

4-(Alca-1,2-diénylsulfinyl)morpholines substituées : préparations, passage aux dérivés sulfiniques correspondants : esters ou acides précurseurs d'alcyne [1]

Jean-Bernard Baudin, Sylvestre A Julia, Yuan Wang

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

(reçu le 6 mars 1995, accepté le 22 mai 1995)

Summary – Substituted 4-(alka-1,2-dienylsulfinyl)morpholines : preparation and conversion into the corresponding sulfinic esters and alkynes by hydrolytic desulfinylation. By reaction with morpholine-4-sulfonyl chloride in the presence of triethylamine, several substituted propargylic alcohols were converted into the corresponding allenic sulfinamides **3**. As a complementary method, some new allenic α -lithio sulfinamides were prepared and efficiently alkylated with organic halides. The boron trifluoride/etherate-catalyzed treatment of the allenic sulfinamides with simple saturated, allylic or propargylic alcohols provided the corresponding alka-1,2-dienylsulfinic esters. Oxidation of various *N,N*-disubstituted allenic sulfinamides yielded the allenic sulfonamides. The acid-catalyzed hydrolysis or deuteration of the title sulfinamides provided the corresponding alkynes.

[3.2]-sigmatropic rearrangement / α -allenic sulfinamide / organolithium derivative / α -allenic sulfinic ester / retro-ene reaction / sulfur dioxide elimination / alkyne

Introduction

Une communication préliminaire [2] avait exposé une préparation facile et efficace de sulfinamides alléniques **3** par action de la 4-(chlorosulfinyl)morpholine **2a** sur des alcools α -acétyléniques en présence de triéthylamine. Cette réaction passe par l'intermédiaire des morpholine-4-sulfénates **I** qui par transposition sigmatropique [3.2] conduisent aux sulfinamides finals **3**.

La nouvelle transformation **1** \rightarrow **3** est analogue à l'ancienne réaction des alcools α -acétyléniques avec les chlorures de sulfényle R-S-Cl conduisant aux sulfoxydes

α -alléniques [3]. Une étude de la diastéréosélectivité de la transposition **1** \rightarrow **3** (avec $R^2 = H$) a montré qu'elle dépendait de la nature des substituants R^1 et R, R (méthyl, morpholino ou isopropyle). Quand les deux groupes R^1 et R sont volumineux, la réaction devient diastéréosélective et la stéréochimie définitive d'un sulfinamide **3** ($R, R = \text{morpholino}$, $R^1 = tC_4H_9$, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$) a été précisée par l'analyse d'un cristal par rayons X [4].

Nous présentons maintenant les détails correspondant à la préparation de nombreux morpholine-4-sulfinamides alléniques diversement substitués, leur lithiation-alkylation [2], leurs transformations en esters sulfiniques et sulfonamides alléniques [5] et enfin en acides sulfiniques α -alléniques instables qui perdent facilement SO_2 pour conduire aux alcynes correspondants [2].

Préparation des sulfinamides alléniques

Pour la réaction des chlorures **2** avec les alcools α -acétyléniques dans l'éther en présence d'un équivalent de triéthylamine, les meilleurs résultats ont été obtenus dans la série dérivée de la morpholine et sont exposés dans le tableau I.

Les transpositions sigmatropiques [3.2] des morpholine-4-sulfénates intermédiaires **I** sont généralement rapides et peu diastéréosélectives sauf dans le cas des entrées 6, 7, 8. Il est probable que ces morpholine-

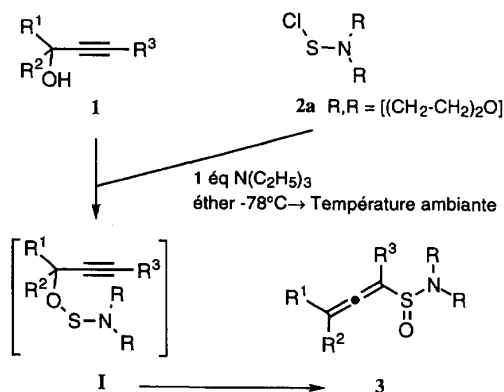


Fig 1

Tableau I.

Essai	R ₁	R ₂	R ₃	Durée (h)	sulfonamides Rdts(%)	Proportions en diastéréoisomères (*)
1	H	H	H	1	3a	99**
2	CH ₃	H	H	15	3b	69**
3	CH ₃	CH ₃	H	1	3c	88
4	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	2	3d	71
5	CH ₃	CH ₃	nC ₈ H ₁₇	1	3e	70
6	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	15	3f	48
7	CH(CH ₃) ₂	H	nC ₆ H ₁₃	1	3g	72
8	nC ₄ H ₉	H	nC ₅ H ₁₁	1	3h	96
9	-(CH ₂) ₅ -	H	H	1	3i	93
10	nC ₅ H ₁₁	H	H	1	3j	91
11	(CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂	CH ₃	H	1	3k	89
12	pCH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	1	3l	96
13	C ₆ H ₅	H	nC ₄ H ₉	1	3m	79
14	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	1	3n	80
15	nC ₇ H ₁₅	H	H	1	3o	90
16	nC ₇ H ₁₅	H	D	1	3p	94
17	nC ₁₁ H ₂₃	H	H	1	3q	58

* Les proportions en diastéréoisomères ont été déterminées par examen de leurs spectres ¹H RMN.

** Ces composés sont instables, ils peuvent être conservés en solution dans un solvant organique non chloré à -20°C.

*** Les proportions en diastéréoisomères ne sont pas déterminables en ¹H RMN.

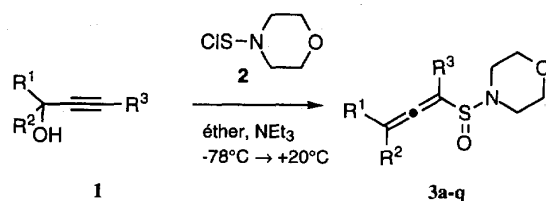


Fig 2

4-sulfénates ont préféré passer par l'intermédiaire moins encombré TS₁ avec les groupes R¹ et morpholino en *anti* l'un par rapport à l'autre.

D'autres exemples de formation diastéréosélective de sulfonamides alléniques ont été présentés dans un mémoire antérieur [4] et l'analyse des états de transition TS₁ et TS₂ a montré que les proportions des sulfonamides diastéréoisomères finals dépendaient de la taille des groupes R¹ et NR₂.

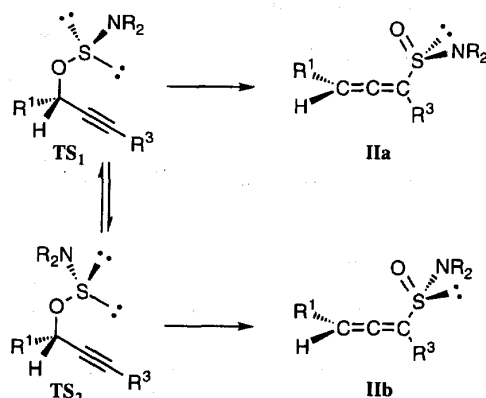
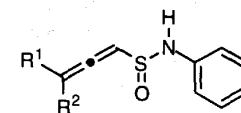
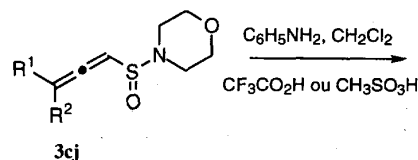


Fig 3

Par un procédé de transamination mis au point dans notre laboratoire pour des sulfonamides [6] et pour un sulfonamide allylique [1a], il est possible de transformer les morpholine-4-sulfonamides α-alléniques **3c,j** en sulfonamides correspondantes **4a,b** (fig 4). Ce procédé complète la préparation classique des sulfonamides par réaction des sulfonylanilines avec les dérivés de Grignard [7].



4a R¹ = R² = CH₃ (67%)

4b R¹ = nC₅H₁₁ R² = H (75%)

Fig 4

Lithiation et alkylation des 4-(alca-1',2'-diényl-sulfinyl)morpholines substitués en 3'

Les bons résultats obtenus précédemment sur la lithiation suivie d'alkylation des sulfonamides allyliques [1a, 8] nous ont amenés à examiner la possibilité d'effectuer la même réaction sur les sulfonamides alléniques **3**.

Par action du méthyllithium ou du diisopropylamide de lithium (LDA) à -78°C dans le THF, les sulfonamides **III** portant une chaîne allénique linéaire conduisent à des sulfonamides propargyliques α-lithiés **IV** [9].

Tableau II.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	Conditions	Produits	Rdts (%)
18	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃ Li; CH ₃ I (1,2 équiv), -30°C	3ca	95
19	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃ Li; C ₂ H ₅ I (1,2 équiv), -30°C	3cb	72
20	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃ Li; (CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂ Br (1,2 équiv), -30°C	5a	51
21	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃ Li; pCH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ Br (1,2 équiv), -78°C	3cc	79
22	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃ Li; nC ₈ H ₁₇ I (1,1 équiv), -30°C	3e	75
23	3c	CH ₃	CH ₃	LDA; nC ₈ H ₁₇ I (1,1 équiv), -30°C	3e	61
24	3c	CH ₃	CH ₃	LDA; C ₆ H ₅ CHO (1 équiv), -78°C → +20°C, 2h	3cd	91
25	3i	-(CH ₂) ₅ -		LDA; CH ₃ I (1,2 équiv), -30°C	3ia	94
26	3i	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃ Li; nC ₄ H ₉ I (1,2 équiv), -30°C	3ib	70
27	3i	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃ Li; (CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂ Br (1,2 équiv), -30°C	3ic + 5b 70:30	86
28	3i	-(CH ₂) ₅ -		LDA; nC ₈ H ₁₇ I (1,2 équiv), -30°C	3id	82
29	3i	-(CH ₂) ₅ -		LDA; C ₆ H ₅ CHO (1,2 équiv), -78°C → +20°C, 2 h	3ie	88



Fig 5

Mais les sulfinamides alléniques portant deux substituants en position γ (3c,i) sont normalement lithiés en position α pour donner, après réaction avec les halogénures primaires ou le benzaldéhyde, les sulfinamides α -alléniques α,γ -disubstitués (fig 6, tableau II). Ainsi la lithiation des sulfinamides 3c,i est en accord avec celle déjà établie pour les sulfoxydes α -alléniques γ -substitués [10]. Cependant les entrées 20 et 27 montrent que les produits d'alkylation par un halogénure allylique ont subi une isomérisation plus ou moins complète en composés triéniques, peut être pendant la chromatographie sur silice. Le composé 5a s'est présenté sous la forme d'un seul isomère géométrique, alors que 5b a été trouvé sous forme de deux isomères (70:30).

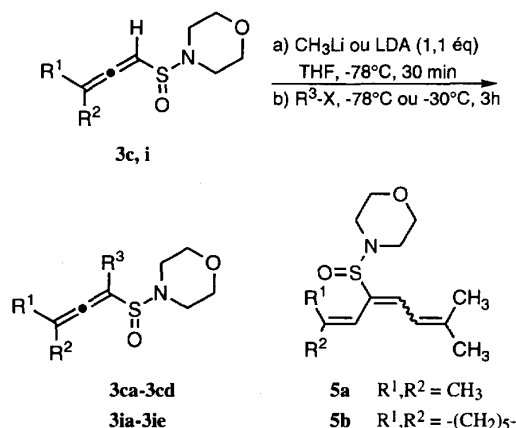


Fig 6

Esters d'acides alca-1,2-diènesulfiniques substitués

La figure 7 et le tableau III montrent qu'en présence d'un alcool R⁵OH et d'éthérate de trifluorure de bore, les sulfinamides *N,N*-disubstitués sont efficacement transformés en esters sulfiniques correspondants sans altération de la chaîne allénique. On peut remarquer que les composés *N,N*-bis(isopropyl)s 3v-x donnent aussi de bons résultats malgré l'encombrement au niveau de l'atome d'azote.

Cette réaction d'estérification des sulfinamides devrait procéder stéréospécifiquement avec inversion de configuration sur le groupe sulfinyle [11, 4]. Mais pour la plupart des sulfinates alléniques 6, les deux diastéoisomères sont difficilement discernables en ¹H RMN (250 MHz) et nous n'avons pas toujours indiqué leurs rapports.

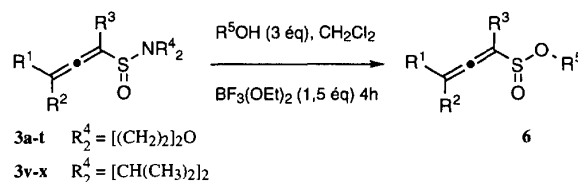


Fig 7

Avec certains alcools allyliques ou propargyliques substitués, on peut préparer les sulfinates correspondants, qui ont l'intérêt de pouvoir conduire par sigmatropie [3,2] aux sulfones bis-insaturées correspondantes [12]. Après essais de diverses conditions, nous avons observé que le chauffage dans le formamide [13] à 80°C transformait les alca-1,2-diènesulfinates de 1-méthylprop-2-ényle en sulfones α -allyliques α' -alléniques (fig 8, tableau IV).

Mais les alca-1,2-diènesulfinates d'alcools allyliques primaires et d'alcools propargyliques sont résistants à ces conditions. Après chauffage dans le toluène à reflux, la disparition des sulfinates est observée sans conduire aux sulfones attendues.

Les essais 35 et 49 (tableau III) ont conduit à des mélanges de sulfinates et de sulfones correspondantes.

Tableau III.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	Sulfonates	Rdt (%)	rapports diastéréoisomères
30	3b [60:40]	CH ₃	H	H	CH(CH ₃)-CH=CH ₂	6a	91 ^(a)	*
31	3c	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	6ba	94	—
32	3c				CH(CH ₃) ₂	6bb	94	—
33	3c				CH ₂ -CH=CH ₂	6bc	86	—
34	3c				CH(CH ₃)-CH=CH ₂	6bd	85 ^(a)	—
35	3c				C(CH ₃) ₂ -CH=CH ₂	6b (b)		
36	3ca	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6ca	83	—
37	3ca				C ₂ H ₅	6cb	70	—
38	3cb	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	6d	77	—
39	3d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	6e	92	—
40	3e	CH ₃	CH ₃	nC ₈ H ₁₇	CH ₃	6f	88 ^(c)	—
41	3g [90:10]	CH(CH ₃) ₂	H	nC ₆ H ₁₃	CH ₃	6g	99	*
42	3i	-(CH ₂) ₅ -		H	CH ₃	6h	91	—
43	3ia	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃	CH ₃	6i	90 ^(d)	—
44	3j	nC ₅ H ₁₁	H	H	CH ₃	6ja	90	*
45	3j				CH ₂ -C≡CH	6jb	85	*
46	3j				CH(CH ₃)-C≡CH	6jc	79 ^(a)	*
47	3j				CH ₂ -CH=CH ₂	6jd	98	*
48	3j				CH(CH ₃)-CH=CH ₂	6je	90 ^(a)	*
49	3j				C(CH ₃) ₂ -CH=CH ₂	6j (b)		
50	3k [75:25]	(CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂	CH ₃	H	CH ₃	6k	91	60:40
51	3m [55:45]	C ₆ H ₅	H	nC ₄ H ₉	CH ₃	6l	84	55:45
52	3r ⁽⁴⁾ [85:15]	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	6m	92	*
53	3s ⁽⁴⁾ [85:15]	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	CH ₃	6n	95	82:18 ⁽⁴⁾
54	3t ⁽⁴⁾ [75:25]	nC ₇ H ₁₅	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	6o	96	*
55	3v ⁽⁴⁾ [95:5]	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	6m	96	*
56	3w ⁽⁴⁾ [95:5]	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	CH ₃	6n	87	93:7
57	3x ⁽⁴⁾ [80:20]	nC ₇ H ₁₅	H	CH ₃	CH ₃	6p	92	*

(a) Réaction effectuée avec 2 équiv de BF₃ : O(C₂H₅)₂ pendant 4 à 6 h selon CCM.

(b) Un mélange complexe est obtenu, cf texte.

(c) La réaction a été effectuée dans le toluène à 0°C avec 30 équiv de méthanol.

(d) La réaction a été effectuée pendant 1 h. La réaction effectuée pendant 4 h donne un mélange de produits.

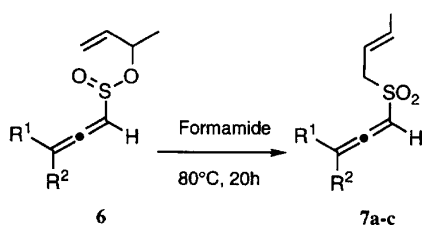
* Non déterminable en RMN ¹H.

Fig 8

Tableau IV.

Essai	Substrat	Sulfone	R ¹	R ²	Rdt (%)
58	6a	7a	CH ₃	H	70
58	6bd	7b	CH ₃	CH ₃	76
60	6je	7c	nC ₅ H ₁₁	H	92

En particulier, l'essai 35 a donné un mélange où les quatre produits **6be**, **7d**, **8** et **9** ont été identifiés par ¹H RMN. Sans doute, une trace d'humidité ou une élimination subie par le sulfinate **6be** sous l'influence de l'éthérate de trifluorure de bore a donné l'acide 3-méthylbuta-1,2-diène-1-sulfonique qui conduit finalement aux deux composés **8** et **9** [14].

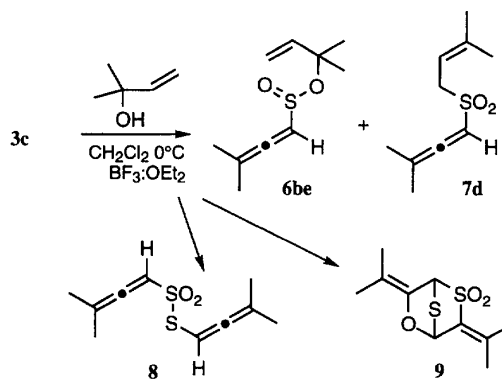


Fig 9

Alca-1,2-diènesulfonamides substitués 10

La littérature indique quelques exemples d'oxydation de sulfonamides en sulfonamides par le periodate de sodium en présence de RuO₄ [15] (procédé A) ou par l'acide *m*-chloroperbenzoïque en présence de carbonate de potassium [16] (procédé B). La figure 10 et le tableau V exposent la préparation de nouveaux sulfonamides α-alléniques **10** diversement substitués, en raison

Tableau V.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁴ ₂	Conditions	Durée	Sulfonamides	Rdt (%)
61	3i	-(CH ₂) ₅ -	H	H	[-(CH ₂) ₂ -O-]	A	2,5 h	10a	48
62	3i					B	18 h	10a	77
63	3j					A	5 h	10b	43
64	3j	nC ₅ H ₁₁	H	H	[-(CH ₂) ₂ -O-]	B	15 h	10b	78
65	3s ⁽⁴⁾	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	[-(CH ₂) ₂ -O-]	B	17 h	10c	91
66	3y ⁽⁴⁾	CH ₃	H	CH ₃	[CH(CH ₃) ₂] ₂	B	18 h	10d	90
67	3z	nC ₅ H ₁₁	H	H	[CH ₃] ₂	B	22 h	10e	43*

* et 16% de sulfonamide de départ retrouvé; cette réaction est accompagnée de décomposition partielle

Procédé A : 1,5 équiv de NaIO₄; 1% de RuCl₃, H₂O; CCl₄:CH₃CN:H₂O (2:3:3); 0°C

Procédé B : 2 équiv d'acide *m*étachloroperbenzoïque, CH₂Cl₂, K₂CO₃, température ambiante.

de leur système conjugué analogue à celui des sulfones α -alléniques [17], devraient avoir une réactivité intéressante pour la synthèse organique.

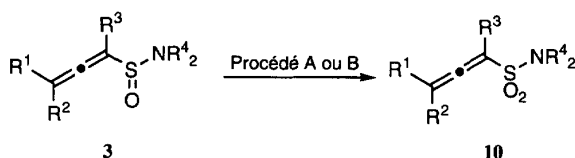


Fig 10

Hydrolyse acido-catalysée des morpholine-4-sulfonamides alléniques. Préparation d'alcynes et d'alcynes α -deutériés

Plusieurs exemples de décomposition thermique des acides sulfoniques allyliques avec perte de SO₂ ont montré que cette réaction rétro-énique était efficace pour la préparation d'oléfines diverses [18, 1b]. Mais, à notre connaissance, les propriétés des acides sulfoniques α -alléniques n'avaient été étudiées qu'au cours d'un seul travail [19] concernant la catalyse facile par SO₂ de l'échange hydrogène-deutérium en position α de la triple liaison d'alcynes terminaux (fig 11).

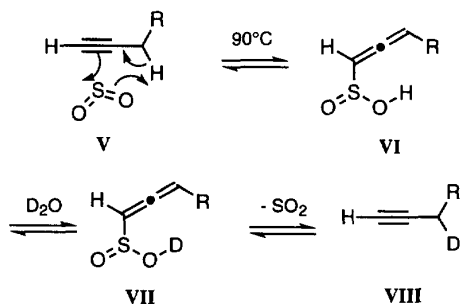


Fig 11

Précédemment, nous avons mis au point un procédé efficace pour hydrolyser des sulfonamides allyliques substitués qui avaient conduit stéréosélectivement aux

oléfines (*E*) [1b, 20]. En appliquant ces conditions à plusieurs sulfonamides alléniques diversement substitués, nous avons obtenu les résultats exposés dans la figure 12 et le tableau VI. Les rendements en alcynes sont généralement acceptables sauf pour la transformation de certains sulfonamides alléniques γ,γ -disubstitués (essais 68, 73, 74). A cause de cette γ,γ -disubstitution, le groupe allène devient plus difficile à protoner dans le sens nécessaire pour la réaction rétro-énique, et l'acide sulfonique intermédiaire IX (R¹ = R² = alkyles) peut préférer évoluer par une disproportionation et une suite de réactions pour donner des composés analogues à **8** et **9** [14]. Finalement, le remplacement de l'eau par de l'oxyde de deutérium permet la préparation facile des alcynes régiosélectivement α -deutériés (**11c,g,i**), et cette préparation complète celle de la figure 11 qui est limitée aux alcynes terminaux.

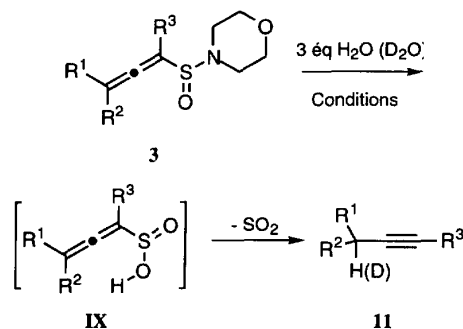


Fig 12

Conclusion

Le travail exposé ci-dessus a finalement présenté :

- une préparation générale de 4-(alca-1,2-diénylsulfinyl)morpholines par un procédé simple et efficace.
- la nouvelle alkylation régiosélective en α des lithiens de sulfonamides alléniques γ,γ -disubstitués qui permet d'élargir l'accès à des composés diversement substitués.
- les transformations des sulfonamides alléniques en sulfonamides et en esters sulfoniques correspondants.

Tableau VI.

Essai	Substrat	R ¹	R ²	R ³	Conditions	Alcynes	H(D)	Rdts (%)
68	3ib	-(CH ₂) ₅ -		nC ₄ H ₉	H ₂ O/A ₁	11a	H	26
69	3h	nC ₄ H ₉	H	nC ₅ H ₁₁	H ₂ O/A	11b	H	62
70	3h				H ₂ O/B	11b	H	72
71	3h				D ₂ O/A	11c	D	68
72	3g	CH(CH ₃) ₂	H	nC ₆ H ₁₃	H ₂ O/B	11d	H	64
73	3cc	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -p-CH ₃	H ₂ O/A ₁	11e	H	25
74	3e	CH ₃	CH ₃	nC ₈ H ₁₇	H ₂ O/A ₂	11f	H	33
75	3t ⁽⁴⁾	nC ₇ H ₁₅	H	CH(CH ₃) ₂	H ₂ O/A ₃	11f	H	69
76	3t ⁽⁴⁾				D ₂ O/A ₃	11g	D	53
77	3u ⁽⁴⁾	nC ₇ H ₁₅	H	C(CH ₃) ₃	H ₂ O/A ₃	11h	H	64
78	3u ⁽⁴⁾				D ₂ O/A ₃	11i	D	65
79	3m	C ₆ H ₅	H	nC ₄ H ₉	H ₂ O/A			0

Conditions A : THF; 3 équiv H₂O ou D₂O; 1,5 équiv BF₃:OEt₂; 60°C; 90 min

A₁ : mêmes conditions que A, mais la réaction a été effectuée pendant 1 h

A₂ : mêmes conditions que A, mais la réaction a été effectuée dans le dioxane au lieu du THF

A₃ : mêmes conditions que A, mais la réaction a été effectuée à 20°C pendant 2 h

B : THF; 3 équiv H₂O; 1 équiv CH₃SO₃H; 0°C; 2 h.

— et enfin l'hydrolyse ou la deutériolyse acido-catalysée des sulfinamides alléniques en alcynes ou en alcynes α -deutériés.

Ces résultats font suite à ceux déjà obtenus en série allylique [1b] et confirment l'intérêt de la fonction sulfinamide qui avait été peu étudiée comparativement à d'autres fonctions soufrées classiques et très utilisées en synthèse organique.

Partie expérimentale

La «chromatographie éclair» est une chromatographie sur silice Merk 60 (230-400 mesh), sous dépression de la trompe à eau; après adsorption du produit, on élue par un gradient de solvants [27].

Les points de fusion (F) sont mesurés à l'aide de capillaires sur un appareil Büchi 510 et ne sont pas corrigés.

Les spectres infrarouge (IR) sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 599 sur pastille de chlorure de sodium en film liquide ou en pastille solide de bromure de potassium.

Les spectres RMN ¹H sont enregistrés sur des appareils Bruker WP 80 MHz, Bruker 250 MHz ou Bruker 400 MHz et les spectres RMN ¹³C sur Bruker 62 MHz ou Bruker 100 MHz. Le solvant est le chloroforme deutéré. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS. Les abréviations utilisées sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), qu (quintuplet), h (heptuplet), m (multiplet).

Les spectres de masse (SM) sont enregistrés sur un appareil Nermag R10-10B en impact électronique 70 eV (IE) ou en ionisation chimique (IC, NH₃ ou CH₄).

Les analyses centésimales ont été effectuées par le Service de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie.

Les alcools propargyliques substitués non commerciaux ont été préparés selon Brandsma [21] à partir des composés carbonylés et des dérivés lithiés d'acétylène [22], propyne, 3-méthylbut-1-yne [23], 3,3-diméthylbut-1-yne, hept-1-yne, oct-1-yne et déc-1-yne. Tous ces alcools α -acétyléniques sont connus sauf les suivants :

• 2-Méthyldodéc-3-yn-2-ol **1e**

E_b0,1 = 78°C.

IR (film, cm⁻¹) : 3 380, 2 240.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 2,20 (t, J = 7 Hz, 2H); 2,06 (s large, 1H); 1,51 (s, 6H); 1,44-1,23 (m, 12H); 0,90 (t, J = 7 Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 85,1 (s); 82,3 (s); 65,0 (s); 31,7 (t); 31,6 (q); 29,1 (t); 29,0 (t); 28,7 (t); 28,6 (t); 22,5 (t); 18,4 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 214 (M⁺ + 18, 13); 196 (M⁺, 100); 181 (48); 136 (28).

SM (IE); m/z : 181 (32); 84 (100); 55 (45).

• 2-Méthylundéc-4-yn-3-ol **1g**

E_b0,1 = 72-73°C.

IR (film, cm⁻¹) : 3 360, 2 220.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 4,15 (dt, J = 5,5 Hz et 2 Hz, 1H); 2,22 (td, J = 7 Hz et 2 Hz, 2H); 1,91-1,75 (m, 1H); 1,66 (s, 1H); 1,57-1,22 (m, 8H); 0,99 (d, J = 7 Hz, 3H); 0,97 (d, J = 7 Hz, 3H); 0,89 (t, J = 7 Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 86,1 (s); 79,8 (s); 68,0 (d); 34,6 (d); 31,2 (t); 28,6 (t); 28,4 (t); 22,5 (t); 18,6 (t); 18,1 (q); 17,3 (q); 13,9 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 200 (M⁺ + 18, 53); 182 (M⁺, 39); 165 (89); 109 (100).

• 1-(4-Méthylphényl)but-2-yn-1-ol **11**

IR (film, cm⁻¹) : 3 370, 2 230.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 7,39 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,15 (d, J = 8 Hz, 2H); 5,35 (q large, J = 2 Hz, 1H); 2,56 (s large, 1H); 2,34 (s, 3H); 1,88 (d, J = 2 Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 139,9 (s); 139,4 (s); 129,2 (d); 126,5 (d); 82,7 (s); 79,4 (s); 64,5 (d); 21,1 (q); 3,7 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 160 (M⁺, 42); 143 (100).

• 1-Phénylhept-2-yn-1-ol **1m**

IR (film, cm⁻¹) : 3 350, 3 060, 3 030, 2 230, 1 490, 1 450, 1 135, 1 110, 920.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 7,59-7,50 et 7,44-7,20 (2m, 5H); 5,48-5,41 (m, 1H); 2,27 (td, J = 6,9 et 1,9 Hz, 2H); 2,14 (s large, 1H); 1,62-1,35 (m, 4H); 0,91 (t, J = 7 Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 141,2 (s); 128,3 (d); 127,9 (d); 126,5 (d); 87,3 (s); 79,9 (s); 64,4 (d); 30,5 (t); 21,8 (t); 18,3 (t); 13,4 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 204 ($\text{M} + 18$, 26); 188 (M^+ , 52); 171 (89); 167 (100).

• [1- ^2H]-Déc-1-yn-3-ol **1p**

A une solution d'alcool **1o** (0,77 g, 5 mmol) dans le THF (20 mL) refroidie à -78°C , on ajoute une solution de *n*-butyllithium dans l'hexane (6,9 mL, 11 mmol, 2,2 équiv) puis 1 mL de HMPT et laisse 1 h à -78°C . On ajoute alors 1 mL d'oxyde de deutérium à 99,5% et laisse remonter à 20°C . Après 1 h, on évapore le THF sous pression réduite et extrait avec de l'éther. Après lavages avec de l'eau (3 \times 5 mL) puis avec de la saumure, le traitement habituel donne un alcool brut dont le dosage ^1H RMN indique la présence d'alcool de départ ($\sim 15\%$). On répète l'opération précédente sur cet alcool incomplètement deutérié obtenu et obtient finalement l'alcool **1p** contenant moins de 5% d'alcool non deutérié.

IR (film, cm^{-1}) : 3 360, 3 310, 2 600, 2 500, 1 460, 1 045.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 4,36 (t, $J = 6,6$ Hz, 1H); 2,71 (s large, 1H); 1,80-1,60 (m, 2H); 1,44-1,17 (m, 10H); 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 84,8; 84,7 et 84,6 (s); 72,6 (d); 62,1 (d); 37,5 (t); 31,7 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 25,0 (t); 22,6 (t); 14,0 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 173 ($\text{M}^+ + 18$, 25); 156 (M^+ , 9); 122 (25); 108 (75); 95 (100); 81 (92).

4-(Chlorosulfényl)morpholine **2**

Voir des mémoires précédents [1b, 4].

Préparation des sulfinamides alléniques **3a-q**

Nous avons suivi le procédé général précisé dans une publication antérieure [4]. La purification de ces sulfinamides est effectuée par chromatographie-éclair (Silice gradient pentane:éther:acétone, 50:50:0 \rightarrow 0:100:0 \rightarrow 0:80:20). Les rapports des deux diastéréoisomères ont été déterminés par ^1H RMN (250 MHz); ces rapports n'ont pas pu être déterminés par HPLC du fait de la décomposition des sulfinamides sur les colonnes de silice utilisées.

La plupart des sulfinamides peut être conservée à -18°C pendant plusieurs mois sans décomposition notable. Les solutions de certains sulfinamides dans l'éther ou le chloroforme deutérié ont été conservées à -18°C pendant un an sans décomposition notable ni modification du rapport des diastéréoisomères.

• 4-(Propa-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3a**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,91 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H); 5,45 (dd, $J = 12,5$ Hz et 6,5 Hz, 1H); 5,40 (dd, $J = 12,5$ Hz et 6,5 Hz, 1H); 3,80 (t, $J = 4,6$ Hz, 4H); 3,30-3,16 (m, 4H).

SM (IC, NH_3); m/z : 191 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 174 ($\text{M}^+ + 1$, 94); 134 (32).

Le produit est instable et n'a pas été analysé.

• 4-(Buta-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3b**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 2 diastéréoisomères \approx 60:40; le rapport des deux diastéréoisomères a été mesuré sur le massif 1,90-1,76 qui est séparé en deux massifs : 1,90-1,83 (m, 3H, diastéréoisomère A), 1,83-1,76 (m, 3H, diastéréoisomère B) : 5,92-5,72 (m, 2H); 3,85-3,74 (m, 4H); 3,30-3,09 (m, 4H); 1,90-1,76 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,9 et 204,8 (s); 98,5 et 98,4 (d); 94,9 et 94,6 (d); 66,4 (t); 45,1 et 45,0 (t); 13,3 et 13,2 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 205 ($\text{M}^+ + 18$, 7); 188 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 134 (24).

Le produit est instable et n'a pas été soumis à microanalyse.

• 4-(3-Méthylbuta-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3c**

F = 52°C (éther-pentane).

IR (past KBr; cm^{-1}) : 1 970, 1 460, 1 270, 1 125, 1 090, 945, 935.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,67 (h, $J = 3$ Hz, 1H); 3,82-3,74 (m, 4H); 3,27-3,07 (m, 4H); 1,87 (d, $J = 3$ Hz, 3H); 1,85 (d, $J = 3$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,6 (s); 105,5 (s); 97,0 (d); 66,7 (t); 45,2 (t); 20,0 (q); 19,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 219 ($\text{M}^+ + 18$, 12); 202 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 134 (20); 88 (25).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$: C 53,73; H 7,46; N 6,96; Tr : C 53,90; H 7,52; N 6,97.

• 4-(3-Méthyl-1-phénylbuta-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3d**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,38-7,23 (m, 5H); 3,67-3,51 (m, 4H); 3,21-3,00 (m, 4H); 1,98 (s, 3H); 1,92 (s, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 201,2 (s); 132,8 (s); 128,5 (d); 127,7 (d); 127,3 (d); 111,4 (s); 108,9 (s); 66,8 (t); 45,4 (t); 20,4 (q); 20,2 (q).

Anal calc pour $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C 64,95; H 6,90; N 5,05; Tr : C 65,03; H 7,02; N 4,93.

• 4-{[1-(2-Méthylprop-1-énylidène)nonyl]sulfinyl}morpholine **3e**

IR (film, cm^{-1}) : 1 960, 1 455, 1 260, 1 120, 1 100, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 4,85-4,60 (m, 4H); 4,04-3,79 (m, 4H); 2,77-2,44 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 2,29 (s, 3H); 1,95-1,76 (m, 2H); 1,76-1,50 (m, 10H); 1,11 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 199,5 (s); 109,0 (s); 106,6 (s); 66,8 (t); 45,3 (t); 31,6 (t); 31,1 (t); 29,0 (t); 28,8 (t); 27,8 (t); 27,0 (t); 22,4 (t); 20,3 (q); 20,2 (q); 13,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 314 ($\text{M}^+ + 1$, 64); 135 (100); 134 (32); 105 (63).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$: C 65,13; H 9,97; N 4,47; Tr : C 65,28; H 10,02; N 4,54.

• 4-{[4-Méthyl-1-(1-méthyléthyl)penta-1,2-diényl]sulfinyl}morpholine **3f**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 450, 1 255, 1 110, 1 095, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) deux diastéréoisomères 85:15; δ 5,92 et 5,86 (2dd, $J = 5,9$ Hz et 2 Hz, 1H); 3,79-3,73 (m, 4H); 3,23-3,05 (m, 4H); 2,57-2,28 (m, 2H); 1,17-1,05 (m, 12H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 199,2 (s); 119,8 (s); 110,0 et 109,8 (d); 66,8 (t); 45,7 et 45,6 (t); 28,3 (d); 27,4 et 27,3 (d); 22,9 et 22,7 (q); 22,5 et 22,3 (q); 22,0 (q); 14,1 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 275 ($\text{M}^+ + 18$, 2); 258 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 237 (9).

Anal calc pour $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$: C 60,66; H 9,01; N 5,44; Tr : C 60,77; H 8,93; N 5,52.

• 4-{[1-(3-Méthylbut-1-énylidène)heptyl]sulfinyl}morpholine **3g**

IR (film, cm^{-1}) : 1 955, 1 445, 1 260, 1 115, 1 100, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) deux diastéréoisomères 90:10; δ 5,88 et 5,80 (2dt, $J = 6,7$ Hz et 3 Hz, 1H); 3,80-3,71 (m, 4H); 3,18-3,08 (m, 4H); 2,48 (h, $J = 7$ Hz, 1H); 2,15-2,06 (m, 2H); 1,57-1,25 (m, 8H); 1,07; 1,06 et 1,05 (3d, $J = 7$ Hz, 6H); 0,89 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 200,2 (s); 112,9 (s); 108,8 (d); 67,1 et 66,7 (t); 45,6 et 45,5 (t); 31,4 (t); 28,6 (t); 28,4 et 28,3 (d); 27,9 et 27,8 (t); 27,2 et 27,1 (t); 22,5 et 22,4 (q); 22,3 (t); 22,2 et 22,0 (q); 14,4 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 300 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 134 (77); 105 (98).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}$: C 64,17; H 9,76; N 4,68; Tr : C 64,22; H 9,84; N 4,78.

• 4-{[1-(Pentylhepta-1,2-diényl)sulfinyl]morpholine **3h**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) deux diastéréoisomères 85:15; δ 5,87 et 5,79 (2tt, $J = 7$ Hz et 3 Hz, 1H); 3,82-3,70 (m, 4H); 3,23-3,05 (m, 4H); 2,24-2,03 (m, 4H); 1,60-1,26 (m, 10H); 0,92 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 201,4 et 201,2 (s); 111,6 et 111,5 (s); 101,4 (d); 66,6 (t); 44,4 (t); 30,9 (t); 30,8 (t); 28,2 (t); 27,4 et 27,3 (t); 27,0 et 26,9 (t); 22,1 (t); 21,9 et 21,8 (t); 13,7 (q); 13,5 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 300 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 134 (49).

Anal calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}$: C 64,17; H 9,76; N 4,68; Tr : C 64,28; H 9,87; N 4,61.

• 4-{[Cyclohexylidèneéthényl]sulfinyl]morpholine **3i**

F = 57°C (éther-pentane).

IR (KBr, cm^{-1}) : 1 955, 1 455, 1 445, 1 260, 1 115, 1 075, 910.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,65-5,60 (m, 1H); 3,80-3,70 (m, 4H); 3,24-3,04 (m, 4H); 2,29-2,16 (m, 4H); 1,80-1,48 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 199,3 (s); 112,1 (s); 96,6 (d); 66,7 (t); 45,1 (t); 30,7 (t); 30,6 (t); 26,9 (t); 26,8 (t); 25,4 (t).

SM (IC, NH_3); m/z : 242 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 194 (20); 157 (43); 139 (26); 134 (17); 107 (16).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C 59,75; H 7,88; N 5,81; Tr : C 59,39; H 7,90; N 6,04.

• 4-(Octa-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3j**

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 450, 1 255, 1 110-1 070, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,94-5,76 (m, 2H); 3,85-3,75 (m, 4H); 3,32-3,10 (m, 4H); 2,28-2,10 (m, 2H); 1,58-1,23 (m, 6H); 0,90 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,4 et 204,3 (s); 100,3 et 100,1 (d); 99,3 et 99,2 (d); 66,6 (t); 45,3 et 45,2 (t); 30,9 (t); 28,2 et 28,1 (t); 27,9 et 27,8 (t); 22,2 et 22,1 (t); 13,8 et 13,7 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 261 ($\text{M}^+ + 18$, 3); 244 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$: C 59,22; H 8,70; N 5,76; Tr : C 59,07; H 8,81; N 5,90.

• 4-{[3,7-Diméthyl octa-1,2-diényl]sulfinyl]morpholine **3k**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) le rapport des deux diastéréoisomères 75:25 a été déterminé par comparaison des intégrations correspondant aux signaux à 1,87 et 1,84 ppm δ : 5,84-5,73 (m, 1H); 5,22-5,09 (m, 1H); 3,87-3,75

(m, 4H); 3,36-3,09 (m, 4H); 2,26-2,05 (m, 4H); 1,87 et 1,84 (2d, $J = 2,75$ Hz, 3H); 1,70 (s, 3H); 1,62 (s, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,3 (s); 132,2 et 132,1 (s); 123,0 (d); 109,9 et 109,7 (s); 98,6 et 98,5 (d); 66,9 (t); 45,2 (t); 33,6 et 33,4 (t); 25,8 et 25,7 (t); 25,5 (q); 18,8 et 18,6 (q); 17,6 et 17,5 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 270 ($\text{M}^+ + 1$, 37); 183 (100); 167 (37); 135 (24); 134 (14).

Anal calc pour $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$: C 62,42; H 8,60; N 5,20; Tr : C 62,53; H 8,70; N 5,07.

• 4-{[1-Méthyl-3-(4-méthylphényl)propa-1,2-diényl]sulfinyl} morpholine **3l**

IR (film, cm^{-1}) : 1 935, 1 600, 1 510, 1 450, 1 250, 1 105, 915.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) deux diastéréoisomères 55:45; δ 7,28-7,12 (m, 4H); 6,74 et 6,68 (2q, $J = 3$ Hz, 1H); 3,90-3,65 (m, 4H); 3,29-3,12 (m, 4H); 2,36 (s, 3H); 2,01 et 2,00 (2d, $J = 3$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,9 et 202,8 (s); 138,1 et 138,0 (s); 129,6 et 129,3 (s); 129,5 et 129,4 (d); 127,3 et 127,2 (d); 110,1 et 110,0 (d); 102,5 et 102,2 (s); 66,9 et 66,8 (t); 45,7 et 45,6 (t); 21,1 (q); 13,6 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 295 ($\text{M}^+ + 18$, 3); 278 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 230 (79); 193 (14); 143 (70).

Anal calc pour $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C 64,95; H 6,90; N 5,05; Tr : C 65,07; H 7,01; N 4,93.

• 4-{[1-(2-Phényléthénylidène)pentyl]sulfinyl}morpholine **3m**

IR (film, cm^{-1}) : 1 940, 1 600, 1 495, 1 460, 1 450, 1 260, 1 110, 1 100, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) deux diastéréoisomères \approx 55:45; δ 7,36-7,16 (m, 5H); 6,74 et 6,67 (2t, $J = 3$ Hz, 1H); 3,80-3,67 (m, 4H); 3,22-3,1 (m, 4H); 2,40-2,12 (m, 2H); 1,62-1,48 (m, 2H); 1,48-1,3 (m, 2H); 0,9 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,1 et 201,9 (s); 132,4 et 132,1 (s); 128,3 et 128,2 (d); 127,5 (d); 126,7 (d); 115,5 et 115,4 (s); 103,3 et 103,0 (d); 66,3 (t); 45,3 (t); 29,6 (t); 26,9 et 26,7 (t); 21,8 et 21,7 (t); 13,3 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 323 ($\text{M}^+ + 18$, 2); 306 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 258 (24); 171 (88).

Anal calc pour $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$: C 66,85; H 7,59; N 4,59; Tr : C 66,93; H 7,67; N 4,48.

• 4-{[3,3-Diphénylpropa-1,2-diényl]sulfinyl]morpholine **3n**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,53-7,36 (m, 10H); 6,34 (s, 1H); 3,78-3,66 (m, 4H); 3,28-3,16 (m, 4H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 205,3 (s); 134,3 (s); 130,4 (s); 129,5 (d); 128,8 (d); 128,7 (d); 128,4 (d); 128,0 (d); 127,8 (d); 123,9 (s); 102,3 (s); 66,7 (t); 45,8 (t).

SM (IC, NH_3); m/z : 343 ($\text{M}^+ + 18$, 3); 326 ($\text{M}^+ + 1$, 4); 278 (40); 223 (13); 193 (58); 105 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$: C 70,13; H 5,88; N 4,30; Tr : C 69,97; H 6,00; N 4,41.

• 4-(Déca-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3o**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,87-5,73 (m, 2H); 3,81-3,73 (m, 4H); 3,27-3,09 (m, 4H); 2,22-2,09 (m, 2H); 1,56-1,17 (m, 10H); 0,88 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,6 et 204,4 (s); 100,4 et 100,3 (d); 99,5 et 99,4 (d); 66,8 (t); 45,5 et 45,4 (t); 31,7 (t); 28,9 (t); 28,8 (t); 28,7 et 28,6 (t); 28,1 et 28,0 (t); 22,5 (t); 14,0 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 289 ($\text{M}^+ + 18$, 24); 272 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 105 (44).

Anal calc pour $C_{14}H_{25}NO_2S$: C 61,95; H 9,28; N 5,16; Tr : C 62,05; H 9,36; N 5,09.

• 4-[(1-²H)Déca-1,2-diénylsulfinyl]morpholine **3p**

IR (film, cm^{-1}) : 1 930, 1 450, 1 255, 1 110, 1 100-1 090, 920.

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$) deux diastéréoisomères 65:35; δ 5,83 et 5,79 (2t, $J = 6,9$ Hz, 1H); 3,90-3,68 (m, 4H); 3,32-3,07 (m, 4H); 2,26-2,08 (m, 2H); 1,59-1,15 (m, 10H); 0,88 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 204,5 et 204,4 (s); 100,5 et 100,3 (d); 99,6; 99,1 et 98,6 (s); 66,7 (t); 45,5 et 45,4 (t); 31,6 (t); 28,9 (t); 28,8 (t); 28,7 et 28,6 (t); 28,1 et 28,0 (t); 22,5 (t); 14,0 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 290 ($M^+ + 18$, 70); 273 ($M^+ + 1$, 100); 105 (20).

• 4-(Tétradéca-1,2-diénylsulfinyl)morpholine **3q**

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 450, 1 250, 1 110-1 055, 915.

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,84-5,73 (m, 2H); 3,82-3,71 (m, 4H); 3,30-3,07 (m, 4H); 2,22-2,08 (m, 2H); 1,54-1,16 (m, 18H); 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 204,5 et 204,3 (s); 100,3 et 100,1 (d); 99,4 et 99,3 (d); 66,7 et 66,6 (t); 45,4 et 45,3 (t); 31,7 (t); 29,5 (t); 29,4 (t); 29,3 (t); 29,2 et 29,1 (t); 29,1 (t); 29,0 (t); 28,6 et 28,5 (t); 28,0 et 27,9 (t); 22,5 (t); 13,4 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 345 ($M^+ + 18$, 3); 328 ($M^+ + 1$, 100); 134 (29); 105 (54).

Anal calc pour $C_{18}H_{33}NO_2S$: C 66,00; H 10,16; N 4,28; Tr : C 65,91; H 10,28; N 4,13.

• N,N-Diméthyl-octa-1,2-diène-1-sulfonamide **3z**

Préparé par le procédé de la réf [4]; Rdt = 72%.

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 450, 1 085, 920.

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 5,84-5,71 (m, 2H); 2,76 et 2,75 (2s, 6H); 2,22-2,09 (m, 2H); 1,54-1,25 (m, 6H); 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 204,0 et 203,8 (s); 100,1 (d); 99,8 et 99,5 (d); 36,4 (q); 30,8 (t); 28,1 et 28,0 (t); 27,9 et 27,8 (t); 22,0 (t); 13,6 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 219 ($M^+ + 18$, 18); 202 ($M^+ + 1$, 100).

Mode opératoire type pour la lithiation-alkylation des alca-1,2-diène-1-sulfonamides γ -substitués

Une solution de sulfonamide (10,0 mmol) dans le THF (20 mL) refroidie à $-78^\circ C$ est traitée goutte-à-goutte par une solution de méthyllithium* dans l'éther (8,5 mL d'une solution 1,3 M; 11 mmol). L'agitation est maintenue pendant 30 min à $-78^\circ C$ puis on ajoute l'halogénure d'alkyle (12 mmol) et laisse réagir 3 h à $-30^\circ C^{**}$. On hydrolyse avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et laisse remonter à température ambiante. Après extraction à l'éther (3 \times 30 mL), les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis évaporées. Le produit brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie-éclair (silice; gradient pentane-éther-acétone, 50:50:0 à 0:80:20) pour donner le sulfonamide α -substitué. Les précisions et rendements figurent dans le tableau II.

* Le LDA peut être utilisé au lieu du méthyllithium dans les mêmes conditions.

** ou à $-78^\circ C$ (cf tableau II).

• 4-[(1,3-Diméthylbuta-1,2-diényl)sulfinyl]morpholine **3ca**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 440, 1 250, 1 110-1 065, 915.

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 3,80-3,71 (m, 4H); 3,16-3,06 (m, 4H); 1,83 (s, 3H); 1,82 (s, 3H); 1,81 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 199,9 (s); 105,5 (s); 103,4 (s); 66,8 (t); 45,2 (t); 20,4 (q); 20,2 (q); 13,5 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 216 ($M^+ + 1$, 100); 168 (65).

Anal calc pour $C_{10}H_{17}NO_2S$: C 55,78; H 7,96; N 6,51; Tr : C 55,89; H 8,08; N 6,40.

• 4-[(1-Ethyl-3-méthylbuta-1,2-diényl)sulfinyl]morpholine **3cb**

IR (film, cm^{-1}) : 2 960, 2 900, 2 850, 1 955, 1 450, 1 385, 1 360, 1 325, 1 285, 1 255, 1 205, 1 190, 1 115, 1 095, 920, 845, 695.

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 3,75-3,65 (m, 4H); 3,13-2,97 (m, 4H); 2,16-1,97 (m, 2H); 1,8 (s large, 6H); 1,08-0,98 (m, 3H).

RMN ¹³C (63 MHz, $CDCl_3$, δ) : 199,5 (s); 110,8 (s); 107,4 (s); 66,9 (t); 45,4 (t); 20,7 (t); 20,5 (q); 20,4 (q); 12,6 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 247 ($M^+ + 18$, 2); 231 ($M^+ + 2$, 12); 230 ($M^+ + 1$, 100); 182 (8); 162 (4); 145 (23); 129 (53); 127 (39); 113 (35); 112 (14); 105 (19); 100 (25).

Anal calc pour $C_{11}H_{19}NO_2S$: C 57,61; H 8,35; N 6,11; Tr : C 57,73; H 8,38; N 5,99.

• 4-[(3-Méthyl-1-[(4-méthylphényl)méthyl]buta-1,2-diényl)sulfinyl]morpholine **3cc**

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,12 (s, 4H); 3,77-3,59 (m, 4H); 3,43 (s, 1H); 3,41 (s, 1H); 3,17 (t, $J = 4,6$ Hz, 4H); 2,34 (s, 3H); 1,80 (s, 3H); 1,79 (s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 201,0 (s); 135,9 (s); 135,1 (s); 128,9 (d); 128,6 (d); 108,6 (s); 107,0 (s); 66,7 (t); 45,5 (t); 33,8 (t); 20,9 (q); 20,3 (q); 20,1 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 306 ($M^+ + 1$, 100); 205 (37); 203 (34); 105 (87).

Anal calc pour $C_{17}H_{23}NO_2S$: C 66,85; H 7,59; N 4,58; Tr : C 66,97; H 7,72; N 4,47.

• 4-Méthyl-2-(morpholine-4-ylsulfinyl)-1-phényl-penta-2,3-diène-1-ol **3cd**

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 7,40-7,20 (m, 5H); 5,50-5,43 (m, 1H); 4,10-3,92 (m, 1H); 3,78-3,60 (m, 4H); 3,27-3,05 (m, 4H); 1,78 (s, 3H); 1,68 et 1,62 (2s, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 199,9 et 199,5 (s); 141,2 (s); 128,0 et 127,9 (d); 127,5 (d); 126,1 (d); 111,9 et 111,7 (s); 107,9 et 107,6 (s); 71,9 (d); 68,7 (t); 45,7 et 45,5 (t); 19,9 et 19,7 (q); 19,6 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 309 ($M^+ + 2$, 23); 308 ($M^+ + 1$, 100); 290 (17).

Anal calc pour $C_{16}H_{21}NO_3S$: C 62,54; H 6,84; N 4,56; Tr : C 62,20; H 6,98; N 4,45.

• 4-[(1-(Cyclohexylidène)méthylène)éthyl)sulfinyl]morpholine **3ia**

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$, δ) : 3,80-3,75 (m, 4H); 3,12-3,05 (m, 4H); 2,25-2,16 (m, 4H); 1,83 (s, 3H); 1,75-1,50 (m, 6H).

RMN ¹³C (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 196,6 (s); 112,7 (s); 103,2 (s); 66,9 (t); 45,2 (t); 31,2 (2t); 27,3 (2t); 25,7 (t); 13,7 (q).

SM (IE); m/z : 256 ($M^+ + 1$, 3); 208 (26); 134 (18); 121 (62); 93 (100); 91 (42); 87 (56); 86 (46); 79 (92); 77 (50); 67 (77); 56 (53); 55 (67).

Anal calc pour $C_{13}H_{21}NO_2S$: C 61,14; H 8,29; N 5,48; Tr : C 61,23; H 8,18; N 5,56.

• 4-{[1-(Cyclohexylidèneméthylène)pentyl]sulfinyl}morpholine **3ib**

IR (film, cm^{-1}) : 1955, 1450, 1260, 1115, 1095, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 3,75 (t, $J = 4,6$ Hz, 4H); 3,11 (dt, $J = 12$ Hz et 4,6 Hz, 2H); 3,07 (dt, $J = 12$ Hz et 4,6 Hz, 2H); 2,53-2,41 (m, 2H); 2,27-2,15 (m, 4H); 1,83-1,26 (m, 10H); 0,92 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 196,2 (s); 113,8 (s); 108,8 (s); 66,9 (t); 45,3 (t); 30,0 (t); 27,5 (t); 26,7 (t); 25,7 (t); 21,9 (t); 13,8 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 298 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 250 (36).

Anal calc pour $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$: C 64,61; H 9,15; N 4,71; Tr : C 64,27; H 9,22; N 4,70.

• 4-{[1-(Cyclohexylidèneméthylène)-4-méthylpent-3-ényl]sulfinyl}morpholine **3ic** et 4-{[1-(Cyclohexylidèneméthyl)-4-méthylpenta-1,3-diényl]sulfinyl}morpholine **5b**

Les deux composés ne sont pas séparables par chromatographie.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ)

3ic : 5,21 (th, $J = 7$ Hz et 1,5 Hz, 1H); 2,84 (d large, $J = 7$ Hz, 2H); 1,74 (s large, 3H); 1,64 (s large, 3H)

5b : 7,12 (d large, $J = 11,5$ Hz, 1H); 5,99 (d large, $J = 11,5$ Hz, 1H); 5,55 (s large, 1H); 1,92 (s large, 3H); 1,89 (s large, 3H).

SM (IC, NH_3); m/z : 310 ($\text{M}^+ + 1$, 21); 207 (100).

• 4-{[1-(Cyclohexylidèneméthylène)nonyl]sulfinyl}morpholine **3id**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 3,8-3,7 (m, 4H); 3,18-3,02 (m, 4H); 2,27-2,17 (m, 4H); 2,15-2,03 (m, 2H); 1,8-1,4 (m, 8H); 1,40-1,22 (m, 10H); 0,88 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 196,2 (s); 113,9 (s); 108,6 (s); 66,9 (t); 45,3 (t); 31,7 (t); 31,3 (2t); 29,1 (2t); 28,8 (t); 27,9 (t); 27,5 (t); 27,0 (t); 25,7 (t); 22,5 (t); 13,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 355 ($\text{M}^+ + 2$, 7); 354 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 306 (30); 256 (68); 208 (55).

• 3-Cyclohexylidène-2-(morpholin-4-ylsulfinyl)-1-phénylprop-2-én-1-ol **3ie**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,36-7,16 (m, 5H); 5,52 (s large, 1H); 4,27-4,17 (s large, 1H); 3,80-3,63 (m, 4H); 3,33-3,08 (m, 4H); 2,10-1,90 (m, 4H); 1,68-0,90 (m, 6H).

SM (IC, NH_3); m/z : 349 ($\text{M}^+ + 2$, 25); 348 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 330 (25); 213 (26); 197 (22); 195 (33); 135 (34); 134 (17).

Anal calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$: C 65,71; H 7,20; N 4,03; Tr : C 65,52; H 7,20; N 4,01.

• N-Phényl-3-méthylbuta-1,2-diène-1-sulfonamide **4a**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,2-7,1 (m, 2H); 7,0-6,90 (m, 3H); 5,87 (h, $J = 3$ Hz, 1H); 1,77 (d, $J = 3$ Hz, 3H); 1,75 (d, $J = 3$ Hz, 3H); 1,55-1,40 (m, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 201,3 (s); 140,6 (s); 129,2 (d); 123,1 (d); 118,8 (d); 107,1 (s); 98,6 (d); 20,2 (q); 20,1 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 225 ($\text{M}^+ + 18$, 32); 209 ($\text{M}^+ + 2$, 24); 208 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOS}$: C 63,74; H 6,32; N 6,76; Tr : C 63,82; H 6,29; N 6,81.

• N-Phénylocta-1,2-diène-1-sulfonamide **4b**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,2-7,1 (m, 2H); 7,0-6,91 (m, 3H); 6,06-5,96 (m, 1H); 5,78-5,68 (m, 1H); 2,11-1,98 (m, 2H); 1,55-1,40 (m, 1H); 1,43-1,28 (m, 2H); 1,28-1,10 (m, 6H); 0,8-0,7 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 203,5 et 203,2 (s); 140,7 et 140,6 (s); 129,3 et 129,2 (d); 123,2 et 123,1 (d); 118,9 et 118,7 (d); 101,9 et 101,8 (d); 100,9 et 100,7 (d); 31,1 et 31,0 (t); 28,4 et 28,3 (t); 28,0 (t); 22,3 (t); 15,2 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 267 ($\text{M}^+ + 18$, 30); 251 ($\text{M}^+ + 2$, 20); 250 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 232 (32); 200 (10); 176 (33); 159 (9); 111 (42).

Anal calc pour $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NOS}$: C 67,43; H 7,68; N 5,62; Tr : C 67,28; H 7,73; N 5,61.

• 4-{[4-Méthyl-1-(2-méthylprop-1-ényl)penta-1,3-diényl]sulfinyl}morpholine **5a**

IR (film, cm^{-1}) : 1635, 1445, 1375, 1360, 1255, 1110, 1080, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,97 (dd, $J = 11$ Hz et 2,5 Hz, 1H); 5,81 (d large, $J = 11$ Hz, 1H); 5,49-5,43 (m, 1H); 3,70-3,59 (m, 4H); 3,05-2,95 (m, 4H); 1,88-1,78 (m, 9H); 1,58-1,52 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 142,7 (s); 141,1 (s); 136,0 (d); 129,1 (s); 120,4 (d); 115,6 (d); 66,5 (t); 45,4 (t); 26,2 (q); 25,4 (q); 19,8 (q); 18,5 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 270 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 252 (60); 183 (60); 169 (63); 105 (65).

Procédé général pour l'alcoolyse des sulfonamides **3** en esters d'acides sulfoniques **6**

On ajoute goutte à goutte l'éthérate de trifluorure de bore (0,24 g; 0,28 mL; 2,3 mmol, 1,5 équiv) à une solution de sulfonamide **3** (1,5 mmol) et d'alcool (4,5 mmol, 3 équiv) dans le dichlorométhane (3 mL) refroidie à 0°C. L'agitation est maintenue à 0°C pendant 4 h. On ajoute une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (2 mL). Après extractions avec du dichlorométhane et lavages, le traitement habituel donne un produit brut qui est purifié par chromatographie-éclair sur silice (gradient pentane-éther, 100:0 à 60:40). Cette alcoolyse peut se faire dans le toluène [11] au lieu du dichlorométhane.

• Buta-1,2-diène-1-sulfonate de 1-méthylprop-2-ényle **6a**

IR (film, cm^{-1}) : 1945, 1440, 1420, 1370, 1140, 900, 840.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,09-5,69 (m, 3H); 5,36-5,16 (m, 2H); 5,00-4,78 (m, 1H); 1,86-1,79 (m, 3H); 1,44 et 1,42 (2d, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,9 (s); 204,6 et 204,5 (s); 138,2 (d); 138,0 et 137,9 (d); 117,0 (t); 116,9 (t); 116,5 et 116,4 (t); 103,1 (d); 103,0 (d); 103,0 et 102,9 (d); 94,9 (d); 94,8 (d); 94,8 et 94,7 (d); 75,8 (d); 75,7 (d); 74,8 et 74,5 (d); 21,8 et 21,7 (q); 13,3 et 13,2 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 190 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 173 ($\text{M}^+ + 1$, 11).

Anal calc pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: C 55,79; H 7,02; Tr : C 55,85; H 7,10.

• 3-Méthylbuta-1,2-diène-1-sulfonate de méthyle **6ba**

IR (film, cm^{-1}) : 1960, 1450, 1380, 1370, 1350, 1120, 970, 920.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,87 (h, $J = 2,8$ Hz, 1H); 3,72 (s, 3H); 1,88 (d, $J = 2,8$ Hz, 3H); 1,87 (d, $J = 2,8$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,4 (s); 105,3 (s); 99,6 (d); 49,7 (q); 19,6 (q); 19,5 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 164 ($M^+ + 18$, 57); 147 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour C₆H₁₀O₂S : C 49,31; H 6,84; Tr : C 49,26; H 6,83.

• *3-Méthylbuta-1,2-diène-1-sulfinate de 1-méthyl-éthyle 6bb*

IR (film, cm⁻¹) : 1 955, 1 450, 1 375, 1 345, 1 140, 1 120, 1 100, 920, 845.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,91 (h, $J = 2,9$ Hz, 1H); 4,60 (h, $J = 6,3$ Hz, 1H); 1,86 (d, $J = 2,9$ Hz, 3H); 1,83 (d, $J = 2,9$ Hz, 3H); 1,36 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H); 1,34 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 201,9 (s); 105,4 (s); 101,9 (d); 72,1 (d); 23,7 (q); 23,6 (q); 19,9 (q); 19,7 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 192 ($M^+ + 18$, 100); 175 ($M^+ + 1$, 28); 101 (60).

Anal calc pour C₈H₁₄O₂S : C 55,14; H 8,10; Tr : C 55,04; H 8,16.

• *3-Méthylbuta-1,2-diène-1-sulfinate de prop-2-ényle 6bc*

IR (film, cm⁻¹) : 1 950, 1 445, 1 420, 1 360, 1 340, 1 115, 970-960, 910.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 6,04-5,88 (m, 2H); 5,39 (dq, $J = 17,2$ Hz et 1,4 Hz, 1H); 5,29 (dq, $J = 10,4$ Hz et 1,4 Hz, 1H); 4,55 (ddt, $J = 12,7$ Hz, 5,8 Hz et 1,4 Hz, 1H); 4,47 (ddt, $J = 12,7$ Hz, 5,8 Hz et 1,4 Hz, 1H); 1,86 (d, $J = 2,8$ Hz, 3H); 1,84 (d, $J = 2,8$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 202,4 (s); 132,6 (d); 118,9 (t); 105,7 (s); 100,7 (d); 65,4 (t); 19,8 (q); 19,7 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 173 ($M^+ + 1$, 11); 115 (58); 109 (62); 107 (99); 101 (100).

Anal calc pour C₈H₁₂O₂S : C 55,79; H 7,02; Tr : C 55,82; H 7,01.

• *3-Méthylbuta-1,2-diène-1-sulfinate de 1-méthyl-prop-2-ényle 6bd*

IR (film, cm⁻¹) : 1 955, 1 445, 1 370, 1 350, 1 120, 905, 840.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 6,01-5,80 (m, 2H); 5,30 (d large, $J = 17,3$ Hz, 1H); 5,21 (d large, $J = 10,4$ Hz, 1H); 4,92 et 4,84 (2 dqt, $J = 6,4$ Hz; 6,4 Hz et 1,2 Hz, 1H); 1,85 (d, $J = 2,8$ Hz, 3H); 1,83 (d, $J = 2,8$ Hz, 3H); 1,44 et 1,42 (2d, $J = 6,4$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 202,1 (s); 138,5 et 138,2 (d); 116,8 et 116,5 (d); 105,6 et 105,5 (s); 101,8 et 101,7 (d); 75,7 et 74,7 (d); 21,9 et 21,8 (q); 19,9 et 19,8 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 204 ($M^+ + 18$, 62); 187 ($M^+ + 1$, 13); 101 (100).

Anal calc pour C₉H₁₄O₂S : C 58,03; H 7,58; Tr : C 57,88; H 7,73.

• *4-Méthylpenta-2,3-diène-2-sulfinate de méthyle 6ca*

IR (film, cm⁻¹) : 2 980, 2 930, 1 950, 1 440, 1 380, 1 360, 1 130, 1 065, 980, 960.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 3,56 (s, 3H); 1,81 (s, 3H); 1,76 (s, 3H); 1,74 (s, 3H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃, δ) : 200,2 (s); 106,7 (s); 104,9 (s); 50,9 (q); 20,2 (q); 20,1 (q); 10,1 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 161 ($M^+ + 1$, 100); 115 (37).

Anal calc pour C₇H₁₂O₂S : C 52,47; H 7,55; Tr : C 52,61; H 7,44.

• *4-Méthylpenta-2,3-diène-2-sulfinate d'éthyle 6cb*

IR (film, cm⁻¹) : 1 960, 1 440, 1 380, 1 360, 1 130, 1 070, 1 015, 885.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 4,11-3,91 (m, 2H); 1,90 (s, 3H); 1,83 (s, 3H); 1,81 (s, 3H); 1,34 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 199,7 (s); 107,3 (s); 104,5 (s); 61,6 (t); 20,1 (q); 20,0 (q); 15,5 (q); 9,6 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 175 ($M^+ + 1$, 100); 115 (33).

Anal calc pour C₈H₁₄O₂S : C 55,14; H 8,10; Tr : C 55,01; H 7,97.

• *5-Méthylhexa-3,4-diène-3-sulfinate de méthyle 6d*

IR (film, cm⁻¹) : 2 970, 2 930, 1 950, 1 445, 1 380, 1 360, 1 130, 1 080, 970.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 3,56 (s, 3H); 2,32-2,07 (m, 2H); 1,79 (s, 3H); 1,77 (s, 3H); 1,03 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃, δ) : 199,7 (s); 113,6 (s); 106,7 (s); 50,7 (q); 20,3 (q); 20,2 (q); 17,4 (t); 12,2 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 192 ($M^+ + 18$, 54); 176 ($M^+ + 2$, 17); 175 ($M^+ + 1$, 100); 161 (3); 145 (9); 129 (33); 127 (16); 113 (22); 112 (14); 100 (11).

Anal calc pour C₈H₁₄O₂S : C 55,14; H 8,10; Tr : C 55,23; H 8,03.

• *α -(2-Méthylprop-1-énylidène)benzèneméthane-sulfinate de méthyle 6e*

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 7,48-7,24 (m, 5H); 3,56 (s, 3H); 1,99 (s, 3H); 1,94 (s, 3H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃, δ) : 201,0 (s); 131,3 (s); 128,7 (d); 128,0 (d); 127,2 (d); 113,0 (s); 108,9 (s); 49,0 (q); 20,2 (q); 20,1 (q).

Anal calc pour C₁₂H₁₄O₂S : C 64,83; H 6,35; Tr : C 64,95; H 6,28.

• *2-Méthylodéca-2,3-diène-4-sulfinate de méthyle 6f*

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 3,54 (s, 3H); 2,87-2,54 (m, 2H); 1,96-1,74 (m, 2H); 1,80 (s, 3H); 1,78 (s, 3H); 1,74-1,50 (m, 10H); 1,10 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃, δ) : 199,7 (s); 111,8 (s); 105,9 (s) 50,3 (q); 30,2 (t); 30,0 (t); 29,0 (t); 28,8 (t); 27,8 (t); 27,0 (t); 22,4 (t); 20,4 (q); 20,2 (q); 13,9 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 276 ($M^+ + 18$, 61); 260 ($M^+ + 2$, 21); 259 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour C₁₄H₂₆O₂S : C 65,07; H 10,14; Tr : C 64,98; H 10,20.

• *2-Méthylundéca-3,4-diène-5-sulfinate de méthyle 6g*

IR (film, cm⁻¹) : 1 950, 1 460, 1 135, 995, 970.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,81 (dt, $J = 6,5$ Hz et 3 Hz, 1H); 3,66 et 3,65 (2s, 3H); 2,46 et 2,45 (2h, $J = 6,5$ Hz, 1H); 2,34-2,15 (m, 2H); 1,57-1,24 (m, 8H); 1,08 et 1,06 (2d, $J = 6,5$ Hz, 6H); 0,89 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ) : 200,7 (s); 115,8 et 115,7 (s); 108,0 (d); 51,1 et 51,0 (q); 31,4 (t); 28,7 (t); 28,3 (t); 27,7 et 27,6 (t); 23,9 et 23,7 (t); 22,4 (t); 22,3 et 22,2 (q); 22,2 et 22,1 (q); 13,9 (q).

SM (IC, NH₃); m/z : 262 ($M^+ + 18$, 98); 245 ($M^+ + 1$, 100).

Anal calc pour C₁₃H₂₄O₂S : C 63,89; H 9,90; Tr : C 63,87; H 9,98.

• *Cyclohexylidèneéthènesulfinate de méthyle 6h*

IR (film, cm⁻¹) : 1 950, 1 130, 1 110, 970.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ) : 5,84 (quint, $J = 2$ Hz, 1H); 3,69 (s, 3H); 2,30-2,21 (m, 4H); 1,75-1,50 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 199,4 (s); 112,2 (s); 99,6 (d); 49,8 (q); 39,5 (t); 30,4 (t); 30,3 (t); 28,6 (t); 25,4 (t).

SM (IC, NH_3); m/z : 204 ($\text{M}^+ + 18$, 98); 187 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 58,03; H 7,57; Tr : C 57,91; H 7,63.

• *1-Cyclohexylidèneprop-1-ène-2-sulfinate de méthyle 6i*

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 440, 1 130, 990, 970.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 3,62 (s, 3H); 2,28-2,15 (m, 4H); 1,89 (s, 3H); 1,73-1,49 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 197,2 (s); 112,1 (s); 106,5 (s); 51,0 (q); 31,1 (t); 27,4 (t); 25,8 (t); 10,3 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 201 ($\text{M}^+ + 1$, 100), 187 (29).

• *Octa-1,2-diène-1-sulfinate de méthyle 6ja*

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 455, 1 130, 965.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,07-5,96 (m, 1H); 5,91-5,80 (m, 1H); 3,72 (s, 3H); 2,29-2,10 (m, 2H); 1,58-1,22 (m, 6H); 0,89 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,4 et 204,3 (s); 101,9 et 101,8 (d); 99,9 et 99,4 (d); 49,9 et 49,8 (q); 30,9 et 30,8 (t); 28,1 et 28,0 (t); 27,6 (t); 22,1 (t); 13,7 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 206 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 189 ($\text{M}^+ + 1$, 63).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: C 57,41; H 8,56; Tr : C 57,33; H 8,63.

• *Octa-1,2-diène-1-sulfinate de prop-2-ynyle 6jb*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,08 (dt, $J = 6$ Hz et 3 Hz, 1H); 5,86 et 5,84 (2q, $J = 6$ Hz, 1H); 4,72-4,53 (m, 2H); 2,60-2,54 (m, 2H); 2,24-2,12 (m, 2H); 1,58-1,22 (m, 6H); 0,97-0,85 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,6 et 204,5 (s); 102,6 (d); 100,6 et 100,5 (d); 76,0 (s); 51,4 (d); 51,2 (t); 30,3 (t); 28,1 et 28,0 (t); 27,7 (t); 21,1 (t); 13,7 (q).

• *Octa-1,2-diène-1-sulfinate de 1-méthylprop-2-ynyle 6jc*

IR (film, cm^{-1}) : 2 100, 1 950, 1 450, 1 375, 1 330, 1 310, 1 120, 1 085, 1 020, 900, 890.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,19-6,13 (m) et 6,10 (dt, $J = 6$ Hz et 3 Hz, 1H); 5,86 (q, $J = 7$ Hz, 1H); 5,18-5,07 (m) et 4,98 (qd, $J = 6,6$ Hz et 2,2 Hz, 1H); 2,60 et 2,58 (2d, $J = 2,2$ Hz, 1H); 2,23-2,11 (m, 2H); 1,64, 1,61 et 1,59 (3d, $J = 6,6$ Hz, 3H); 1,54-1,41 (m, 2H); 1,38-1,28 (m, 4H); 0,92-0,87 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,4 et 204,3 (s); 103,7 et 103,2 (d); 100,6 et 100,5 (d); 75,0 et 74,8 (s); 63,6 et 63,4 (d); 60,9 et 60,4 (d); 31,1 (t); 28,3 et 28,2 (t); 27,9 (t); 23,5 et 22,9 (q); 22,3 (t); 13,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 227 ($\text{M}^+ + 1$, 8); 91 (79); 67 (100); 53 (94).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C 63,68; H 8,02; Tr : C 63,77; H 8,13.

• *Octa-1,2-diène-1-sulfinate de prop-2-ényle 6jd*

IR (film cm^{-1}) : 1 945, 1 135, 970, 960, 910.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,06-5,76 (m, 3H); 5,38 (dq, $J = 17,2$ et 1,4 Hz, 1H); 5,29 (dm, $J = 10,3$ Hz, 1H); 4,62-4,43 (m, 2H); 2,23-2,10 (m, 2H); 1,56-1,43 (m, 6H); 0,90 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,5 et 204,4 (s); 132,5 (d); 119,2 et 119,1 (t); 103,0 et 102,9 (d); 100,4 et 100,3 (d); 65,7 et 65,6 (t); 31,1 (t); 28,4 et 28,3 (t); 27,9 (t); 22,4 (t); 14,0 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 232 ($\text{M}^+ + 18$, 78); 215 ($\text{M}^+ + 1$, 14); 174 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C 61,65; H 8,46; Tr : C 61,48; H 8,53.

• *Octa-1,2-diène-1-sulfinate de 1-méthylprop-2-ényle 6je*

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 135, 900, 835.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,10-5,74 (m, 3H); 5,35-5,18 (m, 2H); 4,99-4,79 (m, 1H); 2,22-2,09 (m, 2H); 1,54-1,22 (m, 6H); 1,44 et 1,42 (2d, $J = 6,5$ Hz, 3H); 0,89 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 204,1 et 204,0 (s); 138,4 et 138,1 (d); 117,1; 117,0 et 116,6 (t); 103,7 (d); 100,2 et 100,1 (d); 75,9; 75,7; 75,0 et 74,7 (d); 31,1 et 31,0 (t); 28,4; 28,3; 28,2 et 28,1 (t); 27,9 (t); 22,3 (t); 21,9 et 21,8 (q); 13,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 246 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 229 ($\text{M}^+ + 1$, 45).

• *3,7-Diméthyl-octa-1,2,6-triène-1-sulfinate de méthyle 6k*

IR (film, cm^{-1}) : 2 900, 1 940, 1 440, 1 370, 1 130, 1 110, 965, 750, 670.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,94-5,85 (m, 1H); 5,17-5,05 (m, 1H); 3,7 (s, 3H); 2,18-2,08 (m, 4H); 1,85 et 1,82 (d, $J = 2$ Hz, 3H); 1,69 (s large, 3H); 1,60 (s large, 3H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,6 et 202,5 (s); 132,6 et 132,5 (s); 123,1 (d); 110,0 et 109,8 (s); 101,6 et 101,5 (d); 50,1 et 50,0 (q); 33,7 (t); 25,9 et 25,8 (t); 25,7 (q); 18,6 et 18,5 (q); 17,8 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 215 ($\text{M}^+ + 1$, 36); 199 (4); 183 (44); 167 (13); 147 (12); 136 (40); 135 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C 61,64; H 8,47; Tr : C 61,73; H 8,39.

• *1-(Phénylméthylène)hex-1-ène-2-sulfinate de méthyle 6l*

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) deux diastéréoisomères \approx 55:45; δ 7,36-7,10 (m, 5H); 6,64 et 6,58 (2t, $J = 3$ Hz, 1H); 3,62 (s, 3H); 2,63-2,20 (m, 2H); 1,64-1,47 (m, 2H); 1,47-1,32 (m, 2H); 0,98-0,87 (m, 3H).

SM (IC, NH_3); m/z : 268 ($\text{M}^+ + 18$, 51); 252 ($\text{M}^+ + 2$, 14); 251 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C 67,17; H 7,25; Tr : C 67,28; H 7,17.

• *5-Méthylhexa-2,3-diène-2-sulfinate de méthyle 6m*

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 460, 1 130, 990-970.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,74 (dq, $J = 5,8$ Hz et 2,9 Hz, 1H); 3,66 (s, 3H); 2,45 et 2,44 (2h, $J = 6,7$ Hz, 1H); 1,93 (d, $J = 2,9$ Hz, 3H); 1,08 et 1,06 (2d, $J = 6,7$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 201,0 (s); 110,3 (s); 106,8 et 106,7 (d); 51,1 et 51,0 (q); 28,1 (d); 22,2 et 22,1 (q); 22,1 et 22,0 (q); 10,1 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 192 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 175 ($\text{M}^+ + 1$, 27); 129 (42).

Anal calc pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 55,14; H 8,10; Tr : C 55,46; H 8,29.

• **2-Méthylododéca-3,4-diène-3-sulfinate de méthyle 6o**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 455, 1 135, 985, 970.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,87-5,80 (m, 1H); 3,63 et 3,62 (2s, 3H); 2,70-2,58 (m, 1H); 2,20-2,10 (m, 2H); 1,52-1,21 (m, 10H); 1,19-1,18 (2d, $J = 7$ Hz, 3H); 1,17 et 1,16 (2d, $J = 7$ Hz, 3H); 0,88 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 201,0 et 200,8 (s); 120,7 et 120,6 (s); 102,2 et 102,1 (d); 50,7 et 50,6 (q); 37,1 (t); 29,0 (t); 28,9 (t); 28,6 (t); 28,5 (t); 25,3 et 25,2 (d); 22,9 et 22,7 (q); 22,6 et 22,4 (q); 22,5 (t); 14,0 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 276 ($\text{M}^+ + 18$, 93); 259 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 213 (43); 211 (42).

• **Undéca-2,3-diène-2-sulfinate de méthyle 6p**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 455, 1 130, 990, 970.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,76-5,65 (m, 1H); 3,65 (2s, 3H); 2,13 et 2,12 (2q, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,91 (d, $J = 2,9$ Hz, 3H); 1,50-1,24 (m, 10H); 0,88 (t, $J = 6,6$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,2 et 202,1 (s); 109,0 (s); 99,5 et 99,4 (d); 51,0 (q); 31,6 (t); 28,8 (t); 28,8 et 28,7 (t); 28,6 (t); 28,5 (t); 28,3 et 28,3 (t); 22,4 (t); 13,9 (q); 10,0 et 9,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 231 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 109 (19).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$: C 62,57; H 9,62; Tr : C 62,77; H 9,72.

Procédé général pour la transposition [3.2] des sulfonates 6 en sulfones 7

Une solution de sulfinate 6 (2 mmol) dans le formamide (2 mL) est chauffée à 80°C pendant 20 h. Après refroidissement à température ambiante, du dichlorométhane (20 mL) et de l'eau (2 mL) sont ajoutés et les phases séparées. Les phases inférieures réunies sont lavées à l'eau (3 \times 2 mL), séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et évaporées. Le brut ainsi obtenu est purifié par chromatographie-éclair (silice; gradient pentane-éther 90:10 à 40:60) pour donner la sulfone 7. Les rendements sont indiqués dans le tableau V.

• **1-(But-2-énysulfonyle)buta-1,2-diène 7a**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 365, 1 315, 1 295, 1 130, 965.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,03 (dq, $J = 6$ Hz et 3 Hz, 1H); 5,93-5,78 (m, 2H); 5,54 (dtq, $J = 15,3$ Hz, 7,3 Hz et 1,8 Hz, 1H); 3,72 (dm, $J = 7,3$ Hz, 2H); 1,85 (dd, $J = 7,3$ Hz et 3 Hz, 3H); 1,80 (dm, $J = 6,6$ Hz, 3H).

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

SM (IC, NH_3); m/z : 190 ($\text{M}^+ + 18$, 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.

• **1-(But-2-énysulfonyle)-3-méthylbuta-1,2-diène 7b**

IR (film, cm^{-1}) : 1 960, 1 665, 1 440, 1 375, 1 360, 1 320, 1 290, 1 235, 1 175, 1 135-1 115; 1 090, 1 070, 965, 930, 870.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,90 (h, $J = 2,8$ Hz, 1H); 5,84 (dqt, $J = 15,3$ Hz, 6,6 Hz et 1 Hz, 1H); 5,54 (dtq, $J = 15,3$ Hz, 7,3 Hz et 1,7 Hz, 1H); 3,69 (dp, $J = 7,5$ Hz et 1 Hz, 2H); 1,87 (d, $J = 2,8$ Hz, 6H); 1,79 (dm, $J = 6,6$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 205,3 (s); 135,9 (d); 117,7 (d); 106,3 (s); 94,9 (d); 59,3 (t); 19,6 (q); 18,2 (q).

SM (IE); m/z : 186 ($\text{M}^+ + 2$); 107 (21); 67 (100); 55 (66).

Anal calc pour $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C 58,03; H 7,58; Tr : C 57,91; H 7,64.

• **1-(But-2-énysulfonyle)octa-1,2-diène 7c**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 320, 1 300, 1 130, 970.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 6,05 (dt, $J = 6,1$ Hz et 3 Hz, 1H); 5,93-5,78 (m, 2H); 5,55 (dtq, $J = 15,3$ Hz, 7,3 Hz et 1,8 Hz, 1H); 3,71 (dm, $J = 7,3$ Hz, 2H); 2,19 (qd, $J = 7,3$ Hz et 3 Hz, 2H); 1,79 (dm, $J = 6,5$ Hz, 3H); 1,55-1,43 (m, 2H); 1,37-1,29 (m, 4H); 0,90 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 206,9 (s); 136,2 (d); 117,3 (d); 100,5 (d); 97,1 (d); 59,4 (t); 31,0 (t); 28,1 (t); 27,6 (t); 22,2 (t); 18,2 (q); 13,9 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 246 ($\text{M}^+ + 18$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: C 63,12; H 8,83; Tr : C 63,00; H 8,88.

Procédés pour l'oxydation des sulfonamides 3 en sulfonamides 10

Procédé A : on opère selon Sharpless *et al* [15]. Dans un ballon, on place le sulfonamide 3 (1 mmol), le tétrachlorure de carbone (2 mL), l'acétonitrile (2 mL), l'eau (3 mL) et le métaperiodate de sodium (0,322 g, 1,5 mmol). A ce mélange biphasique refroidi à 0°C, on ajoute le chlorure de ruthénium III monohydrate (≈ 4 mg; 0,02 mmol). Le mélange est agité vigoureusement pendant le temps indiqué dans le tableau V à 0°C. Après extractions par du dichlorométhane, le traitement habituel donne un produit brut qui est repris à l'éther et filtré sur célite. Finalement une chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 100:0 à 50:50) donne le sulfonamide 10 pur.

Procédé B [16] : une solution d'acide *m*-chloroperbenzoïque (0,69 g, 4 mmol) dans le dichlorométhane (12 mL) est ajoutée goutte-à-goutte à un mélange de sulfonamide 3 (2 mmol) et de carbonate de potassium (2,5 g; 17,9 mmol) dans le dichlorométhane (18 mL). Après agitation à température ordinaire pendant le temps indiqué dans le tableau V, on ajoute de l'eau (12 mL) et extrait à l'éther (3 \times 20 mL). Les phases organiques réunies sont lavées successivement avec une solution aqueuse saturée de bisulfite de sodium puis avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. Le traitement habituel et une chromatographie-éclair donnent enfin le sulfonamide pur 10 et un peu de peroxyde de bis (3-chlorobenzoyl) F = 124°C déc [24].

• **4-[(Cyclohexylidèneéthényl)sulfonyle]morpholine 10a**
F = 91-92°C (éther-pentane).

IR (KBr; cm^{-1}) : 1 950, 1 370, 1 350, 1 260, 1 165, 1 150, 1 110, 1 070, 940.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,78 (quint, $J = 2,1$ Hz, 1H); 3,80-3,76 (m, 4H); 3,17-3,14 (m, 4H); 2,30-2,24 (m, 4H); 1,78-1,51 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,0 (s); 111,1 (s); 89,7 (d); 66,0 (t); 45,8 (t); 30,5 (t); 26,3 (t); 25,2 (t).

SM (IC, NH_3); m/z : 275 ($\text{M}^+ + 18$, 59); 258 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$: C 56,00; H 7,44; N 5,44; Tr : C 55,91; H 7,52; N 5,37.

• **4-(Octa-1,2-diénysulfonyle)morpholine 10b**

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 450, 1 350, 1 260, 1 150, 1 110, 1 070, 945.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,93 (dt, $J = 6$ Hz et 3 Hz, 1H); 5,84 (td, $J = 7$ Hz et 6 Hz, 1H); 3,80-3,76 (m, 4H); 3,20-3,16 (m, 4H); 2,19 (qd, $J = 7$ Hz et 3 Hz, 2H);

1,56-1,42 (m, 2H); 1,42-1,26 (m, 4H); 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 206,7 (s); 99,5 (d); 92,4 (d); 66,0 (t); 45,9 (t); 30,9 (t); 28,0 (t); 27,9 (t); 22,1 (t); 13,8 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 277 ($\text{M}^+ + 18$, 100); 260 ($\text{M}^+ + 1$, 52).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$: C 55,57; H 8,16; N 5,40; Tr : C 55,93; H 8,20; N 5,59.

• 4-[(1,4,4-Triméthylpenta-1,2-diényl)sulfonyl]morpholine **10c**

F = 61-62°C (éther-pentane).

IR (film, cm^{-1}) : 1950, 1335, 1325, 1260, 1160, 1110, 1070, 950.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,66 (q, $J = 2,9$ Hz, 1H); 3,77-3,73 (m, 4H); 3,31-3,27 (m, 4H); 2,03 (d, $J = 2,9$ Hz, 2H); 1,12 (s, 9H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,0 (s); 109,8 (d); 105,3 (s); 66,4 (t); 46,0 (t); 33,0 (s); 29,5 (q); 15,6 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 277 ($\text{M}^+ + 18$, 74); 260 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$: C 55,57; H 8,16; N 5,40; Tr : C 56,05; H 8,32; N 5,46.

• N,N-Bis(1-méthyléthyl)penta-2,3-diène-2-sulfonamide **10d**

IR (film, cm^{-1}) : 1970, 1450, 1400, 1370, 1320, 1200, 1185, 1170, 1140, 1120, 1095, 1025, 975.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,59 (qq, $J = 7,3$ Hz et 2,9 Hz, 1H); 3,70 (h, $J = 6,8$ Hz, 2H); 2,0 (d, $J = 2,9$ Hz, 3H); 1,79 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H); 1,32 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H); 1,31 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 202,0 (s); 106,8 (s); 92,5 (d); 48,5 (d); 22,3 (q); 22,2 (q); 14,6 (q); 13,5 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 232 ($\text{M}^+ + 1$, 100); 102 (62).

Anal calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$: C 57,11; H 9,15; N 6,05; Tr : C 57,28; H 9,32; N 6,05.

• N,N-Diméthylpenta-1,2-diène-1-sulfonamide **10e**

IR (film, cm^{-1}) : 1950, 1460, 1340, 1150, 955.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,94 (dt, $J = 6,1$ Hz et 2,9 Hz, 1H); 5,82 (td, $J = 7,4$ Hz et 6,1 Hz, 1H); 2,83 (s, 6H); 2,18 (qd, $J = 7,4$ Hz et 2,9 Hz, 2H); 1,57-1,43 (m, 2H); 1,39-1,27 (m, 4H); 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 206,3 (s); 99,1 (d); 92,1 (d); 37,8 (q); 31,0 (t); 28,1 (t); 28,0 (t); 22,1 (t); 13,8 (q).

SM (IC, NH_3); m/z : 235 ($\text{M}^+ + 18$, 63); 218 ($\text{M}^+ + 1$, 100).

Procédé général pour l'hydrolyse des sulfonamides alléniques : passage aux alcynes **11**

A une solution de sulfonamide **3** (2 mmol) dans le THF (ou le dioxane voir essai 74) (4 mL), on ajoute de l'eau (0,11 mL; 6 mmol, 3 équiv) puis goutte-à-goutte de l'éthérate de trifluorure de bore (0,32 g; 0,37 mL; 3,0 mmol, 1,5 équiv). L'agitation est maintenue 2 h à température ambiante. On ajoute une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (3 mL) et extrait à l'éther (3 \times 15 mL). Les phases organiques sont lavées à la saumure, puis, après le traitement habituel, donnent un produit brut qui est purifié par chromatographie-éclair (silice, pentane) pour donner l'alcyne **11**. Dans certaines expériences, la réaction est faite

à 60°C, ou avec de l'acide méthanesulfonique à la place de l'éthérate de trifluorure de bore (voir tableau VI).

• Hex-1-ynylcyclohexane [25] **11a**

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,45-1,9 (m, 3H); 1,9-1,1 (m, 12H); 1,1-0,6 (m, 5H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 84,4 (s); 79,8 (s); 33,1 (d); 31,2 (t); 29,0 (t); 25,8 (t); 24,8 (t); 21,8 (t); 18,3 (t); 13,5 (q).

• Dodéc-6-yne [26] **11b**

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,28-1,90 (m, 4H); 1,70-1,06 (m, 12H); 1,06-0,68 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 80,2 (s); 31,1 (t); 28,9 (t); 22,2 (t); 18,7 (t); 13,9 (q).

• 5-[^2H]-Dodéc-6-yne **11c**

IR (film, cm^{-1}) : 2240, 2140, 1460, 1380, 1330, 910.

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,25-1,94 (m, 3H); 1,68-1,08 (m, 12H); 1,08-0,68 (m, 6H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 80,2 (s); 65,8 (s); 31,1 (t); 31,0 (t); 28,9 (t); 28,8 (t); 22,2 (t); 18,7 (t); 18,6; 18,4 et 18,2 (d); 13,9 (q).

• 2-Méthylundéc-4-yne **11d**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,16 (tt, $J = 7$ Hz et 2,5 Hz, 2H); 2,05 (dt, $J = 7$ Hz et 2,5 Hz, 2H); 1,76 (h, $J = 7$ Hz, 1H); 1,55-1,22 (m, 8H); 0,96 (d, $J = 7$ Hz, 6H); 0,89 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 81,1 (s); 79,0 (s); 31,4 (t); 29,2 (t); 28,5 (t); 28,3 (d); 28,0 (t); 22,6 (t); 21,9 (q); 18,7 (t); 14,0 (q).

Anal calc pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$: C 86,67; H 13,33; Tr : C 86,71; H 13,29.

• 1-Méthyl-4-(4-méthylpent-2-ynyl)benzène **11e**

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 7,2-6,8 (m, 4H); 3,50 (d, $J = 2$ Hz, 2H); 2,8-2,3 (m, 1H); 2,31 (s, 3H); 1,19 (d, $J = 7$ Hz, 6H).

Anal calc pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$: C 90,64; H 9,36; Tr : C 90,72; H 9,27.

• 2-Méthylodéc-3-yne **11f**

IR (film, cm^{-1}) : 2250, 1470, 1380, 1365, 1320, 1110, 915.

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,74-2,21 (m, 1H); 2,28-1,91 (m, 2H); 1,73-0,94 (m, 12H); 1,13 (d, $J = 7$ Hz, 6H); 0,88 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 86,0 (s); 79,3 (s); 31,8 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 28,8 (t); 23,5 (d); 22,7 (t); 20,5 (q); 18,7 (t); 14,1 (q).

Anal calc pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$: C 86,59; H 13,41; Tr : C 86,67; H 13,33.

• 2-Méthyl-5-[^2H]-dodéc-3-yne **11g**

IR (film, cm^{-1}) : 2140, 1460, 1375, 1360, 1320, 1100.

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,74-2,21 (m, 1H); 2,28-1,91 (m, 1H); 1,73-0,94 (m, 12H); 1,13 (d, $J = 7$ Hz, 6H); 0,88 (t, $J = 7$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 86,0 (s); 79,3 (s); 31,8 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 28,8 (t); 23,5 (d); 22,7 (t); 20,5 (q); 18,7 (t); 18,6; 18,4 et 18,2 (d); 14,1 (q).

• 2,2-Diméthylodéc-3-yne **11h**

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,23-1,95 (m, 2H); 1,63-1,09 (m, 12H); 1,16 (s, 9H); 1,03-0,75 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 88,9 (s) ; 78,5 (s) ; 31,8 (s) ; 31,4 (q) ; 29,2 (t) ; 29,1 (t) ; 28,8 (t) ; 22,7 (t) ; 18,7 (t) ; 14,1 (q).

Anal calc pour $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$: C 87,42 ; H 12,58 ; Tr : C 87,31 ; H 12,68.

• 2,2-Diméthyl-5-[^2H]-dodéc-3-yne 11i

IR (film, cm^{-1}) : 2 240, 2 140, 1 460, 1 450, 1 355, 1 260, 1 200, 905.

RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3 , δ) : 2,23-1,95 (m, 1H) ; 1,61-1,09 (m, 12H) ; 1,16 (s, 9H) ; 1,03-0,75 (m, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , δ) : 88,9 (s) ; 78,5 (s) ; 31,8 (s) ; 31,4 (q) ; 29,2 (t) ; 29,1 (2t) ; 28,7 (t) ; 22,7 (t) ; 18,7 (t) ; 18,6 ; 18,4 et 18,2 (d) ; 14,1 (q).

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 Mme O Ruel et Melle MG Comménil pour avoir effectué quelques expériences.

Références et Notes

- 1 a) Sulfinamides insaturés, partie XIII.
b) Partie XII : Baudin J-B, Julia SA, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 196
- 2 Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 4965
- 3 Voir une revue par Braverman S, dans *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*, Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM, Wiley, Chichester, 1988, p 736
- 4 Baudin J-B, Bkouche-Waksman I, Julia SA, Lorne R, Pascard C, Wang Y, *Tetrahedron* (1991) 47, 3353
- 5 Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Synlett* (1992) 911
- 6 Baudin J-B, Julia SA, Lorne R, *Bull Soc Chim Fr* (1987) 181, et références citées
- 7 Baudin J-B, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1986) 27, 837, et références citées
- 8 Baudin J-B, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 1963
- 9 Baudin J-B, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1990) 31, 213 ; *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, mémoire suivant
- 10 Cookson RC, Parsons PJ, *J Chem Soc Chem Commun* (1978) 822 ; Kerbage E, Malacria M, Fillion H, *Synlett* (1992) 493
- 11 Hiroi K, Kitayama R, Sato S, *Synthesis* (1983) 1040, et références citées
- 12 Les transpositions sigmatropiques [3,2] d'arènesulfonates d'alcools propargyliques ou allyliques sont classiques : réf 3 p 665 ; mais celles concernant les sulfonates portant une chaîne carbonée aliphatique reliée au soufre sont rares : Buchi G, Freidinger RM, *J Am Chem Soc* (1974) 96, 3332 ; Grieco PA, Boxler D, *Synth Commun* (1975) 5, 315 ; Braverman S, Duar Y, *J Am Chem Soc* (1983) 105, 1061 ; Ishikawa Y, Kashiwagi T, Urano N, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1992) 1497 ; voir aussi la réf 1b
- 13 Ce solvant a été utilisé pour une étude du mécanisme de la transformation d'arènesulfonates d'alcools allyliques en sulfones allyliques correspondantes : Knight DJ, Whitham GH, Williams JG, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1987) 2149
- 14 Ces deux composés 8 et 9 sont les produits principaux du traitement du sulfinamide allénique 3c par l'eau et l'éthérate de trifluorure de bore : Baudin J-B, Julia SA, Ruel O, Toupet L, Wang Y, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 79
- 15 Carlsen PHJ, Katsuki T, Martin VS, Sharpless KB, *J Org Chem* (1981) 46, 3936 ; Oppolzer W, Wills M, Starkemann C, Bernardinelli G, *Tetrahedron Lett* (1990) 31, 4117 ; Moree WJ, Van der Marel GA, Liskamp RMJ, *Tetrahedron Lett* (1991) 32, 409
- 16 Selling HA, Mak HJ, *Synth Commun* (1976) 6, 129 ; De Blic A, Cazaux L, Gorrichon-Guigon L, Perry H, *Synthesis* (1982) 281 ; Joyce RP, Gainor JA, Weinreb SM, *J Org Chem* (1987) 52, 1177 ; Andersen KK, Bray DD, Chumpradit S, Clark ME, Habgood GJ, Hubbard CD, Young KM, *J Org Chem* (1991) 56, 6508 ; Davis FA, Zhou P, Venkat Reddy G, *J Org Chem* (1994) 59, 3243
- 17 Simpkins NS, *Sulphones in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1993
- 18 Braverman S, dans *The Chemistry of Sulfinic Acids. Esters and their Derivatives*, Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM, Wiley, Chichester, 1990, p 298
- 19 Chang CA, Cronin KG, Crotts DD, Dunach E, Gadek TR, Vollhardt KPC, *J Chem Soc Chem Commun* (1984) 1545
- 20 Baudin J-B, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 1967
- 21 Brandsma L, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed, Elsevier, Amsterdam, 1988, p 78
- 22 Midland MM, *J Org Chem* (1975) 40, 2250
- 23 Le 3-méthylbut-1-yne a été préparé selon le procédé de Crandall JK, Keyton DJ, Kohne J, *J Org Chem* (1968) 33, 3655
- 24 Hortmann AG, Aron AJ, Bhattacharya AK, *J Org Chem* (1978) 43, 3374
- 25 Inoue Y, Fukunaga T, Hakushi T, *J Org Chem* (1983) 48, 1732
- 26 *Beilstein's Handbuch der Organische Chemie*, 4th ed, Springer, Berlin, Heidelberg, 1973, vol I, p 1067
- 27 Babin D, Fourneron J-D, Julia M, *Bull Soc Chim Fr* (1980) II, 588