

“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

Índex detallat

1 Introducció i objectius	1
1 Introducció i objectius	3
2 Antecedents	9
2.1 Mecanisme	11
2.2 Reactivitat: condicions experimentals i ús d'additius	12
2.2.1 Adsorció sobre sílica i alumina.....	13
2.2.2 Òxids d'amina i fosfina.....	13
2.2.3 Bases de Lewis i solvents electrodonadors	14
2.3 Reacció intermolecular	15
2.3.1 Alquens: rang d'aplicabilitat.....	15
2.3.2 Estereoselectivitat respecte a l'alquè	16
2.3.3 Regioselectivitat respecte l'alquí	17
2.3.4 Regioselectivitat respecte a l'alquè.....	18
2.4 Reacció intramolecular	20
2.4.1 Característiques.....	20
2.4.2 Diastereoselectivitat.....	22
2.5 Versions asimètriques	23
2.5.1 Auxiliars quirals.....	23
2.5.2 Lligands quirals	25
2.5.3 Additius quirals.....	29
2.6 Versions catalítiques	30
2.7 Versions amb altres metalls	32
3 Reconeixement lligand-substrat mitjançant pont d'hidrogen no clàssic	43
3.1 Introducció	45
3.1.1 Antecedents: lligands bidentats en la reacció de Pauson-Khand	45
3.1.2 El pont d'hidrogen	48
3.2 Síntesi dels lligands donadors de pont d'hidrogen.....	50
3.3 Complexos acceptors de pont d'hidrogen	56
3.3.1 Introducció.....	56
3.3.2 Acceptors fluorats.....	57
3.3.3 Acceptors amido	61
3.3.4 Acceptors sulfonil	65
3.4 Reaccions d'intercanvi amb els lligands bidentats.....	66
3.4.1 Acceptors amido.....	66
3.4.2 Acceptors sulfonil	69
3.4.3 Estudi de la interacció C–H···X per difracció de raigs X.....	71
3.4.4 Estudi de la interacció C–H···X en dissolució	77
3.4.5 Estudi de la interacció C–H···X per càlculs teòrics	78
3.4.6 Estudi del mecanisme d'isomerització de complexos pont P,S (μ -alquí)Co ₂ (CO) ₄	81

3.5 Reaccions de Pauson-Khand estequiomètriques	89
3.6 Reaccions de Pauson-Khand catalítiques.....	93
3.6.1 Formació dels substrats	94
3.6.2 Reaccions de Pauson-Khand catalítiques de propinamides terminals	95
3.7 Resum dels resultats obtinguts i conclusions	103
4 N-fosfinosulfinamides: Vers una nova família de lligands	109
4.1 Introducció	111
4.2 Síntesi d'un nova generació de lligands.....	118
4.2.2 Antecedents	119
4.2.3 Síntesi dels lligands.....	120
4.3 Estudi i avaluació dels nous lligands	128
4.3.1 Reaccions d'intercanvi de lligand	128
4.3.2 Reaccions de Pauson-Khand dels complexos.....	136
4.4 Síntesi i avaluació de nous lligands N-fosfinosulfinamida	139
4.4.1 Introducció	139
4.4.2 Síntesi dels nous lligands	140
4.4.3 Avaluació dels nous lligands.....	144
4.4.3.1 Reaccions d'intercanvi de lligand	144
4.4.3.2 Reaccions de Pauson-Khand dels nous complexos	149
4.5 Reaccions de Pauson-Khand catalítiques emprant els nous complexos com a catalitzadors	151
4.6 Conclusions i perspectives de futur	154
5 Estereoselectivitat en la reacció de Pauson-Khand intermolecular d'alquins terminals deficients en electrons	157
5.1 Introducció	159
5.2 Tria i síntesi dels substrats	162
5.3 Reaccions de Pauson-Khand dels alquins deficients en electrons	163
5.4 Estudi teòric de la reacció.....	165
6 Part experimental.....	169
6.1 Consideracions Generals.....	171
6.1.1 Instrumentació	171
6.1.2 Materials i tècniques	174
6.1.3 Productes de partida.....	175
6.2 Síntesi de lligands P, S derivats de la càmfora.....	177
6.2.1 Preparació de (-)-(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,8 <i>R</i>)-4-difenilfosfino- 1,11-dimetil-5-oxa-3-tiatriciclo[6.2.1.01,6]undecà, complex amb borà; CamPHOS•BH ₃ , 10b	177
6.2.2 Síntesi de (-)-(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,8 <i>R</i>)-4-diciclohexilfosfino-11,11-dimetil-5-oxa-3- tiatriciclo[6.2.1.0 ^{1,6}]undecà, complex amb borà, CyCamPHOS•BH ₃ , 92	178
6.2.3 Síntesi de (-)-(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,8 <i>R</i>)-4-di- <i>tert</i> -butilfosfino-11,11-dimetil-5-oxa-3-	179

tiatriciclo[6.2.1.0 ^{1,6}]undecà, complex amb borà, t-BuCamPHOS•BH ₃ , 93	179
6.2.4 Preparació de (-)-(1S,4S,6R,8R)- 11,11-Dimetil-5-oxa-3-tia-4-di-o-	180
tolilfosfinotriciclo[6.2.1.0 ^{1,6}]undecà, TolCamPHOS, 94	180
6.2.5 Preparació del (-)-3-Òxid de (1S,3R,4S,6R,8R)-4-difosfino-11,11-dimetil-5-oxa- 3-tiatriciclo[6.2.1.0 ^{1,6}]undecà, complex amb borà; OxCamPHOS•BH ₃ , 172	181
6.3 Síntesi de lligands fosfinilsulfinamida (<i>P-N-S=O</i>)	182
6.3.1 Síntesi de les (<i>R</i>)-2-metil-2-propansulfinamides	182
6.3.1.1 (<i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -Benzil-2-metil-2-propansulfinamida, 189	182
6.3.1.2 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Metil-2-metil-2-propansulfinamida, 216	183
6.3.1.3 (<i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -4-Metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida, 217	184
6.3.1.4 (<i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -4-Fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, 218	185
6.3.1.5 (-)- <i>N</i> -[(1S)-1-feniletil]-(<i>R</i>)- 2-metil-2-propansulfinamida, 219	185
6.3.1.6 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Benzhidril-2-metil-2-propansulfinamida, 220	186
6.3.2 Síntesi de les (<i>R</i>)- <i>N</i> -fosfino-2-metil-2-propansulfinamides	187
6.3.2.1 (<i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -Difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 197	188
6.3.2.2 (<i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -Difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, 190	189
6.3.2.3 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Benzil- <i>N</i> -difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 194	189
6.3.2.4 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Benzil- <i>N</i> -difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, 191	190
6.3.2.5 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Benzil- <i>N</i> -dicióhexilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 229	191
6.3.2.6 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Benzil- <i>N</i> -di-o-tolilfosfino-2-metil-2-propansulfinamida, 230	192
6.3.2.7 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Difenilfosfino- <i>N</i> -metil-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 221	193
6.3.2.8. (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Difenilfosfino- <i>N</i> -metil-2-metil-2-propansulfinamida, 226	193
6.3.2.9 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Difenilfosfino- <i>N</i> -4-metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida,.....	194
complex amb borà, 222	194
6.3.2.10 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Difenilfosfino- <i>N</i> -4-metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida, 227	195
6.3.2.11 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Difenilfosfino- <i>N</i> -4-fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, complex amb borà, 223	196
6.3.2.12 (<i>R</i>)-(+)- <i>N</i> -Difenilfosfino- <i>N</i> -4-fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, 228	197
6.3.3 Síntesi de les (\pm)- <i>N</i> -difenilfosfino-2-metil-2-propansulfinamides	198
6.3.3.1 Síntesi de les (\pm)-2-metil-2-propansulfinamides.....	198
6.3.3.1.1 (\pm)- <i>N</i> -Benzil-2-metil-2-propansulfinamida, (\pm)- 189	198
6.3.3.1.2 (\pm)- <i>N</i> -4-Metoxibenzil-2-metil-2-propansulfinamida, (\pm)- 217	198
6.3.3.1.3 (\pm)- <i>N</i> -4-Fluorobenzil-2-metil-2-propansulfinamida, (\pm)- 218	199
6.4 Síntesi d'alquins.....	200
6.4.1 Síntesi de les amides de l'àcid 3-trimetilsililpropídic	200
6.4.1.1 <i>N,N</i> -Diètil-3-trimetilsililpropinamida, 126	200

6.4.1.2 <i>N,N</i> -Diisopropil-3-trimetilsililpropinamida, 127	201
6.4.1.3 Piperidinilamida de l'àcid 3-trimetilsililpropiòlic, 128	201
6.4.1.4 <i>N</i> -Mesitol-3-trimetilsililpropinamida, 129	202
6.4.1.5 <i>N</i> -(4-metoxifenil)-3-trimetilsililpropinamida, 130	203
6.4.2 Síntesi de les amides de l'àcid propiòlic	203
6.4.2.1 <i>N,N</i> -Dietilpropinamida, 162	203
6.4.2.2 <i>N,N</i> -Diisopropilpropinamida, 163	204
6.4.2.3 Piperidinilamida de l'àcid propiòlic, 164	205
6.4.3 Altres	206
6.4.3.1 Preparació de <i>p</i> -tolilsulfanil-trimetilsililacetilè, 245	206
6.5. Síntesi dels complexos de dicobalt hexacarbonil	207
6.5.1 Complex de dicobalt hexacarbonil de la <i>N,N</i> -Dietil-3-trimetil-sililpropinamida, 131	207
6.5.2 Complex de dicobalt hexacarbonil de la <i>N,N</i> -Diisopropil-3-trimetil-sililpropinamida, 132	208
6.5.3 Complex de dicobalt hexacarbonil de la piperidinilamida de l'àcid 3-trimetil-sililpropiòlic, 133	208
6.5.4 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>N</i> -mesitol-3-trimetilsililpropinamida, 134	209
6.5.5 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>N</i> -(4-metoxifenil)-3-trimetilsililpropinamida, 135 ..	210
6.5.6 Complex de dicobalt hexacarbonil de la <i>N,N</i> -dietilpropinamida, 136	210
6.5.7 Complex de dicobalt hexacarbonil de la <i>N,N</i> -diisopropilpropinamida, 137	211
6.5.8 Complex de dicobalt hexacarbonil de la piperidinilamida de l'àcid propiòlic, 138	212
6.5.9 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>N</i> -mesitolpropinamida, 139	212
6.5.10 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>N</i> -(4-metoxifenil)propinamida, 140	213
6.5.11 Complex de dicobalt hexacarbonil de 3- <i>tert</i> -butildifenilsiloxipropi, 201	214
6.5.12 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>p</i> -tolilsulfonilacetilè, 141	214
6.5.13 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>p</i> -tolilsulfonil trimetilsililacetilè, 246	215
6.5.14 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>p</i> -tolilsulfonilacetilè, 243	216
6.5.15 Complex de dicobalt hexacarbonil de <i>p</i> -tolilsulfanilacetilè, 244	217
6.6 Síntesi dels complexos amb lligands bidentats PuPHOS, CamPHOS i derivats	218
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	218
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	219
6.6.3 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}-(\text{CH}_2)_5\text{-N)-COC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{29}\text{OPS})$, 145a i 145b	220
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	222
6.6.5 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{OPS})$, 147a i 147b	223
6.6.6 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}-(\text{CH}_2)_5\text{-N)-COC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{OPS})$, 148a	224
6.6.7. Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-Et}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{39}\text{OPS})$, 149a i 149b	225
6.6.8 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-Et}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{19}\text{H}_{35}\text{OPS})$, 150a i 150b	227
6.6.9 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-Et}_2\text{NCOC}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{25}\text{H}_{31}\text{OPS})$, 151a	228
6.6.10 Preparació $\text{Co}_2(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{OPS})$, 152a i 152b	229
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	231

6.6.12 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{25}\text{H}_{31}\text{OPS})$	154a i 154b	232
6.6.13 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-TMS-C}_2\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{39}\text{OPS})$	166a i 166b	233
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	234
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	235
6.6.16 Preparació $\text{Co}_2(\text{-}t\text{-BuSO}_2\text{-C}_2\text{SO}_2\text{-}t\text{-Bu})(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PS})$	176b	236
6.7 Síntesi dels complexos de dicobalt tetracarbonil emprant <i>N</i> -fosfinil sulfinamides com a lligands		237
Mètode general		237
6.7.1 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$	202a	237
6.7.2 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{TMS-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$	203a	238
6.7.3 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{PhC}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$	204a	239
6.7.4. Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{CH}_2\text{OHC}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$	205a i 205b	240
6.7.5 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{CH}_2\text{OSi}(t\text{-BuPh}_2)\text{C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$	206a	240
6.7.6 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{26}\text{NOPS})$	207a i 207b	241
6.7.7 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{TMS-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{17}\text{H}_{22}\text{NOPS})$	233a i 233b	242
6.7.8 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{17}\text{H}_{22}\text{NOPS})$	234a i 234b	243
6.7.9 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{TMS-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{PS})$	235a	244
6.7.10 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{PS})$	236a	245
6.7.11 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{TMS-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNOPS})$	237a	246
6.7.12 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNOPS})$	238a	247
6.7.13 Preparació de $\text{Co}_2(\mu\text{-}(\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{C-C}_2\text{H}))(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_{23}\text{H}_{38}\text{NOPS})$	240a	248
6.8 Reaccions de Pauson-Khand dels complexos amb lligands bidentats		249
6.8.1 Mètode general: condicions de reacció		249
6.8.2 (+)- <i>N,N</i> -Dietil-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)-Triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida	157	250
6.8.3 (+)- <i>N,N</i> -Diisopropil-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)-Triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida	158	252
6.8.4 (+)-(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,6 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)-Triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decen-3-oxo-4-piperidinil-carboxamida	159	254
6.8.5 (-)-(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-4- <i>Tert</i> -butildifenilsiloximetil-triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona	208	256
6.8.6 (-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 6 <i>S</i> , 7 <i>R</i>)-4-Trimetilsilil-triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, (-)- 13		257
6.8.7 (-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 6 <i>R</i> , 7 <i>S</i>)-4-(1-Hidroxil-1-metiletil)-triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, (-)- 170		259
6.8.8 (-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 6 <i>R</i> , 7 <i>S</i>)-4-(Hidroximetil)-triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona	209	261
6.8.9 (-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 6 <i>R</i> , 7 <i>S</i>)-4-Butil-triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona	210	261
6.9 Síntesi dels adductes de Pauson-Khand en sèrie racèmica		262
6.9.1 <i>N,N</i> -Dietil-(1 <i>S</i> *, 2 <i>S</i> *, 6 <i>S</i> *, 7 <i>R</i> *)-triciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, (±)- 157		262

6.9.2 <i>N,N</i> -Diisopropil-(1 <i>S</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>R</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, (±)- 158	263
6.9.3 <i>N,N</i> -Diisopropil-(1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>R</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4-decen-3-oxo-4-carboxamida, (±)- 169	263
6.9.4 (1 <i>S</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>R</i> *)-Tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decen-3-oxo-4-piperidinil-carboxamida, (±)- 159	264
6.9.5 <i>N</i> -(2,4,6-Trimetilfenil)-(1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 242a i <i>N</i> -(2,4,6-trimetilfenil)-(1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida, 242b	264
6.9.6 <i>N</i> -(2,4,6-Trimetilfenil)-(1 <i>S</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>R</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4-decen-3-oxo-4-carboxamida, 247	266
6.9.7 <i>N</i> -(4-Metoxifenil)-(1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida 248a i <i>N</i> -(4-metoxifenil)-(1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-oxo-4-carboxamida 248b	267
6.9.8 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *)-Tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4- <i>p</i> -tolilsulfonyl-4,8-decadien-3-ona, 241a i (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4- <i>p</i> -tolilsulfonyl-4,8-decadien-3-ona, 241b	269
6.9.9 (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *)-Tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4- <i>p</i> -tolilsulfonyl-4,8-decadien-3-ona 249a , i (1 <i>R</i> *,2 <i>S</i> *,6 <i>R</i> *,7 <i>S</i> *)-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4- <i>p</i> -tolilsulfonyl-4,8-decadien-3-ona, 249b	270
6.9.10. (1 <i>R</i> *,2 <i>R</i> *,6 <i>S</i> *,7 <i>S</i> *)-Tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4- <i>p</i> -tolilsulfonyl-4,8-decadien-3-ona, 250	272
6.9.11 (1 <i>R</i> *, 2 <i>R</i> *, 6 <i>R</i> *, 7 <i>S</i> *)-4- <i>tert</i> -butildifenilsiloximetil-tríciclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-4,8-decadien-3-ona, (±)- 208	273
6.10 Reaccions de Pauson-Khand catalítiques.....	273
7. Conclusions	275
8. Selecció d'espectres	279
10. Apèndix I. Dades de refracció de raigs X	307
11. Apèndix II. Publicacions	343
12. Índex d'estructures	347
13. Índex detallat	357