

4-(Alc-2-ènesulfinyl)morpholines substituées : préparations et passage aux dérivés sulfiniques correspondants, esters ou acides précurseurs d'oléfines de stéréochimie contrôlée [1]

Jean-Bernard Baudin, Sylvestre Julia

Laboratoire de chimie, Ecole normale supérieure,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

(reçu le 7 novembre 1994, accepté le 30 janvier 1995)

Summary – Substituted 4-(2-alkenesulfinyl)morpholines : preparation and conversion into the corresponding sulfinic acids and esters. Stereochemistry of olefin formation by hydrolytic desulfinylation of allylic sulfinamides. By reaction with 4-(chlorosulfinyl)morpholine in the presence of triethylamine, several substituted allylic alcohols have been converted into the title sulfinamides. As a complementary method, the new α -lithio allylic sulfinamides have been prepared and efficiently alkylated with organic halides. The boron trifluoride-etherate catalyzed treatment of the allylic sulfinamides with simple saturated alcohols provided the corresponding alkyl sulfinates while propargylic and allylic alcohols opened a route to various α,α' -bis-unsaturated sulfones. Efficient conditions for the acid-catalyzed hydrolysis of allylic sulfinamides are described and some allylic sulfinic acids bearing an electron-withdrawing group were isolated. Smooth fragmentation of the homoconjugated sulfinic acids gave the corresponding (*E*)-olefins stereoselectively.

[3,2] sigmatropic rearrangement / allylic sulfinamide / allylic sulfinic ester / organolithium derivative / sulfone / retro-ene reaction / sulfur dioxide elimination / stereochemistry

Introduction

Deux publications préliminaires [2,3] ont exposé une préparation facile et efficace de sulfinamides allyliques **3** par action de la 4-(chlorosulfinyl)morpholine **2** sur des alcools allyliques en présence de triéthylamine. Cette réaction passe par l'intermédiaire des morpholine-4-sulfénates **I**, caractérisés par la présence de trois hétéroatomes contigus et qui par transposition sigmatropique [3,2]* conduisent aux sulfinamides finaux **3**.

La nouvelle transformation **1** \rightarrow **3** est analogue à l'ancienne réaction des alcools allyliques avec des chlorures de sulfényle R-S-Cl conduisant aux sulfoxydes allyliques [5]. Si l'équilibre classique des sulfoxydes allyliques avec les sulfénates allyliques permet leur désulfuration par divers agents thiophiles pour obtenir les alcools allyliques correspondants, nous n'avons encore observé jusqu'à présent aucune équilibration des proportions de sulfinamides allyliques diastéréoisomères non plus que leur transformation en alcools allyliques [6].

La diastéréosélectivité de cette transposition **I** \rightarrow **3** (avec $R^2 = R^3 = H$) a été montrée comme pouvant dépendre de plusieurs facteurs : géométrie *E* ou *Z* des

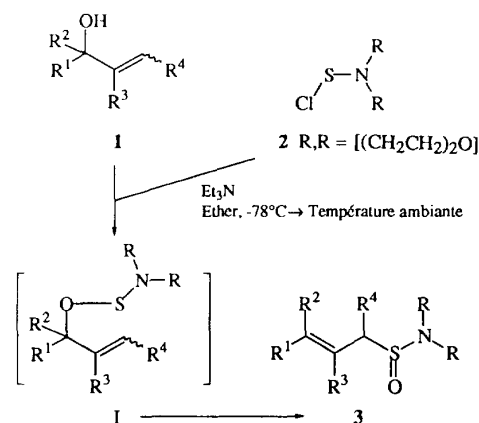


Fig 1

alcools allyliques de départ et nature des substituants R^1 et R^4 et R, R (morpholine, méthyle ou isopropyle). Dans plusieurs cas, un diastéréoisomère très majoritaire a été obtenu et la stéréochimie définitive d'un sulfinamide **3** ($R, R = [(CH_2-CH_2)_2O]$, $R^1 = p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = R^3 = H$, $R^4 = CH_3$) a été précisée par l'analyse d'un cristal par rayons X [6].

* Il a été recommandé de remplacer le symbole habituel [2,3] par celui [3,2]; voir réf [4].

Nous présentons maintenant les détails correspondant à la préparation de nombreuses 4-sulfinyl morpholines allyliques diversement substituées, leur lithiation-alkylation [3], leur transformation en esters sulfiniques allyliques et enfin en acides sulfiniques instables qui perdent facilement SO₂ pour conduire aux oléfines correspondantes dont la stéréochimie a été examinée.

Préparation des 4-sulfinyl morpholines allyliques 3

Au point de vue préparatif, cette série avec le groupe morpholino a présenté plusieurs avantages : stabilité des produits, rendements généralement corrects, facilité d'interprétation des spectres RMN et d'accès à la 4-(chlorosulfinyl)morpholine **2** (fig 2) :

Pour la réaction du chlorure **2** avec les alcools allyliques en quantité stœchiométrique, il a été trouvé préférable d'utiliser deux équivalents de triéthylamine.

Les résultats exposés dans le tableau I montrent que :

– les transpositions des morpholine-4-sulfénates intermédiaires sont souvent rapides sauf dans certains

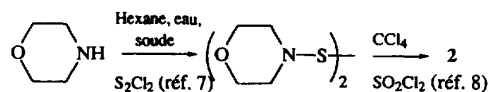


Fig 2

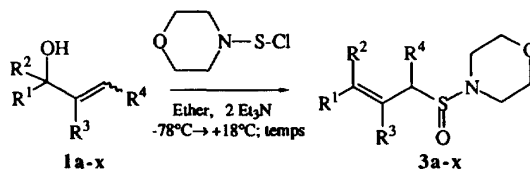


Fig 3

cas : passage d'alcools primaires à un sulfinamide primaire (essai 1) ou à des sulfinamides secondaires (substitués en α) (essais 19, 20, 24, 25). La transformation réalisée dans l'essai 25 a duré 16 h, sans doute ralentie par la nécessité de rompre la conjugaison styrenique de l'alcool de départ.

Tableau I.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Durée (h)	Sulfinamides	Rdt (%)	Proportions E:Z*	Proportions diastéréoisomères*
1	1a	H	H	H	H	42	3a	83	–	–
2	1b	CH ₃	H	H	H	2	3b	87	10:0	–
3	1c	CH ₃	CH ₃	H	H	< 1	3c	81	–	–
4	1d	BrCH ₂	CH ₃	H	H	> 1	3d	**	**	–
5	1e	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	H	CH ₃	H	2	3e	86	9:1***	–
6	1f	-(CH ₂) ₅ -	H	H	H	2	3f	82	–	–
7	1g	nC ₅ H ₁₁	H	H	H	< 1	3g	86	10:0	–
8	1h	nC ₆ H ₁₃	H	H	H	< 1	3h	78	10:0	–
9	1i	nC ₇ H ₁₅	H	H	H	< 1	3i	51	10:0	–
10	1j	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	< 1	3j	80	10:0	–
11	1k	{ (CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂ } CH ₃	H	H	H	< 1	3k	79	5,5:4,5***	–
12	1l	nC ₈ H ₁₇	H	H	H	2	3l	82	10:0	–
13	1m	H	nC ₃ H ₇	CN	H	< 1	3m	90	0:10	–
14	1n	H	nC ₃ H ₇	C(O)CH ₃	H	< 1	3n	86	1:9	–
15	1o	H	nC ₃ H ₇	C(O)OCH ₃	H	< 1	3o	82	3,4:6,6	–
16	1p	H	C ₆ H ₅	CN	H	< 1	3p	18	0:10	–
17	1q	H	C ₆ H ₅	C(O)CH ₃	H	< 1	3q	92	0:10	–
18	1r	H	C ₆ H ₅	C(O)OCH ₃	H	< 1	3r	91	0:10	–
19	1s	H	H	H	(E) nC ₄ H ₉	42	3s	86	–	65:35
20	1t	H	H	H	(E) C ₆ H ₅	5 jours	3t et 3't (30/70 voir texte)	52	–	–
21	1u	CH ₃	CH ₃	H	(E) nC ₈ H ₁₇	4	3u	73	–	60:40
22	1v	nC ₇ H ₁₅	H	H	(E) CH(CH ₃) ₂	4	3v	75	10:0	65:35 [6]
23	1'v	nC ₇ H ₁₅	H	H	(Z) CH(CH ₃) ₂	4	3'v	75	10:0	20:80 [6]
24	1w	nC ₇ H ₁₅	H	H	(E)C(CH ₃) ₃	16	3w	20	10:0	60:40
25	1x	nC ₇ H ₁₅	H	H	(E)C ₆ H ₅	16	3x	75	10:0	65:35

* Les proportions E/Z et celles des diastéréoisomères de sulfinamides portant un substituant R⁴ ont été déterminées par examen de leurs spectres ¹H RMN.

** Le composé 3d n'a pas pu être purifié par flash-chromatographie sur gel de silice (décomposition). Par traitement avec de la potasse dans l'éthanol il est transformé en sulfinamide (E) isoprénique 5.

*** Les proportions E/Z de ces sulfinamides 3e et 3k n'ont pas pu être déterminées en ¹H RMN ou par HPLC (décomposition). Elles ont été déterminées après une série de transformations sulfinamides → sulfonates de méthyle → phényl sulfoxydes → phényl sulfones puis mesure des proportions E/Z de ces sulfones. Nous devons signaler que nos essais de réaction du bromure de phénylmagnésium avec les sulfinamides 3e et 3k n'ont pas donné les phényl sulfoxydes correspondants.

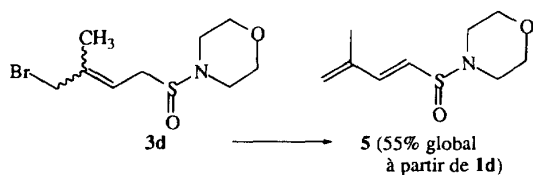


Fig 4

— La transposition des morpholine-4-sulfénates $I \rightarrow 3$ est généralement régiosélective, même à partir de l'alcool styréinique substitué **1x** (essai 25). Mais la réaction de l'alcool cinnamique **1t** (essai 20), qui a demandé cinq jours, a donné un mélange inséparable des deux sulfinamides **3t** minoritaire et **3't** majoritaire (fig 5). Pour comparaison, les trichlorométhane- et benzène-sulfénates de cinnamyle avaient donné seulement les cinnamyl sulfoxydes correspondants [5,9].

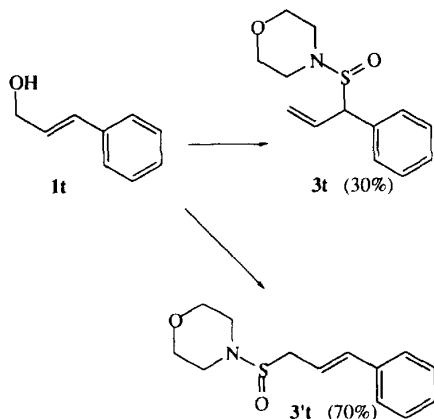


Fig 5

— La diastéréosélectivité de la transposition sigma-tropique [3.2] est généralement faible, sauf dans le cas du composé **3'v**. D'autres exemples de formation diastéréosélective de sulfinamides allyliques ont été présentés dans un mémoire antérieur [6].

— La géométrie de la double liaison formée est le plus souvent exclusivement *trans* (essais 2, 7-10, 12, 22-25). Mais certains alcools tertiaires (**1e**, **1k**) ont donné des mélanges de sulfinamides allyliques (*E*) et (*Z*). La géométrie de l'isomère majoritaire *E* a été indiquée par la suite de réactions indiquées à la fin du tableau I. Par oxydation ménagée du sulfonamide **3e**, nous avons obtenu le sulfonamide correspondant cristallisé **4** dont le spectre ^1H RMN NOESY confirme la structure *E*.

Les résultats des essais 13-18 peuvent être maintenant examinés en utilisant les états de transition TS_{1-4} analogues à ceux que nous avons proposés précédemment pour d'autres substrats I avec $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ et $\text{R}^4 = \text{alkyle}$ qui avaient préféré évoluer par les états de transition *endo transoïdes* [6]. Dans le cas des alcools **1m-r**, il n'y a pas lieu de considérer les états de transition *endo* ou *exo*, mais la géométrie *Z* des sulfinamides finaux (**3n**, **o**) majoritaires et (**3m**, **p-r**) uniques indique que leur formation a eu lieu préférentiellement

par TS_1 ou TS_2 *cisoïdes*. Sans doute la présence d'un groupe $\text{R}^3 = -\text{COX}$ ($\text{X} = \text{CH}_3$ ou O-CH_3) volumineux et polaire défavorise les états de transition TS_3 et TS_4 *transoïdes* à cause des interactions stériques entre R^3 et R^2 [10]. Mais l'alcool **1e** a préféré évoluer par un état de transition *transoïde* malgré la présence d'un groupe $\text{R}^3 = \text{CH}_3$.

Lithiens des sulfinamides allyliques

Afin d'obtenir un autre procédé général pour préparer des sulfinamides allyliques diversement substitués, il devenait intéressant d'examiner la possibilité de lithier en position α les sulfinamides allyliques **3** ($\text{R}^4 = \text{H}$), puis la réactivité de ces lithiens avec quelques électrophiles. A l'époque où ce travail avait été commencé, les α -lithio-sulfonamides avaient été très peu étudiés comparative-ment aux α -lithio-sulfoxydes qui étaient alors reconnus comme étant de très bons outils de synthèse. Corey et Durst [11] avaient publié en 1966-68 les premiers exemples concernant les méthane- et éthane-sulfonamides α -lithiés **IIa-d**; leurs meilleurs résultats avaient été obtenus avec les lithiens **IIc,d** et leurs réactions avec les aldéhydes, cétones et esters. Un peu plus tard, les lithiens **IIe,f,g** ont été préparés puis traités par CO_2 puis le sulfate de diméthyle [12] (fig 8).

La fragmentation de 2,2-diaryl-1,3-dithiolane 1,3-dioxydes par un excès de diisopropylamide de lithium (LDA) a donné les lithiosulfonamides **III** formés par addition du LDA sur les *S*-oxydes des thiocétones (sulfines) intermédiaires [13, 14]. Ces lithiens **III** ont été ensuite protonés ou deutériés mais, après traitement par l'iodure de *n*-butyle, n'ont pas donné les produits d'alkylation correspondants [13].

Les sulfonamides en question (**3**, $\text{R}^4 = \text{H}$) devaient être plus facilement lithiés que les méthane- ou éthane-sulfonamides $\text{N,N}'$ -disubstitués à cause de la situation allylique des hydrogènes en α du groupe sulfinyle. C'est pourquoi nous n'avons pas essayé le *n*-butyllithium à cause des risques d'une réaction secondaire [11]; le tableau II expose les résultats obtenus en effectuant la lithiation avec le LDA ou le méthyl lithium, puis l'alkylation par divers halogénures primaires saturés, allyliques ou benzyliques. L'emploi du méthyllithium donne en général de meilleurs rendements en sulfonamides substitués. On constate que les carbanions lithiés de sulfonamides allyliques ont été alkylés régiosélectivement en α du groupe sulfinyle mais avec une faible diastéréosélectivité [15], sauf pour le composé **3ja** (75/25). Les essais 33-35, 37 et 38 montrent que la lithiation-alkylation n'a pas modifié la géométrie *E* de la double liaison des sulfonamides de départ (fig 9, tableau II).

Nous avons brièvement examiné la réaction de quelques sulfonamides allyliques lithiés avec les aldéhydes qui ont effectivement donné les β -hydroxysulfonamides correspondants qui ont présenté l'inconvénient d'être instables à température ordinaire et de ne pas être purifiables par chromatographie sur silice, (fig 10).

Corey et Durst [11] avaient montré que le β -hydroxysulfonamide substitué issu de la réaction du lithien **IIb** avec la benzophénone, donnait par simple chauffage vers 80°C le 1,1-diphényléthylène par perte de SO_2 et de morpholine. Par chauffage à reflux dans le toluène, nos

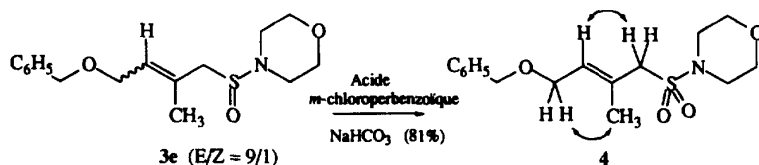


Fig 6

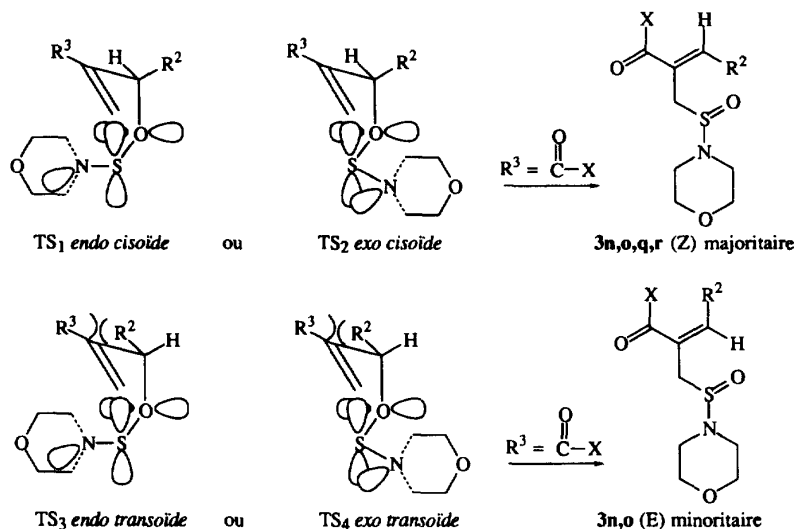


Fig 7

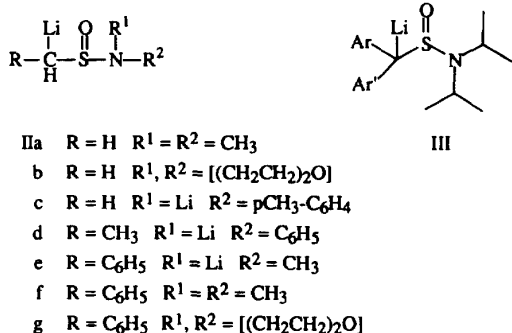


Fig 8

β -hydroxysulfonamides, fraîchement préparés, ont effectivement donné les polyènes correspondants **6** avec des rendements faibles ou moyens. Ces polyènes ont été trouvés majoritairement *E*. Nous n'avons pas réussi à améliorer cette formation de polyènes en traitant quelques hydroxy-sulfonamides par des catalyseurs acides du type Brønsted ou Lewis à 0°C* (fig 10, tableau III).

* Nous avons effectué quelques essais analogues avec un sulfonamide benzylique; la 4-[(phénylméthyl)sulfinyl]morpholine a été traitée par 1,1 équiv de LDA puis par un aldéhyde. Une thermolyse du produit brut dans le toluène à reflux a donné les oléfines suivantes : 1-méthoxy-4-styrylbenzène (62% global, *E/Z* = 61/39) et (pent-1-ényl)benzène (63% global, *E/Z* = 66/34); R Lorne, résultats non publiés.

Au cours de l'essai 41, le diène (*E*) **6c** s'est formé très majoritairement. Corey et Durst [16] ont montré que la décomposition thermique d'un hydroxysulfonamide de stéréochimie déterminée avait lieu par un processus de *cis*-élimination. Cela fait penser que le β -hydroxy-sulfonamide **3ca** devrait avoir une structure stéréochimique déterminée pour permettre la *cis*-élimination conduisant au diène (*E*) **6c**.

Après réaction du lithien du sulfonamide **3c** avec le benzaldéhyde et traitement de l'alcoolate lithié *in situ* par le chlorure d'acétyle, nous avons obtenu l'acétate de **3ca** cristallisé (69%) dont les spectres 1H et ^{13}C RMN montrent qu'il s'agit d'un diastéréoisomère pur. La stéréochimie indiquée dans la formule **3ca** (fig 11) correspond à l'état de transition hypothétique IV, que nous proposons par analogie avec l'un des deux états de transitions chaise et bateau responsables d'une *anti*-diastéréosélection pour la réaction des lithiens de sulfoxydes avec les aldéhydes [17].

Les bons résultats publiés sur quelques β -hydroxy-sulfonamides [11-16] qui, par chauffage modéré, donnent facilement les oléfines correspondantes nous ont amenés à essayer ce procédé dans la série des sulfonamides allyliques. Nous avons préparé le sulfonamide **7** à partir de la sulfonilmorpholine **3f** par une transamination mise au point dans notre laboratoire [18]. Puis en opérant selon Corey et Durst [11], la formation du dilithien suivie d'une réaction avec le benzaldéhyde et enfin une thermolyse dans le benzène à reflux nous ont donné le diène **6f** avec un rendement global faible. Nous n'avons pas essayé d'améliorer cette préparation de diènes mais le

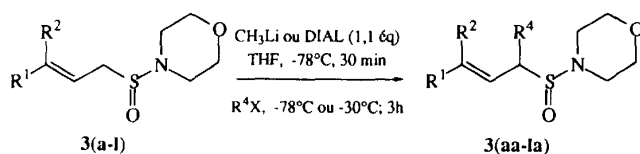


Fig 9

Tableau II.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	Conditions	Sulfonamides	Rdt (%)	Proportions E:Z	Proportions diastéréoisomères
26	3a	H	H	MeLi; 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ Br (1 équiv), -78°C	3aa	83	—	60:40
27	3a	H	H	LDA; <i>idem</i>	3aa	34	—	65:35
28	3a	H	H	MeLi; <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ I (1,1 équiv), -30°C	3ab	46	—	55:45
29	3a	H	H	LDA; <i>idem</i>	3ab	50	—	55:45
30	3a	H	H	MeLi; (<i>E</i>) C ₆ H ₅ CH=CH-CH ₂ Br (1,1 équiv), -78°C	3ac	78	—	55:45
31	3a	H	H	LDA; <i>idem</i>	3ac	59	—	55:45
32	3f	-(CH ₂) ₅ -	H	MeLi; 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ Br (1,1 équiv), -78°C	3fa	88	—	65:35
33	3i	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	H	MeLi; CH ₃ I (2 équiv), -30°C	3ia	84	10:0	60:40
34	3i	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	H	MeLi; C ₂ H ₅ I (4 équiv), -30°C	3ib	90	10:0	62:38
35	3j	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	MeLi; CH ₃ I (3 équiv), -30°C	3ja	84	10:0	75:25
36	3k	{ (CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂ } CH ₃		MeLi; (CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂ Br (1,1 équiv), -78°C	3ka	85	*	*
37	3l	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	H	MeLi; CH ₃ I (2 équiv), -30°C	3la	84	10:0	52:48
38	3l	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	H	LDA; <i>idem</i>	3la	68	10:0	55:45

* Les proportions des quatre isomères ne sont pas déterminables en ¹H RMN.

Tableau III.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	Polyènes	Rdt (%)*	E/Z**
39	3a	H	H	C ₆ H ₅ -CH=CH- (<i>E</i>)	6a	13	77:23
40	3a	H	H	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	6b	21	72:28
41	3c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	6c	56	>95:<5
42	3c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	6d	40	80:20
43	3c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH=CH- (<i>E</i>)	6e	30	80:20

* Calculé sur les deux étapes; ** Déterminé par CPV capillaire.

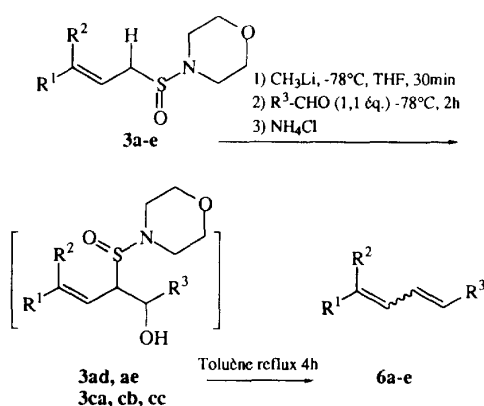


Fig 10

procédé de transamination **3f** → **7** a été trouvé applicable à d'autres sulfinyl-morpholines portant une chaîne vinylique ou allénique reliée au soufre [19] et peut être

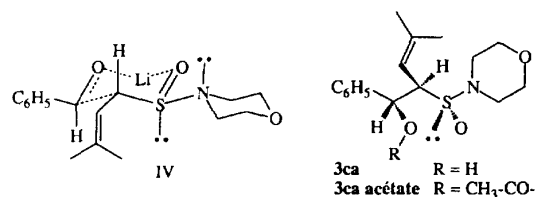


Fig 11

considéré comme complémentaire à la préparation classique de sulfinamides par réaction des sulfinyl-anilines avec les dérivés de Grignard [20] (fig 12).

Esters d'acides alc-2-ènesulfiniques substitués 7

Les nombreux sulfinamides allyliques **3** préparés ci-dessus sont devenus facilement accessibles pour en étudier la réactivité et les transformations en vue d'applications synthétiques. L'une de ces transformations

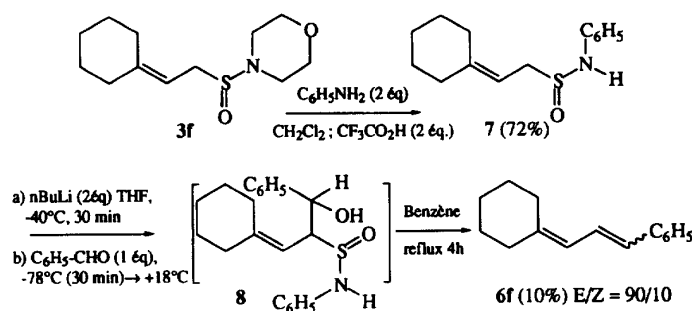


Fig 12

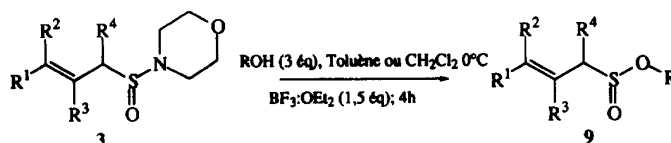


Fig 13

Tableau IV.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R	Sulfonates	Rdt (%)	E:Z
44	3b	CH ₃	H	H	H	CH(CH ₃) ₂	9aa	91	10:0
45	3c	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	9ba	86	—
46	3e	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	H	CH ₃	H	CH ₃	9ca	86	9:1*
47	3e	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	H	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	9cb	87	9:1
48	3f	-(CH ₂) ₅ -	H	H	H	CH ₃	9d	91	—
49	3g	nC ₅ H ₁₁	H	H	H	CH ₃	9e	86	10:0
50	3h	nC ₆ H ₁₃	H	H	H	CH ₃	9f	85	10:0
51	3i	nC ₇ H ₁₅	H	H	H	CH ₃	9g	72	10:0
52	3ia	nC ₇ H ₁₅	H	H	CH ₃	CH ₃	9h	84	10:0
53	3k	{ (CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂ } CH ₃	H	H	H	CH ₃	9i	83	5,5:4,5*
54	3l	nC ₈ H ₁₇	H	H	H	CH ₃	9ja	85	10:0
55	3l	nC ₈ H ₁₇	H	H	H	C(CH ₃) ₃	9jb	85	10:0
56	3q	H	H	H	nC ₄ H ₉	CH ₃	9k	87	—

* voir texte.

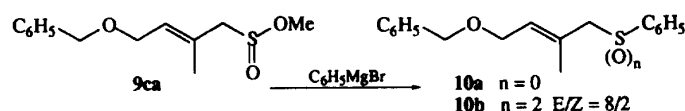


Fig 14

connues est celle des sulfinamides en sulfonates correspondants [21, 22]. Nous avons traité les sulfinamides 3 par un excès d'alcool simple dans le toluène à 0°C en présence d'éthérate de trifluorure de bore suivant un procédé recommandé pour l'estérification du (S)-(+)-N,N-diéthyl-4-méthylbenzènesulfinamide [22]. Ces conditions ont régulièrement donné les bons résultats exposés dans le tableau IV.

Les essais 44, 49-52, 54 et 55 montrent que la géométrie *E* des sulfinamides allyliques substitués n'est pas modifiée dans les conditions de l'estérification. Le rapport *E/Z* du composé 9ca a été déterminé par passage au phényl sulfoxyde correspondant 10a, puis à la sulfone 10b. Pour vérifier que la réaction de Grignard avec le sulfinate allylique ne risquait pas

d'isomériser partiellement la géométrie de la double liaison, nous avons traité le sulfinate 9aa par le bromure de phénylmagnésium pour obtenir le (*E*)-but-2-énylsulfinyl benzène (75%) pur. Le même traitement appliqué au sulfinate 9i a donné les [(3,7-diméthyl-octa-1,6-diényl)sulfinyl]benzènes dont les proportions *E/Z* ont été déterminées par HPLC.

Si les transpositions sigmatropiques [3.2] d'arène-sulfonates d'alcools propargyliques ou allyliques sont classiques [23], celles concernant les sulfonates portant une chaîne carbonée aliphatique reliée au soufre sont rares [24]. C'est pourquoi nous avons traité quelques sulfinamides 3 par des alcools α-acétyléniques substitués dans les conditions de la figure 15 pour obtenir les sulfonates 9 du tableau V. Par chauffage dans le toluène à

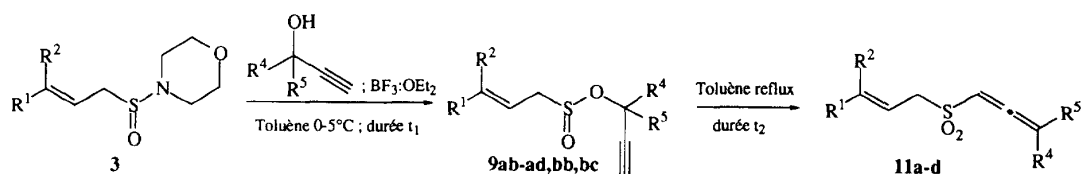


Fig 15

Tableau V.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	t ¹ (h)	Sulfonates	Rdt (%)	t ² (h)	Sulfones	Rdt (%)
57	3b	CH ₃	H	H	H	4	9ab	74	7	11a	80
58	3b	CH ₃	H	CH ₃	H	48	9ac	93	7	11b	41
59	3b	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	48	9ad	30	—	—	—
60	3c	CH ₃	CH ₃	H	H	7	9bb	57	20	11c	24
61	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	48	9bc	60	20	11d	14

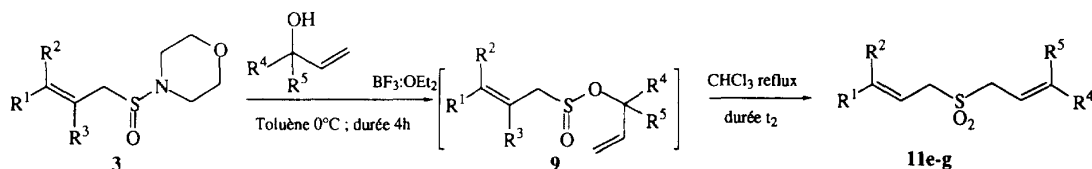


Fig 16

Tableau VI.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Produits	Rdt (%)	Proportions E:Z
62	3c	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	11e	85	—
63	3e	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	11f	82	9:1
64	3j	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H	11g*	83	10:0

* voir texte.

reflux, on peut obtenir les sulfones α -allyliques α' -alléniques **11a-d** dont les rendements n'ont pas été optimisés.

Le procédé d'estérification de certains sulfinamides **3** par les alcools allyliques tertiaires a donné directement les sulfones bis allyliques **11e,f** avec de bons rendements (fig 16, tableau VI). Il faut noter ici les conditions douces de la transposition sigmatropique [3.2]. des sulfonates intermédiaires, sans doute favorisée par la présence d'acide de Lewis. Avec un alcool allylique secondaire, la réaction d'estérification a donné un mélange de sulfinate et de la sulfone correspondante. Par chauffage de ce mélange dans le chloroforme à reflux pendant 2 h, on obtient la sulfone (*E,E*)-**11g** pure. Le procédé de la figure 16 à l'intérêt de conduire facilement à des sulfones bis allyliques dissymétriques et complète l'ancienne préparation [24a] de composés analogues symétriques.

En conclusion de ce paragraphe, les esters d'acides alc-2-ènesulfiniques diversement substitués sont maintenant facilement accessibles par un procédé général qui complète les anciennes préparations d'alc-2-ènesulfinates à partir de sulfoxyates [25] et la récente éne-réaction des oléfines avec le chlorure de thionyle en

présence d'un acide de Lewis suivie d'une estérification [26].

Hydrolyse acido-catalysée des 4-sulfinyl morpholines allyliques. Etude de la stéréosélectivité de la formation d'oléfines (*E*). Formation de certains acides alc-2-ènesulfiniques stabilisés

Les acides sulfiniques homoconjugués V sont connus pour perdre facilement le dioxyde de soufre par une réaction rétro-énique [27] et donner finalement des oléfines.

Les acides V instables ne sont généralement pas isolables et ont été jusqu'à présent formés *in situ* :

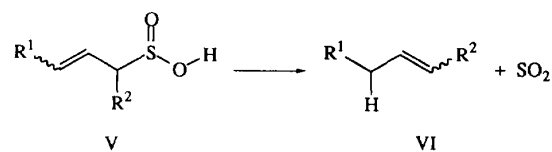


Fig 17

Tableau VII.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Conditions	Oléfines	Rdt (%)	E:Z
65	3e	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	H	CH ₃	H	H ₂ O, 1,4-dioxane, 0°C, 2 h	12a	91	—
66	3e	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	H	CH ₃	H	D ₂ O, THF, 0°C, 2 h	12b	90	—
67	3k	$\left\{ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	H	H	H	H ₂ O, 1,4-dioxane, 0°C, 2 h	12c	82	—
68	3l	nC ₈ H ₁₇	H	H	H	H ₂ O, 1,4-dioxane, 0°C, 60 min	12d	90	—
69	3l	nC ₈ H ₁₇	H	H	H	D ₂ O, THF, 0°C, 60 min	12e	90	—
70	3aa	H	H	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	H ₂ O, 1,4-dioxane, 60°C, 90 min	12f	63	77:23
71	3ab	H	H	H	nC ₈ H ₁₇	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12g	81	71:29
72	3ac	H	H	H	C ₆ H ₅ CH=CH-CH ₂	H ₂ O, 1,4-dioxane, 0°C, 2 h	12h	60	77:23
73	3ja	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H ₂ O, 1,4-dioxane, 60°C, 90 min	12f	18	72:28
74	3la	nC ₈ H ₁₇	H	H	CH ₃	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12i	70	69:31
75	3ia	nC ₇ H ₁₅	H	H	CH ₃	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12g	78	82:18
76	3ib	nC ₇ H ₁₅	H	H	C ₂ H ₅	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12j	77	67:33
77	3v	nC ₇ H ₁₅	H	H	CH(CH ₃) ₂	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12k	77	91:9
78	3'v	nC ₇ H ₁₅	H	H	CH(CH ₃) ₂	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12k	79	91:9
79	3w	nC ₇ H ₁₅	H	H	C(CH ₃) ₃	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12l	25	>99:<1
80	3x	nC ₇ H ₁₅	H	H	C ₆ H ₅	H ₂ O, 1,4-dioxane, 20°C, 2 h	12m	67	>99:<1
81	3u	CH ₃	CH ₃	H	nC ₈ H ₁₇	H ₂ O, 1,4-dioxane, 60°C, 90 min	12k	50	>99:<1
82	3fa	-(CH ₂) ₅ -	H	H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂	H ₂ O, 1,4-dioxane, 60°C, 90 min	12n	54	>99:<1
83	3ka	$\left\{ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	H	H	(CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂	H ₂ O, 1,4-dioxane, 60°C, 90 min	12o	53	>99:<1

— par hydrolyse d'oxydes de dihydrothiazines préparés par réaction de Diels-Alder des diènes avec des N-sulfinyl-anilines ou sulfonamides [28a-e];

— par action du dioxyde de soufre sur les oléfines [29];
— par oxydation ménagée d'un thiol allylique [30];
— en réduisant par l'amalgame de sodium des β-céto-sulfones allyliques [31];

— enfin par acidolyse de sulfinates allyliques de tri-butylétain [32].

La grande facilité d'accès à des sulfinamides allyliques diversement substitués nous a incités à étudier leur transformation en oléfines par hydrolyse avec perte de SO₂. Nous avons essayé certaines conditions : hydrolyse alcaline suivie d'acidification [33] ou hydrolyse par les acides minéraux dilués [34] en milieu homogène ou hétérogène. Mais ces conditions ont donné des rendements faibles en oléfines. Les bons résultats obtenus précédemment pour la transformation des sulfinamides en esters sulfiniques (fig 13, tableau IV) nous ont amenés à essayer ces conditions dans un solvant contenant trois équivalents d'eau à la place d'alcool ROH. Ces nouvelles conditions exposées dans la figure 18 ont donné les résultats du tableau VII avec les commentaires suivants :

— Les essais 66 et 69 montrent que le remplacement de l'eau par l'oxyde de deutérium permet la préparation d'oléfines régiosélectivement deutériées **12b,e**.

— L'hydrolyse des sulfinamides «primaires» (**3**, R⁴ = H) peut se faire à 0°C (essais 65-69) et celle de la plupart des sulfinamides «secondaires» avec R⁴ = alkyle ont été réalisées à température ambiante. Une température de réaction plus élevée (60°C) a été trouvée nécessaire pour la transformation de certains sulfinamides contenant une double liaison portant des substituants qui défavorisent leur protonation dans le sens nécessaire pour que l'acide sulfinique allylique intermédiaire perde SO₂ par une réaction rétro-énique [35] (essais 73, 81-83).

— Les rendements en oléfines **12** sont généralement acceptables. L'essai 73 concerne un sulfinamide styréni-que **3ja**; il est possible que l'acide sulfinique correspondant préfère donner lieu à la réaction classique de disproportionation [36] et les produits correspondants ont échappé à notre investigation. Dans l'essai 79, le substrat **3u** porte un groupe *t*-butyle volumineux qui peut rendre difficile l'hydrolyse acido-catalysée du groupe sulfinamide voisin.

— Les proportions *E/Z* des oléfines sont en moyenne de 67-82/33-18 (essais 70-76). Il a été intéressant de constater que dans la série des sulfinamides **3** avec R¹ = C₇H₁₅, R² = R³ = H (essais 75-80), le rapport *E:Z* augmente avec la taille du substituant R⁴, et la formation d'oléfine (*E*) devient entièrement stéréosélective quand le groupe R⁴ est *t*-butyle ou phényle (essais 79, 80).

— Les résultats des essais 77-78 indiquent que le rapport *E:Z* des oléfines ne dépend pas des proportions diastéréoisomériques du sulfinamide de départ.

— Finalement, trois sulfinamides portant deux substituants R¹ et R² sur le carbone γ de la chaîne allylique ont donné les oléfines correspondantes (*E*) pures (essais 81-83).

Au sujet de l'analyse des facteurs importants qui peuvent contrôler la géométrie des oléfines formées pendant la perte de SO₂, la littérature ne donne pas beaucoup d'informations [28c,d,e, 31, 32], sans doute à cause des procédés assez peu versatiles qui avaient été utilisés

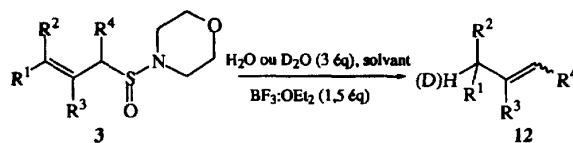


Fig 18

pour former *in situ* les acides sulfiniques allyliques portant divers substituants. Nos résultats exposés dans le tableau VII peuvent maintenant être discutés en utilisant les états de transition VII et VIII qui sont similaires avec ceux proposés par certains auteurs [28d,e].

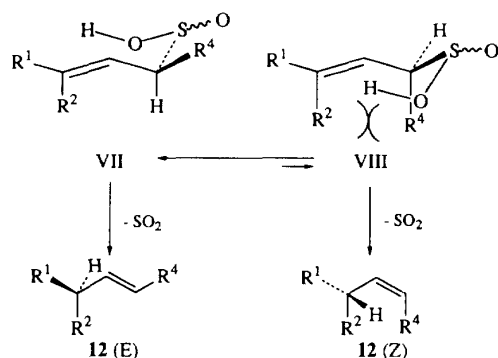


Fig 19

L'état de transition VII (R² = H, R¹ = R⁴ = alkyle) avec un groupe R⁴ pseudo équatorial est favorisé et sa prédominance augmente avec la taille de «l'ancre» équatoriale R⁴. Quand R¹, R² et R⁴ sont tous des groupes alkyle, la gêne A^(1,3) figurant dans l'état de transition VIII est visiblement la raison majeure qui contrôle la formation des oléfines (E) pures. Cette interprétation explique aussi d'autres résultats concernant l'hydrolyse de 3,6-dihydrothiazine 1-oxydes substitués qui avaient donné des oléfines (E) pures en passant par l'état de transition VII avec R¹ = H ou alkyle, R² et R⁴ = alkyles [28c,d,e].

Pour hydrolyser les sulfinamides (3n,o,q,r) qui portent une fonction carbonyle α,β-éthylénique, le procédé précédent avec l'éthérate de trifluorure de bore n'a pas donné de bons résultats. Mais l'utilisation d'acide méthanesulfonique (1 équiv) à 0°C a donné les acides

sulfiniques substitués 13a-d bruts bien caractérisés par leurs spectres ¹H RMN (fig 20 et tableau VIII).

La structure de l'acide sulfinique méthoxycarbonylé 13d a été confirmée par traitement avec l'iodure de méthyle et le carbonate de potassium qui a donné l'ester sulfone 14 (fig 21).

L'isolement de ces nouveaux acides sulfiniques allyliques fonctionnalisés 13a-d est assez surprenant mais leur stabilité relative peut s'expliquer par la conjugaison de leur double liaison avec un groupe électroattracteur, ce qui les rend difficiles à protoner dans le sens nécessaire à l'expulsion du dioxyde de soufre. On peut aussi, dans une moindre mesure, considérer une stabilisation de ces acides sulfiniques par l'établissement d'une liaison hydrogène -S(O)OH...O=C(X,R).

Par chauffage à reflux dans le chlorure de méthylène les acides sulfiniques 13a-d ont finalement donné les composés carbonylés α-méthyléniques correspondants 12p-s.

Enfin nous avons examiné la possibilité de réaliser une fragmentation thermique de l'undéc-2-ène-1-sulfinate de *t*-butyle 9jb.

Quelques résultats ont été publiés sur la thermolyse des esters sulfiniques simples par le processus indiqué dans la formule IX [37]. Par simple chauffage du sulfinate 9jb vers 120°C à pression atmosphérique, nous avons obtenu un produit qui n'est pas l'allène XI mais l'oléfine 12d. Ce résultat suggère que le sulfinate de *t*-butyle 9jb a préféré subir une élimination thermique analogue à celle bien connue pour les acétates X [38]. Un essai de thermolyse dans les mêmes conditions d'un autre sulfinate de *t*-butyle 9cb, a donné l'oléfine 12a. Quoique, à notre connaissance, ce type d'élimination soit nouveau pour les sulfinates, nous n'avons pas poursuivi cette étude parce que cette préparation d'oléfines à partir des sulfinates de *t*-butyle demande deux étapes à partir des sulfinamides alors que l'hydrolyse acido-catalysée des sulfinamides donne directement les oléfines.

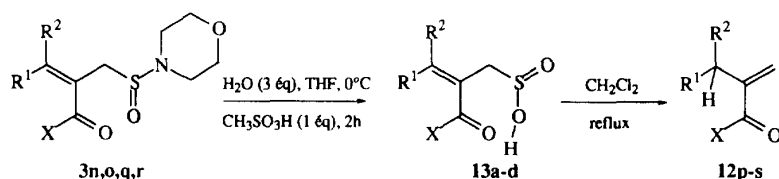


Fig 20

Tableau VIII.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	X	Rdts (%) en acides sulfiniques bruts 9 (E:Z)		Rdts globaux (%) en oléfine (3n-r → 12p-s)	
84	3n (E/Z = 1/9)	$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ n\text{C}_3\text{H}_7 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} n\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$	CH ₃	13a	89 (1:9)	12p	53
85	3o (E/Z = 3,4/6,6)	$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ n\text{C}_3\text{H}_7 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} n\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{Bmatrix}$	OCH ₃	13b	90 (3,4:6,6)	12q	51
86	3q	H	C ₆ H ₅	CH ₃	13c	88 (0:10)	12r	50
87	3r	H	C ₆ H ₅	OCH ₃	13d	92 (0:10)	12s	60

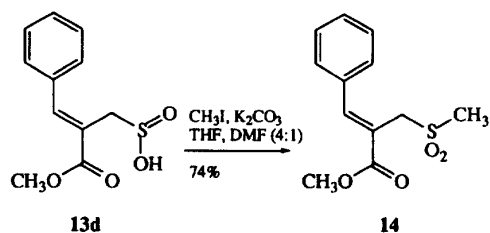


Fig 21

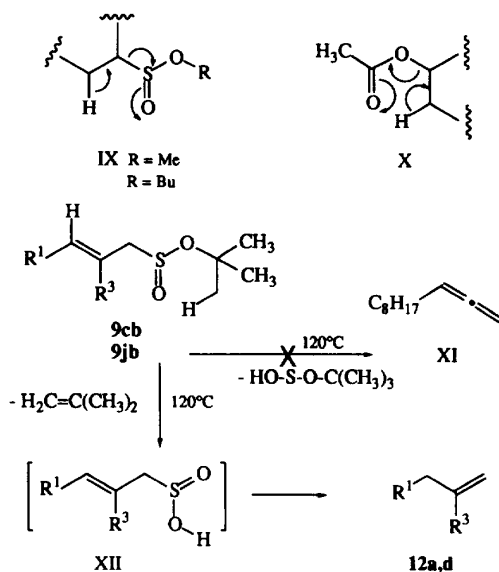


Fig 22

Conclusion

Les résultats ci-dessus ont exposé :

- une préparation générale de 4-(alc-2'-ènesulfinyl) morpholines diversement substituées par un procédé simple et efficace; cela complète la éne-réaction des oléfines avec les *N*-sulfinylarènesulfonamides [39] et avec les *N*-sulfinyl carbamates [40] qui conduisent à des alc-2-ènesulfinamides portant un hydrogène et un groupe électroattracteur sur l'atome d'azote;
- la nouvelle alkylation régiosélective en α des lithiens de sulfinamides allyliques qui permet d'élargir l'accès à des composés diversement substitués;
- la transformation facile des 4-sulfinyl morpholines allyliques en esters sulfiniques correspondants qui sont des outils bien reconnus pour la synthèse organique;
- et enfin une meilleure compréhension des facteurs stéréochimiques qui gouvernent la formation des oléfines (*E*) pendant l'hydrolyse acido-catalysée des sulfinamides allyliques.

Ces résultats apportent aussi une meilleure connaissance de la réactivité des sulfinamides qui étaient jusqu'alors relativement peu étudiés et qui peuvent maintenant être considérés comme très utiles pour la préparation d'une variété d'autres fonctions soufrées.

Partie expérimentale

Pour les indications générales, voir référence [41].

Tous les alcools allyliques utilisés dans ce travail sont connus, sauf 1u.

2-Méthylodéc-3-én-2-ol 1u

- Le 2-méthylodéc-3-yn-2-ol est préparé par réaction du décynure de lithium sur l'acétone selon un mode opératoire décrit dans la littérature [42]. Rdt = 65%.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,2 (t, $J = 7$ Hz, 2H); 2,1-2,0 (m, 1H); 1,5 (s, 6H); 1,4-1,2 (m, 12H); 0,9 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 85,1 (s); 82,3 (s); 65,0 (s); 31,7 (t); 31,6 (q); 29,1 (t); 29,0 (t); 28,7 (t); 28,6 (t); 22,5 (t); 18,4 (t); 13,9 (q).

SM (IC); m/z : 214 ($M^+ + 18$, 12); 196 (M^+ , 100); 181 (49).

IR (film, cm^{-1}) : 3 380, 2 240.

- ensuite le 2-méthylodéc-3-yn-2-ol est réduit par l'hydruure de lithium et d'aluminium selon la méthode de la littérature [43].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,7-5,6 (m, 2H); 2,1-1,95 (m, 2H); 1,45-1,2 (m, 12H); 1,3 (s, 6H); 0,94-0,84 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 216 ($M^+ + 18$, 32); 200 ($M^+ + 2$, 5); 199 ($M^+ + 2$, 12); 198 (M^+ , 100).

Chlorure de morpholine-4-sulfényle 2

Il est facilement préparé en deux étapes à partir de la morpholine et de monochlorure de soufre S_2Cl_2 par un procédé décrit [41]. Pendant la distillation de ce chlorure sous 0,1 mm Hg, il est recommandé de bien calorifuger la petite colonne Vigreux et la température du bain d'huile ne doit pas dépasser 90°C . Le chlorure peut être conservé à -18°C pendant plusieurs semaines.

Préparation des sulfinamides allyliques 3a-x

Nous avons utilisé le procédé A décrit antérieurement [6].

Les sulfinamides allyliques, après purification par chromatographie-éclair, peuvent, en général, être conservés à -18°C pendant quelques semaines sans décomposition notable.

• 4-(Prop-2-énysulfinyl)morpholine 3a

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,9-5,7 (m, 1H); 5,4-5,3 (m, 2H); 3,9-3,7 (m, 4H); 3,55 (d, $J = 7$ Hz, 2H); 3,3 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 126,3 (d); 121,6 (t); 66,1 (t); 55,7 (t); 45,0 (t).

SM (IC); m/z : 193 ($M^+ + 18$, 12); 176 ($M^+ + 1$, 100); 160 (10); 134 (33).

Anal calc pour $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$: C 47,98; H 7,47; N 7,99. Tr : C 48,07; H 7,52; N 8,02.

• 4-(But-2-énysulfinyl)morpholine 3b

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,82 (dqt, $J = 16,6$ et 1 Hz, 1H); 5,42 (tdq, $J = 16, 7$ et 2 Hz, 1H); 3,9-3,7 (m, 4H); 3,48 (ddq, $J = 7, 1$ et 1 Hz, 2H); 3,28-3,18 (m, 4H); 1,76 (ddt, $J = 6, 2$ et 1 Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 133,3 (d); 118,8 (d); 66,3 (t); 55,1 (t); 45,2 (t); 17,7 (q).

SM (IC); m/z : 189 (M^+ , 1); 173 (1); 135 (12); 134 (100).

Anal calc pour $C_8H_{15}NO_2S$: C 50,79; H 7,93; N 7,41.
Tr : C 50,84; H 8,11; N 7,32.

• 4-[(3-Méthylbut-2-ényl)sulfinyl]morpholine **3c**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,16 (th, $J = 8$ et 1 Hz, 1H); 3,86-3,76 (m, 4H); 3,6-3,4 (m, 2H); 3,3-3,1 (m, 4H); 1,8 (d, $J = 1$ Hz, 3H); 1,72 (d, $J = 1$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 139,9 (s); 112,0 (d); 66,7 (t); 55,5 (t); 45,5 (t); 25,7 (q); 18,2 (q).

SM (IC); m/z : 203 (M^+ , 1); 135 (30); 134 (16); 87 (25); 69 (100).

Anal calc pour $C_9H_{17}NO_2S$: C 53,20; H 8,37; N 6,89.
Tr : C 53,46; H 8,47; N 6,85.

• 4-[(4-Bromo-3-méthylbut-2-ényl)sulfinyl]morpholine **3d**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,60 (t large, $J = 8$ Hz, 1H); 3,95 (s, 2H); 3,85-3,75 (m, 4H); 3,6-3,4 (m, 2H); 3,3-3,1 (m, 4H); 1,84 (s large, 3H).

4-[(3-Méthylbuta-1,3-diényl)sulfinyl]morpholine **5**

Une solution de bromosulfonamide **3d** brute (2,82 g, 10 mmol) dans l'éthanol à 95°C (10 mL) est traitée par de la potasse (660 mg, 10 mmol) à température ordinaire pendant 4 h. Le traitement habituel et une chromatographie-éclair donnent le sulfonamide (**5**) isoprénique pur **5**.

F = 40-41°C (éther-pentane).

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,00 (d, $J = 15$ Hz, 1H); 6,18 (d, $J = 15$ Hz, 1H); 5,40-5,30 (m, 2H); 3,82-3,72 (m, 4H); 3,2-3,1 (m, 4H); 1,92 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 141,6 (d); 138,8 (s); 129,3 (d); 122,7 (t); 66,5 (t); 45,5 (t); 18,3 (q).

SM (IC); m/z : 202 (M^+ + 1, 1); 185 (1); 153 (48); 138 (33); 134 (5); 99 (17); 86 (25); 65 (15); 56 (100).

Anal calc pour $C_9H_{15}NO_2S$: C 53,70; H 7,51; N 6,96.
Tr : C 53,45; H 7,51; N 6,74.

• 4-{[2-Méthyl-4-(phénylméthoxy)but-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3e**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,45-7,25 (m, 5H); 5,72 (t large, $J = 6$ Hz, 1H); 4,53 (s, 2H); 4,1 (d, $J = 6$ Hz, 2H); 3,7-3,6 (m, 4H); 3,42 (s, 2H); 3,35-3,05 (m, 4H); 1,78 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 137,8 (s); 129,4 (d); 128,3 (s); 128,1 (d); 127,5 (d); 127,4 (d); 72,0 (t); 67,3 (t); 66,5 (t); 55,5 (t); 45,5 (t); 17,7 (q).

SM (IC); m/z : 331 (M^+ + 18, 14); 315 (M^+ + 2, 22); 314 (M^+ + 1, 100).

Anal calc pour $C_{16}H_{23}NO_3S$: C 62,13; H 7,44; N 4,53.
Tr : C 61,67; H 7,62; N 4,63.

• 4-[(2-Cyclohexylidèneéthyl)sulfinyl]morpholine **3f**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,07 (t large, $J = 8$ Hz, 1H); 3,82-3,70 (m, 4H); 3,60-3,40 (m, 2H); 3,22-3,08 (m, 4H); 2,25-2,10 (m, 4H); 1,62-1,46 (m, 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, $CDCl_3$, δ) : 148,1 (s); 108,5 (d); 66,8 (t); 50,8 (t); 45,7 (t); 37,1 (t); 29,2 (t); 28,4 (t); 27,8 (t); 26,5 (t).

SM (IC); m/z : 261 (M^+ + 18, 14); 245 (M^+ + 2, 26); 244 (M^+ + 1, 100).

Anal calc pour $C_{12}H_{21}NO_2S$: C 59,23; H 8,70; N 5,76.
Tr : C 59,56; H 8,61; N 5,62.

• 4-(Oct-2-énylsulfinyl)morpholine **3g**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,78 (dtt, $J = 16$, 7 et 1 Hz, 1H); 5,39 (dtt, $J = 16$, 6,5 et 1 Hz, 1H); 3,85-3,70 (m, 4H); 3,48 (d, $J = 7$ Hz, 2H); 3,30-3,10 (m, 4H); 2,15-2,01 (m, 2H); 1,48-1,19 (m, 6H); 0,94-0,86 (m, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, $CDCl_3$, δ) : 138,9 (d); 118,0 (d); 66,4 (t); 55,3 (t); 45,2 (t); 32,1 (t); 31,5 (t); 29,0 (t); 28,9 (t); 22,7 (t); 13,8 (q).

SM (IC); m/z : 263 (M^+ + 18, 12); 247 (M^+ + 2, 30); 246 (M^+ + 1, 100).

Anal calc pour $C_{12}H_{23}NO_2S$: C 58,74; H 9,45; N 5,71.
Tr : C 58,80; H 9,61; N 5,67.

• 4-(Non-2-énylsulfinyl)morpholine **3h**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,81 (dtt, $J = 15,5$ et 7,5 et 1 Hz, 1H); 5,41 (dtt, $J = 15,5$, 7 et 1 Hz, 1H); 3,86-3,71 (m, 4H); 3,47 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 3,33-3,15 (m, 4H); 2,16-2,02 (m, 2H); 1,51-1,20 (m, 8H); 0,95-0,85 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 138,7 (d); 117,8 (d); 66,5 (t); 55,2 (t); 45,4 (t); 32,3 (t); 31,8 (t); 29,1 (t); 28,8 (t); 22,5 (t); 14,0 (q).

SM (IC); m/z : 277 (M^+ + 18, 8); 261 (M^+ + 2, 25); 260 (M^+ + 1, 100).

Anal calc pour $C_{13}H_{25}NO_2S$: C 60,19; H 9,71; N 5,4.
Tr : C 60,27; H 9,59; N 5,50.

• 4-(Déc-2-énylsulfinyl)morpholine **3i**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,8 (dtt, $J = 15$, 7 et 1 Hz, 1H); 5,38 (dtt, $J = 15$, 7,5 et 1 Hz, 1H); 3,89-3,72 (m, 4H); 3,50 (d, $J = 7$ Hz, 2H); 3,30-3,10 (m, 4H); 2,18-2,03 (m, 2H); 1,50-1,15 (m, 10H); 0,93-0,85 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 139,0 (d); 117,9 (d); 66,5 (t); 55,4 (t); 45,6 (t); 32,3 (t); 31,8 (t); 29,2 (t); 29,0 (t); 28,8 (t); 22,4 (t); 14,0 (q).

SM (IC); m/z : 291 (M^+ + 18, 11); 275 (M^+ + 2, 23); 274 (M^+ + 1, 100).

Anal calc pour $C_{14}H_{27}NO_2S$: C 61,50; H 9,95; N 5,12.
Tr : C 61,46; H 9,87; N 5,05.

• 4-{[3-(4-Méthylphényl)prop-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3j**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,28-7,10 (m, 2H); 7,10-6,87 (m, 3H); 6,50 (dt, $J = 16$ et 1 Hz, 1H); 5,90 (dt, $J = 16$ et 7 Hz, 1H); 3,8-3,65 (m, 4H); 3,60 (dt, $J = 7$ et 1 Hz, 2H); 3,25-3,0 (m, 4H); 2,30 (s, 3H).

SM (IC); m/z : 283 (M^+ + 18, 9); 267 (M^+ + 2, 27); 266 (M^+ + 1, 100).

Anal calc pour $C_{14}H_{19}NO_2S$: C 63,36; H 7,22; N 5,28.
Tr : C 66,41; H 7,17; N 5,37.

• 4-[(3,7-Diméthyl-octa-2,6-diényl)sulfinyl]morpholine **3k**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,16-5,05 (m, 2H); 3,8-3,6 (m, 4H); 3,55-3,45 (m, 2H); 3,24-3,04 (m, 4H); 2,13-2,03 (m, 4H); 1,78 et 1,72 (s, 3H); 1,67 (s, 3H); 1,60 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) isomère minoritaire : 143,5 (s); 132,0 (s); 123,2 (d); 112,4 (d); 66,6 (t); 65,6 (t); 51,2 (t); 45,5 (t); 32,2 (t); 26,3 (t); 25,4 (q); 23,4 (q); 15,0 (q).

Isomère majoritaire : 143,4 (s); 131,6 (s); 123,4 (d); 111,7 (d); 66,8 (t); 66,6 (t); 51,4 (t); 45,5 (t); 39,4 (t); 26,1 (t); 25,4 (q); 17,5 (q); 16,6 (q).

SM (IC); m/z : 273 (M^+ + 2, 10); 272 (M^+ + 1, 42); 185 (20); 167 (15); 138 (10); 137 (100); 136 (17); 135 (25); 134 (46).

Anal calc pour $C_{14}H_{25}NO_2S$: C 61,99; H 9,23; N 5,16.
Tr : C 61,79; H 9,21; N 5,35.

• 4-([Undéc-2-énysulfinyl]morpholine **3l**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,8 (dt, $J = 15$ et 6,5 Hz, 1H); 5,36 (dt, $J = 15$, 7 et 1 Hz, 1H); 3,84-3,74 (m, 4H); 3,5 (d, $J = 7$ Hz, 2H); 3,3-3,1 (m, 4H); 2,15-2,0 (m, 2H); 1,45-1,20 (m, 12H); 0,94-0,84 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 139,2 (d); 117,7 (d); 66,6 (t); 55,6 (t); 45,5 (t); 32,4 (t); 31,7 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 28,9 (t); 28,8 (t); 22,5 (t); 13,9 (q).

SM (IC); m/z : 305 ($\text{M}^+ + 18$, 5); 289 ($\text{M}^+ + 2$, 15); 288 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 287 (M^+ , 34); 134 (22).

Anal calc pour $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}$: C 62,71; H 10,10; N 4,87. Tr : C 62,54; H 10,19; N 5,06.

• 4-([2-Cyanohe-2-ényl]sulfinyl]morpholine **3m**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,5 (t, $J = 8$ Hz, 1H); 3,98-3,78 (m, 4H); 3,72 (d, $J = 14$ Hz, 1H); 3,55 (d, $J = 14$ Hz, 1H); 3,35-3,15 (m, 4H); 2,45 (dt, $J = 8$ et 7,5 Hz, 2H); 1,55 (h, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,0 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 154,9 (d); 116,5 (s); 104,9 (s); 66,3 (t); 54,9 (t); 45,8 (t); 33,7 (t); 21,5 (t); 13,3 (q).

SM (IC); m/z : 260 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 243 ($\text{M}^+ + 1$, 36).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C 54,52; H 7,48; N 11,56. Tr : C 54,63; H 7,37; N 11,48.

• 4-([2-Acétyle-2-ényl]sulfinyl]morpholine **3n**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,98 (t, $J = 7$ Hz, 1H); 4,22 (d, $J = 13$ Hz, 1H); 3,8-3,7 (m, 4H); 3,58 (d, $J = 13$ Hz, 1H); 3,3-3,0 (m, 4H); 2,42 (dt, $J = 7$ et 6,5 Hz, 2H); 2,40 (s, 3H); 1,65-1,50 (m, 2H); 1,00 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 197,3 (s); 148,7 (d); 131,7 (s); 66,4 (t); 47,8 (t); 45,5 (t); 31,5 (t); 24,9 (q); 21,9 (t); 13,6 (q).

SM (IC); m/z : 277 ($\text{M}^+ + 18$, 2); 261 ($\text{M}^+ + 2$, 14); 260 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 190 (16); 173 (12); 142 (8); 134 (17).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$: C 55,57; H 8,16; N 5,40. Tr : C 55,48; H 8,11; N 5,29.

• 2-([Morpholin-4-ylsulfinyl]méthyl]hex-2-énoate de méthyle **3o**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,01 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H); 4,2 (d, $J = 12$ Hz, 1H); 3,9 (s, 3H); 3,8-3,7 (m, 4H); 3,60 (d, $J = 12$ Hz, 1H); 3,3-3,0 (m, 4H); 2,40 (dt, $J = 7$ et 6,5 Hz, 2H); 1,60-1,55 (m, 2H); 1,00 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 166,2 (s); 148,3 (d); 133,8 (s); 66,5 (t); 52,0 (q); 47,9 (t); 45,7 (t); 31,6 (t); 22,0 (t); 13,7 (q).

SM (IC); m/z : 293 ($\text{M}^+ + 18$, 15); 277 ($\text{M}^+ + 2$, 22); 276 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 134 (34).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$: C 52,34; H 7,32; N 5,09. Tr : C 52,21; H 7,22; N 4,97.

• 2-([Morpholin-4-ylsulfinyl]méthyl]-3-phénylprop-2-énenitrile **3p**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,9-7,8 (m, 2H); 7,6-7,45 (m, 3H); 7,2 (s, 1H); 4,0-3,8 (m, 5H); 3,75 (d, $J = 14$ Hz, 1H); 3,4-3,15 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 149,2 (d); 132,5 (s); 131,0 (d); 128,9 (d); 118,0 (s); 100,0 (s); 66,4 (t); 56,8 (t); 45,8 (t).

SM (IC); m/z : 294 ($\text{M}^+ + 18$, 35); 277 ($\text{M}^+ + 1$, 26); 135 (100).

• 4-([3-Oxo-2-phénylméthylène]butyl]sulfinyl]morpholine **3q**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,88 (s, 1H); 7,7-7,6 (m, 2H); 7,58-7,48 (m, 3H); 4,20 (d, $J = 12,5$ Hz, 1H); 3,96 (d, $J = 12,5$ Hz, 1H); 3,75-3,6 (m, 4H); 3,2-3,0 (m, 4H); 2,55 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 198,2 (s); 144,2 (d); 133,9 (s); 131,9 (s); 129,3 (d); 128,8 (d); 128,5 (d); 66,3 (t); 48,9 (t); 45,4 (t); 25,3 (q).

SM (IC); m/z : 295 ($\text{M}^+ + 2$, 6); 294 ($\text{M}^+ + 1$, 35); 246 (6); 237 (8); 224 (5); 207 (52); 205 (16); 190 (11); 178 (94); 161 (100); 152 (15); 135 (54).

Anal calc pour $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$: C 61,41; H 6,53; N 4,77. Tr : C 61,38; H 6,55; N 4,69.

• 2-([Morpholin-4-ylsulfinyl]méthyl]-3-phénylprop-2-énoate de méthyle **3r**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 8,02 (s, 1H); 7,6-7,4 (m, 5H); 4,2 (d, $J = 13$ Hz, 1H); 4,0 (d, $J = 13$ Hz, 1H); 3,9 (s, 3H); 3,7-3,6 (m, 4H); 3,2-3,0 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 167,0 (s); 143,8 (d); 134,0 (s); 129,2 (d); 128,9 (d); 128,6 (d); 122,6 (s); 66,4 (t); 52,2 (q); 50,4 (t); 45,6 (t).

SM (IC); m/z : 311 ($\text{M}^+ + 2$, 17); 310 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 294 (21); 223 (50); 209 (9); 194 (35); 177 (22); 135 (13); 120 (10); 105 (44).

Anal calc pour $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$: C 58,23; H 6,19; N 4,53. Tr : C 58,27; H 6,28; N 4,53.

• 4-([1-Ethényl]pentyl]sulfinyl]morpholine **3s**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,81-5,45 (m, 1H); 5,39-5,05 (m, 2H); 3,77-3,61 (m, 4H); 3,34-3,2 (m, 1H); 3,20-2,99 (m, 4H); 2,0-1,4 (m, 2H); 1,4-1,2 (m, 4H); 0,9-0,7 (m, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 132,3 et 132,1 (d); 121,6 et 119,7 (t); 67,0 et 66,4 (d); 66,8 et 66,7 (t); 46,3 et 46,1 (t); 28,7 et 28,6 (t); 28,5 et 28,2 (t); 24,4 et 22,3 (t); 13,7 (q).

SM (IC); m/z : 249 ($\text{M}^+ + 18$, 1); 233 ($\text{M}^+ + 2$, 10); 232 ($\text{M}^+ + 1$, 66); 135 (13); 134 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$: C 57,14; H 9,09; N 6,06. Tr : C 56,92; H 9,17; N 6,20.

• 4-([1-Phénylprop-2-ényl]sulfinyl]morpholine **3t**)

La réaction de l'alcool cinnamique avec le chlorure de morpholine-4-sulfényle a donné un mélange (30/70) inséparable des sulfinamides **3t** et **3't**.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,52-7,18 (m, 10H); 6,58-6,42 (m, 1H); 6,02-5,72 (m, 2H); 5,6-5,31 (m, 2H); 3,85-3,70 (m, 8H); 3,6-3,4 (m, 3H); 3,25-3,05 (m, 8H).

• 4-([1-(2-Méthylprop-1-ényl)nonyl]sulfinyl]morpholine **3u**)

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,2-5,1 (m, 1H); 3,85-3,75 (m, 4H); 3,5-3,4 (m, 1H); 3,32-3,21 (m, 4H); 2,0-1,5 (m, 2H); 1,77 (s large, 3H); 1,70 (s large, 3H); 1,4-1,1 (m, 12H); 0,95-0,85 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 317 ($\text{M}^+ + 2$, 12); 316 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 300 (20); 135 (15).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}$: C 64,71; H 10,55; N 4,44. Tr : C 64,82; H 10,47; N 4,33.

• 4-([1-(1-Méthyléthyl)déc-2-ényl]sulfinyl]morpholine **3v**)

Ce composé a été décrit dans une publication antérieure [6].

• 4-{[1-(1,1-Diméthyléthyl)déc-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3w**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,65-5,48 (m, 1H); 5,4-5,25 (m, 1H); 3,76-3,66 (m, 4H); 3,24-3,04 (m, 4H); 2,16-2,04 (m, 2H); 1,46-1,2 (m, 10H); 1,08 et 1,03 (s, 9H); 0,92-0,82 (m, 3H).

SM (IC); *m/z* : 331 (M⁺ + 2, 16); 330 (M⁺ + 1, 100); 314 (21); 243 (44); 214 (15); 135 (13).

Anal calc pour C₁₈H₃₅NO₂S : C 65,61; H 10,70; N 4,25. Tr : C 65,42; H 10,80; N 4,32.

• 4-{[1-Phényldéc-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3x**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 7,5-7,2 (m, 5H); 5,9-5,7 (m, 2H); 4,5-4,4 (m, 1H); 3,85-3,7 (m, 4H); 3,2-3,0 (m, 4H); 2,2-2,1 (m, 2H); 1,5-1,2 (m, 10H); 0,95-0,85 (m, 3H).

SM (IC); *m/z* : 367 (M⁺ + 18, 12); 351 (M⁺ + 2, 25); 350 (M⁺ + 1, 100); 135 (18).

Anal calc pour C₂₀H₃₁NO₂S : C 68,72; H 8,94; N 4,00. Tr : C 68,56; H 9,03; N 3,91.

Mode opératoire type pour la lithiation et l'alkylation des sulfinamides 3

2,1 mmol d'une solution de LDA fraîchement préparée dans le THF-hexane sont ajoutées goutte à goutte à une solution de 2 mmol de sulfinamide **3a** dans 4 mL de THF à -78°C. Après 30 min, on ajoute 1,1 équivalent d'halogénure d'alkyle et laisse réagir à -78°C pendant 3 h. On hydrolyse avec 3 mL de solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait avec 3 × 10 mL de dichlorométhane et sèche les phases organiques réunies sur carbonate de potassium. Une chromatographie éclair sur gel de silice (pentane/dichlorométhane/acétone) permet d'isoler les sulfinamides α-substitués.

Voir le tableau II qui indique les rendements et les cas où la température de la réaction d'alkylation doit être à -30°C.

• 4-{[1-(4-Méthylphényl)méthyl]prop-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3aa**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 7,2-7,0 (m, 4H); 6,0-5,7 (m, 1H); 5,6-5,3 (m, 2H); 3,85-3,70 (m, 4H); 3,35-3,20 (m, 1H); 3,2-3,05 (m, 4H); 2,8-2,6 (m, 2H); 2,30 (s, 3H).

SM (IC); *m/z* : 297 (M⁺ + 18, 2); 281 (M⁺ + 2, 22); 280 (M⁺ + 1, 100).

Anal calc pour C₁₅H₂₁NO₂S : C 64,48; H 7,57; N 5,01. Tr : C 64,39; H 7,43; N 4,93.

• 4-{[1-Ethénylnonyl]sulfinyl}morpholine **3ab**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,86-5,56 (m, 1H); 5,46-5,16 (m, 2H); 3,8-3,65 (m, 4H); 3,4-3,25 (m, 1H); 3,2-3,05 (m, 4H); 1,65-1,15 (m, 14H); 0,92-0,82 (m, 3H).

SM (IC); *m/z* : 289 (M⁺ + 2, 9); 288 (M⁺ + 1, 51); 287 (12); 135 (36); 134 (100).

Anal calc pour C₁₅H₂₉NO₂S : C 62,67; H 10,16; N 4,87. Tr : C 62,31; H 10,26; N 4,79.

• 4-{[1-Ethényl-4-phénylbut-3-ényl]sulfinyl}morpholine **3ac**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 7,45-7,20 (m, 5H); 6,6-6,4 (m, 1H); 6,3-6,1 (m, 1H); 6,0-5,7 (m, 1H); 5,6-5,3 (m, 2H); 3,85-3,70 (m, 4H); 3,6-3,4 (m, 1H); 3,25-3,05 (m, 4H); 2,9-2,4 (m, 2H).

SM (IC); *m/z* : 309 (M⁺ + 18, 10); 293 (M⁺ + 2, 20); 292 (M⁺ + 1, 100).

Anal calc pour C₁₆H₂₁NO₂S : C 65,95; H 7,26; N 4,81. Tr : C 66,03; H 7,37; N 4,72.

• 4-{[1-(Cyclohexylidèneméthyl)-2-(4-méthylphényl)éthyl]sulfinyl}morpholine **3fa**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) mélange de diastéréoisomères : 7,2-7,0 (m, 4H); 5,16 et 4,9 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 3,90-3,75 (m, 4H); 3,35-3,2 (m, 1H); 3,2-3,05 (m, 4H); 2,8-2,6 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 2,2-1,9 (m, 4H); 1,65-1,25 (m, 6H).

SM (IC); *m/z* : 349 (M⁺ + 2, 30); 348 (M⁺ + 1, 100); 294 (4); 278 (6); 277 (9); 261 (11); 230 (37); 213 (33).

Anal calc pour C₂₀H₂₉NO₂S : C 69,12; H 8,41; N 4,03. Tr : C 69,21; H 8,37; N 3,95.

• 4-{[1-Méthyl-déc-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3ia**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) mélange de diastéréoisomères : 5,87-5,62 (m, 1H); 5,61-5,32 (m, 1H); 3,86-3,66 (m, 4H); 3,54-3,41 (m, 1H); 3,25-3,05 (m, 4H); 2,15-2,00 (m, 2H); 1,44-1,12 (m, 10H); 1,41 et 1,28 (d, *J* = 6,5 Hz, 3H); 0,95-0,85 (m, 3H).

SM (IC); *m/z* : 289 (M⁺ + 2, 38); 288 (M⁺ + 1, 100).

Anal calc pour C₁₅H₂₉NO₂S : C 61,05; H 10,61; N 5,08. Tr : C 60,97; H 10,54; N 5,17.

• 4-{[1-Ethyl-déc-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3ib**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,84-5,56 (m, 1H); 5,44-5,14 (m, 1H); 3,84-3,64 (m, 4H); 3,32-3,02 (m, 4H); 2,2-2,0 (m, 2H); 2,0-1,5 (m, 2H); 1,5-1,2 (m, 10H); 0,98 (t, *J* = 7 Hz, 3H); 0,94-0,84 (m, 3H).

SM (IC); *m/z* : 303 (M⁺ + 2, 20); 301 (M⁺ + 1, 100); 274 (2); 215 (5); 184 (5); 134 (6).

Anal calc pour C₁₆H₃₁NO₂S : C 63,75; H 10,36; N 4,65. Tr : C 63,68; H 10,50; N 4,52.

• 4-{[1-Méthyl-3-(4-méthylphényl)prop-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3ja**

Ce composé a été décrit dans une publication antérieure [6].

• 4-{[3,7-Diméthyl-1-(3-méthylbut-2-ényl)octa-2,6-diényl]sulfinyl}morpholine **3ka**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,25-4,95 (m, 3H); 3,82-3,70 (m, 4H); 3,68-3,55 (m, 1H); 3,2-3,05 (m, 4H); 2,65-2,45 (m, 1H); 2,4-2,2 (m, 1H); 2,2-2,1 (m, 4H); 1,71 (s, 3H); 1,69 (s, 3H); 1,66 (s, 3H); 1,64 (s, 3H); 1,62 (s, 3H).

SM (IC); *m/z* : 341 (M⁺ + 2, 5); 340 (M⁺ + 1, 27); 254 (15); 253 (63); 237 (10); 235 (44); 222 (17); 206 (20); 205 (100).

Anal calc pour C₁₉H₃₃NO₂S : C 67,21; H 9,79; N 4,12. Tr : C 67,15; H 9,85; N 4,06.

• 4-{[1-Méthylundéc-2-ényl]sulfinyl}morpholine **3la**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,9-5,6 (m, 1H); 5,6-5,3 (m, 1H); 3,85-3,65 (m, 4H); 3,55-3,40 (m, 1H); 3,25-3,05 (m, 4H); 2,16-2,00 (m, 2H); 1,45-1,15 (m, 12H); 1,4 et 1,27 (d, *J* = 6 Hz, 3H); 0,94-0,84 (m, 3H).

SM (IC); *m/z* : 303 (M⁺ + 2, 35); 302 (M⁺ + 1, 100); 229 (10); 215 (18); 181 (40).

Anal calc pour C₁₆H₃₁NO₂S : C 63,74; H 10,36; N 4,65. Tr : C 63,68; H 10,28; N 4,74.

4-{[2-Méthyl-4-(phénylméthoxy)but-2-ényl]sulfonyl}morpholine **4**

Le sulfinamide est oxydé en sulfonamide par l'acide *m*-chloroperbenzoïque en milieu tamponné selon un procédé décrit dans la littérature [44], F = 65-66°C.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : isomère *E*; 7,46-7,30 (m, 5H); 5,79 (t large, $J = 6,25$ Hz, 1H); 4,55 (s, 2H); 4,13 (d, $J = 7$ Hz, 2H); 3,80-3,70 (m, 4H); 3,66 (s, 2H); 3,38-3,24 (m, 4H); 1,88 (s large, 3H).

Une expérience de NOESY montre que les massifs à 5,79 et 4,55 ppm présentent une configuration *Z*.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) 137,9 (s); 131,4 (d); 128,3 (d); 127,9 (s); 127,6 (2d); 72,4 (t); 66,5 (t); 66,0 (t); 58,9 (t); 46,0 (t); 17,1 (q).

SM (IC); m/z : 343 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 226 (2); 218 (11).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$: C 59,05; H 7,12; N 4,30. Tr : C 59,03; H 7,12; N 4,33.

Mode opératoire type pour la formation des diènes 6a-e

2,1 mmol d'une solution de LDA fraîchement préparée dans le THF-hexane sont ajoutées goutte à goutte à une solution de 2 mmol de sulfonamide **3a** ou **3c** dans 4 mL de THF à -78°C . Après 30 min, on ajoute 1,1 équivalent d'aldéhyde et laisse réagir à -78°C pendant 2 h. On hydrolyse avec 3 mL de solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait avec 3×10 mL de dichlorométhane et sèche les phases organiques réunies sur carbonate de potassium. Le traitement habituel donne des produits bruts dont les spectres ^1H RMN sont compatibles mais qui se conservent mal à température ambiante et se décomposent pendant les chromatographies sur gel de silice. Le β -hydroxy-sulfonamide brut est immédiatement dissous dans 10 mL de toluène. Après chauffage à reflux pendant 1 h, on évapore le solvant et une chromatographie-éclair sur gel de silice (pentane/éther : 95/5) donne finalement les diènes du tableau III.

Les rapports *E*:*Z* sont déterminés par CPV capillaire [45].

β -Acétorylsulfonamide 3ca

Mode opératoire identique au précédent jusqu'à l'addition de l'aldéhyde. Après 2 h d'agitation à -78°C , on ajoute 1,1 équivalent de chlorure d'acétyle fraîchement distillé et laisse réagir à -78°C pendant 2 h, puis hydrolyse avec du chlorure d'ammonium aqueux. Le traitement habituel donne un produit qui cristallise (CH_2Cl_2 /pentane). Rdt 69%, $F = 120^\circ\text{C}$.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) 7,50-7,35 (m, 5H); 6,19 (d, $J = 7$ Hz, 1H); 4,80 (dh, $J = 11,5$ et 1 Hz, 1H); 4,19 (dd, $J = 11,5$ et 7 Hz, 1H); 3,78-3,68 (m, 4H); 3,20-3,10 (m, 4H); 2,10 (s, 3H); 1,79 (d, $J = 1$ Hz, 3H); 1,58 (d, $J = 1$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 169,5 (s); 140,2 (s); 136,4 (s); 128,3 (d); 128,1 (d); 127,6 (d); 113,8 (d); 74,6 (d); 66,9 (t); 66,7 (d); 46,3 (t); 25,9 (q); 21,0 (q); 18,5 (q).

SM (IE); m/z : 353 ($\text{M}^+ + 2$, 5); 352 ($\text{M}^+ + 1$, 17); 217 (36); 192 (13); 176 (22); 175 (52); 159 (96); 158 (32); 157 (61); 134 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$: C 61,51; H 7,17; N 3,98. Tr : C 61,40; H 7,19; N 4,11.

2-Cyclohexyldène-N-phényléthanesulfonamide 7

On ajoute goutte à goutte 0,765 mL (10 mmol, 2 équivalent) d'acide trifluoroacétique à une solution de 0,91 mL (10 mmol, 2 équivalent) d'aniline dans 5 mL de dichlorométhane refroidie à -20°C . Il se forme un précipité abondant et une coloration verte. Après 30 min d'agitation à -20°C , on ajoute 1,215 g (5 mmol, 1 équivalent) de sulfonamide **3f**, puis l'agitation est poursuivie pendant 3 h en laissant remonter la température à $+18^\circ\text{C}$. Après dilution avec 20 mL de dichlorométhane, on lave avec 4×20 mL d'acide chlorhydrique 0,1 N. Les phases aqueuses sont extraites avec 3×20 mL de

dichlorométhane. Le traitement habituel donne un produit qui cristallise du mélange pentane:éther (Rdt 72%)

IR (KBr, cm^{-1}) : 3 460, 2 940, 1 660, 1 600, 1 500, 1 485, 1 060, 1 040, 760, 700.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,7-7,2 (m, 5H); 6,5 (s large, 1H); 5,2 (t élargi, $J = 8$ Hz, 1H); 3,6 (d, $J = 8$ Hz, 2H); 2,3-1,9 (m, 4H); 1,7-1,3 (m, 6H).

SM (IC); m/z : 267 ($\text{M}^+ + 18$, 10); 249 (M^+ , 100).

Formation du diène 6f

La lithiation du sulfonamide **7** avec 2 équivalent de butyllithium, puis la réaction avec le benzaldéhyde, effectuée dans les conditions de la figure 12, donne un produit **8** brut dont le spectre RMN ^1H confirme la structure.

Après chauffage du β -hydroxysulfonamide **8** dans le benzène pendant 4 h à reflux et traitement habituel, une chromatographie sur silicagel (pentane/éther = 95/5) donne le diène **6f** (Rdt 10%) *E/Z* = 90/10.

Mode opératoire général pour la préparation des sulfonates 9

Une solution de sulfonamide **3** (2 mmol) et d'alcool ROH (6 mmol, 3 équivalent) dans le toluène* (4 mL) est refroidie à 0°C sous azote. On y ajoute lentement l'éthérate de trifluorure de bore (0,375 mL, 3 mmol, 1,5 équivalent). Après agitation pendant 4 h à 0°C , on verse dans une solution aqueuse de bicarbonate de sodium refroidie vers 0°C . Les extractions avec de l'éther et le traitement habituel donnent un produit brut qui est purifié par chromatographie-éclair sur silica gel (gradient pentane/éther 100/0 à 60/40). Les rendements et les proportions *E*:*Z* sont indiquées dans le tableau IV. Les proportions en diastéréoisomères ne sont pas toujours décelables en ^1H RMN.

• But-2-ène-1-sulfinate de 1-méthyléthyle 9aa

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,84 (dqt, $J = 15$, 6,5 et 1 Hz, 1H); 5,5 (dtq, $J = 15$, 7 et 1,5 Hz, 1H); 4,5 (h, $J = 6$ Hz, 1H); 3,5-3,3 (m, 2H); 1,8-1,74 (m, 3H); 1,39 (d, $J = 6$ Hz, 3H); 1,31 (d, $J = 6$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 134,5 (d); 117,6 (d); 73,7 (d); 61,0 (t); 23,5 (q); 22,9 (q); 17,9 (q).

SM (IE); m/z : 162 (M^+ , 45); 149 (17); 137 (21); 125 (22); 108 (9); 103 (15); 84 (30); 69 (16); 64 (9); 58 (43); 56 (64); 55 (100).

Anal calc pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 51,82; H 8,70. Tr : C 51,78; H 8,66.

• 3-Méthylbut-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9ba

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,19 (th, $J = 8$ et 1,5 Hz, 1H); 3,76 (s, 3H); 3,56-3,35 (m, 2H); 1,8 (s large, 3H); 1,72 (s large, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 141,4 (s); 110,3 (d); 56,7 (t); 54,0 (q); 25,8 (q); 19,3 (q).

SM (IC); m/z : 166 ($\text{M}^+ + 18$, 67); 150 ($\text{M}^+ + 2$, 11); 149 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 48,62; H 8,16. Tr : C 48,55; H 8,21.

* On peut effectuer cette estérification dans le dichlorométhane à la place du toluène.

• **2-Méthyl-4-(phénylméthoxy)but-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9ca**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,46-7,26 (m, 5H); 5,71 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 4,52 (s, 2H); 4,10 (d, $J = 6$ Hz, 2H); 3,78 (s, 3H); 3,52 (d, $J = 13$ Hz, 1H); 3,41 (d, $J = 13$ Hz, 1H); 1,78 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 137,9 (s); 129,7 (d); 128,2 (d); 128,1 (s); 127,6 (d); 127,5 (d); 72,0 (t); 67,1 (t); 65,9 (t); 53,9 (q); 17,7 (q).

Anal calc pour $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: C 61,39; H 7,13. Tr : C 61,55; H 7,32.

• **2-Méthyl-4-(phénylméthoxy)but-2-ène-1-sulfinate de 1,1-diméthyléthyle 9cb**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,5-7,3 (m, 5H); 5,73 (t large, $J = 6,5$ Hz, 1H); 4,54 (s, 2H); 4,1 (d, $J = 6,5$ Hz, 2H); 3,42 (s, 2H); 1,78 (s, 3H); 1,43 (s, 9H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 137,8 (s); 129,2 (d); 128,5 (s); 128,1 (d); 127,5 (d); 127,4 (d); 127,3 (d); 127,2 (d); 81,9 (s); 71,9 (t); 67,9 (t); 65,9 (t); 29,3 (q); 17,7 (q).

SM (IC); m/z : 314 ($\text{M}^+ + 18$, 57); 241 (5); 194 (30); 182 (6); 177 (15); 165 (10); 108 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$: C 65,05; H 7,85. Tr : C 64,98; H 7,92.

• **2-Cyclohexyldèneéthane-1-sulfinate de méthyle 9d**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,07 (tq, $J = 8$ et 1 Hz, 1H); 3,69 (s, 3H); 3,40 (dd, $J = 8$ et 2,5 Hz, 2H); 2,17-2,03 (m, 4H); 1,56-1,41 (m, 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 149,4 (s); 106,7 (d); 55,9 (t); 54,0 (q); 37,1 (t); 29,2 (t); 28,4 (t); 27,7 (t); 26,4 (t).

SM (IC); m/z : 206 ($\text{M}^+ + 18$, 1); 122 (58); 109 (100); 108 (48).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: C 57,41; H 8,56. Tr : C 57,35; H 8,60.

• **Oct-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9e**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,78 (dtt, $J = 15,5$, 7 et 1 Hz, 1H); 5,38 (dtt, $J = 15,5$, 6 et 1 Hz, 1H); 3,75 (s, 3H); 3,49-3,29 (m, 2H); 2,13-1,99 (m, 2H); 1,42-1,19 (m, 6H); 0,87 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 140,6 (d); 116,1 (d); 60,7 (t); 54,1 (q); 32,6 (t); 31,2 (t); 28,5 (t); 22,4 (t); 13,9 (q).

SM (IC); m/z : 208 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 191 ($\text{M}^+ + 1$, 40); 152 (21); 128 (7); 120 (9); 105 (40).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C 56,80; H 9,53. Tr : C 56,75; H 9,61.

• **Non-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9f**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,76 (dtt, $J = 16$, 6,5 et 1 Hz, 1H); 5,40 (dtt, $J = 16$, 7 et 1 Hz, 1H); 3,75 (s, 3H); 3,50-3,30 (m, 2H); 2,08-1,97 (m, 2H); 1,40-1,15 (m, 8H); 0,90 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 140,4 (d); 116,0 (d); 60,7 (t); 54,0 (q); 32,5 (t); 31,4 (t); 28,9 (t); 28,6 (t); 22,4 (t); 13,8 (q).

SM (IC); m/z : 222 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 205 ($\text{M}^+ + 1$, 35).

Anal calc pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: C 58,78; H 9,87. Tr : C 58,83; H 9,81.

• **Déc-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9g**

IR (film, cm^{-1}) : 1 460, 1 125, 990, 960.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,75 (dt, $J = 16$ et 6 Hz, 1H); 5,40 (dt, $J = 16$ et 8 Hz, 1H); 3,75 (s, 3H); 3,49-3,29 (m, 2H); 2,13-1,99 (m, 2H); 1,4-1,1 (m, 10H); 0,88 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 140,3 (d); 115,9 (d); 60,5 (t); 53,7 (q); 32,4 (t); 31,6 (t); 29,1 (t); 28,9 (t); 28,7 (t); 22,4 (t); 13,8 (q).

SM (IC); m/z : 236 ($\text{M}^+ + 18$, 10); 219 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$: C 60,50; H 10,15. Tr : C 60,63; H 10,41.

• **1-Méthyldec-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9h**

IR (film, cm^{-1}) : 1 450, 1 130, 990.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,75-5,62 (m, 1H); 5,37-5,23 (m, 1H); 3,70 (2s, 3H); 3,28-3,11 (m, 1H); 2,02 (q, $J = 6,9$ Hz, 2H); 1,38-1,09 (m, 10H); 1,27 (d, $J = 7$ Hz, 3H); 0,81 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 137,7 (d); 123,3 et 123,1 (d); 63,4 et 63,3 (d); 55,0 (q); 32,6 (t); 31,7 (t); 29,0 (t); 28,9 (t); 22,6 (t); 14,0 (t); 11,6 (q); 10,7 (q).

SM (IC); m/z : 250 ($\text{M}^+ + 18$, 36); 233 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$: C 62,02; H 10,41. Tr : C 61,94; H 10,30.

• **3,7-Diméthyl-octa-2,6-diène-1-sulfinate de méthyle 9i**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,25-5,15 (m, 1H); 5,15-5,05 (m, 1H); 3,76 (s, 3H); 3,55-3,35 (m, 2H); 2,15-2,05 (m, 4H); 1,8 et 1,72 (s, 3H); 1,67 (s, 3H); 1,60 (s, 3H).

SM (IC); m/z : 234 ($\text{M}^+ + 18$, 55); 218 ($\text{M}^+ + 2$, 15); 217 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: C 61,07; H 9,31. Tr : C 60,86; H 9,24.

• **Undéc-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9ja**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,78 (dt, $J = 15$ et 6 Hz, 1H); 5,4 (dtt, $J = 15$, 7 et 6 Hz, 1H); 3,76 (s, 3H); 3,5-3,33 (m, 2H); 2,14-2,04 (m, 2H); 1,44-1,15 (m, 12H); 0,94-0,84 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 140,3 (d); 115,9 (d); 60,5 (t); 53,7 (q); 32,4 (t); 31,6 (t); 29,1 (t); 29,0 (t); 28,8 (t); 28,6 (t); 22,4 (t); 13,8 (q).

SM (IC); m/z : 250 ($\text{M}^+ + 18$, 10); 234 ($\text{M}^+ + 2$, 15); 233 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$: C 62,07; H 10,34. Tr : C 62,17; H 10,57.

• **Undéc-2-ène-1-sulfinate de 1,1-diméthyléthyle 9jb**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,82 (dt, $J = 15,5$ et 6 Hz, 1H); 5,42 (dtt, $J = 15,5$, 7,5 et 1 Hz, 1H); 3,40 (dd, $J = 6$ et 1 Hz, 2H); 2,14-2,04 (m, 2H); 1,45 (s, 9H); 1,45-1,25 (m, 12H); 0,95-0,85 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 139,4 (d); 116,7 (d); 81,2 (s); 61,2 (t); 32,2 (t); 31,4 (t); 29,1 (q); 28,9 (t); 28,8 (t); 28,6 (t); 28,5 (t); 22,2 (t); 13,6 (q).

SM (IC); m/z : 292 ($\text{M}^+ + 18$, 42); 276 ($\text{M}^+ + 2$, 30); 275 ($\text{M}^+ + 1$, 91); 237 (40); 236 (100); 219 (38).

Anal calc pour $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$: C 65,64; H 11,02. Tr : C 65,58; H 10,95.

• **1-Ethénypentane-1-sulfinate de méthyle 9k**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,73-5,55 (m, 1H); 5,44-5,23 (m, 2H); 3,75 (s, 3H); 3,19-3,05 (m, 1H); 2,01-1,78 (m, 2H); 1,68-1,48 (m, 2H); 1,46-1,18 (m, 2H); 0,87 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 130,7 et 130,3 (d); 122,2 et 122,1 (t); 70,2 et 69,6 (q); 55,3 et 55,1 (d); 27,7 (t); 26,2 (t); 24,7 (t); 13,7 (q).

SM (IC); m/z : 194 ($M^+ + 18$, 43); 177 ($M^+ + 2$, 100).

• *But-2-ène-1-sulfinate de prop-2-ynyle 9ab*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,83 (dqt, $J = 15,6$ et 1 Hz, 1H); 5,45 (dtq, $J = 15$, 6,5 et 1,5 Hz, 1H); 4,68-4,58 (m, 2H); 3,5-3,3 (m, 2H); 2,60-2,55 (m, 1H); 1,8-1,75 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 176 ($M^+ + 18$, 52); 160 ($M^+ + 2$, 12); 159 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$: C 53,14; H 6,37 Tr : C 53,02; H 6,43.

• *But-2-ène-1-sulfinate de 1-méthylprop-1-ynyle 9ac*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,9-5,75 (m, 1H); 5,52-5,38 (m, 1H); 5,18-4,92 (m, 1H); 3,5-3,3 (m, 2H); 2,61-2,57 (m, 1H); 1,82-1,74 (m, 3H); 1,64-1,54 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 190 ($M^+ + 18$, 41); 174 ($M^+ + 2$, 17); 173 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 55,79; H 7,02 Tr : C 55,63; H 7,19.

• *But-2-ène-1-sulfinate de 1,1-diméthylprop-2-ynyle 9ad*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,82 (dqt, $J = 16$, 6,5 et 1 Hz, 1H); 5,44 (dtq, $J = 16$, 6 et 1,5 Hz, 1H); 3,51-3,33 (m, 2H); 2,58 (s, 1H); 1,81-1,75 (m, 3H); 1,65-1,60 (m, 3H); 1,60-1,55 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 204 ($M^+ + 18$, 39); 188 ($M^+ + 2$, 15); 187 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 58,03; H 7,57 Tr : C 57,85; H 7,62.

• *3-Méthylbut-2-ène-1-sulfinate de prop-2-ynyle 9bb*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,27-5,12 (m, 1H); 4,70-4,60 (m, 2H); 3,56-3,35 (m, 2H); 2,60-2,55 (m, 1H); 1,8 (s large, 3H); 1,71 (s large, 3H).

SM (IC); m/z : 190 ($M^+ + 18$, 31); 174 ($M^+ + 2$, 12); 173 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 55,79; H 7,02 Tr : C 55,83; H 6,98.

• *3-Méthylbut-2-ène-1-sulfinate de 1-méthylprop-2-ynyle 9bc*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,26-5,16 (m, 1H); 5,16-4,90 (m, 1H); 3,54-3,32 (m, 2H); 2,62-2,56 (m, 1H); 1,83-1,78 (m, 3H); 1,74-1,69 (m, 3H); 1,63-1,53 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 204 ($M^+ + 18$, 35); 188 ($M^+ + 2$, 14); 187 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 58,03; H 7,57 Tr : C 58,09; H 7,51.

• *(But-2-énysulfonyl)propa-1,2-diène 11a*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,02 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H); 5,95-5,80 (m, 3H); 5,55 (dtq, $J = 16$, 7 et 1,5 Hz, 1H); 3,80-3,65 (m, 2H); 1,80-1,75 (m, 3H).

SM (IC); m/z : 176 ($M^+ + 18$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$: C 53,14; H 6,37 Tr : C 53,05; H 6,29.

• *1-(But-2-énysulfonyl)buta-1,2-diène 11b*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,03 (dq, $J = 6$ et 3 Hz, 1H); 5,93-5,78 (m, 2H); 5,54 (dtq, $J = 15,5$, 7,5 et 1,8 Hz, 1H); 3,78-3,66 (m, 2H); 1,85 (dd, $J = 7,5$ et 3 Hz, 3H); 1,85-1,75 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 207,6 (s); 136,2 (d); 117,2 (d); 96,4 (d); 95,3 (d); 59,3 (t); 18,1 (q); 13,0 (q).

SM (IC); m/z : 190 ($M^+ + 18$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 55,79; H 7,02 Tr : C 55,78; H 7,17.

• *(3-Méthylbut-2-énysulfonyl)propa-1,2-diène 11c*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,00 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H); 5,90 (dd, $J = 12$ et 6,5 Hz, 1H); 5,85 (dd, $J = 12$ et 6,5 Hz, 1H); 5,26 (t large, $J = 7$ Hz, 1H); 3,58 (t, $J = 7$ Hz, 2H); 1,81 (s large, 3H); 1,70 (s large, 3H).

SM (IC); m/z : 190 ($M^+ + 18$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 55,79; H 7,02 Tr : C 55,65; H 6,85.

• *1-(3-Méthylbut-2-énysulfonyl)buta-1,2-diène 11d*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,00 (dq, $J = 6$ et 3 Hz, 1H); 5,83 (qd, $J = 7$ et 6 Hz, 1H); 5,25 (t large, $J = 7,5$ Hz, 1H); 3,60 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H); 1,81 (dd, $J = 7$ et 3 Hz, 3H); 1,80 (s large, 3H); 1,67 (s large, 3H).

SM (IC); m/z : 204 ($M^+ + 18$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 58,03; H 7,57 Tr : C 57,87; H 7,41.

• *3,3'-Diméthyl-1,1'-sulfonyldi(but-2-ène) 11e [24a]*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,27 (t large, $J = 8$ Hz, 2H); 3,57 (d, $J = 8$ Hz, 4H); 1,81 (s large, 6H); 1,68 (s large, 6H).

• *[(3-Méthyl-4-[(3-méthylbut-2-énysulfonyl)but-2-énysulfonyl]oxy)méthyl]benzène 11f*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,45-7,20 (m, 5H); 5,60 (t, $J = 7$ Hz, 1H); 5,24 (t large, $J = 6,5$ Hz, 1H); 4,55 (s, 2H); 4,12 (d, $J = 7$ Hz, 1H); 3,56 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H); 1,88 (s large, 3H); 1,81 (s large, 3H); 1,70 (s large, 3H).

SM (IC); m/z : 326 ($M^+ + 18$, 100); 310 ($M^+ + 2$, 5); 309 ($M^+ + 1$, 12).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$: C 66,20; H 7,84 Tr : C 66,11; H 7,77.

• *1-[3-(But-2-énysulfonyl)prop-1-énysulfonyl]-4-méthylbenzène 11g*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,25-7,15 (m, 2H); 7,10-6,92 (m, 2H); 6,55 (dt, $J = 16$ et 1 Hz, 1H); 6,0-5,8 (m, 2H); 5,52 (dtq, $J = 16$, 7,5 et 1,5 Hz, 2H); 3,80 (dt, $J = 7$ et 1 Hz, 2H); 3,70 (ddq, $J = 7,5$, 1,5 et 1 Hz, 2H); 2,3 (s, 3H); 1,80 (ddt, $J = 6$, 1,5 et 1 Hz, 3H).

SM (IC); m/z : 268 ($M^+ + 18$, 100); 252 ($M^+ + 2$, 7); 251 ($M^+ + 1$, 17).

Anal calc pour $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C 67,16; H 7,25 Tr : C 67,07; H 7,18.

Procédé pour la préparation des oléfines 12a-o

Après avoir opéré dans conditions précisées dans la figure 18 et le tableau VII qui sont analogues à celles de la préparation des esters sulfiniques 9, on dilue avec de l'eau et extrait trois fois avec de l'éther. Après lavage avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, le traitement habituel et une chromatographie-éclair sur silica gel donnent les oléfines avec les rendements indiqués dans le tableau VII. Les rapports *E:Z* sont déterminés par CPV capillaire [45].

• *[(3-Méthylbut-3-énysulfonyl)oxy]méthyl]benzène 12a [46]*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,3-7,1 (m, 5H); 4,75 (s large, 1H); 4,70 (s large, 1H); 4,5 (s, 2H); 3,56 (t,

$J = 7$ Hz, 2H); 2,33 (t, $J = 7$ Hz, 2H); 1,73 (s large, 3H).

SM (IC); m/z : 194 ($M^+ + 18$, 100); 178 ($M^+ + 2$, 8); 177 ($M^+ + 1$, 45); 176 (M^+ , 1); 159 (10); 131 (8); 108 (13).

• $\{([2-^2H]-3\text{-Méthylbut-3-ényl})oxy\}m\acute{e}thyl\}$
benzène **12b**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,3-7,1 (m, 5H); 4,75 (s large, 1H); 4,70 (s large, 1H); 4,5 (s large, 2H); 3,56 (d, $J = 7$ Hz, 2H); 2,3 (t, $J = 7$ Hz, 1H); 1,73 (s large, 3H).

• 3,7-Diméthyl-octa-1,6-diène **12c**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 6,1-5,6 (m, 1H); 5,3-4,9 (m, 3H); 2,4-2,2 (m, 3H); 2,2-2,0 (m, 2H); 1,65 (s large, 3H); 1,57 (s large, 3H); 1,10 (d, $J = 7$ Hz, 3H).

• Undéc-1-ène **12d**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 6,0-5,8 (m, 1H); 5,1-4,9 (m, 2H); 2,1-2,0 (m, 2H); 1,45-1,2 (m, 14H); 0,95-0,85 (m, 3H).

• Undéc-1-ène-[3- 2H] **12e**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 6,0-5,8 (m, 1H); 5,1-4,9 (m, 2H); 2,1-2,0 (m, 1H); 1,45-1,2 (m, 14H); 0,95-0,85 (m, 3H).

• 1-(But-2-ényl)-4-méthylbenzène **12f** [47]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,2-7,0 (m, 4H); 5-5,5 (m, 2H); 3,4-3,2 (m, 2H); 2,32 (s, 3H); 1,8-1,6 (m, 3H).

• Undéc-2-ène **12g** [48]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,5-5,4 (m, 2H); 2,1-1,9 (m, 2H); 1,66-1,58 (m, 3H); 1,42-1,25 (m, 12H); 0,90-0,80 (m, 3H).

• Hexa-1,4-diénylbenzène **12h** [49]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,30-7,05 (m, 5H); 6,4-5,2 (m, 4H); 2,87-2,75 (m, 2H); 1,72-1,58 (m, 3H).

• Dodéc-2-ène **12i**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,5-5,4 (m, 2H); 2,1-1,9 (m, 2H); 1,70-1,60 (m, 3H); 1,4-1,2 (m, 14H); 0,93-0,83 (m, 3H).

• Dodéc-3-ène **12j**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,5-5,4 (m, 2H); 2,12-1,88 (m, 4H); 1,42-1,19 (m, 12H); 1,01-0,85 (m, 6H).

• 2-Méthylododéc-3-ène **12k** [50]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,45-5,35 (m, 2H); 2,35-2,15 (m, 1H); 2,05-1,90 (m, 2H); 1,45-1,15 (m, 12H); 0,97 (d, $J = 6,5$ Hz, 6H); 0,95-0,85 (m, 3H).

• 2,2-Diméthylododéc-3-ène **12l** [51]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,5 (dt, $J = 16$ et 1 Hz, 1H); 5,34 (dt, $J = 16$ et 6,5 Hz, 1H); 2,04-1,94 (m, 2H); 1,4-1,2 (m, 12H); 1,0 (s, 9H); 0,95-0,85 (m, 3H).

• Déc-1-énylbenzène **12m** [52]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,37-7,17 (m, 5H); 6,40 (dt, $J = 11,5$ Hz and 1 Hz, 1H); 5,67 (dt, $J = 11,5$ Hz and 7,5 Hz, 1H); 2,40-2,25 (m, 2H); 1,65-1,20 (m, 12H); 0,90-0,80 (m, 3H).

• 1-(3-Cyclohexylprop-2-ényl)-4-méthylbenzène **12n**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,2-7,05 (m, 4H); 5,6-5,5 (m, 2H); 3,35-3,25 (m, 2H); 2,39 (s, 3H); 2,2-1,95 (m, 1H); 1,8-1,5 (m, 6H); 1,37-0,97 (m, 4H).

SM (IE); m/z : 214 (M^+ , 25); 141 (20); 131 (70); 118 (100); 105 (90); 91 (55); 77 (42); 67 (82); 55 (35).

• 2,7,11-Triméthylododéc-2,5,10-triène **12o**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,4-5,3 (m, 2H); 5,23-5,05 (m, 2H); 2,75-2,65 (m, 2H); 2,14-2,0 (m, 1H); 2,0-1,86 (m, 2H); 1,70 (s large, 3H); 1,68 (s large, 3H); 1,61 (s large, 3H); 1,59 (s large, 3H); 1,4-1,2 (m, 2H); 0,96 (d, $J = 6$ Hz, 3H).

SM (IE); m/z : 206 (M^+ , 26); 191 (35); 163 (10); 150 (4); 137 (14); 135 (11); 123 (19); 121 (14); 109 (18); 107 (38); 95 (44); 93 (62); 91 (34); 82 (82); 81 (82); 79 (50); 77 (33); 69 (100).

Mode opératoire pour la préparation
des composés **12p-s**

Une solution d'acide sulfinique **13a-d** dans le dichlorométhane est chauffée à reflux pendant 1 h. Après évaporation du solvant, le produit brut est purifié par chromatographie-éclair sur silica gel.

• 3-Méthylodèneheptan-2-one **12p** [53]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 6,15 (s large, 1H); 5,57 (s large, 1H); 2,4-2,20 (m, 2H); 2,32 (s, 3H); 1,70-1,32 (m, 4H); 0,90 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

• 2-Méthylodènehexanoate de méthyle **12q** [54]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 6,12 (s large, 1H); 5,55 (s large, 1H); 3,75 (s, 3H); 2,4-2,20 (m, 2H); 1,70-1,30 (m, 4H); 0,91 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

• 3-(Phénylméthyl)but-3-én-2-one **12r** [55]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,3-7,15 (m, 5H); 6,23 (s large, 1H); 5,47 (s large, 1H); 3,58 (s large, 2H); 2,33 (s, 3H).

• α -Méthylodène benzènepropanoate de méthyle **12s**
[56]

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,32-7,18 (m, 5H); 6,20 (s large, 1H); 5,41 (s large, 1H); 3,73 (s, 3H); 3,60 (s large, 2H).

Mode opératoire type pour la préparation des acides
sulfiniques **13**

A une solution de sulfinamides **3n**, **o**, **q** et **r** (2 mmol) et d'eau (6 mmol) dans le THF (4 mL) refroidie à 0°C, on ajoute l'acide méthanesulfonique (2 mmol, 1 équiv). Après agitation pendant 2 h à 0°C, on dilue avec de l'eau et extrait trois fois avec de l'éther. On lave avec un peu d'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant sous pression réduite sans chauffer. Les rendements en acides sulfiniques bruts sont indiqués dans le tableau VIII et les spectres figurent ci-dessous.

• Acide 2-acétylhex-2-ène-1-sulfinique **13a**

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) isomère *E* : 9,95 (s large, 1H); 7,15 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H); 3,9 (s, 2H); 2,38 (s, 3H); 2,35 (td, $J = 7$ et 7 Hz, 2H); 1,65-1,50 (m, 2H); 0,97 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

SM (IC); m/z : 208 ($M^+ + 18$, 22); 192 ($M^+ + 2$, 10); 191 ($M^+ + 1$, 100).

• 2-(Sulfinométhyl)hex-2-énoate de méthyle **13b**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) isomère *E* : 10,42 (s large, 1H); 7,2 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H); 3,88 (s, 2H); 3,81 (s, 3H); 2,32 (td, *J* = 7 et 7,5 Hz, 2H); 1,6-1,4 (m, 2H); 0,96 (t, *J* = 7 Hz, 3H).

SM (IC); *m/z* : 224 (*M*⁺ + 18, 25); 208 (*M*⁺ + 2, 7); 207 (*M*⁺ + 1, 36); 189 (22); 174 (100).

IR (film, cm⁻¹) : 3 400, 2 960, 2 875, 1 720, 1 640, 1 440, 1 295, 1 070, 820.

• Acide 2-(phénylméthyl)ène-3-oxo butanesulfonique **13c**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 9,90 (s large, 1H); 7,98 (s large, 1H); 7,72-7,60 (m, 2H); 7,60-7,45 (m, 3H); 4,03 (s, 2H); 2,53 (s, 3H).

SM (IC); *m/z* : 242 (*M*⁺ + 18, 27); 226 (*M*⁺ + 2, 7); 225 (*M*⁺ + 1, 100).

• 3-Phényl-2-(sulfinométhyl)prop-2-énoate de méthyle **13d**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 9,96-9,86 (s large, 1H); 8,12 (s large, 1H); 7,66-7,58 (m, 2H); 7,5-7,4 (m, 3H); 4,02 (s, 2H); 3,88 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 167,9 (s); 145,2 (d); 133,9 (s); 129,3 (d); 129,2 (d); 128,5 (d); 121,8 (s); 52,4 (q); 43,4 (t).

SM (IC); *m/z* : 241 (*M*⁺ + 1, 6); 223 (12); 191 (12); 176 (52); 175 (41); 145 (16); 144 (21); 131 (18); 116 (69); 115 (100); 84 (35).

• 2-[(Méthylsulfonyl)méthyl]-3-phénylprop-2-énoate de méthyle **14**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 8,16 (s, 1H); 7,67-7,57 (m, 2H); 7,52-7,42 (m, 3H); 4,19 (s, 2H); 3,92 (s, 3H); 3,00 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 166,8 (s); 146,6 (d); 133,3 (s); 129,7 (d); 129,0 (d); 128,6 (d); 128,5 (d); 120,5 (s); 53,8 (q); 52,4 (q); 42,1 (t).

SM (IC); *m/z* : 254 (*M*⁺, 7); 223 (16); 175 (55); 143 (9); 131 (7); 121 (9); 116 (31); 115 (100); 91 (25); 79 (29); 63 (25); 59 (48).

IR (KBr, cm⁻¹) : 3 080, 3 050, 3 030, 2 980, 2 850, 1 725, 1 630, 1 460, 1 450, 1 430, 1 310, 1 280, 1 215, 1 145, 990, 910, 855, 780, 710.

Anal calc pour C₁₂H₁₄O₄S : C 56,68; H 5,54. Tr : C 56,74; H 5,64.

Thermolyse de l'undéc-2-ène-1-sulfinate de 1,1-diméthyléthyle **9ib**

2 mmol (0,548 g) de sulfinate **9jb** sont chauffées à 120°C sans solvant sous azote pendant 2 h. Après refroidissement le brut est purifié par chromatographie éclair dans les conditions habituelles. On isole 0,137 g d'undécène identifié par son spectre ¹H RMN; Rdt = 40%.

Le sulfinate **9cb**, traité dans des conditions analogues, a donné 37% d'oléfine **12a**.

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui financier du Centre National de la Recherche Scientifique (UPR 402 et URA 1686). Les auteurs remercient le Dr G Hareau, Mme O Ruel et Melle MG Commenil pour avoir effectué quelques expériences dans cette série.

Références et notes

- a) Sulfinamides insaturés, partie XII
b) Partie XI : Baudin JB, Julia SA, Ruel O, Toupet L, Wang Y, *Bull Soc chim Fr* (1995) sous presse
- Baudin JB, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1988) 29, 3251
- Baudin JB, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 1963
- Marko IE, dans *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds Trost BM, Fleming I, Pattenden G, Pergamon, Oxford (1991) vol 3, p 913
- Voir une revue par Braverman S dans *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*, Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM; Wiley, New York, 1988, chap 14, p 720
- Baudin JB, Bkouché-Waksman I, Hareau G, Julia SA, Lorne R, Pascard C, *Tetrahedron* (1991) 47, 6655
- Hatch CE III, *J Org Chem* (1978) 43, 3953
- Kühle E, *Synthesis* (1970) 566
- Baechler RD, San Filippo LJ, Schroll A, *Tetrahedron Lett* (1981) 22, 5247
- La préférence pour un état de transition *cis*oïde portant un substituant R² pseudoaxial a été notée pour les réactions sigmatropiques [3,2] de lithiens d'éthers méthalliques qui conduisent à des oléfines trisubstituées Z : Still WC, Mitra A, *J Am Chem Soc* (1978) 100, 1927
- Corey EJ, Durst T, *J Am Chem Soc* (1966) 85, 5656; (1968) 90, 5548; voir aussi Hauser FM, Prasanna S, *J Am Chem Soc* (1981) 103, 6378
- Wenschuh E, Lankau H, *Z Chem* (1973) 13, 427; *Chem Abstr* (1974) 80, 70472
- Inoue Y, Tanimoto S, Oida T, *Bull Chem Soc Jpn* (1986) 59, 3897
- Plusieurs publications parues après notre communication préliminaire (3) ont porté sur :
a) l'addition du LDA sur le fluorène-9-thione 9-oxyde et sur le 4,4' dichlorothio-benzophénone S-oxyde, puis protonation en sulfinamides correspondantes : Kice JL, Kupczyk-Subotkowska L, *J Org Chem* (1990) 55, 1523
b) sur la lithiation-alkylation de *N*-butyl 3,6-dihydrothiazine 1-oxydes : Bell SI, Parvez M, Weinreb SM, *J Org Chem* (1991) 56, 373
c) et enfin sur la lithiation et l'alkylation de l'isothiazolidine 1-oxyde : Semko CM, Casale KG, Takahashi Doi J, Musker WK, *J Org Chem* (1993) 58, 696
- A comparer avec les résultats de la réf 14b qui concernent des sulfinamides hétérocycliques
- Corey EJ, Durst T, *J Am Chem Soc* (1968) 90, 5553
- Pyne SG, Boche G, *J Org Chem* (1989) 54, 2663
- Ce procédé de transamination est celui qui avait donné de bons résultats pour certains sulfénamides : Baudin JB, Julia SA, Lorne R, *Bull Soc chim Fr* (1987) 181 et références qui y ont été citées
- Baudin JB, Julia SA et collaborateurs, résultats non publiés
- Baudin JB, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1986) 837 et références citées
- Mikolajczyk M, Drabowicz J, Bujnicki B, *J Chem Soc Chem Commun* (1976) 568, *Tetrahedron Lett* (1985) 26, 5699
- Hiroi K, Kitayama R, Sato S, *Synthesis* (1983) 1040
- Réf (5); p 665
- a) Büchi G, Freidinger RM, *J Am Chem Soc* (1974) 96, 3332;
b) Grieco PA, Boxler D, *Synth Commun* (1975) 5, 315;
c) Braverman S, Duar Y, *J Am Chem Soc* (1983) 105, 1061;
d) Baudin JB, Julia SA, Wang Y, *Synlett* (1992) 911;

- e) Ischikawa Y, Kashiwagi T, Urano N, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1992) 1497
- 25 Mathey F, Lampin JP, *Tetrahedron Lett* (1972) 3121; Wenschuh E, Fahsl R, Weingarte P, *Z Chem* (1978) 18, 379; *Chem Abstr* (1979) 90, 71702
- 26 Dragan VA, Moiseenkov AM, *Mendeleev Commun* (1992) 150
- 27 Voir une revue par Braverman S dans *The Chemistry of Sulfinic Acids, Esters and their Derivatives*. Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM, Wiley, Chichester, 1990, p 298
- 28 a) Wichterle O, Rocek J, *Chem Listy* (1953) 47, 1768; *Chem Abstr* (1955) 49, 1053i
b) Wucherpfennig W, *Liebigs Ann Chem* (1971) 746, 16
c) Kresze G, Wagner U, *ibidem* (1972) 762, 93
d) Mock WL, Nugent RM, *J Org Chem* (1978) 43, 3433
e) Garigipati RS, Morton JA, Weinreb SM, *Tetrahedron Lett* (1983) 24, 987
- 29 Masilamani D, Manahan EH, Vitrone J, Rogic MM, *J Org Chem* (1983) 48, 4918
- 30 Corey EJ, Engler TA, *Tetrahedron Lett* (1984) 25, 149
- 31 Baldwin JE, Adlington RM, Ichikawa Y, Kneale ChJ, *J Chem Soc Chem Commun* (1988) 702
- 32 King MD, Sue RE, White RM, Young DJ, *ibidem*, (1993) 1797; Hiscock SD, Isaacs NS, King MD, Young DJ, *ibidem* (1994) 1381
- 33 Biasotti JB, Andersen KK, *J Am Chem Soc* (1971) 93, 1178
- 34 Asefi H, Tillett JG, *J Chem Soc Perkin Trans 2* (1979) 1579
- 35 Voir des publications récentes [32] qui confirment le mécanisme rétroénique pour la décomposition des acides sulfiniques allyliques
- 36 Comme nous l'avons observé dans le cas de l'hydrolyse acidocatalysée de certains sulfinamides alléniques substitués [réf 1b]
- 37 Sulfinates de méthyle : Jones DN, Higgins W, *J Chem Soc (C)* (1969) 81; sulfinates de *n*-butyle : voir réf 25
- 38 Pour la pyrolyse d'acétates d'alcools saturés entre 450 et 500°C voir : Earl Royals E, *J Org Chem* (1958) 23, 1822; Matteson DS, Beedle EC, Kandil AA, *J Org Chem* (1987) 52, 5034
- 39 Schönberger N, Kresze G, *Liebigs Ann Chem* (1975) 1725; Deleris G, Kowalski J, Dunogues J, Calas R, *Tetrahedron Lett* (1977) 4211; Hori T, Singer SP, Sharpless KB, *J Org Chem* (1978) 43, 1456; Kresze G, Bussas R, *Liebigs Ann Chem* (1980) 843; Gadras A, Dunogues J, Calas R, Deleris G, *J Org Chem* (1984) 49, 442; Deleris G, Dunogues J, Gadras A, *Tetrahedron Lett* (1984) 25, 2135
- 40 Whitesell JK, Carpenter JF, *J Am Chem Soc* (1987) 109, 2839 et les références qui y sont citées
- 41 Baudin JB, Bkouche-Waksman I, Julia SA, Pascard C, Wang Y, *Tetrahedron* (1991) 47, 3353
- 42 Midland M, *J Org Chem* (1975), 40, 2250
- 43 Molloy BB, Hauser KL, *J Chem Soc Chem Commun* (1978) 1017
- 44 Joyce RP, Gainor JA, Weinreb SM, *J Org Chem* (1987) 52, 1177
- 45 Baudin JB, G Hareau, Julia SA, Lorne R, Ruel O, *Bull Soc Chim Fr* (1993) 130, 856
- 46 Muehlbacher M, Poulter CD, *J Org Chem* (1988) 53, 1026
- 47 Hayashi T, Konishi M, Yokota E, Kumada M, *J Organomet Chem* (1985) 285, 359
- 48 Fabre JL, Julia M, Verpeaux JN, *Bull Soc Chim Fr* (1985) 772
- 49 Kanemoto S, Matsubara S, Oshima K, Utimoto K, Nozaki H, *Chem Lett* (1987) 5
- 50 Kondo K, Negishi A, Tunemoto D, *Angew Chem* (1974) 86, 415
- 51 Ichinose Y, Nozaki K, Wakamatsu K, Oshima K, Utimoto K, *Tetrahedron Lett* (1986) 28, 3709
- 52 Miyaura N, Ishiyama T, Ishikawa M, Suzuki A, *Tetrahedron Lett* (1986) 27, 6369
- 53 Pellet M, Huet F, Conia JM, *J Chem Res S* (1982) 248
- 54 Hoffmann HMR, Rabe J, *J Org Chem* (1985) 50, 3849
- 55 Caroon JM, Clark RD, Kluge AF, Lee CH, Strosberg AH, *J Med Chem* (1983) 26, 1426
- 56 Seebach D, Henning R, Mukhopadhyay T, *Chem Ber* (1982) 115, 1705; Baraldi PG, Guarneri M, Pollini GP, Simoni D, Barco A, Benetti S, *J Chem Soc Perkin Trans 1* (1984) 2051