

4-(Alca-1,2-diénysulfinyl)morpholines substituées : préparations, passage aux dérivés sulfiniques correspondants : esters ou acides précurseurs d'alcynes [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-sulfenyl 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-dienesulfinic esters. Oxidation of various *N,N*-disubstituted allenic sulfinamides yielded the allenic sulfonamides. The acid-catalyzed hydrolysis or deuterolysis 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-(chlorosulfényle)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** → **3** est analogue à l'ancienne réaction des alcools α -acétyléniques avec les chlorures de sulfényle R-S-Cl conduisant aux sulfoxydes

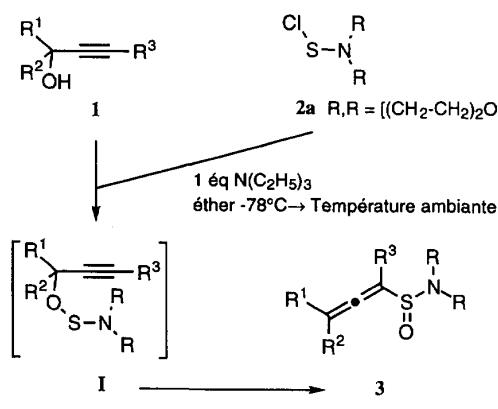


Fig 1

α -alléniques [3]. Une étude de la diastéréosélectivité de la transposition **I** → **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** ($R, R = \text{morpholino}$, $R^1 = t\text{C}_4\text{H}_9$, $R^2 = H$, $R^3 = \text{CH}_3$) 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-

Tableau I.

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

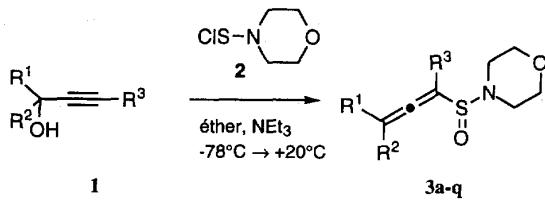


Fig 2

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 sulfinamides 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 sulfinamides diastéréoisomères finals dépendaient de la taille des groupes R¹ et NR₂.

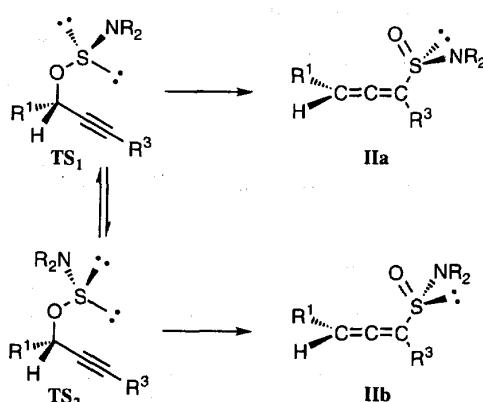


Fig 3

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

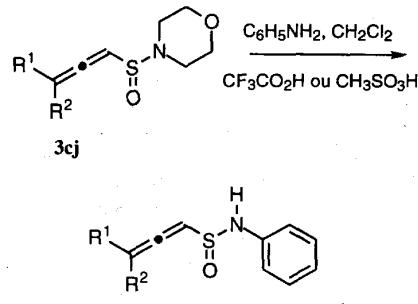


Fig 4

Lithiation et alkylation des 4-(alca-1',2'-diénynl)sulfinylmorpholines substitués en 3'

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

Par action du méthyllithium ou du diisopropylamide de lithium (LDA) à -78°C dans le THF, les sulfinamides III portant une chaîne allénique linéaire conduisent à des sulfinamides 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 Li (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).

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

La figure 7 et le tableau III montrent qu'en présence d'un alcool R⁵OH et d'éthérate de bore, les sulfinamides *N,N*-disubstitués sont efficacement transformés en esters sulfinitiques correspondants sans altération de la chaîne allénique. On peut remarquer que les composés *N,N*-bisopropylés **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 sulfinylique [11, 4]. Mais pour la plupart des sulfinates alléniques **6**, les deux diastéréoisomères sont difficilement discernables en ¹H RMN (250 MHz) et nous n'avons pas toujours indiqué leurs rapports.

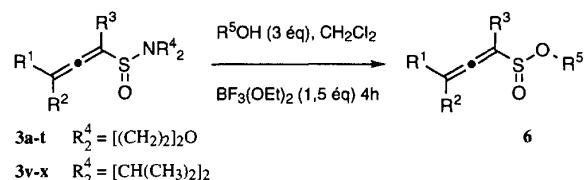


Fig 7

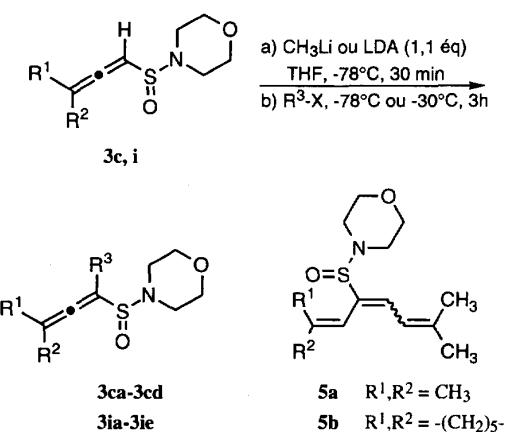


Fig 6

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-diènesulfinites de 1-méthylprop-2-ényle en sulfones α -allyliques α' -alléniques (fig 8, tableau IV).

Mais les alca-1,2-diènesulfinites 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	Sulfinates	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		(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		(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.

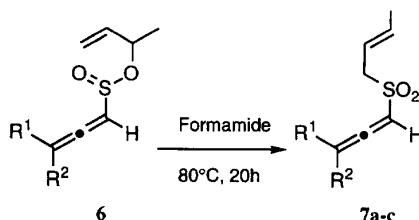


Fig 8

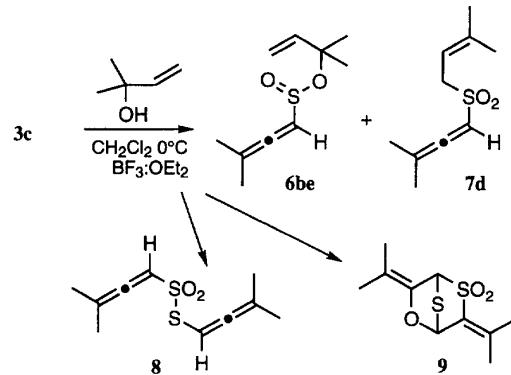


Fig 9

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-sulfiniique qui conduit finalement aux deux composés 8 et 9 [14].

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 qui, 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	[-(CH ₂) ₂ -O-]	A	2,5 h	10a	48
62	3i					B	18 h	10a	77
63	3j	nC ₅ H ₁₁	H	H	[-(CH ₂) ₂ -O-]	A	5 h	10b	43
64	3j					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 sulfinamide 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 métachloroperbenzoïque, 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.

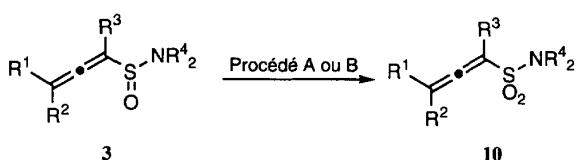


Fig 10

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

Plusieurs exemples de décomposition thermique des acides sulfiniques allyliques avec perte de SO₂ ont montré que cette réaction rétro-éénique était efficace pour la préparation d'oléfines diverses [18, 1b]. Mais, à notre connaissance, les propriétés des acides sulfiniques 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).

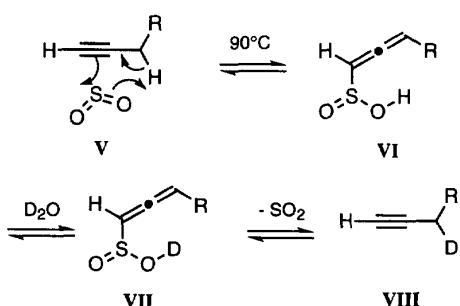


Fig 11

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

oléfines (*E*) [1b, 20]. En appliquant ces conditions à plusieurs sulfinamides 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 sulfinamides 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-éénique, et l'acide sulfinique 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.

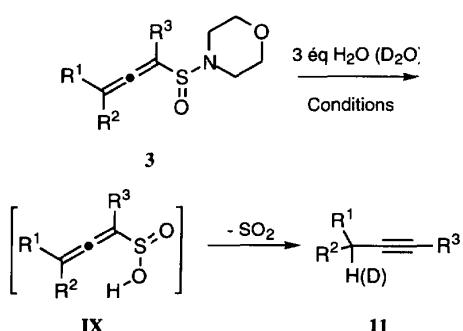


Fig 12

Conclusion

Le travail exposé ci-dessus a finalement présenté :

- une préparation générale de 4-(alca-1,2-diénylsulfonyl)morpholines par un procédé simple et efficace.
- la nouvelle alkylation régiosélective en α des thiens de sulfinamides alléniques γ,γ -disubstitués qui permet d'élargir l'accès à des composés diversement substitués.
- les transformations des sulfinamides alléniques en sulfonamides et en esters sulfiniques 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 acidocatalysée 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 -acéténiques sont connus sauf les suivants :

• 2-Méthylundéc-3-yn-2-ol **1e**

Ebo,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**

Ebo,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 ($M + 18$, 26); 188 (M^+ , 52); 171 (89); 167 (100).

• $[1^2\text{H}]\text{-Déc-1-yn-3-ol } \mathbf{1p}$

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 × 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 (~ 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 ($M^+ + 18$, 25); 156 (M^+ , 9); 122 (25); 108 (75); 95 (100); 81 (92).

4-(Chlorosulfényle)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 → 0:100:0 → 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-diénylsulfinyle)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 ($M^+ + 18$, 100); 174 ($M^+ + 1$, 94); 134 (32).

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

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

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ) : 2 diastéréoisomères ≈ 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 ($M^+ + 18$, 7); 188 ($M^+ + 1$, 100); 134 (24).

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

• *4-(3-Méthylbuta-1,2-diénylsulfinyle)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 ($M^+ + 18$, 12); 202 ($M^+ + 1$, 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-diénylsulfinyle)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]sulfinyle 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 ($M^+ + 1$, 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}sulfinyle] 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 ($M^+ + 18$, 2); 258 ($M^+ + 1$, 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]sulfanyl} 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)sulfanyl}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-{(Cyclohexylidèneéthényle)sulfanyl}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-diénylsulfanyl)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-Diméthylocta-1,2-diényl)sulfanyl}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-méthylphényle)propa-1,2-diényl]sulfanyl} 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-Phényléthényle)pentyl]sulfanyl} 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)sulfanyl} 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-diénylsulfanyl)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 C₁₄H₂₅NO₂S : 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, CDCl₃) 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, CDCl₃, 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, NH₃); 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, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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, NH₃); m/z : 345 (M⁺ + 18, 3); 328 (M⁺ + 1, 100); 134 (29); 105 (54).

Anal calc pour C₁₈H₃₃NO₂S : C 66,00; H 10,16; N 4,28; Tr : C 65,91; H 10,28; N 4,13.

• N,N-Diméthyocta-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, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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, NH₃); 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°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°C puis on ajoute l'halogénure d'alkyle (12 mmol) et laisse réagir 3 h à -30°C**. On hydrolyse avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et laisse remonter à température ambiante. Après extraction à l'éther (3 × 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°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, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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, NH₃); m/z : 216 (M⁺ + 1, 100); 168 (65).

Anal calc pour C₁₀H₁₇NO₂S : 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, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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, NH₃); 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 C₁₁H₁₉NO₂S : C 57,61; H 8,35; N 6,11; Tr : C 57,73; H 8,38; N 5,99.

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

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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, NH₃); m/z : 306 (M⁺ + 1, 100); 205 (37); 203 (34); 105 (87).

Anal calc pour C₁₇H₂₃NO₂S : 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-phényle-penta-2,3-dién-1-ol **3cd**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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, NH₃); m/z : 309 (M⁺ + 2, 23); 308 (M⁺ + 1, 100); 290 (17).

Anal calc pour C₁₆H₂₁NO₃S : C 62,54; H 6,84; N 4,56; Tr : C 62,20; H 6,98; N 4,45.

• 4-[(1-Cyclohexyldéneméthylène)éthylsulfinyl]morpholine **3ia**

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, 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, CDCl₃, 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 C₁₃H₂₁NO₂S : 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}) : 1 955, 1 450, 1 260, 1 115, 1 095, 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-sulfinamide **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-sulfinamide **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}) : 1 635, 1 445, 1 375, 1 360, 1 255, 1 110, 1 080, 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'alcoolysé des sulfinamides **3** en esters d'acides sulfiniques **6**

On ajoute goutte à goutte l'éthérate de bore (0,24 g; 0,28 mL; 2,3 mmol, 1,5 équiv) à une solution de sulfinamide **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 alcoolysé peut se faire dans le toluène [11] au lieu du dichlorométhane.

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

IR (film, cm^{-1}) : 1 945, 1 440, 1 420, 1 370, 1 140, 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-sulfinate de méthyle **6ba**

IR (film, cm^{-1}) : 1 960, 1 450, 1 380, 1 370, 1 350, 1 120, 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 dq, *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 1,38,2 (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-Méthypenta-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-Méthypenta-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-Méthyldodéca-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-méthyl-prop-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-méthyl-prop-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-Diméthyocta-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-Méthyldodéca-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 sulfinates 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 × 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 le sulfone **7**. Les rendements sont indiqués dans le tableau V.

• 1-(But-2-énylsulfonyl)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-énylsulfonyl)-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 (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-énylsulfonyl)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 sulfinamides 3 en sulfonamides 10

Procédé A : on opère selon Sharpless *et al* [15]. Dans un ballon, on place le sulfinamide **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 cérite. 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 sulfinamide **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 × 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-chlorobenzoyle) F = 124°C déc [24].

• 4-[(Cyclohexylidèneéthényl)sulfonyl]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-diénylsulfonyl)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}) : 1 950, 1 335, 1 325, 1 260, 1 160, 1 110, 1 070, 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}) : 1 970, 1 450, 1 400, 1 370, 1 320, 1 200, 1 185, 1 170, 1 140, 1 120, 1 095, 1 025, 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-Diméthylocta-1,2-diène-1-sulfonamide **10e**

IR (film, cm^{-1}) : 1 950, 1 460, 1 340, 1 150, 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 sulfinamides alléniques : passage aux alcynes 11

A une solution de sulfinamide **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 × 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 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}) : 2 240, 2 140, 1 460, 1 380, 1 330, 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-Méthylododéc-3-yne **11f**

IR (film, cm^{-1}) : 2 250, 1 470, 1 380, 1 365, 1 320, 1 110, 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}) : 2 140, 1 460, 1 375, 1 360, 1 320, 1 100.

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-Diméthylododéc-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 Pataï 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'arènesulfinites d'alcools propargyliques ou allyliques sont classiques : réf 3 p 665; mais celles concernant les sulfinites 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'arènesulfinites 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 Sulfonic Acids. Esters and their Derivatives*, Eds Pataï S, Rappoport Z, Stirling CJM, Wiley, Chichester, 1990, p 298
- 19 Chang CA, Cronin KG, Crofts 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