

## 4-(Alc-2-nylsulfinyl)morpholines substituées : préparation et passage aux acides sulfiniques correspondants précurseurs de composés alléniques [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 24 avril 1995)

**Summary** – Substituted 4-(alk-2-nylsulfinyl)morpholines: preparation and conversion into substituted allenes by hydrolytic desulfinylation. 4-(Alka-1,2-dienylsulfinyl)morpholines **1** were converted into the title compounds **2** by  $\gamma$ -deprotonation with methylolithium via a complex-induced proximity effect (CIPE) process, followed by reaction with electrophiles. Compounds **2** were hydrolysed or deuterolysed with loss of sulfur dioxide to provide the corresponding substituted allenes **5**.

$\alpha$ -allenic sulfinamide / propargylic sulfinamide / organolithium derivative / retroene reaction / sulfur dioxide elimination / allene

Plusieurs communications précédentes avaient exposé la déprotonation en  $\gamma$  de certains sulfinamides **Ia** [2] et sulfoxydes **Ib,c** [3] alléniques par le diisopropylamidure de lithium (LDA) ou le méthyllithium qui conduisait aux lithiens **II** des dérivés propargyliques correspondants. Ces derniers, après réaction avec certains électrophiles, avaient facilement donné un ensemble de nouveaux composés sulfinylés propargyliques substitués qui complète la série de leurs analogues allyliques et alléniques.

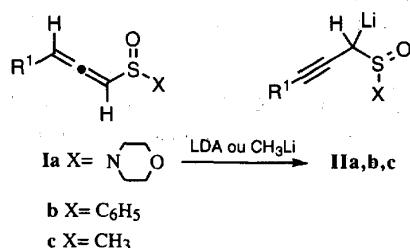


Fig 1

### Préparation des 4-(alc-2-nylsulfinyl)morpholines substituées

Au cours d'un travail antérieur [1b, 4], il avait été montré que les sulfinamides  $\alpha$ -alléniques  $\gamma$ -substitués **III** avaient conduit par métallation aux dérivés lithiés **IV** qui étaient alkylés pour donner les sulfinamides alléniques  $\alpha,\gamma$ -disubstitués normalement attendus.

Les résultats exposés dans la figure 3 et le tableau I montrent que les essais de métallation des alca-1,2-diènesulfamides **1** à -78°C ont donné lieu à la

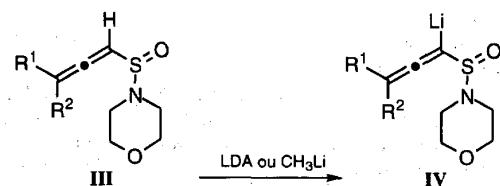
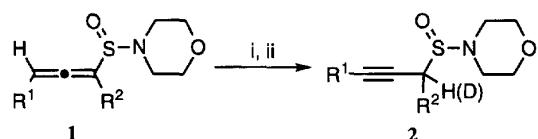


Fig 2



(i) Base (1,1 équiv), THF, -78°C, 30 min; (ii) H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O, -78°C → +18°C

Fig 3

Nous présentons maintenant les détails correspondant à la préparation de sulfinamides propargyliques substitués et leur transformation en acides sulfiniques  $\beta$ -acétyléniques instables qui perdent facilement SO<sub>2</sub> pour conduire aux composés alléniques correspondants [2].

Tableau I

Essai	Substrat	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Base	H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O	Produit	R <sup>2</sup>	H(D)	Rdt (%)
1	1a	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub> Li	H <sub>2</sub> O	2a	H	H	79
2	1a			LDA	H <sub>2</sub> O	2a			52
3	1a			[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> NLi	H <sub>2</sub> O	2a			59
4	1a			CH <sub>3</sub> Li	D <sub>2</sub> O	2b	H	D	74
5	1b	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub> Li	H <sub>2</sub> O	2c	H	H	65
6	1b			CH <sub>3</sub> Li	D <sub>2</sub> O	2d	H	D	66
7	1c	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	D	CH <sub>3</sub> Li	H <sub>2</sub> O	2d	D	H	68
8	1c			CH <sub>3</sub> Li	D <sub>2</sub> O	2e	D	D	61
9	1d	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	CH <sub>3</sub> Li	H <sub>2</sub> O	2f	H	H	46
10	1d			CH <sub>3</sub> Li	D <sub>2</sub> O	2g	H	D	52
11	1e	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Li	H <sub>2</sub> O	2h	CH <sub>3</sub>	H	12*
12	1f	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	LDA	H <sub>2</sub> O	-			0**

\* La plus grande partie du produit de départ a été détruite durant la réaction.

\*\* Cette réaction a donné une décomposition complète du produit de départ.

formation d'anions lithiés qui après protonation ou deutérialion ont conduit aux dérivés propargyliques correspondants **2** (tableau I).

On doit noter que les sulfinamides **1** ( $R^2=H$ ) ont deux hydrogènes alléniques acides : l'un en  $\alpha$  qui est activé par la fonction sulfinyle voisine (*cf* réaction III  $\rightarrow$  IV) et l'autre en  $\gamma$  qui est en principe métallable par analogie avec la lithiation connue des hydrocarbures alléniques [5]. Les produits obtenus dans le tableau I ne correspondent pas à une métallation classique en  $\alpha$  (**V**) qui aurait conduit après protonation aux sulfinamides alléniques de départ (fig 4). Il faut donc considérer une lithiation directe en position  $\gamma$  pour donner les carbanions lithiés **VIII** qui par résonance se stabiliseraient en carbanions lithiés propargyliques **IIa'**, responsables de la formation des produits **2ah**. Afin de vérifier cette hypothèse de  $\gamma$ -déprotonation, nous avons effectué les essais 7 et 8 qui montrent que le deutérium en  $\alpha$  du sulfinamide de départ **1c** est bien conservé après la réaction.

Cette métallation originale et régiosélective pourrait être expliquée par les considérations suivantes :

- simplement une acidité intrinsèque du proton allénique en  $\gamma$  plus grande que celle du proton allénique en  $\alpha$ ;

- ou l'établissement d'une coordination du lithium de la base avec l'oxygène du groupe sulfinamide ; la base ainsi chélataée arrache le proton en  $\gamma$  pour conduire au carbanion allénique **VIII** qui se stabilisera par résonance en lithien propargylique **IIa'** (fig 4). La formule **VII** expose l'état de transition proposé pour le diastéréoisomère majoritaire. Cet état de transition présente un cycle à huit éléments ; de tels cycles ont été proposés pour expliquer certaines déprotonations en  $\gamma$  d'esters ou d'amides  $\alpha,\beta$ -éthyléniques par le diisopropylamidure de lithium (LDA) [6]. Une publication récente a mentionné un état de transition analogue faisant intervenir la nature dimérique du LDA pour rationaliser la déprotonation en  $\gamma$  de certains 1-acyl-1-(triméthysilyl)allènes [7].

Il y a lieu de souligner ici que les lithiations inhabituelles des alca-1,2-diènesulfinamides et des alca-1,2-diényl sulfoxydes [3] pourraient maintenant entrer dans la catégorie récemment répertoriée [8] des réactions de composés organolithiens dirigées par un effet de proximité induit par complexation (Complex

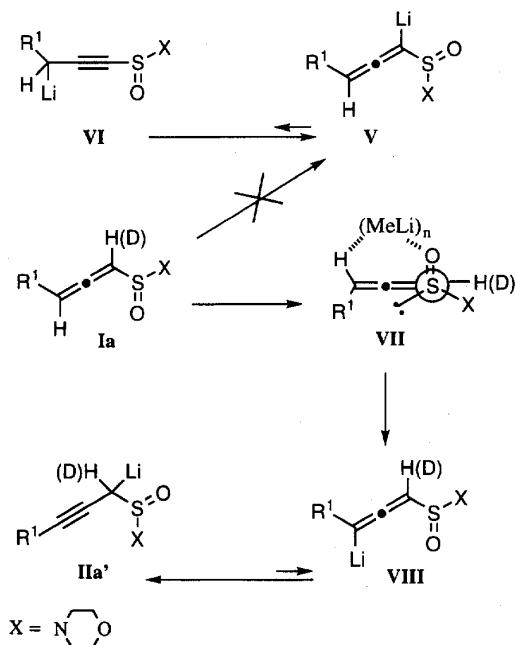


Fig 4

Induced Proximity Effect) dont un exemple remarquable concerne la lithiation en  $\beta$  d'un amide  $\gamma,\delta$ -insaturé montrant ainsi la déprotonation régiosélective de l'hydrogène le moins acide [8c].

Nous avons d'autre part observé que cette  $\gamma$ -métallation (**Ia**  $\rightarrow$  **IIa'**) pouvait s'effectuer en présence d'une quantité catalytique de méthyllithium. Ainsi le traitement du sulfinamide **1a** par 0,2 équiv de méthyllithium dans le THF à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 30 min a donné, après protonation, 61% de sulfinamide propargylique **2a**. Le même traitement pour le sulfinamide **1b** aboutit à 80% de transformation. Il devient ainsi probable que le sulfinamide allénique est déprotoné en  $\gamma$ , par la petite quantité formée de lithien en  $\alpha$  du sulfinamide propargylique et que l'équilibre de prototropie s'établisse grâce à l'acidité du proton allénique en  $\gamma$  du sulfinamide qui est plus grande que celle du proton en  $\alpha$  du sulfinamide propar-

Tableau II

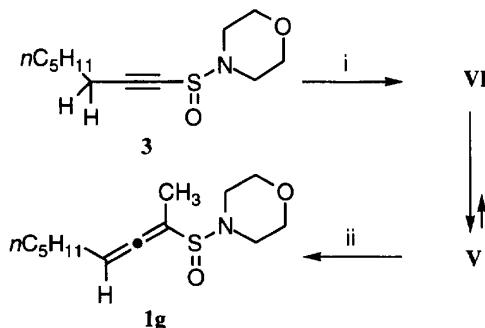
Essai	Substrat	R <sup>1</sup>	Conditions	Produits	Rdt (%)
13	1a	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> I (1,2 équiv), -30°C, 3 h	2aa	67
14	1a		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br (2 équiv), -78°C, 3 h	2ab et 2'ab (56:44)	79
15	1a		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br (1,2 équiv), -30°C, 3 h	2ab et 2'ab (74:26)	65
16	1a		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Br (1,2 équiv), -78°C, 3 h	2ab et 2'ab (90:10)	74
17	1a		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> Br (1,2 équiv), HMPT, -78°C, 1 h	2ac et 2'ac (97:3)	74
18	1a		4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> Br (1,2 équiv), -78°C, 3 h	2ad	56
19	1a		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO (1 équiv), -78°C, 30 min	2ae	*
20	1b	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	LDA (au lieu de CH <sub>3</sub> Li), HMPT, CH <sub>3</sub> I (4 équiv), -78°C, 1 h	2h	71
21	1b		CH <sub>3</sub> Li, HMPT (1,1 équiv); CH <sub>3</sub> I (1,2 équiv), -78°C, 1 h**	2'h	32
22	2aa		CH <sub>3</sub> Li, THF, -78°C, 30 min; CH <sub>3</sub> I (3 équiv), -78°C, 1 h	2'aa	45

\* Le rendement n'a pas été déterminé à cause de l'instabilité de ce  $\beta$ -hydroxysulfonamide.

\*\* Cette opération a été effectuée deux fois, l'une à la suite de l'autre dans le même ballon, voir partie expérimentale.

glylique. Nous avons observé le même phénomène dans la série des sulfoxydes [3].

Pour examiner la possibilité de préparer un carbanion tel que VI  $\rightleftharpoons$  V, nous avons traité le sulfonamide  $\alpha$ -acétylénique [9] 3 par 1 équiv de LDA dans les conditions de la figure 5 pour obtenir, après traitement par l'iode de méthyle, 28% de sulfonamide allénique méthylé 1g et 48% de produit de départ. Nous n'avons pas essayé d'optimiser cette réaction parce que les sulfonamides  $\alpha$ -alléniques substitués du type 1e-g sont facilement accessibles par une autre voie [1a].



i) LDA (1,1 équiv), THF, -78°C, 1 h; ii) CH<sub>3</sub>I (3 équiv), -78°C, 1 h.

Fig 5

Les essais 11 et 12 montrent que les alca-1,2-diènes sulfonamides  $\alpha$ -substitués 1e et 1f donnent un rendement mauvais ou même nul en isomère propargylique, une partie importante (voire la totalité) des sulfonamides de départ étant détruite au cours de la réaction. Ceci est peut-être dû au fait que leur diastéréoisomère majoritaire ne peut prendre la conformation convenable en raison d'une interaction stérique entre le cycle morpholine et le groupe R<sup>2</sup> [formule VII avec R<sup>2</sup> à la place de H(D)].

Il a été intéressant de constater que les carbanions lithiés IIa des sulfonamides propargyliques ont été capables de réagir régiosélectivement avec des halogénures d'alkyle (tableau II) pour donner principalement les

produits de monosubstitution 2 quelquefois accompagnés d'un peu de produits disubstitués 2' (essais 14-17). Dans le cas de l'essai 21, la lithiation-méthylation effectuée deux fois dans le même ballon, sans isoler le produit monométhylé, conduit au produit  $\alpha,\alpha$ -diméthylé 2'h avec un rendement comparable à celui global (30%) pour l'opération effectuée en deux étapes 1a  $\rightarrow$  2aa  $\rightarrow$  2'aa.

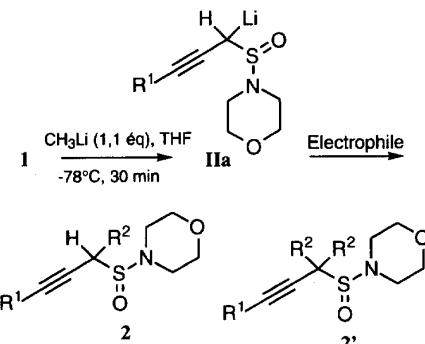


Fig 6

La réaction du carbanion lithié IIa avec le benzaldéhyde a donné le  $\beta$ -hydroxysulfonamide correspondant 2ae difficile à purifier à cause de son instabilité. Suite aux premières observations de Corey et Durst [10], nous avons chauffé le produit 2ae brut dans le toluène pour obtenir 35% du mélange E/Z (66:34) des énynes 4.

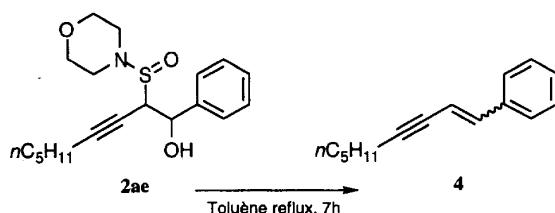


Fig 7

Tableau III

Essai	Substrat	Conditions	n°	H(D)	R <sup>1</sup>	Allènes			Rdt (%)
						R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		
23	<b>2ab</b>	H <sub>2</sub> O ; 0°C, 30 min puis 20°C, 4 h	5a	H	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	46	
24	<b>2ac</b>	H <sub>2</sub> O ; 0°C, 30 min puis 20°C, 3,5 h	5b	H	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	66	
25	<b>2ad</b>	H <sub>2</sub> O ; 0°C, 30 min puis 20°C, 1 h	5c	H	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>2</sub> -p-tol	58	
26	<b>2ad</b>	D <sub>2</sub> O ; 0°C, 30 min puis 20°C, 1 h	5d	D	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>2</sub> -p-tol	64	
27	<b>2h</b>	H <sub>2</sub> O ; 18°C, 15 min puis 60°C, 45 min	5e	H	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	77	
28	<b>2h</b>	D <sub>2</sub> O ; idem	5f	D	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	76	
29	<b>2'h</b>	H <sub>2</sub> O ; idem	5g	H	nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	52	
30	<b>2f</b>	D <sub>2</sub> O ; idem	5h	D	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	H	70	
31	<b>2g</b>	D <sub>2</sub> O ; idem	5i	D	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	D	75	

\* Le rendement n'a pas été déterminé à cause de l'instabilité de ce  $\beta$ -hydroxysulfénamide.

\*\* Cette opération a été effectuée deux fois, l'une à la suite de l'autre dans le même ballon, voir partie expérimentale.

### Hydrolyse acide des alc-2-yne-sulfénamides substitués : préparation des composés alléniques

La réaction rétro-éénique des acides sulféniques homologues est classique pour leurs dérivés allyliques [11] et elle a été développée récemment en série allénique [1a, 4]; mais à notre connaissance, elle n'a pas encore été étudiée en série propargylique. Nous avons donc traité les sulfénamides propargyliques substitués précédents dans les mêmes conditions qui s'étaient révélées efficaces dans les séries allylique et allénique, pour former *in situ* les acides sulféniques propargyliques substitués instables IX qui perdent facilement SO<sub>2</sub> pour donner finalement les composés alléniques correspondants 5 (fig 8, tableau III).

Notre procédé permet en outre de préparer des composés alléniques régiosélectivement deutériés (essais 26, 28, 30, 31).

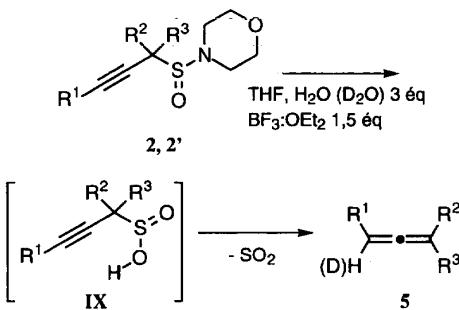


Fig 8

### Partie expérimentale

#### Mode opératoire pour la préparation de sulfénamides propargyliques 2a-h

A une solution de sulfénamide 1 (2 mmol) dans le THF (4 mL), agitée et refroidie à -78°C, on ajoute goutte à goutte une solution de méthyllithium dans l'éther (1,55 M; 1,4 mL; 2,2 mmol). Après 30 min à -78°C on ajoute 1 mL d'eau (ou d'oxyde de deutérium) et laisse remonter à température ambiante. On extrait à l'éther (3 × 10 mL), lave les phases organiques à la saumure. Le traitement habituel donne un produit brut qui est purifié par chromatographie éclair (silice, gradient pentane-éther-acétone, 50:50:0 à 0:80:20) pour donner le sulfénamide 2. Les rendements sont indiqués dans le tableau I.

#### • 4-[(Oct-2-ynyl)sulfényl]morpholine 2a

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 2 220, 1 450, 1 255, 1 110, 1 085, 920.  
 RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 3,80-3,74 (m, 4H); 3,57 (t, J = 2,5 Hz, 2H); 3,28-3,21 (m, 4H); 2,26-2,16 (m, 2H); 1,58-1,22 (m, 6H); 0,90 (t, J = 7 Hz, 3H).  
 RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 87,5 (s); 68,8 (s); 66,6 (t); 45,0 (t); 43,1 (t); 30,6 (t); 27,9 (t); 21,8 (t); 18,4 (t); 13,6 (q).  
 SM (IC, NH<sub>3</sub>) ; m/z : 261 (M<sup>+</sup> + 18, 14); 244 (M<sup>+</sup> + 1, 100); 134 (41).  
 Anal calc pour C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S : C 59,21; H 8,70; N 5,78. Tr : C 59,26; H 8,86; N 5,85.

#### • 4-[(1-<sup>2</sup>H-Oct-2-ynyl)sulfényl]morpholine 2b

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 2 200, 1 445, 1 250, 1 105, 1 080, 920.  
 RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 3,83-3,73 (m, 4H); 3,60-3,53 (m, 1H); 3,29-3,20 (m, 4H); 2,21 (td, J = 7 Hz et 1 Hz, 2H); 1,59-1,23 (m, 6H); 0,91 (t, J = 7 Hz, 3H).  
 RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 88,9 (s); 87,6 (s); 66,7 (t); 45,2 (t); 43,3; 43,0 et 42,6 (d); 30,7 (t); 28,0 (t); 21,9 (t); 18,5 (t); 13,7 (q).  
 SM (IC, NH<sub>3</sub>) ; m/z : 245 (M<sup>+</sup> + 1, 54); 229 (15); 134 (100); 120 (28); 105 (21).

#### • 4-[(Déc-2-ynyl)sulfényl]morpholine 2c

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 450, 1 260, 1 110, 1 085, 930.  
 RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 3,79-3,76 (m, 4H); 3,57 (t, J = 2,5 Hz, 2H); 3,29-3,22 (m, 4H); 2,21 (tt, J = 6,9 Hz et 2,5 Hz, 2H); 1,57-1,23 (m, 10H); 0,89 (t, J = 6,7 Hz, 3H).

### Conclusion

Nous avons exposé quelques exemples de sulfénamides portant une nouvelle insaturation sur la chaîne carbonée reliée au soufre avec en particulier des résultats :

- sur la lithiation régiosélective en position  $\gamma$  des 4-[(alca-1,2-diényl)sulfényl]morpholines pour conduire, après réaction avec des réactifs électrophiles, à des sulfénamides propargyliques  $\alpha$ -substitués;

- et sur une nouvelle préparation de composés alléniques avec possibilité d'incorporation régiosélective de deutérium.

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 87,8 (s) ; 69,0 (s) ; 66,8 (t) ; 45,2 (t) ; 43,4 (t) ; 31,6 (t) ; 28,7 (t) ; 28,6 (t) ; 28,4 (t) ; 22,5 (t) ; 18,7 (t) ; 13,9 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 289 (M<sup>+</sup> + 18, 11) ; 272 (M<sup>+</sup> + 1, 100) ; 134 (43) ; 105 (68).

Anal calc pour C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S : C 61,95 ; H 9,28 ; N 5,16. Tr : C 61,61 ; H 9,37 ; N 5,10.

• 4-[(1<sup>2</sup>H-Déc-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2d**

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 450, 1 435, 1 260, 1 115, 1 090, 930.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,81-3,75 (m, 4H) ; 3,59-3,52 (m, 1H) ; 3,30-3,22 (m, 4H) ; 2,26-2,14 (m, 2H) ; 1,58-1,20 (m, 10H) ; 0,89 (t,  $J$  = 6,7 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 87,9 (s) ; 69,0 (s) ; 66,9 (t) ; 45,3 (t) ; 43,5 ; 43,4 et 43,2 (d) ; 31,6 (t) ; 28,7 (t) ; 28,7 (t) ; 28,4 (t) ; 22,5 (t) ; 18,7 (t) ; 14,0 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 290 (M<sup>+</sup> + 18, 41) ; 273 (M<sup>+</sup> + 1, 100) ; 105 (90).

Anal calc pour C<sub>14</sub>H<sub>24</sub><sup>2</sup>HNO<sub>2</sub>S : C 61,73 ; H + <sup>2</sup>H 9,25 ; N 5,14. Tr : C 61,88 ; H + <sup>2</sup>H 9,27 ; N 5,22.

• 4-[(1,1<sup>2</sup>H-Déc-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2e**

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,81-3,76 (m, 4H) ; 3,27-3,20 (m, 4H) ; 2,21 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 2H) ; 1,58-1,18 (m, 10H) ; 0,89 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 87,7 (s) ; 68,8 (s) ; 66,7 (t) ; 45,1 (t) ; 43,2 ; 42,9 et 42,7 (s) ; 31,5 (t) ; 28,5 (t) ; 28,4 (t) ; 28,3 (t) ; 22,3 (t) ; 18,5 (t) ; 13,8 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 291 (M<sup>+</sup> + 18, 15) ; 274 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

• 4-[(Tétradéc-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2f**

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

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,82-3,74 (m, 4H) ; 3,57 (t,  $J$  = 2,4 Hz, 2H) ; 3,28-3,21 (m, 4H) ; 2,21 (tt,  $J$  = 7 Hz et 2,4 Hz, 2H) ; 1,57-1,17 (m, 18H) ; 0,88 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 88,0 (s) ; 69,1 (s) ; 67,0 (t) ; 45,4 (t) ; 43,6 (t) ; 31,9 (t) ; 29,6 (t) ; 29,5 (t) ; 29,3 (t) ; 29,1 (t) ; 28,9 (t) ; 28,6 (t) ; 22,7 (t) ; 18,8 (t) ; 14,1 (q).

• 4-[(1<sup>2</sup>H-Tétradéc-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2g**

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 455, 1 260, 1 115, 1 090, 930.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,80-3,74 (m, 4H) ; 3,59-3,54 (m, 1H) ; 3,27-3,22 (m, 4H) ; 2,21 (tm,  $J$  = 6,9 Hz, 2H) ; 1,57-1,18 (m, 18H) ; 0,88 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 88,0 (s) ; 69,0 (s) ; 66,9 (t) ; 45,3 (t) ; 43,4 ; 43,2 et 43,0 (d) ; 31,9 (t) ; 29,6 (t) ; 29,6 (t) ; 29,5 (t) ; 29,3 (t) ; 29,1 (t) ; 28,8 (t) ; 28,5 (t) ; 22,6 (t) ; 18,8 (t) ; 14,1 (q).

• 4-[(1-Méthyldéc-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2h**

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,83-3,59 (m, 5H) ; 3,31-3,19 (m, 4H) ; 2,42-2,18 (m, 2H) ; 1,60-1,18 (m, 10H) ; 1,41 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H) ; 0,96-0,83 (m, 3H).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 303 (M<sup>+</sup> + 18, 12) ; 286 (M<sup>+</sup> + 1, 100) ; 134 (17) ; 105 (31).

Lithiation et alkylation du sulfinamide  $\alpha$ -acétylénique **3**

A une solution de 4-[(oct-1-ynyl)sulfinyl]morpholine [9] (0,482 g; 2 mmol) dans le THF (5 mL) refroidie à -78°C, on ajoute une solution de LDA dans le THF : hexane (1,1 équiv) et laisse agiter à -78°C pendant 1 h. Puis on ajoute de l'iodométhane (0,85 g; 0,38 mL; 6 mmol,

3 équiv) et laisse réagir à -78°C pendant 1 h. Le traitement habituel donne, après chromatographie-éclair (silice ; gradient pentane-éther-acétone, 50:50:0 à 0:80:20) un mélange inséparable des sulfinamides acétyléniques **3** (48%) et alléniques **1g** (28%) (65:35). Par soustraction des signaux du composé de départ, on obtient le spectre suivant pour le produit **1g**.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 5,85-5,75 (m, 1H) ; 3,85-3,75 (m, 4H) ; 3,2-3,1 (m, 4H) ; 2,30-2,08 (m, 2H) ; 1,85 (d,  $J$  = 3 Hz, 3H) ; 1,55-1,22 (m, 6H) ; 0,88 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H).

Mode opératoire pour la préparation des sulfinamides propargyliques substitués **2aa-2'h**

La lithiation par le méthyllithium est effectuée par le procédé décrit plus haut. On ajoute éventuellement le HMPT (1,1 équiv) puis l'halogénure d'alkyle dans les conditions précisées dans le tableau II. Le traitement habituel et une chromatographie-éclair donnent finalement les produits suivants ; les rendements sont indiqués dans le même tableau.

• 4-[(1-Méthyoct-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2aa**

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 1 450, 1 260, 1 115, 1 085, 930.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,86-3,72 (m, 4H) ; 3,62-3,50 (m, 1H) ; 3,34-3,23 (m, 4H) ; 2,22 (td,  $J$  = 7 Hz et 2,5 Hz, 2H) ; 1,51 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H) ; 1,48-1,22 (m, 6H) ; 0,91 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 87,4 (s) ; 74,7 (s) ; 66,8 et 66,7 (t) ; 50,7 et 49,2 (d) ; 45,8 et 45,5 (t) ; 30,7 (t) ; 28,0 et 27,9 (t) ; 21,8 (t) ; 18,6 et 18,5 (t) ; 16,3 et 15,9 (q) ; 13,7 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 275 (M<sup>+</sup> + 18, 15) ; 258 (M<sup>+</sup> + 1, 100) ; 242 (10) ; 134 (12).

Anal calc pour C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S : C 60,66 ; H 9,00 ; N 5,44. Tr : C 60,77 ; H 8,87 ; N 5,40.

• 4-[(1,1-Diméthyoct-2-ynyl)sulfinyl]morpholine **2'aa**

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 3,78-3,68 (m, 4H) ; 3,42-3,30 (m, 2H) ; 3,30-3,20 (m, 2H) ; 2,2 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H) ; 1,52-1,18 (m, 6H) ; 1,42 (s, 3H) ; 1,4 (s, 3H) ; 0,9 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 87,6 (s) ; 79,7 (s) ; 67,2 (t) ; 57,4 (s) ; 46,3 (t) ; 30,6 (t) ; 28,1 (t) ; 24,6 (q) ; 23,1 (q) ; 21,8 (t) ; 18,6 (t) ; 13,9 (t).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 289 (M<sup>+</sup> + 18, 43) ; 273 (M<sup>+</sup> + 2, 21) ; 272 (M<sup>+</sup> + 1, 100).

• 4-{[1-(Prop-2-ényl)oct-2-ynyl]sulfinyl}morpholine **2ab**

Par une chromatographie-éclair, les composés **2ab** et **2'ab** ont été séparés purs.

IR (film, cm<sup>-1</sup>) : 2 240, 1 640, 1 450, 1 260, 1 115, 1 080, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 5,97-5,81 (m, 1H) ; 5,29-5,06 (m, 2H) ; 3,79-3,65 (m, 4H) ; 3,54-3,45 (m, 1H) ; 3,25-3,05 (m, 4H) ; 2,68-2,36 (m, 2H) ; 2,17 (td,  $J$  = 7 Hz et 2,5 Hz, 2H) ; 1,52-1,17 (m, 6H) ; 0,83 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 133,2 et 132,9 (d) ; 118,1 et 117,7 (t) ; 88,9 (s) ; 73,1 (s) ; 66,8 et 66,7 (t) ; 55,9 et 54,5 (d) ; 45,9 et 45,5 (t) ; 34,6 et 34,3 (t) ; 30,7 (t) ; 28,1 et 28,0 (t) ; 21,9 (t) ; 18,7 et 18,5 (t) ; 13,7 (q).

SM (IC, NH<sub>3</sub>) ;  $m/z$  : 284 (M<sup>+</sup> + 1, 100) ; 134 (29).

Anal calc pour C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S : C 63,57 ; H 8,89 ; N 4,96. Tr : C 63,48 ; H 9,05 ; N 5,08.

• 4-[{1,1-bis(Prop-2-ényl)oct-2-ynyl}sulfinyl]morpholine 2'ab

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 240, 1 610, 1 450, 1 260, 1 115, 1 090, 920. RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 6,02-5,84 (m, 2H); 5,25-5,12 (m, 4H); 3,80-3,68 (m, 4H); 3,46-3,20 (m, 4H); 2,58-2,38 (m, 4H); 2,26 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,57-1,21 (m, 6H); 0,90 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 132,4 (d); 132,1 (d); 119,0 (t); 118,9 (t); 90,3 (s); 77,0 (s); 67,1 (t); 64,5 (s); 46,8 (t); 38,5 (t); 37,9 (t); 30,9 (t); 28,2 (t); 22,0 (t); 18,9 (t); 13,8 (q). SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 324 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 191 (47).

• 4-[{1-(3-Méthylbut-2-ényl)oct-2-ynyl}sulfinyl]morpholine 2ac

Les composés 2ac et 2'ac ont été séparés par chromatographie éclair.

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 450, 1 375, 1 290, 1 260, 1 110, 1 080, 925-915.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,42-5,14 (m, 1H); 3,90-3,66 (m, 4H); 3,62-3,45 (m, 1H); 3,38-3,10 (m, 4H); 2,70-2,38 (m, 2H); 2,35-2,16 (m, 2H); 1,86-1,21 (m, 6H); 1,74 (s large, 3H); 1,67 (s large, 3H); 1,04-0,82 (m, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 135,2 et 134,7 (s); 119,0 et 118,6 (d); 88,9 et 88,4 (s); 74,0 et 73,6 (s); 67,0 et 66,8 (t); 56,5 et 55,0 (d); 46,1 et 45,6 (t); 30,8 (t); 29,1 et 28,9 (t); 28,2 et 28,1 (t); 25,7 et 25,6 (q); 22,0 (t); 18,9 et 18,7 (t); 18,0 et 17,9 (q); 13,8 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 312 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

• 4-[{1,1-bis(3-Méthylbut-2-ényl)oct-2-ynyl}sulfinyl]morpholine 2'ac

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,32-5,18 (m, 2H); 3,80-3,65 (m, 4H); 3,43-3,34 (m, 2H); 3,26-3,18 (m, 2H); 2,60-2,29 (m, 4H); 2,24 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,74 (s, 3H); 1,64 (s, 3H); 1,60-1,20 (m, 6H); 0,91 (t,  $J = 7$  Hz, 3H).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 380 ( $\text{M}^+ + 1$ , 16); 293 (72); 263 (45); 245 (100); 205 (41).

• 4-[{1-[(4-Méthylphényl)méthyl]oct-2-ynyl}sulfinyl]morpholine 2ad

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,19 (d,  $J = 7$  Hz, 2H); 7,10 (d,  $J = 7$  Hz, 2H); 3,78-3,68 (m, 4H); 3,26-3,10 (m, 5H); 2,96-2,82 (m, 2H); 2,32 (s, 3H); 2,25-2,14 (m, 2H); 1,48-1,40 (m, 2H); 1,32-1,25 (m, 4H); 0,90-0,85 (m, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 136,6 (s); 133,8 (s); 129,5 et 129,1 (d); 129,0 et 128,9 (d); 89,7 (s); 73,4 (s); 67,0 et 66,9 (t); 56,9 (d); 45,7 et 45,3 (t); 36,0 et 35,8 (t); 30,9 et 30,8 (t); 28,2 et 28,1 (t); 22,1 (t); 21,0 (q); 18,8 et 18,7 (t); 13,9 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 348 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100).

Anal calc pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}$  : C 69,12; H 8,41; N 4,03. Tr : C 69,24; H 8,35; N 3,98.

• 2-(Morpholin-4-ylsulfinyl)-1-phénylnon-3-yn-1-ol 2ae

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3 380, 2 250.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,6-7,2 (m, 5H); 5,33-4,97 (m, 1H); 4,0-3,6 (m, 5H); 3,38-2,97 (m, 4H); 2,36-1,96 (m, 2H); 1,58-1,08 (m, 6H); 0,99-0,75 (m, 3H).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 350 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 199 (15).

• 4-[{(1,1-Diméthylde-2-ynyl)sulfinyl]morpholine 2'h

Une solution de sulfinamide 1b (1,08 g; 4 mmol) dans le THF (8 mL) est traitée par le méthyllithium (4,4 mmol;

1,1 équiv) à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 30 min. On ajoute du HMPT (0,76 mL; 1,1 équiv), laisse agiter 10 min puis ajoute l'iode de méthyle (0,30 mL; 1,2 équiv). Après réaction à  $-78^\circ\text{C}$  pendant 1 h, on ajoute à nouveau du méthyllithium (4,4 mmol; 1,1 équiv). Après 30 min on ajoute l'iode de méthyle (0,30 mL; 1,2 équiv) et laisse réagir encore 1 h à  $-78^\circ\text{C}$ . Après hydrolyse, traitement habituel et chromatographie-éclair sur silice, on obtient le sulfinamide  $\alpha,\alpha$ -diméthylé 2'h (0,38 g, 32%).

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1 460, 1 450, 1 255, 1 110, 1 090, 940, 920.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 3,77-3,67 (m, 4H); 3,43-3,31 (m, 2H); 3,31-3,20 (m, 2H); 2,21 (t,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,56-1,16 (m, 10H); 1,43 (s, 3H); 1,39 (s, 3H); 0,89 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 87,8 (s); 79,9 (s); 67,3 (t); 57,5 (s); 46,6 (t); 31,7 (t); 28,9 (t); 28,8 (t); 28,6 (t); 24,8 (q); 23,3 (q); 22,6 (t); 19,0 (t); 14,1 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 300 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100); 284 (14); 183 (29); 165 (22); 135 (36); 120 (77); 105 (48).

(Non-1-én-3-ynyl)benzène 4

Après l'opération indiquée dans la figure 7, évaporation du solvant puis chromatographie sur silice (pentane-éther), on obtient un mélange ( $E/Z = 66:34$ ) des oléfines 4.

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2 210, 1 450.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : Isomère E : 6,81 (d,  $J = 16$  Hz, 1H); 6,10 (dt,  $J = 16$  Hz et 2,5 Hz, 1H); 2,3 (dt,  $J = 2,5$  Hz et 1,5 Hz, 2H). Isomère Z : 7,96-7,75 (m, 1H); 6,49 (d,  $J = 12$  Hz, 1H); 5,64 (dt,  $J = 12$  Hz et 2,5 Hz, 1H); 2,36 (dt,  $J = 7,5$  Hz et 2,5 Hz, 2H). Signaux communs : 7,36-7,14 (m, 4 ou 5H); 1,64-1,39 (m, 2H); 1,44-1,12 (m, 4H), 0,86 (t,  $J = 7,5$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : Isomère E : 139,9 (d); 136,5 (s); 128,6 (d); 128,1 (d); 126,0 (d); 108,9 (d); 93,0 (s); 79,7 (s); 31,1 (t); 28,5 (t); 22,2 (t); 13,9 (q). Isomère Z : 137,2 (d); 136,7 (s); 128,4 (d); 128,1 (d); 128,0 (d); 108,2 (d); 97,8 (s); 79,2 (s); 31,4 (t); 28,3 (t); 22,4 (t); 19,8 (t); 13,9 (q).

SM (IE);  $m/z$  : 198 ( $\text{M}^+ + 37$ ); 143 (33); 142 (39); 141 (100); 128 (43); 115 (83); 91 (45).

Anal calc pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$  : C 90,85; H 9,15. Tr. : C 89,12; H 9,21.

Procédé opératoire pour l'hydrolyse des sulfinamides  $\beta$ -acétyléniques : passage aux allénènes substitués 5

Une solution de sulfinamide propargylique (1,7 mmol) dans le THF (3,5 mL) est agitée à  $0^\circ\text{C}$ . On ajoute de l'eau (ou de l'oxyde de deutérium) (5 mmol; 3 équiv) puis goutte à goutte de l'éthérate de bore (0,28 g; 0,32 mL; 2,6 mmol; 1,5 équiv). Puis les indications du tableau III sont suivies (température et durée). Après refroidissement à température ambiante, on ajoute une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (2,5 mL). Après extraction avec de l'éther (3 × 30 mL), traitement habituel et chromatographie-éclair sur silice (pentane), on obtient les composés alléniques 5.

• Undéca-1,4,5-triène 5a

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3 035, 1 960, 1 640, 1 465, 1 430, 1 260, 990, 915, 870.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,85 (ddt,  $J = 17$  Hz; 10,2 Hz et 6,4 Hz, 1H); 5,18-4,97 (m, 4H); 2,78-2,70 (m, 2H); 2,03-1,93 (m, 2H); 1,49-1,20 (m, 6H); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

Anal calc pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$  : C 87,83; H 12,07. Tr. : C 88,00; H 11,99.

• 2-Méthylodéca-2,5,6-triène 5b

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1960, 1450, 1375, 1100, 870.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,22-5,00 (m, 3H); 2,73-2,63 (m, 2H); 1,97 (qd,  $J = 7$  Hz et 3 Hz, 2H); 1,70 (d,  $J = 1$  Hz, 3H); 1,62 (s large, 3H); 1,48-1,20 (m, 6H); 0,89 (t,  $J = 7$  Hz, 3H).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 193 ( $\text{M}^+ + 15$ , 57); 177 ( $\text{M}^+ - 1$ , 58); 109 (100).

Anal calc pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$  : C 86,59; H 13,41. Tr : C 86,67; H 13,32.

• 1-Méthyl-4-(nona-2,3-diényl)benzène 5c

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1965, 1520, 1470, 1440, 810.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,18 (s, 4H); 5,30-5,12 (m, 2H); 3,31 (dd,  $J = 7$  Hz et 3 Hz, 2H); 2,34 (s, 3H); 2,05-1,94 (m, 2H); 1,44-1,24 (m, 6H); 0,89 (t,  $J = 7$  Hz, 3H).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 231 ( $\text{M}^+ + 18$ , 100); 215 ( $\text{M}^+ + 1$ , 10).

Anal calc pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$  : C 89,04; H 10,96. Tr : C 88,92; H 11,08.

• 1-Méthyl-4-( $4^2\text{H}$ -nona-2,3-diényl)benzène 5d

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1955, 1510, 1460, 1435, 805.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,10 (s, 4H); 5,22 (tt,  $J = 7,5$  Hz et 3 Hz, 1H); 3,29 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 2,32 (s, 3H); 2,03-1,92 (m, 2H); 1,45-1,20 (m, 6H); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

• Undéca-2,3-diène [12] 5e

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1960, 1460, 1440, 1380, 1370, 1110, 870.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,09-4,98 (m, 2H); 2,01-1,92 (m, 2H); 1,68-1,62 (m, 3H); 1,46-1,20 (m, 10H); 0,88 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 204,7 (s); 90,3 (d); 85,3 (d); 31,9 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 29,0 (t); 28,9 (t); 22,7 (t); 14,6 (q); 14,1 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 151 ( $\text{M}^+ - 1$ , 4); 109 (28); 97 (50); 95 (100); 83 (82); 81 (73).

Anal calc pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$  : C 86,76; H 13,24. Tr : C 86,72; H 13,30.

• ( $4^2\text{H}$ )-Undéca-2,3-diène 5f

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1955, 1455, 1370, 1110.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 5,10-4,98 (m, 1H); 2,03-1,90 (m, 2H); 1,64 (dm,  $J = 6,9$  Hz, 3H); 1,46-1,16 (m, 10H); 0,88 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 204,7 (s); 90,3; 90,1 et 89,9 (s); 85,4 (d); 31,9 (t); 29,2 (t); 29,0 (t); 28,9 (t); 28,8 (t); 22,7 (t); 14,6 (q); 14,1 (q).

• 2-Méthylundéca-2,3-diène [13] 5g

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1965, 1450.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4,99-4,87 (m, 1H); 1,93 (q,  $J = 6,8$  Hz, 2H); 1,67 (d,  $J = 2,9$  Hz, 6H); 1,42-1,21 (m, 10H); 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 201,6 (s); 94,5 (s); 88,7 (d); 31,8 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 28,9 (t); 22,6 (t); 20,6 (q); 14,0 (q).

• ( $3^2\text{H}$ )-Tétradéca-1,2-diène 5h

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1950, 1470, 845.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4,69-4,61 (m, 2H); 2,04-1,94 (m, 2H); 1,48-1,16 (m, 18H); 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 208,5 (s); 90,1; 89,9 et 89,8 (s); 74,5 (t); 31,9 (t); 29,9 (t); 29,8 (t); 29,5 (t); 29,4 (t); 29,2 (t); 29,1 (t); 28,3 (t); 28,2 (t); 22,7 (t); 14,1 (q).

• ( $1,3^2\text{H}_2$ )-Tétradéca-1,2-diène 5i

IR (film,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 1940, 1460, 1375, 1090.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 4,68-4,60 (m, 1H); 1,99 (t large,  $J = 7$  Hz, 2H); 1,49-1,13 (m, 18H); 0,88 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 208,5 (s); 90,3; 90,2 et 90,1 (s); 74,7; 74,6 et 74,5 (d); 31,9 (t); 29,7 (t); 29,6 (t); 29,5 (t); 29,4 (t); 29,1 (t); 28,3 (t); 28,2 (t); 22,7 (t); 14,1 (q).

SM (IC,  $\text{NH}_3$ );  $m/z$  : 196 ( $\text{M}^+ + 2$ ); 195 ( $\text{M}^+ - 1$ , 2); 111 (25); 97 (77); 83 (100); 70 (52).

Anal calc pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}^2\text{H}_2$  : C 85,63; H +  $^2\text{H}$  13,34. Tr : C 85,48; H +  $^2\text{H}$  13,42.

### 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 XIV  
b) Partie XIII : Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, mémoire précédent
- 2 Baudin J-B, Julia SA, Ruel O, Wang Y, *Tetrahedron Lett* (1990) 31, 213
- 3 Baudin J-B, Julia SA, Lorne R, *Synlett* (1991) 509; *Bull Soc Chim Fr* (1992) 129, 440
- 4 Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 4965
- 5 Linstrumelle G, Michelot D, *J Chem Soc Chem Commun* (1975) 561; Clinet J-C, Linstrumelle G, *Nouv J Chim* (1977) 1, 373; *Tetrahedron Lett* (1980) 21, 3987; Clinet J-C, Linstrumelle G, *Synthesis* (1981) 875; Michelot D, Clinet J-C, Linstrumelle G, *Synth Commun* (1982) 12, 739
- 6 Majewski M, Green JR, Snieckus V, *Tetrahedron Lett* (1986) 27, 531; Najafi MR, Wang ML, Zweifel GJ, *J Org Chem* (1991) 56, 2468
- 7 Petasis NA, Teets KA, *Tetrahedron Lett* (1993) 34, 805, *J Am Chem Soc* (1992) 114, 10328
- 8 a) Beaks P, Meyers AI, *Acc Chem Res* (1986) 19, 356  
b) Klumpp GW, *Recl Tr Chim Pays Bas* (1986) 105, 1  
c) Beak P, Hunter JE, Jun YM, Wallin AP, *J Am Chem Soc* (1987) 109, 5403
- 9 Baudin J-B, Julia SA, Wang Y, *Synlett* (1992) 911; *Bull Soc Chim Fr*, soumis
- 10 a) Corey EJ, Durst T, *J Am Chem Soc* (1968) 90, 5548  
b) voir aussi la partie XII de cette série : Baudin J-B, Julia SA, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 196, pour des essais de généralisation de ce procédé d'oléfination à partir des sulfinamides allyliques
- 11 La réf [10b] expose une documentation bibliographique complète sur cette question ; voir aussi Baudin J-B, Julia SA, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 1967
- 12 Barluenga J, Fernandez JR, Yus M, *J Chem Soc Chem Commun* (1985) 203
- 13 Alexakis A, Normant JF, Villieras J, *J Mol Catal* (1975) 1, 43