

“Lligands hemilàbils en la reacció de Pauson-Khand
intermolecular i asimètrica”

Jordi Solà i Oller

Departament de Química Orgànica

Programa de doctorat: Química Orgànica–Bienni 2002-2004

Director de tesi: Xavier Verdaguer i Espauella

Capítol 6

Part experimental

6.1 Consideracions Generals

6.1.1 Instrumentació

Polarimetria

Les mesures de poder rotatori ($[\alpha]_D$ (c g/100 mL, dissolvent) han estat determinades mitjançant un polarímetre Perkin-Elmer 241 a 25 °C. S'ha utilitzat una cel·la d'1 dm de longitud i 1 mL de capacitat. La concentració s'expressa en g/100 mL. S'ha emprat la línia a 589 nm d'una làmpada de sodi.

Punts de fusió (Pf)

S'ha determinat en un aparell de punt de fusió Büchi B-540, o bé, quan s'indica, per DSC (Differential Scanning Calorimetry), emprant un aparell Mettler Toledo DSC-30 a la Unitat de Química Fina dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Espectroscòpia d'infraroig (IR)

Els espectres s'han obtingut en un espectrofotòmetre de transformada de Fourier Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Les mostres es van preparar mitjançant la tècnica de "film", disposant la mostra en forma de pel·lícula sobre una pastilla de NaCl, o bé preparant una dissolució sòlida del producte en KBr.

El seguiment de les reaccions de PK per FT-IR es va dur a terme amb un equip REACT IR™ 1000 de APPLIED SYSTEMS pertanyent a la Unitat de Química Fina dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Les mesures es realitzen a través d'una sonda d'IR de reflexió interna de silici submergida en el medi de reacció.

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

S'han emprat tres aparells de diferent resolució:

RMN de ^1H a 500 MHz: Varian Innova 500.

RMN de ^1H a 400 MHz, ^{13}C a 100 MHz i ^{19}F a 376 MHz: Varian Mercury 400.

RMN de ^1H a 300 MHz, de ^{13}C a 75 MHz, i de ^{31}P a 121 MHz: Varian Unity 300.

Els productes s'han estudiat en dissolució de cloroform deturat (CDCl_3) amb el tetrametilsilà (TMS) com a referència interna, o bé en benzè deuterat (C_6D_6) i prenent com a referència el senyal residual del benzè (δ 7.16 ppm). En els espectres de ^{13}C s'ha pres com a referència el dissolvent (CDCl_3 δ 77.16 ppm, C_6D_6 δ 128.06 ppm) i els de ^{31}P s'han enregistrat prenent com a referència externa l'àcid fosfòric. Els espectres de ^{19}F s'han enregistrat prenent una referència externa de TFA.

La multiplicitat dels espectres de ^{13}C -RMN s'ha determinat mitjançant experiments HSQC (*Heteronuclear Single-Quantum Correlation*) o, en casos excepcionals, mitjançant experiments DEPT (*Direct Enhancement by Polarization Transfer*) i es denota: C (carboni quaternari), CH, CH_2 , i CH_3 . En alguns complexos de cobalt no apareixen a l'espectre els senyals corresponents als carbonis del triple enllaç i han estat omesos.

Abreviatures:

δ : desplaçament químic, en ppm, amb el tetrametilsilà com a referència.

J : constant d'acoblament, en Hz.

s: singlet; d : doblet; dd: doblet de doblets; t: triplet; q : quadruplet; h: heptuplet; m: multiplet; sa: senyal ample.

Espectrometria de masses de baixa i alta resolució (EM, EMAR)

Els espectres de masses de baixa resolució s'han enregistrat al Servei de masses del Departament de química orgànica de la Universitat de Barcelona en un espectròmetre Hewlett-Packard 5988 A o bé a la Unitat d'espectrometria de masses de la Universitat de Santiago de Compostela. Els espectres s'han registrat emprant les tècniques d'ionització química (IQ) amb CH_4 o NH_3 com a gas portador, impacte electrònic (IE),

electrosprai (ESI) i *fast atom bombarding* emprant com a matriu l'alcohol *m*-nitrobenzílic (FAB–NBA).

Els espectres de masses d'alta resolució (EMAR) s'han enregistrat a la Unitat d'espectrometria de masses de la Universitat de Santiago de Compostela emprant les tècniques de ionització química (IQ–CH₄), electrosprai (ESI) o *fast atom bombarding* emprant com a matriu l'alcohol *m*-nitrobenzílic (FAB–NBA).

Anàlisis elementals (AE).

Han estat determinats als “Servicios Xerais de Apoio á Investigación” de la “Universidad de A Coruña” o bé a la “Unidad de análisis elemental” de la “Universidad de Santiago de Compostela”.

Cromatografia

Cromatografia en columna.

S'ha emprat la tècnica de cromatografia flash (amb aire a pressió) coma fase estacionària gel de sílice (SiO₂) de 35-70 μm.

En els complexos de cobalt la fase estacionària s'ha rentat prèviament amb Et₂O per llevar-ne la humitat i posteriorment amb hexà abans de realitzar la columna.

Cromatografia en capa fina (CCF).

S'han utilitzat cromatoplaques d'alumini amb SiO₂ Merck 60 F₂₅₄ per cromatografia en capa fina. Per visualitzar els productes s'ha utilitzat una làmpada d'ultraviolat ($\lambda=254$ nm) i les següents dissolucions reveladores:

Anisaldehyd: 9.2 mL de 4-metoxibenzaldehyd, 3.8 mL d'àcid acètic glacial, 338 mL d'EtOH i 12.5 mL d'àcid sulfúric concentrat (98%).

Àcid Fosfomolibdic: 23 g d'àcid fosfomolibdic en 400 mL d'etanol (95%).

Pemanganat de potassi:: 3 g de permanganat de potassi, 20 g de carbonat potàssic, 300 mL d'aigua i 5 mL d'hidròxid de sodi aquós al 5%.

Cromatografia de gasos (CG).

S'han realitzat en un aparell Agilent 6890N.

6.1.2 Materials i tècniques

Dissolvents

Els dissolvents emprats han estat destil·lats segons les tècniques convencionals per assecar-los quan es requerien condicions anhidres:

L'èter dietílic i el THF s'han destil·lat sobre Na/benzofenona sota atmosfera de N₂ just abans de ser emprats.

El toluè s'ha destil·lat sobre Na fos sota atmosfera de N₂ just abans de ser emprat.

CH₂Cl₂ s'ha destil·lat sobre hidrur de calci i sota atmosfera de N₂ just abans de ser emprat.

La DMF s'ha destil·lat a pressió reduïda (15 mmHg) sobre hidrur de calci i s'ha guardat sobre tamís molecular en boles.

Els dissolvents no anhidres emprats (DME, hexà, AcOEt, EtOH absolut, MeOH, acetonitril, CHCl₃, 2-propanol, *tert*-butanol, benzè, DMSO, etc.) són tots de qualitat de síntesi o superior.

Reactius comercials

Els reactius comercials s'empraren tal i com foren subministrats pels proveïdors, sense purificar, tret de les següents excepcions:

- La benzilamina, la 4-fluorobenzilamina i la 4-metoxibenzilamina es van destil·lar a pressió reduïda just abans de ser emprades.

Valoració de dissolucions d'alquil-liti: es va treballar BuLi 1.6 o 2.5 M en hexà i *sec*-BuLi 1.7 M en ciclohexà. Totes les dissolucions es van valorar de la mateixa manera: Es dissolen uns 200 mg de 4-bifenilmetanol en un matràs de 25 mL, prèviament flamejat i equipat amb agitació magnètica, en 5 mL de THF o èter anhidre sota atmosfera d'argó. S'addiciona el corresponent alquil-liti amb xeringa gota a gota fins que s'obté un color

vermell fosc durant més de 20 segons i en aquest punt es considera que hi ha un relació equimolar 4-bifenilmetanol:RLi.

Banys per refredar

0°C: gel i aigua.

-15 °C: gel/NaCl.

-20 °C: CCl₄/neu carbònica.

-20 a -78 °C: acetona/neu carbònica.

Per a períodes llargs de temps s'ha emprat un refrigerador d'immersió Thermo Haake EK90, emprant 2-propanol com a líquid refrigerant.

Condicions de reacció.

En general les reaccions s'han dut a terme en condicions anhidres. S'han emprat matrassos flamejats amb aire calent en una línia d'alt buit o be assecats a 60 °C durant una nit a l'estufa, sèptums adaptables a la boca dels matrassos i globus de nitrogen o argó per mantenir l'atmosfera inert dins el matràs. Per a determinades síntesis es van emprar matrassos *Schlenk* i es va treballar directament a la línia de buit/argó.

Per realitzar les addicions dels reactius s'han utilitzat xeringues de plàstic o bé microxeringues Hamilton de 10, 50, 100 i 250 μ L, així com agulles i cànules d'acer inoxidable.

En tots els casos les reaccions es van realitzar sota agitació magnètica.

6.1.3 Productes de partida

El (+)-10-tioisoborneoloxatià **91** fou preparat per A. Lledó d'acord amb la metodologia descrita per Eliel a: Eliel, E. L.; Lynch, J. E.; Kume, F.; Frye, S. V. *Org. Synth* **1987**, *65*, 215-223.

El lligand PuPHOS-BH₃ fou preparat per N. García-Delgado a partir de la metodologia desenvolupada al grup de recerca i que es troba descrita a: Verdaguer, X.; Lledó, A.; López-Mosquera, C.; Maestro, M. A.; Pericàs, M. A.; Riera, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8053-8061.

El (*R*)-(+)-*S*-(1,1-dimetiletil)-èster de l'àcid 2-metilpropansulfinotioic **187**, s'ha preparat a partir del disulfur de *tert*-butil comercial d'acord la metodologia descrita per Ellman que es pot trobar a Cogan, D. A.; Liu, G.; Kim, K.; Backes, B. J.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8011-8019.

El 3-*tert*-butildifenilsiloxipropí **200** es va preparar d'acord amb la metodologia descrita per Lipton a: Bekele, T.; Brunette, S. R.; Lipton, M. A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8471-8479.

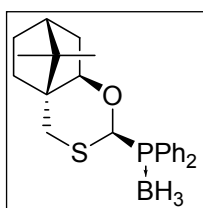
Els complexos de cobalt d'alquins comercials s'han obtingut per reacció de l'alquí corresponent amb un equivalent dicobalt octacarbonil en hexà a temperatura ambient.

6.2 Síntesi de lligands P, S derivats de la càmfora

Mètode general:

A una dissolució de (+)-10-tioisoborneol oxatíà **91** (400 mg, 2.0 mmol) en 5 mL de THF a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, s'afegeixen gota a gota 1.6 mL de dissolució de *sec*-BuLi 1.4 M (2.2 mmol) en ciclohexà. Es deixa augmentar la temperatura fins a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i al cap de 20 minuts s'afegeix una dissolució 2.02 mmol de la clorofosfina corresponent en 2 mL de THF *via cànula*. Al cap de 2h de reacció (monotorització per CCF) es deixa augmentar la temperatura fins a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'afegeixen 0.35 mL (3.7 mmol) de $\text{BH}_3\text{-S}(\text{CH}_3)_2$. A continuació es deixa evolucionar la temperatura fins a temperatura ambient durant una hora i es dilueix amb Et_2O . Es refreda novament a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'afegeix aigua amb precaució (pot bombollear de forma violenta). Seguidament es separen les faes i la fase orgànica es renta amb Et_2O . Els extractes orgànics es combinen i es renten amb una solució saturada de NaCl i s'assequen sobre MgSO_4 . S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna. Els rendiments solen ser superiors al 70 %.

6.2.1 Preparació de (-)-(1*S*,4*S*,6*R*,8*R*)-4-difenilfosfino-11,11-dimetil-5-oxa-3-tiatriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecà, complex amb borà; CamPHOS·BH₃,10b



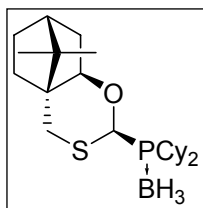
D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 1.0 g (5.0 mmol) de (+)-10-tioisoborneol oxatíà **91** en 10 mL de THF, 4.0 mL (5.3 mmol) de *sec*-BuLi 1.3 M en ciclohexà, 0.99 mL (1.1 g, 5.5 mmol) de clorodifenilfosfina i 0.72 mL (7.6 mmol) de $\text{BH}_3\text{-S}(\text{CH}_3)_2$.

El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , Hexà/AcOEt, 90:10) i es recristal·litza en hexà/èter. S'obtenen 1.43 mg (3.6 mmol, 72%) de CamPHOS en forma de sòlid blanc cristal·lí. Les dades espectroscòpiques es corresponen amb les descrites a la literatura (Verdaguer, X.; Pericàs, M. A.; Riera, A.; Maestro, M. A.; Mahía, J. *Organometallics*, **2003**, *22*, 1868-1877).

IR (KBr): $\nu_{\max} = 2967, 2386, 2348, 1437, 1043 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.40–1.80 (m. a., BH_3), 0.84 (s, 3H), 0.85–1.06 (m, 2H), 1.03 (s, 3H), 1.40–1.50 (m, 1H), 1.62–1.74 (m, 3H), 1.78–1.88 (m, 1H), 2.76 (dd, $J = 3$ i 8 Hz, 1H), 3.09 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.62 (dd, $J = 3$ i 8 Hz, 1H), 5.56 (s, 1H), 7.38–7.55 (m, 6H), 7.54–7.88 (m, 4H) ppm.

6.2.2 Síntesi de (–)-(1*S*,4*S*,6*R*,8*R*)-4-diciclohexilfosfino-11,11-dimetil-5-oxa-3-triatriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecà, complex amb borà, CyCamPHOS· BH_3 , **92**



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 388 mg (1.96 mmol) de (+)-10-tioisoborneol oxatià **91**, 1.46 mL (2.1 mmol) de *sec*-BuLi 1.4 M en ciclohexà, 0.47 mL (2.2 mmol) de diciclohexilclorofosfina i 0.24 mL (2.5 mmol) de $\text{BH}_3\text{-S}(\text{CH}_3)_2$. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , Hexà/ Et_2O , 95:5). S'obtenen 649 mg (1.7 mmol, 85%) de complex de borà-CyCamPHOS **92** en forma d'oli incolor.

$[\alpha]_{\text{D}} = -109.7$ (c 1.1, CHCl_3).

IR (film): $\nu_{\max} 3049, 2930, 2852, 2368, 2338, 1449, 1387, 1260, 1057 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.8–2.2 (m, 38H), 0.92 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 2.79 (dd, $J = 5$ Hz i 14 Hz, 1H), 3.11 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.52 (dd, $J = 3$ Hz i 8 Hz, 1H), 5.16 (d, $J = 2$ Hz, 1H) ppm.

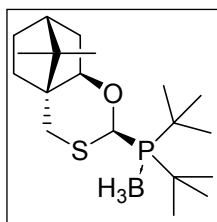
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 20.3 (CH_3), 23.11 (CH_3), 26.03 (d, $J_{\text{P}} = 9$ Hz, CH_2), 26.5–27.3 (senyal complex, vàris CH_2), 27.8 (CH_2), 29.8 (d, $J_{\text{P}} = 30$ Hz, CH), 29.9 (d, $J_{\text{P}} = 5$ Hz, CH_2), 30.4 (d, $J_{\text{P}} = 30$ Hz, CH), 34.6 (CH_2), 37.7 (CH_2), 42.8 (C), 45.4 (CH), 46.6 (C), 77 (CH, superposat a CDCl_3), 86.94 (d, $J_{\text{P}} = 5$ Hz, CH) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$: (121 MHz, CDCl_3): δ 36.5 ppm.

EM (IQ, CH_4) $m/e = 409$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 10%), 408 ($[\text{M}]^+$, 28%), 408 ($[\text{M} - \text{H}]^+$, 100%), 197 ($[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OS}]^+$, 17%).

EMAR (FAB^+ -NBA): Calc. per $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{BOPS} + \text{H}$: 409.2865, trobat: 409.2860.

6.2.3 Síntesi de (-)-(1*S*,4*S*,6*R*,8*R*)-4-di-*tert*-butilfosfino-11,11-dimetil-5-oxa-3-triatriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecà, complex amb borà, *t*-BuCamPHOS·BH₃, **93**



D'acord amb el procediment general s'empraren 1.05 g (5.0 mmol) de (+)-10-tioisoborneol oxatià **91**, 5.3 mL de *sec*-BuLi 1.0 M (5.3 mmol), 1.1 mL (5.5 mmol) de di-*t*-butilclorofosfina i 0.86 mL (6.6 mmol) de BH₃-S(CH₃)₂. El tractament habitual i purificació per cromatografia de columna permet obtenir 1.50 g (4.2 mmol, 83% rdt.)

de *t*-BuCamPHOS·BH₃ **93** en forma de sòlid blanc cristal·lí.

Pf: 105–106 °C.

[α]_D= -119.5 (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2953, 2874, 2388, 2346, 1478 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88–0.92 (m, 1H), 0.93 (s, 3H), 1.00–1.06 (m, 1H), 1.24–1.57 (m, 8H), 1.35 (d, *J*= 12 Hz, 9H), 1.44 (d, *J*= 13 Hz, 9H), 1.66–1.76 (m, 3H), 1.86–1.92 (m, 1H), 2.81 (dd, *J*= 6 i 14 Hz, 1H), 3.14 (d, *J*= 14 Hz, 1H), 3.53 (dd, *J*= 3 i 8 Hz, 1H), 5.27 (d, *J*= 4 Hz, 1H) ppm.

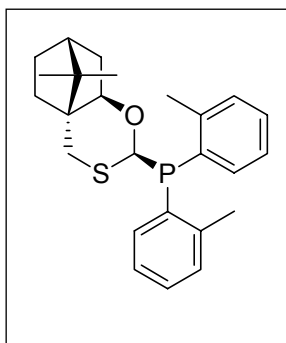
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 20.4 (CH₃), 23.6 (CH₃), 27.2 (CH₂), 28.7 (d, *J*_P= 1 Hz, CH₃), 29.3 (d, *J*_P= 1 Hz, CH₃), 31.0 (d, *J*_P= 5 Hz, CH₂), 33.9 (d, *J*_P= 21 Hz, C), 34.7 (d, *J*_P= 20 Hz, C), 34.9 (CH₂), 37.7 (CH₂), 42.7 (C), 45.4 (CH), 46.6 (C), 80.5 (d, *J*_P= 30 Hz, CH), 87.7 (d, *J*_P= 5 Hz, CH) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 55.5 (d ap, *J*_{ap}= 65 Hz) ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e*= 411 ([M + H]⁺, 73%), 213 ([C₁₄H₁₄P]⁺, 13%), 197 ([C₁₁H₁₇OS]⁺, 100%).

EMAR (IE): Calc per: C₁₉H₃₈BOPS: 356.2474, trobat: 356.2472.

6.2.4 Preparació de (-)-(1*S*,4*S*,6*R*,8*R*)-11,11-Dimetil-5-oxa-3-tia-4-di-*o*-tolilfosfinotriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecà, TolCamPHOS, 94



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 400 mg (2.02 mmol) de (+)-10-tioisoborneol oxatjà **91**, 2.2 mL (2.2 mmol) de *sec*-BuLi 1.0 M en ciclohexà, 500 mg (2.0 mmol) de di-*o*-tolilclorofosfina i 0.35 mL (3.7 mmol) de BH₃-S(CH₃)₂. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, Hexà/Et₂O, 99:1) i es recristal·litza en AcOEt en calent sota atmosfera de nitrogen. S'obtenen 640 mg (1.6 mmol, 77%) de TolCamPHOS

94 en forma de sòlid blanc cristal·lí.

Pf: 186–187 °C.

[α]_D = -21.7 (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3049, 2946, 2877, 1468, 1451, 1377, 1040 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.85 (s, 3H), 0.90–1.10 (m, 2H), 1.14 (s, 3H), 1.40–1.47 (m, 1H), 1.62–1.72 (m, 3H), 1.83–1.89 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.41 (dd, *J* = 3 i 14 Hz, 1H), 3.10 (d, *J* = 14 Hz, 1H), 3.66 (dd, *J* = 3 i 8 Hz, 1H), 5.51 (d, *J* = 2 Hz, 1H), 7.06–7.26 (m, 7H), 7.45 (m, 1H) ppm.

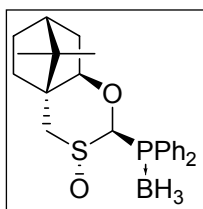
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 20.5 (CH₃), 21.70 (d, *J_P* = 20 Hz, CH₃), 21.90 (d, *J_P* = 20 Hz, CH₃), 22.9 (CH₃), 27.4 (CH₂), 29.9 (CH₂), 34.7 (CH₂), 37.9 (CH₂), 42.7 (C), 45.5 (CH), 46.7 (C), 81.4 (CH), 86.2 (CH), 125.7 (d, *J_P* = 18 Hz, CH), 130.1 (CH), 133.2 (d, *J_P* = 13 Hz, CH), 133.9 (C), 143.9 (C), 143.2 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ -23.3 ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e* = 411 ([M + H]⁺, 73%), 213 ([C₁₄H₁₄P]⁺, 13%), 197 ([C₁₁H₁₇OS]⁺, 100%).

EMAR (IQ, CH₄): Calc per: C₂₅H₃₁OPS +H: 441.1912, trobat: 441.1900.

6.2.5 Preparació del (-)-3-Òxid de (1*S*,3*R*,4*S*,6*R*,8*R*)-4-difosfino-11,11-dimetil-5-oxa-3-tiatriciclo[6.2.1.0^{1,6}]undecà, complex amb borà; OxCamPHOS·BH₃, 172



400 mg de CamPHOS-BH₃ **10b** (1.00mmol) es dissolen en 20 mL de CH₂Cl₂ i es refreden en un bany de gel. S'afegeixen gota a gota 600 mg de *m*CPBA dissolts en 25 mL de dicloromet. Es deixa la mescla agitant durant una nit a temperatura ambient. La dissolució resultant es renta amb una dissolució de NaHCO₃ saturada (2 x 25 mL), i aigua (25 mL). S'asseca la fase orgànica sobre MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obté una escuma blanca que es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, Hexà/AcOEt, 50:50). S'obtenen 335 mg (0.78 mmol, 78% rdt.) d'escuma blanca que coorespon al producte OxCamPHOS **172**.

Pf: 188–189 °C.

[α]_D = -87.9 (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2956, 2388, 1653, 1559, 1436 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.80–1.40 (m, 3H, BH₃) 0.88 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 1.05–1.15 (m, 1H), 1.45–1.55 (m, 1H), 1.57–1.93 (m, 5H), 3.06 (d, *J* = 14 Hz, 1H), 3.96 (dd, *J* = 1 i 8 Hz, 1H), 5.16 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.10–7.60 (m, 6H), 7.70–7.85 (m, 4H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 20.1 (CH₃), 21.3 (CH₃), 27.5 (CH₂), 33.0 (CH₂), 37.6 (CH₂), 44.0 (CH), 46.4 (C), 48.6 (CH₂), 48.7 (C), 86.6 (d, *J_P* = 7 Hz, CH), 97.0 (d, *J_P* = 42 Hz, CH), 125.3 (d, *J_P* = 55 Hz, C), 125.9 (d, *J_P* = 54 Hz, C), 128.9 (d, *J_P* = 10 Hz, CH), 129.2 (d, *J_P* = 10 Hz, CH), 132.0 (d, *J_P* = 3 Hz, CH), 132.4 (d, *J_P* = 3 Hz, CH), 133.4 (d, *J_P* = 9 Hz, CH), 133.5 (d, *J_P* = 9 Hz, CH) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 20.0 (m) ppm.

EM (IQ, CH₄) *m/e* = 413 ([M + H]⁺, 52%), 412 ([M]⁺, 37%), 411 ([M - H]⁺, 100%), 399 ([M - BH₃]⁺, 95%), 383 ([M - BH₃ - CH₃]⁺, 100%).

AE Calc. per C₂₃H₃₀BO₂PS: C 67.00, H 7.33, S 7.78; trobat C 67.23, H 7.43, S 7.40.

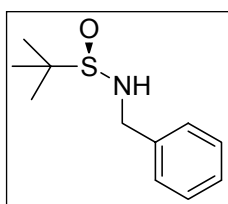
6.3 Síntesi de lligands fosfinilsulfinamida (P-N-S=O)

6.3.1 Síntesi de les (*R*)-2-metil-2-propansulfinamides

Mètode general.

En un baló de 250 mL i sota atmosfera inert es dissolen 92.5 mmol de l'amina corresponent en 100 mL de THF anhidre. Es refreda la dissolució a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, i s'afegeixen amb cura 30.8 mL de BuLi 2.5 M (38.6 mmol). Transcorreguts 30 minuts des de la fi de l'addició s'afegeix gota a gota una dissolució de 10.0 g (51.4 mmol) de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** (ee $\geq 85\%$) en 30 mL de THF *via cànula*. Es deixa evolucionar la temperatura fins a temperatura ambient i es deixa agitant durant una nit. S'afeigexen aleshores 100 mL de dissolució saturada de NaCl i es separen les fases. La fase aquosa s'extreu amb èter etílic (2 x 50 mL). Els extractes orgànics s'ajunten i es renten amb una solució d'HCl 0.1N (2 x 50 mL). S'asseca la fase orgànica sobre MgSO₄ anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. Finalment es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂). En la majoria de casos es pot purificar el producte per cristal·lització en hexans obtenint així productes òpticament purs.

6.3.1.1 (*R*)-(-)-*N*-Benzil-2-metil-2-propansulfinamida, **189**



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 10.2 mL (93.4 mmol) de benzilamina, 30.8 mL de BuLi 2.5 M (77.2 mmol), i 10.0 g (51.4 mmol) de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** en 50 mL de THF. L'anió de la benzilsulfinamida presenta un color rosa intens que desapareix a mesura que la reacció avança. Un cop completada la reacció es féu el tractament descrit i el cru resultant es purificà per cromatografia en columna (SiO₂, Hexa/AcOEt 60:40) per obtenir 9.6 g (45.5 mmol, 89 % Rdt.) d'un sòlid blanc esponjós. El producte resultant es pot cristal·litzar en hexà en calent per obtenir el producte òpticament pur ($> 99\%$ ee, (*S*)-**189** no detectat). Les dades espectroscòpiques es corresponen amb la literatura (Cogan, D. A.; Liu, G.; Kim, K.; Backes, B. J.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8011-8019).

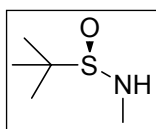
HPLC (Chiracel OD, 90:10 heptà:2-propanol, 1 mL/min, $\lambda = 260$ nm): (*S*)-**213** $t_R = 6.0$ min, (*R*)-**213** $t_R = 7.6$ min

IR (KBr): ν_{\max} 2963, 1453, 1365, 1076 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.25 (s, 9H), 3.47 (sa, 1H), 4.26 (dd, $J = 8$ i 14 Hz, 1H), 4.37 (dd, $J = 5$ i 14 Hz, 1H), 7.27–7.35 (m, 5H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 22.6 (CH_3), 49.3 (CH_2), 55.8 (C), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 138.4 (C).

6.3.1.2 (*R*)-(+)-*N*-Metil-2-metil-2-propansulfinamida, 216



En un matràs de 250 mL, equipat amb un bombollejador i sota atmosfera inert, es disposen 50 mL de THF anhidre. El matràs es refreda a -78 °C i es fa bombollear un corrent de metilamina mitjançant una agulla fins a condensar 2.0 g (64 mmol) de metilamina. A partir d'aquí es procedeix segons el mètode descrit emprant 6.0 g de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** (> 99% ee) en 15 mL de THF anhidre, 18.4 mL de Buli 2.5 M (30.8 mmol). Cal notar que en afegir el BuLi es produeix un abundant precipitat de la sal de l'amina el qual es va redissolent a mesura que la reacció avança. Un cop completada la reacció es tracta amb 20 mL de dissolució saturada de NaCl. La fase aquosa s'extreu amb 25 mL de Et_2O , s'ajunten els extractes orgànics, s'assequen sobre MgSO_4 , es filtren i s'evapora el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant és un oli grogós el qual es purifica per destil·lació a pressió reduïda emprant un destil·lador de boles ($T = 135$ °C, $P = 15$ mm Hg). S'obtenen 2.5 g (18.5 mmol, 60 % rdt.) del producte d'interès en forma d'oli incolor.

$[\alpha]_D = +79.1$ (c 1.0, CHCl_3).

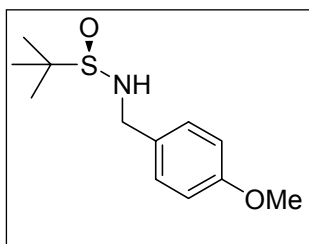
IR (film): ν_{\max} 3446, 3223, 2957, 1476 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (s, 9H), 2.79 (m, 3H), 3.10 (sa, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 22.7 (CH_3), 31.6 (CH_3), 55.7 (C) ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e = 153$ ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 47%), 136 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%)

EMAR (ESI-TOF) Calc. per $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NOS} + \text{H}$: 136.0796, trobat 136.0791.

6.3.1.3 (*R*)-(-)-*N*-4-Metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida, **217**

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren de 6.0 mL 4-metoxibenzilamina (6.3 g, 46.0 mmol) en 70 mL de THF, 15,4 mL de BuLi 2.5 M (38.6 mmol) i 5.0 g (25.7 mmol) de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** en 30 mL de THF anhidre. L'anió de l'amina pren un color rosat.

Un cop completada la reacció es tracta amb 40 mL de solució saturada de NaCl, es separen les fases i la fase aquosa es renta amb Et₂O (2 x 40 mL). Els extractes orgànics s'ajunten i es renten amb HCl 0.1 N (2 x 50 mL), s'assequen sobre MgSO₄, es filtren i s'evapora el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 50:50) per tal d'obtenir 5.4g (22.4 mmol, 87% rdt) del producte d'interès com un oli que cristal·litza lentament. El producte es recristal·litza en hexà/acetat d'etil (95:5) en calent per tal d'obtenir 3.8 g (15.7 mmol, 61% rdt) de **217** com un sòlid blanc esponjós.

Pf: 83–84 °C.

$[\alpha]_D^{25} = -32.1$ (*c* 1.0, CHCl₃).

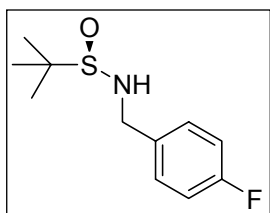
IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3209, 2956, 1513, 1245, 1056 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.24 (s, 9H), 3.40 (sa, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.19 (dd, *J*= 8 i 14 Hz, 1H), 4.30 (dd, *J*= 4 i 14 Hz, 1H), 6.88 (d, *J*= 8 Hz, 2H), 7.26 (d, *J*= 8 Hz, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 22.8 (CH₃), 49.1 (CH₂), 55.4 (CH₃), 56.0 (C), 114.1 (CH), 129.6 (CH), 130.7 (C), 159.3 (C) ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e*= 243 ([M + H]⁺, 100%)

AE Calc. per C₁₁H₁₇NO₂S: C 59.72, H 7.93, N 5.80 S 13.29; trobat C 59.66, H 7.71, N 5.89, S 12.93.

6.3.1.4 (*R*)-(-)-*N*-4-Fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, 218

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 2.9 mL (25 mmol) de 4-fluorobenzilamina en 10 mL de THF, 8.7 mL de BuLi 2.5 M (21.8 mmol) i 3.05 g (15.6 mmol) de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** en 5 mL de THF. Un cop finalitzada la reacció es tracta amb 10 mL de dissolució saturada de NaCl. La fase aquosa s'extreu amb 20 mL de Et₂O, s'ajunten els extractes orgànics, es renten amb HCl 0.1 N (2 x 10 mL), s'assequen sobre sulfat magnèsic anhidre, es filtren, i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 50:50) i s'obtenen 2.23 g (9.7 mmol, 60 % rdt) d'un oli que cristal·litza lentament. El producte es recristal·litza en hexà en calent per obtenir 1.65 g (7.2 mmol, 46% rdt.) del producte d'interès en forma de sòlid blanc esponjós.

Pf: 54–55 °C.

$[\alpha]_D^{25} = -43.6$ (*c* 1.0, CHCl₃).

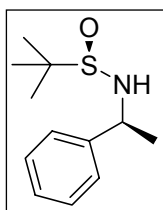
IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3196, 2978, 1510, 1220 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.24 (s, 9H), 3.44 (sa, 1H), 4.23 (dd, *J* = 7 i 14 Hz, 1H), 4.33 (dd, *J* = 5 i 14 Hz, 1H), 7.03 (m, 2H), 7.32 (m, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 22.8 (CH₃), 48.9 (CH₂), 56.1 (C), 114.1 (CH), 115.6 (d, *J_F* = 21 Hz, CH), 129.9 (d, *J_F* = 8 Hz, CH) 134.4 ((d, *J_F* = 4 Hz, C), 162.5 (d, *J_F* = 245 Hz, C) ppm.

¹⁹F-RMN (376 MHz, CDCl₃): δ -115.1 ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e* = 460 ([2M + 2H]⁺, 48%), 247 ([M + NH₄]⁺, 16%), 230([M + H]⁺, 100%)

6.3.1.5 (-)-*N*-[(1*S*)-1-feniletil]-(*R*)-2-metil-2-propansulfinamida, 219

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 2.4 mL de (-)-(*S*)-1-feniletilamina (2.24 g, 18.5 mmol), en 20 mL de THF anhidre, 6.2 mL de BuLi 2.5 M (15.4 mmol) i 2.0 g (10.3 mmol) de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** en 5 mL de THF anhidre. Un cop finalitzada la reacció es tracta amb 25 mL de dissolució saturada de NaCl. Es separen

les fases i la fase aquosa s'extreu amb Et₂O (2 x 10 mL). S'ajunten els extractes orgànics, es renten amb una solució d'HCl 0.1 N (2 x 20 mL), s'assequen sobre MgSO₄, es filtren i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru es tracta amb 20 mL d'hexà cristal·litzant un sòlid blanc que es recull per filtració. S'obtenen 1.1 g (4.9 mmol, 48 % rdt) del producte d'interès en forma de sòlid blanc molt cristal·lí.

Pf: 77–78 °C.

[α]_D= -115.0 (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3214, 2979, 1450, 1054 cm⁻¹.

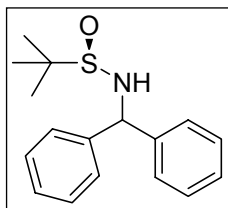
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.20 (s, 9H), 1.54 (d, *J*= 7 Hz, 3H) 3.31 (d, *J*= 3 Hz, 1H), 4.57 (dq, *J*= 3 i 7 Hz, 1H), 7.25–7.35 (m, 5H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 22.7 (CH₃), 25.3 (CH₃), 54.8 (CH), 55.7 (C), 127.0 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (CH), 143.6 (C) ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e*= 452 ([2M + H]⁺, 32%), 226 ([M + H]⁺, 100%)

AE Calc. per C₁₂H₁₉NOS: C 63.96, H 8.50, N 6.22, S 14.23; trobat C 63.89, H 8.72, N 6.29, S 13.86.

6.3.1.6 (*R*)-(+)-*N*-Benzhidril-2-metil-2-propansulfinamida, 220



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren de 7.9 mL benzhidrilamina (8.5 g, 46.3 mmol) en 70 mL de THF, 15,4 mL de BuLi 2.5 M (38.6 mmol) i 5.0 g (25.7 mmol) de (*R*)-(+)-2-metilpropantiosulfinat de *tert*-butil **187** en 30 mL de THF anhidre.

L'anió de l'amina pren un color ataronjat. Un cop completada la reacció es tracta amb 40 mL de solució saturada de NaCl, es separen les fases i la fase aquosa s'extrau amb Et₂O (2 x 40 mL). Els extractes orgànics s'ajunten i es renten amb HCl 0.1 N (2 x 50 mL), s'assequen sobre MgSO₄, es filtren i s'evapora el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es dissol en hexà en calent i es filtra. Al refredar-se cristal·litza un sòlid blanc el qual es recull per filtració. S'obtingueren 4.8 g (16.7 mmol, 65% rdt.) del producte d'interès en forma de sòlid blanc cristal·lí.

Pf: 118–119 °C.

$[\alpha]_D = +78.4$ (c 1.0, CHCl_3).

IR (KBr): $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ 3184, 2958, 1494, 1454 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.27 (s, 9H), 3.73 (sa, 1H), 5.66 (s, 1H), 7.22–7.45 (m, 10H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 22.9 (CH_3), 56.1 (C), 62.3 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.7 (CH), 120.0 (CH), 141.4 (C), 142.4 (C).

EM (IQ, NH_3) $m/e = 305$ ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 11%), 288 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 167 ($[\text{C}_{13}\text{H}_{11}]^+$, 21%)

AE Calc. per $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOS}$: C 71.04, H 7.36, N, 4.87, S 11.15; trobat C 70.93, H 7.67, N 4.94, S 10.75.

6.3.2 Síntesi de les (*R*)-*N*-fosfino-2-metil-2-propansulfinamides

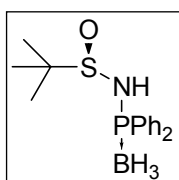
Obtenció dels complexos amb borà. Mètode general.

En un matràs de 100 mL es disposen 5.0 mmol de la sulfinamida corresponent. Es purga el sistema amb N_2 i s'afegeixen 40 mL de THF anhidre. Es refreda la dissolució a -78 °C i s'afegeixen amb cura 2.2 mL de BuLi 2.5 M (5.5 mmol). La mescla pren diversos colors, del roig viu al groc segons els casos. Es deixa agitant la mescla durant 15 minuts i s'afegeixen mitjançant una xeringa 0.55 mmol del clorur de fosfina corresponent en 2, si és sòlida en 2 mL de THF. La dissolució perd el seu color intens i pren un color grogós. Es deixa la mescla agitant durant una hora i es deixa pujar la temperatura fins a -30 °C. En aquest punt s'afegeixen 0.58 mL (0.46 g, 6 mmol) de complex de $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ amb una xeringa, es deixa 20 minuts entre -30 i -20 °C i es deixa augmentar la temperatura fins a 0 °C. S'afegeixen amb cura (es produeix bombolleig) 15 mL d'aigua i 30 mL d' Et_2O . Es separen les fases i la fase orgànica s'asseca sobre sulfat magnèsic anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna obtenint, així, els complexos de les *N*-fosfinosulfinamides amb borà. Els rendiments solen ser superiors al 80%.

Obtenció de les fosfines lliures. Mètode general.

Les *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamides es poden obtenir sense el complex de borà segons la metodologia següent. Es dissol el complex en toluè anhidre sota atmosfera inert (30–40 mL) i s'afegeixen 1.5 equivalents de DABCO per tal d'alliberar la fosfina. Es deixa la dissolució agitant durant una nit a temperatura ambient. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i es filtra per SiO₂ eluïnt amb hexà/AcOEt (50:50). S'obtenen les *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamides generalment en forma de sòlids blancs (el rendiment per a la desprotecció sol ser superior al 90%).

6.3.2.1 (*R*)-(-)-*N*-Difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 197



D'acord amb el mètode general descrit s'empraren 500 mg (4.13 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-*tert*-butilsulfinamida **188** en 30 mL de THF anhidre, 1.8 mL de BuLi 2.5M (4.54 mmol), 0.81 mL (1.00 g, 4.54 mmol) de clorur de difenilfosfina i 0.50 mL (4.9 mmol) de BH₃·SMe₂. Es féu el tractament descrit i el cru resultant es purificà per cromatografia en columna (SiO₂, hexà:AcOEt 50:50) per donar lloc a 866 mg (2.71 mmol, 66% rdt.) del producte d'interès en forma d'escuma blanca.

Pf: 138–139 °C.

[α]_D = -18.6 (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3058, 2961, 2390, 1437 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.13 (s, 9H), 0.80–1.40 (sa, 3H, BH₃), 4.47 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.44–7.60 (m, 6H), 7.70–7.83 (m, 4H) ppm.

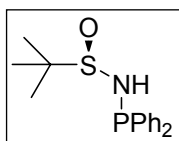
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 22.1 (CH₃), 58.2 (C), 128.9 (d, J_P = 11 Hz, CH), 129.1 (d, J_P = 11 Hz, CH), 129.5 (d, J_P = 17 Hz, C), 130.2 (d, J_P = 17 Hz, C), 132.2 (d, J_P = 2 Hz, CH), 132.3 (d, J_P = 11 Hz, CH), 132.5 (d, J_P = 2 Hz, CH), 133.0 (d, J_P = 11 Hz, CH) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 63.6 (m) ppm.

EM (IQ, NH₃) m/e = 319 ([M]⁺, 5%), 318 ([M - H]⁺, 25%), 262 ([M - C₄H₉]⁺, 10%), 214 ([M - C₄H₉OS]⁺, 18%), 57 ([C₄H₉]⁺, 100%).

EMAR (ESI-TOF) Calc. per C₁₆H₂₀BNOPS + Na: 328.0901, trobat 328.0892.

6.3.2.2 (*R*)-(-)-*N*-Difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, 190



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 850 mg (2.66 mmol) del complex de borà de la (*R*)-(-)-*N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **193** en 30 mL de toluè anhidre i 450 mg (4.00 mmol) de DABCO. S'obtingueren 674 mg (2.21 mmol, 83% rdt.) del producte d'interès en forma d'escuma groga densa.

$[\alpha]_{\text{D}} = -1.8$ (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3149, 3053, 2957, 1474, 1434, 1060 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.16 (s, 9H), 4.38 (s, 1H), 7.30–7.60 (m, 10H) ppm.

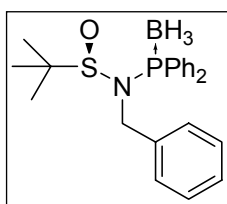
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 22.4 (CH₃), 57.3 (d, $J_{\text{P}}=8$ Hz, C), 128.7 (d, $J_{\text{P}}=5$ Hz, CH), 128.9 (d, $J_{\text{P}}=7$ Hz, CH), 129.3 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (d, $J_{\text{P}}=19$ Hz, CH), 132.0 (d, $J_{\text{P}}=22$ Hz, CH), 139.1 (d, $J_{\text{P}}=11$ Hz, C), 140.1 (d, $J_{\text{P}}=13$ Hz, C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 42.93 ppm.

EM (IQ, NH₃) $m/e=$ 306 ([M + H]⁺, 100%), 318 ([M – H]⁺, 25%), 262 ([M – C₄H₉]⁺, 10%), 214 ([M – C₄H₉OS]⁺, 18%), 57 ([C₄H₉]⁺, 100%).

EMAR (ESI–TOF) Calc. per C₁₆H₁₇NOPS + H: 306.1082, trobat 306.1070.

6.3.2.3 (*R*)-(+)-*N*-Benzil-*N*-difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 194



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 1.06 g (5.0 mmol) de la (*R*)-(-)-*N*-Benzil-*tert*-butilsulfinamida **189**, 2.2 mL de BuLi 2.5 M (5.5 mmol), 0.98 mL (1.20 g, 0.55 mmol) de clorur de difenilfosfina i 0.58 mL (0.46 g, 6 mmol) de complex de BH₃·SMe₂.

El cru resultant es purificà per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 80:20) per tal d'obtenir 1.76 g (4.3 mmol, 86% rdt.) d'un oli verdós corresponent al producte d'interès.

$[\alpha]_{\text{D}} = +114.4$ (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3060, 2962, 2389, 2345, 2245, 1437 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.86 (s, 9H), 1.00–1.80 (sa, 3H, BH₃), 4.59 (dd, *J*= 17 i 17 Hz, 1H), 4.90 (dd, *J*= 9 i 17 Hz, 1H), 7.10–7.20 (m, 2H), 7.30 (m, 3H), 7.38–7.56 (m, 6H), 7.72–7.85 (m, 4H) ppm.

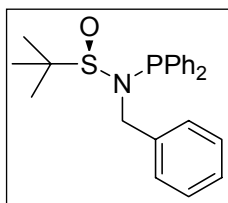
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 23.6 (CH₃), 44.0 (d, *J_P*= 4 Hz, CH₂), 60.6 (d, *J_P*= 5 Hz, C), 127.2 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 128.5–129.0 (m, 3 x CH), 129.5 (*J_P*= 10 Hz, C), 130.1 (C), 131.8 (CH), 132.3 (CH), 132.8 (d, *J_P*= 16 Hz, CH), 134.2 (d, *J_P*= 11 Hz, CH), 137.7 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 78.9 (m) ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e*= 409 ([M]⁺, 28%), 408 ([M - H]⁺, 100%), 396 ([M + H - BH₃], 29%), 308 (46%).

EMAR Calc. per C₂₃H₂₉BNOPS + H: 410.1879; trobat 410.1879.

6.3.2.4 (*R*)-(+)-*N*-Benzil-*N*-difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, **191**



D'acord amb el mètode general descrit es van emprar 1.76 g (4.3 mmol) del complex de borà de la (*R*)-(+)-*N*-Benzil-*N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **194** i 730 mg (6.5 mmol) de DABCO en 30 mL de toluè anhidre. S'obtenen 1.61 g (4.08 mmol, 95%) del lligand **191** en forma de sòlid molt cristal·lí. Si és necessari es pot recristal·litzar el producte en toluè/hexà en calent obtenint així el producte òpticament pur (no es detecta l'enantiòmer minoritari per HPLC). El rendiment de la cristal·lització és del 60%.

HPLC (Chiracel OD, 95:5 heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, λ= 254 nm): (*S*)-**191** *t_R*= 12.7 min, (*R*)-**191** *t_R*= 17.2 min.

Pf: 145–146 °C.

[α]_D= +59.3 (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): ν_{màx} 3060, 2962, 2389, 2345, 2245, 1436 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.94 (s, 9H), 4.46 (dd, *J*= 12 i 15 Hz, 1H), 4.60 (dd, *J*= 9 i 15 Hz, 1H), 7.12–7.22 (m, 5H), 7.32–7.42 (m, 6H), 7.51–7.62 (m, 4H) ppm.

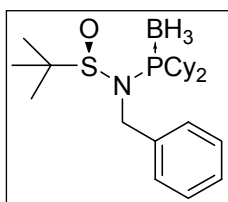
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 23.7 (d, *J_P*= 2 Hz, CH₃), 49.4 (d, *J_P*= 12 Hz, CH₂), 59.5 (d, *J_P*= 2 Hz, C), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (d, *J_P*= 2 Hz, CH), 126.6 (CH), 129.0 (CH), 130.1 (CH), 132.1 (d, *J_P*= 20 Hz, CH), 134.5 (d, *J_P*= 23 Hz, CH), 137.0 (d, *J_P*= 19 Hz, C), 137.4 (d, *J_P*= 14 Hz, C), 138.3 (d, *J_P*= 2 Hz, C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, CDCl_3): δ 60.0 ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e=$ 396 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 65%), 308 (45 %), 194 (100 %).

AE Calc. per $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS}$: C 69.85, H 6.63, N 3.54, S 8.01; trobat C 69.85, H 6.63, N 3.43, S 7.62.

6.3.2.5 (*R*)-(+)-*N*-Benzil-*N*-diciclohexilfosfino-2-metil-2-propansulfonamida, complex amb borà, 229



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 600 mg (2.8 mmol) de la (*R*)-(-)-*N*-Benzil-*tert*-butilsulfonamida **189**, 1.3 mL de BuLi 2.5 M (3.2 mmol), 0.72 mL (0.76 g, 3.3 mmol) de clorur de diciclohexilfosfina i 0.35 mL (0.28 g, 3.7 mmol) de complex de

$\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$. El cru resultant es purificà per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 80:20) per tal d'obtenir 0.98 g (2.3 mmol, 82% rdt.) d'una escula blanca que correspon al producte d'interès.

$[\alpha]_{\text{D}} = +49.3$ (c 1.0, CHCl_3).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2932, 2853, 2390, 1451 cm^{-1} .

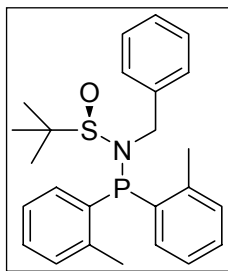
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 0.20–0.80 (sa, 3H, BH_3), 1.10 (s, 9H), 1.14–1.38 (m, 6H), 1.50–1.98 (m, 11H), 2.00–2.24 (m, 5H), 4.46 (dd, $J=$ 14 i 17 Hz, 1H), 4.68 (dd, $J=$ 10 i 17 Hz, 1H), 7.21–7.38 (m, 5H).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 24.2 (CH_3), 26.0–26.2 (m, 2x CH_2), 26.9–27.3 (m, 4x CH_2), 36.2 (d, $J_{\text{P}}=$ 36 Hz, CH), 37.2 (d, $J_{\text{P}}=$ 27 Hz, CH), 44.2 (d, $J_{\text{P}}=$ 3 Hz, CH_2), 60.9 (C), 127.3 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (CH), 139.0 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, CDCl_3): δ -63.9 (m) ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e=$ 422 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 25%), 421 ($[\text{M}]^+$, 38%), 420 ($[\text{M} - \text{H}]^+$, 100%), 364 ($[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$, 21%).

EMAR (ESI-TOF) Calc. per $\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{BNOPS} - \text{H}$: 420.2661; trobat 420.2656.

6.3.2.6 (*R*)-(+)-*N*-Benzil-*N*-di-*o*-tolilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, 230

Es dissolen 415 mg (1.96) de (*R*)-(-)-*N*-benzil-*tert*-butilsulfinamida **187** en 10 mL de THF anhidre sota atmosfera inert. Es refreda la dissolució a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'afegeixen amb cura 0.86 mL (2.15 mmol) de BuLi 2.5 M. Es deixa agitant a aquesta temperatura durant 15 minuts i s'afegeix *via cànula* una dissolució de 535 mg (2.15 mmol) de clorur de di-*o*-tolilfosfina en 2 mL de THF. Al cap d'una hora es deixa evolucionar la temperatura fins a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'afegeixen 0.28 mL (2.92 mmol) de complex de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. Es deixa augmentar la temperatura fins a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i s'afegeixen amb compte 10 mL d'aigua (es produeix un fort bombolleig) i posteriorment 10 mL d' Et_2O . Es separen les fases i la fase orgànica s'asseca sobre MgSO_4 anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/ AcOEt 80:20) i s'obtenen 615 mg (1.45 mmol, 74% rdt.) del producte d'interès en forma de sòlid blanc cristal·lí.

Pf: 127–128 $^{\circ}\text{C}$.

$[\alpha]_{\text{D}} = +26.6$ (*c* 1.0, CHCl_3).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3056, 2960, 1471, 1453, 1361 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.95 (s, 9H), 2.07 (d, $J = 2$ Hz, 3H), 2.51 (s, 3H), 4.50 (dd, $J = 15$ i 15 Hz, 1H), 4.61 (dd, $J = 10$ i 15 Hz, 1H), 7.02–7.30 (m, 12H), 7.71 (m, 1H) ppm.

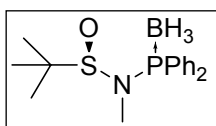
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 21.0 (d, $J_{\text{P}} = 21$ Hz, CH_3), 21.7 (d, $J_{\text{P}} = 23$ Hz, CH_3), 23.5 (d, CH_3), 48.7 (d, $J_{\text{P}} = 15$ Hz, CH_2), 59.6 (C), 125.7 (CH), 126.6 (CH), 127.2 (CH), 128.1 (CH), 129.07 (CH), 129.12 (d, $J_{\text{P}} = 2$ Hz, CH), 130.1 (CH), 130.5 (d, $J_{\text{P}} = 5$ Hz, CH), 130.6 (d, $J_{\text{P}} = 4$ Hz, CH), 131.7 (d, $J_{\text{P}} = 3$ Hz, CH), 134.5 (CH), 135.2 (d, $J_{\text{P}} = 11$ Hz, C), 135.3 (d, $J_{\text{P}} = 21$ Hz, C), 138.1 (d, $J_{\text{P}} = 3$ Hz, C), 140.6 (d, $J_{\text{P}} = 27$ Hz, C), 142.6 (d, $J_{\text{P}} = 31$ Hz, C) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (121 MHz, CDCl_3): δ 43.4 ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e = 424$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 336 ($[\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NP} + \text{NH}_3]^+$, 16%), 231 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{P} + \text{NH}_3]^+$, 33%).

EMAR (ESI-TOF) Calc. per $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NOPS} + \text{H}$ 424.1864, trobat 424.1858.

6.3.2.7 (*R*)-(+)-*N*-Difenilfosfino-*N*-metil-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 221



D'acord amb el procediment descrit s'empraren 630 mg (4.66 mmol) de la (*R*)-(+)-*N*-Metil-*tert*-butilsulfinamida **216**, 2.2 mL de BuLi 2.5M (5.28 mmol), 1.0 mL de difenilclorofosfina (1.3 g, 5.52 mmol) i 0.66 mL (0.53g, 7.00 mmol) de complex de BH₃·SMe₂. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 80:20) per tal d'obtenir 1.3 g (3.9 mmol, 83% rdt.) d'una escuma blanca que correspon al producte d'interès.

$[\alpha]_D = +89.0$ (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): ν_{\max} 3057, 2968, 2389, 2344, 1437 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.60–1.50 (sa, 3H, BH₃), 1.12 (s, 9H), 2.79 (d, *J*= 9 Hz, 3H), 7.42–7.66 (m, 8H), 7.76–7.83 (m, 2H) ppm.

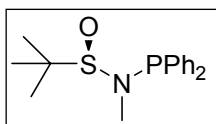
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 24.1 (CH₃), 27.2 (CH₃), 60.5 (d, *J*_P= 6 Hz, C), 128.2 (d, *J*_P= 10 Hz, C), 128.85 (d, *J*_P= 11 Hz, CH), 128.87 (C), 129.1 (d, *J*_P= 10 Hz, CH), 132.14 (d, *J*_P= 3 Hz, CH), 132.16 (d, *J*_P= 3 Hz, CH), 132.7 (d, *J*_P= 11 Hz, CH), 133.3 (d, *J*_P= 11 Hz, CH) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 77.4 (m) ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e*= 351 ([M + NH₄]⁺, 50%), 334 ([M + H]⁺, 58 %), 333 ([M]⁺, 39%), 332 ([M – H]⁺, 100%).

EMAR (ESI–TOF) Calc. per C₁₇H₂₄BNOPS [M – H]⁺: 332.1409; trobat 332.1404.

6.3.2.8. (*R*)-(+)-*N*-Difenilfosfino-*N*-metil-2-metil-2-propansulfinamida, 226



D'acord amb el procediment descrit s'empraren 1.20 g (3.60 mmol) del complex de borà de la (*R*)-(+)-*N*-Difenilfosfino-*N*-metil-*tert*-butilsulfinamida **221** i 600 mg de DABCO (5.40mmol) en 15 mL de toluè. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 80:20) per tal d'obtenir 1.11 g (3.5 mmol, 96% rdt.) d'un oli grogós que cristal·litza a la nevera.

$[\alpha]_D = 61.6$ (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2959, 1434, 1085 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (d, $J=1$ Hz, 9H), 2.61 (d, $J=3$ Hz, 3H), 7.30–7.50 (m, 8H), 7.57 (m, 2H) ppm.

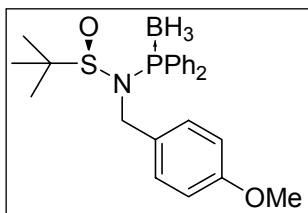
^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 24.0 (CH_3), 27.0 (d, $J_P=6$ Hz, CH_3), 59.9 (d, $J_P=11$ Hz, C), 128.68 (CH), 128.74 (d, $J_P=2$ Hz, CH), 128.9 (d, $J_P=1$ Hz, CH), 130.3 (CH), 131.4 (d, $J_P=18$ Hz, CH), 134.0 (d, $J_P=23$ Hz, CH), 135.6 (d, $J_P=14$ Hz, C), 136.2 (d, $J_P=17$ Hz, C), ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, CDCl_3): δ 67.7 ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e=320$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100 %).

AE Calc. per $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NOPS} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$: C 62.17, H 7.06, N, 4.27, S 9.76; trobat C 62.32, H 7.47, 3, N 4.37, S 9.53.

6.3.2.9 (*R*)-(+)-*N*-Difenilfosfino-*N*-4-metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 222



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 1.21 g (5.0 mmol) de (*R*)-(-)-*N*-4-metoxibenzil-*tert*-butilsulfinamida **217**, 2.2 mL de BuLi 2.5 M (5.5 mmol), 0.98 mL (1.20 g, 0.55 mmol) de clorur de difenilfosfina i 0.58 mL (0.46 g, 6 mmol) de complex de $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 80:20) per obtenir 1.70 g (4.05 mmol, 81% rdt.) del producte d'interès en forma d'escuma blanca.

$[\alpha]_{\text{D}} = +117.1$ (c 1.0, CHCl_3).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2960, 2389, 1612, 1513, 1437, 1247, 1086 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 0.87 (s, 9H), 0.90–1.60 (sa, 3H, BH_3), 3.73 (s, 3H), 4.58 (dd, $J=17$ i 17 Hz, 1H), 4.80 (dd, $J=7$ i 17 Hz, 1H), 6.70 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.38–7.52 (m, 6H), 7.71–7.82 (m, 4H) ppm.

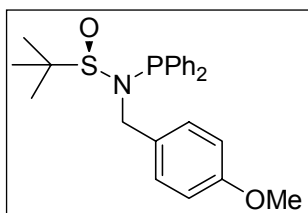
^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 23.8 (CH_3), 43.9 (d, $J_P=4$ Hz, CH_2), 55.3 (CH_3), 60.6 (d, $J_P=5$ Hz, C), 113.4 (CH), 128.6 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 128.8 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 129.1 (C), 129.5 (d, $J_P=16$ Hz, C), 129.6 (d, $J_P=12$ Hz, C), 130.4 (CH), 131.7 (d, $J_P=2$ Hz, CH), 132.3 (d, $J_P=2$ Hz, CH), 132.7 (d, $J_P=11$ Hz, CH), 134.2 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 158.8 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, CDCl_3): δ 76.9 (m) ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e=$ 439 ($[\text{M}]^+$, 55%), 334 ($[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{OS}]^+$, 51 %), 224 (100 %).

EMAR (ESI-TOF) Calc. per $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BNO}_2\text{PS}$ $[\text{M} - \text{H}]^+$: 438.1828 trobat 438.1822.

6.3.2.10 (R)-(+)-N-Difenilfosfino-N-4-metoxibenzil-2-metil-2-propansulfonamida, 227



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 1.45 g (3.46 mmol) de (R)-(+)-difenilfosfino-N-4-metoxibenzil-*tert*-butilsulfonamida, complex amb borà **222** en 30 mL de toluè anhidre i 580 mg (5.20 mmol) de DABCO. S'obtenen 1.26 g (3.1 mol, 90% rdt.) del producte d'interès en forma de sòlid blanc. No es detecta l'enantiòmer minoritari per HPLC.

HPLC (Chiracel OD, 95:5 heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, $\lambda=$ 254 nm): (*S*)-**227** $t_R=$ 14.9 min, (*R*)-**227** $t_R=$ 24.0 min.

Pf: 116–117 °C.

$[\alpha]_D=$ +69.8 (c 1.0, CHCl_3)

IR (KBr): ν_{max} 3053, 2958, 1611, 1512, 1436, 1250 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 0.95 (s, 9H), 3.74 (s, 3H), 4.45 (d, $J=$ 10 Hz, 2H), 6.72 (d, $J=$ 8 Hz, 2H), 7.07 (d, $J=$ 8 Hz, 2H), 7.30–7.42 (m, 6H), 7.50–7.61 (m, 4H) ppm.

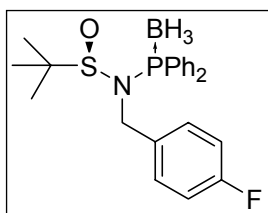
^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 23.9 (CH_3), 49.3 (d, $J_P=$ 12 Hz, CH_2), 55.3 (CH_3), 59.5 (d, $J_P=$ 2 Hz, C), 113.6 (CH), 128.5 (d, $J_P=$ 13 Hz, CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (d, $J_P=$ 2 Hz, C), 130.6 (d, $J_P=$ 2 Hz, CH), 132.1 (d, $J_P=$ 20 Hz, CH), 134.5 (d, $J_P=$ 23 Hz, CH), 137.1 (d, $J_P=$ 19 Hz, C), 137.6 (d, $J_P=$ 14 Hz, C), 158.9 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, CDCl_3): δ 57.0 ppm.

EM (IQ, NH_3) $m/e=$ 426 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 52%), 338 ($[\text{M} + \text{NH}_4 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OS}]^+$, 25%), 224 (100 %).

AE Calc. per $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{PS}$: C 67.74, H 6.63, N 3.29, S 7.54; trobat C 67.40, H 6.65, N 3.36, S 7.53.

6.3.2.11 (R)-(+)-N-Difenilfosfino-N-4-fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 223



D'acord amb el mètode general descrit s'empraren 1.15 g (5.0 mmol) de (R)-(-)-N-4-fluorobenzil-*tert*-butilsulfinamida **218**, 2.2 mL de BuLi 2.5 M (5.5 mmol), 0.98 mL (1.20 g, 0.55 mmol) de clorur de difenilfosfina i 0.58 mL (0.46 g, 6 mmol) de complex de BH₃·SMe₂. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 80:20) i s'obtenen 1.88 g (4.40 mmol, 88% rdt.) del producte d'interès en forma d'escuma blanca.

$[\alpha]_D = +99.0$ (*c* 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): ν_{\max} 3058, 2963, 2389, 1510, 1437, 1086 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (s, 9H), 1.00–1.80 (sa, 3H, BH₃), 4.60 (dd, *J* = 17 i 17 Hz, 1H), 4.82 (dd, *J* = 8 i 17 Hz, 1H), 6.84 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.38–7.56 (m, 6H), 7.70–7.82 (m, 4H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 23.8 (CH₃), 43.9 (d, *J*_P = 4 Hz, CH₂), 60.8 (d, *J*_P = 5 Hz, C), 114.8 (d, *J*_F = 21 Hz, CH), 128.6 (d, *J* = 11 Hz, CH), 128.8 (d, *J* = 11 Hz, CH), 129.4 (d, *J*_P = 19 Hz, C), 129.9 (C), 131.0 (d, *J* = 8 Hz, CH), 131.8 (d, *J* = 3 Hz, CH), 132.4 (d, *J* = 2 Hz, CH), 132.6 (d, *J* = 11 Hz, CH), 133.1 (m, C), 134.3 (d, *J* = 10 Hz, CH), 162.0 (d, *J*_F = 244 Hz, C) ppm.

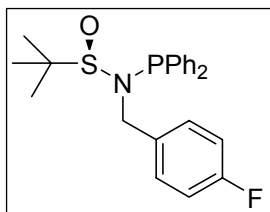
³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 76.9 ppm.

¹⁹F-RMN (376 MHz, CDCl₃): δ -115.8 ppm.

EM (IQ, NH₃) *m/e* = 428 ([M + H]⁺, 34%), 427 ([M]⁺, 93%), 203 (100 %).

EMAR (ESI-TOF) Calc. per C₂₃H₂₇BFNOPS [M – H]⁺: 426.1628; trobat 426.1623.

6.3.2.12 (R)-(+)-N-Difenilfosfino-N-4-fluorobenzil-2-metil-2-propansulfonamida, 228



D'acord amb el procediment general descrit, s'empraren 1.75 g (4.1 mmol) de complex de borà de (R)-(+)-N-difenilfosfino-N-4-fluorobenzil-*tert*-butilsulfonamida **223** en 30 mL de toluè i 690 mg (6.2 mmol) de DABCO. S'obtenen 1.49 g (3.61 mmol, 88% rdt) del producte desitjat en forma de sòlid blanc cristal·lí. No es detecta l'enantiòmer minoritari per HPLC.

HPLC (Chiracel OD, 95:5 heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, $\lambda = 254$ nm): (*S*)-**228** $t_R = 11.1$ min, (*R*)-**228** $t_R = 12.2$ min.

Pf: 98–99 °C.

$[\alpha]_D = +47.5$ (c 1.0, CHCl₃).

IR (KBr): ν_{\max} 3054, 2960, 1603, 1509, 1075 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.95 (s, 9H), 4.50 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 6.86 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 7.30–7.42 (m, 6H), 7.48–7.60 (m, 4H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 23.8 (d, $J_P = 2$ Hz, CH₃), 48.7 (d, $J_P = 12$ Hz, CH₂), 59.7 (d, $J_P = 2$ Hz, C), 115.1 (d, $J_F = 21$ Hz, CH), 128.56 (d, $J = 5$ Hz, CH), 128.63 (d, $J = 5$ Hz, CH), 129.1 (CH), 130.1 (CH), 130.9 (dd, $J = 2$ i 8 Hz, CH), 132.0 (d, $J = 20$ Hz, CH), 134.0 (m, C), 134.5 (d, $J = 23$ Hz, CH), 136.8 (d, $J_P = 18$ Hz, C), 137.3 (d, $J_P = 14$ Hz, C), 162.1 (d, $J_F = 244$ Hz, C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, CDCl₃): δ 58.4 ppm.

¹⁹F-RMN (376 MHz, CDCl₃): δ -115.7 ppm.

EM (IQ, NH₃) $m/e = 415$ ($[M + 2H]^+$, 37%), 242 ($[M + H - C_6H_4F - C_6H_5]^+$, 24%), 203 (100 %).

AE Calc. per C₂₃H₂₅FNOPS: C 66.81, H 6.09, N 3.39, S 7.75; trobat C 66.40, H 6.17, N 3.39, S 7.72.

6.3.3 Síntesi de les (±)-*N*-difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamides

Es procedeix de la mateixa manera que per als seus anàlegs òpticament actius a partir de les *tert*-butilsulfinamides racèmiques descrites a continuació.

6.3.3.1 Síntesi de les (±)-2-metil-2-propansulfinamides

Mètode general.

2.71 mmol de l'amina corresponent es dissolen en 5 mL d'Et₂O anhidre en atmosfera inert. S'afegeixen 0.47 ml (3.38 mmol) de trietilamina i es refreda la solució a 0 °C. S'afegeix gota a gota una solució de 0.28 mL (320 mg, 2.27 mmol) de clorur de *t*-butilsulfinil en 3 mL d'Et₂O anhidre *via cànula*. Instantàniament apareix un precipitat blanc corresponent a l'hidroclorur de trietilamina. Es deixa la mescla 2h agitant i s'afegeixen 10 mL d'aigua. Es separen les fases i la fase orgànica es renta amb 10 mL de HCl 0.1N i amb 10 mL d'aigua. S'asseca la fase orgànica sobre sulfat magnèsic anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El producte resultant es pot emprar sense cap més purificació. Els rendiments són quantitius.

6.3.3.1.1 (±)-*N*-Benzil-2-metil-2-propansulfinamida, (±)-189.

D'acord amb el procediment experimental descrit s'empraren 0.28 mL (320 mg, 2.27 mmol) de clorur de *t*-butilsulfinil, 0.30 mL de benzilamina (2.71 mmol) i 0.47 ml (3.38 mmol) de trietilamina. S'obtenen 480 mg (2.27 mmol, rdt. quantitiu) del producte desitjat en forma de sòlid blanc. Les dades espectroscòpiques es corresponen amb (–)-213.

6.3.3.1.2 (±)-*N*-4-Metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida, (±)-217

D'acord amb el procediment experimental descrit s'empraren 0.28 mL (320 mg, 2.27 mmol) de clorur de *t*-butilsulfinil, 0.35 mL de 4-metoxibenzilamina (2.71 mmol) i 0.47 ml (3.38 mmol) de trietilamina. S'obtenen 515 mg (2.27 mmol, rdt. quantitiu) del

producte desitjat en forma de sòlid blanc. Les dades espectroscòpiques es corresponen amb (-)-243.

6.3.3.1.3 (±)-*N*-4-Fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, (±)-218

D'acord amb el procediment experimental descrit s'empraren 0.28 mL (320 mg, 2.27 mmol) de clorur de *t*-butilsulfinil, 0.31 mL de 4-fluorobenzilamina (2.71 mmol) i 0.47 ml (3.38 mmol) de trietilamina. S'obtenen 520 mg (2.27 mmol, rdt. quantitatiu) del producte desitjat en forma de sòlid blanc. Les dades espectroscòpiques es corresponen amb (-)-244.

6.4 Síntesi d'alquins.

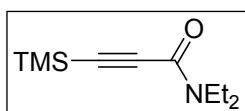
6.4.1 Síntesi de les amides de l'àcid 3-trimetilsililpropiòlic

Procediment general:

A una solució de l'àcid 3-trimetilsililpropiòlic (400 mg, 2.82 mmol) en 30 mL de diclorometà anhidre s'afegeixen 455 mg (3.36 mmol) de 1-hidroxibenzotriazole i posteriorment 640 mg (3.1 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida. La mescla s'agita a temperatura ambient i es pot observar la formació d'un precipitat blanc de *N,N'*-diciclohexilurea (DCU). Transcorregudes dues hores s'afegeixen 4.24 mmol de l'amina apropiada mitjançant una xeringa. La mescla es deixa agitar durant 15 hores i es refreda en bany de gel. Es filtra el precipitat de DCU i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda.

El residu es redissol en 50 mL d'acetat d'etil i es renta amb una dissolució d'àcid clorhídric 0.1 N (2 x 25 mL), amb una solució saturada de bicarbonat sòdic (2 x 10 mL) i amb aigua (2 x 20 mL). La fase orgànica s'asseca sobre sulfat magnèsic anhidre i el cru es purifica per cromatografia en columna.

6.4.1.1 *N,N*-Diètil-3-trimetilsililpropinamida, 126



D'acord amb el procediment general s'empraren 400 mg (2.82 mmol) d'àcid 3-trimetilsililpropiòlic **125**, 554 mg (3.36 mmol) de 1-hidroxibenzotriazole, 640 mg (3.1 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida i 0.44 mL (310 mg, 4.24 mmol) de diètilamina. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/acetat d'etil 80/20). S'obtenen 510 mg (92% rdt.) de l'amida desitjada en forma d'oli groc.

IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 2970, 2119, 1633, 1426 cm^{-1} .

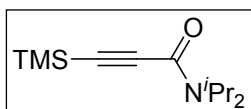
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 0.21 (s, 9H), 1.11 (t, $J=7$ Hz, 3H), 1.20 (t, $J=7$ Hz, 3H), 3.39 (q, $J=7$ Hz, 2H), 3.57 (q, $J=7$ Hz, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ -0.6 (CH_3), 12.8 (CH_3), 14.2 (CH_3), 39.2 (CH_2), 43.6 (CH_2), 95.8 (C), 96.6 (C), 153.4 (C) ppm.

EM (IQ-CH₄) m/z = 198 ([M + H]⁺, 100%), 197([M]⁺, 13%), 125 ([M + H – C₃H₉Si]⁺, 7%).

EMAR (IQ-CH₄): Calc. per C₁₀H₁₉NOSi + H 198.1314, trobat 198.1309.

6.4.1.2 *N,N*-Diisopropil-3-trimetilsililpropinamida, 127



D'acord amb el procediment general s'empraren 400 mg (2.82 mmol) d'àcid 3-trimetilsililpropionàtic **125**, 554 mg (3.36 mmol) de 1-hidroxibenzotriazole, 640 mg (3.10 mmol) de *N,N'*-dicrolohexilcarbodiimida i 0.6 mL (429 mg, 4.24 mmol) de diisopropilamina. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/acetat d'etil 80/20). S'obtenen 540 mg (85% rdt.) de l'amida d'interès en forma de sòlid blanc.

Pf: 71–73 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 2969, 1622, 1444, 1330 cm⁻¹.

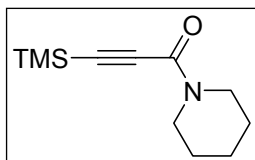
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.23 (s, 9H), 1.26 (d, J = 7 Hz, 6H), 1.36 (d, J = 7 Hz, 6H), 3.70 (m, 1H), 4.52 (m, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ -0.5 (CH₃), 20.2 (CH₃), 21.1 (CH₃), 45.8 (CH), 50.3 (CH), 95.1 (C), 98.0 (C), 153.2 (C) ppm.

EM (IQ-NH₃) m/z = 226 ([M + H]⁺, 100%).

AE Calc. per C₁₂H₂₃NOSi: C 63.94, H 10.28, N 6.21; trobat C 64.06, H 10.49, N 6.30.

6.4.1.3 Piperidinilamida de l'àcid 3-trimetilsililpropionàtic, 128



D'acord amb el procediment general s'empraren 400 mg (2.82 mmol) d'àcid 3-trimetilsililpropionàtic **125**, 554 mg (3.36 mmol) de 1-hidroxibenzotriazole, 640 mg (3.10 mmol) de *N,N'*-dicrolohexilcarbodiimida i 0.42 mL (361 mg, 4.24 mmol) de piperidina. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/acetat d'etil 90/10). S'obtenen 508 mg (86% rdt.) de l'amida d'interès en forma de sòlid blanc.

Pf: 44–45 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 2938, 2857, 1628, 1431 cm⁻¹.

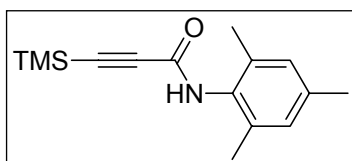
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.24 (s, 9H), 1.55 (m, 2H), 1.64 (m, 4H), 3.56 (t, $J=6$ Hz, 2H), 3.70 (q, $J=7$ Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ -0.5 (CH_3), 24.6 (CH_2), 25.6 (CH_2), 26.5 (CH_2), 42.3 (CH_2), 48.3 (CH_2), 96.1 (C), 97.20 (C), 152.5 (C) ppm.

EM (IQ-NH_3) $m/z=419$ ($[\text{2M} + \text{H}]^+$, 33%), 209 ($[\text{M}]^+$, 100%).

AE Calc. per $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NOSi}$: C 63.11, H 9.15, N 6.69; trobat C 63.22, H 9.34, N 6.80.

6.4.1.4 *N*-Mesitil-3-trimetilsilpropinamida, **129**



D'acord amb el procediment general s'empraren 400 mg (2.82 mmol) d'àcid 3-trimetilsilpropionàtic **125**, 554 mg (3.36 mmol) de 1-hidroxibenzotriazole, 640 mg (3.10

mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida i 0.60 mL (573 mg, 4.24 mmol) de 2,4,6-trimetinanilina. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/acetat d'etil 80/20). S'obtenen 702 mg (96% rdt.) de l'amida d'interès en forma de sòlid blanc cristal·lí.

Pf: 150–151 °C.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3209, 2961, 1637, 1519, 1251 cm^{-1} .

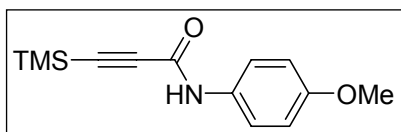
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -0.02 (s, 9H, rot. 1), 0.27 (s, 9H, rot. 2), 2.23 (s, 6H, rot. 2), 2.25 (s, 6H, rot. 1), 2.26 (s, 3H, rot. 2), 2.29 (s, 3H, rot. 1), 6.90 (s, 2H, rot. 2), 6.91 (s, 2H, rot. 1), 6.95 (sa, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ -1.0 (CH_3 , rot. 1), -0.5 (CH_3 , rot. 2), 18.5 (CH_3 , rot. 2), 18.6 (CH_3 , rot. 1), 21.1 (CH_3), 92.1 (C), 97.8 (C), 128.9 (CH, rot. 1), 129.1 (CH, rot. 2), 129.9 (C), 135.4 (C), 137.9 (C), 151.3 (C) ppm.

EM (IE) $m/z=260$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 21%), 259 ($[\text{M}]^+$, 92%), 244 ($[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 100%), 134 ($[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9\text{OSi}]^+$, 100%).

EMAR (IE): Calc. per $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NOSi}$: 259.1392, trobat 259.1403.

6.4.1.5 *N*-(4-metoxifenil)-3-trimetilsililpropinamida, 130



D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 400 mg (2.82 mmol) d'àcid 3-trimetilsililpropióic **125**, 554 mg (3.36 mmol) de 1-hidroxibenzotriazole, 640 mg (3.10 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida i 522 mg (4.24 mmol) de *p*-anisidina. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/acetat d'etil 80/20). S'obtenen 640 mg (92% rdt.) de l'amida d'interès en forma de sòlid blanc cristal·lí.

Pf: 76–77 °C.

IR (KBr): ν_{max} 3257, 2959, 1636, 1510, 1251 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.10 (s, 9H, rot 1), 0.24 (s, 9H, rot 2), 3.78 (s, 3H, rot 2), 3.82 (s, 3H, rot 1), 6.85 (d, $J=8$ Hz, 1H, rot 2), 7.22 (d, $J=9$ Hz, 1H, rot 1), 7.43 (d, $J=8$ Hz, 1H, rot 2), 7.63 (d, $J=9$ Hz, 1H, rot 1), 7.60 (sa, 1H) ppm.

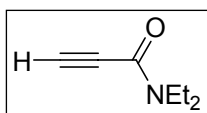
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ -0.5 (CH_3), 55.7 (CH_3), 92.6 (C), 98.2 (C), 114.4 (CH), 122.1 (CH), 130.5 (C), 150.6 (C), 157.0 (C) ppm.

EM (IE) $m/z=248$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 20%), 247 ($[\text{M}]^+$, 100%), 244 ($[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 100%).

EMAR (IE): Calc. per $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$: 247.1029, trobat 247.1036.

6.4.2 Síntesi de les amides de l'àcid propiòic

6.4.2.1 *N,N*-Dietilpropinamida, 162



4.20 g (60 mmol) d'àcid propiòic **160** es dissolen en 40 mL de THF anhidre en atmosfera inert. S'afegeixen amb compte i en diferents porcions 0.50 g (62.5 mmol) d'hidrur de liti. Es desprèn hidrogen de forma violenta. La mescla s'agita durant una nit i es refreda a -10 °C mitjançant un bany de gel i sal comuna. S'afegeixen 6.30 g (58 mmol) de cloroformiat d'etil en 10 mL de THF anhidre *via cànula*. Es deixa agitant una hora a temperatura ambient i es refreda a 0 °C. S'addiciona *via cànula* una dissolució de 6.2 mL (5.54 g, 59 mmol) de dietilamina en 5 mL de THF anhidre. S'agita la mescla durant 1.5 h a 0 °C i 3.5 h a temperatura ambient. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i s'obté un cru marronós.

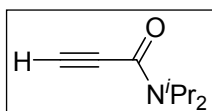
Es redissol el cru en 60 mL de diclorometà i es renta amb una solució 0.1 N d'àcid clorhídric (2 x 30 mL) i amb una dissolució d'hidrogen carbonat de sodi saturada (2 x 30 mL). S'asseca la fase orgànica sobre sulfat magnèsic anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 5.93 g d'un oli dens de color marró fosc. Es destil·la el producte al destil·lador de boles (P= 1 mm Hg, T= 70 °C) i s'obtenen 4.72 g (38 mmol, 65%) de l'amida d'interès en forma d'oli groc pàl·lid. Les dades espectroscòpiques es corresponen a les descrites a la literatura (Hoberg, H.; Riegel, H. J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 241, 245-50).

IR (film): ν_{\max} 3210, 2100, 1630 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.15, (t, $J=7$ Hz, 3H), 1.23, (t, $J=7$ Hz, 3H), 3.07 (s, 1H), 3.42 (q, $J=7$ Hz, 2H), 3.60 (q, $J=7$ Hz, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 12.8 (CH_3), 14.3 (CH_3), 39.3 (CH_2), 43.5 (CH_2), 76.2 (C), 77.8 (CH), 152.9 (C) ppm.

6.4.2.2 *N,N*-Diisopropilpropinamida, 163



4.20 g (60 mmol) d'àcid propiòlic **160** es dissolen en 40 mL de THF anhidre en atmosfera inert. S'afegeixen amb cura i en diferents porcions 0.50 g (62.5 mmol) d'hidrur de liti. Es desprèn hidrogen de forma violenta. La mescla s'agita durant una nit i es refreda a -10 °C mitjançant un bany de gel i sal comuna. S'afegeixen 6.30 g (58 mmol) de cloroformiat d'etil en 10 mL de THF anhidre *via cànula*. Es deixa agitant una hora a temperatura ambient i es refreda a 0 °C . S'addiciona *via cànula* una dissolució de 8.3 mL (5.97 g, 59 mmol) de dietilamina en 5 mL de THF anhidre. S'agita la mescla durant 1.5 h a 0 °C i 3.5 h a temperatura ambient. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i s'obté un cru marronós. Es redissol el cru en 60 mL de diclorometà i es renta amb una solució 0.1 N d'àcid clorhídric (2 x 30 mL) i amb una dissolució d'hidrogen carbonat de sodi saturada (2 x 30 mL). S'asseca la fase orgànica sobre sulfat magnèsic anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru obtingut es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , Hexà/AcOEt, 90/10) per obtenir 6.89 g (45 mmol, 78%) de l'amida d'interès en forma de sòlid blanc.

Pf: 66–67 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 3213, 2973, 2096, 1627, 1326 cm^{-1} .

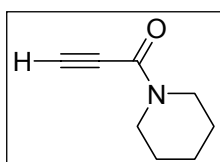
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.25 (d, $J=7$ Hz, 6H), 1.39 (d, $J=7$ Hz, 6H), 3.02 (s, 1H), 3.60 (h, $J=7$ Hz, 1H), 4.59 (h, $J=7$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 20.0 (CH_3), 20.9 (CH_3), 45.8 (CH), 50.6 (CH), 77.1 (CH), 77.2 (C), 152.4 (C) ppm.

EM (IQ-NH₃) $m/z=154$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%).

AE Calc. per $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$: C 70.55, H 9.87, N 9.14. Trobat: C 70.43, H 10.26, N 9.21.

6.4.2.3 Piperidinilamida de l'àcid propiòlic, 164



4.20 g (60 mmol) d'àcid propiòlic **160** es dissolen en 40 mL de THF anhidre en atmosfera inert. S'afegeixen amb compte i en diferents porcions 0.50 g (62.5 mmol) d'hidrur de liti. Es desprèn hidrogen de forma violenta. La mescla s'agita durant una nit i es refreda a -10 °C

mitjançant un bany de gel i sal comuna. S'afegeixen 6.30 g (58 mmol) de cloroformiat d'etil en 10 mL de THF anhidre *via cànula*. Es deixa agitant una hora a temperatura ambient i es refreda a 0 °C. S'addiciona *via cànula* una dissolució de 6.0 mL (5.10 g, 60 mmol) de piperidina en 5 mL de THF anhidre. S'agita la mescla durant 1.5 h a 0 °C i 3.5 h a temperatura ambient. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i s'obté un cru marronós. Es redissol el cru en 60 mL de diclorometà i es renta amb una solució 0.1 N d'àcid clorhídric (2 x 30 mL) i amb una dissolució d'hidrogen carbonat de sodi saturada (2 x 30 mL). S'asseca la fase orgànica sobre sulfat magnèsic anhidre i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 5.66 g d'un oli dens de color marró fosc. Es destil·la el producte al destil·lador de boles ($P=4$ mm Hg, $T=110$ °C) i s'obtenen 4.80 g (35 mmol, 60%) de l'amida d'interès en forma d'oli groc. Les dades espectroscòpiques es corresponen a les trobades a la literatura (Fetter, J.; Nagy, I.; Giang, L. T.; Kajtár-Peredy, M.; Rockenbauer, A.; Korecz, L.; Czira, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 1131-1139).

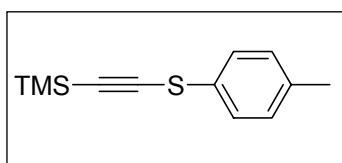
IR (film): ν_{\max} 3200, 2100, 1625 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.56–1.68 (m, 6H), 3.16 (s, 1H), 3.55–3.60 (m, 2H), 3.70–3.74 (m, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 24.2 (CH_2), 25.1 (CH_2), 26.2 (CH_2), 42.1 (CH), 47.9 (CH), 75.5 (CH), 78.9 (C), 151.5 (C) ppm.

6.4.3 Altres

6.4.3.1 Preparació de *p*-tolilsulfanil-trimetilsililacetilè, 245



Es procedí amb la metòdica descrita per Green i col·laboradors a: Nebois, P.; Kann, N.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7690-7692.

2.57 g (22.5 mmol) d'una suspensió de KH al 35% es renta 3 vegades amb hexà sobre sodi sota atmosfera inert. S'afegeixen 20 mL de THF anhidre i la suspensió s'agita vigosament. S'afegeixen gota a gota 1.86 g (15 mmol) de 4-metiltiofenol en 20 mL de THF anhidre. Un cop cessa el desprendiment d'hidrogen es refreda la suspensió a -50 °C i s'afegeixen 2.16 g (16.7 mmol) de tricloroetilè en 15 mL de THF gota a gota. A continuació s'afegeixen 40 μL de metanol anhidre. Es deixa augmentar la temperatura fins a temperatura ambient i s'agita fins que cessa el desprendiment de gas. Es forma una suspensió marronosa que es refreda novament a -70 °C i s'afegeixen poc a poc 10 mL (33 mmol) de BuLi 3.3M en hexà. Al cap de 30 minuts es deixa escalfar la mescla fins a -40 °C durant 30 minuts. Transcorregut aquest temps s'afegeixen 5.7 mL (45 mmol) de clorotrimetilsilà en 5 mL de HMPA. La reacció es deixa agitant una hora a temperatura ambient i es tracta, amb cura, amb 3 mL de metanol. S'aboca la mescla sobre 60 mL d'una solució saturada de clorur amònic i el producte s'extreu amb pentà (3 x 40 mL). Els extractes orgànics es renten amb aigua (3 x 30 mL), s'assequen sobre MgSO_4 , es filtren i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà) i s'obtenen 2.5 g (11.3 mmol, 75%) del producte desitjat en forma d'oli incolor.

IR (KBr): ν_{max} 2961, 2097, 1791, 1250, 883, 843 cm^{-1} .

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 0.24 (s, 9H), 2.33 (s, 3H), 7.15 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J = 8$ Hz, 2H), ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 0.0 (CH_3), 20.9 (CH_3), 90.8 (C), 105.5 (C), 126.5 (CH), 128.8 (C), 130.0 (CH), 136.6(C) ppm.

EM (IQ-NH₃) m/z = 238 ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 22%), 221 ($([\text{M} + \text{H}]^+$, 14%), 220 ($[\text{M}]^+$, 6%), 107 (100%).

EMAR (IE): Calc. per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{O}_7 + \text{H}$ 221.0820, trobat 221.0852.

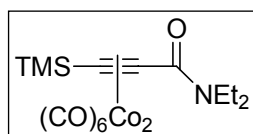
6.5. Síntesi dels complexos de dicobalt hexacarbonil.

Els complexos del trimetilsililacetilè **11**, fenilacetilè **19**, 2-metil-3-butin-2-ol **21**, i propinol **121** foren preparats a partir dels respectius acetilens comercials per tractament amb un equivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en hexà i purificats per filtració amb SiO_2 .

El complex de dicobalt hexacarbonil del bis(tert-butilsulfonil)etí **175** es preparà d'acord amb el procediment descrit al nostre grup de recerca que es pot trobar a: Verdaguer, X.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Riera, A.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. -. *Organometallics* **1999**, *18*, 4275-4285 .

El bis(tert-butilsulfonil)etí es sintetitzà d'acord amb la metodologia descrita, també, al nostre grup de recerca a: Riera, A.; Marti, M.; Moyano, A.; Pericas, Miquel A.; Santamaria, J. *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 2173-2176.

6.5.1 Complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-Dietil-3-trimetilsililpropinamida, **131**



A una solució de *N,N*-dietil-3-trimetilsililpropinamida **126** (500 mg, 2.54 mmol) en hexà (10 mL) sota atmosfera de nitrogen s'afegeixen 960 mg (2.54 mmol) de dicobalt octacarbonil. La

reacció es deixa evolucionar a temperatura ambient fins que s'atura el despreniment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant, de color vermell intens, es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà, després Hexà/AcOEt 90/10). S'obtenen 1.16 g (2.41 mmol, 95% rdt.) del complex desitjat en forma d'oli vermell.

IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 2974, 2093, 2053, 2023, 1619 cm^{-1} .

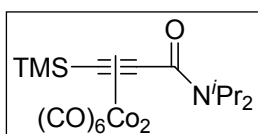
^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): δ 0.30 (s, 9H), 0.78–0.98 (m, 6H), 3.15–3.33 (m, 4H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, C_6D_6): δ 0.6 (CH_3), 12.6 (CH_3), 14.3 (CH_3), 40.2 (CH_3), 42.5(CH_3), 83.2 (C), 97.3 (C), 164.7 (C), 200.0 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/z = 742 ($[\text{2M} - 8\text{CO}]^+$, 49%), 484 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 39%), 456 ($[\text{M} - 28]^+$, 75%), 399 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA) Calc. per $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Co}_2\text{NO}_7\text{Si} + \text{H}$: 483.9673, trobat: 483.9666.

6.5.2 Complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-Diisopropil-3-trimetilsililpropinamida, 132



A una solució de *N,N*-Disopropil-3-trimetilsililpropinamida **127** (400 mg, 1.76 mmol) en hexà (10 mL) sota atmosfera de nitrogen s'afegeixen 665 mg (1.76 mmol) de dicobalt octacarbonil. La reacció es deixa evolucionar a temperatura ambient fins que s'atura el despreniment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant, de color vermell intens, es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà, després Hexà/AcOEt 90/10). S'obtenen 880 mg (1.70 mmol, 96% rdt.) del complex desitjat en forma d'oli vermell.

IR (KBr): ν_{max} 2968, 2093, 2053, 2024, 1621 cm^{-1} .

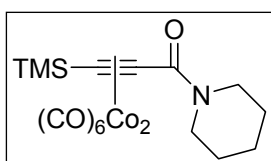
^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.41 (s, 9H), 1.00 (d, J = 7 Hz, 6H), 1.53 (d, J = 7 Hz, 6H), 3.09 (h, J = 7 Hz, 1H), 4.72 (h, J = 7 Hz, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 0.4 (CH_3), 20.4 (CH_3), 20.5 (CH_3), 46.7 (CH), 49.6 (CH), 85.2 (C), 99.1 (C), 163.7 (C), 200.0 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/z = 512 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 39%), 484 ($[\text{M} - \text{CO} + \text{H}]^+$, 75%), 427 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA) Calc. per $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{NO}_7\text{Si}$: 511.9986, trobat: 511.9961.

6.5.3 Complex de dicobalt hexacarbonil de la piperidinilamida de l'àcid 3-trimetilsililpropionic, 133



A una solució de piperidinilamida de l'àcid 3-trimetilsililpropionic **128** (300 mg, 1.44 mmol) en hexà (10 mL) sota atmosfera de nitrogen s'afegeixen 520 mg (1.44 mmol) de

dicobalt octacarbonil sòlid. La reacció es deixa evolucionar a temperatura ambient fins que s'atura el despreniment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant, de color vermell intens, es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà, després Hexà/AcOEt 90/10). S'obtenen 670 mg (1.35 mmol, 94% rdt.) del complex desitjat en forma de sòlid roig.

IR (KBr): ν_{\max} 2940, 2093, 2053, 2022, 1622 cm⁻¹.

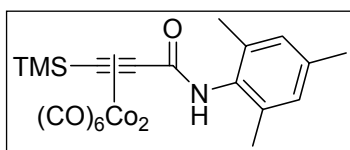
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.39 (s, 9H), 1.25 (sa, 6H), 3.52 (sa, 4H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 0.7 (CH₃), 24.6 (CH₂), 26.2 (CH₂), 44.1 (CH₂), 47.5 (CH₂), 81.9 (C), 97.0 (C), 164.2 (C), 200.0 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/z = 496 ([M + H]⁺, 46%), 468 ([M - CO + H]⁺, 79%), 411 ([M - 3CO]⁺, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA) Calc. per C₁₇H₁₉Co₂NO₇Si + H: 495.9673, trobat: 495.9667.

6.5.4 Complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-mesitil-3-trimetilsilpropinamida, 134



A una dissolució de *N*-Mesitil-3-trimetilsilpropinamida **129** (250 mg, 0.96 mmol) em hexà (10 mL) en atmosfera de nitrogen s'afegeixen 370 mg (0.96 mmol) de dicobalt

octacarbonil La reacció es deixa evolucionar a temperatura ambient fins que s'atura el despreniment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant, de color vermell intens, es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà, després Hexà/AcOEt 90/10). S'obtenen 523 mg (0.96 mmol, rdt. quantitatiu) del producte d'interès en forma de sòlid vermell.

Pf: 80–82 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 2953, 2094, 2055, 2028, 1670, 1557, 1484, 1452, 1248 cm⁻¹.

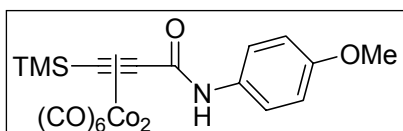
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.29 (s, 9H), 2.09 (s, 3H), 2.18 (s, 6H), 6.69 (s, 2H), 6.79 (sa, 1H, NH) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 0.4 (CH₃), 18.3 (CH₃), 20.9 (CH₃), 82.1 (C), 98.2 (C), 128.3 (CH), 129.2 (CH), 131.82 (C), 135.39 (C), 137.06 (C), 164.87 (C), 199.4 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/z = 1090 ([2M]⁺, 43%), 546 ([M + H]⁺, 61%) 433 ([M - 4CO]⁺, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₂₁H₂₁Co₂NO₇Si + H 545.9830, trobat 545.9821.

6.5.5 Complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-(4-metoxifenil)-3-trimetilsililpropinamida, 135



A una dissolució de *N*-(4-metoxifenil)-3-trimetilsililpropinamida **130** (500 mg, 1.02 mmol) en hexà (20 mL) sota atmosfera de nitrogen, s'afegeixen 385 mg de dicobaltoctacarbonil (1.02 mmol). La reacció es deixa evolucionar a temperatura ambient fins que s'atura el despreniment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant, de color vermell, es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà, després Hexà/AcOEt 90/10). S'obtenen 519 mg (0.98 mmol, 96% rdt.) del complex d'interès en forma de sòlid vermell.

Pf: 89–91 °C (descomposició).

IR (KBr): ν_{\max} 2096, 2057, 2027, 1662, 1512, cm⁻¹.

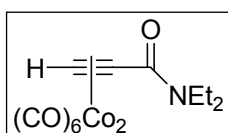
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.29 (s, 9H), 3.22 (s, 3H), 6.67 (d, J = 9 Hz, 1H), 7.51 (d, J = 9 Hz, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 0.4 (CH₃), 55.0 (CH₃), 82.2 (CH), 98.3 (C), 114.7 (CH), 121.0 (CH), 131.8 (C), 157.0 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/z = 1066 ([2M]⁺, 11%), 534 ([M + H]⁺, 94%), 449 ([M - 3CO]⁺, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₁₉H₁₈Co₂NO₇Si: 533.9466, trobat: 533.9486.

6.5.6 Complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-dietilpropinamida, 136



600 mg (1.24 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-dietil-3-trimetilsililpropinamida **131** es dissolen en 20 mL de metanol. S'afegeixen 20 mL d'una dissolució tampó de KHCO₃/K₂CO₃ (6.2·10⁻³ M) aquosa. La mescla resultant s'agita a 40 °C fins que no es detecta complex de partida per CCF (unes 18–20 hores). En aquest punt s'afegeixen 20

mL d'aigua de manera que precipita el complex, i la mescla es filtra a través de Celite[®]. Es desestima el filtrat i el complex es recupera eluint amb diclorometà. Es separen les fases i la fase orgànica s'asseca sobre MgSO₄, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 380 mg (0.92 mmol, 74% rdt.) del complex d'interès en forma d'oli vermell que cristal·litza a la nevera.

IR (film): ν_{\max} 2976, 2931, 2098, 2056, 2026, 1617, 1534 cm⁻¹.

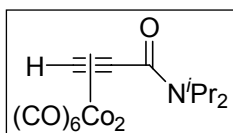
¹H-RMN (300 MHz, C₆D₆): δ 0.87 (t, $J=9$ Hz, 3H), 1.04 (t, $J=9$ Hz, 3H), 3.06 (q, $J=9$ Hz, 2H), 3.33 (q, $J=9$ Hz, 2H), 5.39 (s, 1H) ppm.

¹³C-RMN (75 MHz, C₆D₆): δ 12.9 (CH₃), 14.7 (CH₃), 41.0 (CH₂), 42.6 (CH₂), 71.7 (CH) 81.2 (C), 164.6 (C), 299.2 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/z=$ 823 ([2M + H]⁺, 9%), 682 ([2M - 5CO]⁺, 48%), 626 ([2M - 7CO]⁺, 74%), 412 ([M]⁺, 77%), 384 ([M - CO]⁺, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per: C₁₃H₁₂Co₂NO₇ 411.9277, trobat: 411.9279.

6.5.7 Complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-diisopropilpropinamida, 137



550 mg (1.25 mmol) del complex de cobalt de la *N,N*-Diisopropil-3-trimethylsilylpropinamida **132** es dissolen en 30 mL de metanol. S'afegeixen 15 mL de solució tampó de KHCO₃/K₂CO₃ (6.2·10⁻³

M) aquosa. La mescla resultant s'escalfa a 40 °C fins que no es detecta complex de partida per CCF (aproximadament 18 hores). En aquest punt s'afegeixen 30 mL d'aigua, fent precipitar, així, el complex. La mescla es filtra sobre Celite[®], es rebutja el filtrat i el producte s'elueix amb diclorometà. Es separen les fases, la fase orgànica s'asseca sobre MgSO₄, es filtra i s'evapora el dissolvent a destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 395 mg (0.90 mmol, 72% rdt.) d'un sòlid vermell que correspon al complex d'interès

IR (KBr): ν_{\max} 3053, 2097, 2050, 2007, 1606, 1524 cm⁻¹.

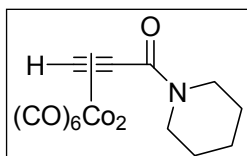
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.96 (sa, 6H), 1.54 (sa, 6H), 3.13 (sa, 1H), 4.30 (sa, 1H), 5.48 (sa, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 20.5 (CH₃), 46.7 (CH), 49.6 (CH), 72.9(CH), 83.5 (C), 163.9 (C), 199.2 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/z=$ 440 ($[M + 1]^+$, 65%), 412 ($[M + H - CO]^+$, 63%), 355 ($[M - 4CO]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $C_{15}H_{15}Co_2NO_7 + 2H$: 440.9669, trobat: 440.9676.

6.5.8 Complex de dicobalt hexacarbonil de la piperidinilamida de l'àcid propiòic, 138



450 mg (0.90 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de la piperidinilamida de l'àcid 3-trimetilsililpropiòic **133** es dissolen en 20 mL de metanol. S'afegeixen 15 mL de solució tampó de $KHCO_3/K_2CO_3$ ($6.2 \cdot 10^{-3}$ M) aquosa. La mescla resultant s'escalfa a 40 °C fins que no es detecta complex de partida per CCF (18–20 hores). En aquest punt s'afegeixen 30 mL d'aigua, de manera que precipita el complex. La mescla es filtra sobre Celite[®], es rebutja el filtrat i el producte s'elueix amb diclorometà. Es separen les fases, la fase orgànica s'asseca sobre $MgSO_4$, es filtra i s'elimina el dissolvent a destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 295 mg (0.67 mmol, 74% rdt.) del complex d'interès en forma d'oli vermell.

IR (film): ν_{max} 2945, 2099, 2057, 2024, 1608 cm^{-1} .

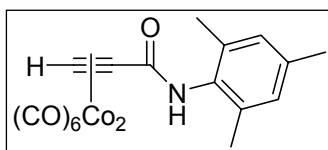
¹H-RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 1.14 (sa, 6H), 3.11 (sa, 2H), 3.48 (sa, 2H), 5.34 (s, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 24.6 (CH_2), 25.7 (CH_2), 26.7 (CH_2), 44.0 (CH_2), 47.39 (CH_2), 72.1 (CH), 81.4 (C), 164.2 (C), 199.3 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/z=$ 847 ($[2M + H]^+$, 16%), 424 ($[M + 1]^+$, 97%), 396 ($[M + H - CO]^+$, 100%), 339 ($[M - 4CO]^+$, 56%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $C_{14}H_{11}Co_2NO_7 + H$: 423.9278, trobat: 423.9275.

6.5.9 Complex de dicobalt hexacarbonil de N-mesitilpropinamida, 139



560 mg (1.03 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de N-mesitil-3-trimetilsililpropinamida **134** es dissolen en 30 mL de metanol. S'afegeixen 15 mL de solució tampó de

KHCO₃/K₂CO₃ (6.2·10⁻³ M) aquosa. La mescla resultant s'escalfa a 40 °C fins que no es detecta complex de partida per CCF (16 hores). S'afegeixen 30 mL d'aigua per tal de precipitar el complex. La mescla es filtra sobre Celite[®], es rebutja el filtrat i el producte s'elueix amb diclorometà. Es separen les fases, la fase orgànica s'asseca sobre MgSO₄, es filtra i s'evapora el dissolvent a destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 452 mg (0.96 mmol, 93% rdt.) del complex d'interès en forma de sòlid vermell.

Pf: 134–145 °C (descomp.)

IR (KBr): ν_{\max} 3247, 3097, 2100, 2056, 2042, 2023, 2012, 1634, 1506, cm⁻¹.

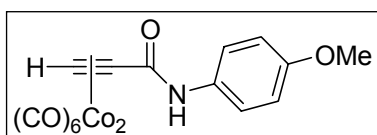
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 2.11 (s, 3H), 2.16 (s, 6H), 5.68 (s, 1H), 6.60 (sa, 1H), 6.71 (s, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 18.3 (CH₃), 21.0 (CH₃), 73.1 (CH), 82.9 (C) 129.2 (CH), 131.9 (C), 135.5 (C), 137.1 (C), 164.57 (C) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/z = 806 ([2M - 5CO]⁺, 18%), 778 ([2M - 6CO]⁺, 23%), 473 ([M]⁺, 32%), 445 ([M - CO]⁺, 47%), 361 ([M - 4CO]⁺, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₁₈H₁₄Co₂NO₇: 473.9434, trobat: 473.9453.

6.5.10 Complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-(4-metoxifenil)propinamida, 140



450 mg (0.84 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-(4-metoxifenil)-3-trimetilsililpropinamida **135** es dissolen en 30 mL de

metanol. S'afegeixen 15 mL de solució tampó de KHCO₃/K₂CO₃ (6.2·10⁻³ M) aquosa. La mescla resultant s'escalfa a 40 °C fins que no es detecta complex de partida per CCF (16 hores). S'afegeixen 30 mL d'aigua per tal de precipitar el complex el qual es filtra sobre Celite[®], es rebutja el filtrat i el producte s'elueix amb diclorometà. Es separen les fases, la fase orgànica s'asseca sobre MgSO₄, es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 240 mg (0.52 mmol, 64 % rdt.) del complex d'interès en forma de sòlid vermell.

IR (KBr): ν_{\max} 3291, 2101, 2061, 2083, 1635, 1512 cm⁻¹.

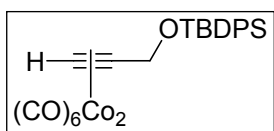
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 3.23 (s, 3H), 5.58 (s, 1H), 6.67 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 7.24 (sa, 1H), 7.45 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 54.9 (CH_3), 72.7 (CH), 83.0 (C), 114.5 (CH), 121.4 (CH) 131.7 (C), 157.1 (C), 164.2 (C), 198.6 (C) ppm.

EM ($\text{FAB}^+\text{-NBA}$) $m/z=922$ ($[\text{2M}]^+$, 10%), 462 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 377 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 43%).

EMAR ($\text{FAB}^+\text{-NBA}$): Calc. per $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{NO}_8$ 461.9070 trobat 461.9079.

6.5.11 Complex de dicobalt hexacarbonil de *3-tert*-butildifenilsiloxipropí, 201



1.08 g de *3-tert*-butildifenilsiloxipropí **200** (3.67 mmol) es dissolen, sota atmosfera inert, en 10 mL d'hexà. S'afegeix 1.32 g (3.67 mmol) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sòlid. Es deixa la mescla agitant fins

que no s'observa despreniment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es filtra a través d'alúmina neutra i s'elueix amb hexà. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i s'obtenen 2.02 g (3.48 mmol, 95% rdt) d'un oli vermell que cristal·litza a la nevera el qual correspon al producte d'interès.

IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 2095, 2053, 2024, cm^{-1} .

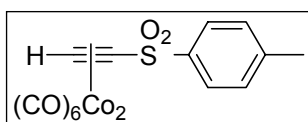
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 1.18 (sa, 3H), 4.62 (sa, 2H), 5.37 (sa, 1H), 7.24 (sa, 6H), 7.77 (sa, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 19.4 (C), 26.8 (CH_3), 65.0 (CH_2), 72.0 (CH), 95.7 (C), 127.0–1.28.0 (CH, superosat a C_6D_6) 130.3 (CH), 133.4 (C), 136.0 (CH) ppm.

EM ($\text{FAB}^+\text{-NBA}$) $m/z=496$ ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 37%), 412 ($[\text{M} - 6\text{CO}]^+$, 100%)

EMAR ($\text{FAB}^+\text{-NBA}$): Calc. per $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{O}_7\text{Si} - 3\text{CO}$: 495.9951 trobat 495.9941.

6.5.12 Complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfonilacetilè, 141



A una dissolució de *p*-tolilsulfoniltrimetilsilil acetilè **142**, (1.0 g, 3.96 mmol) en èter dietílic (40 mL) i sota atmosfera de nitrogen s'afegeixen 1.42 g de dicobalt octacarbonil sòlid

(4.10 mmol). La mescla es deixa agitant fins que cessa el despreniment de CO. S'evapora el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el residu es redissol en MeOH

(120 mL). S'afegeix un tampó de $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ aquòs (6.2×10^{-3} M, 25 mL) i la mescla s'agita a 40°C durant 24 hores (fins que no es detecta complex intermedi per CCF). En aquest punt s'afegeixen 40 mL d'aigua i es filtra la mescla a través de sílica. El complex s'elueix completament amb CH_2Cl_2 , s'asseca la fase orgànica amb MgSO_4 , es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 1.5 g (3.2 mmol, 81%) d'un sòlid taronja que correspon a **142**.

Pf: $155\text{--}165^\circ\text{C}$ (descomposició).

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2017, 2083, 2064, 2053, 2033, 2020 cm^{-1} .

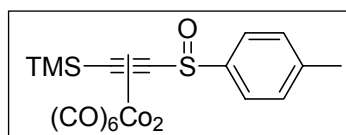
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 2.43 (s, 3H), 6.24 (s, 1H), 7.35 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8$ Hz, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 21.6 (CH_3), 73.0 (CH), 93.3 (C), 127.7 (CH), 129.7 (CH), 138.1 (C), 144.7 (C), 196.6 (sa, $6 \times \text{CO}$) ppm.

EM (FAB^+ -NBA) $m/z = 467$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 91%), 438 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 46%), 410 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 80%), 382 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 88%), 355 ($[\text{M} + \text{H} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

AE Calc. per $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Co}_2\text{O}_8\text{S}$: C 38.65, H 1.73, S 6.88, trobat: C 38.99, H 1.95, S 6.87.

6.5.13 Complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfinil trimetilsililacetilè, **246**



Es goteja una solució freda (0°C) de *m*-CPBA (417 mg, 2.42 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) sobre una dissolució de *p*-tolilsulfanil trimetilsililacetilè **245** (495 mg, 2.2 mmol) en

CH_2Cl_2 (50 mL) en fred (0°C) sota atmosfera de nitrogen durant 30 minuts. Un cop finalitzada l'addició es deixa agitant durant 30 minuts a 0°C . En aquest punt s'extrau la reacció amb una solució saturada de NaHCO_3 (2 x 50 mL), es renta amb salmorra i s'asseca (MgSO_4). S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i s'obtenen 500 mg del sulfòxid intemedi. Es redissol el cru en Et_2O (30 mL) i s'afegeix $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sòlid (750 mg, 2.2 mmol). Es deixa evolucionar la reacció fins que s'atura el desprendiment de CO (1h). S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/ AcOEt , 95:5) per tal d'obtenir 730 mg (1.36 mmol, 62%) del complex desitjat com un sòlid vermell.

Pf: $56\text{--}57^\circ\text{C}$.

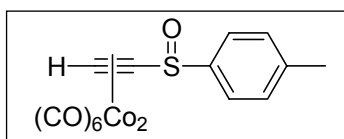
IR (KBr): ν_{\max} 2097, 2060, 2037, 2012 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.34 (s, 9H), 2.40 (s, 3H), 7.35 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8$ Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 0.4 (CH_3), 21.4 (CH_3), 84.3 (C), 121.2 (c), 124.0 (CH), 129.6 (CH), 141.2 (C), 143.0 (C), 198.1 (sa, 6CO) ppm.

AE: Calc. per $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{O}_7\text{SSi}$: C 41.39, H 3.09, S 6.14, trobat C 40.95, H 3.08, S 6.23.

6.5.14 Complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfinilacetilè, 243



Es dissolen 330 mg (0.63 mmol) del complex de *p*-tolilsulfinil trimetilsililacetilè **246** en 10 mL de metanol.

S'afegeixen 2.5 mL de solució tampó $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (6.2×10^{-3} M) aquosa i la mescla s'agita a temperatura ambient durant 20 h (fins que no es detecta el complex de partida per CCF). En aquest punt s'afegeixen 10 mL d'aigua i es filtra la mescla a través de Celite[®]. Es desestima el filtrat i el complex sòlid roig es recupera eluïnt amb CH_2Cl_2 . S'asseca la dissolució sobre MgSO_4 , es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. S'obtenen 208 mg (0.46 mmol, 73%) del producte desitjat en forma de sòlid vermell

Pf: 90-100 °C (descomposició).

IR (KBr): ν_{\max} 2101, 2076, 2037, 2022 cm^{-1} .

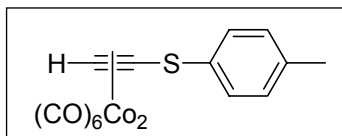
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 2.40 (s, 3H), 6.33 (s, 1H), 7.32 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.57 (d, $J = 8$ Hz, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 21.4 (CH_3), 75.3 (CH), 105.2 (C), 123.7 (CH), 129.7 (CH), 141.9 (C), 143.1 (C), 197.5 (sa, 6CO) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/z = 451$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 65%), 311 ($[\text{M} + \text{H} - 5\text{CO}]^+$, 92%), 281 ($[\text{M} + \text{H} - 6\text{CO}]^+$, 100%).

AE: Calc. per $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{O}_7$: C 40.02, H 1.79, S 7.12, trobat C 39.48, H 1.87, S 7.20.

6.5.15 Complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfanilacetilè, 244



Es dissolen 200 mg (0.9 mmol) de *p*-tolilsulfanil-trimetilsililacetilè **245** en 10 mL d'hexà. S'afegeixen 306 mg (0.9 mmol) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. S'agita la solució a

temperatura ambient fins que cessa el desprendiment de CO. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el residu vermell es redissol en MeOH (5 mL). S'afegeixen 75 mg (0.54 mmol) de K_2CO_3 i s'agita la solció a temperatura ambient durant 0.5h fins que no es detecta el complex intermedi per CCF. En aquest punt el dissolvent es concentra fins la meitat destil·lant a pressió reduïda i s'extreu amb hexà (3 x 20 mL). La fase resultant de les extraccions amb hexà es renta amb salmorra (20 mL) i s'asseca sobre MgSO_4 , es filtra i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. Es purifica el cru mitjançant cromatografia en columna (SiO_2 , hexà). S'obtenen 233 mg (0.54 mmol, 60%) del producte desitjat en forma d'oli vermell purpuri.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2095, 2054, 2026 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 2.43 (sa, 3H), 6.41(sa, 1H), 7.27 (sa, 2H), 7.50 (sa, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 21.2 (CH_3), 130.0, 131.2, 139.7, 198.7 (broad, 6CO) ppm.

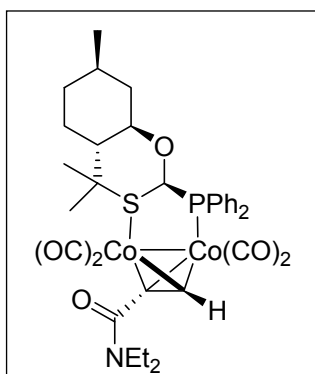
EM (FAB⁺-NBA) m/z = 434 ($[\text{M}]^+$, 12%), 406 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 75%), 350 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 75%).

6.6 Síntesi dels complexos amb lligands bidentats PuPHOS, CamPHOS i derivats

6.6.1 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-Et}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPS})$, **143a** i **143b**

Es dipositen 200 mg (0.47 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil **136**, 187 mg (0.47 mmol) de complex PuPHOS-borà i 112 mg de DABCO (1.0 mmol) en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'afegeixen 5 mL de toluè. S'escalfa la mescla a 65 °C i es desplaça periòdicament el CO del medi connectant el sistema al buit i reomplint amb argó. Es segueix la reacció per CCF; es pot observar la formació de dos nous complexos i l'evolució fins a la formació majoritària d'un d'ells. Al cap de 12 hores el dissolvent s'elimina a destil·lant a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 90:10 fins que el complex menys polar ha eluït completament i després gradient fins a 60:40). S'obtenen 229 mg (0.31 mmol, 66%) del complex majoritari (menys polar) **143a** i 7.2 mg (0.01 mmol, 2%) del complex minoritari (més polar) **143b**.

Complex majoritari **143a**:



Escuma vermella.

IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 2962, 2032, 2002, 1972, 1953, 1587, 1262 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 0.45–0.50 (m, 2H), 0.63 (d, $J=6$ Hz, 3H), 0.74–0.79 (m, 2H), 0.96 (t, $J=7$ Hz, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.06 (t, $J=7$ Hz, 3H), 1.14–1.18 (m, 2H), 1.28 (m, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.55 (m, 1H), 3.12–3.23 (m, 2H), 3.32–3.38 (m, 1H), 3.42–3.48 (m, 1H), 3.52–3.60 (m, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.03–7.23 (m, 6H), 7.40 (s, 1H), 7.90 (m, 2H), 8.14 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 13.3 (CH), 15.0 (CH_3), 18.7 (CH_3), 21.9 (CH_3), 25.0 (CH_2), 27.5 (CH_3), 30.9 (CH), 34.3 (CH_2), 40.9 (CH_2), 41.2 (CH_2), 43.0 (CH_2), 49.6 (d, $J_P=9$ Hz, C), 50.8 (CH), 72.9 (CH), 79.0 (d, $J_P=4$ Hz, CH) 85.7 (d, $J_P=27$ Hz, CH), 128.4 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (d, $J_P=2$ Hz, CH), 130.7 (d, $J_P=2$ Hz, CH), 132.1 (d, $J_P=$

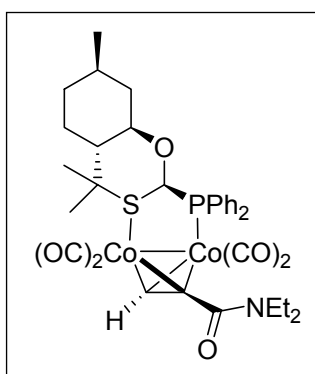
37 Hz, C), 132.7 (d, $J_P=11$ Hz, C), 135.4 ($J_P=12$ Hz, CH), 136.1 ($J_P=37$ Hz, C), 170.8 (C) ppm.

^{31}P -RMN: (121 MHz, C_6D_6): δ 50.1 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=627$ ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 24%), 221 (100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS} - 4\text{CO}$: 627.1181, trobat 627.1174.

Complex minoritari **143b**:



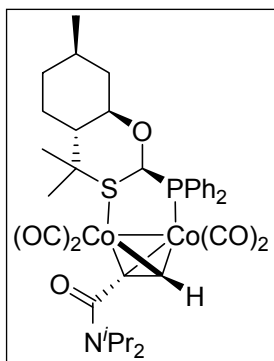
Escuma vermella.

IR (film): $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ 2926, 2026, 1998, 1966, 1591, 1482, 1262 cm^{-1} .

^1H -RMN: (400 MHz, C_6D_6): δ 0.69 (m, 4H), 0.80–1.65 (m, 13H), 0.96 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 2.92 (m, 1H), 3.35 (m, 1H), 3.51 (m, 1H), 3.63 (m, 2H), 5.96 (d, $J=1$ Hz, 1H), 7.00–7.26 (m, 6H), 7.71 (m, 2H), 7.92 (m, 2H)

6.6.2 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPS})$, **144a** i **144b**

Es procedeix igual que en **143a** emprant 80 mg (0.18 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil **137**, 72 mg (0.18 mmol) de complex PuPHOS-borà, 30 mg (0.28 mmol) de DABCO i 5 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C un total de 8 hores. El cru es purifica mitjançant cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 90:10 fins que el complex menys polar ha eluït completament i després gradient fins a 60:40). S'obtenen 92 mg (0.12 mmol, 67%) del complex majoritari (menys polar) **144a** i 5.0 mg (0.01 mmol, 3.6%) del complex minoritari (més polar) complex **144b**.

Complex majoritari **144a**:

Escuma vermella.

IR (film): $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ 2928, 2030, 1999, 1955, 1590, 1487, 1297 cm^{-1} . **^1H -RMN**: (500 MHz, C_6D_6): δ 0.35–0.38 (m, 2H), 0.62–0.66 (m, 3H), 0.70–0.80 (m, 2H), 0.98–1.02 (m, 6H), 1.07 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 1.16–1.36 (m, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.56–1.62 (m, 7H), 3.17–3.25 (m, 1H), 3.26–3.35 (m, 1H), 4.60–4.80 (m, 1H), 5.66 (s, 1H), 7.00–7.24 (m, 7H), 7.92 (m, 2H), 8.16 (m, 2H) ppm. **^{13}C -RMN** (100 MHz, C_6D_6): δ 18.8 (CH_3), 20.96 (CH_3), 21.06 (CH_3), 21.9 (CH_3), 25.0 (CH_3), 27.4 (CH_3), 30.9 (CH), 34.3 (CH_2), 41.2 (CH_2), 46.4 (CH), 49.4 (d, $J_P = 8$ Hz, C), 49.6 (CH), 50.8 (CH), 78.5 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 79.1 (d, $J_P = 4$ Hz, CH), 89.3 (m, CH), 129.6 (CH), 130.7 (CH), 132.3 (d, $J_P = 36$ Hz, C), 132.8 (CH), 139.9 (CH), 135.3 (CH), 135.4 (CH), 136.21 (d, $J_P = 36$ Hz, C), 170.5 (C) ppm, **^{31}P -RMN** (121 MHz, C_6D_6): δ 53.1 ppm.**EM** (FAB⁺-NBA) $m/e = 768$ ($[\text{M} + 1]^+$, 1%), 727 ($[\text{M} - 40]^+$, 37%), 655 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).**EMAR** (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS} - 4\text{CO}$: 655.1181, trobat 627.1174Complex minoritari **144b**:

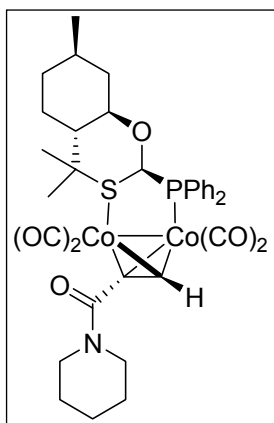
Escuma vermella

IR (film): $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ 2927, 2026, 1997, 1967, 1593, 1436, 1305 cm^{-1} .**6.6.3 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(-\text{CH}_2)_5\text{-N})\text{-COC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPS})$, **145a** i **145b****

Es procedeix de la mateixa forma que en **143a** emprant 250 mg (0.57 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil **138**, 226 mg (0.57 mmol) de complex PuPHOS-borà, 95 mg (0.84 mmol) de DABCO i 5 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C un total de 25 hores. El cru es purifica mitjançant cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 90:10 fins que el complex menys polar ha eluït completament i després s'efectua un gradient fins a 60:40). S'obtenen 281 mg (0.37 mmol, 65%) del complex majoritari

(menys polar) **168a** i 41 mg (0.05 mmol, 9%) del complex minoritari (més polar) complex **168b**.

Complex majoritari **145a**:



Oli vermell

IR (film): ν_{\max} 2933, 2856, 2030, 1998, 1969, 1956, 1588, 1496 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 0.36 (m, 2H), 0.62 (d, $J = 6$ Hz, 3H), 0.76 (m, 2H), 1.00 (s, 3H), 1.18 (m, 3H), 1.21–1.41 (m, 9H), 1.55 (m, 1H), 3.20–3.40 (m, 2H), 3.57 (sa, 2H), 3.87 (m, 1H), 5.71 (s, 1H), 7.00–7.30 (m, 7H), 7.98 (m, 2H), 8.19 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 18.6 (CH_3), 21.9, (CH_3), 25.0 (CH_2), 26.3 (CH_2), 26.9 (CH_2), 27.5 (CH_3), 30.9 (CH), 34.3 (CH_2), 41.2 (CH_2), 43.7 (CH_2), 47.62 (CH_2), 49.6 (C), 49.7 (C), 50.8 (CH), 79.1 (CH), 85.7 (CH), 129.5 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (d, $J_P = 35$ Hz, C), 132.7 (CH), 132.9 (CH), 135.4 (CH), 135.6 (CH), 136.1 (d, $J_P = 37$ Hz, C), 170.7 (C) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (121 MHz, C_6D_6): δ 52.6 ppm.

EM ($\text{FAB}^+ - \text{NBA}$) $m/e = 752$ ($[\text{M} + 1]^+$, 5%), 668 ($[\text{M} + \text{H} - 3\text{CO}]^+$, 16%), 639 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR ($\text{FAB}^+ - \text{NBA}$): Calc. per $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS} + \text{H}$: 752.1056, trobat: 752.1085.

Complex minoritari **145b**:

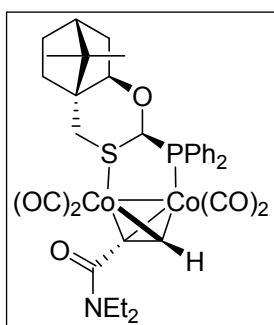
Oli vermell.

IR (film); $\nu_{\max} = 2926, 2854, 2066, 2026, 1996, 1967, 1594, 1435, 1219 \text{ cm}^{-1}$.

6.6.4 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-Et}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{OPS})$, **146a** i **146b**

Es dipositen 90 mg (0.22 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil **136**, 95 mg (0.22 mmol) de complex CamPHOS-borà i 50 mg de DABCO (0.44 mmol) en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'afegeixen 5 mL de toluè. S'escalfa la mescla a 65 °C i es desplaça periòdicament el CO del medi connectant el sistema al buit i reomplint amb argó. Es monitoritza la reacció per CCF observant la formació de dos nous complexos i l'evolució fins a la formació majoritària d'un. Al cap de 9 hores el dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 90:10 fins que el complex menys polar ha eluït completament i després gradient fins a 60:40). S'obtenen 118 mg (0.18 mmol, 73%) del complex majoritari (menys polar) **146a** i 2.0 mg (0.003 mmol, 1.2%) del complex minoritari (més polar) **146b**.

Complex majoritari **146a**:



Escuma vermella

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3054, 2957, 2031, 1998, 1971, 1586, 1497, 1259 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.50 (s, 3H), 0.56 (m, 1H), 0.74 (m, 1H), 0.86–0.90 (m, 6H), 1.00–1.10 (m, 4H), 1.18–1.34 (m, 3H), 1.60 (m, 1H), 2.86 (dd, $J = 6$ i 13 Hz, 1H), 3.00 (dq, $J = 8$ i 14 Hz, 1H), 3.14 (dd, $J = 6$ i 14 Hz, 1H), 3.34 (dd, $J = 6$ i 14 Hz, 1H), 3.62 (m, 2H), 3.86 (dd, $J = 3$ i 8 Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 6.98–7.14 (m, 6H), 7.49 (s, 1H), 7.63 (m, 2H), 7.98 (m, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 13.8 (CH_3), 15.0 (CH_3), 20.1 (CH_3), 22.8 (CH_3), 27.1 (CH_2), 33.9 (CH_2), 37.3 (CH_2), 39.7 (d, $J_P = 10$ Hz, CH_2), 40.9 (CH_2), 43.3 (CH_2), 44.9 (C), 45.9 (C), 46.7 (CH), 71.9 (C), 77.4 (d, $J_P = 14$ Hz, CH), 87.21 (CH), 88.7 (d, $J_P = 26$ Hz, CH), 87.21 (CH), 88.7 (d, $J_P = 26$ Hz, CH), 128.6 (d, $J_P = 10$ Hz, CH) 129.6 (CH), 130.8 (CH), 131.2 (d, $J_P = 34$ Hz, C), 131.9 (d, $J_P = 10$ Hz, CH), 135.0 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 136.06 (d, $J_P = 38$ Hz, C), 171.4 (C), 202.6 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 52.9 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 738 ($[M + 1]^+$, 10%), 653 ($[M - 3CO]^+$, 46%), 625 ($[M - 4CO]^+$, 100%)

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $C_{34}H_{38}Co_2NO_6PS + H$: 738.0900, trobat: 738.0913.

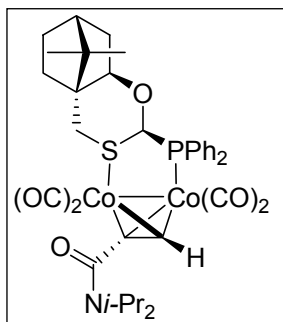
Complex minoritari **146b**:

IR (film): ν_{\max} 2956, 2028, 2000, 1968, 1589, 1481, 1260 cm^{-1} .

6.6.5 Preparació de $Co_2(\mu\text{-}iPr_2NCOC_2H)(CO)_4(\mu\text{-}C_{23}H_{27}OPS)$, **147a** i **147b**

Es procedeix de la mateixa manera que en **146** emprant 300 mg (0.68 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil **137**, 265 mg (0.67mmol) de complex de CamPHOS-borà i 114 mg (1.02 mmol) DABCO en 5 mL de toluè. La reacció es manté a 65 °C durant 9 hores. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 90:10). S'obtenen 456 mg (0.42 mmol, 89%) de **147a**.

Complex majoritari **147a**:



Escuma vermella.

IR (KBr): ν_{\max} 2960, 2030, 1999, 1917, 1586, 1484, 1290 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.50 (s, 3H), 0.50–0.72 (m, 2H), 0.82 (d, $J=6$ Hz, 3H), 0.87 (s, 3H), 0.97 (d, $J=6$ Hz, 3H), 0.87–1.05 (m, 1H), 1.16–1.40 (m, 3H), 1.55–1.58 (m, 1H), 1.60 (d, $J=6$ Hz, 3H), 1.62 (d, $J=6$ Hz, 3H), 2.84 (dd, $J=6$ i 13 Hz, 1H), 3.17 (h, $J=6$ Hz, 1H), 3.65 (d, $J=13$ Hz, 1H), 3.79 (dd, $J=3$ i 8 Hz, 1H), 4.43 (h, $J=6$ Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 6.96–7.22 (m, 7H), 7.63 (m, 2H), 7.94 (m, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 20.1 (CH₃), 20.7 (CH₃), 21.00 (CH₃), 21.05 (CH₃), 21.08 (CH₃), 22.7 (CH₃), 27.1 (CH₂), 33.9 (CH₂), 37.3 (CH₂), 39.8 (d, $J_P=7$ Hz, CH₂), 44.8 (C), 45.9 (C), 46.4 (CH), 46.7 (C), 49.8 (CH), 77.0 (CH), 87.2 (d, $J_P=3$ Hz, CH), 89.4 (d, $J_P=26$ Hz, CH), 128.7 (d, $J_P=9$ Hz, CH), 129.6 (CH), 130.7 (CH), 131.4 (d, $J_P=27$ Hz, C), 131.9 (d, $J_P=11$ Hz, C), 135.0 (d, $J_P=13$ Hz, C), 136.0 (d, $J_P=38$ Hz, C), 171.2 (C) ppm.

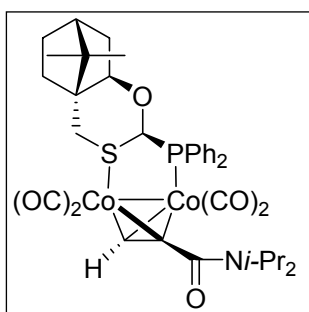
^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 53.4 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/e = 766 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 4%), 710 ($[\text{M} + \text{H} - 2\text{CO}]^+$, 46%), 681 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 13%), 653 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS} + \text{H}$: 766.1213, trobat: 766.1219.

Complex minoritari **147b**

S'obté en un 9% de rendiment en emprar la metodologia descrita per a **170a** usant THF com a dissolvent en comptes de toluè. Els dos complexos es separen per cromatografia de columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 90:10).

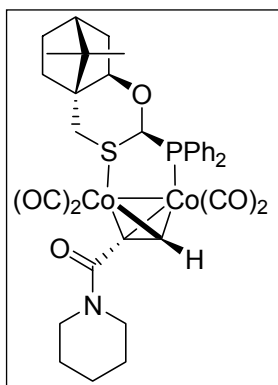


IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2959, 2064, 2027, 1998, 1968, 1599 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.35–0.45 (m, 2H), 0.45 (s, 3H), 0.58 (m, 2H), 0.81 (s, 3H), 0.92 (m, 1H), 1.13–1.23 (m, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.23–1.36 (m, 1H), 1.50 (m, 1H), 1.65 (m, 6H), 2.58 (d, $J=14\text{Hz}$, 1H), 2.76 (dd, $J=6$ i 14Hz , 1H), 3.06 (m, 1H), 3.19 (h, $J=6\text{Hz}$, 1H), 4.89 (s, 1H), 5.37 (h, $J=6\text{Hz}$, 1H), 5.90 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.00–7.20 (m, 6 Hz), 7.60 (m, 2H), 7.73 (m, 2H).

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 53.2 ppm.

6.6.6 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(-\text{CH}_2)_5\text{-N})\text{-COC}_2\text{H}(\text{CO})_4$ ($\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{OPS}$), **148a**



Es procedeix de la mateixa manera que en **146** emprant 150 mg (0.35 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil **138**, 140 mg (0.35 mmol) de complex de CamPHOS-borà i 114 mg (1.02 mmol) DABCO. La reacció es manté a 65 °C durant 18 hores. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 90:10). S'obtenen 190 mg (0.25 mmol, 72%) de **148a**.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2936, 2030, 1998, 1971, 1584, 1490, 1431, 1221 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.51 (s, 3H), 0.57 (m, 1H), 0.88 (s, 3H), 0.90–1.35 (m, 10H), 1.58 (m, 1H), 2.88 (dd, $J = 6$ i 13 Hz, 1H), 3.19 (m, 1H), 3.42 (m, 2H), 3.79 (m, 2H), 3.88 (m, 1H), 5.71 (s, 1H), 6.96–7.20 (m, 7H), 7.61 (m, 2H), 7.94 (m, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 20.0 (CH₃), 22.5 (CH₃), 24.7 (CH₂), 26.0 (CH₂), 26.6 (CH₂), 26.9 (CH₂), 33.7 (CH₂), 33.1 (CH₂), 39.7 (d, $J_P = 10$ Hz, CH₂), 43.6 (CH₂), 44.7 (C), 45.7 (CH), 46.5 (C), 47.7 (CH₂), 77.5 (CH), 87.0 (CH), 88.4 (d, $J_P = 27$ Hz, CH), 129.4 (CH), 130.6 (CH), 131.2 (d, $J_P = 38$ Hz, C), 131.7 (d, $J_P = 11$ Hz, CH), 134.7 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 135.7 (d, $J_P = 37$ Hz, C), 171.1 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ 53.5 ppm.

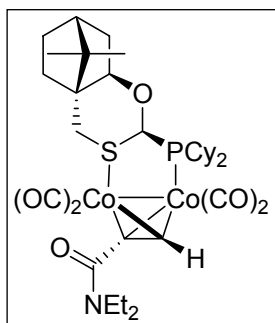
EM (FAB⁺-NBA) $m/e = 750$ ([M + H]⁺, 4%), 665 ([M - 3CO]⁺, 36%), 637 ([M - 4CO]⁺, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₃₅H₃₈Co₂NO₆PS + H : 750.0900, trobat: 750.0900.

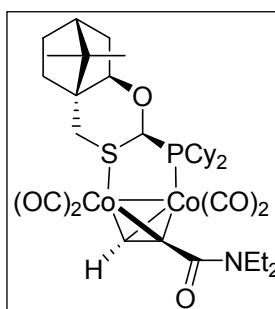
EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₃₅H₄₂Co₂NO₅PS ([M - CO]⁺): 766.1213, trobat: 766.1219.

6.6.7. Preparació de Co₂(μ-Et₂NCOC₂H)(CO)₄(μ-C₂₃H₃₉OPS), **149a** i **149b**.

Es dipositen 150 mg (0.36 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil **136**, 147 mg (0.36 mmol) del complex de CyCamPHOS-borà, 60 mg **92**, (0.5 mmol) de DABCO i 5 mL de toluè en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'escalfa la mescla 65 °C. El CO del medi s'elimina periòdicament efectuant el buit i reomplint amb argó. Es segueix l'evolució de la reacció per CCF. Al cap de 18 hores de reacció s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 90:10 fins que ha eluït completament el complex menys polar (majoritari), després gradient fins a 60:40). S'obtenen 132 mg (0.18 mmol, 51%) del complex majoritari **149a** i 40 mg (0.05 mmol, 15%) del complex minoritari **149b**.

Complex majoritari **149a**:

Escuma vermella.

IR (KBr): $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ 2930, 2853, 2027, 1992, 1965, 1589, 1490 cm^{-1} . **^1H -RMN** (400 MHz, C_6D_6): δ 0.60 (s, 3H), 0.60–0.66 (m, 1H), 0.80 (m, 1H), 0.96 (t, $J=7$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J=7$ Hz, 3H), 1.10–2.30 (m, 27 H), 1.33 (s, 3H), 2.83 (dd, $J=6$ Hz i 13 Hz, 1H), 2.98 (m, 2H), 3.54 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 3.85 (m, 1H), 3.90 (d, $J=13$ Hz, 1H), 5.62 (s, 1H), 6.64 (s, 1H) ppm. **^{13}C -RMN** (100 MHz, C_6D_6): δ 13.4 (CH_3), 15.0 (CH_3), 20.2 (CH_3), 23.4 (CH_3), 26.7 (CH_2), 26.8 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.5 (m, 4x CH_2), 28.0 (CH_2), 28.4 (m, 2x CH_2), 28.7 (CH_2), 33.9 (d, $J_P=4$ Hz, CH_2), 34.1 (CH), 35.3 (d, $J_P=18$ Hz, CH), 37.4 (CH_2), 39.2 (d, $J_P=7$ Hz, CH_2), 40.5 (CH_2), 43.2 (CH_2), 45.3 (CH), 46.0 (C), 46.7 (C), 76.7 (d, $J_P=13$ Hz, C), 87.41 (CH), 88.7 (d, $J_P=17$ Hz, CH), 171.8 (C) ppm. **^{31}P -RMN** (121 MHz, C_6D_6): δ 62.2 ppm.**EM** (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 750 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 12%), 721 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 10%), 693 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 27%), 665 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 100%), 637 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 71%).**EMAR** (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS} + \text{H}$: 750.1839, trobat: 750.1831.Complex minoritari **149b**:

Escuma vermella.

IR (KBr): $\nu_{\text{m\grave{a}x}}$ 2962, 2027, 1990, 1963, 1587, 1492 cm^{-1} . **^1H -RMN** (400 MHz, C_6D_6): δ 0.45 (m, 1H), 0.50 (s, 3H), 0.64 (m, 1H), 0.80–1.80 (m, 21H), 1.11 (m, 6H), 1.22 (s, 3H), 1.94 (m, 1H), 2.12 (m, 2H), 2.30–2.50 (m, 3H), 2.64 (d, $J=14$ Hz, 1H), 2.86 (dd, $J=5$ i 14 Hz, 1H), 3.15 (m, 1H), 3.38 (m, 1H),3.52 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), 4.49 (s, 1H), 5.73 (d, $J=2$ Hz, 1H) ppm. **^{13}C -RMN** (100 MHz, C_6D_6): δ 13.5 (CH_3), 15.1 (CH_3), 19.9 (CH_3), 22.8 (CH_3), 26.5 (CH_2), 26.7 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.2 (CH_2), 27.5 (CH_2), 27.6 (CH_2), 27.8 (CH_2), 27.9 (CH_2), 28.0 (CH_2), 29.5 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.0 (CH_2), 33.5 (d, $J_P=17$ Hz, CH), 34.0 (CH_2), 35.2 (d, $J_P=15$ Hz, CH), 37.5 (CH_2), 44.4 (CH_2), 42.51 (d, $J_P=6$ Hz,

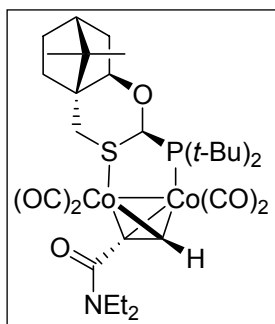
CH₂), 42.7 (CH₂), 44.8 (C), 45.8 (CH), 46.6 (C), 77.0 (C), 87.7 (CH), 94.0 (CH), 168.5 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ 66.7 ppm.

6.6.8 Preparació de Co₂(μ-Et₂NCOC₂H)(CO)₄(μ-C₁₉H₃₅OPS), **150a** i **150b**

100 mg (0.24 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil **136**, 85 mg (0.24 mmol) del complex de *t*-BuCamPHOS-borà **93**, 40 mg (0.36 mmol) de DABCO i 3 mL de toluè es dipositen en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'escalfa la mescla a 65 °C durant 9 hores (seguiment per CCF) al llarg de les quals s'elimina periòdicament el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb argó. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 90:10 fins que ha eluït completament el complex menys polar (majoritari), després gradient fins a 60:40. S'obtenen 100 mg (0.14 mmol, 60%) del complex majoritari **150a** i 30 mg (0.04 mmol, 18%) del complex minoritari **150b**.

Complex majoritari **150b**:



Sòlid vermell.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2962, 2026, 1990, 1964, 1947, 1585, 1493 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.59 (s, 3H), 0.60–0.70 (m, 1H), 0.84 (m, 1H), 0.94 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 1.02 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 1.14 (m, 1H), 1.317 (d, *J* = 13 Hz, 9H), 1.318 (s, 3H), 1.30–1.40 (m, 3H), 1.41 (d, *J* = 13 Hz, 9H), 1.70 (m, 1H), 2.80–3.05 (m, 3H),

3.56 (m, 1H), 3.71 (m, 2H), 4.13 (d, *J* = 13 Hz, 1H), 5.62 (s, 1H), 6.41 (s, 1H) ppm.

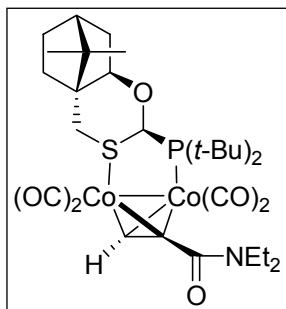
¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 13.2 (CH₃), 14.9 (CH₃), 20.0 (CH₃), 23.5 (CH₃), 27.1 (CH₂), 30.6 (d, *J_P* = 5 Hz, CH₃), 30.7 (d, *J_P* = 5 Hz, CH₃), 33.8 (CH₂), 36.9 (d, *J_P* = 8 Hz, C), 37.3 (CH₂), 39.8 (d, *J_P* = 10 Hz, C), 40.4 (CH₂), 43.0 (CH₂), 44.9 (C), 45.9 (CH), 46.7 (C), 72.6 (C), 77.7 (d, *J_P* = 13 Hz, CH), 87.7 (CH), 91.6 (d, *J_P* = 8 Hz, CH), 172.2 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ -73.2 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 669 ($[M - CO]^+$, 7%), 641 ($[M - 2CO]^+$, 21%), 613 ($[M - 3CO]^+$, 100%), 585 ($[M - 4CO]^+$, 51%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $C_{30}H_{46}Co_2NO_6PS - 3CO$: 613.1600, trobat: 613.1628.

Complex minoritari **150b**:



Sòlid vermell.

IR (KBr): ν_{\max} 2963, 2023, 1993, 1962, 1591, 1478 cm^{-1} .

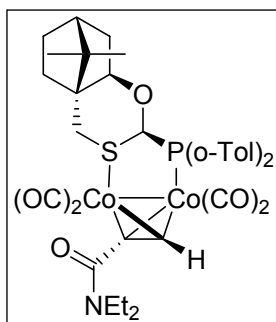
¹H-RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.45–0.50 (m, 1H), 0.51 (s, 3H), 0.66 (m, 1H), 0.90–1.05 (m, 2H), 1.10–1.50 (m, 28H), 1.60 (m, 1H), 2.66–2.72 (m, 1H), 2.85 (dd, $J=6$ i 13 Hz, 1H), 3.29 (m, 1H), 3.42 (m, 1H), 3.71 (m, 2H), 3.89 (m, 1H), 4.65 (m, 1H),

5.69 (s, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 13.2 (CH₃), 14.9 (CH₃), 19.9 (CH₃), 23.3 (CH₃), 26.9 (CH₂), 30.2 (d, $J_P=6$ Hz, CH₃), 30.5 (d, $J_P=4$ Hz, CH₃), 33.9 (CH₂), 36.7 (d, $J_P=6$ Hz, C) 37.2 (CH₂), 37.8 (d, $J_P=10$ Hz, C), 40.4 (CH₂), 42.6 (CH₂), 43.6 (d, $J_P=7$ Hz, CH₂), 44.5 (C), 45.7 (CH), 46.5 (C), 77.0 (CH), 83.7 (C), 85.5 (CH), 92.7 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 167.6 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 56.1 ppm.

6.6.9 Preparació de $Co_2(\mu-Et_2NCOC_2H)(CO)_4(\mu-C_{25}H_{31}OPS)$, **151a**



Es dipositen 100 mg (0.24 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil **136** 102 mg (0.24 mmol) de TolCamPHOS **93** i 5 mL de toluè en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i la reacció s'escalfa a 65 °C. El CO és eliminat del medi periòdicament efectuant el buit i reomplint amb argó. La complexació es segueix per CCF. Després de 9 hores de reacció

s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 80:20) per tal d'obtenir 165 mg (0.20 mmol, 85%) de **151a** en forma de sòlid vermell.

IR (KBr): ν_{\max} 2958, 2030, 1998, 1970, 1585, 1484, 1258 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.49 (s, 9H), 0.59 (m, 1H), 0.65–1.10 (m, 2H), 0.89 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.23–1.39 (m, 3H), 1.63–1.68 (m, 1H), 2.09 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.78–3.05 (m, 3H), 3.37 (m, 1H), 3.67–3.75 (m, 1H), 3.80 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 4.04 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 6.80–6.92 (m, 2H), 7.04–7.07 (m, 2H), 7.07–7.25 (m, 3H), 7.88 (s, 1H), 8.35 (dd, *J* = 8 i 15 Hz, 1H)

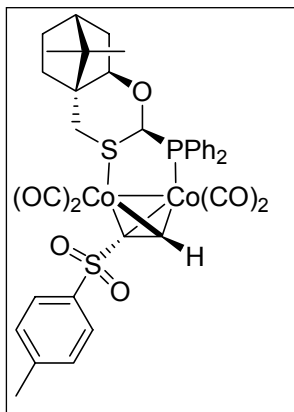
¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 13.2 (CH₃), 15.0 (CH₃), 20.1 (CH₃), 22.0 (CH₃), 22.6 (CH₃), 23.1 (CH₃), 27.1 (CH₂), 33.7 (CH₂), 37.3 (CH₂), 39.4 (CH₂), 40.9 (CH₂), 43.3 (CH₂), 44.7 (C), 46.0 (CH), 46.7 (C), 77.8 (CH), 86.7 (CH), 89.8 (CH), 126.1 (d, *J_P* = 14 Hz, CH), 126.6 (d, *J_P* = 9 Hz, CH), 129.9 (C), 131.1 (CH), 131.5 (CH), 171.4 (C).

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ 50.0 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) *m/e* = 766 ([M+H]⁺, 2%), 737 ([M - CO]⁺, 5%), 681 ([M - 3CO]⁺, 41%), 653 ([M - 4CO]⁺, 100%).

6.6.10 Preparació Co₂(μ-*p*-CH₃-C₆H₄SO₂C₂H)(CO)₄(μ-C₂₃H₂₇OPS), **152a** i **152b**

100 mg (0.21 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfonilacetilè **142**, 80 mg (0.20 mmol) de complex de CamPHOS-borà, 35 mg (0.3 mmol) de DABCO i 4 mL de toluè es dipositen en un matràs *Schlenk* sota atmosfera d'argó. S'escalfa la mescla a 65 °C. S'elimina periòdicament el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb argó. Al cap de 16 hores de reacció s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt 90:10 fins que ha eluït completament el complex menys polar (majoritari), després gradient fins a 60:40. S'obtenen 135 mg (85%) del complex majoritari (menys polar) **152a** i 18 mg del complex minoritari (més polar) **152b** en forma de sòlids vermells.

Complex majoritari **152a**:

IR (KBr): ν_{\max} 2955, 2044, 2018, 1990 cm^{-1} .

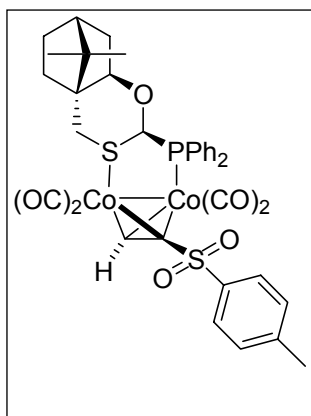
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 0.48 (s, 3H), 0.60 (m, 1H), 0.73 (m, 1H), 0.81 (s, 3H), 0.91 (m, 1H), 1.20–1.40 (m, 3H), 1.58 (m, 1H), 1.87 (s, 3H), 2.92 (dd, $J = 6$ i 13 Hz, 1H), 3.63 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.89 (m, 1H), 5.70 (m, 1H), 6.81 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.04 (s, 1H), 7.05–7.25 (m, 6H), 7.74 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 7.92 (d, $J = 8$ Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 20.0 (CH_3), 21.2 (CH_3), 22.6 (CH_3), 27.0 (CH_2), 33.7 (CH_2), 37.2 (CH_2), 40.3 ($J_P = 10$ Hz, CH_2), 44.8 (C), 45.9 (CH), 46.7 (C), 80.0 (d, $J_P = 16$ Hz, C), 87.6 (d, $J_P = 3$ Hz, CH), 91.3 (d, $J_P = 29$ Hz, CH), 128.9 (d, $J_P = 10$ Hz, CH), 129.6 (C), 129.9 (CH), 130.3 (C), 131.2 (d, $J_P = 2$ Hz, CH), 132.2 (d, $J_P = 11$ Hz), 134.6 (C), 135.1 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 141.2 (C), 143.1 (C) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (121 MHz, C_6D_6): δ 52.8 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e =$ 764 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 5%), 736 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 12%), 708 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 24%), 680 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{O}_3\text{PS}_2$ $[\text{M} - 4\text{CO} + \text{H}]^+$, 681.0507, trobat: 681.0508.

Complex minoritari **152b**:

IR (KBr): ν_{\max} 2925, 2042, 2018, 1987 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 0.40–2.00 (m, 7H), 0.66 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 3.02 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 5.40 (s, 1H), 6.34 (s, 1H), 6.90–7.20 (m, 8H), 4.73 (m, 2H), 7.78 (m, 2H), 8.26 (d, $J = 7$ Hz, 2H) ppm.

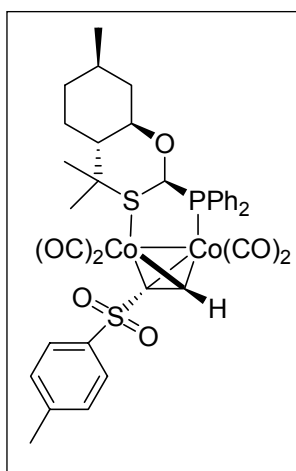
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 20.0 (CH_3), 21.2 (CH_3), 22.4 (CH_3), 27.0 (CH_2), 33.7 (CH_2), 37.0 (CH_2), 41.2 (CH_2), 44.6 (CH), 45.8 (C), 46.7 (C), 73.2 (C), 87.3 (CH), 90.9 (d, $J_P = 24$ Hz, CH), 129.1 (d, $J_P = 10$ Hz, CH), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 130.3 (C), 131.0 (CH), 131.1 (d, $J_P = 11$ Hz, CH), 134.6 (C), 125.8 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 140.8 (C), 143.2 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 55.6 ppm.

6.6.11 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPS})$, **153a** i **153b**

Es dipositen 61 mg (0.13 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfonilacetilè **142**, 50 mg (0.12 mmol) de complex de PuPHOS-borà i 26 mg de DABCO (0.24 mmol) i 4 mL de toluè en un matràs *Schlenk* sota atmosfera d'argó. S'escalfa la mescla a 65 °C i s'elimina periòdicament el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb argó. Al cap de 16 hores de reacció s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 90:10 fins que ha eluït completament el complex menys polar (majoritari), després gradient fins a 60:40. S'obtenen 82 mg (85%) del complex majoritari (menys polar) i 7 mg (7%) del complex minoritari (més polar) en forma de sòlids vermells.

Complex majoritari **153a**:



IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2045, 2014, 1993, 1968 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): δ 0.22–0.40 (m, 2H), 0.64 (d, $J=6$ Hz, 3H), 0.68–0.98 (m, 2H), 0.98 (s, 3H), 1.08–1.40 (m, 3H), 1.55–1.74 (m, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.87 (s, 3H), 3.43 (m, 1H), 5.86 (s, 1H), 6.80 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.90 (s, 1H), 7.00–7.32 (m, superposat amb C_6D_6 , 7H), 7.78–7.94 (m, 5H) ppm.

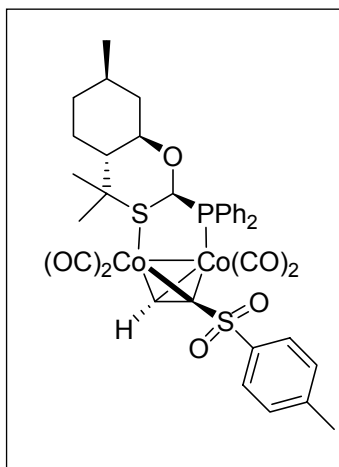
^{13}C -RMN (75 MHz, C_6D_6): δ 19.7, 21.2, 21.8, 24.9, 27.4, 30.8, 34.2, 41.0, 49.9 ($J_P=8$ Hz), 50.6, 79.0, 81.3, 86.0, 128.2 (superposat amb C_6D_6), 128.7 ($J_P=9$ Hz), 129.4, 130.0, 130.8, 131.3 ($J_P=36$ Hz), 132.9 ($J_P=11$ Hz), 134.4, 135.0 ($J_P=12$ Hz), 141.2, 142.9 ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ -30.6 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 1364 ($[2\text{M} - 8\text{CO}]^+$, 16%), 710 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 4%), 682 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Co}_2\text{O}_7\text{PS}_2 - 3\text{CO}$: 710.0535, trobat: 710.0533

Complex minoritari **153b**:



IR (KBr): ν_{\max} 2043, 2014, 1987, 1968 cm^{-1} .

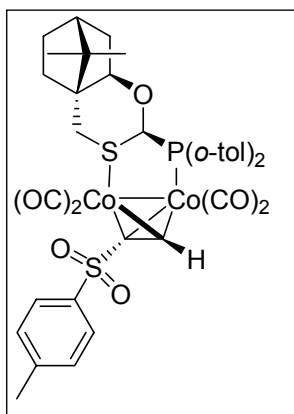
^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): δ 0.22–0.30 (m, 2H), 0.65 (s, 3H), 0.68–0.98 (m, 2H), 0.87 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.18–1.22 (m, 3H), 1.55–1.74 (m, 1H), 1.91 (s, 3H), 2.89 (m, 1H), 5.21 (s, 1H), 5.86 (m, 1H), 6.92 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.90–7.32 (m, supersposat amb C_6D_6 , 6H), 7.56 (m, 2H), 7.88 (m, 2H), 8.26 (d, $J=6$ Hz, 2H) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ –28.3 ppm.

6.6.12 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{25}\text{H}_{33}\text{OPS})$ **154a** i **154b**

Es dipositen 160 (0.34 mol) de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfonilacetilè **142**, 135 mg (0.33 mmol) de TolCamPHOS **94** i 4 mL de toluè en un matràs *Schlenk* sota atmosfera d'argó. S'escalfa la mescla a 65 °C i s'elimina periòdicament el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb argó. Al cap de 16 hores de reacció s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 95:5 fins que ha eluït completament el complex menys polar (**154a**), després gradient fins a 80:20. S'obtenen 134 mg (49%) de **154a** i 126 mg (47%) de **154b** en forma d'escumes vermelles.

154a:



IR (KBr): ν_{\max} 3058, 2956, 2043, 2017, 1989, 1280 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.46 (s, 3H), 0.65 (sa, 4H), 0.79 (m, 1H), 1.04 (m, 1H), 1.32 (sa, 4H), 1.36 (m, 1H), 1.65 (m, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.94 (m, 1H), 3.75 (d, $J=13$ Hz, 1H) ppm.

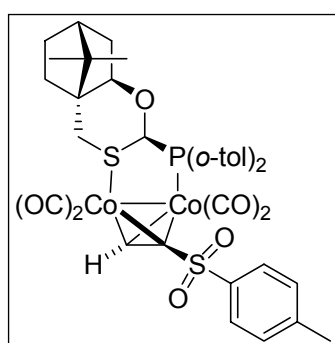
^{13}C -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 20.0 (CH_3), 21.2 (CH_3), 21.7 (CH_3), 22.9 (CH_3), 23.2 (CH_3), 27.1 (CH_2), 33.6 (CH_2), 37.3 (CH_2), 40.1 (CH_2), 44.6 (C), 46.0 (CH), 46.8 (C), 80.4 (d)

$J_P=13$ Hz, C), 87.1 (CH), 87.8 (CH), 91.6 (d, $J_P=13$ Hz, C), 126.0 (d, $J_P=15$ Hz, CH), 127.0 (d, $J_P=4$ Hz, CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH, superposat a C_6D_6), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 131.4–131.8 (m, 3xCH), 134.8 (d, $J_P=36$ Hz, C), 137.4 (d, $J_P=29$ Hz, CH), 140.3 (C), 141.2 (C), 143.1 (C), 144.3 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 49.6 ppm.

EM (ESI⁺) $m/e=838$ ($[M + H_2O]^+$, 30%), 793 ($[M + H - CO]^+$, 60%), 765 ($[M + H - 2CO]^+$, 100%).

154b:



IR (KBr): ν_{\max} 3056, 2954, 2043, 2014, 1987, 1279 cm^{-1} .

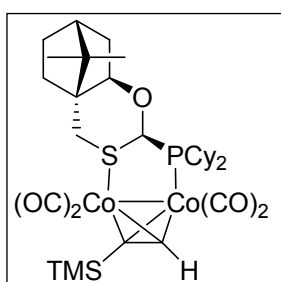
1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.41 (s, 3H), 0.41–0.67 (m, 3H), 0.83–1.67 (m, 9H), 1.89 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.83 (m, 1H), 3.29 (m, 1H), 3.90 (m, 1H), 6.0 (s, 1H), 6.50 (m, 1H), 6.67–7.00 (m, 6H), 8.17–8.33 (m, 4H) ppm.

^{13}C -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 19.8 (CH₃), 21.1 (CH₃), 21.4 (CH₃), 22.0 (CH₃), 23.2 (CH₃), 26.8 (CH₂), 30.0 (CH₂),

33.4 (CH₂), 36.9 (CH₂), 44.2 (C), 45.7 (CH), 46.5 (C), 71.5 (m), 86.5 (m), 90.5 (m), 125.8 (d, $J_P=15$ Hz, CH), 127.0–129.0 (varis senyals superposats a C_6D_6) 129.4 (CH), 131.4–131.8 (m, CH), 140.5 (C), 142.8 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 52.1 ppm.

6.6.13 Preparació de $Co_2(\mu-TMS-C_2H)(CO)_4(\mu-C_{23}H_{39}OPS)$ 166a i 166b



100 mg (0.24 mmol) de complex de borà de **CyCamPHOS 92**, 100 mg de complex de trimetilsililacetilè **11** i 4 mL de toluè es dipositen en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'escalfa la mescla a 70 °C durant 24 hores. Ocasionalment s'elimina el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb argó. Al cap de 16 hores de reacció s'elimina el dissolvent

destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 95:5) per obtenir 145 mg (0.20 mmol, 84%) d'una escuma vermella corresponent a una mescla 1.5:1 de diastereòmers.

IR (KBr): ν_{\max} 2929, 2853, 2014, 1981, 1953, 1453, 1244, 1055, 852 cm^{-1} .

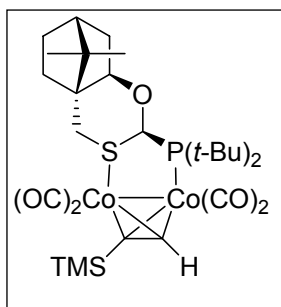
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ (senyals característics) 0.56–0.57 (s, Si– CH_3), 4.20 (s, CH-OPS maj.), 4.67 (s, CH-OPS min.), 5.71 (d, $J_P=8$ Hz, CCH min.), 5.90 (d, $J_P=7$ Hz, CCH maj.) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ (senyals característics) 1.0 (CH_3 -Si), 19.6 (CH_3), 22.4 (CH_3), 42.4 (CH_2 -S), 86.8 (CH-OPS), 97.2 (CH) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (121 MHz, C_6D_6): δ 64.2 (min.), 68.5 (maj.) ppm.

EM (ESI^+) $m/e=$ 723 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 15%) 695 ($[\text{M} + \text{H} - \text{CO}]^+$, 65%), 667 ($[\text{M} + \text{H} - 2\text{CO}]^+$, 100%)

6.6.14 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-TMS-COC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{19}\text{H}_{35}\text{OPS})$, 167a i 167b



Es dipositen 150 mg (0.39 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil **11**, 142 mg (0.39 mmol) del complex de *t*-BuCamPHOS-borà **93**, 65 mg (0.36 mmol) de DABCO i 3 mL de toluè en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'escalfa la mescla a 65 °C durant 18 hores. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà). S'obtenen 220 mg (0.33 mmol, 84%) d'una mescla de diastereòmers 1.3:1 en forma d'oli vermell que cristal·litza a la nevera.

IR (KBr): ν_{\max} 2956, 2013, 1979, 1950, 1456, 1244 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 0.34 (m, 2H), 0.54 (s, 9H, maj.), 0.55 (s, 9H, min.), 0.50–0.64 (m, 4H), 0.80–1.70 (m, 25H), 2.67 (d, $J=37$ Hz, 1H, min.), 2.71 (d, $J=37$ Hz, 1H, maj.), 2.94 (m, 1H), 3.13–3.20 (m, 1H), 4.37 (s, 1H, maj.), 4.55 (s, 1H, min.) 5.60 (d, $J=8$ Hz, 1H min.), 5.96 (d, $J=4$ Hz, 1H, maj.) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 1.0 (d, $J_P=2$ Hz, CH_3 , maj.), 1.2 (d, $J_P=2$ Hz, CH_3 , min.), 19.9 (CH_3 , min.), 20.0 (CH_3 , maj.), 23.1 (CH_3 , maj.), 23.3 (CH_3 , min.), 26.98 (CH_2 , min.), 27.03 (CH_2 , maj.), 30.3 (d, $J_P=6$ Hz, CH_2), 30.6 (d, $J_P=5$ Hz, CH_3), 30.7 (d, $J_P=5$ Hz, CH_3), 32.0 (d, $J_P=5$ Hz, CH_3), 34.1 (CH_2 , min.), 34.2 (CH_2 , maj.), 37.0 (d, $J_P=10$ Hz, C), 37.18 (CH_2 , maj.), 37.22 (d, CH_2 , min.), 37.8 (d, $J_P=10$ Hz, C), 39.9 (d, $J_P=6$ Hz, C), 44.1 (d, $J_P=7$ Hz, CH_2), 44.3 (C), 44.6 (C), 45.4 (d, $J_P=5$ Hz, CH_2), 4.5

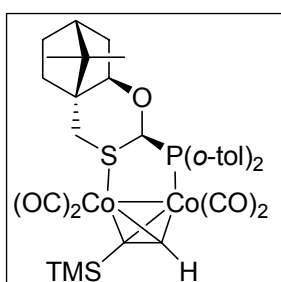
(CH), 45.7 (CH), 46.3 (C), 46.5 (C), 83.8 (d, $J_P=8$ Hz, CH, maj.), 84.9 (d, $J_P=7$ Hz, CH, min.), 87.6 (d, $J_P=6$ Hz, CH), 88.2 (d, $J_P=2$ Hz, CH), 92.9 (d, $J_P=8$ Hz, CH), 98.8 (d, $J_P=5$ Hz, CH) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ -72.2 (min.), -70.0 (maj.) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 642 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 25%), 614 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 48%), 586 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 64%) 558 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Co}_2\text{O}_5\text{PSSi} - 2\text{CO}$: 614.1260, trobat: 614.1282.

6.6.15 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-TMS-C}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{25}\text{H}_{33}\text{OPS})$ 168a i 168b



100 mg (0.24 mmol) de TolCamPHOS **94**, 100 mg de complex de trimetilsililacetilè **11** i 4 mL de toluè es dispositen en un matràs *Schlenk*. Es purga el sistema amb argó i s'escalfa la mescla a 70 °C. Ocasionalment s'elimina el Co del medi esfectuant el buit i reomplint amb argó. Al cap de 16 hores de reacció s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt 95:5) per obtenir 165 mg (0.22 mmol, 93%) d'una escuma vermella corresponent a una mescla aproximadament 1:1 de diastereòmers.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2954, 2019, 1987, 1953, 1453, 1244 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.40 (m, 2H), 0.49 (s, 9H, diast.1), 0.51(s, 9H, diast. 2), 0.52–0.63 (m, 2H), 0.85–1.65 (m, 7H), 1.98 (sa, 3H), 2.01 (sa, 3H, diast 1), 2.51 (sa, 3H, diast 2), 2.49 (sa, 2H), 2.53 (sa, 2H), 2.65–2.85 (m, 2H), 3.13 (m, 1H, diast. 1), 3.30 (m, 1H, diast. 2), 4.89 (sa, 1H, diast. 1), 5.51 (sa, 1H, diast 2), 5.70 (sa, 1H, diast. 1), 6.20 (sa, 1H, diast. 2), 6.75–7.75 (m, 7H), 8.24 (m, 1H, diast. 1), 8.52 (m, 1H, diast. 2) ppm.

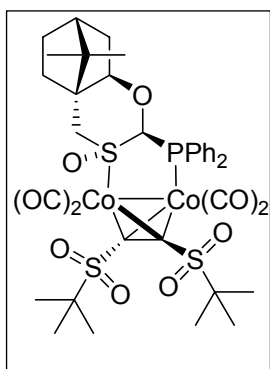
^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6), mescla de diastereòmers: δ 1.1 (CH_3), 19.9 (CH_3), 20.3 (CH_3), 22.05 (m, 3x CH_3), 23.0 (m, 2x CH_3), 27.0 (CH_2), 27.4 (C), 29.8 (CH_2), 33.7 (CH_2), 33.8 (CH_2), 34.4 (CH_2), 37.2 (CH_2), 37.8 (C), 42.5 (CH), 42.8 (C), 45.7 (CH_3), 46.6 (CH_3), 82.0 (CH), 85.7 (CH), 86.5 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.6 (CH), 130.3 (CH), 130.5 (CH), 130.9 (CH), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 132.2 (CH), 133.2 (CH), 134.1 (CH), 143.5 (C), 143.6 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 52.3 (diast. 1), 58.1 (diast. 2) ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/e = 710 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 10%), 68s ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 8%), 654 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 50%) 626 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{Co}_2\text{O}_5\text{PSSi} - \text{CO} + \text{H}$: 711.0977, trobat: 711.0975.

6.6.16 Preparació $\text{Co}_2(\mu\text{-}t\text{-BuSO}_2\text{-C}_2\text{SO}_2\text{-}t\text{-Bu})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PS})$ **176b**



En un matràs *Schlenk* es dispositen 80 mg (0.14 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil del bis(tert-butilsulfonil)etí **175**, 62 mg (0.14 mmol) de OxCamPHOS·BH₃ **172** i 25 mg de DABCO (0.21 mmol). S'afegeixen 4 mL de toluè i la mescla s'escalfa a 65 °C sota atmosfera d'argó. Periòdicament s'elimina el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb argó. Al cap de 5 hores s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexa/AcOEt 80:20) per obtenir 107 mg (0.12 mmol, 85%) de **176b** en forma de sòlid vermell.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2930, 2065, 2945, 2019, 1437, 1287, 1107 cm^{-1} .

^1H -RMN (300 MHz, C_6D_6): δ -0.30 (s, 3H), 0.36 (s, 3H), 0.72 (m, 1H), 0.87–0.93 (m, 1H), 1.20–1.45 (m, 4H), 1.58 (s, 9H), 1.76 (s, 9H), 1.76 (m, 1H), 2.24 (d, J = 14 Hz, 1H), 3.08 (d, J = 14 Hz, 1H), 4.07 (m, 1H), 6.91–6.96 (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.46–7.60 (m, 4H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, C_6D_6): δ 14.2 (C), 18.2 (CH₃), 19.9 (CH₃), 22.7 (CH), 24.9 (CH₃), 25.5 (CH₃), 27.0 (CH₃), 32.3 (CH₂), 37.2 (CH₂), 43.6 (CH), 71.1 (C), 48.2 (C), 55.7 (CH₂), 60.1 (C), 62.1 (C), 62.9 (C), 82.7 (CH), 105.7 (d, J_P =20 Hz, CH), 128.9 (d, J_P =10 Hz, CH), 130.4 (CH), 130.6 (C), 130.9 (C), 131.4 (CH), 132.0 (d, J_P = 10 Hz, CH), 136.0 (d, J_P = 10 Hz, CH).

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ -42.1 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) m/e = 810 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 7%), 710 ($[\text{M} + \text{H} - 4\text{CO}]^+$, 100%)

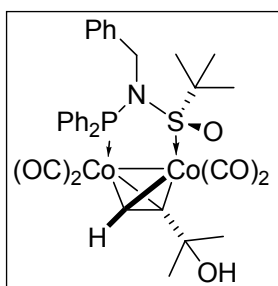
AE: Calc. per $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{CoO}_7\text{PS}_2$ C 49.67, H 5.07, S 10.75; trobat C 49.61, H 5.25, S 10.42.

6.7 Síntesi dels complexos de dicobalt tetracarbonil emprant *N*-fosfinil sulfinamides com a lligands

Mètode general.

En un matràs *Schlenk* equipat amb agitació magnètica es dipositen 0.38 mmol de la *N*-fosfinil sulfinamida corresponent i 0.42 mmol (1.1 eq) del complex de l'alquí pertinent. Es purga el sistema fent el buit i reomplint amb nitrogen i s'afegeixen 4 mL de toluè anhidre. Es purga el sistema de nou i la reacció s'escalfa a 65 °C. El CO és evacuat del medi periòdicament efectuant el buit i reomplint amb nitrogen. Els temps de reacció varien en cada cas. Un cop s'atura la reacció es concentra el cru destil·lant a pressió reduïda i la mescla es purifica per cromatografia en columna. S'obté una mescla dels dos productes corresponents als dos diastereòmers de la reacció. En la majoria de casos es pot aïllar el diastereòmer majoritari per cristal·lització.

6.7.1 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(HO(CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H)})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$, **202a**



D'acord amb el mètode general s'empraren 150 mg (0.38 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-benzil *N*-difenílfosfino-*tert*-butilsulfinamida **191**, 5 mg (0.42 mmol) de complex de 2-metil-3-butin-2-ol **21**. reacció es deixa a 65 °C durant 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) per obtenir 260 mg (0.37 mmol, 96%) d'una mescla de diastereòmers 7:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 118 mg (0.16 mmol, 44%) del diastereòmer majoritari pur com un sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3767, 2974, 2035, 2004, 1976, 1436, 1095 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 1.21 (s, 9H), 1.53 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.71 (s, 1H), 4.52 (dd, $J = 9$ i 18 Hz, 1H), 4.85 (dd, $J = 3$ i 18 Hz, 1H), 4.35 (d, $J = 11$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 6.68–6.75 (m, 3H), 6.86–6.99 (m, 6H), 7.51 (m, 2H), 7.78 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 24.3 (CH_3), 32.7 (CH_3), 33.0 (CH_3), 49.9 (CH_2), 69.5 (d, $J_P = 7$ Hz, C), 72.5 (d, $J_P = 12$ Hz, CH), 73.2 (C), 120.6 (d, $J_P = 19$ Hz, C), 126.1 (CH),

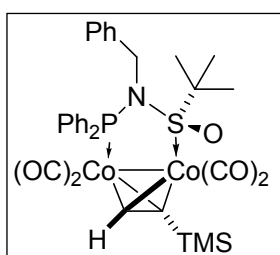
126.6 (CH), 127.0–128.0 (2 x CH, sobreposats amb C₆D₆), 128.7 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 129.8 (CH), 131.4 (CH), 131.9 (d, $J_P=12$ Hz, CH), 134.0 (d, $J_P=16$ Hz, CH), 135.8 (d, $J_P=30$ Hz, C), 136.2 (d, $J_P=33$ Hz, C), 138.4 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ 47.3 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=681$ ([M – CO]⁺, 34%), 653 ([M – 2CO]⁺, 10%), 625 ([M – 3CO]⁺, 81%), 597 ([M – 4CO]⁺, 100%)

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₃₂H₃₄Co₂NO₆PS – CO : 681.0559, trobat: 681.0565.

6.7.2 Preparació de Co₂(μ-(TMS–C₂H)(CO))₄(μ-C₂₃H₂₆NOPS), 203a



D'acord amb el mètode general s'empraren 150 mg (0.38 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-benzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **191** i 160 mg (0.42 mmol) de complex de trimetilsililacetilè **11**. La reacció es deixa a 65 °C durant 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂; hexà/AcOEt, 80:20) per obtenir 217 mg (0.30 mmol, 78%) d'una mescla de diastereòmers 12:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 145 mg (0.20 mmol, 53%) del diastereòmer majoritari pur com un sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): ν_{\max} 2956, 2927, 2051, 2032, 2002, 1974, 1468 cm⁻¹.

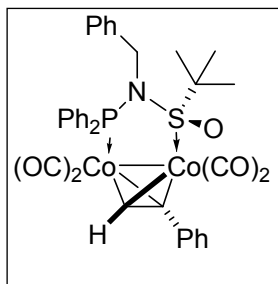
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.41 (s, 9H), 1.22 (s, 9H), 4.60 (dd, $J=10$ i 18 Hz, 1H), 4.84 (dd, $J=4$ i 18 Hz, 1H), 5.98 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J=7$ Hz, 2H), 6.68–6.75 (m, 3H), 6.86–6.96 (m, 6H), 7.53 (m, 2H), 7.82 (m, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 0.8 (d, $J_P=2$ Hz, CH₃), 24.5 (CH₃), 50.3 (d, $J_P=1$ Hz, CH₂), 69.7 (d, $J_P=7$ Hz, C), 87.8 (d, $J_P=14$ Hz, CH), 94.0 (C), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 127.0–128.0 (3 x CH, sobreposats amb C₆D₆), 129.7 (CH), 131.3 (CH), 132.0 (d, $J_P=12$ Hz, CH), 134.0 (d, $J_P=16$ Hz, CH), 136.2 (d, $J_P=6$ Hz, C), 136.5 (d, $J_P=9$ Hz, C), 138.5 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ 118.1 ppm.

EM (ESI⁺) $m/e=724$ ([M + H]⁺, 52%), 696 ([M + H – CO]⁺, 100%), 668 ([M + H – 2CO]⁺, 60%), 640 ([M + H – 3CO]⁺, 70%)

EMAR (ESI–TOF): Calc. per C₃₂H₃₆Co₂NO₅PSSi + Na : 746.0383, trobat: 746.0377.

6.7.3 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(PhC}_2\text{H)})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$, 204a

D'acord amb el mètode general s'empraren 81 mg (0.21 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-benzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinaida **191** i 86 mg (0.22 mmol) de complex de fenilacetilè **191**. La reacció es deixa a 65 °C durant 5 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) per obtenir 124 mg (0.17 mmol, 81%) d'una mescla de diastereòmers 8:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 73 mg (0.16 mmol, 49 %) del diastereòmer majoritari com un sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3059, 2034, 2005, 1977 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 1.21 (s, 9H), 4.61 (dd, $J=9$ i 17 Hz, 1H), 4.87 (dd, $J=4$ i 17 Hz, 1H), 5.81 (d, $J=11$ Hz, 1H), 6.46 (m, 2H), 6.70–6.76 (m, 6H), 6.88–7.11 (m, 9H), 7.55 (m, 2H), 7.75–7.85 (m, 4H) ppm.

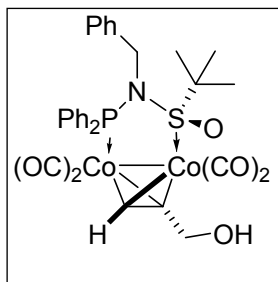
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, C_6D_6): δ 23.4 (CH_2), 24.2 (CH_3), 49.7 (C), 69.1 (CH), 73.7 (C), 73.2 (C), 125.9 (CH), 126.69 (CH), 127.0–128.7 (3 x CH, sobreposats amb C_6D_6), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 130.4 (d, $J_P=5$ Hz, CH), 130.8 (CH), 131.3 (CH), 132.1 (d, $J_P=12$ Hz, CH), 134.0 (d, $J_P=17$ Hz, CH), 136.0 (d, $J_P=29$ Hz, C), 136.3 (d, $J_P=29$ Hz, C), 138.5 (C), 140.8 (CH) ppm.

$^{31}\text{P-RMN}$ (121 MHz, C_6D_6): δ 118.2 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 699 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 25%), 671 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 6%), 643 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 50%), 615 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 64%)

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{NO}_5\text{PS} - \text{CO}$: 699.0454, trobat: 699.0464.

6.7.4. Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(CH}_2\text{OHC}_2\text{H)}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$, **205a** i **205b**.



D'acord amb el mètode general s'empraren 150 mg (0.38 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-benzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **191** i 145 mg (0.42 mmol) de complex de 2-propinol **121**. La reacció es deixa a 65 °C durant 5 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) per obtenir 130 mg (0.19 mmol, 50%) d'una mescla de diastereòmers amb una relació superior a 20:1.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2928, 2036, 2005, 1998, 1435 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 1.19 (s, 9H), 1.14 (t, $J = 6$ Hz, 1H), 4.50–4.60 (m, 3H), 4.83 (dd, $J = 3$ i 18 Hz, 1H), 5.30 (d, $J = 11$ Hz, 1H), 6.41 (m, 2H), 6.68–6.76 (m, 4H), 6.85–6.98 (m, 6H), 7.47 (m, 1H), 7.76 (m, 2H) ppm.

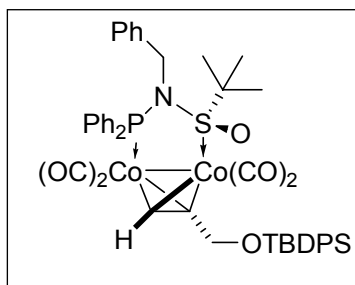
^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 23.8 (C), 24.4 (CH_3), 49.8 (CH_2), 65.0 (CH_2), 69.2 (C), 72.8 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 127.0–128.7 (3 x CH, sobreposats amb C_6D_6), 129.8 (CH), 131.4 (CH), 131.9 (d, $J_P = 5$ Hz, CH), 134.0 (d, $J_P = 8$ Hz, CH), 136.0 (m, 2 x C), 138.0 (C).

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 47.2 ppm.

EM (FAB^+ -NBA) $m/e =$ 653 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 12%), 625 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 4%), 569 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 29%), 457 (100%)

EMAR (FAB^+ -NBA): Calc. per $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS} - \text{CO}$: 681.0559, trobat: 681.0565.

6.7.5 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(CH}_2\text{OSi}(t\text{-BuPh}_2)\text{C}_2\text{H)}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$, **206a**



En un matràs *Schlenk*, sota atmosfera de nitrogen, es dipositen 150 mg (0.38 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-benzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **191** i 240 mg del complex de dicobal hexacarbonil **201**. S'afegeixen 4 mL de toluè s'escalfa la mescla a 60 °C durant 6 hores. Periòdicament es purga el CO del medi efectuant el buit i

reomplint amb nitrogen. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 90:10) per

obtenir 289 mg (0.32 mmol, 85%) d'una escuma vermella que correspon a una mescla de diastereòmers 10:1. Es pot aïllar el diastereòmer majoritari per cristal·lització en toluè/etanol i s'obtenen 154 (0.17 mmol, 43%) en forma de sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2036, 2005, 1979 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 1.23 (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 4.58 (dd, $J=10$ i 18 Hz, 1H), 4.80–4.94 (m, 3H), 5.28 (d, $J=11$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J=7$ Hz, 1H), 6.68–6.76 (m, 3H), 6.84–6.98 (m, 6H), 7.16–7.30 (m, 6H), 7.47 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.98 (m, 4H) ppm.

Senyals diferenciades del diastereòmer minoritari: δ 1.14 (s, 9H), 1.24 (s, 9H), 4.58 (dd, $J=9$ i 20 Hz, 1H), 5.63 (4.58 (d, $J=4$ Hz, 1H), 6.38 (d, $J=7$ Hz, 1H)

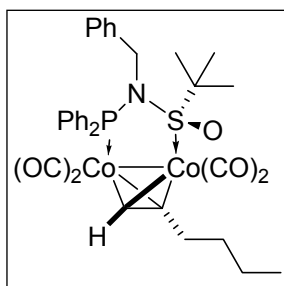
^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 19.6 (C), 23.6 (C), 24.4 (CH_3), 27.0 (CH_3), 49.8 (CH_2), 67.0 (CH_2), 69.2 (d, $J_{\text{P}}=7$ Hz, C), 73.2 (m, CH + C), 127.5–128.0 (2 x CH sobreposats amb C_6D_6), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 131.3.6 (CH), 131.9 (CH), 132.1 (CH), 133.9 (CH), 134.0 (C), 134.2 (CH), 135.3 (C), 136.2 (d, $J_{\text{P}}=6$ Hz, CH), 138.6 (CH) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 116.7 (maj.), 122.2 (min.).

EM (ESI^+) $m/e=807$ ($[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 100%).

EMAR (ESI -TOF): Calc. per $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PSSi}-4\text{CO}$: 807.1577, trobat: 807.1544.

6.7.6 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H)})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$, 207a i 207b



En un matràs *Schlenk*, sota atmosfera de nitrogen, es dissolen 150 mg (0.42 mmol) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en 5 mL de toluè. S'afegeixen 60 μL d'1-hexí (0.46 mmol) i es deixa la mescla agitant durant dues hores al llarg de les quals es pot observar el despreniment de CO. Un cop transcorregut aquest temps s'afegeixen 150 mg (0.38 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-benzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **191** i s'escalfa la mescla a 60 °C durant 6 hores. Periòdicament es purga el CO del medi efectuant el buit i reomplint amb nitrogen. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 90:10) i s'obtenen 211 mg (0.30 mmol, 79%) d'una escuma vermella que correspon a una mescla de diastereòmers 12:1.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2031, 1999, 1971 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.87(m, 3H), 1.15 (s, 9H, min.), 1.24 (s, 9H, maj.), 1.32 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 2.85 (m, 2H), 4.35–4.45 (m, 1H, min.), 4.57 (dd, *J*= 8 i 17 Hz, 1H, maj.), 4.89 (d, *J*= 18 Hz, 1H), 5.38 (d, *J*= 11 Hz, 1H, maj.), 5.64 (m, 1H, min.), 6.40–6.44 (m, 2H), 6.70 (m, 2H), 6.87–6.99 (m, 6H), 7.53 (m, 2H), 6.81 (m, 2H) ppm.

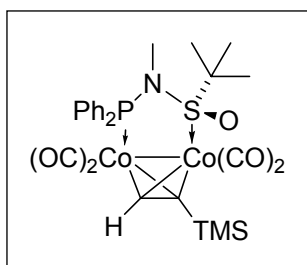
¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 14.1 (CH₃), 22.9 (CH₂), 23.6 (C), 24.4 (CH₃, maj.), 25.5 (CH₃, min.), 34.4 (CH₂), 36.2 (CH₂), 49.7 (CH₂), 69.0 (CH), 74.4 (C), 112.5 (d, *J_P*=19 Hz, C), 125.8 (CH), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 129.2 (CH), 131.2 (CH), 131.9 (CH), 134.2 (CH), 136.0 (d, *J_P*=34 Hz, C), 136.4 (d, *J_P*=34 Hz, C), 138.6 (CH) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ -46.8 ppm.

EM (ESI⁺) *m/e*= 708 ([M + H]⁺, 39%), 680 ([M - CO]⁺, 100%), 652 ([M - 2CO]⁺, 47%), 624 ([M - 3CO]⁺, 596 ([M - 4CO]⁺, 27%).

EMAR (ESI-TOF): Calc. per C₃₃H₃₆Co₂NO₅PS + Na : 730.0614, trobat: 730.0608.

6.7.7 Preparació de Co₂(μ-(TMS-C₂H)(CO))₄(μ-C₁₇H₂₂NOPS), 233a i 233b



D'acord amb el mètode general s'empraren 180 mg (0.56 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-metil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfonamida **226** i 237 mg (0.62 mmol) de complex de trimetilsililacetilè **11** en 4 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C durant 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en

columna (SiO₂; hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 304 mg (0.47 mmol, 84%) d'un sòlid vermell que correspon a una mescla de diastereòmers 3:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 110 mg (0.17 mmol, 30%) d'una mescla de diastereòmers 95:5 (sòlid vermell).

IR (KBr): *v*_{màx} 2956, 2031, 2001, 1973, 1470 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 0.35 (s, 9H, maj.), 0.41 (s, 9H, min.), 1.03 (s, 9H, min.), 1.10 (s, 9H, maj.), 2.23 (d, *J*= 5Hz, 3H, min.), 2.37 (d, *J*= 4Hz, 3H, maj.), 5.95 (d, *J*= 5Hz, 1H, min.), 5.95 (d, *J*= 12 Hz, 1H, maj.), 6.94–7.20 (m, 6H), 7.34–7.46 (m, 2H), 7.54–7.60 (m, 2H, min.), 7.74–7.82 (m, 2H, maj.) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 0.8 (d, *J_P*= 2Hz, CH₃, maj.), 0.9 (d, *J_P*= 2Hz, CH₃, min.) 25.1 (CH₃, maj.), 26.4 (CH₃, min.), 68.2 (d, *J_P*= 1Hz, C, maj.), 69.6 (C, min.), 83.9 (CH,

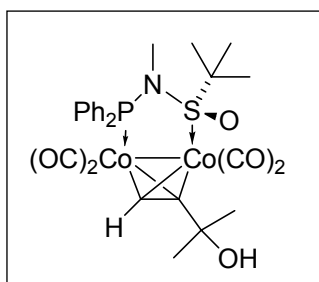
min.), 87.1 (d, $J_P = 13$ Hz, CH, maj.), 94.0 (C, maj.), 128.6 (d, $J_P = 3$ Hz, CH, maj.), 128.7 (CH, maj), 128.9 (d, $J_P = 9$ Hz, CH, maj.), 129.2 (d, $J_P = 10$ Hz, CH, min.), 129.4 (CH, maj.), 129.6 (CH, min.), 130.0 (d, $J_P = 12$ Hz, CH, min.), 130.3 (d, $J_P = 13$ Hz, CH, maj.), 131.1 (CH, min.), 131.2 (CH, maj.), 133.6 (d, $J_P = 16$ Hz, CH, maj.), 133.8 (CH, min.), 135.1 (d, $J_P = 34$ Hz, C), 136.4 (d, $J_P = 41$ Hz, C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 112.2 (maj.), 113.5 (min.) ppm.

EM (FAB⁺-NBA): $m/e = 619$ ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 11%), 563 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 16%), 535 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 30%), 380 (100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{NO}_5\text{PSSi} - 4\text{CO}$: 535.0375, trobat: 535.0387.

6.7.8 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(OH(CH}_3\text{)C-C}_2\text{H)}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{17}\text{H}_{22}\text{NOPS}))$, 234a i 234b



D'acord amb el mètode general s'empraren 180 mg (0.56 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-metil *N*-difenílfosfino-*tert*-butilsulfonamida **226** i 230 mg (0.61 mmol) de complex de 2-metil-3-butin-2-ol **21** en 4 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C durant 30 hores. Es purifica el cru per cromatografia en

columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 130 mg (0.20 mmol, 37%) d'una mescla de diastereòmers 2:1 (sòlid vermell). La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 55 mg (0.09 mmol, 16%) d'una mescla de diastereòmers 95:5 en forma de sòlid vermell.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3455, 2979, 2035, 2003, 1975, 1435, 1094 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.98 (s, 9H, min.), 1.09 (s, 9H, maj.), 1.48 (s, 3H, maj.), 1.53 (s, 3H, maj.), 1.60 (s, 3H, min.), 1.66 (s, 1H), 1.75 (s, 3H, min.), 5.35 (d, $J = 10$ Hz, 1H, maj.), 5.81 (s, 1H, min.), 6.97–7.12 (m, 7H), 7.34 (m, 1H), 7.60–7.68 (m, 1H), 7.73–7.80 (m, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 25.0 (CH_3 , maj.), 26.0 (CH_3 , min.), 31.8 (d, $J_P = 3$ Hz, CH_3 , min), 32.4 (d, $J_P = 4$ Hz, CH_3 , maj.), 32.7 (d, $J_P = 3$ Hz, CH_3 , maj.), 32.8 (d, $J_P = 2$ Hz, CH_3 , min.), 33.1 (CH_3 , min), 35.1 (CH_3 , maj), 68.1 (d, $J_P = 7$ Hz, C, maj.), 69.3 (d, $J_P = 6$ Hz, C, min.), 71.8 (C), 71.9 (C), 73.2 (CH, maj.), 73.8 (CH, min.), 120.6 (d, $J_P = 19$ Hz, C, maj.), 120.6 (C, min.), 127.0–128.0 (CH, superposat a C_6D_6), 128.4 (CH,

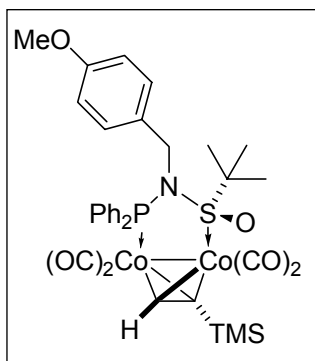
maj.), 128.9 (CH, min.), 129.5 (CH, maj.), 129.8 (CH, min.), 130.4 (d, $J_P=11$ Hz, CH, maj.), 131.2 (CH, min.), 131.35 (CH, maj.), 131.45 (CH, min.) 133.2 (d, $J_P=15$ Hz, CH, min.), 133.6 (d, $J_P=16$ Hz, CH, maj.), 134.8 (d, $J_P=34$ Hz, C, maj.), 135.6 (d, $J_P=36$ Hz, C, min.), 136.2 (d, $J_P=41$ Hz, C, maj.), 137.4 (d, $J_P=41$ Hz, C, min.), ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 112.6 (maj.), 112.3 (min.) ppm.

EM (ESI $^+$): $m/e=616$ ($[\text{M}-\text{OH}]^+$, 5%), 504 ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-4\text{CO}]^+$, 9%).

EMAR (ESI-TOF): Calc. per $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{Co}_4\text{N}_2\text{NaO}_{12}\text{P}_2\text{S}_2$ $[\text{2M} + \text{Na}]^+$ 1289.0289, trobat: 1289.0283.

6.7.9 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(TMS-C}_2\text{H)})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{PS})$, **235a**



D'acord amb el mètode general s'empraren 180 mg (0.44 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-4-metoxibenzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **227** i 180 mg (0.47 mmol) de complex de trimetilsililacetilè **11** en 4 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C durant 24 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 245 mg (0.33 mmol, 75%) d'una mescla de diastereòmers 12:1. La

crystal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 185 mg (0.25 mmol, 56%) del diastereòmer majoritari pur com un sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2032, 2001, 1973, 1512 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.42 (s, 9H), 1.24 (s, 9H), 3.21 (s, 3H), 4.61 (dd, $J=9$ i 18 Hz, 1H), 4.77 (dd, $J=3$ i 18 Hz, 1H), 6.02 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6.34 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.41 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.94 (m, 6H), 7.52 (m, 2H), 7.84 (m, 2H) ppm.

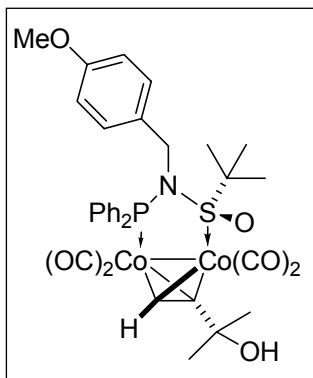
^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 0.9 (d, $J_P=2$ Hz, CH_3), 24.5 (CH_3), 50.0 (d, $J_P=5$ Hz, CH_2), 54.7 (CH_3), 69.7 (d, $J_P=7$ Hz, C), 87.8 (d, $J_P=13$ Hz, CH), 94.0 (d, $J_P=11$ Hz, C), 113.3 (CH), 127.6–128.4 (2 x CH, sobreposats amb C_6D_6), 128.7 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 129.7 (CH), 130.5 (C), 131.2 (CH), 132.0 (d, $J_P=13$ Hz, CH), 134.0 (d, $J_P=7$ Hz, CH), 136.4 (C), 136.8 (d, $J_P=2$ Hz, C), 158.3 (C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 118.1 ppm.

EM (ESI $^+$) $m/e=697$ ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 9%), 669 ($[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 22%), 639 (100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₃₃H₃₈Co₂NO₆PSSi-3CO: 669.0743, trobat: 669.0763.

6.7.10 Preparació de Co₂(μ-(HO(CH₃)₂C-C₂H)(CO)₄(μ-C₂₄H₂₈NO₂PS), 236a



D'acord amb el mètode general s'empraren 180 mg (0.44 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-4-metoxibenzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **227** i 172 mg (0.47 mmol) de complex de 2-metil-3-butin-2-ol **21** en 4 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C durant 24 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂; hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 220 mg (0.30 mmol, 68%) d'una mescla de diastereòmers 9:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 146 mg (0.20 mmol, 45%) del diastereòmer majoritari pur en forma de sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): ν_{\max} 2034, 2002, 1974 cm⁻¹.

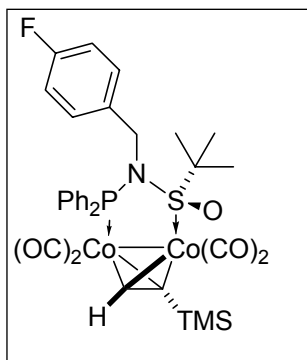
¹H-RMN (400 MHz, C₆D₆): δ 1.23 (s, 9H), 1.54 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.71 (s, 1H), 3.21 (s, 3H), 4.58 (dd, $J = 9$ i 18 Hz, 9H), 4.78 (dd, $J = 2$ i 18 Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 6.36 (m, 4H), 6.90–7.00 (m, 6H), 7.52 (m, 2H), 7.81 (m, 2H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, C₆D₆): δ 24.4 (CH₃), 32.67 (CH₃), 32.67 (C), 33.0 (CH₃), 49.6 (CH₂), 54.7 (CH₃), 69.5 (d, $J_P = 7$ Hz, C), 72.4 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 73.2 (C), 113.3 (CH), 127.8–128.5 (2 x CH sobreposats amb C₆D₆), 128.7 (d, $J_P = 10$ Hz, CH), 129.8 (CH), 130.4 (CH), 132.0 (d, $J_P = 12$ Hz, CH), 132.0 (C, sobreposat), 134.0 (d, $J_P = 16$ Hz, CH), 136.1 (d, $J_P = 27$ Hz, C), 136.4 (d, $J_P = 29$ Hz, C), 158.3 (C) ppm.

³¹P-RMN (121 MHz, C₆D₆): δ 115.8 ppm.

EM (ESI⁺) $m/e = 722$ ([M - OH]⁺, 73%), 694 ([M - OH - CO]⁺, 100%), 666 ([M - OH - 2CO]⁺, 81%)

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per C₃₃H₃₆Co₂NO₇PSSi-OH: 722.0587, trobat: 722.0596.

6.7.11 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(TMS-C}_2\text{H)})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNOPS})$, **237a**

D'acord amb el mètode general s'empraren 150 mg (0.36 mmol) de *(R)*-(+)-*N*-4-fluorobenzil *N*-difenilfosfino-*tert*-butilsulfonamida **228** i 180 mg (0.47 mmol) de complex de trimetilsililacetilè **11** en 4 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C durant 40 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) per obtenir 266 mg (0.36 mmol, rdt. quantitatiu) d'una mescla de diastereòmers 10:1. La

crystal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 130 mg (0.18 mmol, 49%) del diastereòmer majoritari pur en forma de sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2032, 2002, 1973, 1509 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.43 (s, 9H), 1.19 (s, 9H), 4.57 (m, 2H), 6.03 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6.36 (m, 4H), 6.82–6.95 (m, 6H), 7.52 (m, 2H), 7.75 (m, 2H) ppm.

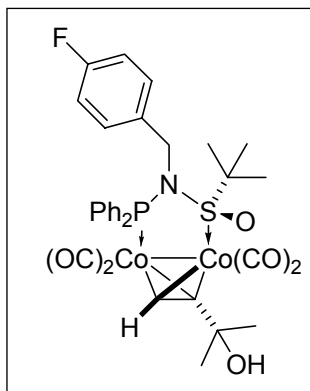
^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 0.9 (d, $J_P=2$ Hz, CH_3), 24.4 (CH_3), 49.9 (d, $J_P=5$ Hz, CH_2), 69.9 (d, $J_P=6$ Hz, C), 87.5 (d, $J_P=11$ Hz, CH), 94.4 (C), 114.5 (d, $J_F=21$ Hz, CH), 127.6–128.4 (CH, sobreposat amb C_6D_6), 128.7 (d, $J_P=10$ Hz, CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 132.2 (d, $J_P=12$ Hz, CH), 133.6 (d, $J=16$ Hz, CH), 134.4 (d, $J=3$ Hz, C), 136.3 (d, $J_P=37$ Hz, C), 136.6 (d, $J_P=34$ Hz, C) 161.5 (d, $J_F=261$ Hz, C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 114.6 ppm.

^{19}F -RMN (376 MHz, CDCl_3): δ -117.6 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e=$ 713 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 9%), 657 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 26%), 629 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 12%), 475 (100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{Co}_2\text{FNO}_5\text{PSSi} - 3\text{CO}$: 657.05434, trobat: 657.0512.

6.7.12 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(HO(CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H)}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNO}_6\text{PSSi)), 238a}$ 

D'acord amb el mètode general s'empraren 150 mg (0.36 mmol) de (*R*)-(+)-*N*-4-fluorobenzil *N*-difenílfosfino-*tert*-butilsulfinamida **228** i 180 mg (0.47 mmol) de complex de 2-metil-3-butin-2-ol **21** en 4 mL de toluè. La reacció es deixa a 65 °C durant 8 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 240 mg (0.33 mmol, 91%) d'una mescla de diastereòmers 16:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 150 mg (0.20 mmol, 56%) del diastereòmer majoritari pur com un sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2035, 2004, 1976, 1510 cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 1.18 (s, 9H), 1.55 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.71 (s, 1H), 4.44–4.66 (m, 2H), 5.39 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 6.36–6.41 (m, 4H), 6.88–6.95 (m, 6H), 7.40 (m, 2H), 7.72 (m, 2H) ppm.

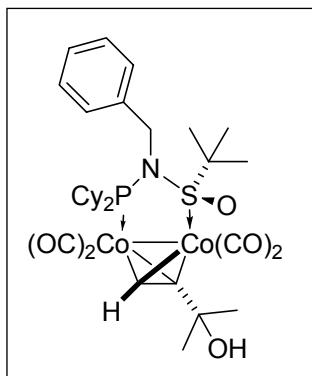
^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 24.3 (CH_3), 30.2 (C), 33.0 (CH_3), 49.5 (CH_2) 69.6 (d, $J_P = 6$ Hz, C), 72.2 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 73.3 (C), 114.5 (d, $J_F = 21$ Hz, CH), 127.7–128.4 (2 x CH, sobreposat amb C_6D_6), 128.8 (d, $J_P = 10$ Hz, CH), 130.0 (CH), 131.3 (CH), 132.2 (d, $J_P = 13$ Hz, CH), 133.7 (d, $J = 16$ Hz, CH), 134.3 (C), 135.9 (d, $J_P = 10$ Hz, C), 136.3 (d, $J_P = 8$ Hz, C) 161.5 (d, $J_F = 261$ Hz, C) ppm.

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 113.5 ppm.

^{19}F -RMN (376 MHz, CDCl_3): δ -117.0 ppm.

EM (FAB⁺-NBA) $m/e =$ 699 ($[\text{M} - \text{CO}]^+$, 48%), 671 ($[\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 11%), 643 ($[\text{M} - 3\text{CO}]^+$, 85%), 615 ($[\text{M} - 4\text{CO}]^+$, 57%), 475 (100%).

EMAR (FAB⁺-NBA): Calc. per $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{Co}_2\text{FNO}_6\text{PSSi} - 3\text{CO}$: 643.0567, trobat: 643.0545.

6.7.13 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-(HO(CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H)}(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{38}\text{NOPS))}$, **240a**

Es dipositen 100 mg (0.27 mmol) de complex del 2-metil-3-butin-2-ol **21**, 105 mg (0.25 mmol) del complex amb borà de la *(R)*-(+)-*N*-Benzil-*N*-diciclohexilfosfino-*tert*-butilsulfinamida **229** i 42 mg (0.37 mmol) de DABCO en un matràs Schlenk sota atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 4 mL de toluè i la reacció s'escalfa a 65 °C durant 4 hores durant les quals es purga periòdicament el CO del sistema. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 ; hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 87 mg (0.12 mmol, 47%) d'una mescla de diastereòmers 12:1. La cristal·lització en toluè i hexà en calent permet obtenir 30 mg (0.04 mmol, 16%) del diastereòmer majoritari pur com un sòlid vermell cristal·lí.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2930, 2853, 2029, 1995, 1966, cm^{-1} .

^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6): δ 0.80–2.20 (m, 29 H), 1.35 (s, 9H), 4.36 (dd, $J=7$ i 18 Hz, 1H), 4.52 (dd, $J=2$ i 15 Hz, 1H), 5.88 (d, $J=8$ Hz, 1H), 6.96–7.20 (m, 3H), 7.44 (d, $J=7$ Hz, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, C_6D_6): δ 22.7 (C), 24.1 (CH_3), 24.3 (d, $J_P=5$ Hz, CH_2), 24.8–25.2 (m, 2 x CH_2), 25.4 (d, $J_P=11$ Hz, CH_2), 27.5 (CH_2), 28.1 (d, $J_P=6$ Hz, CH_2), 28.3 (CH_2), 40.3 (d, $J_P=13$ Hz, CH_2), 50.0 (d, $J_P=5$ Hz, CH), 68.3 (d, $J_P=5$ Hz, C), 68.8 (d, $J_P=6$ Hz, CH), 71.6 (C), 126.0–126.6 (2 x CH superposats amb C_6D_6), 126.7 (CH), 136.6 (C).

^{31}P -RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 173.8 ppm.

EM (ESI^+) $m/e=704$ ($[\text{M}-\text{OH}]^+$, 100%), 676 ($[\text{M}-\text{OH}-\text{CO}]^+$, 95%), 648 ($[\text{M}-\text{OH}-2\text{CO}]^+$, 50%).

EMAR ($\text{FAB}^+\text{-NBA}$): Calc. per $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Co}_2\text{NO}_6\text{PS}-\text{OH}$: 704.1420, trobat: 704.1415.

6.8 Reaccions de Pauson-Khand dels complexos amb lligands bidentats

6.8.1 Mètode general: condicions de reacció.

Condicions A: Activació tèrmica:

Es dipositen 0.06 mmol del complex adequat en un matràs *Schlenk* sota atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 3 mL de toluè anhidre i 70 µL (0.6 mmol, 10 eq.) de norbornadiè. S'escalfa la mescla a 70 °C fins a la desaparició del complex de partida (seguiment per CCF). S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna.

Condicions B: Activació per NMO:

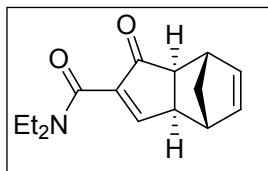
Es dipositen 0.06 mmol del complex adequat en un baló sota atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 2 mL de diclorometà anhidre i 70 µL (0.6 mmol, 10 eq.) de norbornadiè. S'afegeixen 42 mg (0.36 mmol, 6 eq.) de NMO en 2 mL de diclorometà. S'agita la mescla a temperatura ambient fins a la desaparició del complex de partida (seguiment per CCF). S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna.

Condicions C: Reacció en toluè a temperatura ambient.

Es dipositen 0.06 mmol del complex adequat en un baló sota atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 3 mL de toluè anhidre i 70 µL (0.6 mmol, 10 eq.) de norbornadiè. S'agita la mescla a temperatura ambient fins a la desaparició del complex de partida (seguiment per CCF). S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna.

6.8.2 (+)-*N,N*-Diethyl-(1*S*,2*S*,6*S*,7*R*)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 157

A partir del complex 143a



Activació tèrmica:

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 48 mg (0.06 mmol) de complex **143a**, 3 mL de toluè i 70 μ L (0.65 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 20 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 5.2 mg (0.02 mmol, 33%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 90%

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 55 mg (0.07 mmol) de complex **143a**, en 3 mL de diclorometà, 80 μ L (0.72 mmol) de norbornadiè, i 52 mg (0.44 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 13.2 mg (0.05 mmol, 73%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 73%.

A partir del complex 169a

Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 60 mg (0.08 mmol) de complex **146a**, 5 mL de toluè i 90 μ L (0.82 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 6 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 9.5 mg (0.04 mmol, 47%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 94%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 63 mg (0.09 mmol) de complex **146a**, en 2 mL de diclorometà, 90 μ L (0.8 mmol) de norbornadiè, i 60 mg (0.52 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per

cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 16.9 mg (0.07 mmol, 80%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 81%.

A partir del complex 149a

Activació tèrmica:

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 25 mg (0.03 mmol) de complex **149a**, 1.5 mL de toluè i 35 μ L (0.65 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 24 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 6.1 mg (0.02 mmol, 75%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 87%

A partir del complex 150a.

Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 50 mg (0.07 mmol) de complex **150a**, 4 mL de toluè i 75 μ L (0.7 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 16 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 17 mg (0.07 mmol, 99%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 98%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 100 mg (0.14 mmol) de complex **150a**, en 3 mL de diclorometà, 150 μ L (1.4 mmol) de norbornadiè, i 100 mg (0.84 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 34.3 mg (0.14 mmol, 99%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 99%.

A partir del complex 151a.*Activació tèrmica.*

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 50 mg (0.06 mmol) de complex **151a**, 3 mL de toluè i 60 μL (0.6 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 24 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 7 mg (0.03 mmol, 47%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 93%.

Oli groc.

$[\alpha]_{\text{D}} = +33.2$ (c 1.0, CHCl_3)

HPLC: (Chiracel OD-H, 95:5heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, $\lambda = 254$ nm): (+)-**180** $t_{\text{R}} = 45.6$ min, (-)-**180** $t_{\text{R}} = 49.6$ min

IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 2973, 2932, 1705, 1633, 1460, 1433 cm^{-1} .

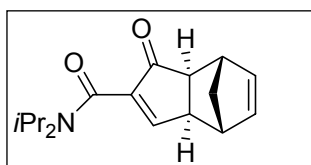
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.13 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.20 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.33 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 1.48 (d, $J = 10$ Hz, 1H), 2.40 (ddd, $J = 1, 1$ i 5 Hz, 1H), 2.81 (m, 1H), 2.89 (m, 1H), 3.0 (m, 1H), 3.20 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 3.46 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 6.24 (dd, $J = 3$ i 6 Hz, 1H), 6.32 (dd, $J = 3, 6$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 13.1 (CH_3), 14.6 (CH_3), 39.4 (CH_2), 41.7 (CH_2), 43.0 (CH_2), 43.4 (CH), 44.2 (CH), 49.0 (CH), 53.0 (CH), 138.5 (CH), 138.8 (CH), 148.0 (C), 163.2 (CH), 164.1 (C), 205.1 (C) ppm.

EM (IQ- CH_4): 262 ($[\text{M} + \text{CH}_4]^+$, 24%), 246 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 180 ($[\text{M} + \text{H} - \text{C}_5\text{H}_6]^+$, 31%).

EMAR (IQ- CH_4): Calc. per $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{H}$: 246.1494, trobat 246.1494.

6.8.3 (+)-*N,N*-Diisopropil-(1*S*,2*S*,6*R*,7*R*)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, **158**

A partir de 144a.*Activació tèrmica:*

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 64 mg (0.08 mmol) de complex **144a**, 4 mL de toluè i 90 μL (0.8 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 16

hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 10.1 mg (0.04 mmol, 45%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 67%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 62 mg (0.08 mmol) de complex **144a**, en 3 mL de diclorometà, 90 μ L (0.8 mmol) de norbornadiè, i 56 mg (0.48 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 14.3 mg (0.05 mmol, 64%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 78%.

A partir de 147a.

Activació tèrmica:

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 100 mg (0.13 mmol) de complex **147a**, 5 mL de toluè i 132 μ L (1.3 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 16 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 32 mg (0.12 mmol, 91%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 91%.

La cristallització en hexà en calent permet obtenir el producte (15 mg, 50%) en un 99% d'ee.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 40 mg (0.05 mmol) de complex **147a**, en 3 mL de diclorometà, 55 μ L (0.54 mmol) de norbornadiè, i 35 mg (0.32 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 11.5 mg (0.04 mmol, 81%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 79%.

Sòlid blanc.

$[\alpha]_D = +54.3$ (c 0.5, CHCl₃)

HPLC: (Chiracel OD-H, 95:5heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, $\lambda = 254$ nm): (-)-**158** $t_R = 19.4$ min, (+)-**158** $t_R = 25.2$ min

Pf: 97–98 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 2971, 2936, 1705, 1632, 1441, 1370, 1339 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (d, $J = 9$ Hz, 6H), 1.34 (d, $J = 13$ Hz, 2H), 1.47 (d, $J = 9$ Hz, 6H), 2.37 (dt, $J = 2$ i 7 Hz, 1H), 2.79 (m, 1H), 2.85 (m, 1H), 2.98 (m, 1H), 3.50 (h, $J = 9$ Hz, 1H), 3.70 (h, $J = 9$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J = 4$ i 8 Hz, 1H), 6.32 (dd, $J = 4$ i 8 Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 4$ Hz, 1H) ppm.

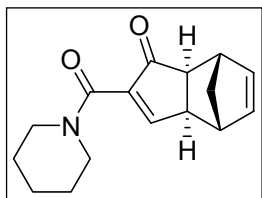
$^{13}\text{C-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 20.6 (CH_3), 21.0 (CH_3), 41.7 (CH_2), 43.4 (CH), 44.2 (CH), 46.0 (CH), 48.8 (CH), 51.2 (CH), 52.9 (CH), 137.5 (CH), 138.8 (CH), 148.3 (C), 161.7 (CH), 164.0 (C), 205.1 (C) ppm.

EM (IQ-NH₃): 274 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%).

EMAR (IE): Calc. per: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$: 273.1729, trobat 273.1723.

6.8.4 (+)-(1*S*,2*S*,6*S*,7*SR*)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decen-3-oxo-4-piperidinil-carboxamida, **159**

A partir de 145a.



Activació tèrmica:

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 80 mg (0.10 mmol) de complex **145a**, 4 mL de toluè i 110 μL (1.0 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 16 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 7.5 mg (0.03 mmol, 24%) del producte desitjat.

ee (HPLC) = 75%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 80 mg (0.10 mmol) de complex **145a**, en 3 mL de diclorometà, 110 μL (1.0 mmol) de norbornadiè, i 70 mg (0.60 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 20 mg (0.08 mmol, 80%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 82%.

A partir de 148a

Activació tèrmica:

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 34 mg (0.04 mmol) de complex **148a**, 2 mL de toluè i 50 μ L (0.45 mmol) de norbornadiè. La reacció es deixa un total de 24 hores i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 7.4 mg (0.03 mmol, 67%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 85%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental s'empraren 32 mg (0.04 mmol) de complex **148a**, en 3 mL de diclorometà, 45 μ L (0.43 mmol) de norbornadiè, i 31 mg (0.25 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 48h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dona lloc a 5.2 mg (0.02 mmol, 48%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 80%.

Oli groc.

$[\alpha]_D^{25}$ (85%ee)= +42.1 (*c* 0.5, CHCl₃)

HPLC: (Chiracel OD-H, 95:5heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, λ = 254 nm): (+)-**159** t_R = 22.8 min, (-)-**159** t_R = 30.2 min

IR (KBr): ν_{\max} 2938, 2856, 2364, 1705, 1632, 1442, cm^{-1} .

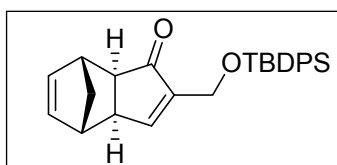
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.33 (d, *J*= 9 Hz, 1H), 1.48 (d, *J*= 9 Hz, 1H), 1.54–1.68 (m, 6H), 2.40 (d, *J*= 5 Hz, 1H), 2.81 (s, 1H), 2.88 (m, 1H), 3.00 (s, 1H), 3.23 (t, *J*= 6 Hz, 2H), 3.62 (t, *J*= 6 Hz, 2H), 6.24 (dd, *J*= 3 i 5 Hz, 1H), 6.33 (dd, *J*= 3 i 6 Hz, 1H), 7.69(d, *J*= 2 Hz, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 24.6 (CH₂), 25.6 (CH₂), 26.6 (CH₂), 41.8 (CH₂), 42.8 (CH₂), 43.3 (CH), 44.1 (CH), 48.3 (CH₂), 48.9 (CH), 53.1 (CH), 137.4 (CH), 138.7 (CH), 147.6 (C), 162.8 (CH), 164.8 (C), 204.8 (C) ppm.

EM (IQ–NH₃): 258 ([M + H]⁺, 100%).

EMAR (IQ–CH₄): Calc. Per: C₁₆H₁₉NO₂+H: 258.1494 trobat 258.1495.

6.8.5 (–)-(1*R*,2*R*,6*R*,7*S*)-4-*Tert*-butildifenilsiloximetil-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, 208



Activació per NMO.

D'acord amb el procediment experimental descrit s'empraren 60 mg (0.07 mmol) de complex **206a**, en 3 mL de diclorometà, 70 μ L (0.67 mmol) de norbornadiè, i 47 mg (0.40 mmol) de NMO en 2 mL de diclorometà. La reacció es deixa un total de 5h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 26 mg (0.07 mmol, 95%) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 86%.

Activació a T. ambient.

D'acord amb el procediment experimental descrit s'empraren 65 mg (0.07 mmol) de complex **206a**, 70 μ L (0.7 mmol) de norbornadiè en 3 mL de toluè. La reacció es deixa un total de 5h. La purificació per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) dóna lloc a 32 mg (Rdt. quantitatiu) del producte desitjat.

ee (HPLC)= 92%.

$[\alpha]_D^{25}$ (92%ee)= –43.6 (*c* 1.0, CHCl₃)

HPLC: (Chiralpak AD, 98:2heptà:2-propanol, 0.5 mL/min, λ = 254 nm): (+)-**208** t_R = 10.5 min, (–)-**208** t_R = 14.1 min

IR (KBr): ν_{\max} 3071, 2930, 2857, 1699, 1427, 1113, cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.09 (s, 9H), 1.15 (d, *J*= 10 Hz, 1H), 1.36 (d, *J*= 10 Hz, 1H), 2.30 (d, *J*= 5 Hz, 1H), 2.69 (sa, 1H), 2.76 (sa, 1H), 2.86 (sa, 1H), 4.41 (s, 2H), 6.18 (dd, *J*= 3 i 6 Hz, 1H), 6.29 (dd, *J*= 3 i 5 Hz, 1H), 7.32–7.48 (m, 7H), 7.62–7.67 (m, 4H) ppm.

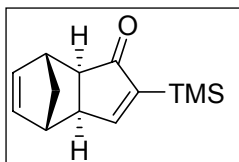
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 19.4 (C), 27.0 (CH₃), 41.4 (CH₂), 43.1 (CH), 43.7 (CH), 48.1 (CH), 59.1 (CH₂), 127.9 (CH), 130.0 (CH), 133.3 (C), 133.4 (C), 135.6 (CH), 137.2 (CH), 138.6 (CH), 150.2 (C), 159.1 (CH), 208.5 (CO) ppm.

EM (IQ–NH₃): 416 ([*M* + 2H]⁺, 3%), 354 ([*M* + NH₃ – C₆H₅]⁺, 24%), 337 [*M* – C₄H₉]⁺, 22%), 275 (100%).

EMAR (ESI–TOF): Calc. Per: C₂₇H₃₀O₂Si + Na 437.1913 trobat 437.1907.

6.8.6 (-)-(1*R*, 2*R*, 6*S*, 7*R*)-4-Trimetilsilil-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, (-)-**13**

A partir de **203a**



Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 60 mg de complex **203a** (0.08 mmol), 85 μL de norbornadiè (0.8 mmol) en 3 mL de toluè. La reacció es completa en 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 95:5) i s'obtenen 18 mg (0.08 mmol, quantitatiu) de (-)-**13**. Es detecta un 3% d'adducte amb estereoquímica *endo* per ^1H -RMN.

ee (C.G)= 98%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 60 mg de complex **203a** (0.08 mmol), 85 μL de norbornadiè (0.8 mmol) en 3 mL de diclorometà i 60 mg de NMO (0.5 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 40 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 95:5) i s'obtenen 18 mg (0.08 mmol, quantitatiu) de (-)-**13**. Es detecta un 2% d'adducte amb estereoquímica *endo* per ^1H -RMN.

ee (C.G)= 97%.

A partir de **235a**

Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 52 mg de complex **235a** (0.07 mmol), 70 μL de norbornadiè (0.7 mmol) en 3 mL de toluè. La reacció es completa en 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 95:5) i s'obtenen 15 mg (0.07 mmol, Rdt. quantitatiu) de (-)-**13**.

ee (C.G)> 99%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 52 mg de complex **235a** (0.07 mmol), 70 μL de norbornadiè (0.7 mmol) en 3 mL de diclorometà i 60 mg de NMO (0.5 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 40 hores. Es purifica el cru

per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 95:5) i s'obtenen 15 mg (0.07 mmol, Rdt. quantitatiu) de (-)-**13**. Es detecta un 4% d'adducte amb estereoquímica *endo* per ¹H-RMN.

ee (C.G)= 98%.

A partir de **237a**

Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 35 mg de complex **237a** (0.05 mmol), 50 μL de norbornadiè (0.5 mmol) en 2 mL de toluè. La reacció es completa en 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 95:5) i s'obtenen 10.4 mg (0.07 mmol, Rdt. quantitatiu) de (-)-**13**.

ee (C.G)= 94%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 35 mg de complex **237a** (0.05 mmol), 50 μL de norbornadiè (0.5 mmol) en 3 mL de diclorometà i 40 mg de NMO (0.3 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 48 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 95:5) i s'obtenen 10.3 mg (0.07 mmol, Rdt. quantitatiu) de (-)-**13**. Es detecta un 4% d'adducte amb estereoquímica *endo* per ¹H-RMN.

ee (C.G)= 78%.

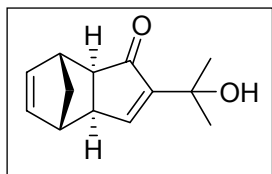
C.G: β-Dex 120, 30m, 150 °C, $t_{R(-)}$ = 31.7 min, $t_{R(+)}$ = 33.4 min.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 0.07 (s, 9H), 1.57 (d, J = 8 Hz, 1H), 1.69 (d, J = 8 Hz, 1H), 2.78 (dd, J = 5 i 5 Hz, 1H), 2.91 (m, 1H), 3.16 (s, 1H), 3.36 (m, 1H), 5.70 (dd, J = 6 i 3 Hz, 1H), 5.85 (dd, J = 6 i 3 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 2 Hz, 1H) ppm.

La resta de dades espectroscòpiques es poden trobar a: Verdaguer, X.; Lledó, A.; López-Mosquera, C.; Maestro, M.A.; Pericàs, M.A.; Riera, A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8053-8061,

6.8.7 (-)-(1R, 2R, 6R, 7S)-4-(1-Hidroxi-1-metiletil)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, (-)-170

A partir de 202a



Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 40 mg de complex **202a** (0.06 mmol), 55 μ L de norbornadiè (0.6 mmol) en 2 mL de toluè. La reacció es completa en 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 12.8 mg (0.05 mmol, 95%) de (-)-**170**.

ee (HPLC)= 92%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 40 mg de complex **202a** (0.06 mmol), 55 μ L de norbornadiè (0.6 mmol) en 3 mL de diclorometà i 43 mg de NMO (0.37 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 48 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 10.8 mg (0.05 mmol, 87%) de (-)-**170**.

ee (HPLC)= 93%.

A partir de 236a

Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 55 mg de complex **236a** (0.07 mmol), 70 μ L de norbornadiè (0.7 mmol) en 3 mL de toluè. La reacció es completa en 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 14.2 mg (0.07 mmol, Rdt. quantitatiu) de (-)-**170**.

ee (HPLC)= 78%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 55 mg de complex **236a** (0.07 mmol), 70 μ L de norbornadiè (0.7 mmol) en 3 mL de diclorometà i 50 mg de NMO (0.42 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 48 hores. Es purifica el

cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 14.2 mg (0.07 mmol, Rdt. quantitatiu) de (–)-**170**.

ee (HPLC)= 76%.

A partir de **238a**

Activació tèrmica.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 40 mg de complex **238a** (0.06 mmol), 60 μ L de norbornadiè (0.6 mmol) en 3 mL de toluè. La reacció es completa en 16 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 8.4 mg (0.05 mmol, 85%) de (–)-**170**.

ee (HPLC)= 77%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 40 mg de complex **238a** (0.06 mmol), 60 μ L de norbornadiè (0.6 mmol) en 3 mL de diclorometà i 40 mg de NMO (0.33 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 48 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 11.2 mg (0.06 mmol, Rdt. quantitatiu) de (–)-**170**.

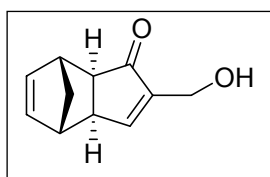
ee (HPLC)= 75%.

Sòlid blanc.

HPLC: (Chiracel OD, 95:5heptà:2-propanol, 1.0 mL/min, λ = 254 nm): (–)-**170** t_R = 6.5 min, (+)-**170** t_R = 7.3 min.

Les dades espectroscòpiques es poden trobar a: Hay, A.M.; Kerr, W.J.; Kirk, G. G.; Middlemiss, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4986-4988.

6.8.8 (-)-(1R, 2R, 6R, 7S)-4-(Hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, 209



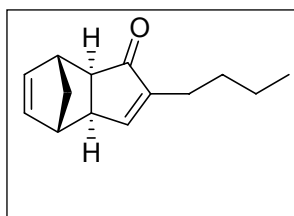
Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 80 mg (0.12 mmol) de mescla de complexos **205a/205b** (>20:1), 120 μ L de norbornadiè (1.2 mmol) en 3 mL de diclorometà i 84 mg de NMO (0.72 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 48 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 13.8 mg (0.08 mmol, 65%) de (-)-**235**.
ee (HPLC)= 73%.

HPLC: (Chiracel OD, 95:5heptà:2-propanol, 1.0 mL/min, λ = 254 nm): (-)-**209** t_R = 12.9 min, (+)-**209** t_R = 13.6 min.

Les dades espectroscòpiques es poden trobar a: Hay, A.M.; Kerr, W.J.; Kirk, G. G.; Middlemiss, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4986-4988.

6.8.9 (-)-(1R, 2R, 6R, 7S)-4-Butil-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, 210



Activació a T. Ambient.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 75 mg (0.11 mmol) de mescla de complexos **207a/207b** (12:1), 110 μ L de norbornadiè (1.10 mmol) en 3 mL de toluè. La reacció es completa en 24 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 90:10) i s'obtenen 22 mg (0.05 mmol, 85%) de (-)-**210**.
ee (G.C.)= 71%.

Activació per NMO.

D'acord amb el procediment general descrit s'empraren 50 mg (0.07 mmol) de mescla de complexos **207a/207b** (>12:1), 70 μ L de norbornadiè (0.7 mmol) en 3 mL de diclorometà i 50 mg de NMO (0.42 mmol) en 2 mL de diclorometà. La reacció es completa en 48 hores. Es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20) i s'obtenen 13.8 mg (0.08 mmol, Rdt. quantitatiu) de (-)-**210**.

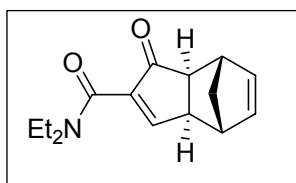
ee (G.C)= 70%.

C.G. β -Dex 120, 30m, 160 °C, $t_{R(-)}$ = 47.0 min, $t_{R(+)}$ = 47.9 min.

Les dades espectroscòpiques es poden trobar a: Hay, A.M.; Kerr, W.J.; Kirk, G. G.; Middlemiss, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4986-4988.

6.9 Síntesi dels adductes de Pauson-Khand en sèrie racèmica

6.9.1 *N,N*-Dietil-(1*S*^{*}, 2*S*^{*}, 6*S*^{*}, 7*R*^{*})-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, (±)-157



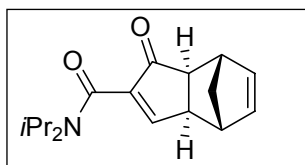
Activació tèrmica:

Es dissolen 50 mg (0.12 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-dietilpropinamida **136** en un mil·lilitre de toluè anhidre sota en atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 130 μ L de norbornadiè (1.2 mmol) i la mescla s'escalfa a 70 °C durant 16 h. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el residu es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 10 mg (33%) d'un oli grogós les dades espectroscòpiques del qual es corresponen amb el producte esperat.

Activació per N-òxid:

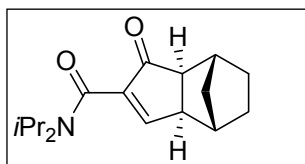
Es dissolen 50 mg (0.12 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-dietilpropinamida **136** en dos mil·lilitres de diclorometà anhidre sota en atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 130 μ L de norbornadiè (1.2 mmol) i 85 mg (0.72 mmol) de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina dissolts en dos mil·lilitres de diclorometà anhidre mitjançant una cànula. La reacció es completa en una hora (no s'observa complex de partida per CCF). El dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 24 mg (81%) del producte d'interès en forma d'oli groguenc.

6.9.2 *N,N*-Diisopropil-(1*S**,2*S**,6*R**,7*R**)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida (±)-158



Es dissolen 80 mg (0.18 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-diisopropilpropinamida **137** en tres mil·lilitres de diclorometà anhidre sota en atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 200 μL de norbornadiè (1.85 mmol) i 125 mg (1.08 mmol) de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina dissolts en dos mil·lilitres de diclorometà *via cànula*. La reacció es completa en una hora (no s'observa complex de partida per CCF). El dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 42 mg (85 %) del producte d'interès en forma de sòlid blanc.

6.9.3 *N,N*-Diisopropil-(1*S**,2*R**,6*R**,7*R**)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-decen-3-oxo-4-carboxamida, (±)-169



Es dissolen 80 mg (0.18 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de la *N,N*-diisopropilpropinamida **137** en tres mil·lilitres de toluè anhidre sota en atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 175 mg de norbornè (1.85 mmol) i s'escalfa la reacció a 70 °C durant 72 hores. El dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 13 mg (0.05 mmol, 25 %) del producte d'interès en forma de sòlid blanc

Pf: 127–128 °C.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 2961, 2873, 1704, 1633, 1442, 1339 cm^{-1} .

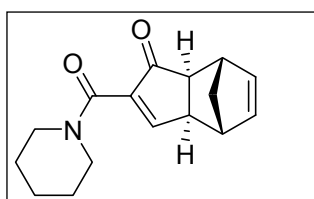
¹H-RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.00–1.10 (m, 2H), 1.17 (d, $J=7$ Hz, 6H), 1.25–1.35 (m, 2H), 1.48 (d, $J=6$ Hz, 6H), 1.57–1.70 (m, 2H), 2.26 (m, 2H), 2.45 (d, $J=3$ Hz, 1H), 2.69 (sa, 1H), 2.69 (sa, 1H), 3.44 (h, $J=6$ Hz, 1H), 3.61 (m, 1H), 7.47 (sa, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 20.7 (CH_3), 21.0 (CH_3), 28.5 (CH_2), 29.2 (CH_2), 31.7 (CH_2), 38.4 (CH), 39.5 (CH), 46.0 (CH), 49.1 (CH), 51.2 (CH), 54.0 (CH), 161.9 (CH), 164.6 (C), 206.6 (C) ppm.

EM (IQ-NH₃): 276 ([M + H]⁺, 100%).

AE Calc. Per: C₁₇H₂₅NO₂: C 74.14, H 9.15, N 5.09. Trobat: C 73.93, H 9.11, N 5.14.

6.9.4 (1*S**,2*S**,6*S**,7*R**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decen-3-oxo-4-piperidinil-carboxamida, (±)-159



Es dissolen 80 mg (0.18 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de la piperidinilamida de l'àcid propiòlic **138** en tres mil·lilitres de diclorometà anhidre sota en atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 200 μL de norbornadiè (1.85 mmol) i 125 mg (1.08 mmol) de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina dissolts en dos mil·lilitres de diclorometà *via cànula*. La reacció es completa en una hora (no s'observa complex de partida per CCF). El dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 46 mg (rdt quantitatiu) del producte d'interès en forma d'oli grogós.

6.9.5 *N*-(2,4,6-Trimetilfenil)-(1*R**,2*R**,6*R**,7*S**)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, **242a** i *N*-(2,4,6-trimetilfenil)-(1*R**,2*S**,6*S**,7*S**)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, **242b**

Activació tèrmica:

En un matràs *Schlenk* sota atmosfera inert es dissolen 40 mg (0.08 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-mesitilpropinamida **139** en un mil·lilitre de toluè. S'afegeixen 100 μL (0.8 mmol) de norbornadiè i la mescla s'escalfa durant 16 hores a 50 °C. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 11 mg (44% rdt.) d'una mescla d'aductes *exo/endo* (**242a/242b**) en una relació 3.3:1.

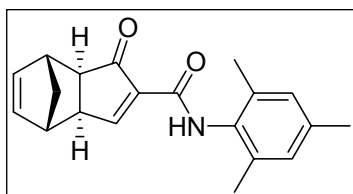
Activació per N-òxid:

A una solució de complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-mesitilpropinamida **139** (80 mg, 0.17 mmol) i norbornadiè (190 μL , 1.76 mmol) en diclorometà anhidre (2.5 mL)

sota atmosfera de nitrogen, s'afegeix una dissolució de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina (120 mg, 1.02 mmol) en CH₂Cl₂ (1mL) *via cànula*. Al cap d'una hora ja no s'observa complex de partida (CCF). S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 48 mg (92% rdt.) d'una mescla d'aducte *exo/endo* (**242a/242b**) en una relació 2.8:1. Aquesta mescla es va separar per a la seva caracterització mitjançant cromatografia en capa fina preparativa usant una mescla hexà/AcOEt 80:20 com a eluent.

***N*-(2,4,6-Trimetilfenil)-(1*R**,2*R**,6*R**,7*S**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 242a**

Sòlid blanc.



Pf: 133–135 °C.

IR (KBr): $\nu_{\text{màx}}$ 3286, 2973, 1698, 1674, 1615, 1516 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.30 (d, *J*= 10 Hz, 1H), 1.51 (d, *J*= 10 Hz, 1H), 2.19 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 2.59 (m, 1H), 2.88 (m, 1H), 2.94 (m, 1H), 3.06 (m, 1H), 6.28 (dd, *J*= 3 Hz i 6 Hz, 1H), 6.38 (dd, *J*= 3 i 6 Hz, 1H), 6.91 (s, 2H) 8.52 (d, *J*= 3 Hz, 1H), 9.28 (sa, 1H) ppm.

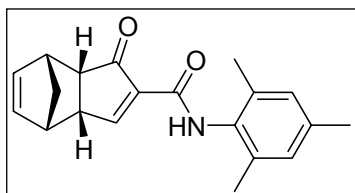
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 18.6 (CH₃), 21.1 (CH₃), 41.7 (CH₂), 43.1 (CH), 44.2 (CH), 47.8 (CH), 54.6 (CH), 129.0 (CH), 130.9 (C), 134.9 (C), 137.0 (CH), 137.2 (C), 139.0 (CH), 141.4 (C), 159.4 (C), 173.2 (CH), 208.6 (C) ppm.

EM (IQ-CH₄): 615 ([2M + H]⁺, 9%), 308 ([M + H]⁺, 100%), 307 ([M]⁺, 57%), 242 ([M + H - C₃H₆]⁺, 95%).

EMAR (IQ-CH₄): Calc. per: C₂₀H₂₁NO₂ 307.1573, trobat 307.1569.

***N*-(2,4,6-Trimetilfenil)-(1*R**, 2*S**, 6*S**, 7*S**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 242b**

Sòlid blanc.



Pf: 119–120 °C

IR (KBr): ν_{\max} 3279, 2918, 2850, 1697, 1671, 1614, 1516 cm^{-1} .

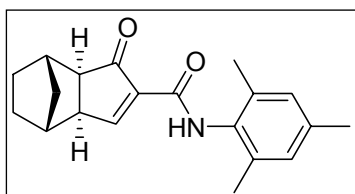
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.71 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 1.83 (dt, $J = 2$ i 8 Hz, 1H), 2.15 (s, 6H), 2.26 (s, 3H), 3.12–3.15 (m, 2H), 3.32–3.35 (m, 1H), 3.47–3.50 (m, 1H), 5.88 (dd, $J = 3$ i 6 Hz, 1H), 6.00 (dd, $J = 3$ i 6 Hz, 1H), 6.89 (s, 2H), 8.34 (d, $J = 2$ Hz, 1H), 9.23 (sa, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 18.4 (CH₃), 20.9 (CH₃), 44.6 (CH), 45.3 (CH), 45.5 (CH), 52.8 (CH), 53.0 (CH), 128.8 (CH), 130.8 (C), 132.3 (CH), 133.0 (C), 134.7 (CH), 136.7 (C), 140.0 (C), 159.1 (C), 172.2 (CH), 208.8 (C) ppm.

EM (IQ-CH₄): 308 ([M + H]⁺, 66%), 242 ([M + H - C₅H₆]⁺, 100%).

EMAR (IQ-CH₄): Calc. per: C₂₀H₂₁NO₂ 307.1573, trobat 307.1568.

6.9.6 *N*-(2,4,6-Trimetilfenil)-(1*S,2*R**,6*R**,7*R**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-decen-3-oxo-4-carboxamida, 247**



Es dissolen, sota atmosfera de nitrogen, 50 mg de complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-mesitilpropinamida **139** (0.11 mmol) i 100 mg de norbornè (1.1 mmol) en 2.5 mL de diclorometà anhidre. S'afegeix *via cànula* una dissolució de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina (120 mg, 1.02 mmol) en CH₂Cl₂ (1mL). Al cap d'una hora ja no s'observa complex de partida. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20 %). S'obtenen 31 mg (94%) de **247** en forma d'oli groguenc.

IR (film): ν_{\max} 3281, 2957, 1697, 1616, 1519 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 1.08 (s, 2H), 1.30–1.45 (m, 2H), 1.61–1.70 (m, 1H), 1.71–1.80 (m, 1H), 2.19 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 2.37 (d, $J = 4$ Hz, 1H), 2.48 (d, $J = 5$ Hz,

1H), 2.53 (d, $J=4$ Hz, 1H), 2.79 (dd, $J=3$ i 5 Hz, 1H), 6.90 (s, 2H), 8.48 (d, $J=3$ Hz, 1H), 9.35 (sa, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 15.6 (CH₃), 21.0 (CH₃), 28.4 (CH₂), 29.4 (CH₂), 31.7 (CH₂), 38.1 (CH), 39.6 (CH), 48.15 (CH), 55.84 (CH), 128.9 (CH), 130.9 (C), 134.9 (C), 136.9 (C), 140.4 (C), 159.2 (C), 173.6 (CH), 209.8 (C) ppm.

EM (IQ-NH₃): 327 ($[\text{M} + \text{NH}_3]^+$, 13%), 310 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%).

EMAR (IQ-CH₄): Calc. per C₂₀H₂₃NO₂: 309.1729, trobat 309.1729.

6.9.7 *N*-(4-Metoxifenil)-(1*R**,2*R**,6*R**,7*S**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida 248a i *N*-(4-metoxifenil)-(1*R**,2*S**,6*S**,7*S**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida 248b

Activació tèrmica:

Una solució que conté 80 mg (0.17 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-(4-metoxifenil)-propinamida **140** i 180 μL de norbornadiè (1.7 mmol) en toluè (4 mL) s'escalfa sota atmosfera d'argó durant 16 hores. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda i el residu es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 16 mg (32% rdt.) d'una mescla d'adductes exo/endo (**248a/248b**) en una proporció 4:1.

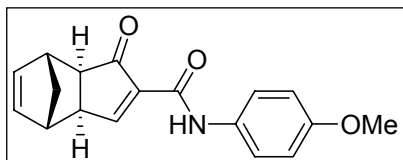
Activació per N-òxid:

A una dissolució del complex de dicobalt hexacarbonil de *N*-(4-metoxifenil)-propinamida **140** (50 mg, 0.11 mmol) i norbornadiè (120 μL , 1.10 mmol) en CH_2Cl_2 (3 mL), s'afegeix via cànula una dissolució de de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina en (77 mg, 0.66 mmol) in CH_2Cl_2 (1mL). La reacció es deixa evolucionar fins que no s'observa complex de partida (1 h. de reacció, control per CCF). El dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 27 mg (85%) de mescla d'adductes exo:endo (**248a/248b**) en un relació 3.5:1.

Per a caracteritzar els dos productes aquests es van separar per capa fina preparativa (SiO_2 , hexà/AcOEt, 80:20)

***N*-(4-Metoxifenil)-(1*R**,2*R**,6*R**,7*S**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 248a**

Sòlid blanc



Pf: 96.5–97 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 3280, 2927, 1697, 1617, 1545, 1511, 1245 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.27 (d, $J=10$ Hz, 1H), 1.48 (d, $J=10$ Hz, 1H), 2.57 (m, 1H), 2.87 (m, 1H), 2.92 (m, 1H), 3.04 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 6.27 (dd, $J=3, 5$ Hz, 1H), 6.37 (dd, $J=3, 6$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=9$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J=3$ Hz, 1H), 9.86 (sa, 1H) ppm.

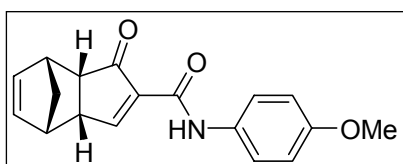
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 41.6 (CH_2), 43.1(CH), 44.2 (CH), 47.6 (CH), 54.7 (CH), 55.6 (CH_3), 114.3 (CH), 121.9 (CH), 130.9 (C), 137.2 (CH), 140.0 (CH), 141.4 (C), 156.7 (C), 158.6 (C), 173.1 (CH), 208.5 (C) ppm.

EM (IQ- CH_4): 296 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 295 ($[\text{M}]^+$, 67%) 230 ($[\text{M} + \text{H} - \text{C}_5\text{H}_6]^+$, 28%).

EMAR (IQ- NH_3): Calc. per $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$: 295.1208, trobat 295.1213.

***N*-(4-Metoxifenil)-(1*R**,2*S**,6*S**,7*S**)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 248b**

Sòlid blanc.



Pf: 145–148 °C.

IR (KBr): ν_{\max} 3277, 2926, 1697, 1616, 1545, 1511, 1243 cm^{-1} .

¹H-RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 1.70 (d, $J=8$ Hz, 1H), 1.83 (d, $J=8$ Hz, 1H), 3.10–3.16 (m, 2H), 3.39 (m, 1H), 3.45–3.49 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 5.84 (dd, $J=3$ i 5 Hz, 1H), 5.98 (dd, $J=3$ i 5 Hz, 1H), 6.86 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=9$ Hz, 2H), 8.33 (d, $J=2$ Hz, 1H), 9.79 (sa, 1H) ppm.

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 44.8 (CH), 45.4 (CH), 45.7 (CH), 53.1 (CH), 53.2 (CH_2), 55.6 (CH_3), 114.3 (CH), 121.8 (CH), 131.0 (C), 132.6 (CH), 133.0 (CH), 140.3 (C), 156.6 (C), 158.6 (C), 172.3 (CH), 208.8 (C) ppm.

EM (IQ- CH_4): 296 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 295 ($[\text{M}]^+$, 26%) 230 ($[\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 16%).

EMAR (IQ-CH₄): Calc. per C₁₈H₁₇NO₃: 295.1208, trobat 295.1195.

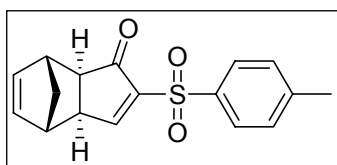
6.9.8 (1*R,2*R**,6*S**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfonil-4,8-decadien-3-ona, 241a i (1*R**,2*S**,6*R**,7*S**)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfonil-4,8-decadien-3-ona, 241b**

Activació tèrmica:

Una dissolució de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfonilacetilè **142** (100 mg, 0.18 mmol) i norbornadiè (0.18 mL, 1.8 mmol) en toluè (5 mL) s'escalfa sota atmosfera de nitrogen a 60 °C durant 27h. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 29 mg (52%) d'una mescla de **241a/241b** 5:1 (determinat per ¹H-RMN) en forma d'oli groguenc.

Activació per N-òxid: Sobre una dissolució de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfonilacetilè **142** (155 mg, 0.33 mmol), norbornadiè (330 μL, 3.3 mmol) en THF/CH₂Cl₂ 1:1 (5 mL) a 0 °C, s'afegeix NMO sòlid (38 mg, 0.33 mmol). Al cap de 15 minuts s'afegeix una segona porció de NMO (38 mg, 0.33 mmol) i es deixa augmentar la temperatura fins a temperatura ambient. Al cap de 30 minuts s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i es purifica el cru per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 66 mg (66%) d'una mescla de **241a/241b** 5:1 (determinat per ¹H-RMN) en forma d'oli groguenc.

(1*R,2*R**,6*S**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfonil-4,8-decadien-3-ona, 241a.**



IR (film): ν_{\max} 3064, 29279, 2721, 1321, 1292 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 1.08–1.42 (d, *J*= 9 Hz, 2H), 2.41–2.44 (sa, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.88–2.94 (m, 3H), 6.20–6.23 (dd, *J*= 3 i 6 Hz, 1H), 6.31–6.34 (dd, *J*= 3 i 6 Hz, 1H),

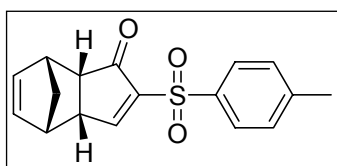
7.33–7.92 (d, *J*= 8 Hz, 4H), 8.30 (d, *J*= 3 Hz, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 21.7 (CH_3), 41.4 (CH_2), 43.4 (CH), 44.4 (CH), 47.7 (CH), 54.2 (CH), 128.6 (CH), 129.7 (CH), 136.0 (C), 137.4 (CH), 138.6 (CH), 145.1 (C), 149.8 (C), 170.1 (CH), 199.3 (CO) ppm.

EM (IQ- CH_4): 301 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 82%), 235 ($[\text{M} + \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 66%), 144 ($[\text{M} + -\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}]^+$, 100%) .

EMAR (IQ- CH_4): Calc. per $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S} + \text{H}$ 301.0898, trobat 301.0905.

(1*R,2*S**,6*R**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfonil-4,8-decadien-3-ona, 241b.**



^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ (d, $J=9$ Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.98 (t, $J=5$ Hz, 1H), 3.12 (sa, 1H), 3.22 (sa, 1H), 3.40–3.49 (m, 1H), 5.65–5.78 (m, 2H), 7.31–7.85 (AB, $J=8$ Hz, 4H), 8.14 (d, $J=2$ Hz, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 21.8 (CH_3), 45.1 (CH), 45.5 (CH), 46.0 (CH), 52.6 (CH), 52.8 (CH)₂, 128.7 (CH), 129.7 (C), 130.6 (CH), 132.4 (CH), 133.1 (CH), 145.05 (C), 148.8 (C), 170.0 (CH), 199.3 (CO) ppm.

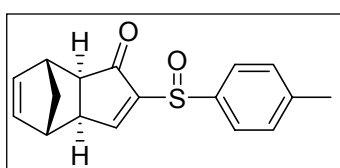
6.9.9 (1*R,2*R**,6*S**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfinil-4,8-decadien-3-ona 249a, i (1*R**,2*S**,6*R**,7*S**)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfinil-4,8-decadien-3-ona, 249b**

Activació tèrmica: Es dissolen 185 mg (0.41 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil del *p*-tolylsulfinilacetilè **243** en 5 mL de toluè i s'afegeixen 0.4 mL (4.1 mmol) de norbornadiè. S'escalfa la dissolució sota atmosfera de nitrogen a 60 °C durant 7h. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 60:40). S'obtenen 59 mg (0.20 mmol, 50%) d'una mescla 5:1 d'adductes exo:endo (**249a/249b**) adducts en una relació de diastereòmers 2:1 i 1:1 respectivament (determinat per ^1H -RMN) en forma d'oli groguenc.

Activació per N-òxid: Es dissolen 100 mg (0.22 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil del *p*-tolylsulfinilacetilè **243** en 8 mL de diclorometà sota atmosfera de nitrogen. S'afegeixen 220 μL (2.2 mmol) de norbornadiè. Es refreda la mescla a 0 °C i

s'afegeixen 50 mg (0.44 mmol) de NMO sòlid. Al cap de 30 minuts s'afegeix una segona porció de NMO (25 mg, 0.22 mmol) i es deixa augmentar la temperatura fins a temperatura ambient i s'agita la mescla durant 15 minuts més. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 60:40) per donar lloc a 40 mg (0.14 mmol, 63%) d'una mescla *exo/endo* **249a/249b** en una relació 2.75:1 (determinada per ¹H-RMN) en forma d'oli groguenc.

(1*R,2*R**,6*S**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfinil-4,8-decadien-3-ona, 249a**



IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 1053, 1082, 1705, 2977, 3095 cm⁻¹.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) mescla 2:1 de diastereòmers:

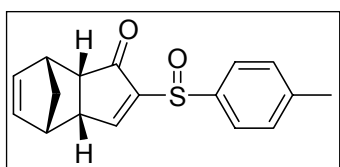
δ 0.81–1.28 (d, J = 9 Hz, 2H, maj.), 1.35–1.51 (d, J = 9 Hz, 2H, min.), 2.39 (s, 3H), 2.34–2.37 (m, 1H), 2.47–2.49 (m, 1H), 2.77–2.80 (m, 1H), 2.83–2.89 (m, 1H), 2.93–3.00 (m, 1H), 6.15–6.23 (m, 1H), 6.29–6.38 (m, 1H), 7.27–7.31 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.61–7.67 (m, 2H), 8.03 (d, J = 3 Hz) ppm.

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) mescla 2:1 diastereòmers: δ 21.5 (CH₃), 41.1 (CH₂, maj.), 41.4 (CH₂, min.), 43.3 (CH, min.), 43.4 (CH, maj.), 44.0 (CH), 48.2 (CH, maj.), 48.6 (CH, min.), 54.5 (CH), 124.8 (CH, min.), 125.0 (CH, maj.), 129.9 (CH), 132.7 (C), 137.1 (CH, min.), 137.2 (CH, maj.), 138.5 (CH, min.), 138.6 (CH, maj.), 139.1 (C), 142.2 (C), 163.4 (CH, maj.), 163.8 (CH, min.), 202.15 (CO) ppm.

EM (IE⁺): 284 ([M]⁺, 36%), 219 ([M + H – C₆H₅]⁺, 100%).

EMAR (IE⁺): Calc. per C₁₇H₁₆O₂S 284.0871, trobat 284.0872.

(1*R,2*S**,6*R**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfinil-4,8-decadien-3-ona, 249b**



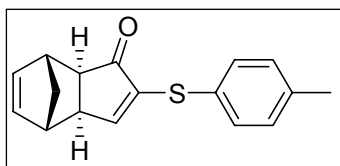
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) mescla 1:1 de diastereòmers:

δ (A) 1.58 (d, J = 8 Hz, 1H), 1.66–1.70 (dt, J = 2 i 8 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 3.02 (t, J = 5 Hz, 1H), 3.03–3.08 (m, 1H), 3.11 (sa, 1H), 3.49–3.53 (m, 1H), 5.29–5.32 (dd, J = 3 i 5 Hz, 1H), 5.60–5.62 (dd, J = 3 i 5 Hz, 1H), 7.27–7.56 (AB, J = 9 Hz, 4H), 7.87 (d, 3 Hz, 1H) ppm.

Senyals distintives per al diastereòmer B: δ 2.80 (sa, 1H), 3.25 (sa, 1H), 3.35–3.45 (m, 1H), 5.89–5.93 (dd, $J=3$ and 5 Hz, 1H), 5.90–6.20 (dd, $J=3$ and 5 Hz, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) A: δ 21.0 (CH_3), 44.9 (CH), 45.6 (CH), 45.9 (CH), 52.6 (CH_2), 52.7 (CH), 124.9 (C), 125.4 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (C), 132.3 (CH), 132.6 (CH), 142.1 (C), 162.8 (CH), 202.4 ppm.

6.9.10. (1*R,2*R**,6*S**,7*S**)-Triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-*p*-tolilsulfanil-4,8-decadien-3-ona, 250.**



Activació tèrmica: Es dissolen 50 mg (0.11 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfanilacetilè **244** en 4 mL de toluè i s'afegeixen 100 μL (1.0 mmol) de norbornadiè. S'escalfa la mescla sota atmosfera de nitrogen a 60 °C durant 4h. S'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 95:5). S'obtenen 28 mg (0.10 mmol, 90%) del producte esperat en forma de sòlid blanc.

Activació tèrmica: Es dissolen 230 mg (0.53 mmol) de complex de dicobalt hexacarbonil de *p*-tolilsulfanilacetilè **244** en 10 mL de CH_2Cl_2 i s'afegeixen 530 μL (5.3 mmol) de norbornadiè. S'afegeixen 372 mg (3.1 mmol) de NMO sòlid. Es deixa agitant la reacció durant 14 hores i s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda. El cru resultant es purifica per cromatografia en columna (SiO_2 , hexà/AcOEt, 95:5). S'obtenen 127 mg (0.47 mmol, 89%) del producte esperat en forma de sòlid blanc.

Pf: 71-73 °C.

IR (film): $\nu_{\text{màx}}$ 3060, 2975, 1705, 1568, 1493, 1296, 816 cm^{-1} .

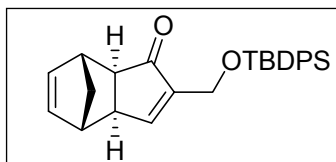
$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.28 (d, $J=9$ Hz, 1H), 1.38-1.43 (dt, $J=9$ i 1 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.39–2.41 (dt, $J=5$ i 1 Hz, 1H), 2.60 (sa, 1H), 2.67–2.71 (m, 1H), 2.96 (sa, 1H), 6.19 (dd, $J=5$ i 3 Hz, 1H), 6.23 (dd, $J=5$ i 3 Hz, 1H), 6.71 (d, $J=3$ Hz, 1H), 7.19–7.39 (d, $J=8$ Hz, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 21.2 (CH_3), 41.4 (CH_2), 43.4 (CH), 43.8 (CH), 48.3 (CH), 52.7 (CH), 126.9 (C), 130.3 (CH), 134.1 (CH), 136.9 (CH), 131.8 (CH), 138.9 (C), 147.4 (C), 155.0 (CH), 204.9 (CO) ppm.

EM (IQ- CH_4): 269 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 69%), 202 ($[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 100%).

EMAR (IQ-CH₄): Calc. per C₁₇H₁₆OS + H 269.1000, trobat 269.0995.

6.9.11 (1R*,2R*,6R*,7S*)-4-tert-butildifenilsiloximetil-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, (±)-208



Es dissolen 90 mg (0.16 mmol) del complex de dicobalt hexacarbonil de 3-*tert*-butildifenilsiloxipropí **201** en 4 mL de diclorometà anhidre sota en atmosfera de nitrogen.

S'afegeixen 160 μ L de norbornadiè (1.6 mmol) i 112 mg (0.96 mmol) de *N*-òxid de *N*-metilmorfolina dissolts en dos mil·lilitres de diclorometà *via cànula*. La reacció es completa en dues hores (no s'observa complex de partida per CCF). El dissolvent s'elimina destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica per cromatografia en columna (SiO₂, hexà/AcOEt, 80:20). S'obtenen 15 mg (0.04 mmol, 23% rdt.) del producte d'interès en forma d'oli grogós.

6.10 Reaccions de Pauson-Khand catalítiques

Mètode general:

- Reaccions a petita escala: en matràs Schlenk:

0.65 mmol de l'alquí corresponent es dipositen en un matràs *Schlenk* amb tap de rosca, capaç d'aguantar pressió. S'afegeixen 4 mL de toluè anhidre, la quantitat d'alquè necessari (2-5 equivalents usualment) i la quantitat emprada de catalitzador (5-10%). Es purga el sistema 2 cops amb CO amb la pressió desitjada i es deixa el sistema tancat. En el cas de treballar a pressió atmosfèrica de CO es deixa un globus connectat al sistema. S'escalfa la mescla a la temperatura de treball durant el temps requerit (consulteu la part teòrica). Un cop finalitzada la reacció s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i es purifica el cru per cromatografia en columna en les condicions d'el·lució descrites per a cada producte. Els rendiments i excessos obtinguts es poden trobar a la part teòrica.

- Reacció en el reactor a pressió per efectuar el seguiment per FT-IR (taula 3.14, entrada 2):

En un reactor a pressió de 50 mL, purgat i dotat d'agitació magnètica, s'hi introdueixen 15 mL de toluè destil·lat sota atmosfera d'argó. Seguidament s'afeïegixen 1.47g (9.6 mmol) de *N,N*-Diisopropilpropinamida, **163** i la 4.9 mL (48 mmol, 2.5 eq) de norbornadiè. A continuació s'addicionen 340 mg (0.48 mmol, 5%) de mescla de complexos **165a/165b** en 5 mL de toluè. Es tanca el reactor i es purga dos cops efectuant el buit i reomplint amb CO, deixant una pressió de 2 bar de CO. Un cop tancat es segueix la reacció per FT-IR deixant-la 24 hores. Transcorregut aquest temps es deixa refredar, s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i es purifica el cru d'acord amb les condicions descrites per a **158** (cromatografia en columna (SiO₂: hexà/AcOEt, 80:20)). S'obtenen 2.4 g (8.8 mmol) de (+)-**158** amb un excés (HPLC) del 22%.

- Seguiment de reaccions per FT-IR a pressió de CO atmosfèrica:

Es dipositen 2.2 mmol de l'acetilè corresponent, 3 mL de toluè i 1.12 mL (11 mmol, 5 eq.) de norbornadiè en un baló de tres boques (10 mL) adaptat a la sonda de l'aparell de FT-IR i equipat amb agitació magnètica. Es purga el sistema mitjançant un corrent de CO i es deixa connectat un globus de CO. S'afeïegixen, mitjançant una xeringa, 0.22 mmol del catalitzador en 2.5 mL de toluè. S'arrossegueu les restes de catalitzador amb un mL de toluè. Si és necessari s'escalfa la mescla a la temperatura de treball (el bany ja es troba prèviament termostatat). Un cop finalitzada la reacció, s'elimina el dissolvent destil·lant a pressió reduïda i el cru es purifica en les condicions cromatogràfiques descrites per a cada producte. Els temps de reacció, temperatures de treball, rendiments i excessos obtinguts es poden trobar a la part teòrica.