

## Alc-1-yne- et (*E*) alc-1-ène-sulfinamides *N,N*-disubstitués : préparations et passage aux esters sulfiniques et aux sulfonamides correspondants [1]

Jean-Bernard Baudin, Sylvestre A Julia, Yuan Wang

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

(reçu le 19 mai 1995, accepté le 17 juillet 1995)

**Summary** – Preparation of *N,N*-disubstituted (1-alkyne)- and (*E*)-(1-alkene)-sulfinamides and their conversion into the corresponding sulfinates or sulfonamides. Treatment of (1-piperidine)- or (4-morpholine)-sulfinyl chloride with unsaturated lithio, bromomagnésio or diisobutylaluminio derivatives afforded the title sulfinamides **3** and **5**. The 1-alkynesulfinamides **3** were smoothly reduced with lithium aluminium hydride to furnish (*E*)-1-alkenylsulfinamides. The  $\alpha$ -unsaturated sulfinamides **3** and **5** were converted into the corresponding sulfinates **6** and **7** by treatment with alcohols in the presence of boron trifluoride etherate. Oxidation of **3** and **5** yielded the  $\alpha$ -unsaturated sulfonamides **11** and **12**.

$\alpha$ -acetylenic sulfinamide /  $\alpha,\beta$ -ethylenic sulfinamide /  $\alpha$ -acetylenic sulfinic ester /  $\alpha,\beta$ -ethylenic sulfinic ester /  $\alpha$ -acetylenic sulfonamide /  $\alpha,\beta$ -ethylenic sulfonamide

Une revue récente sur les sulfinamides [2] a montré que ceux portant une chaîne  $\alpha$ -acétylénique ou  $\alpha$ -éthylénique sur le carbone relié au soufre avaient été peu étudiés, ils n'avaient été préparés que par une seule méthode générale : la réaction des *N*-sulfinylamines avec les dérivés organométalliques acétyléniques [3] ou vinyliques [4]. Ce procédé était limité à la préparation des sulfinamides *N*-monosubstitués et cela justifiait nos efforts pour la recherche d'autres réactifs *N*-sulfinylés électrophiles accessibles et pouvant être utiles en synthèse organique.

Nous présentons maintenant les détails correspondant à une nouvelle préparation des sulfinamides du titre avec certaines de leurs propriétés [5].

### Alc-1-yne- et (*E*) alc-1-ène-sulfinamides *N,N*-disubstitués

Notre attention s'est portée sur la préparation facile et économique de divers chlorures de *N,N*-dialkylaminosulfinyle [6a]  $R_2N-S(O)-Cl$ . Un examen complet de la littérature a montré que les propriétés électrophiles de ces chlorures n'avaient été étudiées que dans le cas de leurs réactions avec les triméthylsilyléthers d'énols [7] et avec le menthol [8].

Pour notre étude, nous avons utilisé les chlorures de morpholine-4-sulfinyle **1a** et de pipéridine-1-sulfinyle **1b** qui, même à l'état brut, peuvent se conserver à  $-18^\circ C$  pendant plusieurs mois (fig 1).

Les chlorures **1a,b** ont été mis en présence de quelques acétylures de lithium à basse température; les

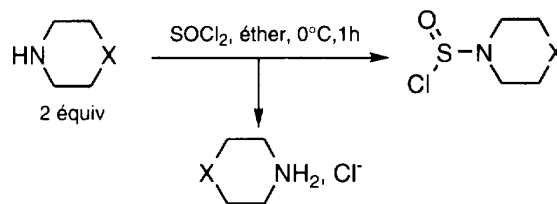


Fig 1

réactions sont rapides et se font généralement avec de bons rendements sauf dans le cas de l'essai 10 (fig 2, tableau I). On obtient facilement les alc-1-yne-sulfinamides **3a-j** qui sont modérément stables, mais la plupart d'entre eux peuvent être conservés à  $-18^\circ C$  pendant plusieurs mois sans décomposition notable. Les sulfinamides **3g,h** sont moins stables et doivent être uti-

Tableau I.

essai	R <sup>1</sup>	X	Produits	Rdt (%)
1	CH <sub>3</sub>	O	<b>3a</b>	90
2	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	<b>3b</b>	92
3	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>3c</b>	90
4	<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	O	<b>3d</b>	65
5	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O	<b>3e</b>	75
6	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>3f</b>	81
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	<b>3g</b>	92
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>3h</b>	72
9	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )	O	<b>3i</b>	88
10	CH <sub>3</sub> OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub>	O	<b>3j</b>	25

Tableau II.

essai	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	M	Conditions	Produits	Rdt (%)
11	H	H	MgBr	Toluène, THF, -60°C, 20min puis -20°C, 1 h	<b>5a</b>	76
12	H	CH <sub>3</sub>	MgBr	idem	<b>5b</b>	68
13	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	MgBr	THF, -60°C, 20 min puis 0°C, 1 h	<b>5c</b>	86
14	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Al( <i>i</i> Bu) <sub>2</sub>	Toluène, 0°C → +18°C, 3 h	<b>5d</b>	64
15	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	[AlCH <sub>3</sub> ( <i>i</i> Bu) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , Li <sup>+</sup>	idem	<b>5d</b>	52

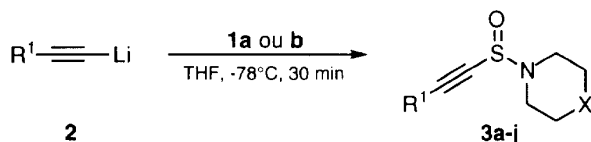


Fig 2

lisés rapidement. Le sulfinamide **3j** est très instable et le rendement est faible.

Nous avons constaté que certains dérivés organométalliques vinyliques **4** : magnésiens, aluminiques ou aluminates réagissent facilement avec le chlorure **1a** pour donner les sulfinamides α,β-insaturés **5a-d** (fig 3, tableau II). Comme pour la substitution nucléophile efficace des chlorures de morpholine-4 ou pipéridine-1-sulfényle R<sub>2</sub>N-S-Cl par les acétylures de lithium [9] ou le bromure de vinylmagnésium [10], il est probable que les réactions **1** → **3** ou **5** sont facilitées par la participation du doublet électronique libre de l'azote [11].

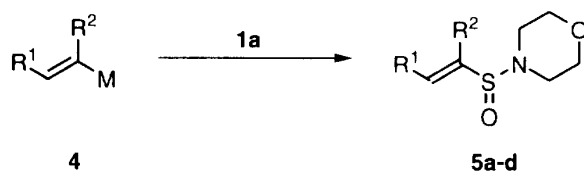


Fig 3

Les réductions des 1-[(alc-1-ynyl)sulfinyl]-4-méthylbenzènes avec l'hydrure de lithium-aluminium (LAH) ou avec l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAH) sont connues pour conduire stéréosélectivement aux 1-[(*E*)(alc-1-ényl)sulfinyl]-4-méthylbenzènes [12]. Cela nous a amenés à essayer la réduction de la triple liaison des sulfinamides α-acétyléniques **3**; les résultats correspondants sont exposés dans la figure 4 et le tableau III. Dans tous les cas étudiés, les réductions se font bien et sont stéréosélectives pour donner seulement les isomères *E* des alc-1-ènesulfinamides **5**. Comme pour la réduction des sulfoxydes acétyléniques, LAH s'est montré

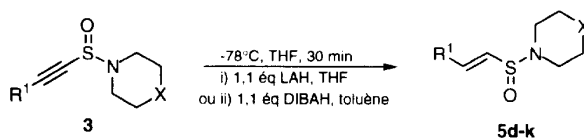


Fig 4

meilleur réducteur que le DIBAH et a toujours donné des rendements un peu supérieurs.

Tableau III.

essai	R <sup>1</sup>	X	Produits	Rdt (%)	
				i	ii
16	CH <sub>3</sub>	O	<b>5e</b>	80	72
17	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	<b>5d</b>	84	72
18	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>5f</b>	80	
19	<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	O	<b>5g</b>	69	
20	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O	<b>5h</b>	84	
21	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>5i</b>	90	
22	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	<b>5j</b>	90	75
23	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )	O	<b>5k</b>	82	68

Enfin pour élargir les moyens d'accès à d'autres alc-1-ènesulfinamides diversement substitués, nous avons examiné la possibilité de lithier en α un sulfinamide vinylique **5**. Cela paraissait raisonnable à cause des lithiations déjà réalisées en α des sulfinamides α-alléniques [13] et des sulfoxydes α,β-éthyléniques [14]. Un essai de traitement du sulfinamide **5i** par le méthyllithium puis par l'iode de méthyle a bien donné le sulfinamide substitué **5l** (fig 5).

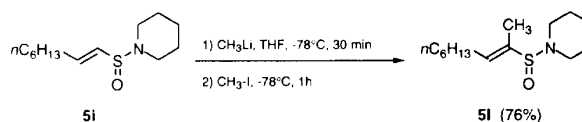


Fig 5

#### Esters d'acides alc-1-yne- et alc-1-ène-1-sulfiniques

Les nombreux sulfinamides α-acétyléniques ou éthyléniques préparés ci-dessus sont devenus assez facilement accessibles pour en étudier la réactivité et les transformations en vue d'applications synthétiques. L'une de ces transformations connues est celle des sulfinamides en esters sulfiniques correspondants [15]. Nous avons traité les sulfinamides **3** et **5** par un petit excès d'alcool simple dans le dichlorométhane à 0°C en présence d'éthérate de trifluorure de bore selon un procédé recommandé pour l'estérification du (*S*)(+)*N,N*-diéthyl-4-méthylbenzènesulfinamide [16] (fig 6). Ces conditions ont régulièrement donné les bons résultats exposés dans le tableau IV. Les essais 28 et 29 montrent que cette

réaction d'estérification s'effectue avec conservation de la géométrie *E* de la double liaison.

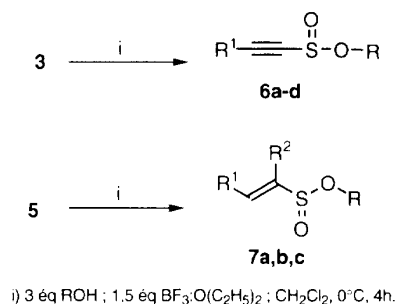


Fig 6

Tableau IV.

essai	Sulfinamide	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R	Sulfinate	Rdt (%)
24	3a	CH <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6a	91
25	3b	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		CH <sub>3</sub>	6b	97
26	3b	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	6c	93
27	3b	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	6d	86
28	5e	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7a	88
29	5d	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	7b	96
30	5c	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	7c	84

Nous avons ensuite essayé de préparer des alc-1-ènesulfonates directement à partir des alcynes. Au cours d'un premier essai, un équivalent de chlorosulfite de méthyle **8** a été lentement ajouté à une solution de vinylalane préparé à partir de l'hexyne et du DIBAH. Cela a donné un mélange séparable en sulfinate attendu **7b** (25%) et en sulfoxyde  $\alpha,\alpha'$ -bis-vinyle **9** (38%). Ce dernier produit est probablement formé par réaction entre le vinylalane et le sulfinate **7b**. Pour éviter cette réaction parasite un essai a été effectué en ajoutant lentement la solution hexanique de vinylalane à une solution refroidie de un équivalent de chlorosulfite de méthyle dans le toluène pour conduire à 51% de sulfinate **7b** seul. En opérant de la même manière avec 1,5 équivalent de chlorosulfite de méthyle, le rendement en sulfinate atteint 69%. Les rendements dans les autres cas sont un peu plus faibles (fig 7).

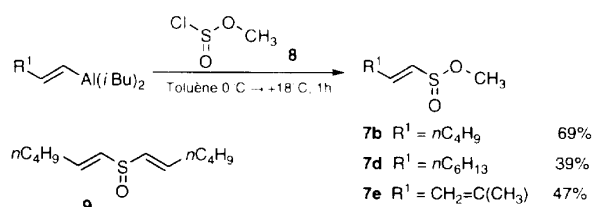


Fig 7

Après la publication sous forme préliminaire [5] de nos résultats précédents sur la réactivité des dérivés organométalliques acétyléniques et vinyliques avec les chlorures **1** ou **8**, nous avons eu connaissance de deux publications sur la préparation de plusieurs sulfonates

par réaction du chlorosulfite de 2-*trans*-phénylcyclohexyle avec les dialkylzincs [17] ou du chlorosulfite de cyclohexyle avec les lithiens acétyléniques [18]. L'ensemble de ces résultats élargit considérablement l'utilisation des chlorosulfites d'alkyles comme réactifs électrophiles et, à notre connaissance, les premières réactions de ces chlorures avec les dérivés de Grignard simples avaient été publiées en 1935 [19]. Nos deux procédés pour préparer divers alc-1-ènesulfonates substitués complètent celui décrit pour les éthènesulfonates [20].

Si les transpositions sigmatropiques [3.2] d'arène-sulfonates d'alcools propargyliques ou allyliques sont classiques [21], celles concernant les sulfonates portant une chaîne carbonée aliphatique reliée au soufre sont rares [22, 5]. Nous avons réalisé la transposition du sulfinate **6d** en composé **10** qui a l'intérêt d'être une sulfone  $\alpha$ -acétylénique  $\beta'$ -éthylénique (fig 8); le sulfinate **6c** n'a pas donné un bon résultat.

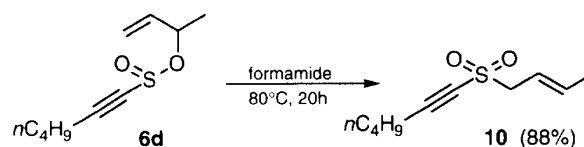
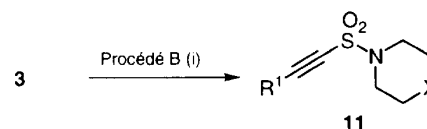


Fig 8

#### Sulfonamides *N,N*-substitués portant une chaîne alc-1-ynyle ou alc-1-ényle reliée au soufre

Des études récentes ont porté sur la synthèse et les propriétés antilariales d'éthène- et d'éthyne-sulfonamides substitués [23]. Cela nous a incités à déterminer les meilleures conditions pour oxyder les sulfinamides  $\alpha$ -insaturés précédents en sulfonamides correspondants.

Un essai sur le sulfinamide acétylénique **3b**, traité par deux équivalents d'acide 3-chloroperbenzoïque dans le dichlorométhane en présence de carbonate de potassium [24] (procédé A) n'a donné que 29% de sulfonamide correspondant à côté de 50% de produit de départ. Mais le mélange métaperiodate de sodium-chlorure de ruthénium III (catalytique) [25] (procédé B) s'est révélé efficace (fig 9 et tableau V).



(i) : 1.5 éq NaIO<sub>4</sub> ; 1% RuCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O : CCl<sub>4</sub> : CH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O (2 : 2 : 3) ; 0°C ; 4-5h.

Fig 9

Tableau V.

essai	R <sup>1</sup>	X	Produits	Rdt (%)
31	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	<b>11a</b>	83
32	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>11b</b>	81
33	nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O	<b>11c</b>	82
34	nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>11d</b>	75
35	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	<b>11e</b>	64
36	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>11f</b>	77

Nous avons essayé de préparer directement un alc-1-ynesulfonamide à partir du phénylacétylure de lithium et de chlorure de morpholine-4-sulfonyl [26] à 0°C pendant 3 h, mais cet essai n'a donné que le phénylacétylène de départ.

Les deux procédés d'oxydation A et B, appliqués aux alc-1-ynesulfonamides **5** ont donné des rendements voisins (fig 10, tableau VI) et il a été intéressant de noter que la double liaison n'a pas subi d'isomérisation ni d'époxydation par l'excès de peracide.

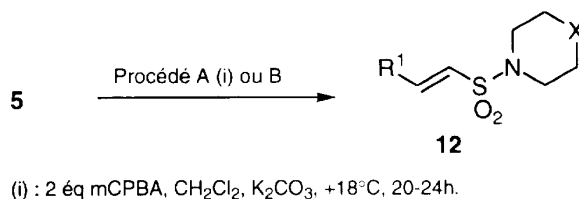


Fig 10

Tableau VI.

essai	Conditions	R <sup>1</sup>	X	Produits	Rdt (%)
37	A, 24 h	CH <sub>3</sub>	O	<b>12a</b>	85
38	A, 20 h	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	<b>12b</b>	83
39	B	<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>12c</b>	76
40	B	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O	<b>12d</b>	81
41	A, 24 h	<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub>	<b>12e</b>	63
42	A, 21 h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	<b>12f</b>	77

Enfin il a été trouvé que l'hydrure de lithium-aluminium pouvait réduire sélectivement les alc-1-ynesulfonamides en (*E*) alc-1-ènesulfonamides **12**.

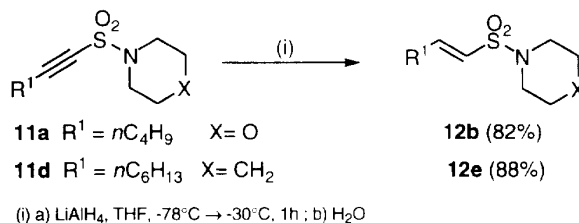


Fig 11

## Conclusion

Les résultats exposés ci-dessus ont finalement montré que :

1) les *N*-chlorosulfinylamines *N,N*-disubstituées peuvent être de nouveaux électrophiles utiles pour la fixation d'une fonction sulfonamide sur les dérivés organométalliques insaturés;

2) la réduction des alc-1-ynesulfonamides et sulfonamides avec l'hydrure de lithium-aluminium est stéréosélective;

3) le passage de ces sulfonamides  $\alpha$ -insaturés aux sulfonates et sulfonamides correspondants est facile et efficace.

Les sulfonamides *N,N*-disubstitués ci-dessus, qui portent une chaîne carbonée  $\alpha$ -acétylénique ou  $\alpha,\beta$ -éthylénique reliée au soufre, complètent les séries précédemment décrites des sulfonamides portant diverses insaturations :  $\beta,\gamma$ -éthyléniques,  $\beta,\gamma$ -acétylénique et  $\alpha$ -alléniques. On peut enfin souligner la grande utilité du groupe sulfonamide qui permet d'assez nombreuses transformations de la fonction soufrée.

## Partie expérimentale

Pour les indications générales, voir réf [27].

### 4-(Chlorosulfinyl)morpholine **1a**

Le procédé de Weiss et Schulze [6a] est légèrement modifié. Une solution de morpholine (17,4 g; 17,5 mL; 0,2 mol) dans l'éther anhydre (100 mL) est versée lentement dans une solution de chlorure de thionyle (11,9 g; 7,3 mL; 0,1 mol) dans l'éther (50 mL) refroidie à -10°C sous azote. La vitesse de l'addition est contrôlée pour que la température de la réaction reste inférieure à 5°C. On observe un précipité blanc. L'addition terminée, on agite encore 1 h à 0°C puis ajoute 50 mL d'éther anhydre. On filtre sur une colonne de célite, lave le solide avec un peu d'éther anhydre. Après évaporation du solvant sous pression réduite, on obtient le chlorure brut **1a** (16 g, 94%), qui est utilisé sans purification et peut être conservé à -18°C pendant quelques mois.

RMN <sup>1</sup>H (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 4,10-3,73 (m, 4H); 3,50-3,15 (m, 4H). Ce produit contient moins de 5% de chlorhydrate de morpholine.

Quoiqu'une distillation sous vide (Eb<sub>0,02</sub> = 63°C) de ce composé ait été publiée [6b], il est préférable de l'éviter parce que les *N*-chlorosulfinylamines *N,N*-disubstituées ont tendance à se décomposer pendant la distillation [11].

### 1-(Chlorosulfinyl)pipéridine **1b** [6a, 28]

RMN <sup>1</sup>H (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,35-2,95 (m, 4H); 2,13-1,80 (m, 6H).

Les composés acétyléniques suivants ont été préparés selon les données de la littérature :

#### • 2-Méthylbut-1-én-3-yne [29]

RMN <sup>1</sup>H (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 5,40-5,16 (m, 2H); 2,83 (s, 1H); 2,22-1,80 (m, 3H).

#### • 3-(1-Méthoxy-1-méthyléthoxy)prop-1-yne [30]

RMN <sup>1</sup>H (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 4,05 (d, *J* = 2 Hz, 2H); 3,18 (s, 3H); 2,36 (t, *J* = 2 Hz, 1H); 1,36 (s, 6H).

### 4-[(Hex-1-ynyl)sulfinyl]morpholine **3b**

Mode opératoire type : Dans une solution de hex-1-yne (1,08 g; 13,2 mmol) dans le THF (20 mL) refroidie à -78°C on ajoute lentement une solution de *n*-butyllithium dans l'hexane (1,6 M; 8,2 mL; 13,1 mmol). L'agitation est maintenue pendant 30 min à -78°C puis une solution de 4-(chlorosulfinyl)morpholine **1a** (2,03 g; 12 mmol) dans le THF (20 mL) est ajoutée goutte à goutte. On laisse réagir encore 30 min à -78°C, ajoute une solution aqueuse saturée de sulfate de sodium (1 mL) puis filtre sur une petite colonne d'alumine neutre. La colonne est éluée à l'éther. On évapore et purifie le brut par chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 100:0 à 50:50). Le sulfonamide **3b** est obtenu pur (2,38 g; 92%).

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 2 180, 1 450, 1 290, 1 260, 1 110, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,89-3,71 (m, 4H); 3,26-3,11 (m, 4H); 2,44 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,65-1,37 (m, 4H); 0,93 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 102,1 (s); 76,2 (s); 66,5 (t); 45,2 (t); 29,6 (t); 21,9 (t); 18,9 (t); 13,4 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 233 ( $\text{M}^+ + 18$ , 59); 216 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 200 (8); 167 (12); 152 (5); 134 (8).

Anal calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$  : C 55,78; H 7,96; N 6,50.  
Tr : C 55,60; H 8,09; N 6,70.

#### 4-[(Prop-1-ynyl)sulfinyl]morpholine **3a**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 450, 1 290, 1 260, 1 110-1 090, 1 020, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,87-3,78 (m, 4H); 3,28-3,12 (m, 4H); 2,10 (s, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 98,0 (s); 75,7 (s); 66,5 (t); 45,3 (t); 4,5 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 191 ( $\text{M}^+ + 18$ , 17); 174 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 158 (6); 105 (41).

#### 1-[(Hex-1-ynyl)sulfinyl]pipéridine **3c**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 465-1 440, 1 215, 1 150, 1 110, 1 065, 1 040, 1 025, 910.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,25-3,09 (m, 4H); 2,42 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,76-1,36 (m, 10H); 0,93 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 100,8 (s); 77,1 (s); 46,4 (t); 29,7 (t); 25,7 (t); 24,0 (t); 21,9 (t); 19,0 (t); 13,5 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 214 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 165 (21); 164 (19); 150 (20).

Anal calc pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  : C 61,93; H 8,98; N 6,56.  
Tr : C 61,84; H 9,03; N 6,62.

#### 1-[(Hept-1-ynyl)sulfinyl]pipéridine **3d**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 950, 2 920, 2 850, 2 160, 1 450, 1 380, 1 360, 1 285, 1 255, 1 100, 920, 700.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,84-3,73 (m, 4H); 3,22-3,06 (m, 4H); 2,39 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,65-1,49 (m, 2H); 1,43-1,21 (m, 4H); 0,87 (t,  $J = 7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 102,1 (s); 76,2 (s); 66,5 (t); 45,2 (t); 30,9 (t); 27,8 (t); 22,0 (t); 19,2 (t); 13,8 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 247 ( $\text{M}^+ + 18$ , 1); 231 ( $\text{M}^+ + 2$ , 13); 230 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 214 (10).

#### 4-[(Oct-1-ynyl)sulfinyl]morpholine **3e**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 450, 1 260, 1 110, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,88-3,80 (m, 4H); 3,26-3,16 (m, 4H); 2,43 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H); 1,65-1,54 (m, 2H); 1,49-1,23 (m, 6H); 0,90 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 102,1 (s); 76,3 (s); 66,6 (t); 45,3 (t); 31,1 (t); 28,5 (t); 27,6 (t); 22,4 (t); 19,3 (t); 14,0 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 261 ( $\text{M}^+ + 18$ , 8); 245 ( $\text{M}^+ + 2$ , 18); 244 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 228 (5); 105 (45).

Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$  : C 59,22; H 8,70; N 5,75.  
Tr : C 59,33; H 8,80; N 5,69.

#### 1-[(Oct-1-ynyl)sulfinyl]pipéridine **3f**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 450, 1 355, 1 340, 1 160, 1 045, 930.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,26-3,06 (m, 4H); 2,41 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,79-1,20 (m, 14H); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 100,6 (s); 76,8 (s); 46,2 (t); 30,9 (t); 28,2 (t); 27,4 (t); 25,5 (t); 23,7 (t); 22,4 (t); 19,1 (t); 13,8 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 259 ( $\text{M}^+ + 18$ , 9); 243 ( $\text{M}^+ + 2$ , 22); 242 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 164 (17); 124 (16).

#### 4-[(Phényléthynyl)sulfinyl]morpholine **3g**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 160, 1 490, 1 450, 1 290, 1 260, 1 110, 925.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,58-7,53 (m, 2H); 7,50-7,36 (m, 3H); 3,88-3,84 (m, 4H); 3,31-3,27 (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 132,1 (d); 130,4 (d); 128,5 (d); 119,3 (s); 98,4 (s); 84,0 (s); 66,4 (t); 45,3 (t).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 253 ( $\text{M}^+ + 18$ , 35); 236 ( $\text{M}^+ + 1$ , 67); 220 (21); 135 (14); 120 (15); 105 (100).

Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  : C 61,25; H 5,57; N 5,95.  
Tr : C 61,10; H 5,61; N 5,83.

#### 1-[(Phényléthynyl)sulfinyl]pipéridine **3h**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3 050, 2 150, 1 440, 1 210, 1 150, 1 110, 1 030, 1 020, 910.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,57-7,50 (m, 2H); 7,50-7,32 (m, 3H); 3,33-3,18 (m, 4H); 1,81-1,68 (m, 4H); 1,66-1,54 (m, 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 132,0 (d); 130,1 (d); 128,3 (d); 119,6 (s); 97,1 (s); 84,8 (s); 46,4 (t); 25,5 (t); 23,8 (t).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 234 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 218 (27); 185 (29).

#### 4-[(3-Méthylbut-3-én-1-ynyl)sulfinyl]morpholine **3i**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 145, 1 450, 1 260, 1 110, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,59-5,57 (m, 1H); 5,53-5,51 (m, 1H); 3,86-3,80 (m, 4H); 3,27-3,20 (m, 4H); 1,96-1,95 (m, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 127,1 (t); 123,9 (s); 99,3 (s); 82,8 (s); 66,4 (t); 45,2 (t); 22,2 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 217 ( $\text{M}^+ + 18$ , 27); 200 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 134 (22); 105 (44).

Anal calc pour  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  : C 54,25; H 6,58; N 7,03.  
Tr : C 54,12; H 6,66; N 6,97.

#### 4-{[3-(1-Méthoxy-1-méthyléthoxy)prop-1-ynyl]sulfinyl}morpholine **3j**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 450, 1 380, 1 260, 1 215, 1 185, 1 150, 1 110, 1 075, 1 050, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4,30 (s, 2H); 3,84-3,80 (m, 4H); 3,24-3,19 (m, 4H); 3,22 (s, 3H); 1,39 (s, 6H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 101,0 (s); 96,6 (s); 80,1 (s); 66,3 (t); 48,7 (t); 48,6 (q); 45,1 (t); 24,0 (q).

#### 4-(Éthénysulfinyl)morpholine **5a**

A une solution de chlorure de morpholine-4-sulfinyle (0,845 g; 5 mmol) dans le toluène (20 mL) refroidie à  $-60^\circ\text{C}$  on ajoute goutte à goutte 1,1 équivalent de Grignard (5,5 mmol). L'agitation est maintenue 20 min à  $-60^\circ\text{C}$ , puis 1 h à  $-20^\circ\text{C}$ . On hydrolyse ensuite avec 2 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. On extrait la phase aqueuse à l'éther ( $2 \times 10$  mL), réunit les phases organiques, lave à la saumure (10 mL) puis sèche sur sulfate de

magnésium. Après évaporation, on obtient un solide qui est recristallisé dans l'éther F = 49°C; Rdt = 78%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6.49 (dd, *J* = 16 Hz et 9,5 Hz, 1H); 6.14 (d, *J* = 16 Hz, 1H); 6.05 (d, *J* = 9,5 Hz, 1H); 3.80-3.70 (m, 4H); 3.18-3.06 (m, 4H).

Anal calc pour C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S : C 44.70; H 6.88; N 8.69. Tr : C 44.92; H 6.87; N 8.58.

#### 4-[(1-Méthyléthényle)sulfinyl]morpholine **5b**

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6.62 (q, *J* = 1 Hz, 1H); 6.31 (q, *J* = 1 Hz, 1H); 3.78-3.70 (m, 4H); 3.20-3.08 (m, 4H); 1.76 (s large, 3H).

Anal calc pour C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S : C 47.98; H 7.48; N 7.99. Tr : C 48.05; H 7.39; N 8.07.

#### 4-[(1-Phényléthényle)sulfinyl]morpholine **5c**

A une solution de chlorure de morpholine-4-sulfinyle (3.38 g; 20 mmol) dans le THF (10 mL) refroidie à -78°C et laissée sous agitation pendant 10 min on ajoute goutte à goutte 1,1 équivalent de réactif de Grignard (22 mmol). L'agitation est maintenue 30 min à -78°C, puis 1 h à 0°C. On hydrolyse ensuite avec 2 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, filtre sur colonne d'alumine neutre, élue le produit à l'éther et évapore le solvant. Le sulfinamide est purifié par chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther-acétone, 90:10:0 à 0:95:5). Rdt = 86%.

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 490, 1 260, 1 100, 1 090, 930.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7.6 (s, 5H); 6.12 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 3.59-3.43 (m, 4H); 3.08-2.90 (m, 4H).

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 150.9 (s); 134.8 (s); 128.8 (d); 128.6 (d); 126.8 (d); 120.8 (t); 66.7 (t); 45.6 (t).

SM (IC, NH<sub>3</sub>); *m/z* : 255 (M<sup>+</sup> + 18, 47); 238 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 105 (86).

#### (E)-4-[(Hex-1-ényle)sulfinyl]morpholine **5d**

Une solution d'hex-1-yne (0.29 g; 3.6 mmol) dans le toluène anhydre (5 mL) est refroidie par un bain d'eau et est traitée lentement par une solution d'hydrure de diisobutylaluminium dans l'hexane (1.0 M; 3.6 mL; 3.6 mmol). Après 20 min d'agitation à température ambiante la solution est chauffée à 50°C pendant 2 h. Puis après refroidissement à 0°C, on ajoute lentement une solution de 4-(chlorosulfinyl)morpholine **1a** (0.51 g; 3 mmol) dans le toluène anhydre (9 mL). Après l'addition, le bain froid est ôté et la réaction est laissée sous agitation pendant 3 h. On hydrolyse avec 1 mL de solution aqueuse saturée de sulfate de sodium et ajoute 15 mL d'éther. Le mélange est filtré sur une petite colonne d'alumine neutre, séché sur sulfate de magnésium, puis refiltré sur célite. Après évaporation du solvant, on purifie par une chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther-acétone 50:50:0 à 0:80:20) pour obtenir le sulfinamide **5d** (0.42 g; 64%).

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 630, 1 450, 1 255, 1 110, 1 080, 920.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6.50 (dt, *J* = 15 et 6,9 Hz, 1H); 6.04 (dt, *J* = 15 et 1,4 Hz, 1H); 3.76 (t, *J* = 4,8 Hz, 4H); 3.17 (dt, *J* = 12 et 4,4 Hz, 2H); 2.29 (qd, *J* = 6,9 et 1,4 Hz, 2H); 1.54-1.28 (m, 4H); 0.92 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 143.5 (d); 130.7 (d); 66.9 (t); 45.6 (t); 31.5 (t); 30.4 (t); 22.2 (t); 13.8 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>); *m/z* : 218 (M<sup>+</sup> + 1; 100); 202 (10); 105 (17).

Anal calc pour C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S : C 55.27; H 8.81; N 6.44. Tr : C 55.38; H 8.99; N 6.62.

#### (E)-4-[(Prop-1-ényle)sulfinyl]morpholine **5e**

A une solution de sulfinamide **3a** (0.35 g; 2 mmol) dans le THF anhydre (6 mL) refroidie à -78°C, on ajoute goutte à goutte une solution d'hydrure de lithium-aluminium\* dans le THF (0.35 M; 6.3 mL; 2.2 mmol). L'agitation est maintenue à -78°C pendant 30 min. Puis on hydrolyse avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (1 mL) et laisse remonter à température ambiante. On ajoute 30 mL d'éther et une solution aqueuse 1 M d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour que les deux phases soient claires et limpides. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 10 mL). Les phases organiques réunies sont lavées à la saumure, séchées sur carbonate de potassium, filtrées puis évaporées. Le produit brut est purifié par chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther-acétone 50:50:0 à 0:80:20) pour donner le sulfinamide **5e** (0.28 g; 80%).

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 635, 1 445, 1 335, 1 320, 1 290, 1 255, 1 145, 1 110, 1 065, 965, 940.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6.50 (dq, *J* = 15 Hz et 6,9 Hz, 1H); 6.08 (dq, *J* = 15 Hz et 1,7 Hz, 1H); 3.76 (t, *J* = 4,8 Hz, 4H); 3.16 (dt, *J* = 12,2 Hz et 4,8 Hz, 2H); 3.10 (dt; *J* = 12,2 Hz et 4,8 Hz, 2H); 1.96 (dd, *J* = 6,9 et 1,7 Hz, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 138.5 (d); 132.1 (d); 66.8 (t); 45.6 (t); 17.4 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>); *m/z* : 193 (M<sup>+</sup> + 18; 22); 176 (M<sup>+</sup> + 1; 100); 127 (17).

Anal calc pour C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S : C 47.98; H 7.48; N 7.99. Tr : C 47.55; H 7.68; N 7.93.

#### (E)-1-[(Hex-1-ényle)sulfinyl]pipéridine **5f**

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 630, 1 450, 1 210, 1 080, 910.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6.44 (dt, *J* = 15,1 Hz et 6,9 Hz, 1H); 6.04 (dt, *J* = 15,1 Hz et 1,4 Hz, 1H); 3.18-2.99 (m, 4H); 2.27 (qd, *J* = 6,9 Hz et 1,4 Hz, 2H); 1.70-1.28 (m, 10H); 0.92 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 143.3 (d); 131.8 (d); 46.6 (t); 31.3 (t); 30.4 (t); 26.0 (t); 24.0 (t); 22.1 (t); 13.7 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>); *m/z* : 216 (M<sup>+</sup> + 1; 100); 200 (8); 167 (26); 132 (28); 124 (76).

Anal calc pour C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NOS : C 61.35; H 9.83; N 6.50. Tr : C 61.42; H 9.90; N 6.48.

#### (E)-4-[(Hept-1-ényle)sulfinyl]morpholine **5g**

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 625, 1 450, 1 380, 1 360, 1 255, 1 100, 1 080, 920.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6.45 (dt, *J* = 15,2 Hz et 6,9 Hz, 1H); 6.10 (dt, *J* = 15,2 Hz et 1,3 Hz, 1H); 3.72 (t, *J* = 4,7 Hz, 4H); 3.18-2.99 (m, 4H); 2.25 (qd, *J* = 6,9 Hz et 1,3 Hz, 2H); 1.55-1.35 (m, 2H); 1.37-1.18 (m, 4H); 0.86 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H).

RMN <sup>13</sup>C (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 143.4 (d); 130.7 (d); 66.8 (t); 45.5 (t); 31.6 (t); 31.2 (t); 27.9 (t); 22.3 (t); 13.9 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>); *m/z* : 249 (M<sup>+</sup> + 18; 8); 232 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 216 (11).

\* La réaction peut aussi se faire avec l'hydrure de diisobutylaluminium/hexane dans les mêmes conditions (voir tableau III).

**(E)-4-[(Oct-1-ényl)sulfinyl]morpholine 5h**

F = 32-33°C (éther-pentane).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 450, 1 250, 1 110, 1 080, 915.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,50 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,04 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 1,5 Hz, 1H); 3,76 (t,  $J = 4,8$  Hz, 4H); 3,21-3,05 (m, 4H); 2,28 (qd,  $J = 6,9$  et 1,5 Hz, 2H); 1,55-1,41 (m, 2H); 1,41-1,22 (m, 6H); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 143,4 (d); 130,8 (d); 66,9 (t); 45,6 (t); 31,7 (t); 31,5 (t); 28,8 (t); 28,2 (t); 22,5 (t); 14,0 (q).SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 246 ( $\text{M}^+ + 1$ ; 100); 197 (15); 126 (53).Anal calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  : C 55,27; H 8,81; N 6,44. Tr : C 55,38; H 8,99; N 6,62.**(E)-1-[(Oct-1-ényl)sulfinyl]pipéridine 5i**IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 625, 1 450, 1 210, 1 150, 1 080, 1 035, 965, 910.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,44 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,03 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 1,4 Hz, 1H); 3,19-2,96 (m, 4H); 2,27 (qd,  $J = 6,9$  Hz et 1,4 Hz, 2H); 1,70-1,18 (m, 14H); 0,94-0,81 (m, 3H).RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 142,3 (d); 131,4 (d); 46,5 (t); 31,5 (t); 31,4 (t); 28,6 (t); 28,1 (t); 25,9 (t); 23,9 (t); 22,4 (t); 13,9 (q).SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 244 ( $\text{M}^+ + 1$ ; 100); 195 (17); 132 (9); 124 (23).**(E)-4-[(2-Phényléthényl)sulfinyl]morpholine 5j**IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3 050, 3 030, 3 020, 1 610, 1 575, 1 490, 1 445, 1 255, 1 110, 1 080, 975, 920.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,53-7,48 (m, 2H); 7,44-7,36 (m, 3H); 7,27 (d,  $J = 15,5$  Hz, 1H); 6,70 (d,  $J = 15,5$  Hz, 1H); 3,79-3,76 (m, 4H); 3,21-3,17 (m, 4H).RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 138,8 (d); 133,0 (s); 129,2 (d); 128,9 (d); 128,3 (d); 127,2 (d); 86,2 (t); 45,2 (t).SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 255 ( $\text{M}^+ + 18$ , 24); 238 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 222 (13); 105 (40).Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$  : C 60,73; H 6,37; N 5,90. Tr : C 60,67; H 6,29; N 6,03.**(E)-4-[(3-Méthylbuta-1,3-diényl)sulfinyl]morpholine 5k**

F = 40-42°C (éther-pentane).

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont identiques à ceux décrits pour le même composé préparé par une autre voie [22d].**(E)-1-[(1-Méthyl-oct-1-ényl)sulfinyl]pipéridine 5l**Dans une solution de sulfinamide **5i** (0,122 g; 0,5 mmol) dans le THF (2 mL) refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ , on ajoute goutte à goutte le méthyllithium dans l'éther (1,2 M; 0,46 mL; 0,55 mmol). Après 30 min d'agitation à  $-78^\circ\text{C}$ , on ajoute l'iodure de méthyle (0,124 g; 55  $\mu\text{L}$ ; 0,88 mmol) puis laisse réagir à  $-78^\circ\text{C}$ , 1 h. Le traitement habituel et une chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 90:10 à 30:70) donnent le sulfinamide **5l** (0,098 g; 76%).IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 440, 1 370, 1 210, 1 150, 1 085, 1 030, 910.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,26 (tq,  $J = 7,4$  Hz et 1,3 Hz, 1H); 3,06-2,96 (m, 4H); 2,21 (d,  $J = 7,4$  Hz,2H); 1,75 (d,  $J = 1,3$  Hz, 3H); 1,70-1,21 (m, 14H); 0,88 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 136,2 (s); 135,0 (d); 46,3 (t); 31,4 (t); 28,7 (t); 28,6 (t); 27,9 (t); 26,0 (t); 23,9 (t); 22,4 (t); 13,8 (q); 11,8 (q).SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 275 ( $\text{M}^+ + 18$ , 10); 259 ( $\text{M}^+ + 2$ , 13); 258 ( $\text{M}^+ + 1$ ; 100); 209 (10).**Prop-1-ynesulfinate d'éthyle 6a**A une solution de sulfinamide **3a** (0,35 g; 2 mmol) et d'éthanol absolu (0,35 mL; 6 mmol) dans le dichlorométhane (4 mL) refroidie à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute goutte à goutte l'éthérate de trifluorure de bore (0,32 g; 0,37 mL; 3 mmol). Après avoir agité à  $0^\circ\text{C}$  pendant 4 h, on ajoute une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (3 mL) et extrait à l'éther (3  $\times$  15 mL). Le traitement habituel et une chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 100:0 à 20:80) donnent le sulfinate **6a** (0,24 g; 91%).IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 470, 1 440, 1 385, 1 150-1 130, 1 100, 1 025, 1 005, 895-880.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4,40 (dq,  $J = 9,9$  Hz et 7 Hz, 1H); 4,19 (dq,  $J = 9,9$  Hz et 7 Hz, 1H); 2,09 (s, 3H); 1,40 (t,  $J = 7$  Hz, 3H).RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 96,5 (s); 79,1 (s); 61,7 (t); 15,1 (q); 4,2 (q).SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 282 (dimère :  $2\text{M}^+ + 18$ , 100); 265 (dimère :  $2\text{M}^+ + 1$ , 5); 150 ( $\text{M}^+ + 18$ , 40); 133 ( $\text{M}^+ + 1$ , 9).Anal calc pour  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$  : C 45,44; H 6,10. Tr : C 45,52; H 6,19.**Hex-1-ynesulfinate de méthyle 6b**IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 460, 1 425, 1 140, 970.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,86 (s, 3H); 2,43 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,65-1,37 (m, 4H); 0,94 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 100,9 (s); 79,2 (s); 50,7 (q); 29,3 (t); 21,8 (t); 18,7 (t); 13,3 (q).Anal calc pour  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  : C 52,47; H 7,55. Tr : C 52,52; H 7,63.**Hex-1-ynesulfinate de prop-2-ényle 6c**RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,99 (ddt,  $J = 17,1$  Hz; 10,3 Hz et 5,9 Hz, 1H); 5,42 (dq,  $J = 17,1$  Hz et 1,3 Hz, 1H); 5,33 (dq,  $J = 10,3$  Hz et 1,3 Hz, 1H); 4,79 (ddt,  $J = 12,1$  Hz; 5,9 Hz et 1,3 Hz, 1H); 4,61 (ddt,  $J = 12,1$  Hz; 5,9 Hz et 1,3 Hz, 1H); 2,43 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,65-1,37 (m, 4H); 0,93 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 131,8 (d); 119,5 (t); 101,1 (s); 79,7 (s); 65,8 (t); 29,2 (t); 21,7 (t); 18,7 (t); 13,2 (q).SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 390 (dimère :  $2\text{M}^+ + 18$ , 94); 373 (dimère :  $2\text{M}^+ + 1$ , 9); 204 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 187 ( $\text{M}^+ + 1$ , 19); 107 (18).Anal calc pour  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  : C 58,03; H 7,58. Tr : C 58,10; H 7,68.**Hex-1-ynesulfinate de 1-méthylprop-2-ényle 6d**IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 150, 1 040.RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : mélange de diastéréoisomères; 6,01-5,86 (m, 1H); 5,36-5,14 (m, 3H); 2,43 et

2,40 (2t,  $J = 6,9$  Hz, 2H); 1,65-1,35 (m, 4H); 1,48 et 1,46 (2d,  $J = 3$  Hz, 3H); 0,93 et 0,92 (2t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 138,3 et 137,9 (d); 116,9 et 116,7 (t); 101,0 (s); 80,5 (s); 76,2 (d); 29,4 et 29,3 (t); 22,6 et 21,2 (q); 21,9 (t); 18,9 et 18,8 (t); 13,4 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 218 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 201 ( $\text{M}^+ + 1$ , 30); 164 (15); 147 (10); 146 (12); 115 (12).  
 Anal calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  : C 59,97; H 8,05. Tr : C 60,36; H 8,24.

*(E)-Prop-1-ènesulfinate d'éthyle 7a*

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 630, 1 445, 1 390, 1 130, 1 020, 960, 890.  
 RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,56 (dq,  $J = 15,5$  Hz et 6,7 Hz, 1H); 6,33 (dq,  $J = 15,5$  Hz et 1,3 Hz, 1H); 4,10 (dq,  $J = 9,7$  Hz et 7 Hz, 1H); 4,01 (dq,  $J = 9,7$  Hz et 7 Hz, 1H); 1,94 (dd,  $J = 6,7$  Hz et 1,3 Hz, 3H); 1,34 (t,  $J = 7$  Hz, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 138,4 (d); 136,6 (d); 62,0 (t); 17,5 (q); 15,8 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 152 ( $\text{M}^+ + 18$ , 34); 135 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

*(E)-Hex-1-ènesulfinate de méthyle 7b*

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 630, 1 465, 1 135, 980.  
 RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,58 (dt,  $J = 15,5$  Hz et 6,7 Hz, 1H); 6,26 (d large,  $J = 15,5$  Hz, 1H); 3,66 (s, 3H); 2,27 (q large,  $J = 6,7$  Hz, 2H); 1,53-1,28 (m, 4H); 0,92 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 143,9 (d); 134,2 (d); 50,5 (q); 31,2 (t); 29,8 (t); 22,0 (t); 13,6 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 180 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 163 ( $\text{M}^+ + 1$ , 42); 100 (22).  
 Anal calc pour  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  : C 51,82; H 8,70. Tr : C 51,93; H 8,60.

*1-Phényléthènesulfinate de méthyle 7c*

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 600, 1 570, 1 480, 1 445, 1 135, 1 030, 985.  
 RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,48-7,35 (m, 5H); 6,18 (s, 1H); 6,10 (s, 1H); 3,51 (s, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 152,2 (s); 133,4 (s); 129,2 (d); 126,8 (d); 126,8 (d); 120,4 (t); 49,7 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 200 ( $\text{M}^+ + 18$ , 14); 183 ( $\text{M}^+ + 1$ , 9); 137 (100); 121 (29); 105 (18).  
 Anal calc pour  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  : C 59,32; H 5,53. Tr : C 59,40; H 5,47.

*Chlorosulfite de méthyle 8*

préparé selon Voss *et al* [31].

$\text{Eb}_{60} = 37^\circ\text{C}$ .

RMN  $^1\text{H}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4,07 (s, 3H).

*(E)-Hex-1-ènesulfinate de méthyle 7b*

• *Mode opératoire type*

Une solution d'hex-1-yne (1,672 g; 20 mmol) dans le toluène (30 mL) est refroidie dans un bain d'eau et on y ajoute lentement une solution de DIBAH dans l'hexane (1,0 M; 22 mL; 22 mmol). Après 20 min d'agitation à température ambiante, le mélange est chauffé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Ensuite il est refroidi à température ambiante et canulé goutte à goutte dans une solution de chlorosulfite de méthyle (pureté : 83%; 3 g; 2,3 mL; 30 mmol) dans le toluène (30 mL) à  $0^\circ\text{C}$ .

On laisse agiter encore 45 min en ôtant le bain froid, puis on ajoute une solution aqueuse saturée de sulfate de sodium (1 mL) et de l'éther (50 mL). On filtre sur une colonne d'alumine neutre, sèche sur sulfate de magnésium, filtre puis évapore le solvant. Le brut est purifié par chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 100:0 à 60:40) pour donner le sulfinate **7b** (2,25 g; 69%) dont le spectre RMN  $^1\text{H}$  est identique à celui du composé obtenu plus haut par une autre voie.

*(E,E)-1-[(Hex-1-ényl)sulfinyl]hex-1-ène 9*

En opérant d'une manière analogue à ci-dessus, mais par une addition lente d'une solution de chlorosulfite de méthyle à la solution d'aluminate, on obtient après chromatographie-éclair le sulfinate **7b** (25%) et le sulfoxyde **9** (38%).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 620, 1 465, 1 455, 1 380, 1 050, 970, 925.  
 RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,47 (dt,  $J = 15,2$  Hz et 6,8 Hz, 2H); 6,16 (dt,  $J = 15,2$  Hz et 1,4 Hz, 2H); 2,24 (qd,  $J = 6,8$  Hz et 1,4 Hz, 4H); 1,52-1,26 (m, 8H); 0,91 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 140,6 (d); 132,9 (d); 31,6 (t); 30,0 (t); 21,9 (t); 13,6 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 232 ( $\text{M}^+ + 18$ , 7); 216 ( $\text{M}^+ + 2$ , 16); 215 ( $\text{M}^+ + 1$ , 93); 200 (17); 199 (100).

*(E)-Oct-1-ènesulfinate de méthyle 7d*

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 625, 1 460, 1 130, 970.  
 RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,58 (dt,  $J = 15,4$  Hz et 6,8 Hz, 1H); 6,25 (dt,  $J = 15,4$  Hz et 1,4 Hz, 1H); 3,66 (s, 3H); 2,26 (qd,  $J = 6,8$  Hz et 1,4 Hz, 2H); 1,54-1,40 (m, 2H); 1,40-1,24 (m, 6H); 0,89 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 143,8 (d); 134,1 (d); 50,2 (q); 31,4 (t); 31,2 (t); 28,4 (t); 27,6 (t); 22,2 (t); 13,7 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 208 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 191 ( $\text{M}^+ + 1$ , 54); 159 (8).  
 Anal calc pour  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  : C 56,80; H 9,53. Tr : C 56,87; H 9,61.

*(E)-3-Méthylbuta-1,3-diènesulfinate de méthyle 7e*

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 620, 1 585, 1 450, 1 125, 975.  
 RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,00 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H); 6,32 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H); 5,39-5,36 (m, 2H); 3,67 (s, 3H); 1,90 (t,  $J = 1$  Hz, 3H).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 142,1 (d); 139,0 (s); 132,3 (d); 124,4 (t); 50,6 (q); 18,2 (q).  
 SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 164 ( $\text{M}^+ + 18$ , 51); 147 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 117 (17); 101 (17); 86 (25); 82 (18).  
 Anal calc pour  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  : C 49,29; H 6,89. Tr : C 49,37; H 6,93.

*(E)-1-[(But-2-ényl)sulfonyl]hex-1-yne 10*

Une solution de sulfinate **6d** (0,2 g; 1 mmol) dans le formamide (2 mL) est chauffée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 20 h. Après refroidissement à température ambiante, du dichlorométhane (20 mL) et de l'eau (2 mL) sont ajoutés et les phases séparées. La phase supérieure formée d'eau et de formamide est extraite avec du dichlorométhane ( $2 \times 5$  mL). Les phases inférieures réunies sont lavées à l'eau ( $3 \times 2$  mL), séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et évaporées. Après chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 100:0 à 30:70) on obtient la sulfone **10** (0,17 g; 85%).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 190, 1 325, 1 140, 965.



RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,91 (dqt,  $J = 15$  Hz; 6,3 Hz et 1 Hz, 1H); 5,57 (dqt,  $J = 15$  Hz; 7,5 Hz et 2 Hz, 1H); 3,81 (dd,  $J = 7,5$  Hz et 1 Hz, 2H); 2,42 (t,  $J = 6,9$  Hz, 2H); 1,82 (dd,  $J = 6,3$  Hz et 2 Hz, 3H); 1,65-1,35 (m, 4H); 0,94 (t,  $J = 7,4$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 137,3 (d); 116,3 (d); 97,1 (s); 75,4 (s); 61,6 (t); 28,8 (t); 21,6 (t); 18,2 (t); 18,1 (q); 13,2 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 219 ( $\text{M}^+ + 2$ , 16); 218 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 121 (9); 107 (13).

Anal calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  : C 59,97; H 8,05. Tr : C 60,21; H 8,19.

#### 4-[(Hex-1-ynyl)sulfonyl]morpholine **11a**

##### • Mode opératoire type

Un mélange biphasique constitué de sulfinamide **3b** (0,107 g; 0,5 mmol), tétrachlorure de carbone (1 mL), acétonitrile (1 mL), eau (1,5 mL) et métaperiodate de sodium (0,161 g; 0,75 mmol) est refroidi à 0°C. On ajoute le monohydrate de chlorure de ruthénium (III) ( $\approx 2$  mg; 0,01 mmol) et agite vigoureusement pendant 5 h à 0°C. Après traitement habituel avec du dichlorométhane, le produit brut est purifié par chromatographie-éclair (silice, gradient pentane-éther, 100:0 à 50:50) pour donner le sulfonamide **11a** (0,093 g; 82%).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 190, 1 450, 1 360, 1 295, 1 260, 1 170, 1 110, 1 075, 950.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,85-3,81 (m, 4H); 3,17-3,13 (m, 4H); 2,44 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,67-1,56 (m, 2H); 1,53-1,38 (m, 2H); 0,95 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 95,1 (s); 71,7 (s); 65,7 (t); 46,2 (t); 29,4 (t); 21,9 (t); 18,3 (t); 13,4 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 249 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 233 ( $\text{M}^+ + 2$ , 8); 232 ( $\text{M}^+ + 1$ , 81).

Anal calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$  : C 51,93; H 7,41; N 6,06. Tr : C 52,01; H 7,49; N 5,98.

#### 1-[(Hex-1-ynyl)sulfonyl]pipéridine **11b**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 190, 1 360, 1 340, 1 170.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,15-3,08 (m, 4H); 2,42 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,78-1,38 (m, 10H); 0,94 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 93,8 (s); 72,4 (s); 45,0 (t); 29,3 (t); 24,6 (t); 23,2 (t); 21,7 (t); 18,1 (t); 13,2 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 247 ( $\text{M}^+ + 18$ , 7); 230 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

#### 4-[(Oct-1-ynyl)sulfonyl]morpholine **11c**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 190, 1 445, 1 360, 1 290, 1 260, 1 170, 1 110, 1 070, 950, 915.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,84-3,80 (m, 4H); 3,18-3,12 (m, 4H); 2,44 (t,  $J = 7,1$  Hz, 2H); 1,62-1,52 (m, 2H); 1,49-1,24 (m, 6H); 0,90 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 97,1 (s); 71,7 (s); 65,7 (t); 46,3 (t); 31,1 (t); 28,4 (t); 27,4 (t); 22,4 (t); 18,6 (t); 14,0 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 277 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 260 ( $\text{M}^+ + 1$ , 26); 244 (13).

#### 1-[(Oct-1-ynyl)sulfonyl]pipéridine **11d**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 190, 1 465-1 440, 1 360, 1 345, 1 170, 1 150, 1 050, 930.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,16-3,09 (m, 4H); 2,42 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,79-1,25 (m, 14H); 0,90 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 94,0 (s); 72,5 (s); 47,2 (t); 31,1 (t); 28,4 (t); 27,4 (t); 24,7 (t); 23,4 (t); 22,4 (t); 18,6 (t); 14,0 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 275 ( $\text{M}^+ + 18$ , 30); 259 ( $\text{M}^+ + 2$ , 20); 258 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

#### 4-[(Phényléthynyl)sulfonyl]morpholine **11e**

F = 94,5-95,5°C (éther-pentane) litt [23] F = 95°C; 102,5°C.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 445, 1 355, 1 330, 1 295, 1 260, 1 170, 1 110, 1 070, 945.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,56-7,32 (m, 5H); 3,81-3,77 (m, 4H); 3,21-3,17 (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 133,0 (d); 131,6 (d); 128,9 (d); 117,9 (s); 91,5 (s); 79,3 (s); 65,9 (t); 46,5 (t).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 269 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 252 ( $\text{M}^+ + 1$ , 90); 102 (16).

Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$  : C 57,35; H 5,21; N 5,57. Tr : C 57,51; H 5,20; N 5,42.

#### 1-[(Phényléthynyl)sulfonyl]pipéridine **11f**

F = 67-68°C (éther-pentane).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 180, 1 365, 1 350, 1 170, 1 055, 935.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,62-7,37 (m, 5H); 3,27-3,20 (m, 4H); 1,81-1,71 (m, 4H); 1,63-1,52 (m, 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 132,8 (d); 131,3 (d); 128,9 (d); 118,3 (s); 90,5 (s); 80,4 (s); 47,5 (t); 24,9 (t); 23,4 (t).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 267 ( $\text{M}^+ + 18$ , 6); 251 ( $\text{M}^+ + 2$ , 14); 250 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 185 (14); 102 (9).

Anal calc pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$  : C 58,85; H 5,70; N 5,28. Tr : C 58,96; H 5,77; N 5,33.

#### (E)-4-[(Prop-1-ényl)sulfonyl]morpholine **12a**

F = 70-71°C (éther-pentane).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 635, 1 445, 1 335, 1 320, 1 290, 1 255, 1 145, 1 110, 1 065, 960, 940.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,80 (dq,  $J = 15$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,13 (dq,  $J = 15$  Hz et 1,7 Hz, 1H); 3,79-3,75 (m, 4H); 3,13-3,09 (m, 4H); 1,98 (dd,  $J = 6,9$  Hz et 1,7 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 144,3 (d); 124,7 (d); 66,2 (t); 45,6 (t); 17,4 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 209 ( $\text{M}^+ + 18$ , 98); 192 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

Anal calc pour  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$  : C 43,96; H 6,85; N 7,32. Tr : C 43,79; H 6,83; N 7,28.

#### (E)-4-[(Hex-1-ényl)sulfonyl]morpholine **12b**

##### • Mode opératoire type pour l'oxydation

##### des sulfinamides par l'acide m-chloroperbenzoïque

A une solution agitée de sulfinamide **5d** (0,255 g; 1,18 mmol) dans le dichlorométhane (10 mL) on ajoute 1,62 g de carbonate de potassium puis goutte à goutte une solution de mCPBA (0,406 g; 2,35 mmol) dans 7 mL de dichlorométhane. Après 24 h d'agitation à température ambiante, on ajoute 8 mL d'eau 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 et enfin avec la saumure. Le traitement habituel et une

chromatographie-éclair (silice, pentane-éther, 100:0 à 50:50) donnent le sulfonamide **12b** (0,228 g; 83%). On isole aussi le peroxyde de bis(3-chlorobenzoyl) (0,030 g).

• *Mode opératoire type pour la semi-hydrogénation des sulfonamides  $\alpha$ -acétyléniques*

A une solution de sulfonamide **11a** (0,099 g; 0,43 mmol) dans le THF (1,6 mL) refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$ , on ajoute lentement une solution d'hydrure de lithium-aluminium dans le THF (0,43 M; 1,1 mL; 0,47 mmol). Ensuite, le mélange est agité à  $-30^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h. On hydrolyse avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium (1 mL) et ajoute de l'éther (15 mL). Les phases sont séparées; la phase aqueuse est traitée par une solution aqueuse 1N d'acide chlorhydrique jusqu'à solubilisation des sels d'aluminium et on extrait à l'éther ( $3 \times 10$  mL). Le traitement habituel et une chromatographie-éclair donnent le sulfonamide **12b** (0,082 g; 82%).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 620, 1 450, 1 345, 1 325, 1 295, 1 260, 1 155, 1 110, 1 070, 945.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,79 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,09 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 1,5 Hz, 1H); 3,79-3,75 (m, 4H); 3,12-3,08 (m, 4H); 2,29 (qd,  $J = 6,9$  Hz et 1,5 Hz, 2H); 1,54-1,29 (m, 4H); 0,93 (t,  $J = 7,2$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 148,9 (d); 122,9 (d); 66,0 (t); 45,4 (t); 31,1 (t); 29,7 (t); 21,9 (t); 13,5 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 251 ( $\text{M}^+ + 18$ , 65); 235 ( $\text{M}^+ + 2$ , 12); 234 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

Anal calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$  : C 51,48; H 8,21; N 6,00. Tr : C 51,44; H 8,21; N 6,06.

(E)-1-[(Hex-1-ényl)sulfonyl]pipéridine **12c**

F =  $32,5\text{--}33^{\circ}\text{C}$  (éther-pentane).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 630, 1 450, 1 360, 1 340, 1 280, 1 220, 1 160, 1 140, 1 050, 935.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,73 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,08 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 1,5 Hz, 1H); 3,12-3,04 (m, 4H); 2,26 (qd,  $J = 6,9$  Hz et 1,5 Hz, 2H); 1,71-1,28 (m, 10H); 0,92 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 147,2 (d); 123,9 (d); 46,2 (t); 30,9 (t); 29,8 (t); 25,0 (t); 23,4 (t); 21,6 (t); 13,4 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 249 ( $\text{M}^+ + 18$ , 8); 233 ( $\text{M}^+ + 2$ , 12); 232 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

(E)-4-[(Oct-1-ényl)sulfonyl]morpholine **12d**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 625, 1 450, 1 340, 1 290, 1 255, 1 150, 1 110, 1 070, 940.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,79 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,09 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 1,5 Hz, 1H); 3,79-3,75 (m, 4H); 3,12-3,08 (m, 4H); 2,28 (qd,  $J = 6,9$  Hz et 1,5 Hz, 2H); 1,55-1,22 (m, 8H); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 149,2 (d); 123,1 (d); 66,2 (t); 45,7 (t); 31,6 (t); 31,4 (t); 28,7 (t); 27,9 (t); 22,5 (t); 14,0 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 279 ( $\text{M}^+ + 18$ , 34); 263 ( $\text{M}^+ + 2$ , 19); 262 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$  : C 55,14; H 8,87; N 5,36. Tr : C 55,05; H 8,98; N 5,41.

(E)-1-[(Oct-1-ényl)sulfonyl]pipéridine **12e**

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 620, 1 450, 1 335, 1 155, 1 140, 1 050, 930.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,73 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 6,9 Hz, 1H); 6,08 (dt,  $J = 15,1$  Hz et 1,5 Hz, 1H); 3,12-3,04 (m, 4H); 2,25 (qd,  $J = 6,9$  Hz et 1,5 Hz, 2H); 1,72-1,24 (m, 14H); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 147,4 (d); 124,0 (d); 46,4 (t); 31,4 (t); 31,3 (t); 28,5 (t); 27,7 (t); 25,1 (t); 23,5 (t); 22,3 (t); 13,8 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 277 ( $\text{M}^+ + 18$ , 7); 261 ( $\text{M}^+ + 2$ , 22); 260 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 124 (7).

(E)-4-[(2-Phényléthényl)sulfonyl]morpholine **12f**

F =  $111\text{--}112^{\circ}\text{C}$  (éther-pentane); Litt [23] : F =  $111\text{--}112^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3 040, 1 610, 1 575, 1 450, 1 340, 1 330, 1 295, 1 260, 1 150, 1 110, 1 070, 980, 940.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,55-7,37 (m, 6H); 6,72 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H); 3,79-3,72 (m, 4H); 3,22-3,15 (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 144,2 (d); 132,3 (s); 131,1 (d); 129,1 (d); 128,3 (d); 120,5 (d); 66,2 (t); 45,7 (t).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 271 ( $\text{M}^+ + 18$ , 24); 255 ( $\text{M}^+ + 2$ , 16); 254 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 189 (5).

Anal calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$  : C 56,90; H 5,97; N 5,53. Tr : C 56,82; H 5,99; N 5,49.

## 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 Mesdemoiselles Marie-Hélène Blondelle et Marie-Gabrielle Comménil ainsi que Monsieur Robert Lorne pour avoir effectué quelques expériences.

## Références et Notes

- 1 a) Sulfinamides insaturés, partie XV.  
b) Partie XIV : Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 754
- 2 Tillett JG, dans *The Chemistry of Sulfinic Acids, Esters and their Derivatives*, Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM, Wiley, Chichester, 1990, pp 603-622
- 3 a) Selling HA, Mak HJ, *Synth Commun* (1976) 6, 129  
b) Brandsma L, *Preparative Acetylenic Chemistry*; 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, 1988, p 110
- 4 Baudin J-B, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1986) 27, 837
- 5 Communication préliminaire : Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Synlett* (1992) 911
- 6 a) Weiss G, Schulze G, German Patent 1, 150, 994 (1963); *Chem Abstr* (1964) 60, 2956e; voir aussi d'autres préparations :  
b) Armitage DA, Sinden AW, *J Inorg Nucl Chem* (1974) 36, 993  
c) Röschenhaler GW, Starke R, *Synthesis* (1977) 580
- 7 Sergeev VN, Zaitseva GS, Bankov Yul, *Zh Obshch Khim* (1980) 50, 699; *Chem Abstr* (1980) 93, 132020m
- 8 Mikolajczyk M, Drabowicz J, *Int J Sulfur Chem* (1973) 8, 349
- 9 Baudin J-B, Julia SA, Lorne R, *Bull Soc Chim Fr* (1987) 181
- 10 Baudin J-B, Julia SA, Ruel O, *Tetrahedron* (1987) 43, 881
- 11 Le traitement de certains chlorures de *N,N*-dialkylaminosulfinyle par le pentachlorure d'antimoine conduit à des sels  $\text{R}_2\text{N}^+=\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{SbCl}_6^-$  dont les spectres  $^1\text{H}$  RMN indiquent bien une charge positive sur l'azote : Perez MA, Kresze G, *Synthesis* (1981) 707
- 12 Kosugi H, Kitaoka M, Tagami K, Takahashi A, Uda H, *J Org Chem* (1987) 52, 1078.

- 13 Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 4965; *Bull Soc Chim Fr*, sous presse
- 14 Posner GH, Tang P-W, Mallamo JP, *Tetrahedron Lett* (1978) 3995; Posner GH, Mallamo JP, Miura K, *J Am Chem Soc* (1981) 103, 2886; Posner GH, Kogan TP, Haines SR, Frye LL, *Tetrahedron Lett* (1984) 25, 2627; Solladié G, Girardin A, *Synthesis* (1991) 569; Fawcett J, House S, Jenkins PR, Lawrence NJ, Russell DR, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1993) 67
- 15 Mikolajczyk M, Drabowicz J, Bujnicki B, *J Chem Soc Chem Commun* (1976) 568; *Tetrahedron Lett* (1985) 26, 5699
- 16 Hiroi K, Kitayama R, Sato S, *Synthesis* (1983) 1040
- 17 Whitesell JK, Wong M-S, *J Org Chem* (1994) 59, 597
- 18 Chan WH, Lee AWM, Lee KM, *J Chem Res (S)* (1994) 138
- 19 Carré P, Libermann D, *CR Acad Sci, Paris* (1935) 200, 2086
- 20 Lonchambon G, Delacroix A, Garreau R, Veltz J-N, Petit J, *Bull Soc Chim Fr* (1979) II, 541
- 21 Voir une revue par Braverman S, dans *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*, Eds Patai S, Rappoport Z, Stirling CJM, Wiley, Chichester, 1990, p 665
- 22 a) Büchi G, Freidinger RM, *J Am Chem Soc* (1974) 96, 3332  
b) Grieco PA, Boxler D, *Synth Commun* (1975) 5, 315  
c) Braverman S, Duar Y, *J Am Chem Soc* (1983) 105, 1061  
d) Baudin JB, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1988) 29, 3255; *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 196  
e) Baudin JB, Julia SA, Wang Y, *Synlett* (1992) 911  
f) Ischikawa Y, Kashiwagi T, Urano N, *J Chem Soc Perkin Trans I* (1992) 1497
- 23 Brienne MJ, Varech D, Leclercq M, Jacques J, Radem-bino N, Dessales MC, Mahuzier C, Gueyouche C, Bories J, Loiseau P, Gayral P, *J Med Chem* (1987) 30, 2232; Leclercq M, Brienne MJ, *Tetrahedron Lett* (1990) 31, 3875; Hirooka S, Tanbo Y, Takemura K, Nakahashi H, Matsuoka T, Kuroda S, *Bull Chem Soc Jpn* (1991) 64, 1431
- 24 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
- 25 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
- 26 Carissimi M, D'Ambrosio R, Gumelli E, Ravenna F, *Boll Chim Farm (Ital)* (1963) 102, 387; *Chem Abstr* (1965) 62, 14671h.
- 27 Baudin J-B, Bkouché-Waksman I, Julia SA, Lorne R, Pascard C, Wang Y, *Tetrahedron* (1991) 47, 3353
- 28 Böhme H, Koch L, Köhler E, *Ber* (1962) 95, 1849
- 29 Brandsma L, *Preparative Acetylenic Chemistry*; 2nd ed, Elsevier, Amsterdam, 1988, p 203
- 30 Gerlach H, Künzler P, *Helv Chim Acta* (1978) 61, 2503
- 31 Voss N, Blanke E, *Liebigs Ann Chem* (1931) 485, 258