

Une étude sur l'hydrolyse et l'oxydation des alcoyles des métaux du second groupe (II_A et II_B) allant avec leur électronégativité comme l'illustre le tableau 2, montre que les alcoyles du mercure et la plupart des autres composés organiques du mercure sont stables à l'hydrolyse et à l'oxydation.

Métal	Electronégativité selon PAULING	Réaction de R ₂ M	
		Avec H ₂ O	Avec O ₂
Ba, Sr, Ca	0,9-1	+	+
Mg	1,2	+	+
Be	1,5	+	+
Zn	1,6	+	+
Cd	1,7	+	+
Hg	1,9	-	-

Tableau 2: *électronégativité des métaux du groupe II et réactivité de leurs dérivés alcoyles avec l'eau et l'oxygène.*

L'hydrolyse du diméthyle mercure est une réaction exothermique mais ne s'effectue pas.



Il présente une stabilité cinétique qui empêche l'enthalpie libre (-2Kcal/mol) d'être plus considérablement négative relativement à la formation de gaz (2CH₄) qui nécessite une grande énergie libre négative. Par contre le Me₂Zn ne présente pas cet empêchement. Le Me₂Zn est cinétiquement et thermodynamiquement instable à l'hydrolyse.



I.A.3 Impact spectroscopique du mercure sur les protons vicinaux:

Des isotopes du mercure, seul l'isotope ¹⁹⁹Hg est de spin ½ et d'abondance naturelle assez considérable (16,9%). Il présente un impact en RMN sur ses protons vicinaux Ha.

a) Mise en évidence de l'impact

Des spectres RMN [7] effectués sur la thiocyanomercuriacétone (fig 3) et sur la thiocyanomercuriacétaldehyde (fig 4) montrent clairement l'apparition de pics satellites équidistants. Ces pics satellites de grande constante de couplage sont spécifiques au proton H_a vicinal à ¹⁹⁹Hg. Cette propriété physique que porte l'isotope ¹⁹⁹Hg fut exploitée par notre laboratoire dans le suivi cinétique de notre réactions de synthèse des thiocyanomercuriquescarbonylés.

En outre, elle permet aussi l'identification du mercure dans le produit escompté sans faire appel à son identification ni par d'autres moyens physiques ni par d'autres moyens d'analyse de chimie qualitative tel que la réaction de Nessler qui identifie le Hg²⁺.

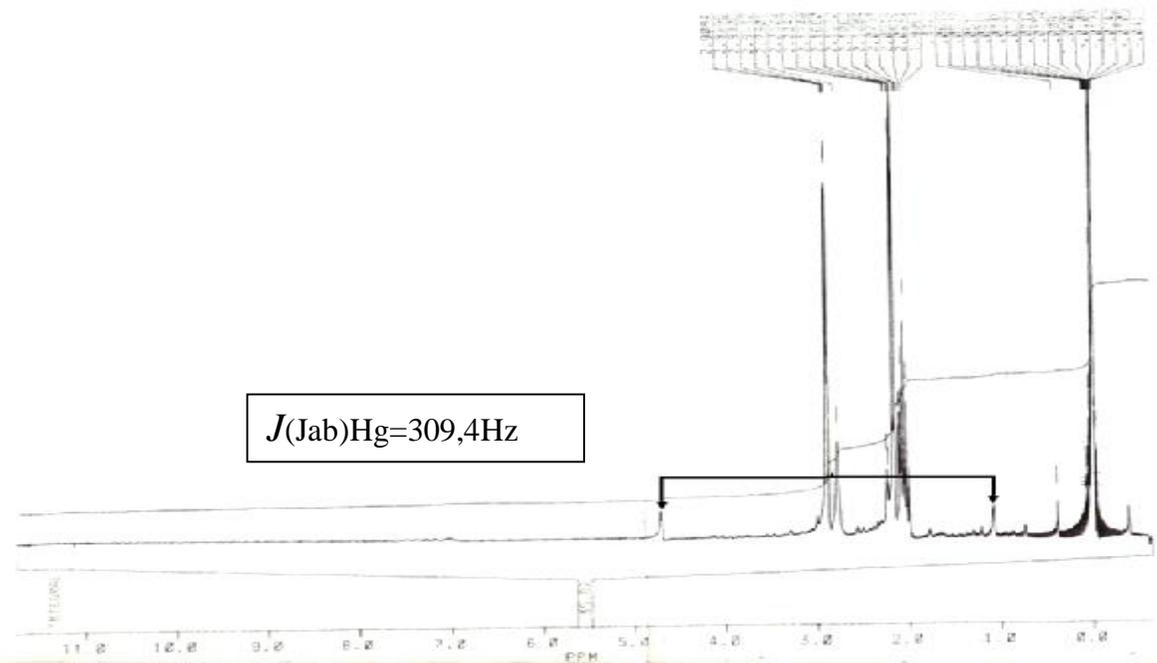


Figure 3: $J(\text{Jab})\text{Hg}$ dans la thiocyanomercuryacétone $\text{NCSHg}(\text{CH}_2)^{\text{v}}\text{-CO-CH}_3$ (H^{v} singulet).

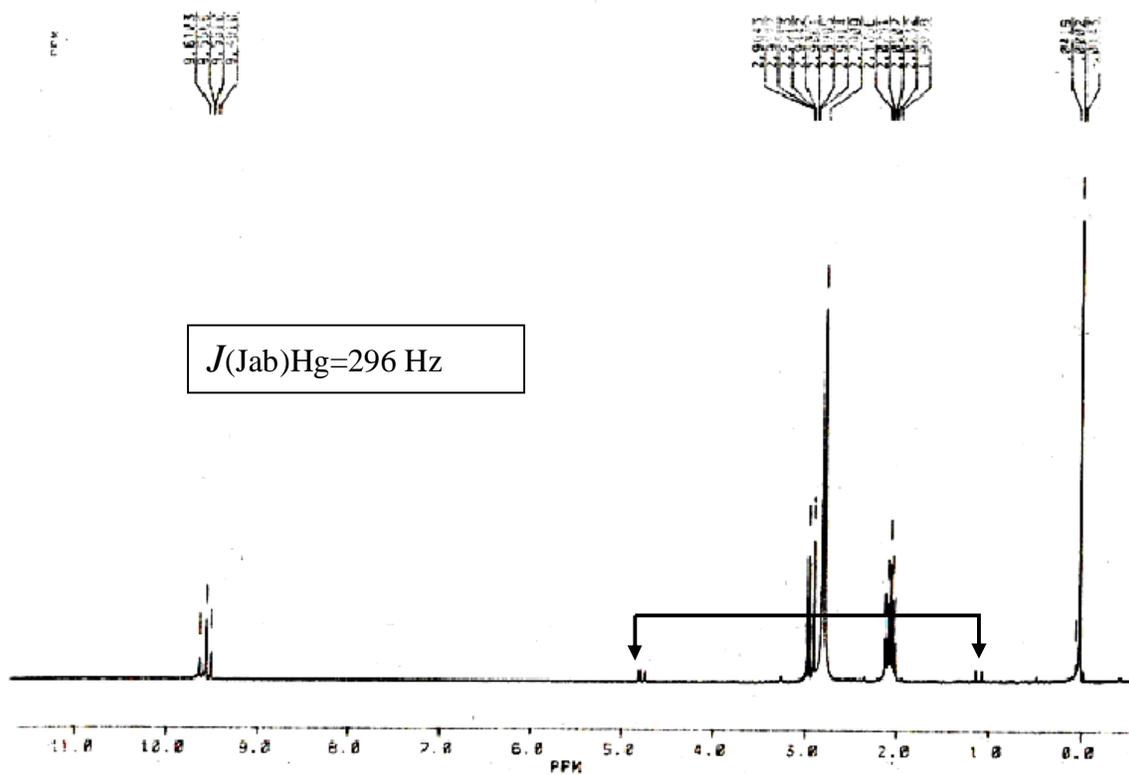


Figure 4: $J(\text{Jab})\text{Hg}$ dans la thiocyanomercuriacitaldéhyde $\text{NCSHg}(\text{CH}_2)\text{CHO}$.

a-1) Processus de couplage du ^{199}Hg et son intérêt

Dans le cas de la figure 3, le proton H_a apparaît sous forme de singulet à 2.78 ppm comme si rien ne le couple. Puis, le ^{199}Hg couple le singulet, sans le faire disparaître, en 2 pics qui lui sont équidistants. La constante de couplage est grande et de l'ordre de 309,4 Hz. Dans le cas de la fig 4 le proton H_a se couple par H_b et apparaît sous forme de doublet à 2.82 ppm comme si le mercure n'existe pas. Le ^{199}Hg couple à son tour le doublet, sans le faire disparaître, en deux doublets qui lui sont équidistants. La constante de couplage est grande et de l'ordre de 296 Hz. Selon ces deux constatations, nous déduisons que le ^{199}Hg couple les pics ordinaires de H_a en pics satellites équidistants des pics ordinaires. Nous pourrions, alors dire qu'il s'agit là d'un couplage de couplage que nous notons par :

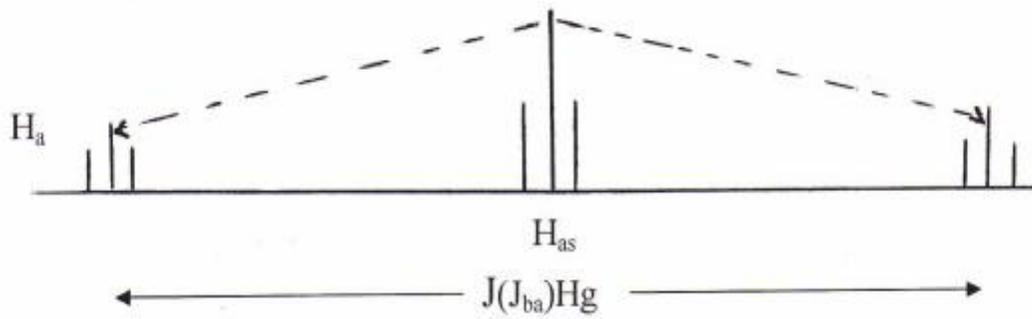
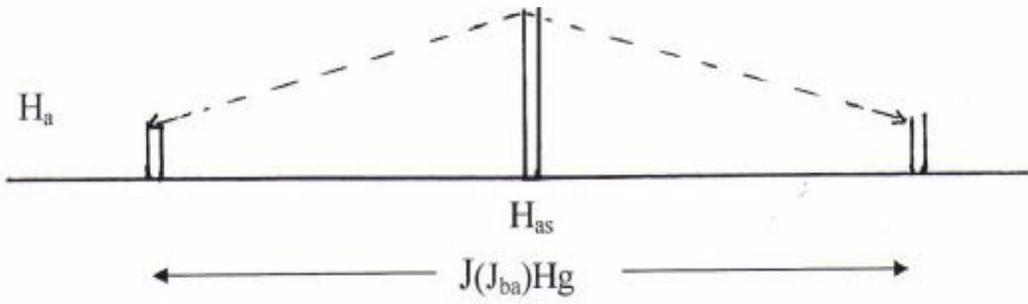
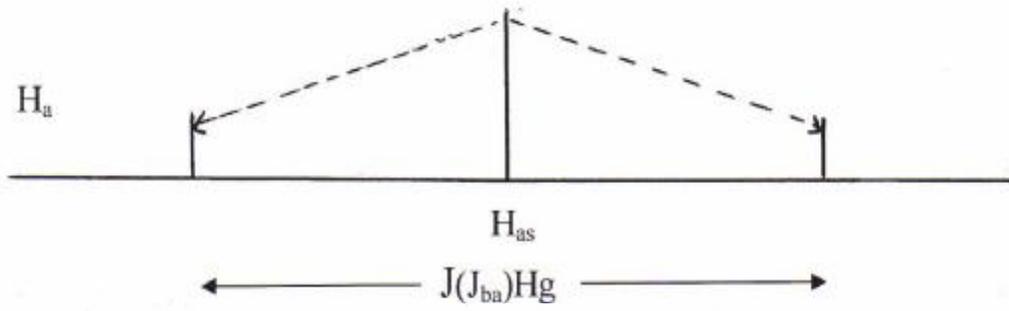
H_b : est le proton voisin de H_a

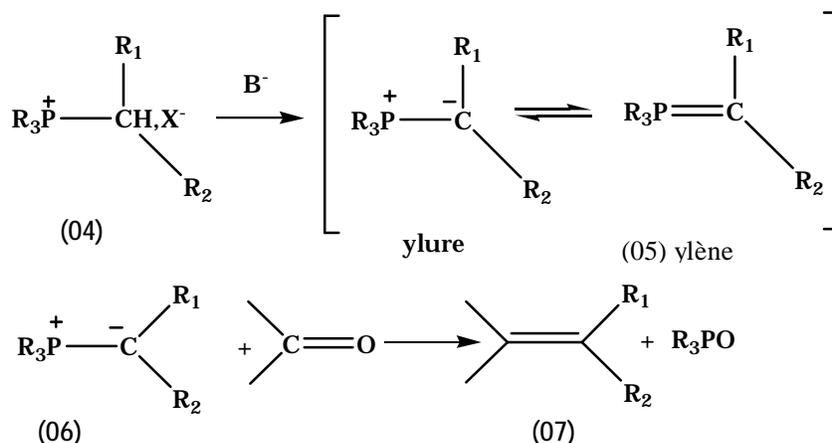
$$\boxed{J(\text{Jab})\text{Hg}}$$

Les pics satellites sont d'un grand intérêt dans la synthèse des organomercuriques. Entre autre, ils marquent la présence et la position du mercure dans la molécule du produit obtenu. L'identification du mercure par la RMN nous épargne d'utiliser d'autres instruments d'identification (tel que le spectrographe de masse) avec les quels le mercure prend directement contact. Le mercure par son potentiel redox standard $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0.86 \text{ eV}$ est un matériau assez oxydant.

a-2) Schéma du processus de couplage du Hg sur H_{as} vicinal

Si H_{as} (H_a sans Hg) se présentait en RMN selon les cas des 3 figures ci après, H_a donnerait les pics de H_{as} plus les pics satellites de son couplage avec Hg





a-1- Structure et réactivité des ylures :

L'ylure (9) se prépare par action d'une base sur l'hydrogène labile du carbone situé en position α du phosphore d'un sel phosphonium (8).

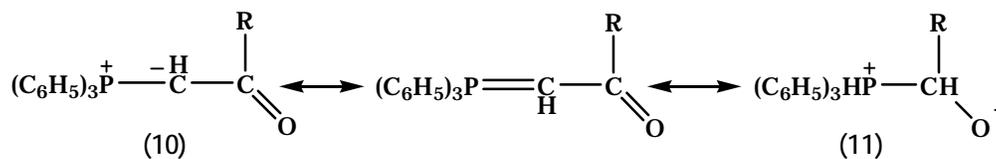
Pour que la réaction de déprotonation soit sélective, les groupements R du sel phosphonium ne doivent pas être sujets à des réactions acido-basiques. La réactivité des alkylidénephosphoranes est déterminée par la distribution de la charge négative dans l'ylure laquelle dépend de la nature des substituants R.

NB : selon leur structure et leur réactivité, les ylures se distinguent en formant trois cas : le cas des ylures instables, des ylures semi-stables et des ylures stables.

* Les ylures stables [12,14]

Quand la paire d'électrons portée par le carbone en α du phosphore d'un ylure pourrait se délocaliser dans les substituants R_1 et R_2 , l'ylure présentera, alors, un caractère nucléophile doux et une grande stabilité.

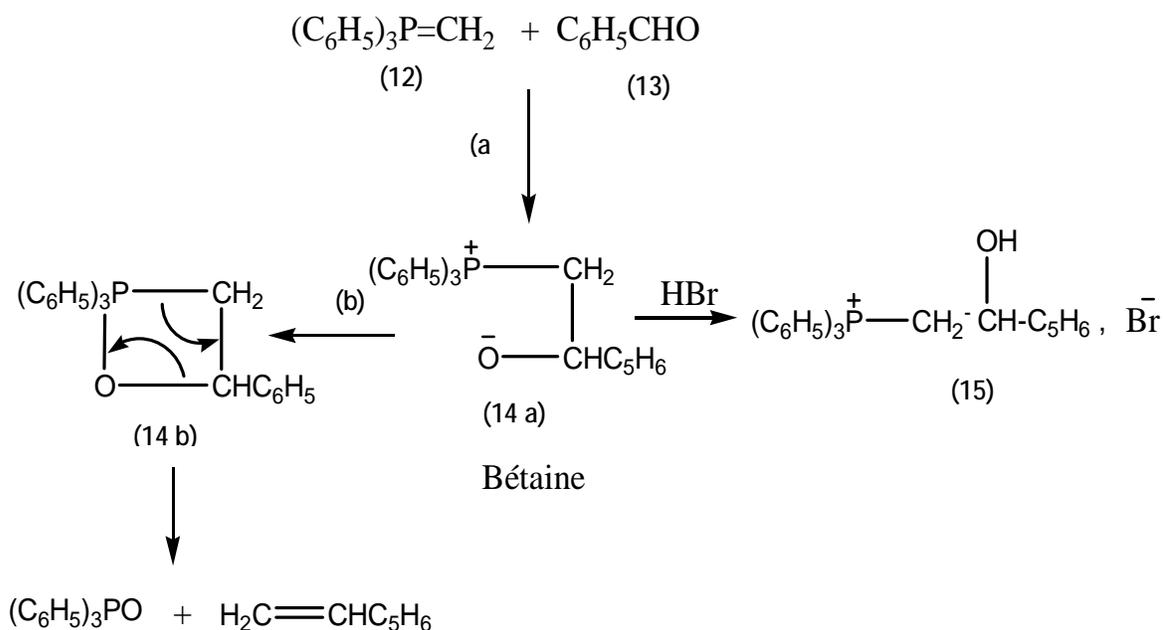
Ex: l'acyleméthylénetriphénylphosphorane (**10**).



Ces ylures stables sont généralement des solides. Leur stabilité est due à la résonance entre les deux formes limites (**10**) et (**11**). C'est à cause de cette stabilité que l'ylure réagit avec les dérivés carbonyles réactifs comme la benzaldéhyde mais ne réagit pas dans les mêmes conditions avec la cyclohexanone. Cette particularité pourrait s'accommoder avec l'instabilité des organomercuriques carbonyles dans la formation des oléfines mercuriques par la méthode de WITTIG.

a-2) Mise en évidence de la formation de Bétaine et d'oxaphosphétane

La formation de la Bétaine (**14 a**) dans l'étape (a) a été suggérée par WITTIG et Schollkopf [9]. Ils isolèrent et identifièrent le bromure de β -hydroxyalkyl phosphonium (**15**) par acidification au HBr du produit de l'interaction entre le méthylénetriphényl phosphorane (**12**) et la benzaldéhyde (**13**), [14-16].



l'oxaphosphétane (**14 b**) est un produit intermédiaire qui puisse exister entre bétaine et une oléfine. Il fut isolé et identifié [17] dans la méthode de conversion des époxydes en oléfines. Son évolution à partir d'ylures libres en oléfines fut proposée en 1979 par BESTMANN et AL [22, 23].

a-3) Stéréochimie du mécanisme de la réaction de WITTIG

L'addition de l'ylure (**15**) au dérivé organocarbonylé (**16**) donne par un processus réversible [19-21] les deux bétaines isomères (**17 a**) et (**17 b**) respectivement de formes Erythro et Thréo. Leurs décompositions conduisent respectivement aux oléfines **Z** (**17 a**) et **E** (**17 b**). Le rapport relatif des deux oléfines isomères dépend des possibilités d'interconversion des deux formes de la bétaine. Quand rien ne vient défavoriser la bétaine Erythro dont l'énergie d'activation est plus faible que celle de la Thréo, l'oléfine obtenue de façon prépondérante sera l'isomère **Z**. Par contre lorsque la bétaine Erythro est cinétiquement instable, la réversibilité de sa formation est donc favorisée au profit de la bétaine Thréo qui donnera l'oléfine **E** thermodynamiquement stable. Ce cas est constaté dans les ylures stables et les ylures associés [18].

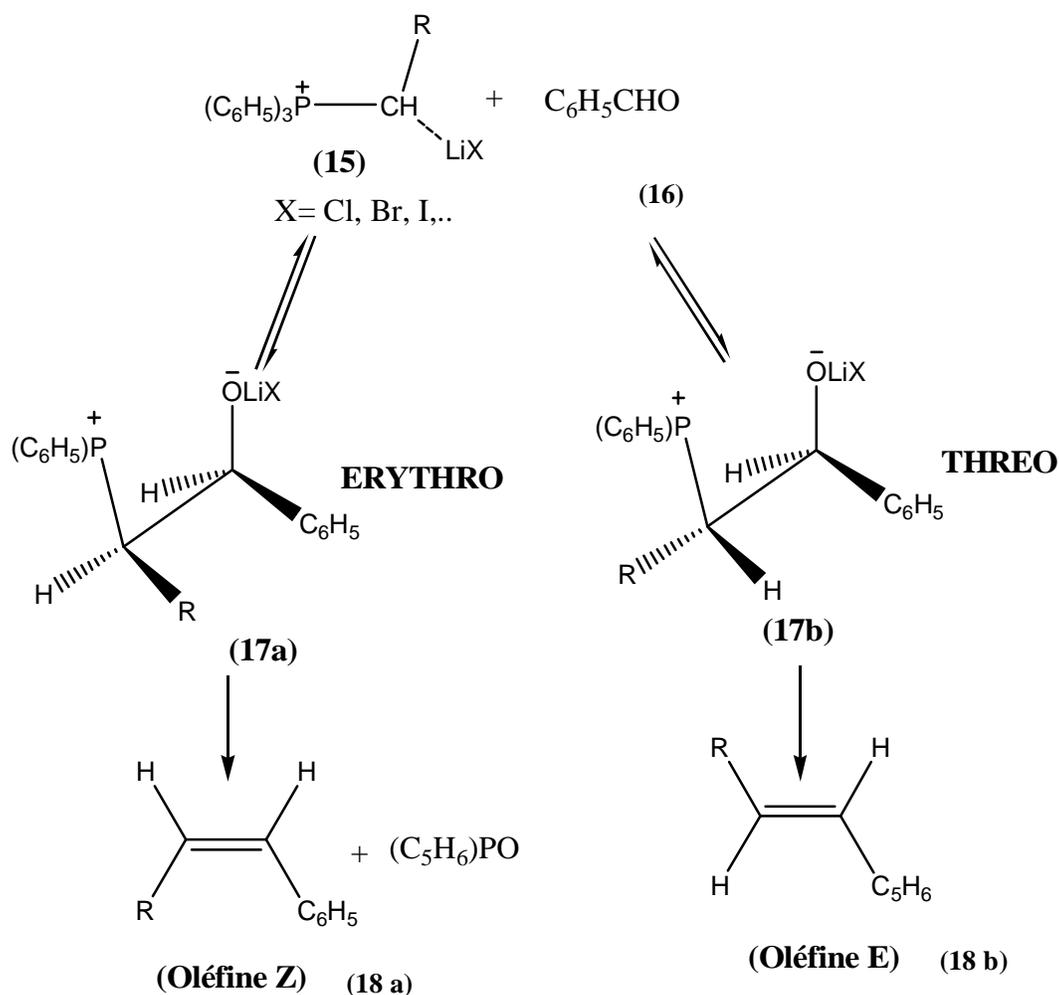


Tableau de stéréospécificité récapitulatif de la réaction de WITTIG

$\text{R}_3\text{P}^+ - \text{CH}(\text{R}') - \text{X}^- + \text{R}'' - \text{CHO}$		$\longrightarrow \text{R}'\text{CH} = \text{CHR}'' + \text{R}_3\text{PO}$	
R	R'	% Z	% E
Méthoxy	ALKYLE ylure non-stabilisé	$Z \rangle E$	$Z \rangle E$
	ylure libre ylure associé		
ARYLE C ₆ H ₅	ARYLE ylure semi-stabilisé	$Z \approx E$	$Z = E$
	Attracteur d'électron EX : COR. COOR. CN ylure stabilisé	$Z \langle E$	$Z \langle E$

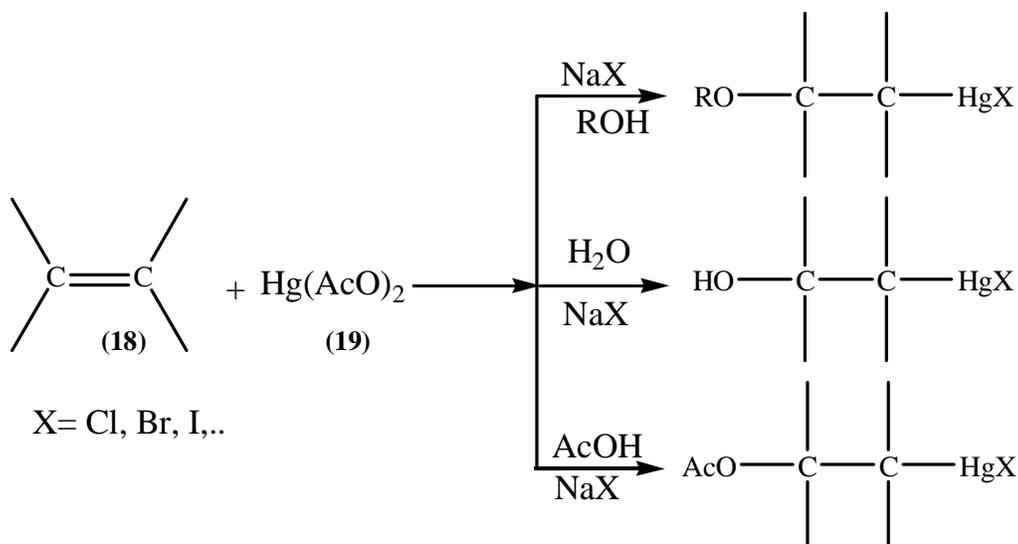
I A-5) Synthèse de dérivés mercuriques par la méthode d'OFFMANN et SAND

Introduction:

En 1892 KUCH2ROV découvrit que les sels mercuriques peuvent s'additionner aux doubles et triples liaisons carbone-carbone pour donner les dérivés mercuriques avec de bon rendement [24]. Huit ans après, HOFFMANN et SAND développèrent cette découverte et constatèrent que l'addition des sels mercuriques aux Alcènes et Alcynes s'effectue avec le solvant comme réactif [25].

a) Réaction globale d'OFFMANN et SAND

La réaction s'effectue, comme est illustrée, par l'addition de l'acétate mercurique (19) sur un alcène (18) en présence de solvant qui joue le rôle de réactif.



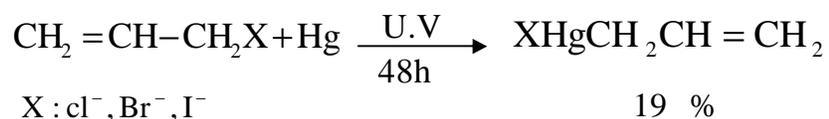
La mercuration d'oléfines de structures diverses [26, 27] s'effectue aussi selon le même procédé et avec de hauts rendements.

Synthèse des dérivés organomercuriques par la méthode d'HOFFMANN et SAND

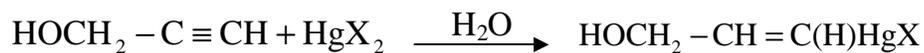
II-A-1] Introduction

Les principales possibilités connues jusqu'en 1929 pour l'obtention d'oléfines mercuriques étaient la méthode d'addition radicalaire du mercure métallique aux dérivés allylhalogène [33] eq 1 et la méthode d'addition des sels mercuriques aux triples liaisons Carbone-Carbone [34] eq 2. Ces deux méthodes constituent une opération de mercurisation d'oléfines déjà existantes.

eq 1:



eq 2:



En 1989 une première initiation dans l'oléfination des dérivés mercuriques organocarbonyles [11] apparut dans la synthèse des crotonates. Il s'agit là d'une opération d'oléfination d'un dérivé déjà mercurisé.

Le but alors, de notre présent travail repose sur la synthèse par la méthode de WITTIG d'oléfines à partir des organomercuriques carbonylés un suivi au marqueur ^{199}Hg détermine la cinétique de la réaction et la position du mercure dans la molécule du produit escompté.

II-A-2] Synthèse de dérivés organomercuriques carbonylés

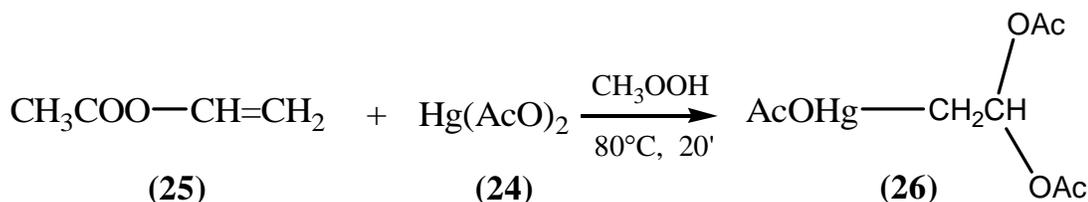
Les organomercuriques carbonylés constituent les substrats à partir desquels nous synthétiserons des oléfines mercuriques par la méthode de

WITTIG. Nous axons notre travail sur la préparation des thiocyanomercuri-carbonylés que nous obtenons facilement de sels mercuriques et de vinylacétate selon HOFFMANN et SAND. Les thiocyanomercuriques carbonylés furent choisis pour les deux sites actifs qu'ils portent; une fonction thiocyno et une fonction carbonylée. En outre, le groupement SCN^- par son potentiel redox standard $E^\circ(2 \text{SCN}^-/(\text{SCN})_2) = 0,17 \text{ v}$ confère à la liaison S-Hg un caractère covalent prédominant c'est-à-dire une stabilité relative.

a) Synthèse de l'acétoxy mercuri-2-diacétoxyéthane :

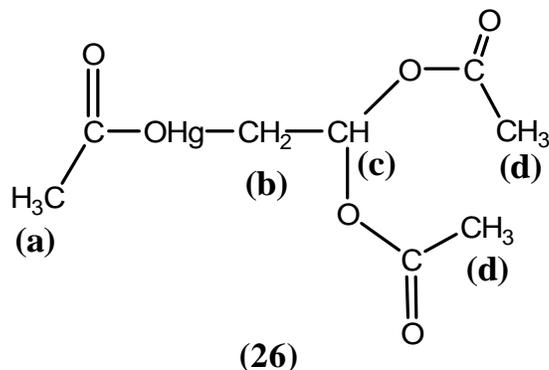
Par substitution du groupement acétoxy fixé au mercure, l'acétoxymercuri-2-diacétoxyéthane constitue l'élément de départ de la synthèse de dérivés organomercuriques carbonylés. L'acétoxymercuri-2-diacétoxyéthane (**26**) s'obtient facilement et avec un haut rendement selon HOFFMANN et SAND [7] à partir de l'acétate mercurique (**24**) et du vinylacétate (**25**) eq 3.

eq 3:



a-1] Caractérisation du produit (26) :

L'acétoxymercuri-2-diacétoxyéthane est un produit solide, blanc, obtenu avec un rendement de 92% et qui fusionne à 82°c , il est de structure escomptée :



* Par RMN, fig. 5:

Le spectre de RMN ^1H détermine bien la qualité des protons et leur nombre. Une résolution effectuée dans la région du doublet H_b montre nettement l'impact du ^{199}Hg qui s'exprime par la constante de couplage :

$$J (J_{bc}) \text{ Hg} = 213,8 \text{ HZ}$$

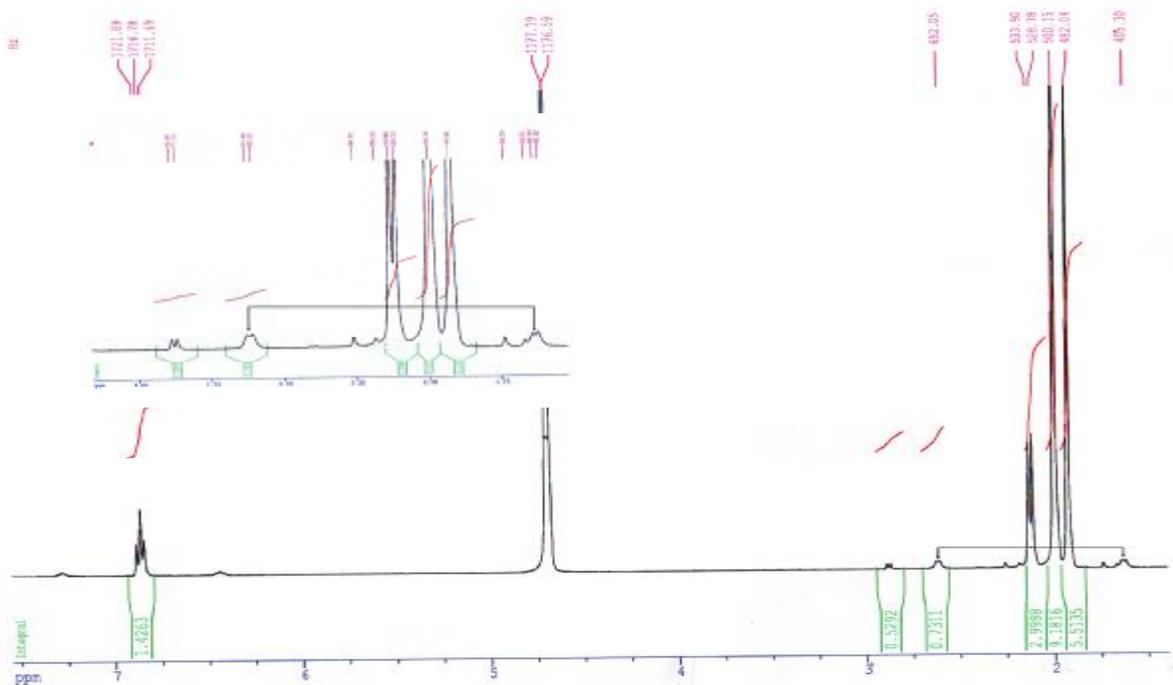


Fig.5: Spectre RMN ^1H / CDCl_3 + TMS

2,04 ppm (s, 3H^a); 2,06ppm (s, 6H^d); 2,24ppm (d, 2H^b, $J = 4,48 \text{ Hz}$);
 7ppm (t, H^c, $J = 4,48 \text{ Hz}$); 7,26 ppm (solvant) ; $J_{\text{Hb}^v\text{-Hg}} = 213,8 \text{ Hz}$

* Par IR, fig. 6:

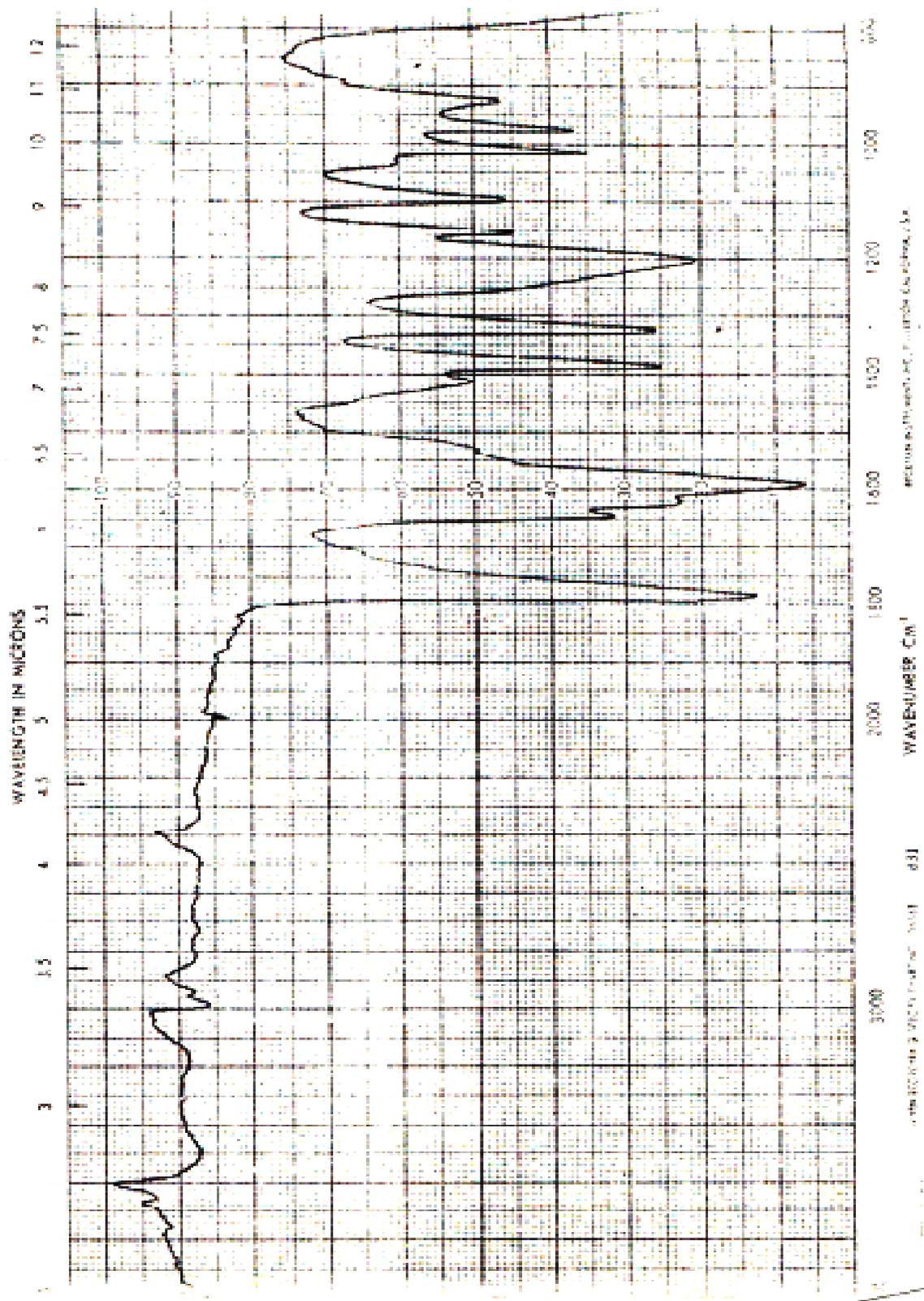


Fig.6: Spectre IR / KBr

3000 cm⁻¹, CH₃; 1760 cm⁻¹, C=O; 1600 cm⁻¹, C=O; 1300 cm⁻¹, C-O.

*** Par spectromètre de masse, fig. 7:**

Nous constatons que le produit est décomposable thermodynamiquement. Le mercure par son pouvoir oxydant important risque de détruire les matériaux du spectromètre avec lesquels il prend directement contact. Il est donc préférable de ne pas en abuser surtout dans le cas où la RMN ^1H est suffisante pour identifier la présence du mercure.

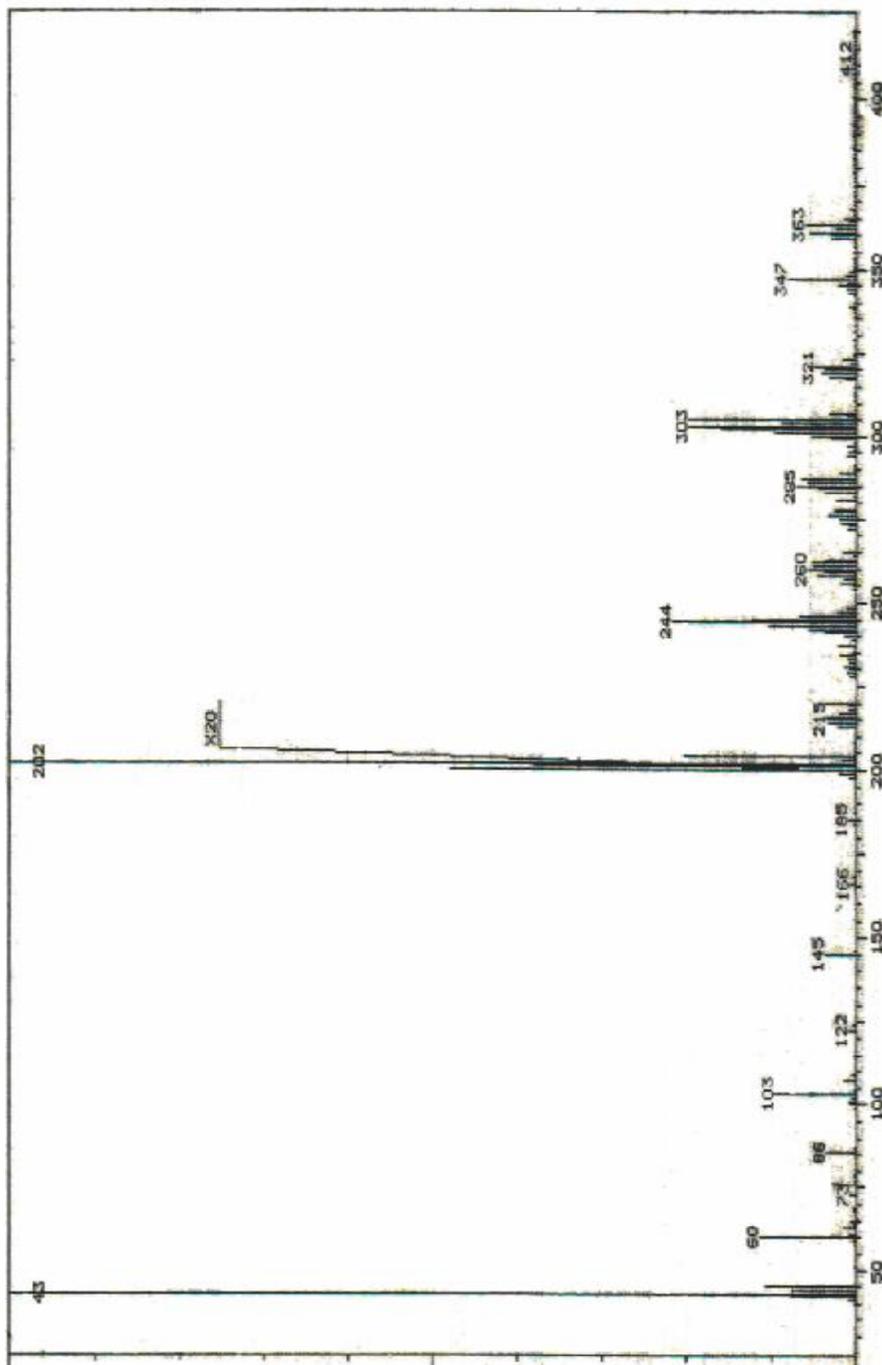


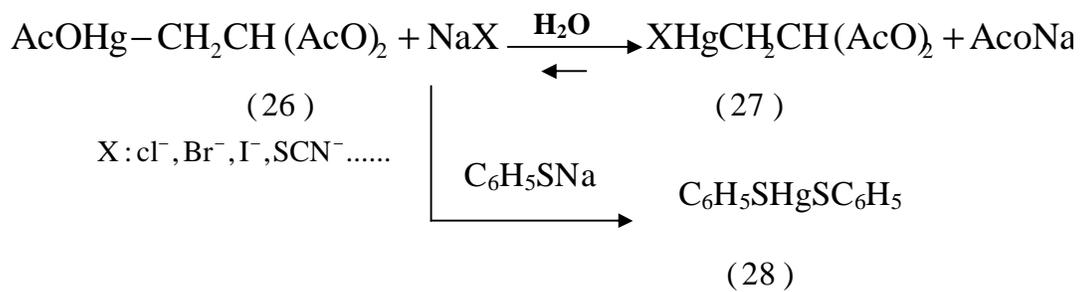
Fig.7: Spectre de masse

$\text{AcOHgCH}_2\text{OH}^+$ ($m/z = 363$); CH_3CO^+ ($m/z = 43$); $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^+$ ($m/z = 60$);
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3^+$ ($m/z = 86$); $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHOH}(\text{CH}_2)^+$ ($m/z = 103$);
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHO}_2\text{CCH}_3(\text{CH}_2)^+$ ($m/z = 145$); $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{HgCH}_2\text{CHO}_2^+$ ($m/z = 286$);
 $\text{HgCH}_2\text{CHO}_2^+$ ($m/z = 260$); $\text{OHgCH}_2\text{CH}^+$ ($m/z = 244$); Hg^+ ($m/z = 202$);
 HgCH_2^+ ($m/z = 215$); $\text{HgCH}_2\text{CH}(\text{OHC}_2)^+$ ($m/z = 347$).

b) Synthèse de dérivés mercuriques a partir de l'acétoxymercuri-2-diacétoxyéthane

Par substitution nucléophile du groupement acétoxy lié au mercure, l'acétoxymercuri-2- diacétoxyéthane (26) pourrait être source à un ensemble de dérivés mercuriques [7] qu'on obtienne avec de bons rendements eq 4.

eq 4:



La constante d'équilibre de la réaction, $K_e = \frac{[\text{XHgCH}_2\text{CH}(\text{AcO})_2][\text{CH}_3\text{CooNa}]}{[\text{AcoHgCH}_2\text{CH}(\text{AcO})_2][\text{NaX}]}$

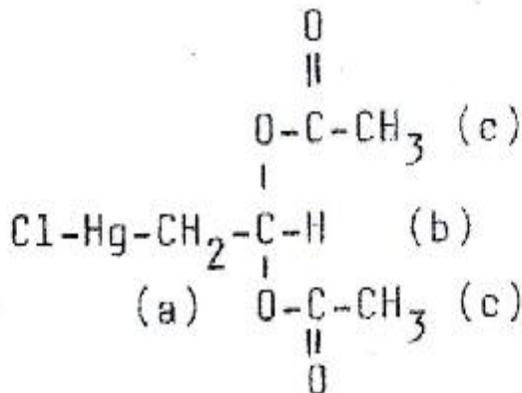
montre bien qu'en milieu acide le rendement serait amélioré.

Ex:

Pour $X = \text{Cl}^-$, nous obtenons la chloromercuri-2-diacétoxyéthane (27) ; Pour $X = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$, nous obtenons le thiophénolmercurique (28) (voir a-2-1).

a-2-1] Caractérisation du chloromercuri-2- diacétoxyéthane (27)

C'est un produit solide blanc qui fusionne à 85°C et qui est très soluble dans l'eau. Il est obtenu avec un rendement de 75% qu'on pourrait augmenter par acidification de la solution. Sa formule développée se présente ainsi :



* Par RMN ^1H , fig. 8:

Par analogie au spectre de la RMN ^1H de l'acétoxymercuri-2- diacétoxy éthane (**26**), le produit (**27**) ne présente pas le pic qui correspond à celui du singulet du CH_3 à 2,04 ppm.

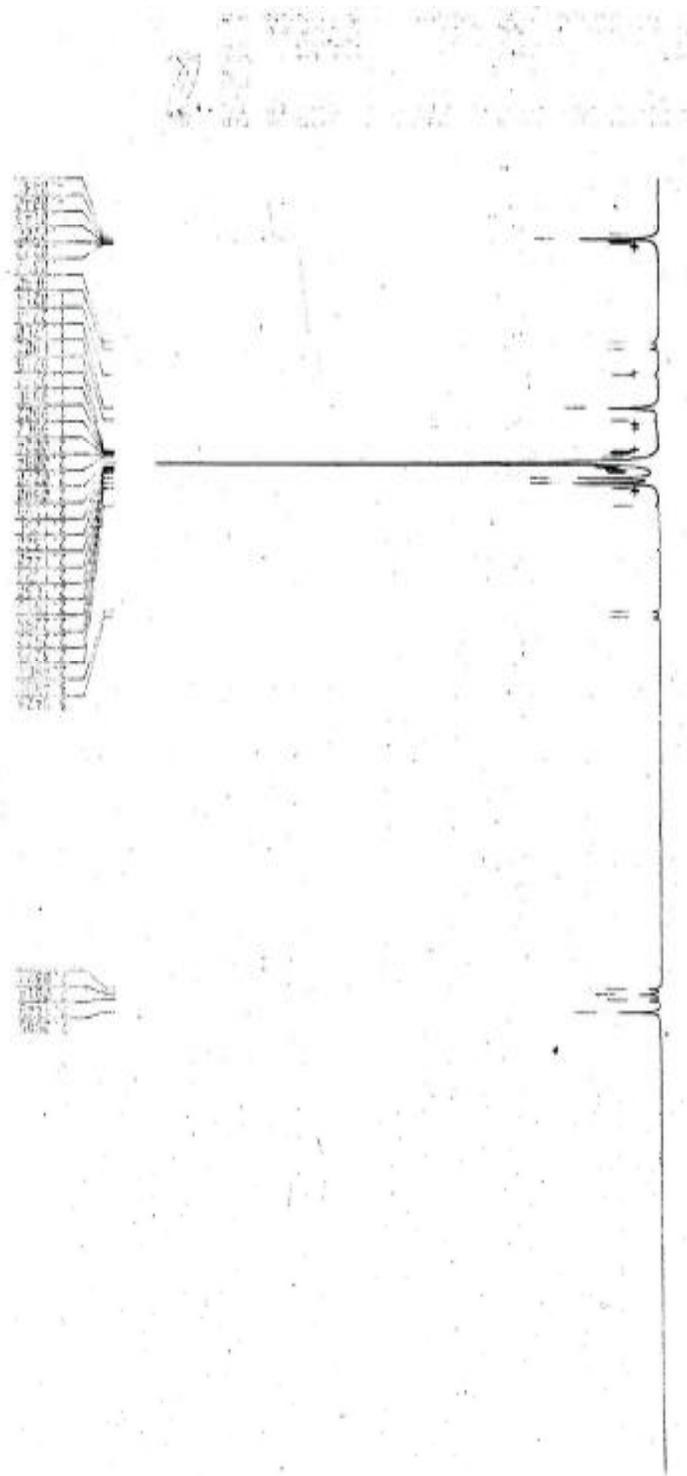


Fig.8: Spectre RMN ^1H / CDCl_3 + TMS

1,57 ppm (impureté CDCl_3) ; 2,08 ppm (s,6 H_c)

2,28 ppm (d, $j_{ab} = 4,2$ HZ, 2 H_a) ; 7,09 ppm (tr, $j_{ba} = 4,2$ HZ, 1 H_b)

J (J_{ab}) Hg = 201,2 HZ

* Par IR, fig. 9:

A la différence du spectre infrarouge du produit (26), le produit (27) présente une absorption à 2200 cm^{-1} qui correspond à la vibration Hg-Cl.

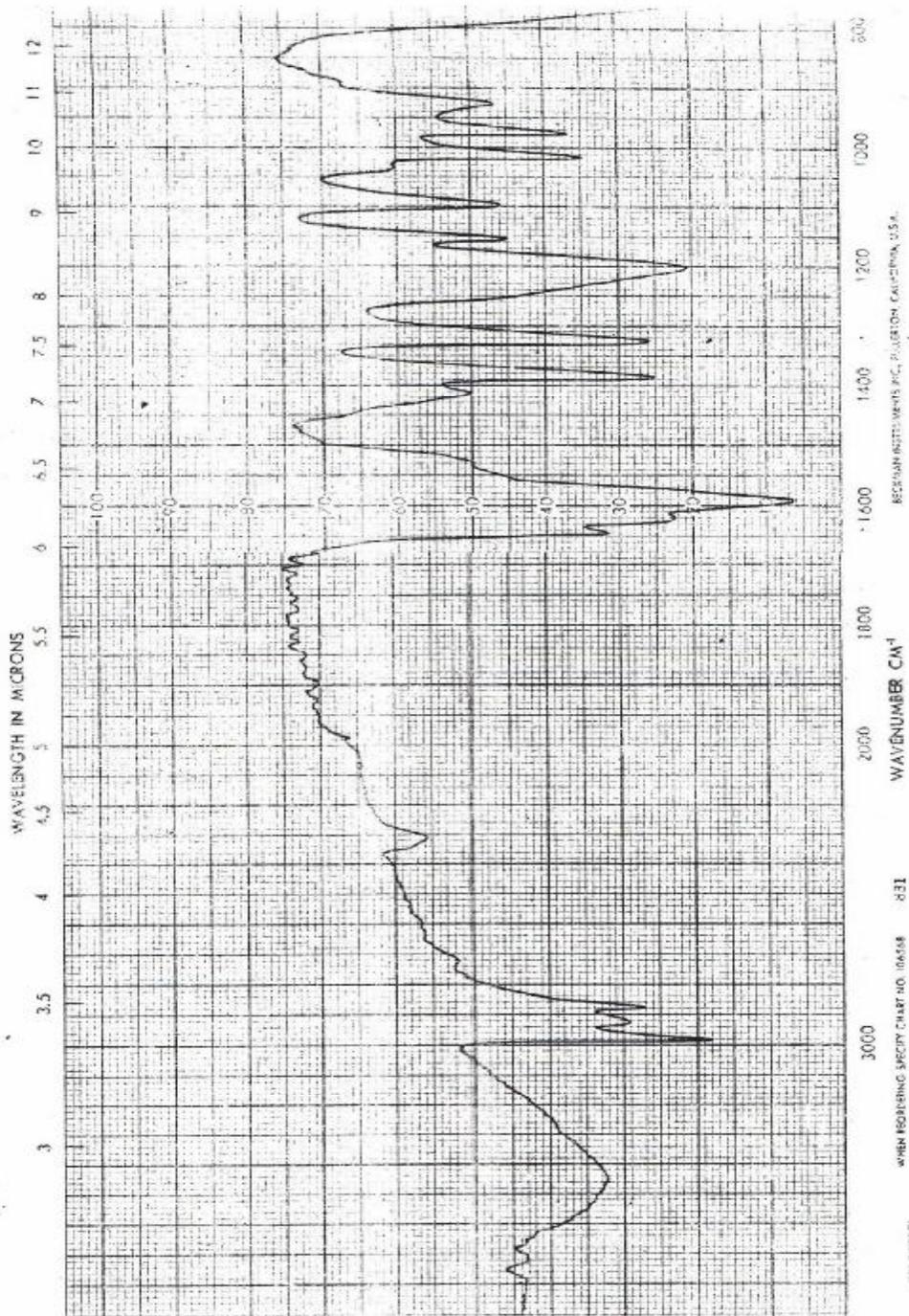


Fig.9: Spectre IR/KBr

3000 cm^{-1} , CH_3 ; 2265 cm^{-1} , Cl-Hg; 1600 cm^{-1} , C = O; 1300 cm^{-1} , C - O.

a-2-2] Caractérisation du thiophénomercurique (28)

Le nucléophile thiophénate de sodium présente un caractère de covalence prépondérant avec le mercure et de ce fait il substitue les deux groupements du mercure en donnant le thiophénomercurique (28). Le thiophénomercurique est un solide blanc insoluble dans l'eau qui fusionne à 150°C. Obtenu avec un rendement de 70%, sa structure est:



*** Par RMN ^1H / DMSO+TMS, fig.10:**

L'absence de pics satellites marque bien que le mercure ne possède pas de protons vicinaux. Nous ferons dans ce cas appel à la spectrométrie de masse pour mettre en évidence la présence de mercure dans la molécule.

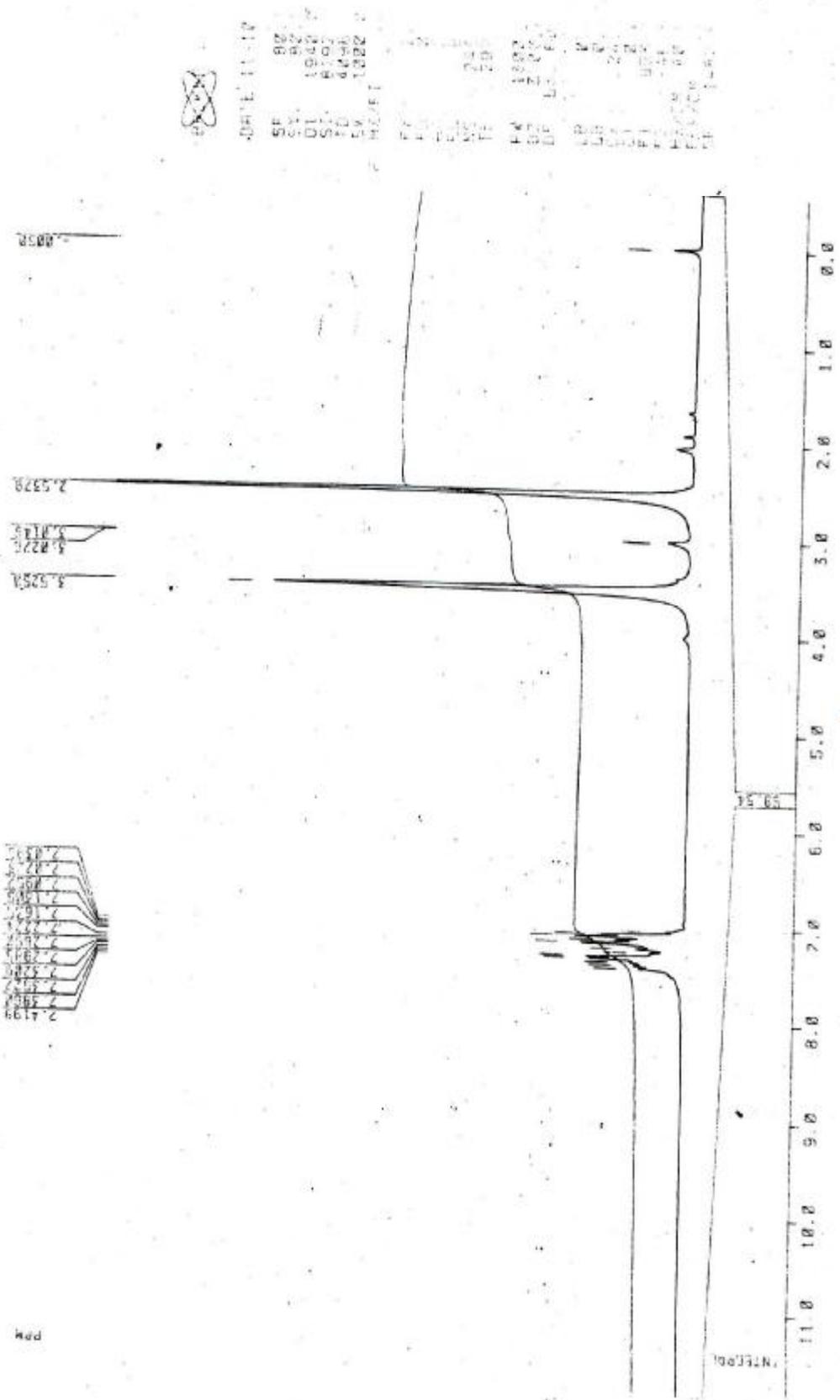


Fig.10: RMN ¹H / DMSO + TMS.
 2,53 ppm (DMSO) ; 3,52 ppm (impureté DMSO) ; 7,26 ppm (m, arom).

* Par IR, fig. 11:

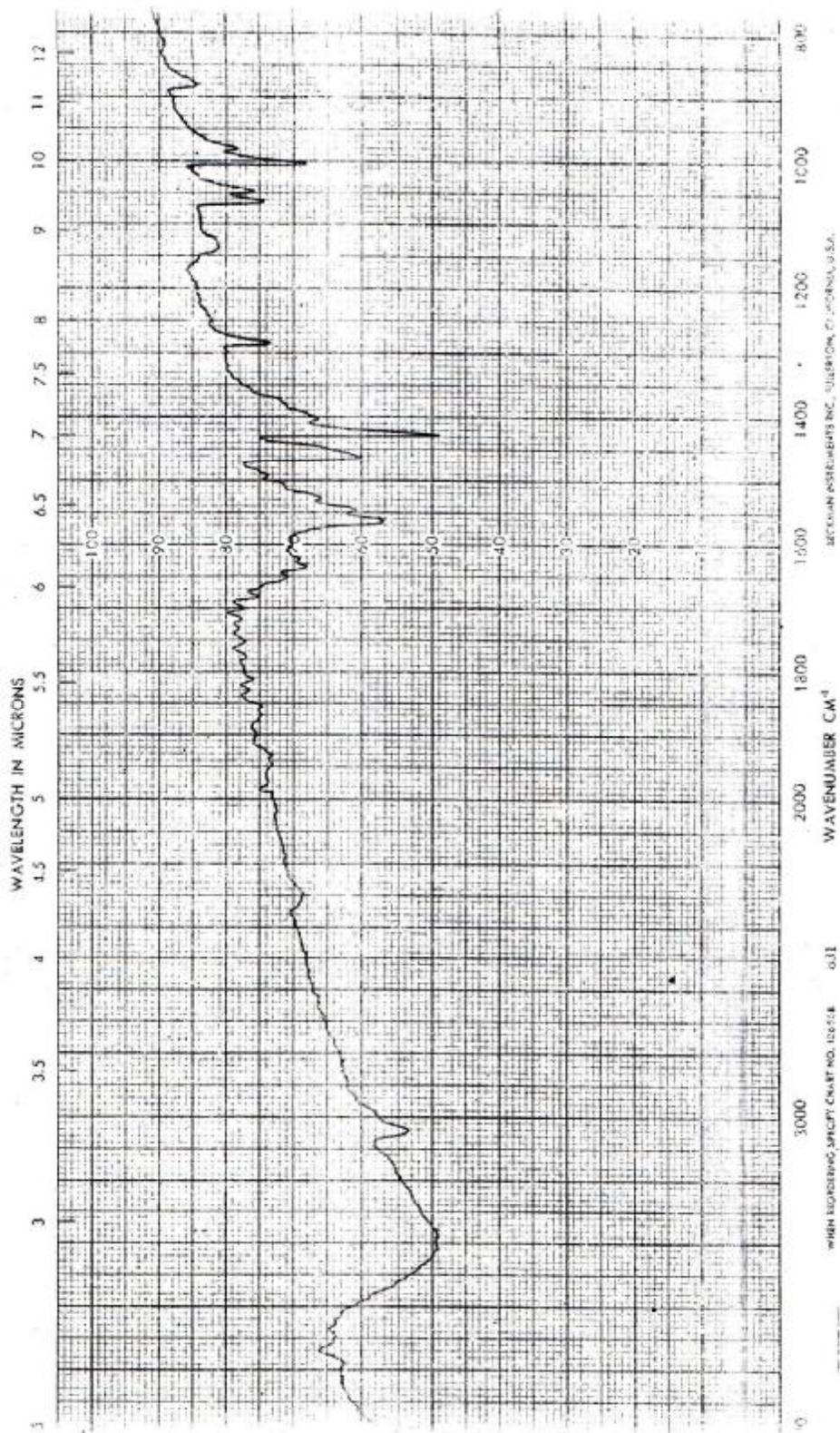


Fig.11: Spectre IR/Kbr
1550 cm⁻¹, C=C ; 1420 cm⁻¹, C=C arom.

* Par spectrométrie de masse, fig. 12:

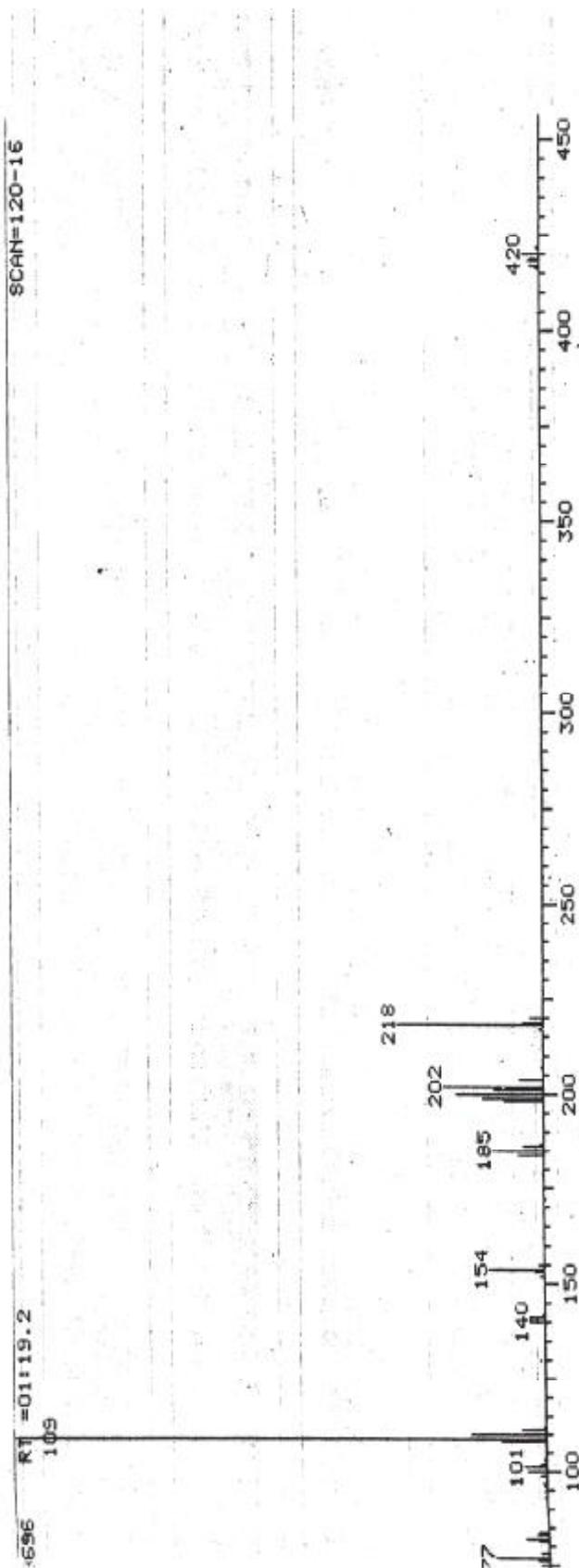


Fig.12: Spectre de masse en spectrométrie de masse, nous constatons la coupure homolytique :

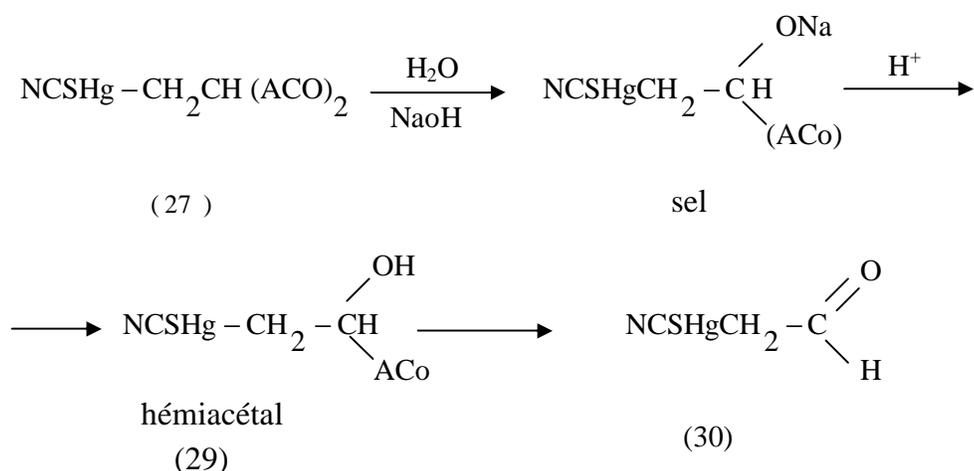
$C_6H_5^+$ ($m/z = 77$) ; $C_6H_5S^+$ ($m/z=109$) ; $C_6H_5S_2^+$ ($m/z=140$) ; $(C_6H_5)_2S_2^+$ ($m/z=186$) ; Hg^+ ($m/z =202$) ; le pic moléculaire $m/z= 420$.

c) Synthèse du Thiocyanomercuriacétaldéhyde (30)

Le thiocyanomercuriacétaldéhyde est un des produits mercuriques carbonylés qui constitue le point de départ de notre travail.

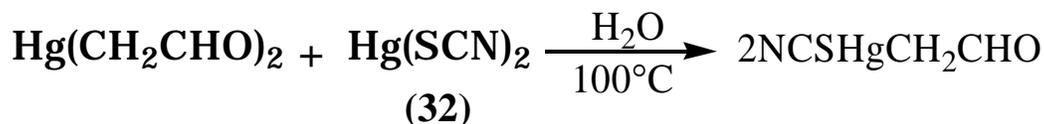
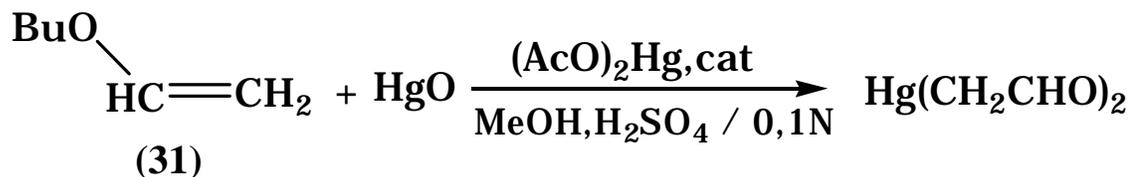
Dans une solution aqueuse basique, le thiocyanomercuri-2- diacétoxyéthane (27) donne un sel qui suite à une acidulation donne l'hémiacétal (29). L'hémiacétal donne à son tour le thiocyanomercuriacétaldéhyde (30) qui précipite avec un rendement de 90%. eq 5.

eq 5:



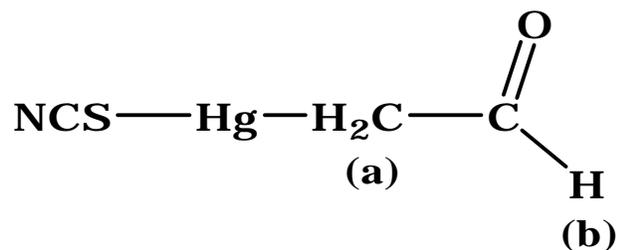
Le thiocyanomercuriacétaldéhyde pourrait aussi se préparer à partir du butylvinyléther (31) et le thiocyanomercurique (32). Mais cette méthode complexe donne un rendement faible [35]. eq 6.

eq 6:



a-3-1] Caractérisation du thiocyanomercuriacétaldéhyde:

Le thiocyanomercuriacétaldéhyde, insoluble dans l'eau, est un produit solide blanc qui fusionne à 82°C. Il est obtenu avec un rendement de 90%. Sa structure est:



* Par RMN ^1H / acétone +TMS, fig. 13:

Le spectre de RMN ^1H détermine bien la qualité des protons H_b et H_a . L'impact du mercure ^{199}Hg sur les protons H_a est nettement marqué par les pics satellites de constante de couplage :

$$J(J_{ba})_{\text{Hg}} = 296 \text{ HZ.}$$

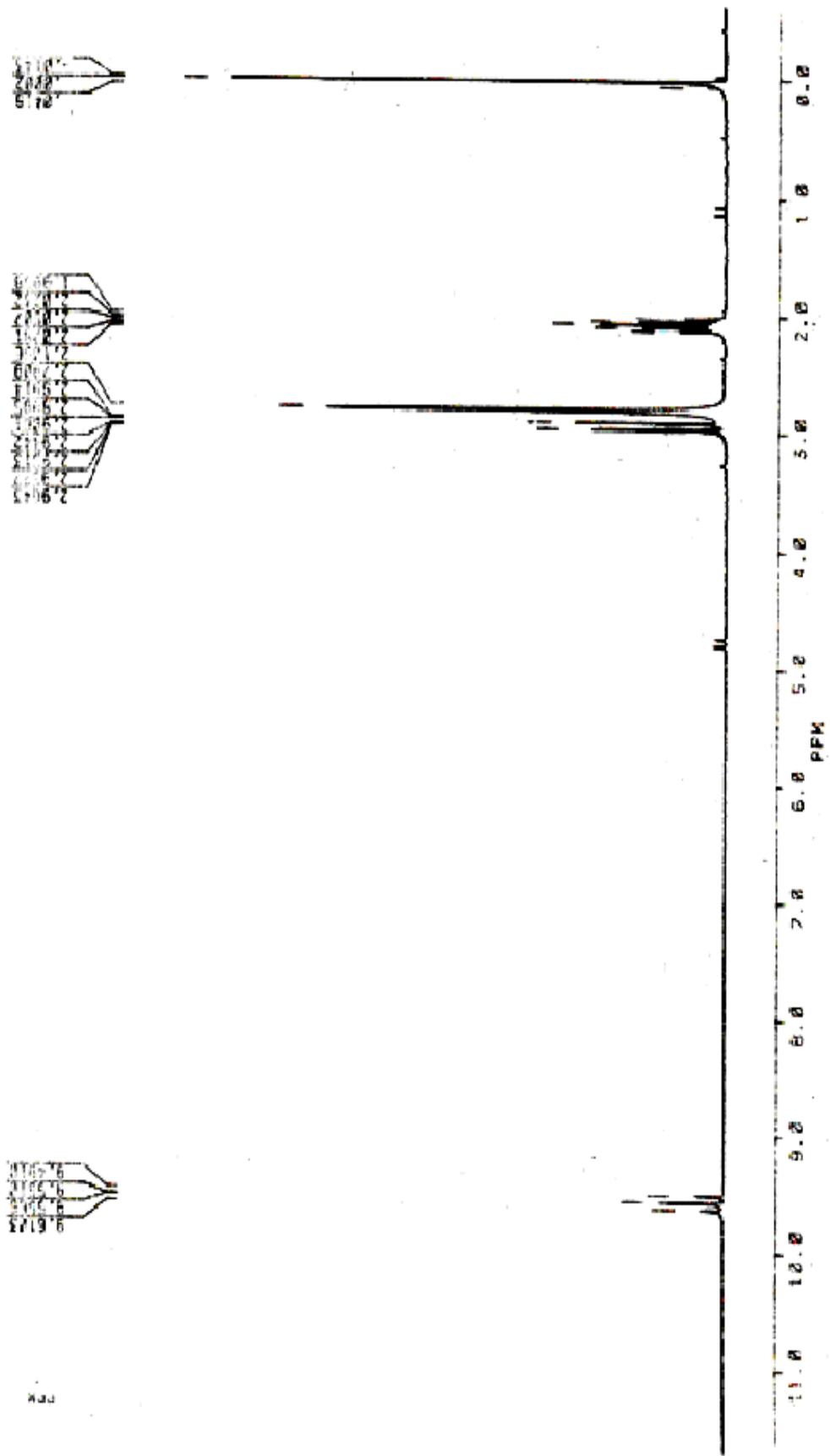


Fig.13 :

Fig.13: Spectre RMN ¹H /Acétone +TMS
 9,5 ppm (t, $J_{ba} = 4,8\text{Hz}$, H^b); 2,88 ppm (d, $J_{ba} = 4,8\text{Hz}$, H^a); 2,04 ppm (Acétone); 2,79 ppm impureté Acétone.

* Par IR, fig. 14:

Sur pastille de KBr, le thiocyanonomeurciacétaldéhyde donne les pics caractéristiques de SCN à 2100 cm^{-1} et de $\text{C}=\text{O}$ à 1650 cm^{-1} .

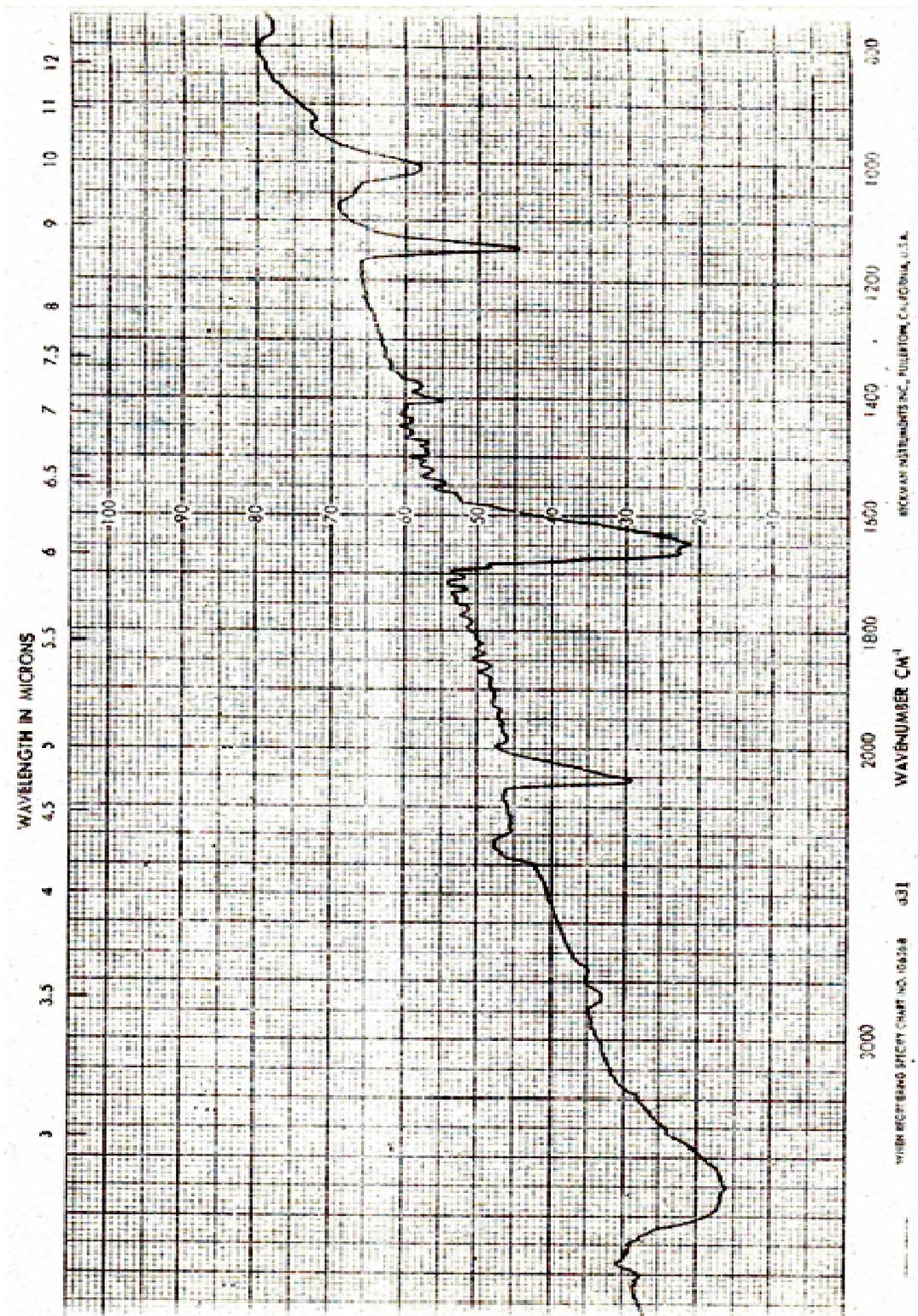


Fig.14: Spectre IR / KBr
 2100 cm^{-1} , SCN; 1650 cm^{-1} , C=O

* Par spectrométrie de masse, fig. 15:

Le spectre de masse explique bien la décomposition homolytique dont on a parlée au chapitre I et la liaison NCS-Hg à caractère de covalence prédominant est bien marquée.

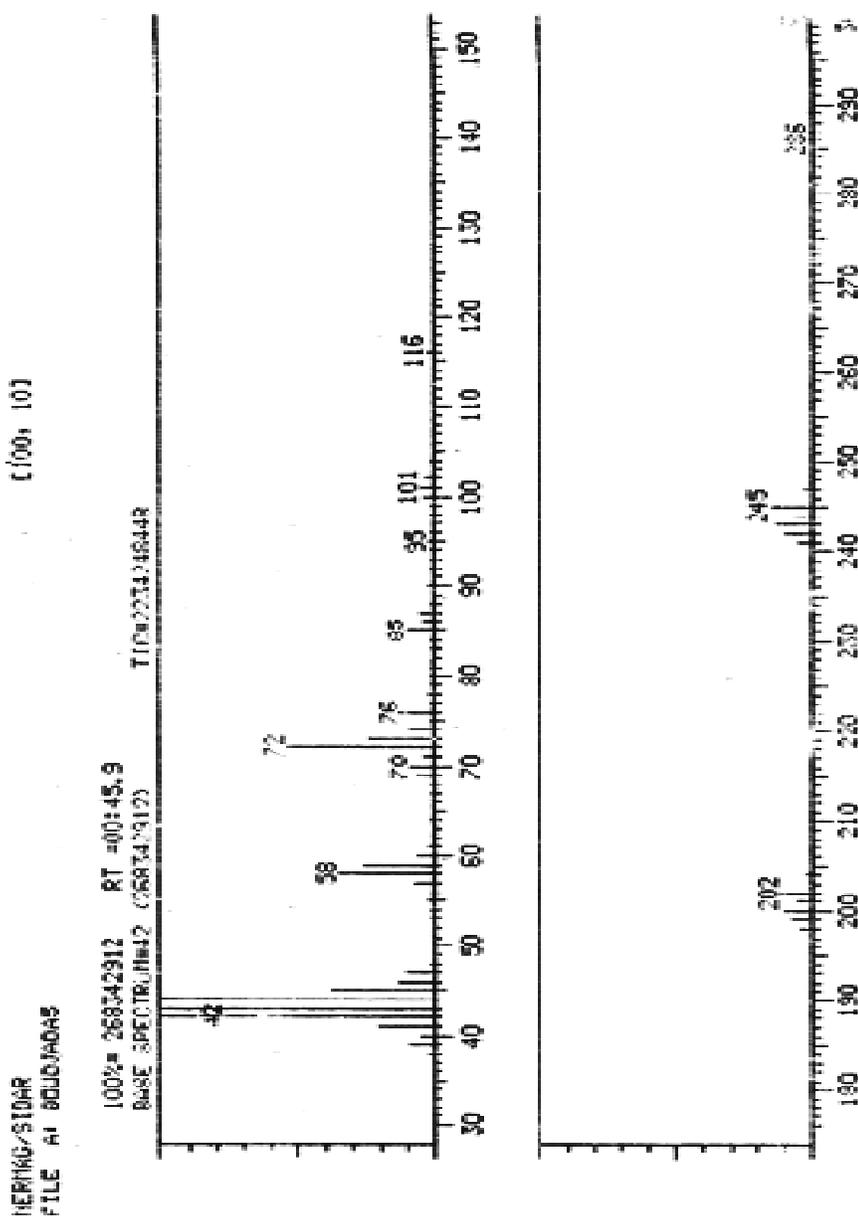
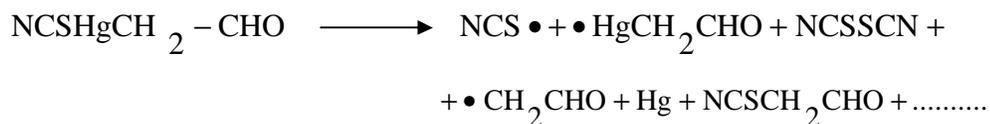


Fig.10: Spectre de masse
 NCSHgCH₂CHO⁺ (m/z =301); SCN⁺ (m/z =58); CH₂CHO⁺ (m/z =43); Hg⁺ (m/z =202);
 HgCH₂CHO⁺ (m/z =245); NCSCH₂CHO⁺ (m/z =101); (NCS)₂⁺ (m/z =116).

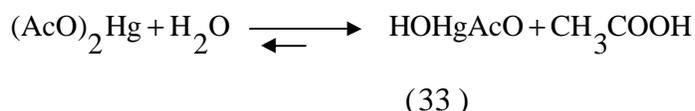
d) Synthèse du thiocyanomercuriacétone:

Selon la méthode d'HOFFMANN et SAND [29,36] et selon le mécanisme de WRIGHT [30-32], nous avons entrepris la préparation de la cétone mercurique (37) à partir du méthylvinylacétate (34), de l'acétate mercurique et du thiocyanate d'ammonium (36).

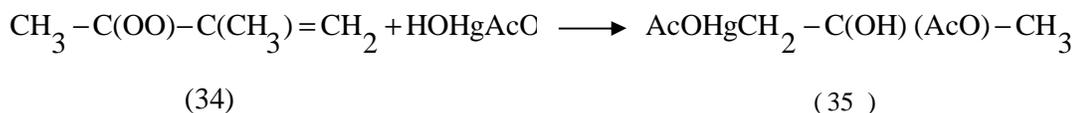
d-1] Mécanisme de la réaction :

Le mécanisme s'effectue en trois étapes:

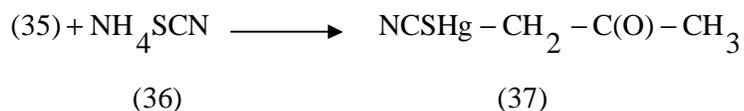
1) Hydrolyse de l'acétate mercurique pour obtenir l'hydroxymercuriacétate (33).



2) Addition du méthylvinylacétate (34) à l'hydroxymercuriacétate pour obtenir l'acétoxymercuri-3-acétoxy-2-propanol-2 (35).

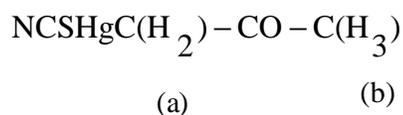


3) Addition du thiocyanate d'ammonium (36) au produit (35) pour obtenir le thiocyanomercuriacétone (37).



c) Identification du thiocyanomercuriacétone :

Le thiocyanomercuriacétone est un solide blanc obtenu avec un rendement de 75%. Il fond à 86°C. Il est insoluble dans l'eau. Il est de structure :



c-1] Par RMN ^1H /Acétone + TMS, fig. 16:

Le singulet du proton H_a apparaît à 2,78 ppm. Le ^{199}Hg le couple en 2 pics satellites avec une grande constante de couplage:

$$J(\text{H}_a)\text{Hg} = 309,4 \text{ HZ}$$

Les 3 protons H_b apparaissent à 2,22 ppm en un seul pic.

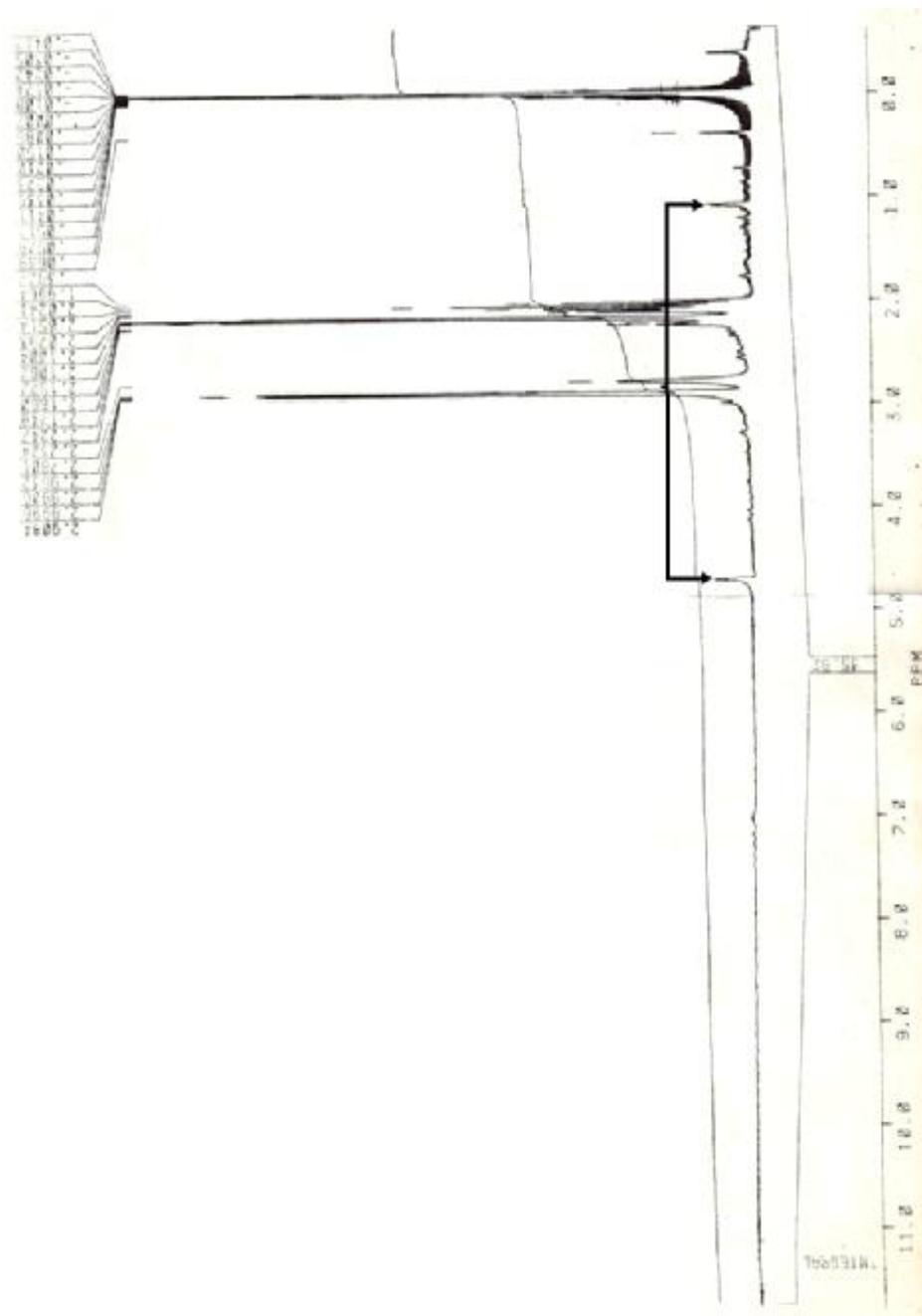
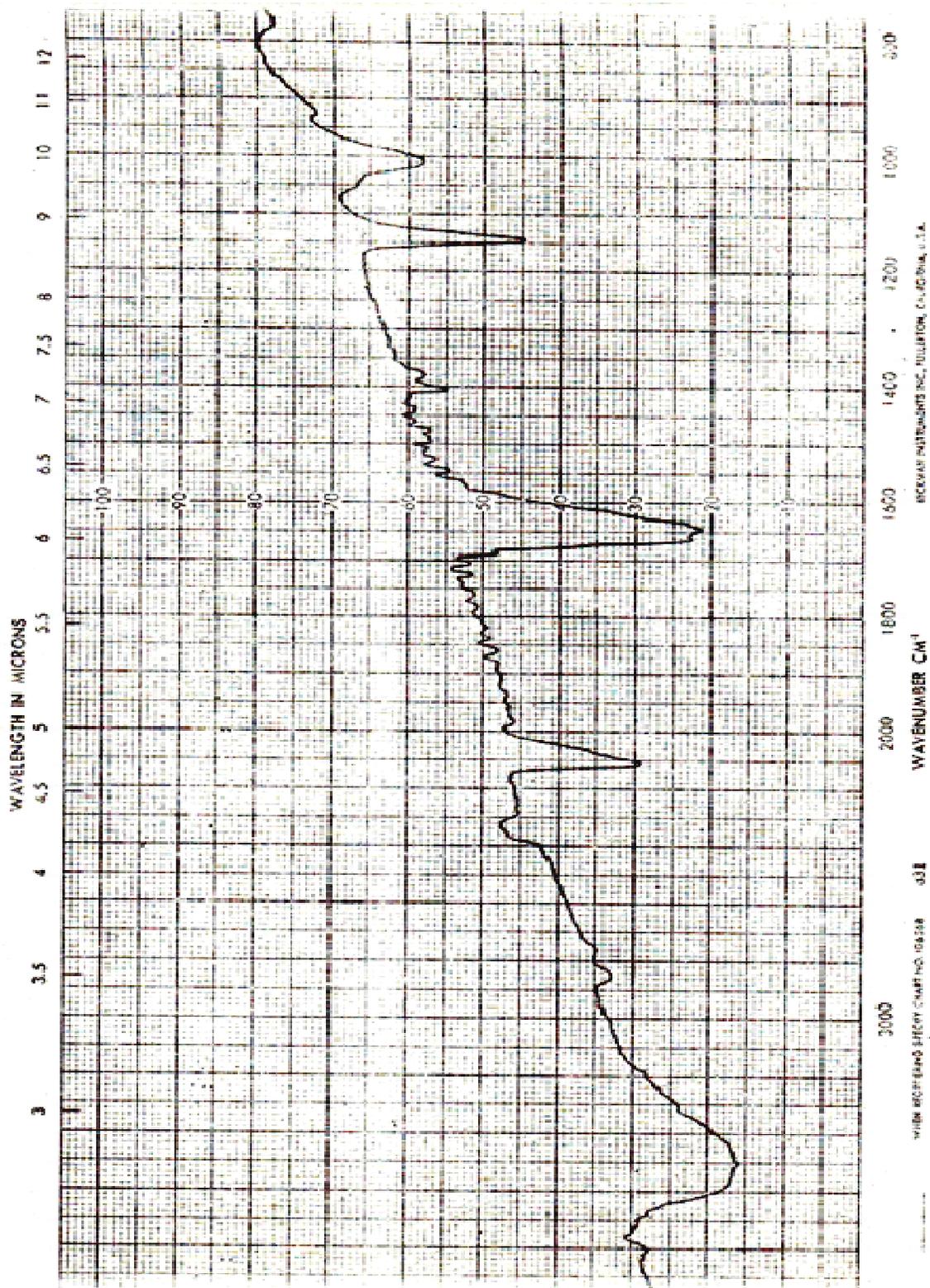


Fig.16: RMN / Acétone +TMS

2,05 ppm (acétone); 2,22 ppm (s,3H_b); 2,78 ppm (s,2H_a); 2,90 ppm (impureté solvant).

c-2] Par IR/KBr, fig 15:

Sur pastille de KBr, apparaissent les pics caractéristiques du SCN et C = O respectivement à 2080 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} .



c-3] Par spectrométrie de masse, fig 16:

La spectroscopie de masse confirme la décomposition homolytique du thiocyanomercuriacétone qui est en concordance avec sa structure :

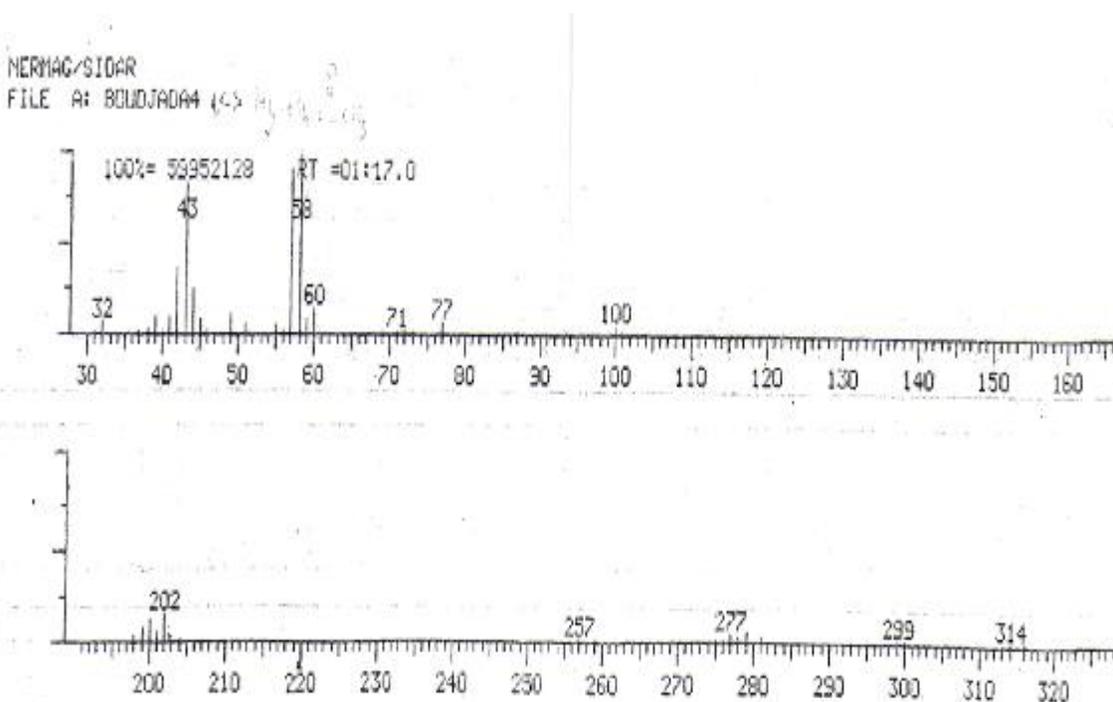
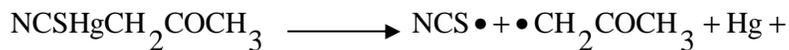
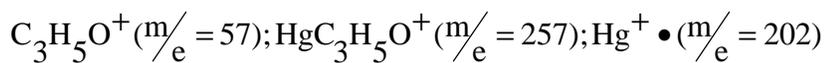
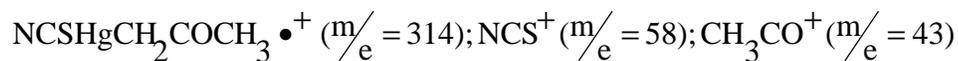


Fig.16: Spectre de masse

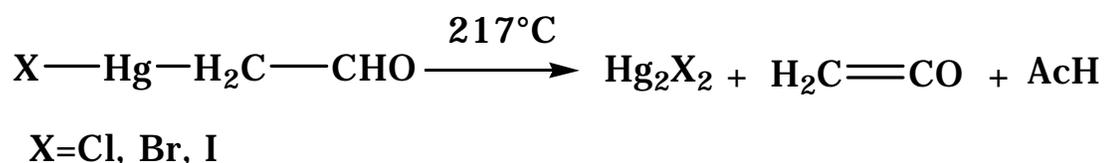


II-A-3-] Instabilité de la liaison Hg-C dans les organomercuriques carbonylés

Il est indispensable de mettre en évidence l'instabilité de la liaison Hg-C dans les dérivés organomercuriques carbonylés. Cela permettrait d'éviter les facteurs pouvant entraîner la décomposition de l'oléfine désirée.

a) Décomposition par pyrolyse

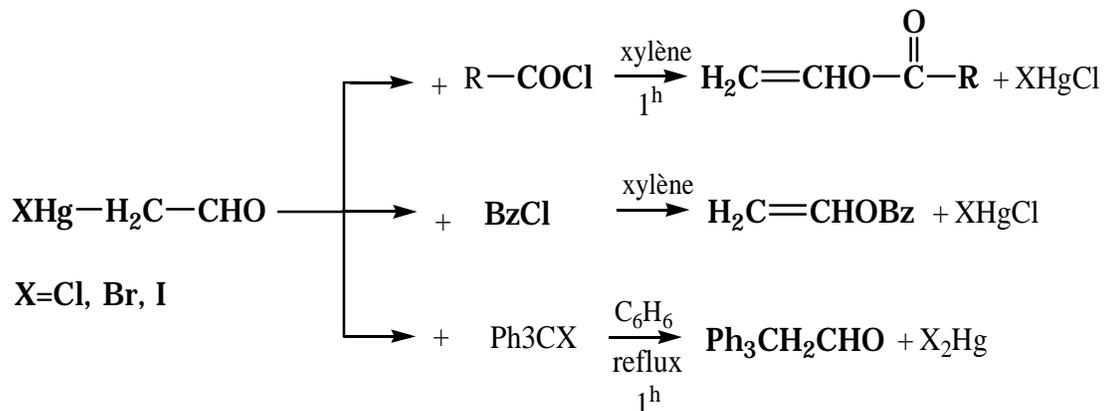
Les halomercuricabonyles chauffés à la température supérieure à 217°C se voient décomposer [37] selon l'équation suivante :



Ex: L'énergie d'activation de la dégradation molaire du chloromercuriacétaldehyde est de 12,8 Kcal/mole.

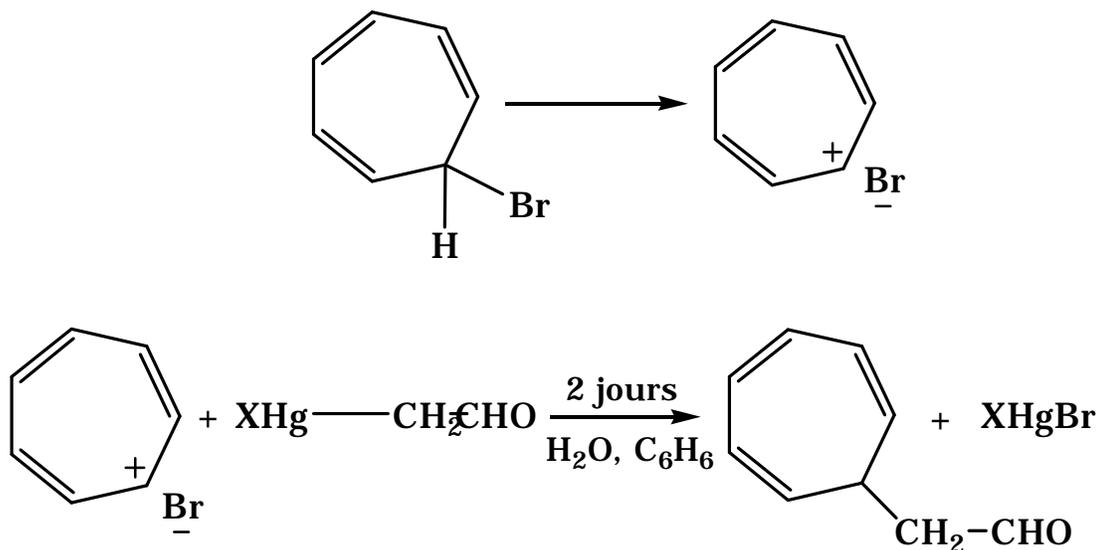
b) Décomposition par les sels d'Aryldiazonium

Les halomercuriques carbonylés se démercurisent en présence de sels d'aryldiazonium en formant des produits purement organiques [32]. Autrement dit : la réaction redonne les réactifs de départ d'OFFMANN et SAND qui ont formé les halomercuriques carbonylés.



c) Décomposition par les sels de trépylium

Les sels de trépylium donnent aussi des réactions de demercurisation des halomercuriques carbonylés [39]. Le produit obtenu est purement organique et n'est pas le réactif d'OFFMAN et SAND qui a donné l'halomercurique carbonylé.



Résumé:

Les propriétés chimiques constatés en b) et c) montrent que les organomercuriques servent de réactifs intermédiaires dans la synthèse des produits organiques. Comme cela a été annoncé dans l'introduction de ce présent travail.

II-A-4-] Choix et préparation des ylures

Les ylures sont les réactifs de WITTIG qui oléfinent les organomercuriques carbonylés. Dans le paragraphe (IA-4) nous avons sélectionné les ylures en trois catégories. Les ylures instables et semi-stable sont très réactifs et ne conviennent pas à l'oléfination des organomercuriques carbonylés: la solution noircit à ses débuts par l'apparition du mercure à l'état métallique. Les ylures stables (IA-4) sont des solides qu'on pourrait extraire de la solution de leur préparation et qu'on peut laver de la base qui les a

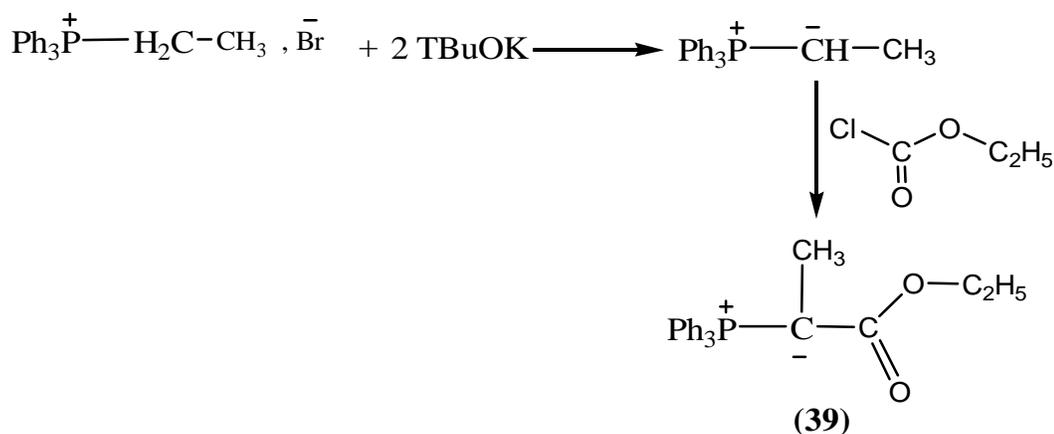
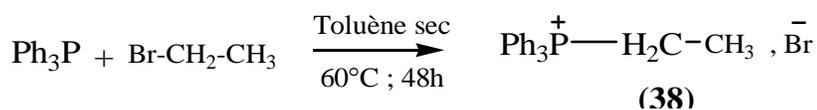
déprotonné. Ces ylures par leur stabilité structurale peuvent réagir directement en milieu aprotique avec les organomercuriques monocarbonylés pour en donner des oléfines.

a) Préparation du carbéthoxyéthylidène triphénylphosphorane [40]

La préparation du carbéthoxyéthylidène triphénylphosphorane (39) se fait en deux étapes :

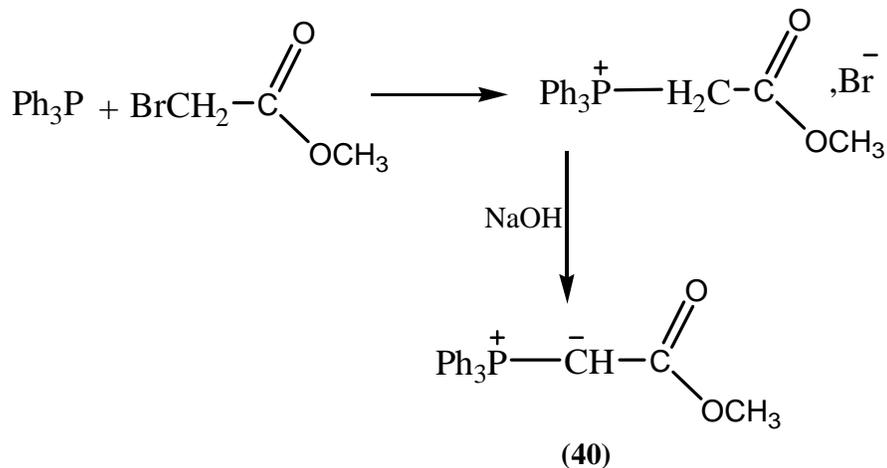
- la première étape réside dans la préparation du sel de Bromure d'éthyltriphénylphosphonium (38) [41].
- La deuxième étape consiste en l'addition en deux temps du tertio-butylate de potassium puis du chloroformiate d'éthyle.

Tf = 300°C



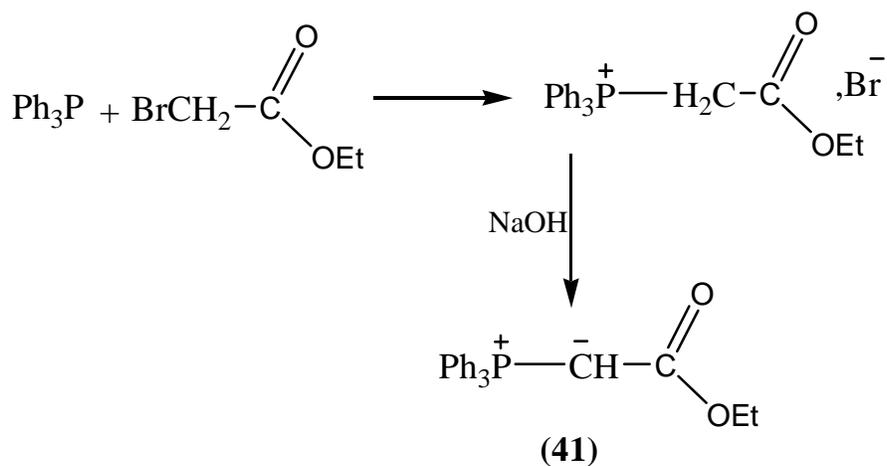
b) Préparation du carbométhoxyméthylènetriphénylphosphorane [42]

La carbométhoxyméthylènetriphénylphosphorane (40) s'obtient par une addition du bromoacétate de méthyle à la triphénylphosphine suivie d'une déprotonation à la soude. $T_f = 165^\circ\text{C}$.



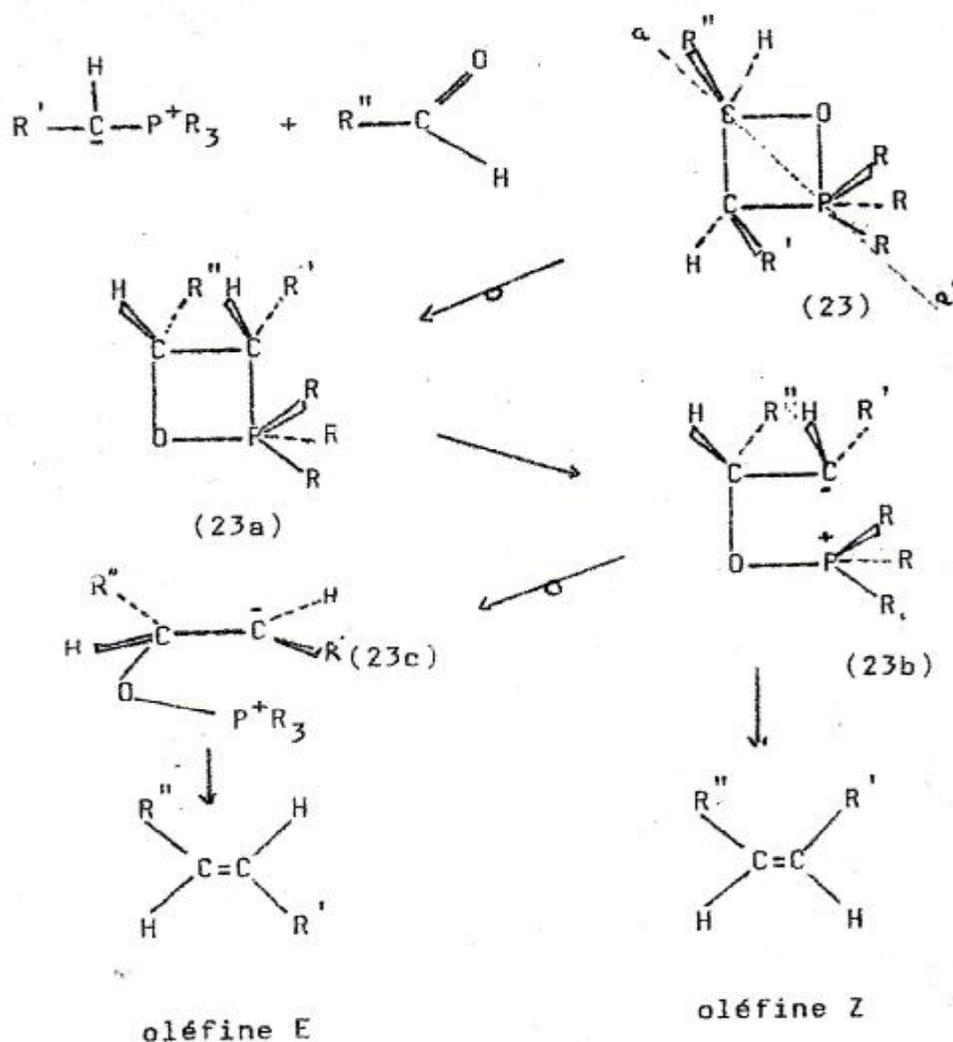
c) Préparation du carboéthoxyméthylènetriphénylphosphorane [43]

Le carboéthoxyméthylènetriphénylphosphorane (41) est le résultat d'une addition du bromoacétate d'éthyle à la triphénylphosphine suivie d'une déprotonation à la soude. $T_f = 300^\circ\text{C}$



II-A-5] Evolution de l'oxaphosphétane avec les ylures stables

L'évolution de l'oxaphosphétane qui détermine la stéréospécificité des oléfines résultantes est tributaire de la stabilité de l'ylure. Bestmann et Al [22,23] ont proposé en 1979 une évolution originale de l'oxaphosphétane vers l'alcène.



L'attaque de l'ylure sur l'aldéhyde conduit à l'oxaphosphétane ERYTHRO (23), [36]. L'oxygène occupe la position apicale. Une pseudorotation (aa') ramène l'oxygène en position équatoriale (23a). Cette pseudorotation confirmée par HOLLER et LISCHKA [44] se fait avec rétention de configuration sur le phosphore [45]. La stabilité relative de la bétaine (23b), associée à la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone serait à l'origine de l'évolution stéréochimique de la réaction. Elle dépend de

la nature des groupements R et R' initialement liés à l'ylure. La présence de substituant R donneurs d'électron et R' attracteurs d'électron augmente la stabilité de la bétaine (23b). Celle-ci s'isomérisse en bétaine (23c), stable thermodynamiquement, pour donner préférentiellement l'oléfine E.

Conclusion

Les dérivés thiocyanomercuricarboxylés obtenus avec de très bons rendements par réaction des sels mercuriques et de vinylacétate selon la méthode de HOFFMANN et SAND comportent deux sites actifs ; une fonction thiocyano et une fonction carbonylée, et constituent ainsi de très bons précurseurs pour la synthèse d'oléfines mercuriques.

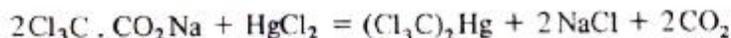
**ADDTIFE DE PROPRIETES
PHYSICO-CHIMIQUES
DES ELEMENTS DE TRANSITION DU GROUPE II**

Décarboxylation des sels des métaux B lourds

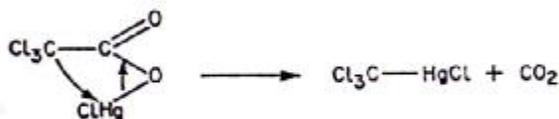


(R = C₆F₅ ; C₆Cl₅ ; CF₃ ; trinitro-2, 4, 6 phényl ; CCl₃)

L'effet de la chaleur sur le benzoate mercurique, lorsque le noyau aromatique est substitué en ortho du groupement carboxylique, est en opposition avec ces résultats. Le trichloroacétate mercurique se décarboxyle si rapidement qu'il n'a pu encore être isolé. Le bis-(trichlorométhyl) mercure a été obtenu avec un bon rendement par la réaction du trichloroacétate de sodium et des halogénures mercuriques dans l'éther diméthylque de l'éthylène glycol :



La réaction fait probablement intervenir l'intermédiaire A :

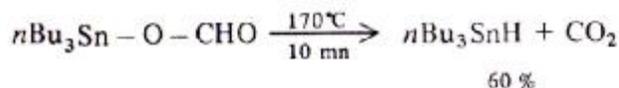


(A)

De même certains sels de triphénylplomb d'acides organiques, substitués par des groupements attracteurs d'électrons, se décarboxylent par chauffage à environ 160 °C, sous pression réduite.

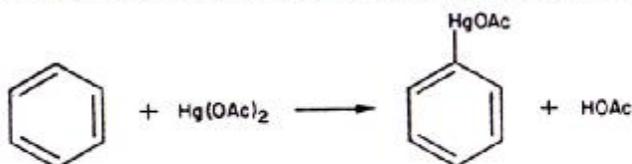


La décomposition du formiate de tributylétain, qui conduit à l'hydrure de tributylétain, est une réaction plutôt inhabituelle de cette série.

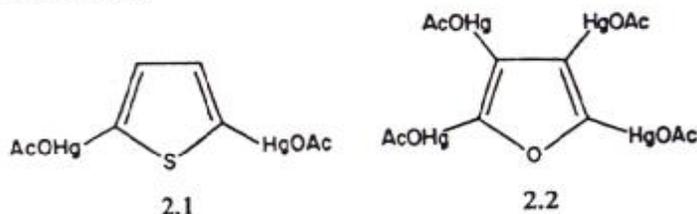


Mercuration et thallation des composés aromatiques

Les composés aromatiques sont substitués par les cations électrophiles du mercure HgX⁺. L'acétate mercurique dans l'éthanol est fréquemment utilisé ; ce réactif fixe doucement le mercure sur le benzène et le toluène, à la température d'ébullition, pour donner des dérivés mono-substitués :



Les composés aromatiques, qui sont plus réactifs que le benzène vis-à-vis d'une substitution électrophile, sont attaqués plus rapidement ; c'est ainsi que le thiophène donne le di (acétoxy mercuri) 2,5, (2.1), et le furanne le tétra (acétoxy mercuri) 2,3,6,5 (2.2) par réaction avec l'acétate mercurique dans l'éthanol bouillant.



La mercuration préférentielle du thiophène est mise en œuvre pour déthiophéner le benzène commercial.

Des études cinétiques de mercuration de composés aromatiques ont montré que la réaction est du premier ordre à la fois par rapport au composé aromatique et par rapport à l'acétate mercurique :

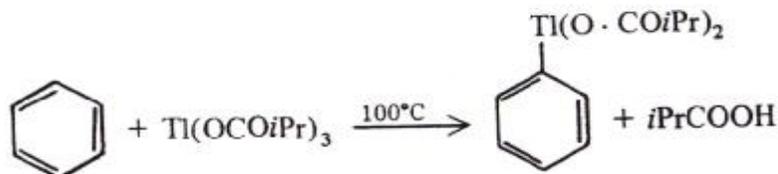
$$\text{vitesse} \propto [\text{ArH}] [\text{Hg}(\text{OAc})_2]$$

La réaction est catalysée par les acides forts, à pouvoir de coordination faible (comme HClO_4) ; l'addition d'acide ayant un effet sur la catalyse jusqu'à ce que le rapport molaire $\text{HClO}_4/\text{Hg}(\text{OAc})_2 = 1/1$, suggère la formation d'un complexe 1/1 de stabilité moyenne :



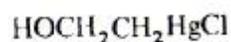
En présence d'une quantité minime d'acide perchlorique, le toluène fixe rapidement le mercure, à température ambiante.

Le benzène et le toluène réagissent de façon identique avec les sels de thallium.



Mercuration des oléfines et des composés acétyléniques

L'addition des sels mercuriques aux oléfines, qui conduit à des produits contenant des liaisons mercure-carbone, a été découverte en 1900 par HOFMANN et SAND. Ces auteurs ont obtenu, en fonction des conditions expérimentales utilisées, deux séries de produits, 2.3 et 2.4,

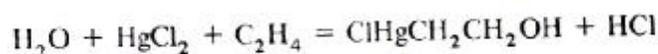


2.3



2.4

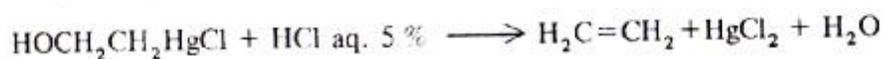
La constante d'équilibre K pour la réaction :



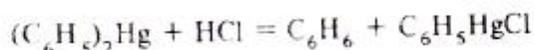
est égale à :

$$\frac{[\text{ClHgCH}_2\text{CH}_2\text{OH}] [\text{HCl}]}{[\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{H}_4]} = 3,0$$

à 25 °C. La réaction peut être déplacée vers la droite, par addition d'alcali aqueux qui fixe l'acide chlorhydrique formé pendant le passage de l'éthylène. Les spectres de résonance magnétique du proton du produit 2.3 sont en accord avec la structure indiquée qui fait intervenir une liaison σ mercure-carbone et non un complexe π comme on l'avait pensé précédemment. La plupart de ces réactions, cependant, ne sont pas caractéristiques des dérivés alcoylés du mercure. Par exemple, les acides minéraux régénèrent rapidement l'oléfine plutôt qu'ils ne produisent un alcool, comme pour :

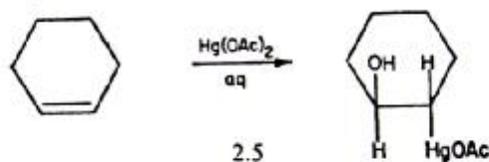


contrairement à la réaction :



La régénération des oléfines par l'acide chlorhydrique fournit une méthode pour la séparation des alcènes et des alcanes. Pour cela, le mélange d'hydrocarbures est agité avec du chlorure ou de l'acétate mercurique aqueux en présence d'une base, on sépare la couche aqueuse, et les oléfines sont régénérées par addition d'un acide.

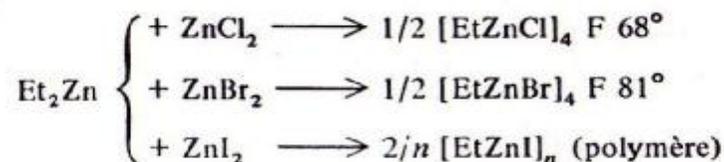
L'addition de sels mercuriques aux oléfines s'effectue généralement de façon stéréospécifique trans. Ainsi, le cyclohexène donne le composé 2.5 avec l'acétate mercurique :



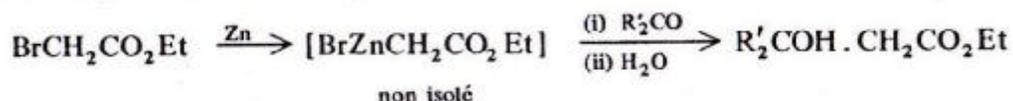
C'est pourquoi l'oxymercuration/démmercuration a été proposée en tant que méthode douce d'hydratation, suivant la règle de MARKOVNIKOV, des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$. Par contre, comme on le verra au chapitre 3, une hydroboration, suivie d'une oxydation, peut être utilisée pour réaliser une hydratation ne suivant pas cette règle. Les deux schémas réactionnels sont comparés ci-dessous pour l'hexène-1 :

1) Dérivés du type RM_gX

CHIMIE DES COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES



Les bromures organozinciques sont les intermédiaires de la réaction de Réformatsky, réaction au cours de laquelle le dérivé zincique d'un α -bromo-ester réagit avec un aldéhyde ou une cétone :



On a préparé avec un rendement élevé, en utilisant comme solvant le méthylal, l'intermédiaire représenté ci-dessus, qui, mis en réaction avec les composés carbonylés, conduit aux produits habituels.

Il convient de mentionner un autre composé appartenant à la classe $RZnI$, qui est l'iodure d'iodométhylzinc; il se prépare en solution étherée :



Si cette réaction s'effectue en présence d'oléfines, on obtient des composés cyclopropaniques souvent avec un bon rendement par un processus basé sur un transfert de méthylène (réaction de Simmons-Smith). En l'absence d'oléfine, l'éthylène est le produit principal de la réaction.



La réaction entre une oléfine, CH_2I_2 et Et_2Zn conduit aussi à des cyclopropanes mais elle est plus rapide.

Il est possible d'obtenir les halogénures d'alcoyl et d'arylmercure par un grand nombre de voies dont plusieurs ont déjà été mentionnées (chapitre 2). Généralement la méthode de Grignard convient parfaitement :

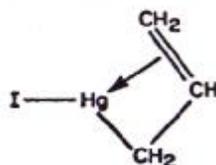


Si $X = Br$ ou I , le produit est alors principalement $RHgBr$ ou $RHgI$. Si l'on dispose des dérivés alcoylés de l'aluminium ou de sesquihalogénures, on peut les utiliser dans un solvant tel que CH_2Cl_2 pour alcoyler $HgCl_2$ commodément et sur une assez grande échelle :



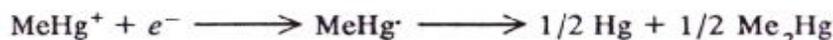
La réaction catalysée par la lumière entre le mercure et l'iodure de méthyle a été découverte (assez bizarrement, en Angleterre) par FRANKLAND en 1853 : c'est encore un procédé très simple et efficace de préparation de l'iodure de méthylmercure. La réaction entre le mercure et l'iodure d'allyle s'effectue avec une facilité remarquable quand les réactifs sont

doucement chauffés ensemble. On pense que le produit contient une liaison π entre l'oléfine et le mercure en même temps qu'une liaison σ entre le méthylène et le mercure, bien que les systèmes allyliques du mercure soient labiles comme le montre leur spectre de R.M.N.



La formation des composés organiques du mercure à partir d'halogénures et d'amalgame de sodium, de composés diazo, de sels de diazonium, par réaction de décarboxylation, par mercuration de composés aromatiques et par réaction entre les halogénures (ou les acétates) de mercure et les oléfines, ou les composés acétyléniques, a été discutée au chapitre 2. Elle ne sera pas davantage développée ici.

L'électrolyse des solutions des halogénures d'alcoylmercure les plus légers dans l'ammoniac liquide, dépose à la cathode un solide électriquement conducteur, d'apparence métallique, qui se décompose à température ambiante en quantités équimoléculaires de R_2Hg et de Hg . Le produit est obtenu plus facilement quand $R = CH_3$ et paraît être « un métal organique » composé de cations CH_3Hg^+ et d'un nombre équivalent d'électrons libres. Les différentes formules possibles : radicaux libres, ou $RHgHgR$, ou amalgames $Hg + RHg\cdot$, ont été rejetées pour plusieurs raisons. L'électrolyse, à la température ambiante, des solutions de $MeHgOAc$ dans la pyridine et l'eau conduit directement au diméthylmercure.



2) *Dérivés dialcoylés et diarylés.* En général, on obtient commodément ces composés par action des réactifs de Grignard sur les halogénures métalliques anhydres, par ex. : entraînement de $HgCl_2$ placé dans une cartouche de Soxhlet par de l'éther à reflux dans du bromure de méthylmagnésium. Les composés du mercure R_2Hg sont plus faciles à séparer du mélange réactionnel car, contrairement à R_2Zn et à R_2Cd , ils résistent généralement à l'hydrolyse.

Le diphenylmercure est aisément préparé par réduction de la plupart des composés du phénylmercure $PhHgX$ (certains d'entre eux se trouvent dans le commerce et leurs prix sont peu élevés) par l'hydrazine hydratée et le carbonate de sodium dans l'éthanol aqueux. On peut préparer les dérivés dialcoylés du zinc R_2Zn par la méthode de Grignard, mais on doit les isoler par distillation sous pression réduite, après les avoir séparés des halogénures de magnésium solides. Il est évident qu'on ne pourrait préparer Me_2Zn (Eb 44°) en utilisant un réactif de Grignard dans l'éther

diéthylique (Eb 35°) mais on peut obtenir facilement Me_2Zn , Et_2Zn et iBu_2Zn à partir des dérivés alcoylés correspondants de l'aluminium qui sont tous des produits commercialisés. On peut employer le chlorure de zinc ou l'acétate qui est plus facile à dessécher, et il n'est pas nécessaire d'utiliser un solvant :



On peut aussi préparer les dérivés dialcoylés dissymétriques du zinc par exemple :



mais on doit les isoler à des températures n'excédant guère la température ambiante. Ils s'équilibrent lentement par exemple :

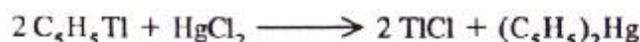


probablement par l'intermédiaire de dérivés dimères à ponts alcoyles de faible densité électronique. L'échange des groupements alcoyles est facilité en présence d'une trace de base. On peut préparer de façon semblable des dérivés RHgR' dissymétriques; ils subissent un échange qui conduit à une répartition sensiblement statistique en R_2Hg , $\text{R}'_2\text{Hg}$ et $\text{RR}'\text{Hg}$, quand les groupements R et R' sont presque identiques, que ce soient des groupements aryles ou des groupements alcoyles saturés. On peut observer aussi un autre type de redistribution.



Les deux liaisons carbone-métal sont co-linéaires dans R_2Zn , R_2Cd et R_2Hg , mais il convient de noter la variation de longueur des liaisons (pour les composés diméthylés) lorsqu'on descend le long du sous-groupe : Zn-C, 1,929 Å; Cd-C, 2,112 Å; Hg-C, 2,094 Å; avec pour chacune une erreur possible de $\pm 0,004-5$ Å. La position anormale du cadmium se reflète également dans la séquence des températures d'ébullition : Zn, 44°; Cd, 106°; Hg, 92°. On l'attribue à des forces de Van der Waals plus grandes entre les molécules de Me_2Cd qu'entre celles de Me_2Hg .

Bien que les dérivés R_2Hg se décomposant en mercure et hydrocarbures soient thermodynamiquement instables, le diméthylmercure est stable indéfiniment à température ambiante. Les autres dérivés dialcoylés se décomposent quelquefois lentement en laissant un dépôt de mercure. Les dérivés diarylés sont, en général, indéfiniment stables à température ambiante. Ceux dont la structure cristalline a été déterminée contiennent tous des liaisons C-Hg-C co-linéaires ou presque co-linéaires; un exemple est donné sur la figure 19. Le bicyclopentadiénylmercure, préparé facilement par la réaction :



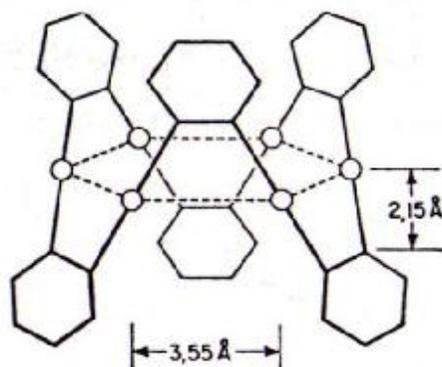
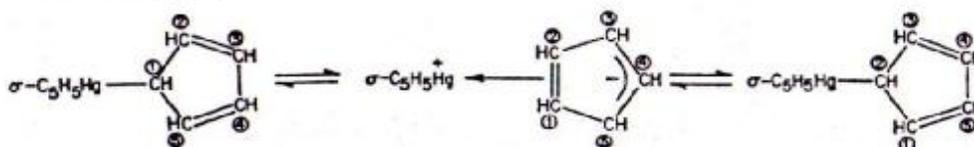


FIGURE 19. — Structure du dérivé O-phénylmercure.
(D'après D. GRDENIC, *Chem. Ber.*, 1959, 92, 231).

est un composé intéressant. Son spectre infra-rouge et sa réaction avec l'anhydride maléïque sont deux critères en faveur d'une structure à liaisons σ mais son spectre de résonance magnétique du proton ne présente qu'un seul signal à température ambiante. A basse température le spectre de R.M.P. devient infiniment complexe : il est évident que des modifications se produisent à température ambiante, qui ont pour effet de rendre tous les protons magnétiquement équivalents sur des périodes de l'ordre de 0,01-0,001 seconde.

Il est évident que la liaison σ doit se déplacer d'un atome de carbone à l'autre; on pense que ceci s'effectue par l'intermédiaire d'un état de transition pour lequel une des doubles liaisons demeure fixée au mercure par une liaison π :



On a trouvé de nombreux exemples de ce genre de comportement.

Une autre série de composés organiques du mercure : celle des dérivés trihalométhylés, mérite une mention spéciale; ces composés ont été largement étudiés par D. SEYFERTH. Par exemple la réaction :



qui implique le déplacement nucléophile du chlore par CCl_2Br^- , conduit à un produit qui transfère très facilement, soit par l'intermédiaire d'un dihalocarbène, soit par un processus bimoléculaire concerté dans lequel le brome reste fixé au mercure, les groupements CCl_2 aux oléfines.



Un avantage de cette méthode de préparation des cyclopropanes à partir de composés trihalométhylés, est qu'elle n'exige pas des conditions de réaction basiques.

Les composés organocadmiens ont trouvé une application dans la synthèse des cétones :



Cette méthode de préparation est plus commode que l'utilisation directe des réactifs de Grignard puisque ceux-ci se combinent non seulement avec les halogénures d'acide, mais aussi avec les cétones obtenues.

Cette dernière réaction peut être réduite par l'addition inverse, c'est-à-dire, l'addition du réactif de Grignard au chlorure d'acide, mais ceci peut gêner les expérimentateurs non habitués à manipuler des composés sensibles à l'air. Le mode opératoire classique d'utilisation du cadmium consiste à préparer la solution de Grignard suivant le procédé habituel puis, sans interrompre l'ébullition de l'éther, d'ajouter du chlorure de cadmium pulvérisé et séché par chauffage à 110° jusqu'à poids constant. Il est avantageux d'enlever la plus grande quantité de l'éther et de la remplacer par du benzène sec avant l'addition du chlorure d'acide. En effet, une température d'ébullition élevée facilite une réaction rapide et réduit les réactions secondaires, dues à la formation d'ester (à partir du chlorure d'acide et de l'éther) et à l'énolisation de la cétone.

Cette méthode permet de préparer des cétones à partir de chlorures d'acides possédant d'autres groupements fonctionnels tels que CO, CO₂R et CN, bien que certains réagissent lentement avec les composés organocadmiens dans les conditions généralement utilisées.

La réactivité des composés organocadmiens est fortement modifiée par la présence d'halogénures de magnésium (ou d'autres halogénures solubles) et, naturellement, presque toutes les synthèses de cétones effectuées avec ces réactifs font intervenir des mélanges de R₂Cd et de MgX₂ et probablement aussi de RCdX. C'est ainsi que le chlorure de benzoyle qui ne réagit que très lentement avec R₂Cd (R=Me, Et, *n*Bu ou Ph) donne l'acétophénone avec un bon rendement par réaction avec Me₂Cd + LiBr. De même, la réaction entre Et₂Cd et MeCOCl qui, après 20 minutes, à température ambiante et dans le benzène, n'a progressé que de 20 % environ vers l'état final, est complète à 97 % dans des conditions identiques lorsqu'on ajoute 2 moles du complexe MgBr₂-éther (par mole de Et₂Cd). L'effet catalyseur des halogénures de magnésium décroît dans l'ordre : MgI₂ > MgBr₂ > MgCl₂. La raison de cet effet n'est pas claire bien que l'on considère que dans certains cas les halogénures métalliques facilitent la formation, comme intermédiaires, d'acylium réactifs, à partir des chlorures d'acides.

La faible réactivité de R₂Cd en l'absence d'un halogénure soluble est

l'exemple d'une méthode de synthèse bien connue et établie de longue date qui se révèle plus complexe qu'on ne l'avait précédemment supposé.

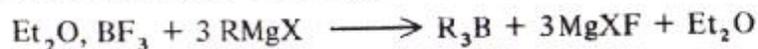
Les dérivés dialcoylés du cadmium purs sont plutôt instables et ont tendance à se décomposer thermiquement.

Les éléments du groupe III.

1) Bore.

a) *Préparation de composés organiques du bore* à partir d'autres dérivés organométalliques.

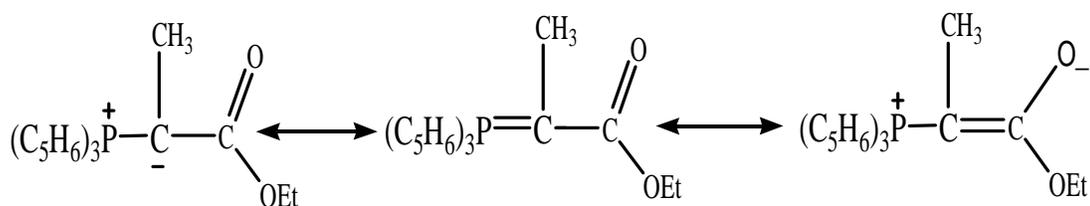
Le bore, seul élément non métallique parmi les éléments des trois premiers groupes de la classification périodique, diffère des autres en ce sens que l'élément lui-même est trop peu réactif (et de toute façon il est beaucoup trop cher) pour que son action sur les halogénures organiques ou sur d'autres composés organométalliques puisse être utilisée comme mode de préparation des organoboranes. La voie d'accès aux trialkoxyboranes ou triarylborenes la plus utilisée est la réaction entre un autre composé organométallique (de préférence RMgX ou R_3Al) et un halogénure de bore (de préférence BF_3 sous forme de complexe étheré — $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ —, le trichlorure de bore ayant tendance à couper les éthers) ou un trialkoxyborane comme $\text{B}(\text{OEt})_3$ ou $\text{B}(\text{OMe})_3$:



La volatilité des dérivés alcoylés du bore les plus légers (Me_3B , Eb -22° ; Et_3B , Eb 95°) et leur faible interaction avec les éthers permettent de les distiller directement à partir du mélange réactionnel. Les dérivés alcoylés et arylés plus lourds peuvent être séparés après hydrolyse du mélange, car les organoboranes ne sont pas attaqués par l'eau aux températures normales. Par contre, il est essentiel d'éviter tout contact avec l'oxygène. Dans les séries arylées, il est important d'éviter la présence d'un excès de réactif de Grignard qui conduit à la formation des anions BAr_4^- ; des produits de ce type se forment rapidement dans les deux séries alcoylés et arylés, quand on utilise les composés organolithiens comme agents d'alcoylation ou d'arylation.

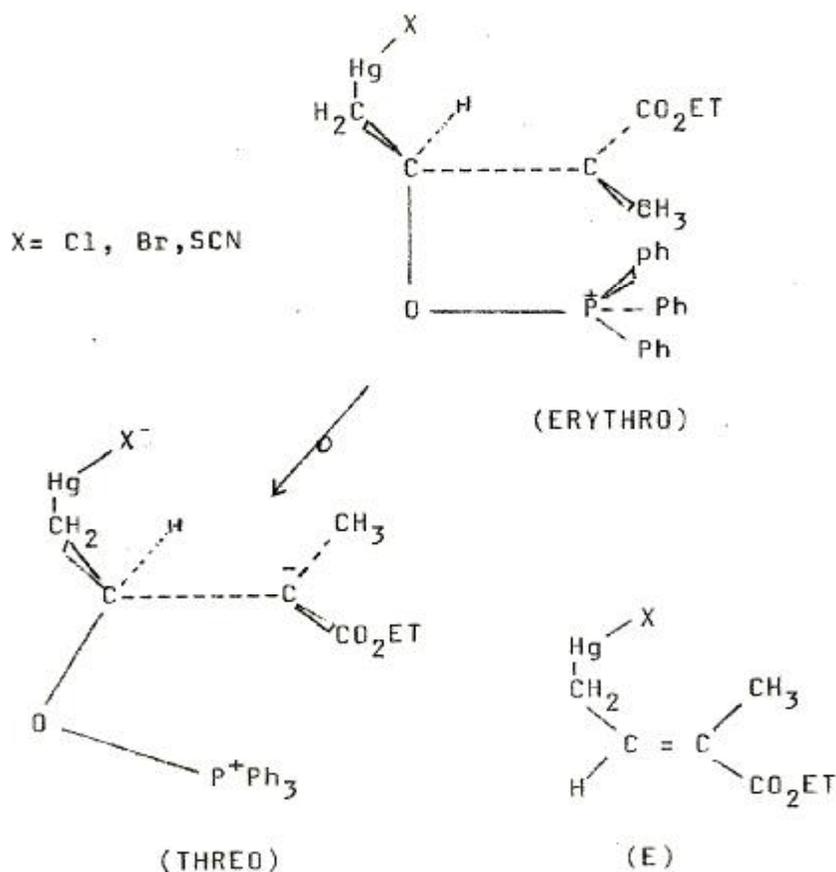
Les agents d'alcoylation les plus satisfaisants sont les dérivés alcoylés de l'aluminium (quand on peut les trouver dans le commerce). Il ne se forme pas de sels quaternaires, et il n'est généralement pas nécessaire d'utiliser un solvant ou un diluant. Par exemple, un mélange de triéthylaluminium et de triéthoxyborane s'échauffe spontanément à plus de 100° et il est possible de séparer le triéthylborane par distillation avec un rendement supérieur à 90 % :



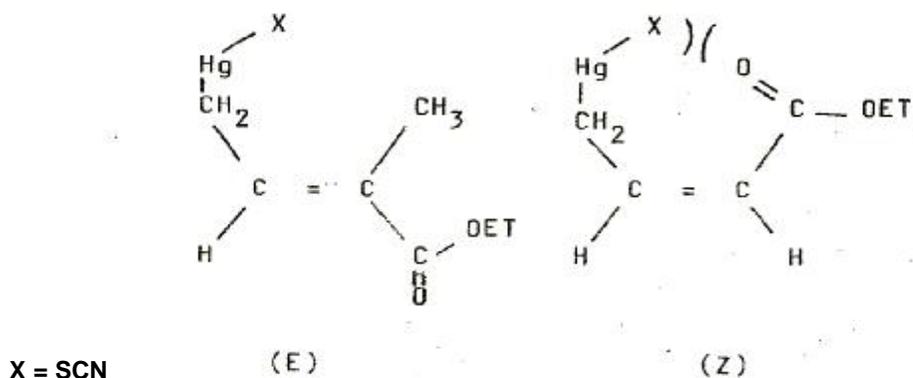


c) Mécanisme de la réaction (Stéréochimie)

Le carboéthoxyéthylidénetriphénylphosphorane agit donc sur l'aldéhyde selon le mécanisme de BESTMANN en formant une bétaine par rupture de la liaison P—C. Le contrôle de la stéréochimie interviendrait à ce stade : le substituant attracteur de l'ylure stabilise le carbanion qui se voit renforcer par l'effet donneur du méthyle. Cela favoriserait la formation de la bétaine la plus stable thermodynamiquement qui aboutit totalement à l'isomère E.



Les effets stériques intramoléculaires sont aussi en compatibilité avec la formation prédominante de l'isomère E.



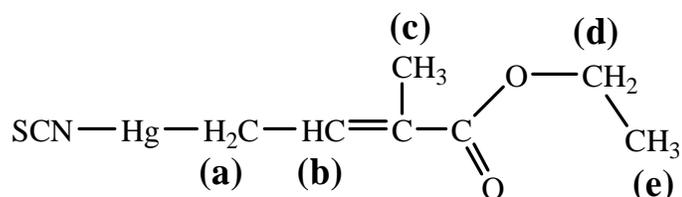
d) Résultats Obtenus

La réaction entre l'ylure et l'aldéhyde est stoechiométrique. Elle s'effectue dans le toluène sec et à reflux pendant une heure à 80°C. La solution au départ est hétérogène, l'aldéhyde n'est pas soluble dans le toluène. Après une heure de reflux, elle devient rouge miel et persiste jusqu'à la disparition totale de la phase solide.

Après évaporation du solvant au rotavapeur et séchage au dessiccateur sous vide, la R.M.N ¹H du solide brut obtenu montre bien que le triplet de l'aldéhyde (9,5 ppm) a disparu et que les pics caractéristiques de l'oléfine et de l'oxyde de triphénylphosphine ont apparu.

Un lavage à l'éthanol permet d'éliminer l'oxyde de triphénylphosphine et de faire précipiter l'oléfine avec un rendement de 86 %; T_F= 95 °C.

E) Identification du thiocyanomercuri-4-ène-2-méthyl-2-buténoate d'éthyle (E).



Ø Par RMN ^1H (fig. 8):

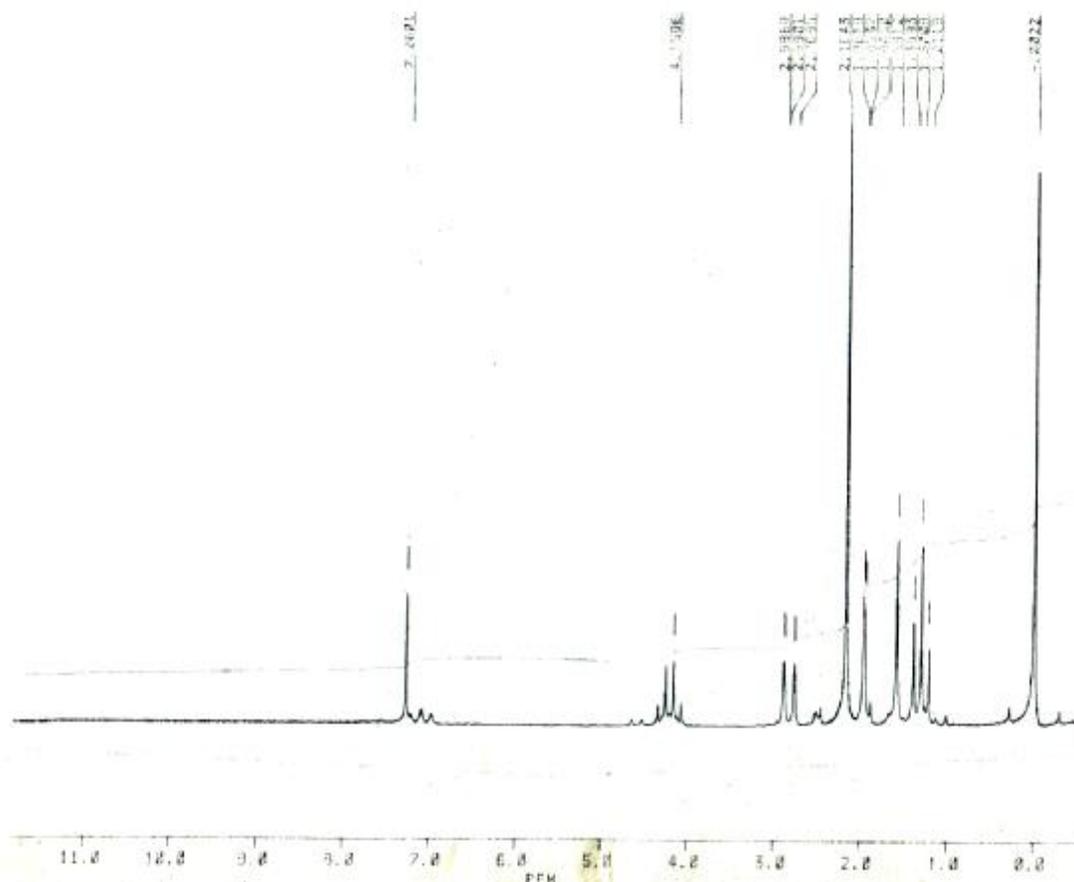


Fig. 8: Spectre RMN ^1H , CDCl_3 + Acétone (D) + TMS

1,30 ppm (*t*, $J_{\text{ed}}=7,1\text{Hz}$, 3H^{e}); 1,95 ppm (*s*, 3H^{c}); 2,88 ppm(*d*, $J_{\text{ab}}=9,44\text{Hz}$, 2H^{a}); 4,15 ppm(*q*, $J_{\text{de}}=7\text{Hz}$, 2H^{d}); 7,14 ppm(*t*, $J_{\text{ba}}=9,4\text{Hz}$, H^{b}); 1,58 ppm (impureté d'origine CDCl_3); 2,16ppm (Acétone(D)); 7,26 ppm CDCl_3 .

La constante de couplage au mercure: $J_{(\text{Hg}-\text{C}-\text{H})}=276\text{Hz}$.

Ø Par IR /pastille KBr (fig. 9):

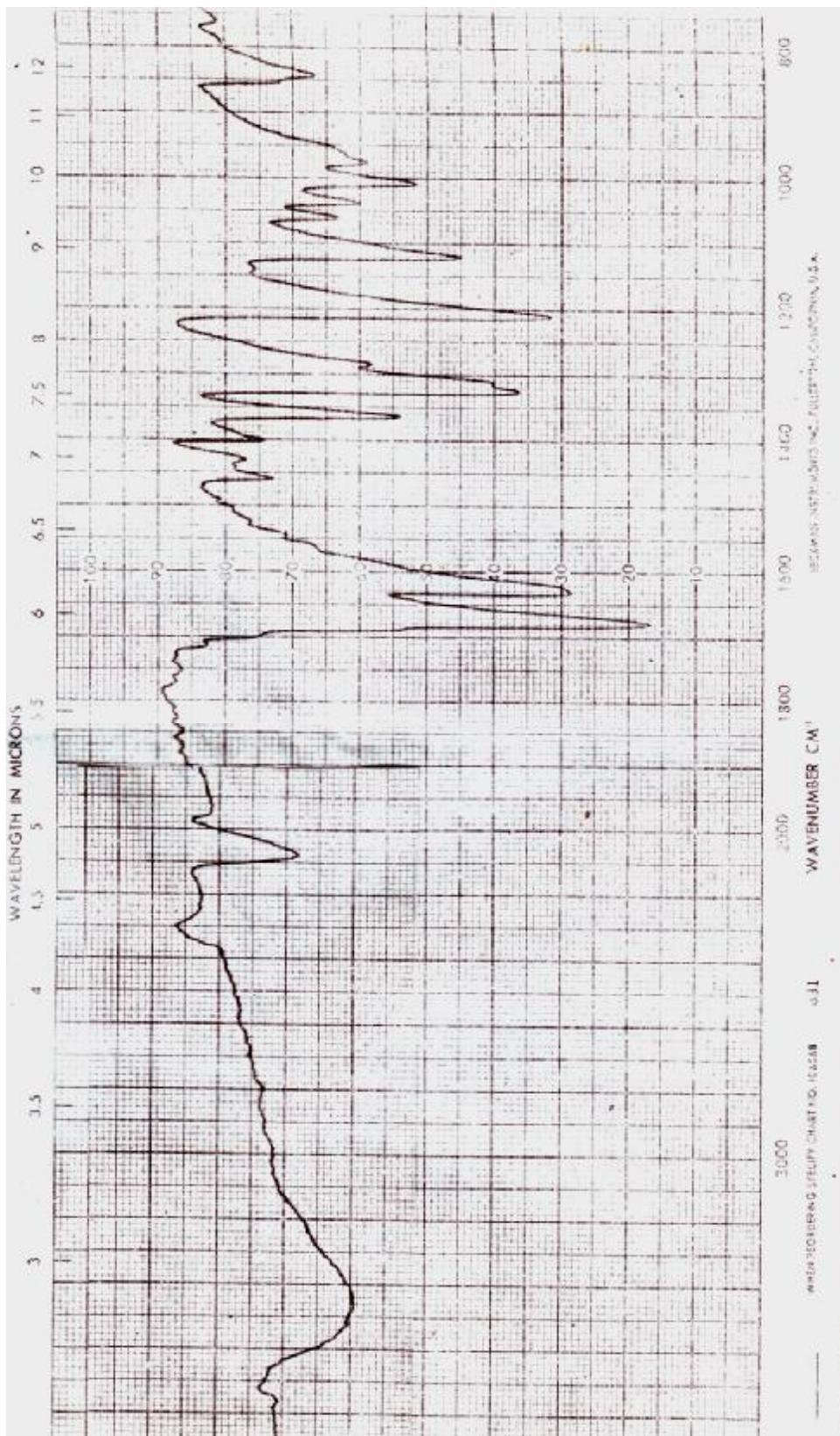


Fig. 9: Spectre IR /KBr

3000cm^{-1} , CH_3 ; 2100cm^{-1} , SCN ; 1680cm^{-1} , C=O ; 1630cm^{-1} , C=C

Ø Par spectrométrie de masse (fig.10):

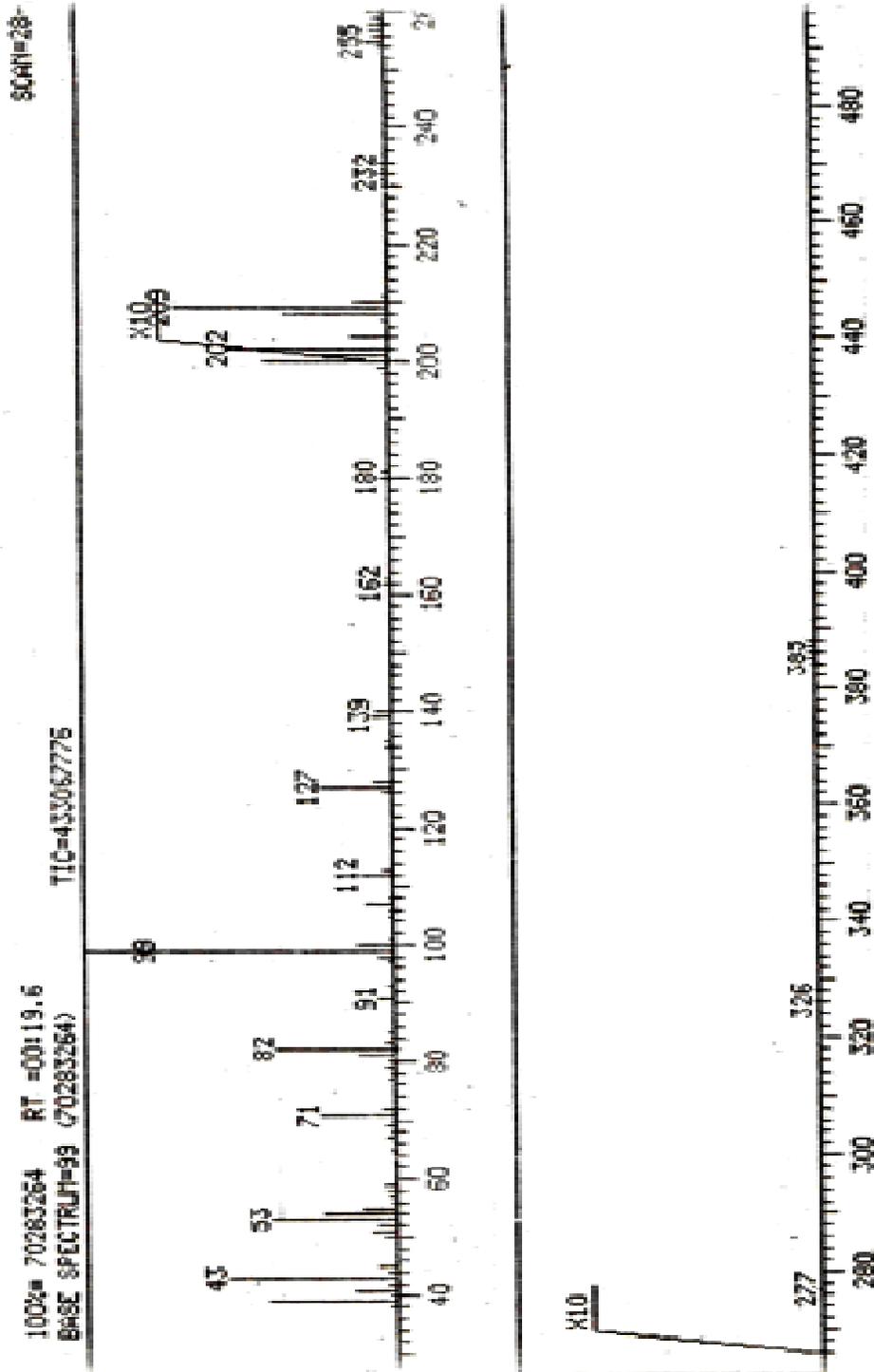
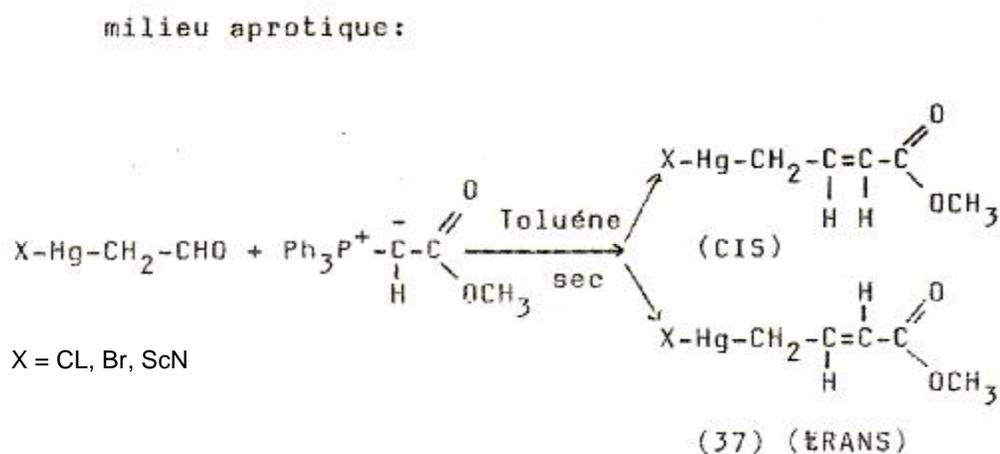


Fig.10: Spectre de masse
 $NCShgCH_2CH=C(CH_3)CO_2Et^+$ (m/z=385); $HgSCN^+$ (m/z=258); $C_7H_{11}O_2^+$ (m/z=127); $C_6H_6O^+$ (m/z=82); $C_5H_5O^+$ (m/z=99); $C_4H_5^+$ (m/z=53); Hg^+

III-A-2] Synthèse du thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate de méthyle

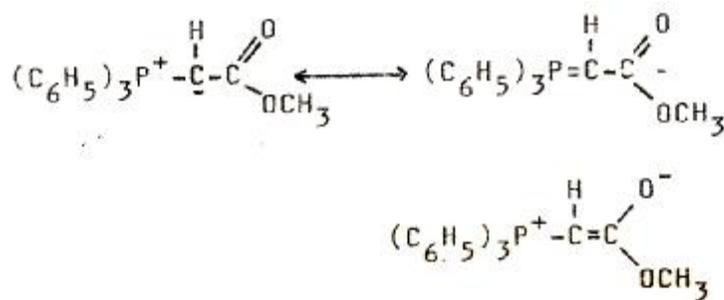
La Synthèse du thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate de méthyle s'effectue par l'addition du carbométhoxyméthylidènetriphénylphosphorane sur le thiocyno-mercuroacétaldéhyde dans un milieu aprotique.

a/ Réaction globale:



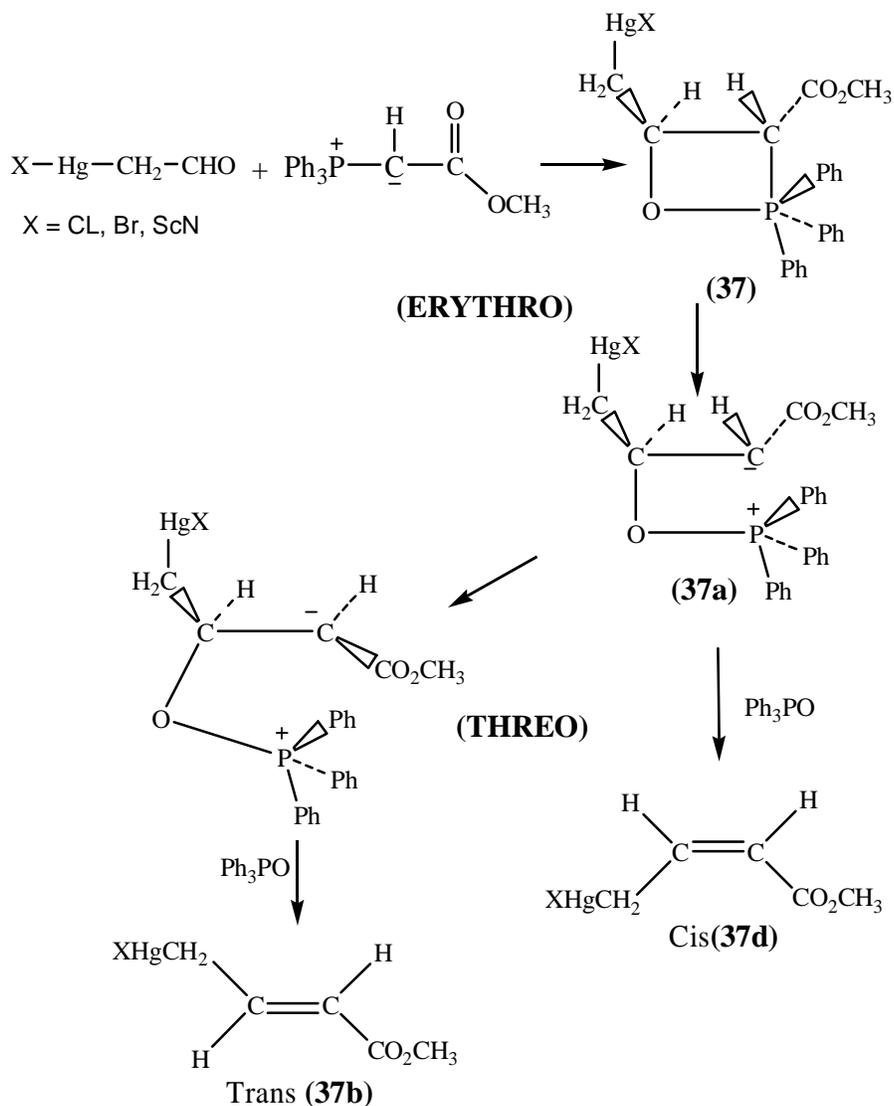
b/ Stabilité de l'ylure

Le substituant CO₂CH₃ porté par l'ylure est un bon accepteur d'élection et de ce fait, il favorise la stabilité de l'ylure illustrée par les deux structures limites mésomères suivantes:



c/ Mécanisme de la réaction

Comme le milieu réactionnel est dépourvu de tout agent qui favorise un équilibre entre la bétaine Erythro et Thréo [18], le carbométhoxyméthylène-triphénylphosphorane agit donc sur l'aldéhyde selon le mécanisme de BESTMANN en formant une bétaine par rupture de la liaison P—C (37a).



La présence du groupement CO_2CH_3 permet à la bétaine (37a) formée de passer de la forme ERYTHRO à la forme THREO, plus stable thermodynamiquement (37b) par élimination de l'oxyde de triphénylphosphine on obtient l'oléfine de forme (E) majoritaire.

Un deuxième facteur explicatif de la prédominance du trans réside dans la géométrie même des deux isomères.

Un encombrement stérique entre les groupements (COOCH_3 et HgScN) favorisent mieux la forme (E).

d/ Résultats de la réaction:

La condensation stoechiométrique du thiocynoacétaldéhyde par le carbométhoxyméthylénetriphénylphosphorane en solution dans le toluène sec s'effectue sous azote et à reflux pendant 1 heure à la température de 80°C .

La solution pratiquement hétérogène au début de la réaction (aldéhyde insoluble dans le toluène) se colore progressivement en rouge miel et y demeure jusqu'à la fin de la réaction où tout est dissout.

Après évaporation du solvant on obtient un solide blanc brut qui devrait être un mélange d'oléfine et d'oxyde de triphénylphosphine.

Un spectre de R.M.N ^1H de ce solide brut montre que la réaction est terminée : disparition totale du triplet caractéristique de l'aldéhyde à 9,5 ppm et formation d'un doublet à 2,8 ppm avec ses pics satellites et d'un autre doublet à 5,8 ppm avec une constante de couplage $J= 15,2$ Hz caractéristique de la forme (E).

Le produit brut est ensuite lavé au chloroforme pour éliminer l'oxyde de triphénylphosphine et faire précipiter l'oléfine mercurique qui y est insoluble.

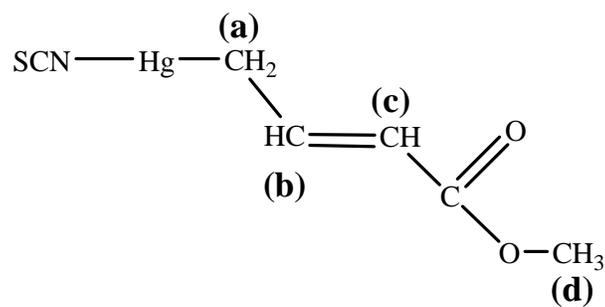
Une recristallisation dans le chloroforme donne un solide blanc avec un rendement de 85% ,Tf : 140°c .

Cependant, dans le spectre de R.M.N ^1H , nous constatons une prédominance presque totale de L'isomère trans (92%).

Cette prédominance presque totale ne peut être justifiée que par l'étude du mécanisme sus énuméré.

Les spectres de R.M.N ^1H , MASSE et IR confirment la structure du thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate de méthyle.

e/ Identification de thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate de méthyle



Ø Par RMN ^1H (fig. 11):

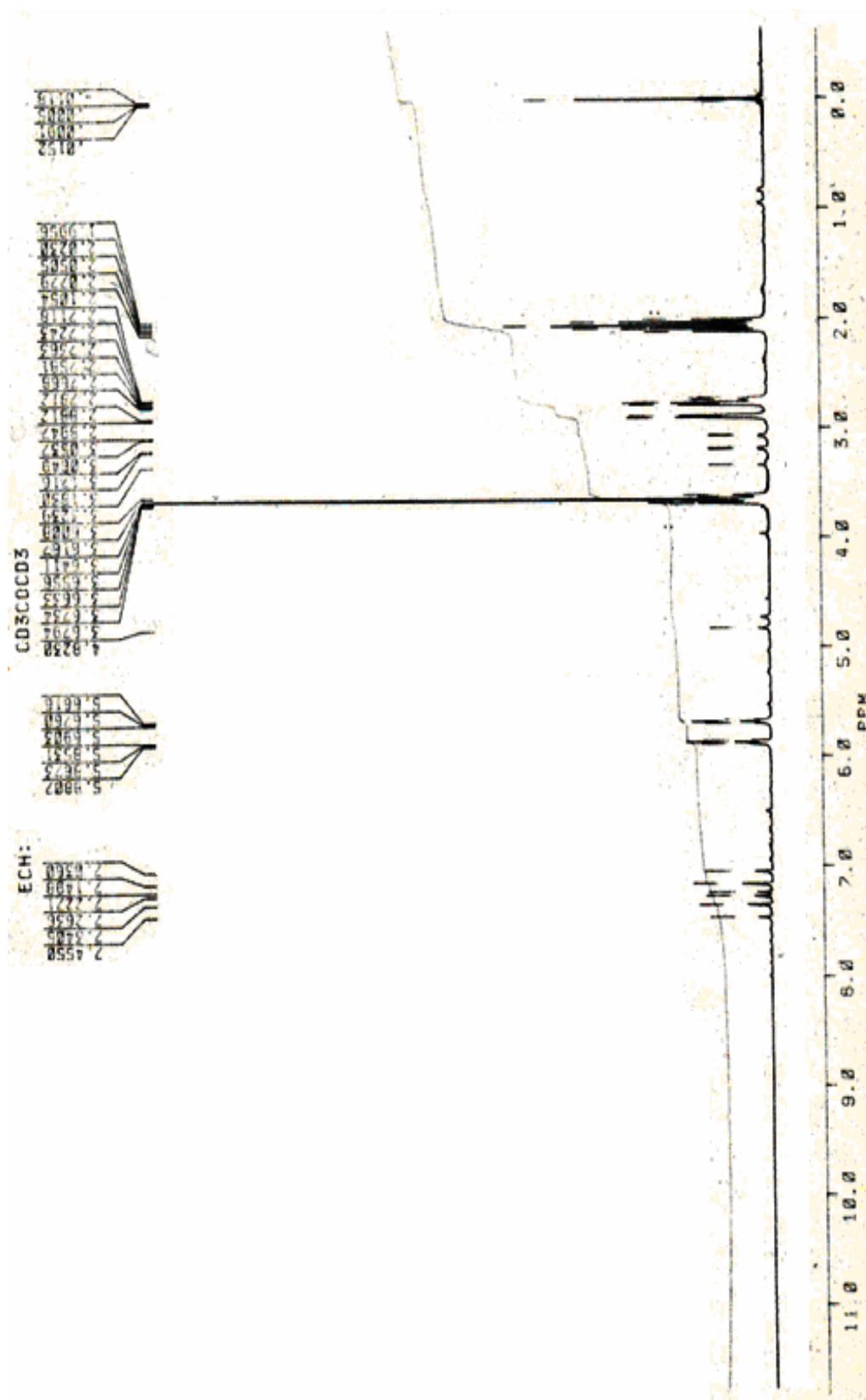


Fig. 11: Spectre RMN ^1H / solvant Acétone

3,6 ppm (s, 3H^d); 2,88 ppm (d, $J_{ab}=10,2$ Hz, *Trans*, 1H^d); 3,18 ppm (d, $J_{ab}=9,52$ Hz, 1H^e , *Cis*); 5,85 ppm (d, $J_{cd}=15,2$ Hz, *Trans*, H^c); 7,14 ppm (6 pics, $J_1=15,2$ Hz, $J_2=9,04$ Hz, H^b).

Deux doublets sous formes de pics satellites à équidistance du doublet à 2,88 ppm sont caractéristiques de l'existence du mercure dans la molécule: $J_{\text{Hg-C-H}}=308,6\text{Hz}$.

Ø Par IR /pastille KBr (fig. 12):

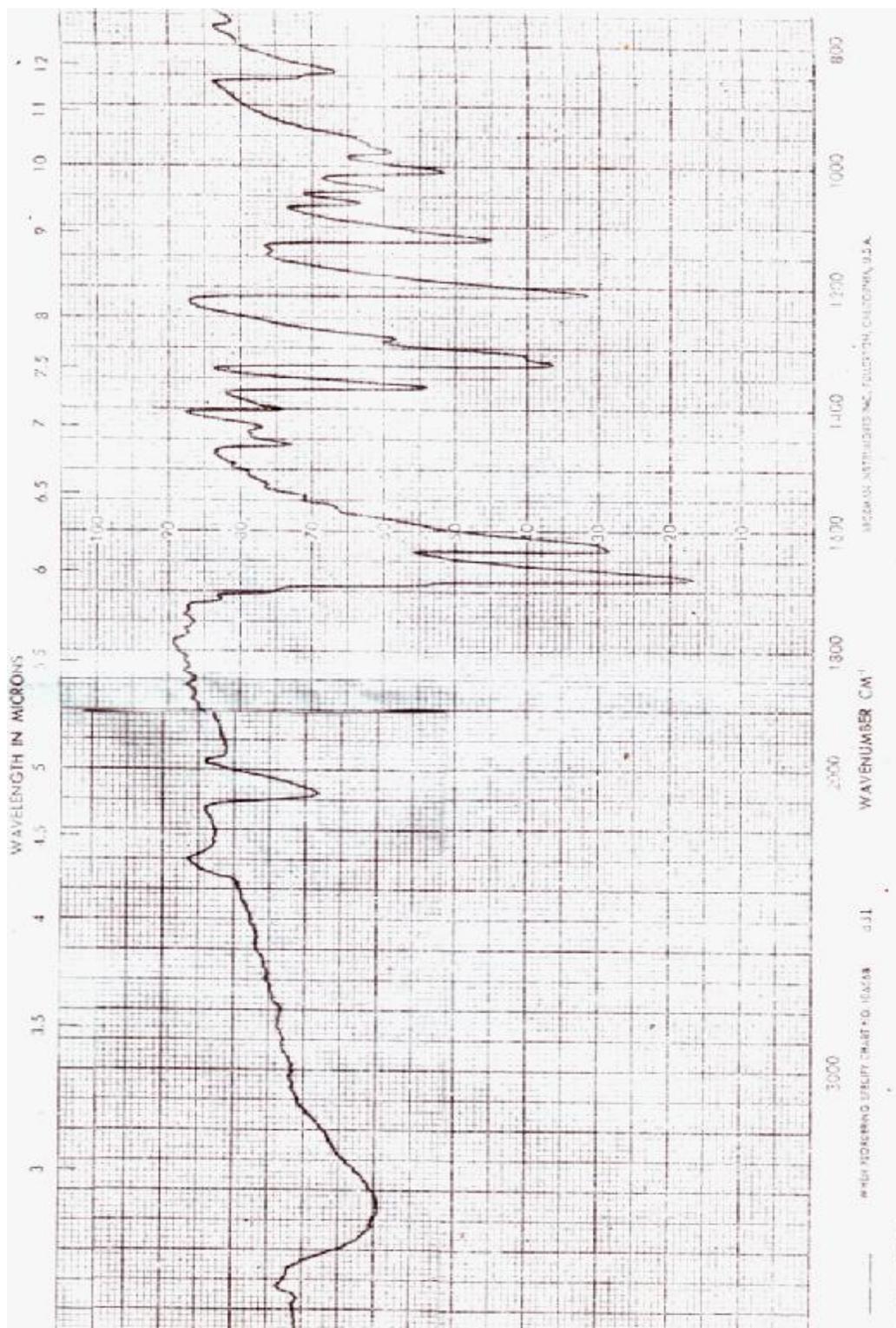


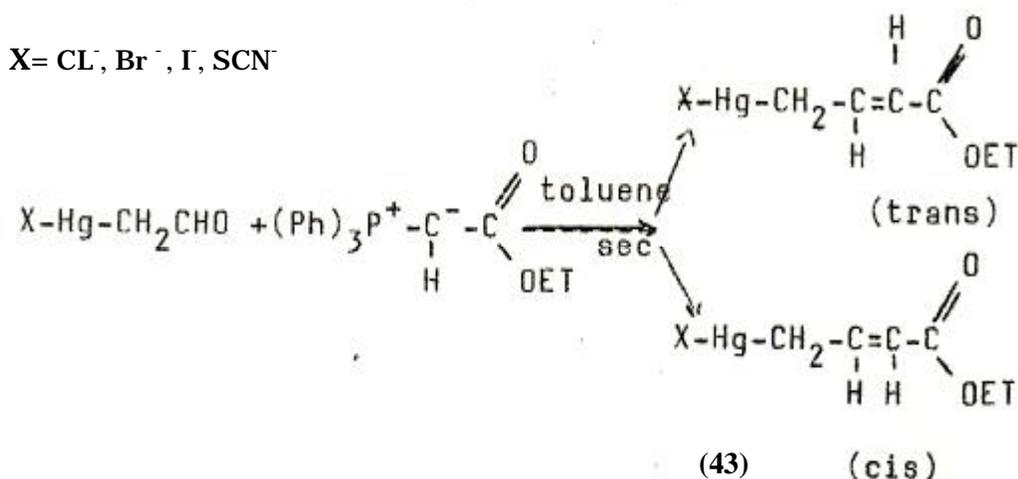
Fig. 12: spectre IR / KBr

2900cm⁻¹, CH₃; 1700cm⁻¹, C=O; 1600cm⁻¹, C=C

IIIA-3] Synthèse du thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate d'éthyle.

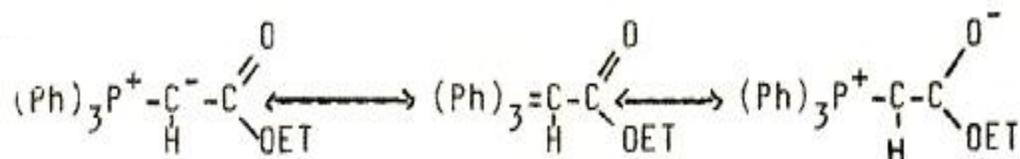
La synthèse du thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate d'éthyle (43) s'effectue par l'addition du carboéthoxyméthylidènetriphénylphosphorane sur le thiocyanomercuriacétaldéhyde dans un milieu aprotique.

a) Réaction globale en milieu aprotique



b) Stabilité de l'ylure

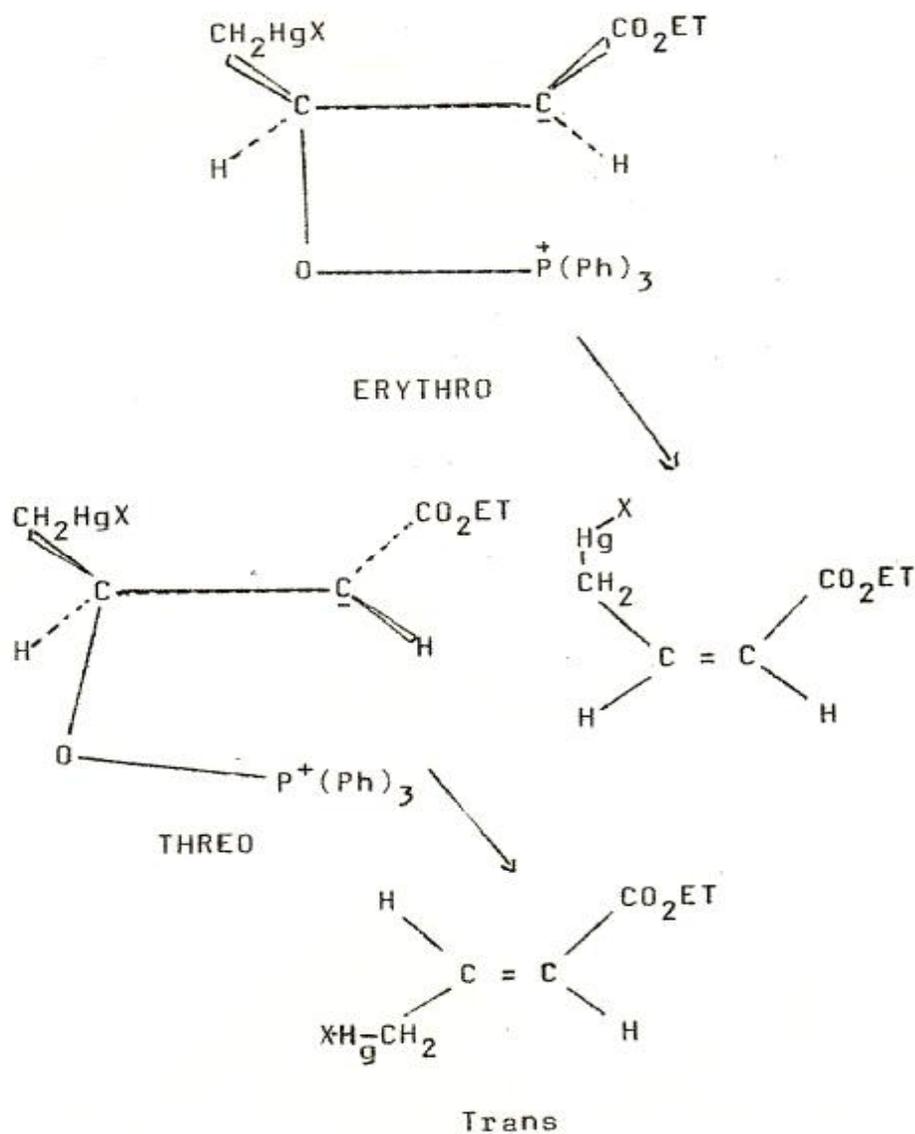
L'ylure carboéthoxyméthylènetriphénylphosphorane est un ylure stable comme illustré dans les formes limites mésomères:



c) Mécanisme de la réaction (stérochimie)

Relativement au carboéthoxyéthylidènetriphénylphosphorane, le carboéthoxyméthylidènetriphénylphosphorane est moins stable. De ce fait, en milieu aprotique, la bétaine formée par rupture de la liaison P—C favoriserait avec prédominance considérable la formation de la bétaine la plus stable (THREO) tout en maintenant un très faible pourcentage en bétaine (ERYTHRO).

X= SCN

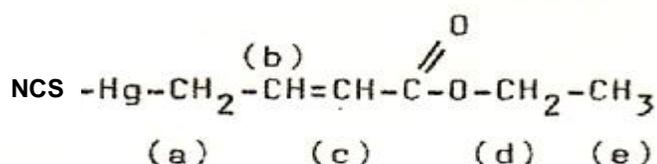


d) Résultats obtenus

La réaction est stœchiométrique et se passe dans les mêmes conditions que celles sus mentionnées. Le spectre de R.M.N ¹H réalisé sur le solide brut obtenu, après évaporation du toluène, montre l'apparition de l'oxyde de triphénylphosphine et de l'oléfine attendue (à 93 % en oléfine). La disparition totale de l'aldéhyde et de l'ylure est significative.

Le thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate d'éthyle est séparé de l'oxyde de triphénylphosphine par un lavage dans l'éthanol du produit brut. Une recristallisation dans l'éthanol donne une oléfine blanche sous forme de laine (soyeuse). Les spectres de R.M.N ^1H , IR sont en accord avec la structure de l'oléfine obtenue. La constante de couplage $J_{(\text{Jab})\text{Hg}} = 308 \text{ HZ}$ est bien différente de celle de l'aldéhyde (réactif).

e) Identification du thiocyanomercuri-4-ène-2- buténoate d'éthyle



Ø Par R.M.N ^1H / Acétone + TMS(fig.13):

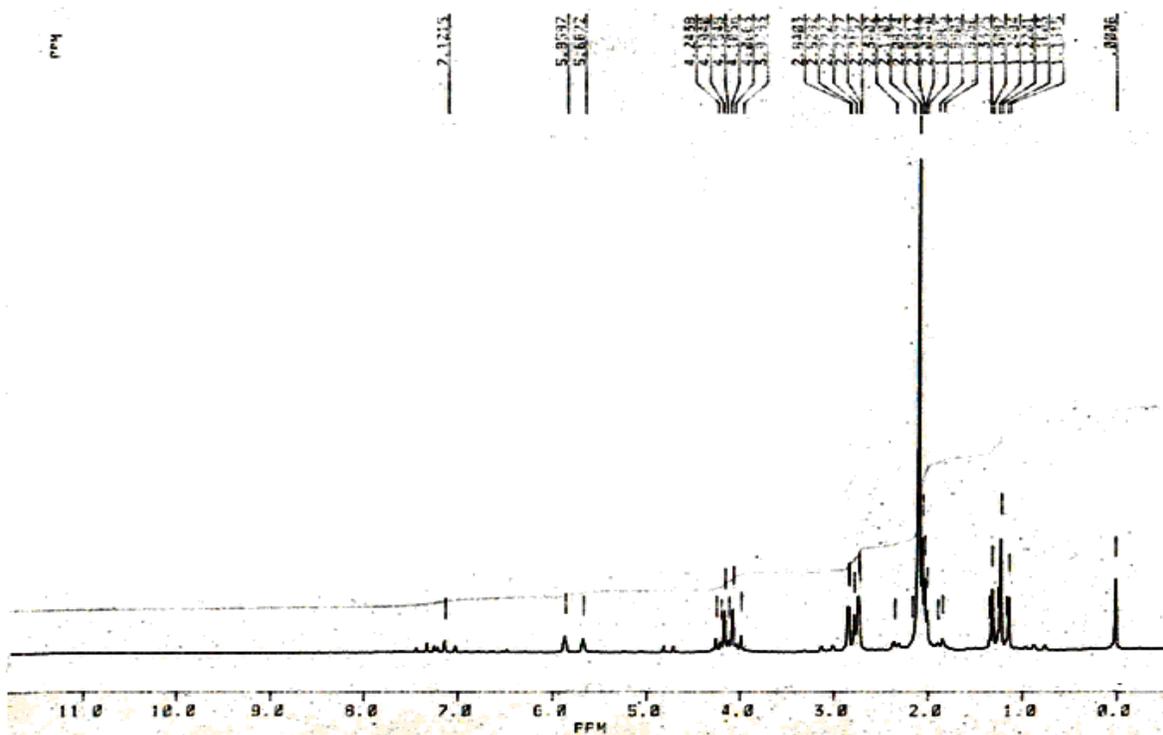


Fig.13: Spectre R.M.N ^1H / Acétone + TMS

1,22 ppm ((Tr. 3H_e) $J_{ed} = 7,4 \text{ Hz}$) ; 2,05 ppm ((Solvant acétone)) ; 2,72 ppm ((d. 2H_a) J_{ab} ;
 2,77 ppm (impureté du solvant) ; 3,1 ppm ((d. 2H_a) $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$, cis)
 4,15 ppm ((q. 2H_d) $J_{de} = 7,2 \text{ Hz}$) ; 5,66 ppm ((d. H_c) , TRANS, $J_{cb} = 15,2 \text{ Hz}$)
 7,12 ppm ((6 pics, H_b $J_{bc} = 15 \text{ Hz}$, $J_{(bc)a} = 8,5 \text{ HZ}$).

Les pics satellites sont à équidistance du doublet de 2H_a . $J_{(\text{Jab})\text{Hg}} = 308 \text{ HZ}$.

Ø Par IR / Pastille KBr (fig.14):

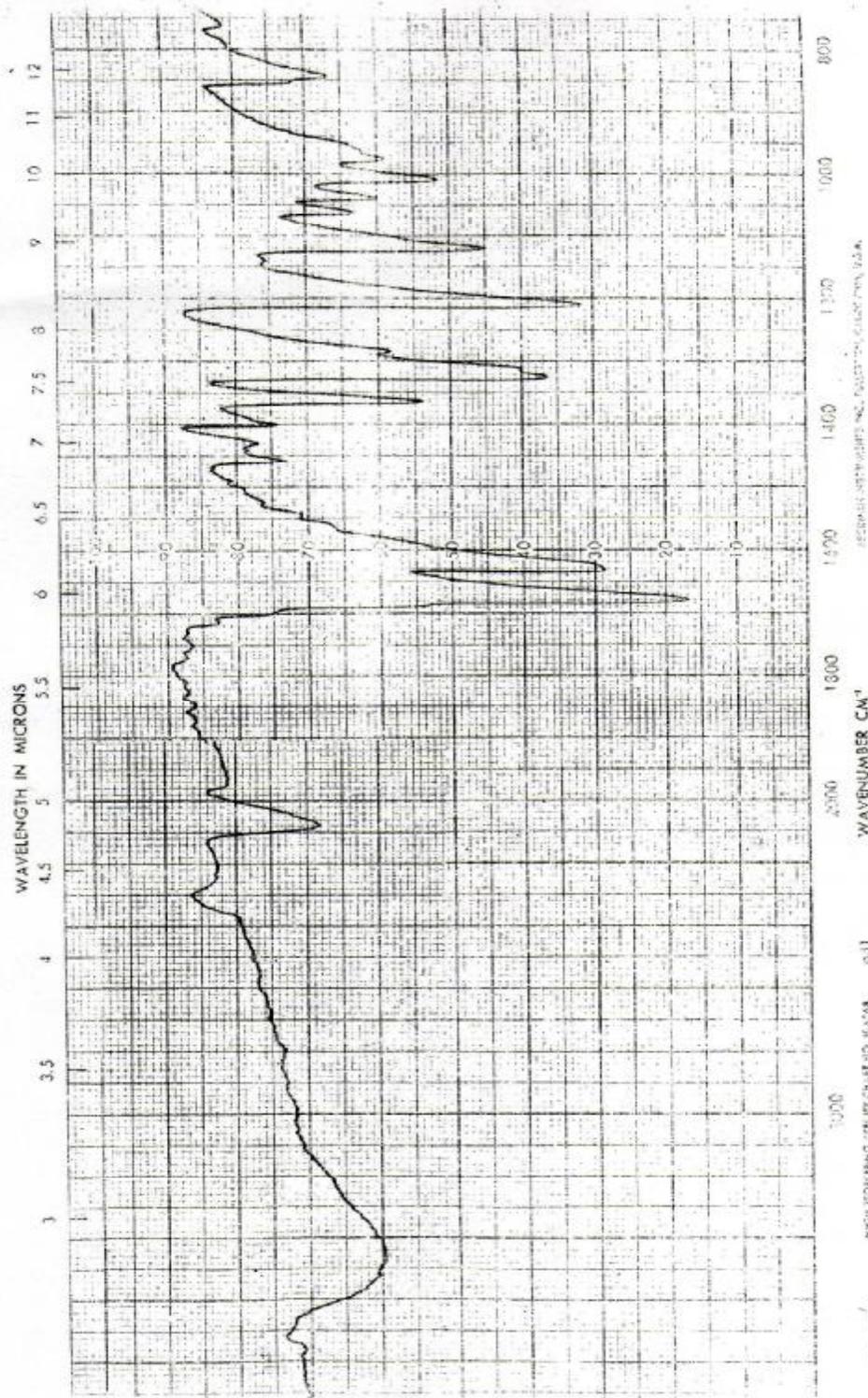


Fig.14: Spectre IR /Pastille KBr
2980 cm^{-1} , CH_3 ; 2100 cm^{-1} , SCN

Récapitulatif

INTRODUCTION :

Les organométalliques sont des composés organiques qui contiennent au moins une liaison carbone-métal à l'exception des métaux carbonylés des cyanures et des carbures métalliques qui font partie des inorganiques.

Suite à une exploration faite dans la préparation et l'étude des organométalliques, le présent travail se propose, alors, de traiter un thème de la variété des organomercuriques qui a pour objet : « la synthèse par la méthode de Wittig d'oléfines thiocyanomercurisées ((E) Thiocyanomercuri-4 éne-2 (méthyle-2) buténoate d'alkyle) ».

Autrefois, les organomercuriques avaient largement servi par leurs propriétés biologiques considérables de pesticides, fongicides ... de chimiothérapie ; mais, ils furent interdits par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S) quand ils constatèrent qu'ils sont redoutablement toxiques. Les organomercuriques faciles à obtenir avec de hauts rendements ont des propriétés chimiques importantes : ils servent de réactifs intermédiaires dans la synthèse de produits difficiles ou même impossibles à préparer autrement. Nous citons en exemple la synthèse des buténolides [], agents très répandus dans la nature et biologiquement très actifs [].

Dans cette récapitulation, nous nous limitons à l'indispensable en répartissant le travail selon l'ordre suivant :

- Ø Stabilité des organomercuriques ;
- Ø Impacts spectroscopiques du ¹⁹⁹ Hg sur les protons vicinaux (marqueur de la réaction).
- Ø Synthèse des thiocianoorganomercuriques carbonylés.
- Ø Résultats et discussion.
- Ø Caractérisation des produits obtenus

Liaisons covalentes à deux électrons

Le type le plus simple de liaison carbone-métal consiste en une liaison simple covalente M—C à 2 électrons. En fonction de l'électronégativité du métal M (et à un degré moindre de R) ces liaisons présentent une large variation de caractère ionique, allant de la liaison ionique pure (voir pp. 37, 48); ($\text{Ph}_3\text{C}^-\text{Na}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5^-)_2\text{Mg}^{2+}$) à la liaison à caractère covalent prédominant comme pour B—C, dans Me_3B ou Si—C dans Me_4Si . Par exemple, la liaison B—C dans Me_3B (différence d'électronégativité $x_{\text{C}} - x_{\text{B}} = 2,5 - 2,1 = 0,4$) a un caractère moins ionique que la liaison Al—C dans la forme monomère de Me_3Al (différence d'électronégativité $x_{\text{C}} - x_{\text{Al}} = 2,5 - 1,6 = 0,9$).

Energies des liaisons.

Les énergies des liaisons simples M—C pour divers composés sont rassemblées dans le tableau I et la figure 2.

TABLEAU I. — Energies moyennes de dissociation des liaisons métalliques \bar{D} (M—Me) † (kcal/mole) et points d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$, entre parenthèses) des composés Me_nM .

Me_2M	$\bar{D}, (\text{Eb})$	Me_3M	$\bar{D}, (\text{Eb})$	Me_4M^*	$\bar{D}, (\text{Eb})$	Me_3M	$\bar{D}, (\text{Eb})$
Me_2Be	-(217)††	Me_3B	87(-22)	Me_4C	83(10)	Me_3N	75(3)
Me_2Mg	—	Me_3Al	66(126)	Me_4Si	70(27)	Me_3P	66(40)
Me_2Zn	42(44)	Me_3Ga	59(56)	Me_4Ge	59(43)	Me_3As	55(52)
Me_2Cd	33(106)	Me_3In	-(136)	Me_4Sn	52(77)	Me_3Sb	52(79)
Me_2Hg	29(93)	Me_3Tl	-(147)**	Me_4Pb	37(110)	Me_3Bi	34(110)

† $n \bar{D} (\text{M—Me}) = \Delta\text{H}^{\circ} = \Delta\text{H}^{\circ}_f (\text{M}, g) + n\Delta\text{H}^{\circ}_f (\text{Me}, g) - \Delta\text{H}^{\circ}_f (\text{Me}_n\text{M}, g)$.

° Les longueurs des liaisons M—C pour Me_nM sont, quand $\text{M} = \text{C}$, 1,54 Å; Si, 1,87 Å; Ge, 1,94 Å; Sn, 2,14 Å; Pb, 2,30 Å.

†† température de sublimation extrapolée.

** température Eb. extrapolée.

\bar{D} (Pt-Ph) pour $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtPh}_2 = \text{env. } 60 \text{ kcal/mole}$.

Les valeurs des énergies de dissociation sont généralement données à ± 1 ou 2 kcal/mole.

(i) la liaison simple carbone-métal se rencontre abondamment sur toute l'étendue du tableau périodique. Elle n'est pas spécifique des éléments des groupes principaux, car elle est également commune aux éléments de transi-

tion du bloc d, bien que, dans ce dernier cas, les composés soient généralement soumis à des règles particulières, lorsque ces composés sont thermiquement stables (voir pp. 8 à 14, 167 à 175).

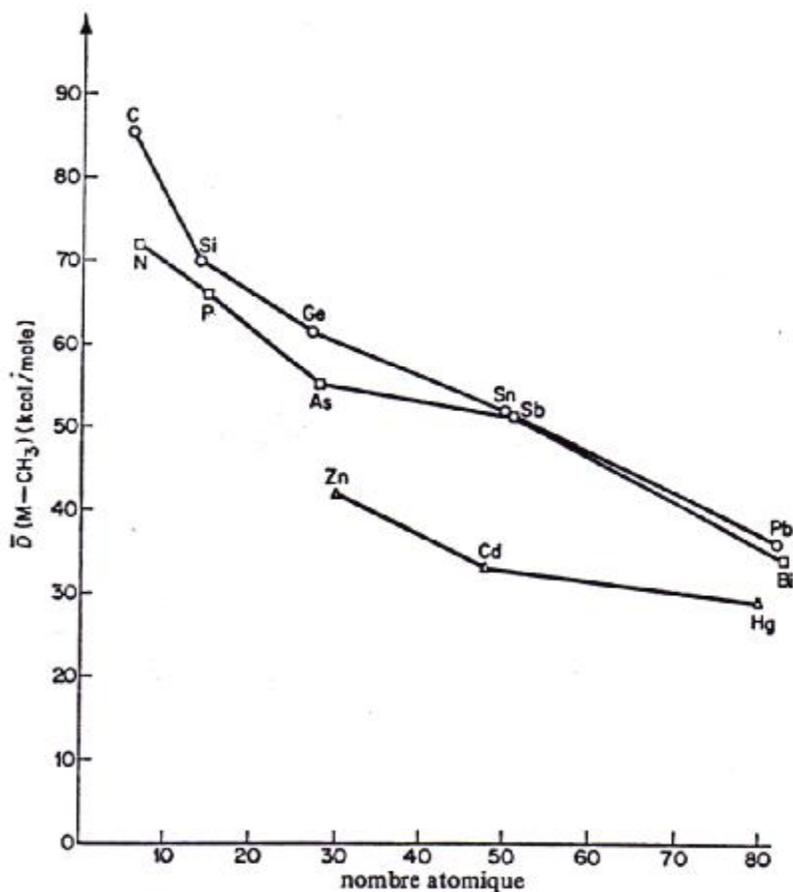


FIGURE 2. — Quelques énergies moyennes de dissociation des liaisons $\bar{D}(M-CH_3)$ dans $M(CH_3)_n$.

(ii) Les énergies de liaison pour les liaisons $M-C$ dans les dérivés méthylés des éléments des groupes principaux, sont indiquées sur la figure 2, en fonction du nombre atomique. Ce graphique montre qu'à l'intérieur d'un groupe principal du tableau périodique, l'énergie de la liaison carbonmétal s'abaisse lorsque le nombre atomique augmente. Un tel comportement est typique des liaisons formées entre un petit élément de la première rangée, comme le carbone, et une série de métaux d'un groupe quelconque. Le

recouvrement entre les orbitales hybrides compactes $2s/2p$ du carbone (sp^3 , sp^2 ou sp) est plus grand avec les orbitales de valence d'un élément.

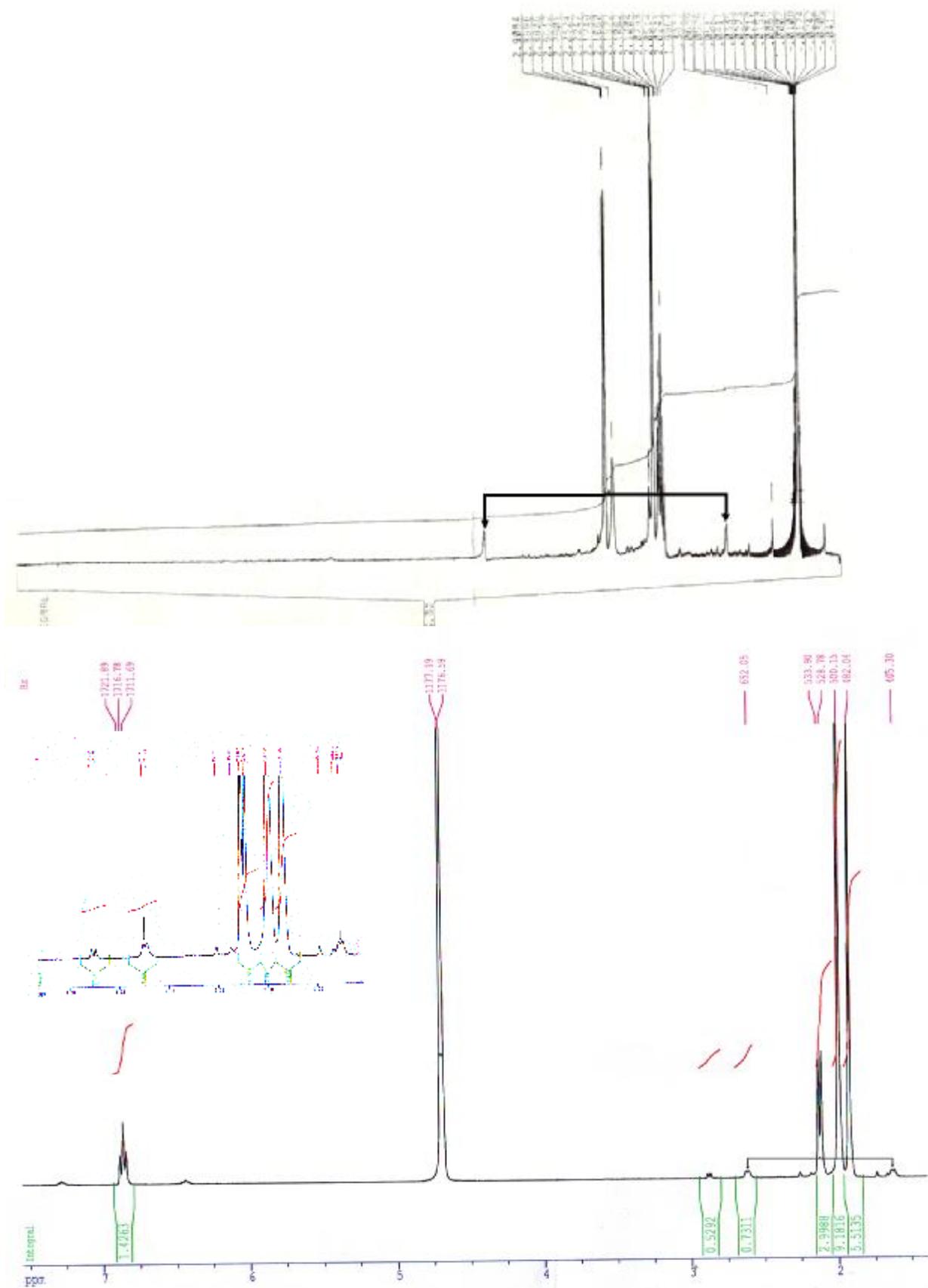
A2) Stabilité à l'hydrolyse et à l'oxydation

TABLEAU 02 – Electronégativité et réactivité, dérivés alcoylés du groupe II.

<u>Métal</u>	<u>électronégativité</u> selon Pauling	<u>Ethers</u>	<u>Réaction de R_2M avec</u>			
			CO_2	$RCOCl$	H_2O	O_2
Ba, Sr, Ca	0,9–1,0	+(a)	+	+	+	+
Mg	1,2	–	+	+	+	+
Be	1,5	–	+	+	+	+
Zn	1,6	–	–(b)	+	+	+
Cd	1,7	–	–	–(c)	+	+
Hg	1,9	–	–	–(d)	–	–

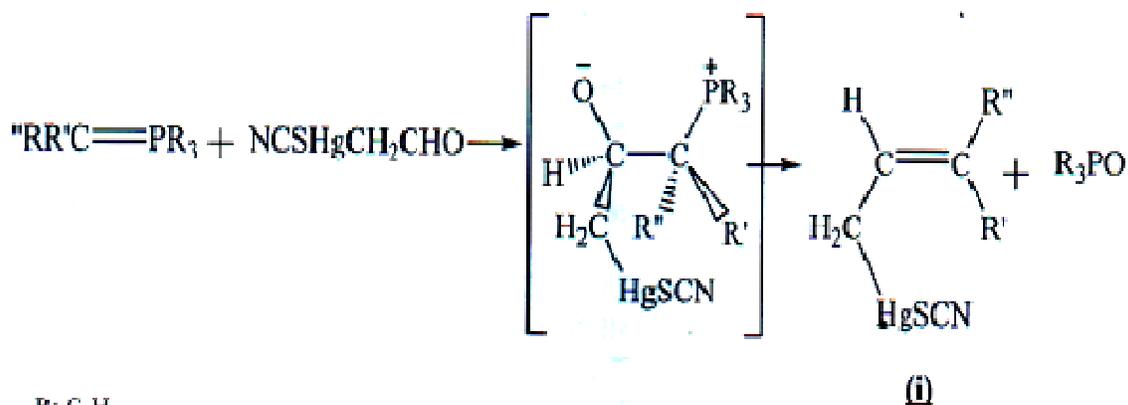
(a) Les vitesses varient fortement. (b) RZn réagit dans certains cas. (c) Réagit en présence d'halogénure. (d) Réaction très lente.

A3) Impact spectroscopique du ^{199}Hg sur les protons vicinaux



B) Synthèse des oléfines mercuriques à partir de la tiocyanomercuriacetaldehyde selon Wittig

B1) Résultats et discussion



R: C₆H₅
 1: R': CH₃; R'': COOC₂H₅
 2: R': H; R'': COOC₂H₅
 3: R': H; R'': COOCH₃

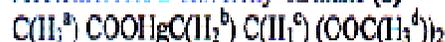
Les oléfines (i) obtenus sont de nomenclature (E) Thiocyanomercuri-4 éne-2 (méthyle-2) buténoate d'alkyle.

TABLEAU 03 – Constante de couplage $J_{\text{Hg-CH}}$, point de fusion, bande IR importante des produit (3), (i) ($i = 1$ à 3).

Compounds	$J_{\text{Hg-CH}}$ (Hz)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{SC=O}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=C}}$ (cm ⁻¹)	F (C°)	R (%)
(1)	273.8	1760	/	/	82	92
(2)	296	1650	2100	/	135	>90
(3)	296	1650	2100	X	135	92
(1)	276	1680	2100	1630	95	86
(2)	308	/	/	/	130	81
(3)	308.6	/	/	/	140	85

C) Caractérisation des produits obtenus

Acetomercuri-2 diacetoxy-1Ethane (1)



White Crystal

Yield: 92%

Melting Point: 135°C

$\delta_{\text{ppm}}^1\text{HNMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$ 250MHz): 2,04 (s, 3H^d); 2,08 (s, 6H^b); 2,24 (dd, $J_{\text{HgH}}=273,8$ Hz, $J_{\text{ct}} = 4,48$ Hz, 2H^c); 7 (t, $J_{\text{bc}} = 4,48$ Hz, 1H^a).

IR (KBr) $\nu=3000$ cm⁻¹ (CH₃); $\nu=1760$ cm⁻¹ (C=O)

Thiocyanomercuriacetaldehyde (3) :



White Crystal

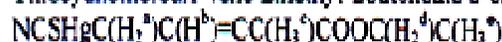
Yield: > 90%

Melting Point: 82°C

$\delta_{\text{ppm}}^1\text{HNMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{TMS}$ 250MHz): 2,88 (dd, $J_{\text{ab}} = 4,75$ Hz, $J_{\text{Hg-H}} = 296$ Hz, 2H^a); 9,54 (t, $J_{\text{ab}} = 7,8$ Hz, H^b).

IR (KBr) $\nu=2100$ cm⁻¹ (SCN); $\nu=1650$ cm⁻¹ (C=O).

Thiocyanomercuri-4ene-2methyl-2butenoate d'ethyl (E) (1) :



Yield: 86%

Melting Point: 95°C

$\delta_{\text{ppm}}^1\text{HNMR}$ (CDCl_3/TMS 80MHz): 2,88 (dd, $J_{\text{ba}} = 9,44$ Hz, $J_{\text{Hg-H}} = 276$ Hz, 2H^a); 7,14 (t, $J_{\text{ab}} = 9,44$ Hz, H^b); 1,95 (s, 3H^e); 4,75 (q, $J_{\text{cd}} = 7$ Hz, 2H^d); 1,30 (t, $J_{\text{de}}=7$ Hz, 3H^c).

IR (KBr) $\nu = 1680$ cm⁻¹ (C=O), $\nu = 2100$ cm⁻¹ (SCN); $\nu = 1630$ cm⁻¹ (C=C).

Thiocyanomercuri-4ene-2butenoate d'ethyl (E) (2) :



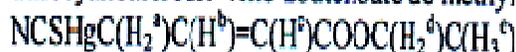
Yield: 81%

Melting Point: 136°C

$\delta_{\text{ppm}}^1\text{HNMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{TMS}$ 80MHz): 2,88 (dd, $J_{\text{ba}} = 10$ Hz, $J_{\text{Hg-H}} = 308$ Hz, 2H^a); 3,60 (s, H^c); 5,05 (d, $J_{\text{bc}} = 15,2$ Hz, H^b); 7,14 (q, 3H^d).

IR (KBr) $\nu = 1680$ cm⁻¹ (C=O), $\nu = 2100$ cm⁻¹ (SCN); $\nu = 1630$ cm⁻¹ (C=C).

Thiocyanomercuri-4ene-2butenoate de methyl (E) (3) :



$\delta_{\text{ppm}}^1\text{HNMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{TMS}$ 80MHz): 1,22 (t, $J_{\text{de}} = 7,4$ Hz, 3H^e); 2,72 (dd, $J_{\text{ba}} = 9,0$ Hz, $J_{\text{Hg-H}} = 308,6$ Hz, 2H^a); 4,75 (q, $J_{\text{cd}} = 7$ Hz, 2H^d); 5,85 (d, $J_{\text{bc}} = 15$ Hz, H^c); 7,12 (q, H^b).

IR (KBr) $\nu = 1680$ cm⁻¹ (C=O), $\nu = 2100$ cm⁻¹ (SCN); $\nu = 1630$ cm⁻¹ (C=C).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

IV.A.1] Conditions de travail

La synthèse des oléfines organomercuriques escomptés devrait s'effectuer en milieu aprotique en absence de réactifs démercurisants (II A-2-3) et dans les conditions où la stabilité thermique n'est pas affectée. Il faut éviter la présence d'agents réducteurs du cation Hg^{2+} . Les solvants de réaction doivent être bien séchés sur filaments de sodium ou sur poudre de sulfate de magnésium préalablement bien séchée à l'étuve. Le milieu réactionnel sera maintenu sous gaz inerte (azote) durant toute l'opération. Un suivi à la RMN du ^{189}Hg détermine la cinétique de l'opération et situe la position du Hg dans la molécule du produit attendu.

IV.A.2] Analyse spectroscopique

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été effectués au KBr avec un spectrophotomètre de marque PERKIN ELEMER 177. Les spectres de RMN ^1H ont été réalisés avec un spectrophotomètre de type Brücker W.p80 Sy et un autre de type Brücker Avance Dpx250. Les solvants utilisés sont D_2O , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CDCl_3 respectivement humectés de TMS. Les spectres de masse sont tirés avec un appareil de marque NERMAG R10-10C couplé à la chromatographie (phase gazeuse) muni d'ordinateur PSP 11.

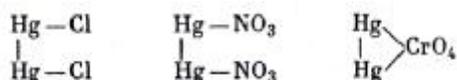
IV.A.3] Analyse de chimie qualitative [50]

Les thiocynoorganomercuriquecarbonylés sont des produits qui obéissent aussi aux analyses de chimie qualitative dans l'identification des cations mercurique.

Réactions des cations mercure

Le mercure forme deux séries de sels: mercuriques et mercurieux. Les solutions des premiers contiennent des cations Hg^{++} divalents; celles des seconds .des cations Hg_2^{++} dans lesquels le mercure est électrochimiquement monovalent (puisque deux charges positives y correspondent à deux atomes de mercure).

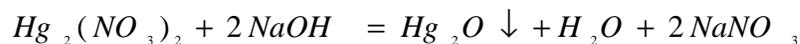
Mais si nous tenons compte de ce que, lors de la formation des sels mercurieux, ses atomes peuvent s'unir non seulement aux radicaux acides correspondants, mais aussi entre eux, nous arriverons à la conclusion qu'en réalité le mercure est divalent aussi ici. Cela est confirmé par les formules développées suivantes:



Tous les sels de mercure sont toxiques. Les ions qu'ils donnent en solution aqueuse sont incolores.

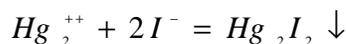
Réactions du cation Hg_2^{++}

1. Les bases fortes NaOH et KOH donnent un précipité noir d'oxyde mercurieux:

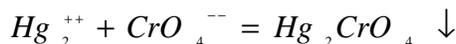


La réaction avec l'ammoniaque, la plus importante des réactions qualitatives de Hg_2^{++}

2. L'iodure de potassium KI forme un précipité vert de Hg_2I_2 :

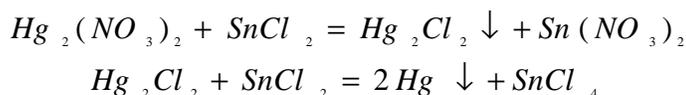


3. Le chromate de potassium K_2CrO_4 donne un précipité rouge de Hg_2CrO_4 insoluble dans les bases et dans l'acide nitrique dilué:

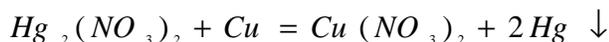


4. Réduction de Hg_2^{++} en mercure métallique.

a. Par action d'un excès d'une solution de $SnCl_2$ sur une solution d'un sel de mercure (I), il se forme un précipité blanc de Hg_2Cl_2 , qui vire au gris en se réduisant en mercure métallique:



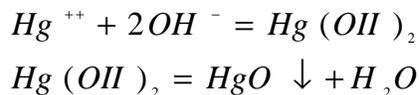
b. Si on dépose une goutte de solution de $Hg_2(NO_3)_2$ sur une lame de cuivre polie et qu'on attende quelque temps, il apparaît une tache grise de mercure métallique:



Si on élimine la solution en lavant à l'eau et qu'on essuie la tache avec un chiffon ou un papier-filtre, elle devient blanc brillant.

Réactions du cation Hg^{++}

1. Les bases fortes NaOH et KOH donnent avec les sels de mercure (I I) un précipité jaune de HgO, car l'hydroxyde mercurique est instable (cf. Ag^+):

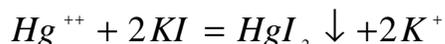


2. L'ammoniaque NH_4OH , fournit un précipité blanc d'amidochlorure:

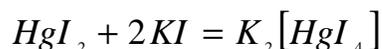


L'amidochlorure de mercure (I I) est soluble dans les acides.

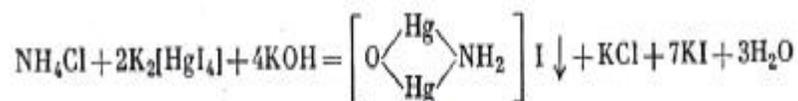
3. L'iodure de potassium K I forme avec l'ion Hg^{++} un précipité rouge-orangé de HgI_2 :



Le précipité se dissout dans un excès de réactif en donnant l'ion complexe $[HgI_4]^-$ très stable ($K_{inst} = 5.10^{-31}$) :



Si on ajoute à la solution obtenue une goutte de solution de NH_4OH ou d'un sel ammoniacal quelconque et une goutte de solution alcaline concentrée, on obtient un précipité brun-rouge caractéristique d'iodure d'oxydimercuriammonium:

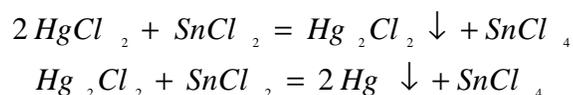


Nous avons déjà utilisé cette réaction sous le nom de réaction de Nessler pour l'identification de l'ion NH_4^+ . Elle peut aussi bien servir à identifier l'ion Hg^{++} .

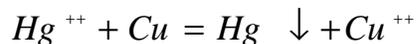
4. Le chromate de potassium K_2CrO_4 donne un précipité jaune de $HgCrO$, qui rougit si on le laisse reposer (par suite, probablement, de la formation d'un sel basique).

5. Réduction de Hg^{++} en Hg_2^{++} et en mercure métallique.

a. Par action de $SnCl_2$ sur les solutions de sels de mercure (I I), il se forme un précipité blanc de Hg_2Cl_2 . En présence d'excès de réactif, il devient progressivement gris par suite de sa réduction en mercure métallique. La réaction peut être représentée par les équations



b. Le cuivre métallique agit sur Hg^{++} comme sur Hg_2^{++} :



Beaucoup d'autres métaux qui sont situés dans la série des tensions à gauche du mercure agissent de façon analogue.

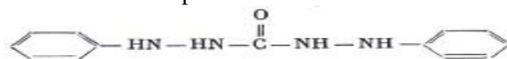
6. La diphénylcarbazine* forme avec les solutions de sels de mercure des précipités violets ou bleus dont la composition n'est pas déterminée. La sensibilité de cette réaction s'abaisse avec l'augmentation de la teneur en acide de la solution.

En solutions neutres ou acétiques, d'autres cations de métaux lourds (Cu^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , etc.) donnent également avec la diphénylcarbazine des composés colorés Co^{++} , etc., mais dans les solutions contenant 0,2 mole/l de HNO_3 , la réaction est spécifique du cation Hg^{++} (en l'absence de chromates et de molybdates). Limite de sensibilité (en milieu nitrique): 1 mg de Hg^{++} .

La présence de chlorures complique la recherche du mercure par suite de la formation du sel $\cdot \text{HgCl}_2$ peu dissocié.

7. *Réaction microcristalloscopique.* On évapore presque à sec avec précautions une goutte de solution de sel de mercure (I I) avec de l'acide nitrique. On ajoute au résidu une petite goutte de réactif obtenu en dissolvant une partie pondérale de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et 2,5 parties pondérales de NH_4CNS dans la plus petite quantité d'eau possible. Il se forme alors des

* Sa structure se traduit par la formule



cristaux bleus de $Co [Hg (CNS)_4]$ Limite de sensibilité: 0.04 mg de Hg^{++} .

Dilution limite: 1: 25 000.

IV.A.4] Préparation des réactifs et synthèse des produits

a)- Synthèse de la thiocyanomercuriacétone [37]



On met dans un bécher de 200 cc, 3.18 gr (10^{-2} mol) d'acétate mercurique et 15 ml d'eau. On agite jusqu'à dissolution totale de l'acétate mercurique puis on y verse goutte à goutte 10.1 gr (10^{-1} mol) de méthyle vinyle acétate et on laisse sous agitation magnétique pendant 10 mn. On y ajoute goutte à goutte 0.76 gr (10^{-1} mol) de thiocyanate d'ammonium.

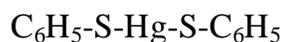
Après 4 jours de repos à température ambiante, la thiocyanomercuriacétone précipite sous forme de cristaux blancs. On filtre le mélange et on lave le précipité à l'éthanol. La thiocyanomercuriacétone recristallise dans l'éthanol.

Masse obtenue: 3.15 gr ; Rdt: 82 % ; F= 110 °C

R.M.N 1H /Acétone + TMS:

2.22 ppm (S, 3H); 2.78 ppm (S, 2H); $J_{4-Hg} = 309.4117$.

b) Synthèse du thiophénomercurique [28]



On met dans un bécher de 200 cc, 3.18 gr (10^{-2} mol) d'acétate mercurique et 15 ml d'eau. On agite jusqu'à dissolution totale puis on y verse goutte à goutte 0.86 gr (10^{-2} mol) de vinylacétate. 10 mn après, on y ajoute petit à petit 1.32 gr (10^{-2} mol) de thiophénolate de sodum, fraîchement préparé. Un précipité blanc apparaît subitement, c'est le thiophénomercurique. Après filtration, on lave à l'éthanol le précipité et on l'y recristallise.

Masse obtenue: 1.6 gr ; Rdt: 80% ; F= 150 °C

R.M.N 1H / DMSO + TMS:

7.26 ppm (m; 10H arom.)

c) Synthèse de l'acétatemercuri- 2-diacétate-1-éthane [26]



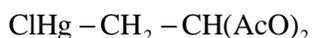
On met dans un ballon de 50 cc, 3.18 gr (10^{-2} mol) d'acétate mercurique et 0.86gr (10^{-2} mol) de vinylacétate. On agite le mélange, en le chauffant dans un bain d'huile, jusqu'à obtention d'une solution limpide. On refroidit la solution et on y ajoute 200cc d'éther. Après 10 mn d'agitation à température ambiante, un précipité blanc apparaît sous sa forme cristalline; c'est l'acétatemercuri-2-diacétate-1-éthane.

Masse obtenue: 4 gr ; Rdt: 92 % ; F=82°C

R.M.N $^1\text{H}/\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$:

2.04 ppm (S, 3H); 2.08 ppm (S, 6H); 2.24 ppm (d, 2H; J= 4.48 Hz);
7 ppm (tr, 1H; J=4.48 Hz).

d) Synthèse du chloromercuri-2-diacétate-1-éthane [27]



On met 2 gr ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) d'acétatemercuri-2-diacétate-1-éthane dans un ballon de 50cc et on ajoute 0.37 gr ($5 \cdot 10^{-3}$ mol) de KCl dissout, au préalable, dans 10ml d'eau.

Après une heure d'agitation magnétique, un précipité blanc apparaît c'est le chloromercuri-2-diacétate-1-éthane.

Recristallisation dans l'éthanol.

Masse obtenu: 1.9gr ; Rdt: 75 % ; F=85°C

R.M.N $^1\text{H}/\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$:

2.08 ppm (S, 6H); 2.28 ppm (d, 2H; J=4.2 Hz)
7.09 ppm (tr, 1H; J=4.2 Hz); $J_{(\text{Jab})\text{Hg}} = 202.2 \text{ Hz}$

e) Préparation de la bis-mercuri-acétaldéhyde [46]



On met dans un ballon 70 ml de méthanol et 108 g (0,5 mol) d'oxyde de mercure jaune et 4g (10^{-2} mol) d'acétate mercurique comme catalyseur de la réaction. Après 2 heures d'agitation, l'oxyde de mercure disparaît. Ensuite, en y versant 15ml d'une solution 0,1N d' H_2SO_4 goutte à goutte, un précipité blanc apparaît c'est le bis-mercuri-acétaldéhyde. Le précipité est ensuite lavé à l'éther.

$$\text{Rdt} = 84\% \quad ; \quad \text{F} = 92^\circ.4^\circ\text{C}$$

R.M.N ^1H / H_2O + TMS:

2,78 ppm (*d*, 2H, $J=5,44\text{Hz}$); 9,42 ppm (*t*, H, $J=5,36\text{ Hz}$);

$J(J_{a-b}) \text{ Hg} = 204,8\text{Hz}$

f) Synthèse du thiocyanomercuriacétaldéhyde



f.1 Méthode Directe:

On dissout 32g (10^{-1} mol) d'acétate mercurique dans 150ml d'eau. On y verse, à température ambiante, goutte à goutte 8,6 g (0,1 mole) de vinylacétate ; après 15minutes d'agitation magnétique, on y verse petit à petit 7,6g (0,1mole) de thiocyanate d'ammonium (NCSNH_4) dissout dans un peu d'eau, un précipité blanc apparaît c'est le thiocyanomercuriacétaldéhyde. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient une masse de 30,1g.

Masse obtenue: 30,1g ; Rdt=100% ; F=133°C

R.M.N ^1H / Acétone + TMS:

1,547 ppm (*t*, H, $J=4,8\text{Hz}$); 2,888 ppm (*d*, 2H, $J=4,75\text{ Hz}$);

$J(J_{a-b}) \text{ Hg} = 296\text{Hz}$.

f.2. Méthode Indirecte:

A 2,86g (0.01moles) de dis-mercuriacétaldéhyde dissout dans 20 ml d'eau, on y ajoute 3,16g (0.01moles) du thiocyanomercurique ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$).

Sous agitation magnétique, on chauffe la solution jusqu'à 100°C pendant 30 minutes et ce pour solubiliser totalement le thiocyanomercurique. On filtre à chaud et on laisse refroidir à température ambiante. Après refroidissement, des cristaux blancs précipitent, c'est le thiocyanomercuriacétaldéhyde.

Masse obtenue = 2,9g ; Rdt = 96% ; F = 133°C

g. Préparation du carbométhoxyméthylène triphénylphosphorane [47]



Une solution de 131g (0,5 moles) de triphénylphosphine, 76,5g (0,5 moles) de bromoacétate de méthyle et 300ml de toluène sec, est agitée 12h à 40°C. Le sel de phosphonium, insoluble dans le toluène, est filtré à froid, lavé à l'éther (2 × 50ml) puis séché au dessiccateur sous pression réduite. Le sel obtenu est dissout dans 250ml d'eau. On y ajoute de la soude (100ml) 5N et on agite le mélange pendant 45'. Après addition de 200ml de dichlorométhane, la phase organique décantée est lavée avec trois fois 75ml d'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le résidu visqueux est traité avec de l'acétate d'éthyle (15ml/1g); l'ylure qui cristallise est filtré puis séché au dessiccateur sous vide.

Masse obtenue = 160,3g ; Rdt = 96% ; F = 163-165°C.

RMN¹H / Solvant + TMS:

2,9 ppm (s, H); 3,5 ppm (s, 3H); 7,4 à 7,9 ppm (m, 1H. Arom.).

h. Synthèse de la thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate de méthyle:



Dans un ballon de 100 cc, muni d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl₂, on introduit sous courant d'azote 3,01 g (0,01 moles) de thiocyanomercuriacétaldéhyde, 3,33 g (0,01 moles) de carbométhoxyméthylène triphénylphosphorane et 500 cc de toluène sec.

La solution, sous agitation magnétique, est chauffée pendant 1 heure à 80°C. La solution, après 20', devient rouge miel et persiste jusqu'à la disparition de l'aldéhyde insoluble dans le toluène. On chasse le solvant au rotavapeur. On lave le résidu à l'éthanol pour éliminer l'oxyde de triphénylphosphine. Le produit solide restant est recristallisé dans l'éthanol puis séché au dessiccateur sous pression réduite pour donner 2,83g d'oléfine pure.

Masse obtenue = 2,83g ; Rdt = 81% ; F= 136°C.

Spectre RMN ^1H /Acétone + TMS:

3,6 ppm (*s*, H); 2,88 ppm (*d*, 2H, *Trans*, $J=10,2$ Hz);

3,18 ppm (*d*, 2H, *Cis*, $J=9,52$ Hz); 5,85 ppm (*d*, H, *Trans*, $J=10,2$ Hz);

7,14 ppm (6 *pics*, 1H, $J_1=15,2$ Hz, $J_2=9,04$ Hz); $J(J_{a-b}) \text{Hg}=308$ Hz

i. Préparation du Carbéthoxyéthylidène triphénylphosphorane:

La préparation de celui là se fait en deux étapes :

i.1. Préparation du bromure d'éthyltriphénylphosphonium [48]:



Dans un ballon de 500ml, muni d'un réfrigérant ascendant avec un piège à colonne de mercure, on introduit 131g (0,5 moles) de triphénylphosphine, 91,8g (0,5 moles) de bromure d'éthyle et 300 ml de toluène sec. La solution est chauffée 48 h à 60°C. Le sel obtenu, insoluble dans le toluène, est filtré sur verre fritté, rincé au toluène (2 50ml) puis séché au dessiccateur sous pression réduite.

Masse obtenue =183g ; Rdt = 99% ; F= 207-208°C.

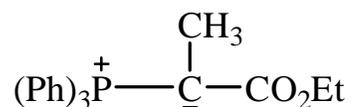
RMN ^1H / CDCl_3 + TMS:

1,40 ppm (*m*, 3H, CH_3 , $J_{P-H}=20$ Hz, $J_{H-H}=7$ Hz);

3,75 ppm (*m*, 2H, CH_2 , $J_{P-H}=15$ Hz, $J_{H-H}=7$ Hz);

7,60 ppm (*m*, 15H, Arom.).

i.2. Synthèse du Carbéthoxyéthylidène triphénylphosphorane [49]:



On porte pendant 15' à reflux et sous agitation magnétique une suspension de 31,1 g (0,1 mole) de bromure d'éthyltriphénylphosphonium dans 400 ml de toluène, ensuite, on distille 40ml du solvant avant d'ajouter sous atmosphère d'azote 12,2g (0,1 mole) de *t*BuOK. Et on maintient le reflux pendant 30' encore. À la température ambiante, on ajoute à une solution de 5,43g (0,05 moles) de chloroformiate d'éthyle dissoute dans 10ml de toluène sec. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant 40', on filtre, on chasse le solvant du filtrat. Le résidu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Masse obtenue = 30,8g ; Rdt = 85% ; F = 300°C.

RMN ¹H /CDCl₃ + TMS:

0,7 ppm (*t*, 3H, *J*=3 Hz); 1,65 ppm (*d*, 3H, *J*=5 Hz);

3,85 ppm (*q*, 2H, *J*=3 Hz); 7,30 à 7,80 ppm (*m*, 15H, Arom.).

j. Synthèse du thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate d'éthyle:



Dans un ballon de 100cc, muni d'un réfrigérant et d'une garde de CaCl₂, on introduit dans 50cc de toluène sec 3,01g (0,01moles) de thiocyanomercuriacétaldéhyde, et 3,61g (0,01moles) de carbéthoxyéthylidène triphénylphosphorane. La solution sous agitation magnétique, est chauffée à 80°C pendant une heure. Après 20', la solution devient rouge miel et persiste jusqu'à disparition totale de l'aldéhyde. 10' après la disparition de la phase solide, on filtre, on chasse le solvant au rotavapeur puis on sèche au dessiccateur sous vide. le précipité est lavé à l'éthanol (10ml) pour éliminer

l'oxyde de triphénylphosphine; le produit restant est recristallisé dans l'éthanol.

Masse obtenue = 3,7g ; Rdt = 86% ; F= 95°C.

RMN $^1\text{H}/\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$:

1,30 ppm(*t*, 3H, $J=7,1$ Hz); 1,95ppm (*s*, 3H);

2,88 ppm (*d*, 2H, $J=9,44$ Hz); 34,15 ppm (*q*, 2H, $J=7$ Hz);

7,14 à 7,80 ppm (*t*, 1H, $J=9,4$ Hz);

$J(J_{a-b}) \text{Hg}=276$ Hz.

k. Préparation du Carbéthoxyéthylidène triphénylphosphorane:



La réaction 131g (0,5 moles) de triphénylphosphine et 83,5g (0,5 moles) de bromoacétate d'éthyle, aboutit à l'ylure désiré selon les conditions expérimentales décrites pour le carbométhoxyméthylène triphénylphosphorane.

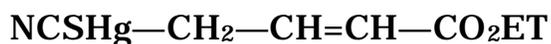
Masse obtenue =170,5g ; Rdt = 98% ; F= 123-125°C.

RMN $^1\text{H} / \text{CDCl}_3 + \text{TMS}$:

1,05 ppm(*t*, 3H, $J=3\text{Hz}$); 2,85 ppm (*s*, 1H, CH);

3,95 ppm (*q*, 2H, $J=3$ Hz); 7,45 à 7,80 ppm (*m*, 15H, Arom.).

l. Synthèse de la thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate d'éthyle:



On met dans un ballon de 100cc muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à CaCl_2 , 3,5g (0,01moles) de thiocyanomercuriacétaldéhyde, 3,4g (0,01moles) d'ylure carbéthoxyéthylène triphénylphosphorane et 50cc de toluène sec. On chauffe à reflux (80°C) sous agitation pendant 1 heure. Après dissolution totale de l'aldéhyde, on filtre et on chasse le solvant. Le produit obtenu est lavé à l'éthanol (10cc) pour éliminer l'oxyde de

triphénylphosphine et faire précipiter l'oléfine. La recristallisation est faite dans l'éthanol.

Masse obtenue = 3,14g ; Rdt = 85% ; F = 140°C.

RMN ¹H /Acétone + TMS:

1,22 ppm (*t*, 3H, *J*=7,4Hz); 2,72 ppm (*d*, 2H, *J*=9 Hz);

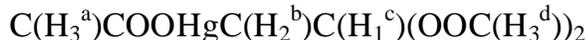
3,1 ppm (*d*, 2H, *J*=8 Hz); 4,15 ppm (*q*, 2H, *J*=7,2 Hz);

5,66 ppm (*d*, 1H, *Trans*, *J*=15,2 Hz);

7,12 ppm (*6pics*, H, *J*₁=15 Hz, *J*₂=8,5 Hz); *J* (*J*_{a-b})_{Hg}=308,6

IV.A.4.1. Caractérisation des produits obtenus:

- **Acétomercuri-2-diacétoxy-1-Ethane (1):**



Obtenu sous forme de cristaux blancs; Rdt = 92%; F = 82°C.

RMN ¹H (D₂O/TMS/250MHz):

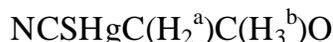
2,04 ppm (*s*, 3H^a); 2,08 ppm (*s*, 6H^b);

2,24 ppm (*dd*, *J*_{HgH}=273,8 Hz, *J*_{cb} = 4,48 Hz, 2H^b);

7 ppm (*t*, *J*_{bc} = 4,48 Hz, 1H^c).

IR (KBr): ν =3000cm⁻¹ (CH₃); ν =1760cm⁻¹ (C=O).

- **Thiocyanomercuriacétaldéhyde (2):**



Obtenu sous forme de cristaux blancs; Rdt > 90%; F = 82°C.

RMN ¹H ((CD₃)₂CO /TMS/250MHz):

2,88 ppm (*dd*, *J*_{ab} = 4,75 Hz, *J*_{Hg-H} = 296 Hz, 2H^a);

9,54 ppm (*t*, *J*_{ab} = 7,8 Hz; H^b).

IR (KBr): ν =2100cm⁻¹ (SCN); ν =1650cm⁻¹ (C=O).

- **Thiocyanomercuri-4ène-2-méthyl-2-buténoate d'éthyle (E) (1):**



Rdt = 86%; F = 95°C.

RMN ^1H (CDCl_3 /TMS/ 80MHz):

2,88 ppm (*dd*, $J_{\text{ba}} = 9,44\text{Hz}$, $J_{\text{Hg-H}} = 276\text{ Hz}$, 2H^{a});

7,14 ppm (*t*, $J_{\text{ab}} = 9,44\text{ Hz}$, H^{b}); 1,95 ppm (*s*, 3H^{c});

4,75 ppm (*q*, $J_{\text{ed}} = 7\text{ Hz}$, 2H^{d}); 1,30 ppm (*t*, $J_{\text{de}} = 7\text{Hz}$, 3H^{e}).

IR (KBr): $\nu = 1680\text{ cm}^{-1}$ (C=O); $\nu = 2100\text{ cm}^{-1}$ (SCN); $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$ (C=C).

• **Thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate d'éthyle (E) (2):**



Rdt: 81%; F= 136°C.

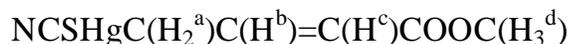
RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ /TMS/ 80MHz):

2,88 ppm (*dd*, $J_{\text{ba}} = 10\text{ Hz}$, $J_{\text{Hg-H}} = 308\text{ Hz}$, 2H^{a}); 3,60 ppm (*s*, H^{b});

5,05 ppm (*d*, $J_{\text{bc}} = 15,2\text{ Hz}$, H^{c}); 7,14 ppm (*q*, 3H^{d}).

IR (KBr): $\nu = 1680\text{ cm}^{-1}$ (C=O); $\nu = 2100\text{ cm}^{-1}$ (SCN); $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$ (C=C).

• **Thiocyanomercuri-4-ène-2-buténoate de méthyle (E) (3):**



RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ /TMS/ 80MHz):

1,22 ppm (*t*, $J_{\text{de}} = 7,4\text{Hz}$, 3H^{e});

2,72 ppm (*dd*, $J_{\text{ba}} = 9,0\text{Hz}$, $J_{\text{Hg-H}} = 308,6\text{Hz}$, 2H^{a});

4,75 ppm (*q*, $J_{\text{de}} = 7\text{Hz}$, 2H^{d}); 5,85 (*d*, $J_{\text{bc}} = 15\text{Hz}$, H^{c});

7,12 ppm (*q*, H^{b}).

IR (KBr): $\nu = 1680\text{ cm}^{-1}$ (C=O); $\nu = 2100\text{ cm}^{-1}$ (SCN); $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$ (C=C).

Tab¹ : propriétés physiques des produits **1, 2** et **i** (i= 1 ,2 et 3).

Composés	$J_{\text{Hg-CH}}$ (Hz)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{SC=O}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=C}}$ (cm ⁻¹)	F (C°)	Red (%)
(1)	273.8	1760	X	X	82	92
(2)	296	1650	2100	X	135	92
<u>(1)</u>	276	1680	2100	1630	95	86
<u>(2)</u>	308	/	/	/	130	81
<u>(3)</u>	308,6	/	/	/	140	85

Table 1: coupling constant $J_{\text{Hg-CH}}$, melting point, IR band major products (3), **i** (i = 1 to 3).

Conclusion

Les organomercuriques sont des produits redoutablement toxiques. Ils furent interdits par l'organisation mondiale de la santé (O.M.S). Cependant, cela ne pourrait pas empêcher le chimiste de gérer leur toxicité et de l'exploiter à des fins positives comme le médecin gère une maladie virale redoutable. Le mercure par son nombre de masse élevé et son potentiel électrochimique ($E^\circ (\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}) = 0,97 \text{ v}$) assez oxydant confère aux organomercuriques des propriétés physico-chimiques et biologiques importantes. La plus considérable des propriétés chimiques conférées réside dans la facilité de décomposition des organomercuriques

L'usage des organomercuriques comme substrats intermédiaires dans l'obtention de produits purement organiques, difficiles à préparer par d'autres voies, est en large expansion. Les buténoates thiocyanomercurisés qu'on a synthétisés permettent la formation de carbanions stabilisés par le groupement attracteur d'électrons qui s'y trouvent (double liaison, CO_2R). Cette propriété physique pourrait former par substitution avec les sels d'aryldiaxonium et de trépyliam (II A- 3 b ; II A – 3b) des produits organiques purs. Le groupement thiocyno de caractère à covalence prépondérante dans sa liaison avec le mercure n'entrave pas la réactivité du carbanion.

Sous cet angle là, nous y avons contribué pour la synthèse des thiocynoorganomercuriquecarbonylés que nous stabilisons par complexation à l'iodure de potassium. On empruntant la méthode d'OFFMAN et SAND et la méthode de WITTIG nous obtenons les (E) thiocyanomercuri-4éne-2 (méthyle-2) buténoate d'alkyles.

Résumé

Ce travail a été axé sur la synthèse et l'identification des thiocyanoorganomercuriques carbonylés. Ces produits qui furent autrefois largement utilisés pour leur pouvoir biologique très actif cessèrent de l'être pour leurs toxicités redoutables. L'organisation mondiale de la santé (OMS) avait interdit leurs usages. Cependant, les organomercuriques continuent de servir comme réactif intermédiaire dans la synthèse de produits biologiquement très actifs et qui sont difficilement ou même impossible à obtenir autrement.

Nous en citons par exemple les halomercuriques carbonylés dans la synthèse des buténolides (acide ascorbique) agents très actifs biologiquement et très répandus dans la nature sous cet angle là, nous y avons contribué pour la synthèse des thiocyanoorganomercurique-carbonylés que nous stabilisons par complexation à l'iodure de potassium. En empruntant la méthode d'OFFMAN et SAND et la méthode de WITTIG nous obtenons les (E) thiocyanomercuri-4^{ème}-2 (methylene-2) buténoate d'alixyles.

ملخص

هذا الموضوع يتمثل في توسيع طريقة "فتيح" إلى اصطناع الأوليفينات α -زئبقية الصادرة من الكربونيلات α -زئبقية المعروفة غير مستقرة ثرموديناميكيا وكيميائيا حركيا بسبب الرابطة Hg-C الزلوقة. إن الألكاليدينات الفوسفورانية الملانمة المستعملة في هذا العمل قد أعطت الأوليفينات المرجوة.

إن النواتج المحصل عليها قد بينتها مختلف أجهزة التحميل الطيفي في هذا النشر.

Résumé

Ce travail porte sur une extension de la méthode de WITTIG dans la synthèse des oléfines mercuriques à partir de carbonyles α -mercuriques connus instables thermiquement et cinétiquement. La liaison Hg-C trop labile, décompose le produit excompté. Avec des alkylidénés phosphoranes, la réaction de WITTIG donne avec des oléfines mercuriques de stéréospécificité assez prononcé.

L'identification aux techniques spectroscopiques des résultats obtenus sont mis en relief dans cet article

Abstract

The study is an extension of the WITTIG reaction on the synthesis of α -mercuric olefins from α -mercuric carbonyls which are known thermodynamically and kinetically instable compounds: the Hg-C band is too labile and degrades the projected product.

The a appropriate phosphoran alkylidens used in this work give α -mercuric olefins with pronounced stereospecificity.

The spectroscopic technique identification of the acquired results are pat in relief in this article.

- 1) pesticide science volume 42 Issue, pages 93-99 published online ; 1 may 2006.
- 2) K. HOFFMANN and J.SAND, Ber ; 33.2692 (1900).
- 3) R.C.LAROCK ; R, RieFing.CA. Fellows.J.org.chem.43(1978).
- 4) Joule JA, Mills K.(2000). HETERocyclic chemistry 4 th 2d. Blackwell science publishing oxford, UK.
- 5) C.T.Hortiner Reaction Heats and band Strenghets (perganon press-London, 1962)
- 6) YOUSUFZAI , A.H.K., ZAFAR,M.M.,USMANI ; AA. PAK.
J. Sci.Ind.Res.1972.15(3). 148-51 (eng.).
- 7) J.chem.vol2.No3 (2009), 555-561 ISSN 0974-1496 CODEN; RUCABP.
- 8) WITTIG et GEISSLER, Ann, (1953), 580, 44.
- 9) G. WITTIG et U. SCHOLLKOPF chem.. Berg., 1954, 87, 1318.
- 10) J. LEVISALLES. Bull.Soc.Chim., 1958, 1021.
- 11) Journal of orgnometallic chemistry 377 (1989) 171-173 Elsiever Soporla SA, Lausanne.
- 12) MICHAELIS and KOHLER ,Ber., 32, 1566(1899).
- 13) RAMIREZ and DERSHOWITZ , J.Org. Chem. 22,41 (1957).
- 14) G. WITTIG. Et W. HAAG Chem. Berg., 1955, 88, 1654.
- 15) s ; FLISZAR, R.F. HUDSON et G. SALVADORI helv. Chim. Acta. 1963, 46, 1580.
- 16) M. SCHLOSSER et H.B. TUONG et G. TARCHINI Chimia, 1977, 31, 219.
- 17) BOSKIN and DENNY, Chem . Ind. (LONDON) 1959, 330.
- 18) M. SCHLOSSER et K.F. CHRISTMANN Liebigs. Ann. Chem., 1967, 708,1.
- 19) M. SCHLOSSER et K.F. CHRISTMANN Angew.chem. Int. Ed. 1965 ,4 , 689.

- 20)** A.F .COCKERILL et R. G. HARRISSON
 " The chimstry of double bonded fonctionnal groups "
 S.PATAI , JOHN WILEY and SONS , LONDON , 1977.
- 21)** A.W. JOHNSON " yLIDE chemistry " academique press , NEW.YORK,
 1966.
- 22)** H.J.BESTMANN, K.ROTH, E.WILHELM, R.BOHME et H.BURZLAFF
 Angew.chem.Int.ed., 1979 ,18 ,876.
- 23)** H.J.BESTMANN Pure and appl.chem.1980,52,771.
- 24)** M.G.KUCHEROV ,ZHUR. Russ. Fiz-Khim.Obshch,24,330,1892.
- 25)** K.HOFFMANN and J.SAND.Ber., 33,1340,2692,(1900).
- 26)** AN.NESMEYANOV.I.F.LUTSENKO, and Z.M.TLMANOV.IBID 1949,
 601-6.
- 27)** C.A. 50, 1124g , (1956).
- 28)** G.WRIGHT.Ann.N.Y.Acad.Sci., 65, 436, 1957.
- 29)** A.RODGMAN and G.WTIGHT. J.Org.Chem. 18, 1617, 1953.
- 30)** G.WRIGHT.Ann.N.Y.Acad.Sci., 65, 436, 1957.
- 31)** G.WRIGHT. J.Amer.Chem.Soc., 57, 1993, 1935.
- 32)** A.BROOK and G.WRIGHT. J.ORG.Chem., 22, 1314, 1957.
- 33)** A.N.NESMEYANOV.,IZVEST.AKAD.NAUK SSSR 1953,655,64.
- 34)** R.C.I,AROCK., B.RIEFLING.CA.FELLOWS.J.org.chem.1978,43.
- 35)** C.A Année 1958. P 4476e.
- 36)** M.ABERCROMBIE ,A. RODGMAN.K.BHARUCHA; and G.WRIGHT
 Canad.J.Chem., 37, 1328, (1959).
- 37)** YOUSUFZAI,A.H.K., ZAFER, M.M.,USMANI ;AA. PAK. J.Sci.Ind.Res.
 1972.15(3).148-51 (eng.).
- 38)** AN.NESMEYANOV and O.A.REUTOV.IZVEST.AKAD NAUK SSSR
 Otdel Khim, Nauk 1949, 611-12.
- 39)** DN.KURSANOV. M.E VOLPIN, and I.S.Akhrem Doklady Akad Nauk
 SSSR 120, 531-4 (1958).

- 40) H.J.BESTMANN et K.SCHULTZ *Angew.Chem.*, 73, 27 , 1961
- 41) M.LE CORRE.BAZUREAU N° ORDRE 123,RENNES I (1987).
- 42) K.ISLER,R.GUTTMANN.P.MONTAVON; J.B.RIEGG et ZELLER
Helv.Chim.Acta.,40, 1242, 1957.
- 43) H.J.BESTMANN et K.SCHULTZ *Angew.Chem.*, 73, 27 , 1961
- 44) R.HOLLER et H.LISCHKA *J.Am.Chem.Soc.* 1980, 102; 4632.
- 45) D.J.H.SMITH et S.TRIPETT. *J.Chem.Soc, CHEM.Comm.*, 1972, 191.
- 46) *C.A Année* 1958. P 4476e.
- 47) K.ISLER,R.GUTTMANN.P.MONTAVON; J.B.RIEGG et ZELLER
Helv.Chim.Acta.,40, 1242, 1957.
- 48) M.LE CORRE.BAZUREAU N° ORDRE 123,RENNES I (1987).
- 49) H.J.BESTMANN et K.SCHULTZ *Angew.Chem.*, 73, 27 , 1961