

## 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  $\alpha$ -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  $\alpha,\alpha'$ -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

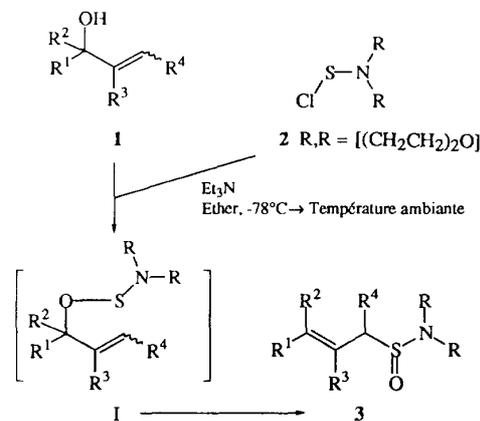


Fig 1

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  $\text{SO}_2$  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-(chlorosulfényl)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

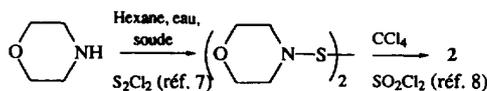


Fig 2

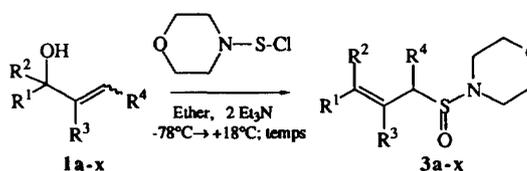


Fig 3

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

\* Les proportions E/Z et celles des diastéréoisomères de sulfinamides portant un substituant R<sup>4</sup> ont été déterminées par examen de leurs spectres <sup>1</sup>H 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 <sup>1</sup>H 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.

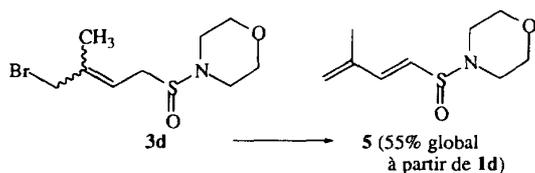


Fig 4

– La transposition des morpholine-4-sulfénates I  $\rightarrow$  3 est généralement régiosélective, même à partir de l'alcool styrenique 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].

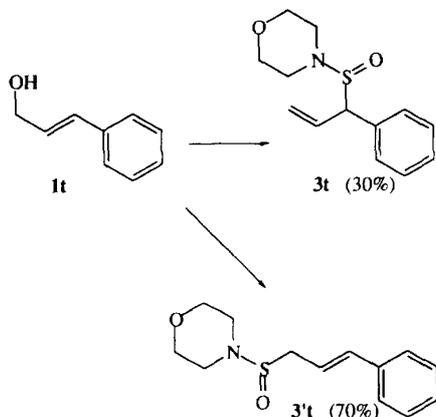


Fig 5

– La diastéréosélectivité de la transposition sigmatropique [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  $^1\text{H}$  RMN NOESY confirme la structure *E*.

Les résultats des essais 13-18 peuvent être maintenant examinés en utilisant les états de transition  $\text{TS}_{1-4}$  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  $\text{TS}_1$  ou  $\text{TS}_2$  *cisoïdes*. Sans doute la présence d'un groupe  $\text{R}^3 = -\text{COX}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3$  ou  $\text{O-CH}_3$ ) volumineux et polaire défavorise les états de transition  $\text{TS}_3$  et  $\text{TS}_4$  *transoïdes* à cause des interactions stériques entre  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^2$  [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  $\alpha$  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  $\alpha$ -lithio-sulfinamides avaient été très peu étudiés comparative-ment aux  $\alpha$ -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-sulfinamides  $\alpha$ -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  $\text{CO}_2$  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 lithiosulfinamides 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 sulfinamides en question (**3**,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ) devaient être plus facilement lithiés que les méthane- ou éthane-sulfinamides  $\text{N,N}'$ -disubstitués à cause de la situation allylique des hydrogènes en  $\alpha$  du groupe sulfynyle. 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 sulfinamides substitués. On constate que les carbanions lithiés de sulfinamides allyliques ont été alkylés régiosélectivement en  $\alpha$  du groupe sulfynyle 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 sulfinamides de départ (fig 9, tableau II).

Nous avons brièvement examiné la réaction de quelques sulfinamides allyliques lithiés avec les aldéhydes qui ont effectivement donné les  $\beta$ -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  $\beta$ -hydroxysulfonamide substitué issu de la réaction du lithien IIb avec la benzophénone, donnait par simple chauffage vers  $80^\circ\text{C}$  le 1,1-diphényléthylène par perte de  $\text{SO}_2$  et de morpholine. Par chauffage à reflux dans le toluène, nos

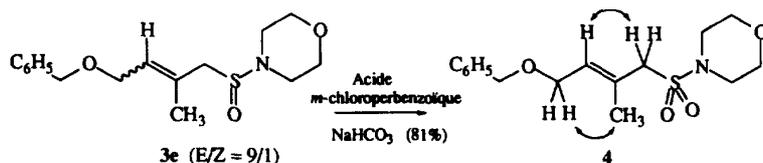


Fig 6

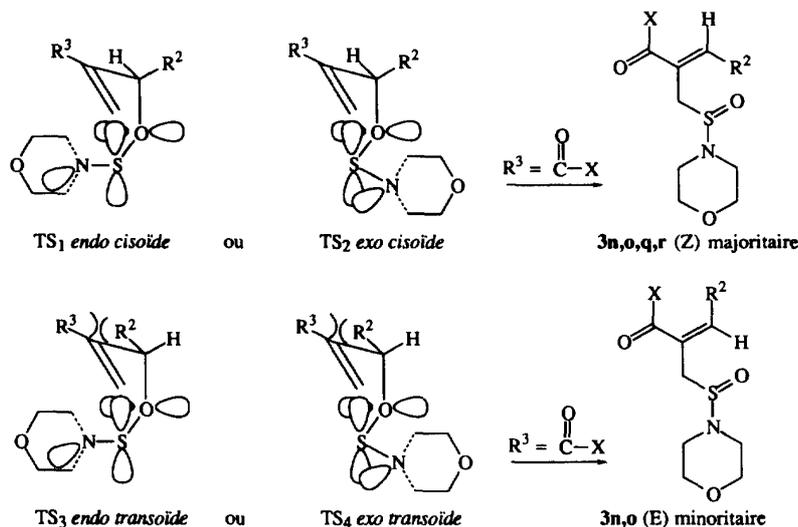
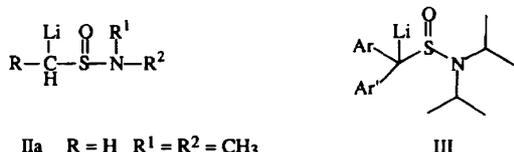


Fig 7



- IIa** R = H R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
**b** R = H R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = [(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]  
**c** R = H R<sup>1</sup> = Li R<sup>2</sup> = pCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
**d** R = CH<sub>3</sub> R<sup>1</sup> = Li R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**e** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R<sup>1</sup> = Li R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
**f** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
**g** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = [(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]

Fig 8

$\beta$ -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  $\beta$ -hydroxysulfonamide **3ca** devrait avoir une structure stéréochimie 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 <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>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  $\beta$ -hydroxysulfonamides [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 sulfonamide **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

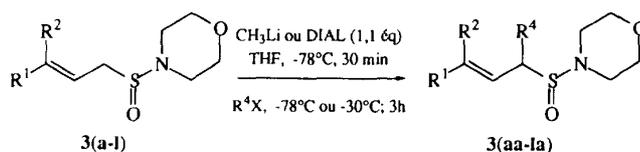


Fig 9

Tableau II.

Essai	Substrat	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Conditions	Sulfonamides	Rdt (%)	Proportions E:Z	Proportions diastéréoisomères
26	<b>3a</b>	H	H	MeLi; 4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> Br (1 équiv), -78°C	<b>3aa</b>	83	—	60:40
27	<b>3a</b>	H	H	LDA; <i>idem</i>	<b>3aa</b>	34	—	65:35
28	<b>3a</b>	H	H	MeLi; <i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> I (1,1 équiv), -30°C	<b>3ab</b>	46	—	55:45
29	<b>3a</b>	H	H	LDA; <i>idem</i>	<b>3ab</b>	50	—	55:45
30	<b>3a</b>	H	H	MeLi; ( <i>E</i> ) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> Br (1,1 équiv), -78°C	<b>3ac</b>	78	—	55:45
31	<b>3a</b>	H	H	LDA; <i>idem</i>	<b>3ac</b>	59	—	55:45
32	<b>3f</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	H	MeLi; 4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> Br (1,1 équiv), -78°C	<b>3fa</b>	88	—	65:35
33	<b>3i</b>	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	MeLi; CH <sub>3</sub> I (2 équiv), -30°C	<b>3ia</b>	84	10:0	60:40
34	<b>3i</b>	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	MeLi; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I (4 équiv), -30°C	<b>3ib</b>	90	10:0	62:38
35	<b>3j</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	MeLi; CH <sub>3</sub> I (3 équiv), -30°C	<b>3ja</b>	84	10:0	75:25
36	<b>3k</b>	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}$	H	MeLi; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> Br (1,1 équiv), -78°C	<b>3ka</b>	85	*	*
37	<b>3l</b>	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	MeLi; CH <sub>3</sub> I (2 équiv), -30°C	<b>3la</b>	84	10:0	52:48
38	<b>3l</b>	<i>n</i> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	LDA; <i>idem</i>	<b>3la</b>	68	10:0	55:45

\* Les proportions des quatre isomères ne sont pas déterminables en <sup>1</sup>H RMN.

Tableau III.

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

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

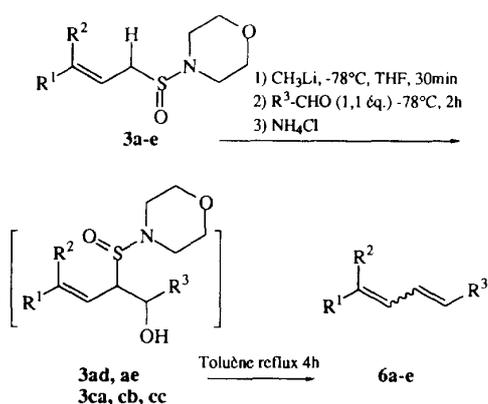


Fig 10

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

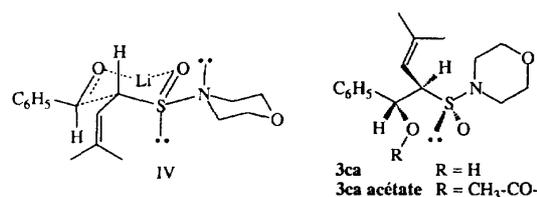


Fig 11

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

#### Esters d'acides alc-2-ènesulfoniques substitués 7

Les nombreux sulfonamides 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

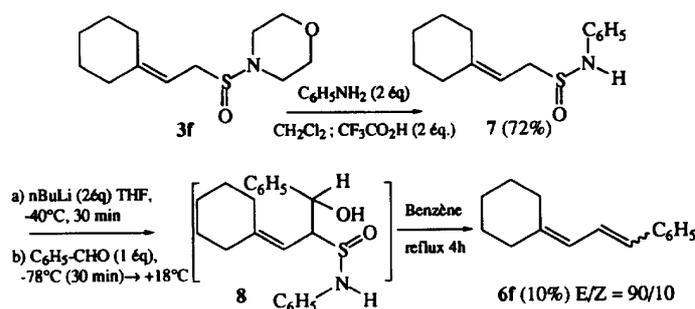


Fig 12

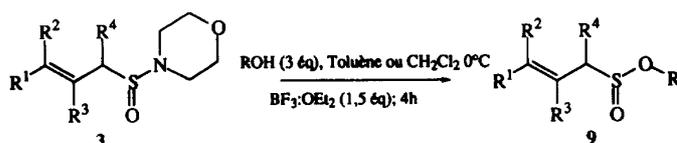


Fig 13

Tableau IV.

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

\* voir texte.

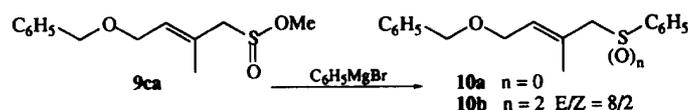


Fig 14

connues est celle des sulfonamides en sulfonates correspondants [21, 22]. Nous avons traité les sulfonamides **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-méthylbenzènesulfonamide [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 sulfonamides 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-ényl-sulfinyl 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'arènesulfonates 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 sulfonamides **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

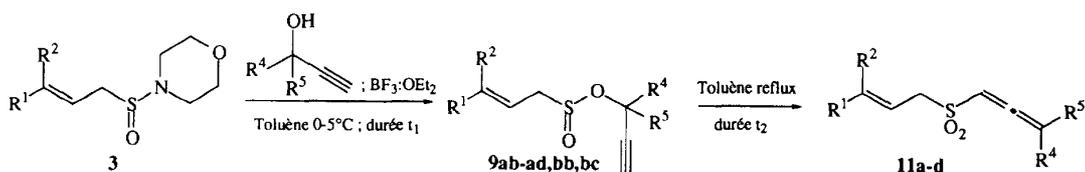


Fig 15

Tableau V.

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

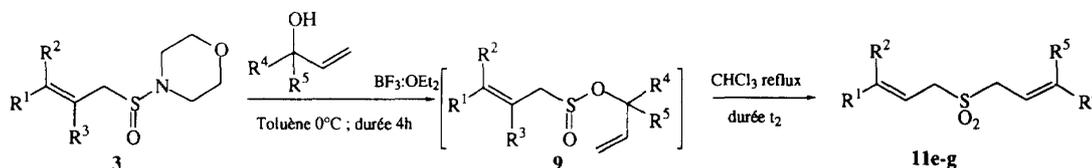


Fig 16

Tableau VI.

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

\* voir texte.

reflux, on peut obtenir les sulfones  $\alpha$ -allyliques  $\alpha'$ -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 sulfinate 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 ène-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* :

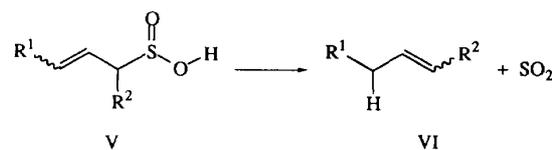


Fig 17

Tableau VII.

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

- L'hydrolyse des sulfinamides «primaires» (**3**, R<sup>4</sup> = H) peut se faire à 0°C (essais 65-69) et celle de la plupart des sulfinamides «secondaires» avec R<sup>4</sup> = 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 SO<sub>2</sub> 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 R<sup>1</sup> = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (essais 75-80), le rapport *E:Z* augmente avec la taille du substituant R<sup>4</sup>, et la formation d'oléfine (*E*) devient entièrement stéréosélective quand le groupe R<sup>4</sup> 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 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> 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 SO<sub>2</sub>, 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

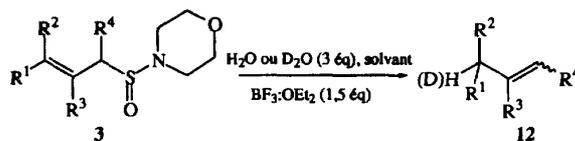


Fig 18

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].

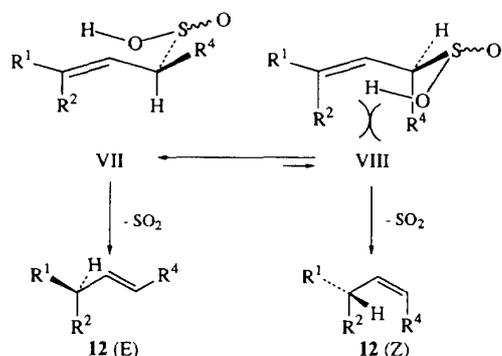


Fig 19

L'état de transition VII ( $R^2 = H$ ,  $R^1 = R^4 =$  alkyle) avec un groupe  $R^4$  pseudo équatorial est favorisé et sa prédominance augmente avec la taille de « l'ancre » équatoriale  $R^4$ . Quand  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^4$  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-oxides substitués qui avaient donné des oléfines (*E*) pures en passant par l'état de transition VII avec  $R^1 = H$  ou alkyle,  $R^2$  et  $R^4 =$  alkyles [28c,d,e].

Pour hydrolyser les sulfinamides (**3n,o,q,r**) qui portent une fonction carbonyle  $\alpha,\beta$ -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 <sup>1</sup>H 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  $-S(O)OH \dots O=C(X,R)$ .

Par chauffage à reflux dans le chlorure de méthylène les acides sulfiniques **13a-d** ont finalement donné les composés carbonylés  $\alpha$ -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 sulfiniate **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 sulfiniate 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 sulfiniate 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.

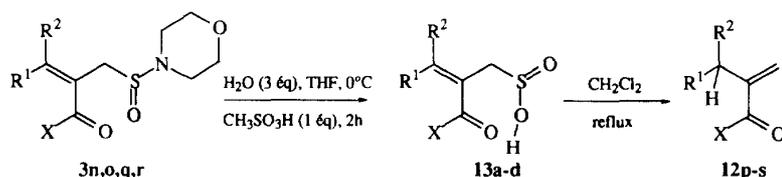


Fig 20

Tableau VIII.

Essai	Substrat	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Rdts (%) en acides sulfiniques bruts <b>9</b> ( <i>E:Z</i> )	Rdts globaux (%) en oléfines ( <b>3n-r</b> → <b>12p-s</b> )
84	<b>3n</b> ( <i>E/Z</i> = 1/9)	$\begin{cases} H \\ nC_3H_7 \end{cases}$	$\begin{cases} nC_3H_7 \\ H \end{cases}$	CH <sub>3</sub>	<b>13a</b> 89 (1:9)	<b>12p</b> 53
85	<b>3o</b> ( <i>E/Z</i> = 3,4/6,6)	$\begin{cases} H \\ nC_3H_7 \end{cases}$	$\begin{cases} nC_3H_7 \\ H \end{cases}$	OCH <sub>3</sub>	<b>13b</b> 90 (3,4:6,6)	<b>12q</b> 51
86	<b>3q</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>13c</b> 88 (0:10)	<b>12r</b> 50
87	<b>3r</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	<b>13d</b> 92 (0:10)	<b>12s</b> 60

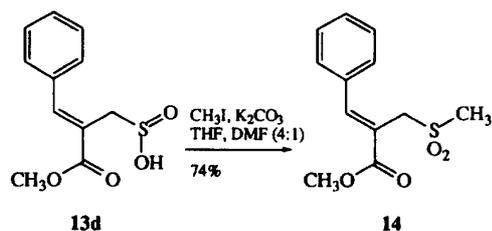


Fig 21

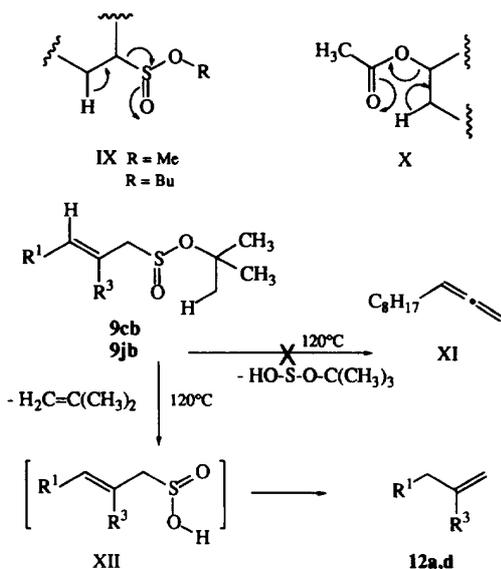


Fig 22

## 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-ènesulfonamides portant un hydrogène et un groupe électroattracteur sur l'atome d'azote;

- la nouvelle alkylation régiosélective en  $\alpha$  des lithiens de sulfonamides 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 sulfonamides allyliques.

Ces résultats apportent aussi une meilleure connaissance de la réactivité des sulfonamides 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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 ( $\text{M}^+ + 18$ , 12); 196 ( $\text{M}^+$ , 100); 181 (49).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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 ( $\text{M}^+ + 18$ , 32); 200 ( $\text{M}^+ + 2$ , 5); 199 ( $\text{M}^+ + 2$ , 12); 198 ( $\text{M}^+$ , 100).

### Chlorure de morpholine-4-sulfényle 2

Il est facilement préparé en deux étapes à partir de la morpholine et de monochlorure de soufre  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  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  $90^\circ\text{C}$ . Le chlorure peut être conservé à  $-18^\circ\text{C}$  pendant plusieurs semaines.

### Préparation des sulfonamides allyliques 3a-x

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

Les sulfonamides allyliques, après purification par chromatographie-éclair, peuvent, en général, être conservés à  $-18^\circ\text{C}$  pendant quelques semaines sans décomposition notable.

#### • 4-(Prop-2-énylsulfinyl)morpholine 3a

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 126,3 (d); 121,6 (t); 66,1 (t); 55,7 (t); 45,0 (t).

SM (IC);  $m/z$  : 193 ( $\text{M}^+ + 18$ , 12); 176 ( $\text{M}^+ + 1$ , 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-énylsulfinyl)morpholine 3b

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 133,3 (d); 118,8 (d); 66,3 (t); 55,1 (t); 45,2 (t); 17,7 (q).

SM (IC);  $m/z$  : 189 ( $\text{M}^+$ , 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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 bromosulfinamide **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 sulfinamide (*E*) isoprénique pur **5**.

F = 40-41°C (éther-pentane).

RMN  $^1H$  (250 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) : 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,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ) 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-énylsulfinyl)morpholine **3l**

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 5); 289 (M<sup>+</sup> + 2, 15); 288 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 287 (M<sup>+</sup>, 34); 134 (22).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 100); 243 (M<sup>+</sup> + 1, 36).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 2); 261 (M<sup>+</sup> + 2, 14); 260 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 190 (16); 173 (12); 142 (8); 134 (17).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 15); 277 (M<sup>+</sup> + 2, 22); 276 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 134 (34).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>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-ènenitrile **3p**

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 35); 277 (M<sup>+</sup> + 1, 26); 135 (100).

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 2, 6); 294 (M<sup>+</sup> + 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 C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 2, 17); 310 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 294 (21); 223 (50); 209 (9); 194 (35); 177 (22); 135 (13); 120 (10); 105 (44).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 1); 233 (M<sup>+</sup> + 2, 10); 232 (M<sup>+</sup> + 1, 66); 135 (13); 134 (100).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 2, 12); 316 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 300 (20); 135 (15).

Anal calc pour C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 16); 330 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 314 (21); 243 (44); 214 (15); 135 (13).

Anal calc pour C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 18, 12); 351 (M<sup>+</sup> + 2, 25); 350 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 135 (18).

Anal calc pour C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>S : 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-clair 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)méthylprop-2-ényl]sulfinyl}morpholine 3aa*

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 18, 2); 281 (M<sup>+</sup> + 2, 22); 280 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 9); 288 (M<sup>+</sup> + 1, 51); 287 (12); 135 (36); 134 (100).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 18, 10); 293 (M<sup>+</sup> + 2, 20); 292 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 30); 348 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 294 (4); 278 (6); 277 (9); 261 (11); 230 (37); 213 (33).

Anal calc pour C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 38); 288 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 20); 301 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 274 (2); 215 (5); 184 (5); 134 (6).

Anal calc pour C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 5); 340 (M<sup>+</sup> + 1, 27); 254 (15); 253 (63); 237 (10); 235 (44); 222 (17); 206 (20); 205 (100).

Anal calc pour C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>S : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 2, 35); 302 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 229 (10); 215 (18); 181 (40).

Anal calc pour C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>S : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 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  $-78^\circ\text{C}$ . Après 30 min, on ajoute 1,1 équivalent d'aldéhyde et laisse réagir à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 2 h. On hydrolyse avec 3 mL de solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait avec  $3 \times 10$  mL de dichlorométhane et sèche les phases organiques réunies sur carbonate de potassium. Le traitement habituel donne des produits bruts dont les spectres  $^1\text{H}$  RMN sont compatibles mais qui se conservent mal à température ambiante et se décomposent pendant les chromatographies sur gel de silice. Le  $\beta$ -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].

#### $\beta$ -Acétoxy-sulfonamide 3ca

Mode opératoire identique au précédent jusqu'à l'addition de l'aldéhyde. Après 2 h d'agitation à  $-78^\circ\text{C}$ , on ajoute 1,1 équivalent de chlorure d'acétyle fraîchement distillé et laisse réagir à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 2 h, puis hydrolyse avec du chlorure d'ammonium aqueux. Le traitement habituel donne un produit qui cristallise ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentane). Rdt 69%, F =  $120^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-Cyclohexylidène-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  $-20^\circ\text{C}$ . Il se forme un précipité abondant et une coloration verte. Après 30 min d'agitation à  $-20^\circ\text{C}$ , 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  $4 \times 20$  mL d'acide chlorhydrique 0,1 N. Les phases aqueuses sont extraites avec  $3 \times 20$  mL de

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

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

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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 ( $\text{M}^+$ , 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  $^1\text{H}$  confirme la structure.

Après chauffage du  $\beta$ -hydroxy-sulfonamide **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  $0^\circ\text{C}$  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  $0^\circ\text{C}$ , on verse dans une solution aqueuse de bicarbonate de sodium refroidie vers  $0^\circ\text{C}$ . Les extractions avec de l'éther et le traitement habituel donnent un produit brut qui est purifié par chromatographie-éclair sur silice 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  $^1\text{H}$  RMN.

#### • But-2-ène-1-sulfonate de 1-méthyléthyle 9aa

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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 ( $\text{M}^+$ , 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-sulfonate de méthyle 9ba

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 57); 241 (5); 194 (30); 182 (6); 177 (15); 165 (10); 108 (100).

Anal calc pour C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S : C 65,05; H 7,85. Tr : C 64,98; H 7,92.

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 1); 122 (58); 109 (100); 108 (48).

Anal calc pour C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S : C 57,41; H 8,56. Tr : C 57,35; H 8,60.

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 100); 191 (M<sup>+</sup> + 1, 40); 152 (21); 128 (7); 120 (9); 105 (40).

Anal calc pour C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S : C 56,80; H 9,53. Tr : C 56,75; H 9,61.

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 100); 205 (M<sup>+</sup> + 1, 35).

Anal calc pour C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>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<sup>-1</sup>) : 1 460, 1 125, 990, 960.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 10); 219 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S : C 60,50; H 10,15. Tr : C 60,63; H 10,41.

• *1-Méthyl-déc-2-ène-1-sulfinate de méthyle 9h*

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 450, 1 130, 990.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 36); 233 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 55); 218 (M<sup>+</sup> + 2, 15); 217 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S : C 61,07; H 9,31. Tr : C 60,86; H 9,24.

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 10); 234 (M<sup>+</sup> + 2, 15); 233 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 (M<sup>+</sup> + 18, 42); 276 (M<sup>+</sup> + 2, 30); 275 (M<sup>+</sup> + 1, 91); 237 (40); 236 (100); 219 (38).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S : C 65,64; H 11,02. Tr : C 65,58; H 10,95.

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-énylsulfonyl)propa-1,2-diène 11a*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-énylsulfonyl)buta-1,2-diène 11b*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-énylsulfonyl)propa-1,2-diène 11c*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-énylsulfonyl)buta-1,2-diène 11d*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-ényl)sulfonyl]but-2-ényl)oxy]méthyl}benzène 11f*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-énylsulfonyl)prop-1-ényl]-4-méthylbenzène 11g*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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-ényl)oxy]méthyl}benzène 12a [46]*

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 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).

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

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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- $^2\text{H}$ ] **12e**

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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 sulfonique **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 silice gel.

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

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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-Méthylodécanehexanoate de méthyle **12q** [54]

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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).

•  $\alpha$ -Méthylodécane benzènepropanoate de méthyle **12s** [56]

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 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  
sulfoniques **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 équivalent). 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 sulfoniques bruts sont indiqués dans le tableau VIII et les spectres figurent ci-dessous.

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

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 18, 25); 208 (M<sup>+</sup> + 2, 7); 207 (M<sup>+</sup> + 1, 36); 189 (22); 174 (100).

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 18, 27); 226 (M<sup>+</sup> + 2, 7); 225 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

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

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> + 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 <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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 <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup>, 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<sup>-1</sup>) : 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 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S : 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 <sup>1</sup>H 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 Sulfoxides and Sulfoxides*, Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM; Wiley, New York, 1988, chap 14, p 720
- Baudin JB, Bkouche-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 *cisoidé* portant un substituant R<sup>2</sup> pseudoaxial a été notée pour les réactions sigmatropiques [3.2] de lithiens d'éthers méthallyliques 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