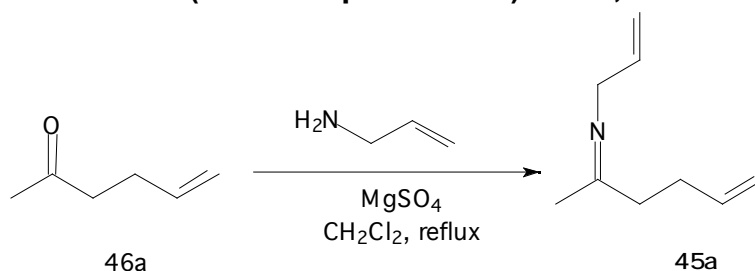


## 6.6.- Preparació de 2,3,4,7-tetrahidro[1H]azepines 17.

### 6.6.1.- Preparació d'al·lil(1-metil-4-pentenilidè)amina, **45a**.

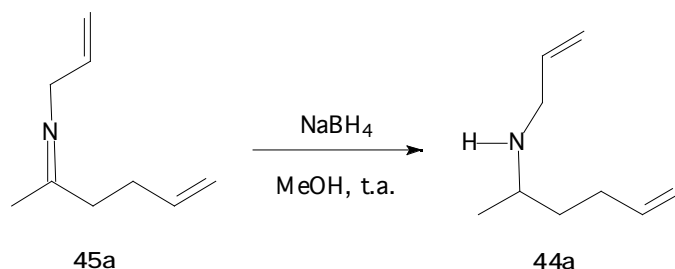


A una mescla agitada de 5-hexen-2-ona, **46a**, (0.67 g, 0.8 ml, 6.8 mmols) en 25 ml de diclorometà i sulfat de magnesi, s'hi addiciona al·lilamina (0.68 g, 0.9 ml, 12 mmols). Després de 24 hores a reflux, s'afegeixen 0.5 ml d'al·lilamina i es manté a reflux durant 48h més. Es filtra la mescla i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid (0.69 g) mescla del producte **45a** i de la cetona de partida, **46a** (1971JCS(D)1521).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.75 (s, 3H), 2.22-2.31 (m, 2H), 2.46 (t, J= 7.3 Hz, 2H), 3.86 (d, J= 4.9 Hz, 2H), 4.87-5.10 (m, 4H), 5.74 (m, 1H), 5.92 (m, 1H)

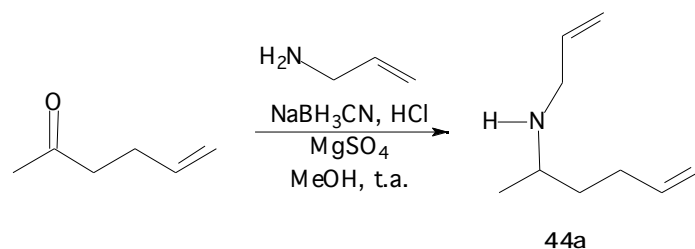
### 6.6.2.-Preparació d'al·lil(1-metil-4-pentenil)amina, **44a**.

#### Mètode A



El cru de la reacció anterior (0.35 g, 2.0 mmols) es dissol en metanol (20 ml) i s'hi afegeix NaBH<sub>4</sub> (37 mg, 0.9 mmols) seguit per una lenta addició de 0.1 ml d'àcid acètic glacial, la mescla s'agita a temperatura ambient durant 18h. A la mescla s'hi afegeixen 5 ml de NaOH 1.0 M (5.0 mmols) i s'extreu diverses vegades amb diclorometà, les fases orgàniques reunides es renten amb àcid clorhídric diluït. La fase aquosa es neutralitza amb carbonat sòdic, s'extreu amb diclorometà, la fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor, s'obtenen 123 mg de **44a** (35 % rdt), amb traces de l'alcohol **47** provinent de la reducció de la cetona **46a**.

## Mètode B

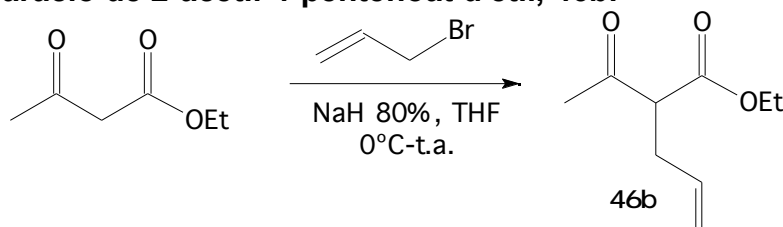


A una mescla d'al·lilamina (3.21 g, 4.2 ml, 56 mmols) en 25 ml de metanol absolut metanol i sulfat de magnesi s'hi addiciona una solució 3 M d'HCl en MeOH (7 ml), seguit per 1.0 ml de 5-hexen-2-ona (0.8 g, 8.6 mmols) i NaBH<sub>3</sub>CN (0.42 g, 6.7 mmols). La mescla s'agita durant 12h a temperatura ambient, s'hi afegeix aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. Les fases orgàniques reunides s'extreuen amb àcid clorhídric diluït. La fase aquosa es neutralitza amb carbonat de sodi i s'extreu amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 1.08 g de l'amina **44a** (90% rdt).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 0.98 (d, J= 6.3 Hz, 3H), 1.31 (m, 1H), 1.48 (m, 1H), 1.98-2.05 (m, 2H), 2.61 (q, J= 6.5 Hz, 1H), 3.17 (qd, J= 4.4 Hz, J= 1.4 Hz, 2H), 4.88 (d, J= 10.1 Hz, 1H), 4.95 (d, J= 17.1 Hz, 1H), 5.00 (d, J= 10.2 Hz, 1H), 5.09 (d, J= 17.1 Hz, 1H), 5.71-5.88 (m, 2H)

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) (ppm): 20.6, 30.7, 36.5, 50.3, 52.4, 114.8, 116.0, 139.1, 140.3

IR (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3076, 2926, 1641, 1461, 1374, 1154, 995, 912, 734

6.6.3.- Preparació de 2-acetil-4-pentenoat d'etil, **46b**.

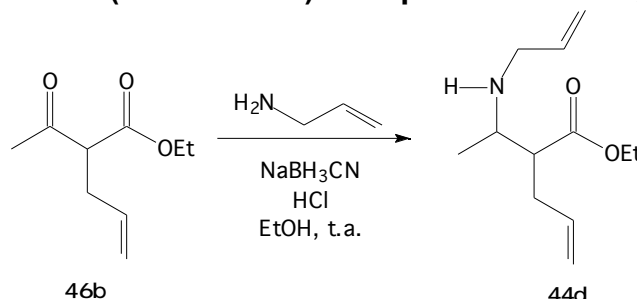
S'addicionen 0.52 g d' NaH (80% en oli mineral, 17.3 mmols) a una solució agitada d'acetoacetat d'etil (2.01 g, 1.9 ml, 15 mmols) en 100 ml de THF a 0°C. Després de deu minuts, s'addicionen gota a gota 2.4 g de bromur d'al·lil (1.8 ml, 19.8 mmols). La mescla s'agita 30 minuts a 0°C i 12h a temperatura ambient. S'afegeix aigua a la mescla i s'extreu amb èter dietílic diverses vegades. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 1.92 g d'un oli groc mescla de producte de mono **46b** i dial·lilació **46d** en relació 2:1 (1992JCS(P1)365).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm) Producte monoal·lilat, **46b**: 1.27 (t, J ca 4.3 Hz, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.60 (q, J ca 4.3 Hz, 2H), 3.51 (t, J= 7.4 Hz, 1H), 4.19 (m, 2H), 5.2-5.8 (m, 3H)

Producte dial·lilat, **46c**: 1.27 (t, J ca 4.3 Hz, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.60 (q, J ca 4.3 Hz, 2H), 4.19 (m, 2H), 5.2-5.8 (m, 3H)

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) (ppm) (mescla): 14.4, 27.2, 29.4, 32.5, 36.3, 50.5, 59.6, 61.7, 61.7, 63.6, 117.8, 119.5, 132.6, 134.6, 169.6, 171.8, 202.8, 204.3

#### 6.6.4.- Preparació de 2-(1-al·lilamino)etil-4-pentenoat d'etil, **44d**.



A una solució de 4.2 ml (55.9 mmols) d'al·lilamina en 30 ml de etanol absolut s'hi addicionen 3.0 ml d'una solució 3 M d'HCl en etanol, seguit per 1.5 g (8.8 mmols) de la mescla de **46b** i **46c** i 0.62 g (9.8 mmols) de  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . La solució s'agita en presència de sulfat de magnesi durant 12h a temperatura ambient. La mescla de reacció es filtra, s'hi addiciona aigua i extreu amb diclorometà. La fase orgànica s'extreu amb àcid clorhídric. La fase aquosa (a la fase orgànica s'identifica producte de partida) es neutralitza amb carbonat sòdic i extreu amb diclorometà, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 358 mg (20% rdt) del producte **44d** (mescla de diastereoisòmers).

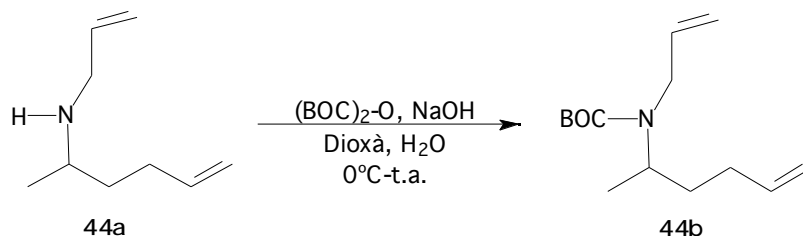
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) (ppm): 1.02 (d, J= 6.5 Hz, 3H), 1.13-1.21 (m, 3H), 1.84 ( $S_{\text{ample}}$ , 1H), 2.22-2.27 (m, 2H), 2.49-2.54 (m, 1H), 2.81-2.90 (m, 1H), 3.19-3.26 (m, 2H), 4.05-4.11(m, 2H), 4.92-5.14 (m, 4H), 5.65-6.08 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) (ppm): 14.7, 17.7, 18.0, 49.9, 50.0, 50.3, 51.6, 53.9, 54.1, 60.7, 116.2, 116.5, 116.9, 136.2, 137.0, 169, 2

IR (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 2979, 2928, 2406, 1729, 1643, 1445, 1376, 1182, 916

EM (m/z): 212 [M+H], 173, 156, 138, 129, 84

#### 6.6.5.- Preparació de N-al·lil-N-(1-metil-4-pentenil)carbamat de *tert*-butil, **44b**.

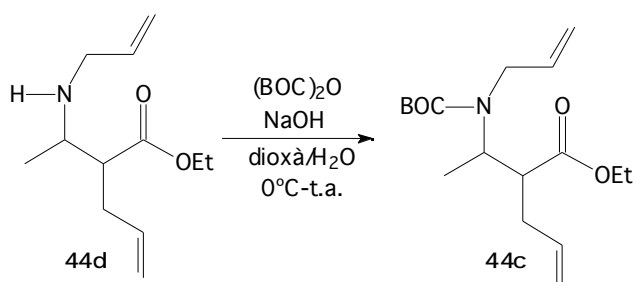


A una solució agitada de **44a** (0.29 g, 2.1 mmols) en 10 ml d'aigua i 5 ml de dioxà s'hi addicionen 2.2 ml d' NaOH 1.0M (2.4 mmols) a 0° C, seguit de 0.6 ml de dicarbonat de di-*tert*-butil (0.52 g, 2.4 mmols), s'agita a 0°C durant 1h i després 1h més a temperatura ambient. La mescla s'extreu amb diclorometà, la fase orgànica es renta amb àcid clorhídric diluït. La fase orgànica s'asseca

amb sulfat sòdic anhidre i el dissolvent s'evapora al rotavapor. S'obtenen 0.36 g de **44b** (71 % rdt).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.05 (d, J= 6.7 Hz, 3H), 1.38 (s, 9H), 1.49-1.57 (m, 2H), 1.97 (s<sub>sample</sub>, 2H), 2.62 (m, 1H), 3.7 (s<sub>sample</sub>, 2H), 4.86-5.06 (m, 4H), 5.69-5.78 (m, 2H)

### 6.6.6.- Preparació de 2-[1-(al·lil-*tert*-butoxicarbonilamino)etil]-4-pentenoat d'etil, **44c**.

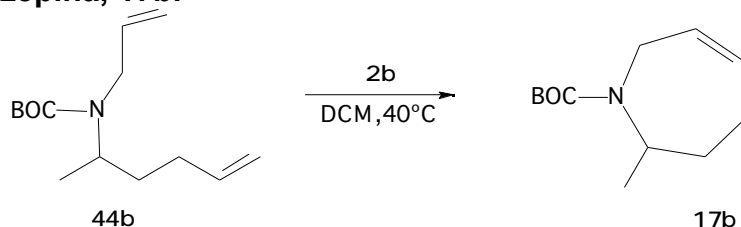


A una solució agitada de 0.36 g (1.7 mmols) de **44d** en 5 ml de aigua i 2 ml de dioxà, s'addicionen 1.7 ml NaOH 1.0M (1.7 mmols) a 0°C, seguit per dicarbonat de di-*tert*-butil (0.41 g, 1.8 mmols). La mescla s'agita a 0°C durant 1h i després 2h més a temperatura ambient. La mescla de reacció s'extreu amb diclorometà, la fase orgànica es renta amb àcid clorhídric diluït. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i el dissolvent s'evapora al rotavapor. S'obté el producte **44c** que es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice amb una mescla d'èter de petroli-èter dietílic (9:1) com a eluent (0.36 g, 69 % rdt) (mescla de diastereoisòmers).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.08 (d, J= 6.8Hz, 3H), 1.12-1.19 (m, 3H), 1.38 (s<sub>sample</sub>, 9H), 2.19 (s<sub>sample</sub>, 2H), 2.74 (s<sub>sample</sub>, 1H), 3.59 (s<sub>sample</sub>, 2H), 3.39-4.08 (m, 3H), 4.90-5.08 (m, 4H), 5.56-5.75 (m, 2H)

IR (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3079, 2978, 2935, 1733, 1697, 1452, 1400, 1369, 1247, 1176, 917

### 6.6.7.- Preparació d' *N*-*tert*-butoxicarbonil-2-metil-2,3,4,7-tetrahydroazepina, **17b**.

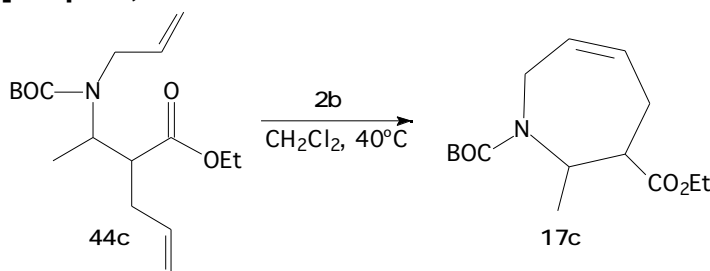


A una solució agitada de catalitzador de Grubbs, **2b**, (64 mg, 0.08 mmols, 7%) en diclorometà (20 ml) s'hi addiciona una solució de **44b** (0.25 g, 1.0 mmols) en 20 ml de diclorometà i la mescla s'agita a 40°C durant 2h sota atmosfera de nitrogen. S'evapora el dissolvent al rotavapor i el residu es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice usant una mescla d'èter de petroli/èter dietílic 9:1 com a eluent. S'obtenen 0.19 g de **17b** com a mescla de rotàmers (86% rdt).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.04 (d, J=6.5Hz, 3H), 1.45 (s, 9H), 1.63 (m, 1H), 1.77 (m, 1H), 2.07-2.11 (s<sub>sample</sub>, 2H), 3.44 (d, J=17.3Hz, 2H), 3.90 (dd, J=16.5Hz, 5.04 Hz, \_ H), 4.9 (m, 1H), 4.31 (q, J= 6.5 Hz, \_ H), 5.59 (d, J= 13.6 Hz, 2H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) (ppm): 19.6, 19.7, 27.1, 27.5, 27.8, 28.8, 28.9, 34.6, 39.1, 39.8, 51.5, 53.0, 79.4, 85.6, 128.6, 128.6, 131.6, 131.7, 138.5, 147.1  
**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 2976, 2930, 1810, 1692, 1460, 1411, 1370, 1170, 1119, 1072  
**EM** (m/z): 211.15 [M<sup>+</sup>], 155.08 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 140.05 [M-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>], 96.08 [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>], 82.05 [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>], 57.11 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]

### 6.6.8.- Preparació d'*N*-*tert*-butoxicarbonil-3-etoxicarbonil-2-metil-2,3,4,7-tetrahidro[1*H*]azepina, 17c.



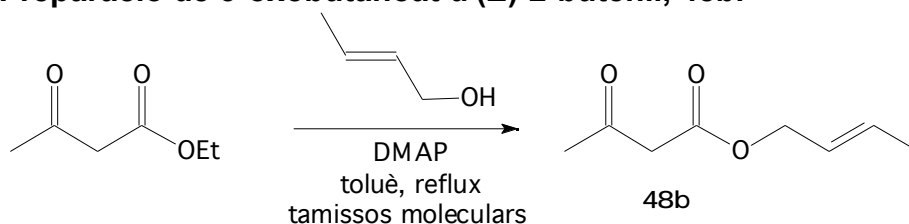
A una solució agitada de 17 mg de catalitzador de Grubbs, **2b**, (0.02 mmols, 9%) en 10 ml de diclorometà s'addiciona una solució de 70 mg (0.22 mmols) de amina **44c** en 10 ml de diclorometà, i la mescla s'agita a 40°C durant 2h sota atmosfera de nitrogen. El dissolvent s'evapora al rotavapor i el residu es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice amb una mescla d'èter de petroli/èter dietílic (9:1). S'obté el producte **17c** com a mescla d'isòmers (60.4 mg, 95% rdt).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.08-1.13 (m, 3H), 1.40 (s, 9H), 2.13-2.20 (m, 1H), 2.31-2.45 (m, 2H), 2.60 (td, J= 6.7 Hz, J= 1.9 Hz, 1H), 2.71 (m, 1H), 3.38-3.47 (m, 3H), 3.95-4.20 (m, 1H), 4.37-4.43 (m, 1H), 4.59-4.64 (m, 1H), 5.57-5.64 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) (ppm): 14.5, 14.6, 15.6, 18.5, 18.6, 28.7, 28.8, 30.2, 30.4, 40.4, 40.5, 40.7, 52.1, 53.4, 52.5, 53.8, 60.9, 61.07, 66.2, 79.9, 80.3, 128.7, 129.1, 129.2, 129.4, 155.6, 173.8, 174.9

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 2976, 2932, 1734, 1687, 1412, 1367, 1288, 1159, 1032

### 6.6.9.- Preparació de 3-oxobutanoat d'(*E*)-2-butenil, 48b.

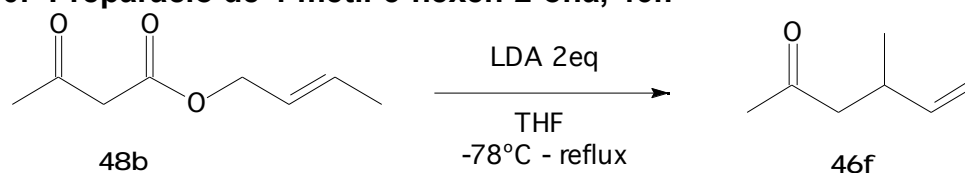


Una mescla d'acetoacetat d'etil (1.5 g, 11.5 mmols), alcohol crotilic (0.99 g, 13.7 mmols), i dimetilaminopiridina (1.47 g, 12.0 mmols), es refluïx en 35 ml de toluè en presència de tamissos moleculars (4A) durant 36h, fins que no es

detecta producte de partida per RMN. A la mescla s'hi afegeix una solució saturada de clorur amònic. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 1.4 g (85% rdt) d'un líquid fosc que s'identifica com el producte **48b**. (1988JOC449).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.66 (d, J= 7.0 Hz, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.47 (s, 2H), 4.59 (m, 2H), 5.60 (m, 1H), 5.83 (m, 1H)

#### 6.6.10.- Preparació de 4-metil-5-hexen-2-ona, **46f**.

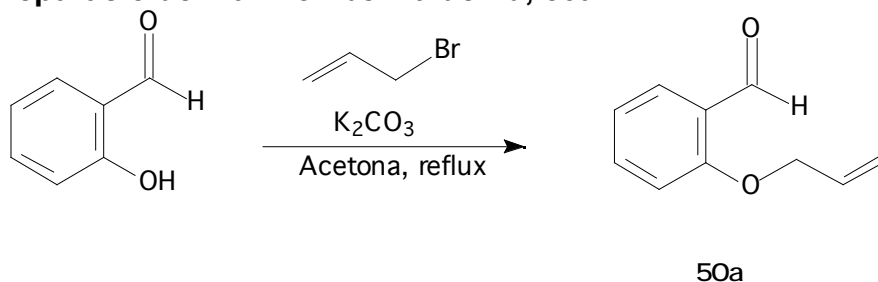


Una solució de LDA (10 ml THF, 5.5 ml (13.8 mmols) de n-BuLi 2.5 M en hexà, 2 ml (1.44 g, 14.3 mmols) de diisopropilamina) s'addiciona gota a gota a una solució de 1.04 g (6.9 mmols) de **48b** en 30 ml de THF a  $-78^\circ\text{C}$  i s'agita durant 30 minuts, es deixa arribar a temperatura ambient, i es reflueix durant 24 hores. La mescla es concentra, s'hi addiciona aigua i s'extreu amb èter. La fase orgànica es renta amb a solució 1M de NaOH. La fase aquosa s'acidifica amb àcid clorhídric diluït, i s'extreu amb èter. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i el dissolvent s'evapora al rotavapor. Del residu es separa un sòlid no identificat i el líquid s'identifica com a **46f** (1977JOC1709).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 1.00 (d, J= 6.5 Hz, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.3-3.1 (m, 3H), 4.7-6.1 (m, 3H)

### 6.7.- Intents d'obtenció de 4-vinil-2H-cromè, 18 i 5-vinil-2,3-dihidrobenzo[b]oxepina, 19.

#### 6.7.1.- Preparació de 2-al·liloxibenzaldehyd, 50a.



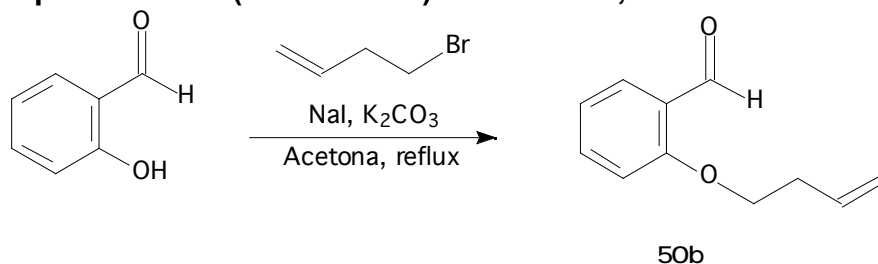
Es refluxeix durant 12 h una mescla de 9.00 g (72.0 mmols) de salicilaldehyd, 9.6 ml (6.8 g, 128 mmols) de bromur d'al·lil i 11.9 g (84 mmols) de carbonat potàssic en 140 ml d'acetona. S'afegeix aigua a la mescla i s'extreu diverses vegades amb acetat d'etil. La fase orgànica es renta amb una solució aquosa de NaOH i després amb aigua, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obté un oli groc que es destil·la a pressió reduïda ( $t_{\text{form}}=180^{\circ}\text{C}$ , 14 mmHg) per obtenir 9.24 g (77% rdt) del producte **50a** (1975JCS(P1)2479).

**$^1\text{H-RMN}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 3.35 (d,  $J=3.3$  Hz, 2H), 4.07 (dd,  $J=10.7$  Hz,  $J_{\text{ca}} 1.2$  Hz, 1H), 4.20 (dd,  $J=17.4$  Hz,  $J_{\text{ca}} 1.2$ , 1H), 4.82 (m, 1H), 5.73 (m, 2H), 6.26 (t,  $J_{\text{ca}} 6.0$  Hz, 1H), 6.57 (dd,  $J=7.7$  Hz,  $J=1.7$  Hz, 1H), 9.27 (s, 1H)

**$^{13}\text{C-RMN}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 MHz) (ppm): 68.9, 112.6, 117.7, 120.6, 124.8, 128.1, 132.1, 135.5, 160.7, 189.4

**IR** (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3082, 2927, 2856, 2757, 1691, 1599, 1479, 1458, 1289, 1240, 1162, 992, 844, 759

#### 6.7.2.- Preparació de 2-(3-buteniloxi)benzaldehyd, 50b.



A una solució de 4.3 ml (5.75 g, 42.6 mmols) de 1-bromo-3-butè en 45 ml d'acetona s'hi addicionen 6.5 g (43.3 mmols) de NaI, i s'agita durant una hora a reflux. Aquesta solució es transfereix a un altre baló que conté 3.00 g (24.5 mmols) de salicilaldehyd i 4.02 g (28.9 mmols) de carbonat potàssic en acetona. La mescla s'agita durant 48 hores a reflux. A la mescla s'hi afegeix aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica es renta amb una solució de NaOH, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 3.51 g (82% rdt) d'un líquid groc que s'identifica com el producte **50b** (1975JOC2403).

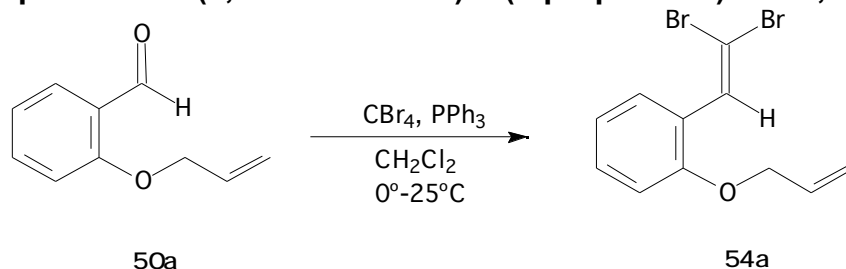
**$^1\text{H-RMN}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 2.60 (m, 2H), 4.13 (t,  $J=6.5$  Hz, 2H), 5.12 (d,  $J=11.3$  Hz, 1H), 5.18 (d,  $J=17.2$  Hz, 1H), 5.90 (m, 1H), 6.96-7.04 (m, 2H),

7.53 (dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.82 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 10.50 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 MHz) (ppm): 33.2, 67.4, 112.3, 117.3, 120.4, 124.8, 128.0, 133.7, 135.6, 161.1, 189.6

IR (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 2865, 1687, 1599, 1487, 1458, 1287, 1243, 1162, 758

### 6.7.3.- Preparació d'1-(2,2-dibromovinil)-2-(2-propeniloxi)benzè, 54a.



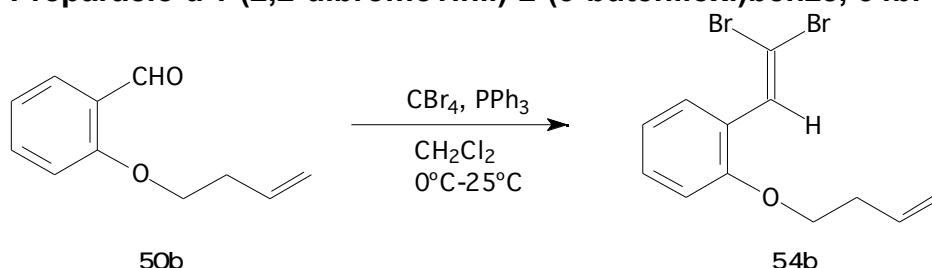
Es dissolen en 150 ml de clorur de metilè anhidre, 19.4 g (74.0 mmols) de trifenilfosfina i 12.3 g (37.0 mmols) de tetrabromur de carboni. S'agita durant mitja hora a  $0^\circ\text{C}$  i ràpidament s'hi addicionen 3.08 g (19.0 mmols) de **50a** dissolts en 10 ml de clorur de metilè anhidre. S'agita 30 minuts a  $0^\circ\text{C}$  i després una hora a temperatura ambient. A la mescla de reacció s'hi afegeix hexà, i es filtra el precipitat que es forma, el dissolvent del filtrat es concentra al rotavapor i el residu es cromatografia a través de gel de sílice utilitzant hexà com a eluent. S'obtenen 5.76 g (98% rdt) d'un líquid incolor, que s'identifica com el producte **54a** (1986JOC3125).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 4.60 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 5.33 (dd,  $J = 10.5$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 5.44 (dd,  $J = 17.2$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 6.10 (m, 1H), 6.90 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 7.01 ( $t_{\text{aparent}}$ ,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.32 (m, 1H), 7.73 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 MHz) (ppm): 69.3, 90.5, 112.8, 118.3, 121.8, 125.6, 130.01, 130.6, 133.7, 133.8, 156.4

IR (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3078, 3029, 2924, 2868, 1595, 1482, 1447, 1300, 1243, 1110, 1018, 990, 927, 878, 751

### 6.7.4.- Preparació d'1-(2,2-dibromovinil)-2-(3-buteniloxi)benzè, 54b.



Es dissolen 7.56 g (28.8 mmols) de trifenilfosfina i 4.78 g (14.4 mmols) de tetrabromur de carboni en 50 ml de diclorometà anhidre. S'agita a  $0^\circ\text{C}$  durant mitja hora i ràpidament s'hi addicionen 1.27 gr (7.2 mmols) de **50b** dissolts en 5 ml de clorur de metilè anhidre. La mescla de reacció s'agita 30 minuts a  $0^\circ\text{C}$  i després una hora a temperatura ambient. Al cru de reacció s'hi afegeix hexà, i es filtra el precipitat que es forma, el filtrat es concentra al rotavapor i el residu es cromatografia a través de gel de sílice utilitzant hexà



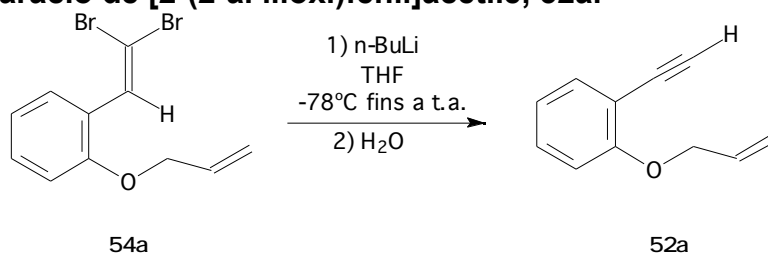
com a eluent. S'obtenen 1.92 g (80 % rdt) d'un líquid incolor, que s'identifica com el producte **54b**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.59 (m, 2H), 4.06 (t, J= 6.5Hz, 2H), 5.16 (d, J=10.5 Hz, J=1.5Hz, 1H), 5.2 (d, J= 17.2 Hz, J=1.5 Hz, 1H), 5.93 (m, 1H), 6.88 (d, J= 8.3 Hz, 1H), 6.98 (t, J= 7.5, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.74 (d, J= 7.7 Hz, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 33.4, 67.4, 89.1, 111.5, 117.0, 120.0, 124.5, 128.8, 129.6, 132.6, 134.0, 155.6

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3076, 3032, 2926, 2875, 1642, 1598, 1485, 1452, 1245, 1109, 1030, 875, 749

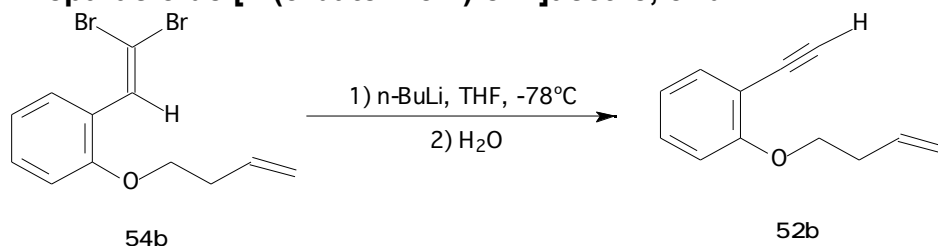
#### 6.7.5.- Preparació de [2-(2-al·liloxi)fenil]acetilè, **52a**.



A una solució de 3.0 g (9.4 mmols) de **54a** en 180 ml de THF anhidre sota atmosfera inert a  $-78^{\circ}\text{C}$ , s'addicionen 12.0 ml (18.9 mmols) de solució 1.6 M de butil·liti en hexà. S'agita durant una hora a  $-78^{\circ}\text{C}$  i després 45 minuts a temperatura ambient. A la mescla de reacció s'hi afegeixen 50 ml d'aigua i es separen les fases. La fase aquosa es torna a extreure amb èter etílic i els extractes orgànics reunits s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i després s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid fosc que s'identifica com el producte **52a** (91% puresa per CG, 87% rendiment). Es purifica per destil·lació a pressió reduïda ( $t_{\text{form}}=140^{\circ}\text{C}$ , 15 mmHg) obtenint-se un oli incolor (1986JOC3125).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 3.31(s,1H), 4.66 (d, J= 3.4 Hz, 2H), 5.32 (dd, J= 10.5 Hz, J= 1.4Hz, 1H), 5.49 (dd, J= 17.11 Hz, J= 1.4 Hz,1H), 6.10 (m, 1H), 6.88-6.97 (m, 2H), 7.29 (m,1H), 7.49 (dd, J=7.5 Hz, J= 1.4Hz, 1H)

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3289, 3078, 2924, 2868, 2108, 1595, 1489, 1447, 1285, 1250, 1110, 997, 751

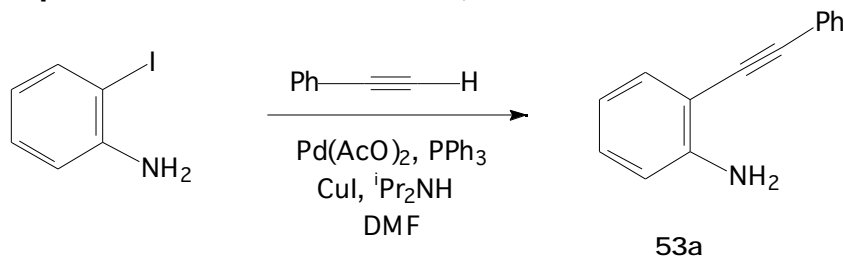
6.7.6.- Preparació de [2-(3-buteniloxi)fenil]acetilè, **52b**.

A una solució d'1.81 g (5.4 mmols) de **54b** en 100 ml de THF sota atmosfera inert i a  $-78^{\circ}\text{C}$ , s'hi addicionen 7.0 ml (11.2 mmols) de solució 1.6 M de butil-liti en hexà. S'agita durant una hora a  $-78^{\circ}\text{C}$  i després 45 minuts a temperatura ambient. A la mescla de reacció s'hi afegeixen 50 ml d'aigua i es separen les fases. La fase aquosa es torna a extreure amb èter etílic i els extractes orgànics reunits s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i després s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid groc (743 mg, 80% rdt) que s'identifica com el producte **52b** (2001OL2607).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 2.63 (m, 2H), 3.29 (s, 1H), 4.12 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 5.17 (m, 2H), 5.98 (m, 1H), 6.91 (m, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.48 (dd,  $J = 7.5$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H)

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 MHz) (ppm): 53.1, 78.7, 83.0, 119.8, 122.0, 128.8, 129.0, 129.6, 130.5, 133.4, 140.2, 156.8

IR (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3293, 3077, 2927, 2362, 1596, 1489, 1446, 1289, 1251, 750

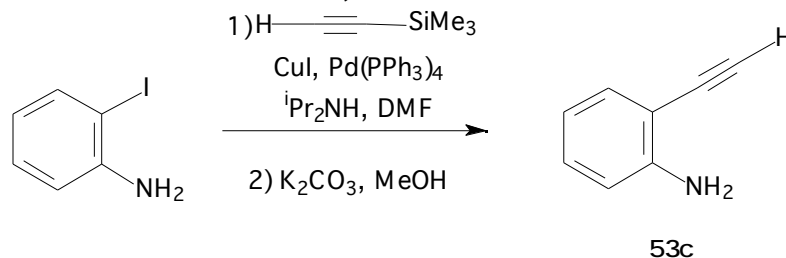
6.8.- Preparació d'*N*-trifluoroacetil-4-vinil-1,2-dihidroquinolina, **20a**.6.8.1.- Preparació d'*o*-feniletinilanilina, **53a**.

En un baló sota atmosfera de nitrogen s'hi introdueixen 6.00 g (27.4 mmols) de 2-iodoanilina, 61 mg (0.3 mmols) d'acetat de pal·ladi(II), 142 mg (0.5 mmols) de trifenilfosfina, 104 mg (0.5 mmols) de iodur de coure(I), 20 ml de DMF i 17 ml (12.4 g, 122.8 mmols) de diisopropilamina. A la dissolució anterior s'hi afegeixen lentament 3.6 ml (3.34 g, 27.8 mmols) de fenilacetilè i es deixa a temperatura ambient durant 8 hores. A la mescla de reacció s'hi afegeix una solució saturada de clorur amònic i s'extreu diverses vegades amb acetat d'etil. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli fosc que s'asseca a la bomba de buit, formant-se un sòlid (3.70 g, 70% rdt) que s'identifica com el producte **53a** (1998JOC1001).

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 4.3 ( $s_{\text{sample}}$ , 2H), 6.73-6.79 (m, 2H), 7.17 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.37-7.43 (m, 4H), 7.55-7.59 (m, 2H)

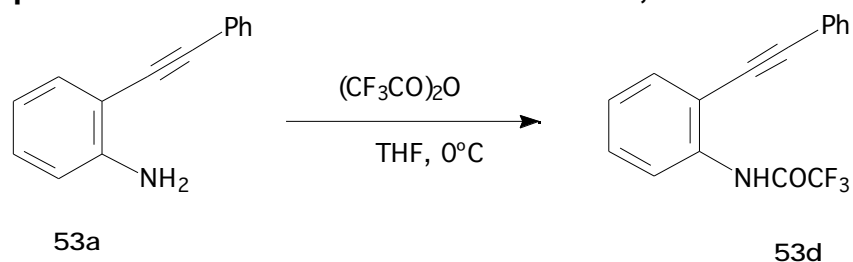
IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3472, 3374, 3057, 3029, 2207, 1609, 1489, 1447, 1314, 1257, 1152, 751, 688  
 PF: 129-132°C (desc.)

### 6.8.2.- Preparació d'*o*-etinilanilina, **53c**.



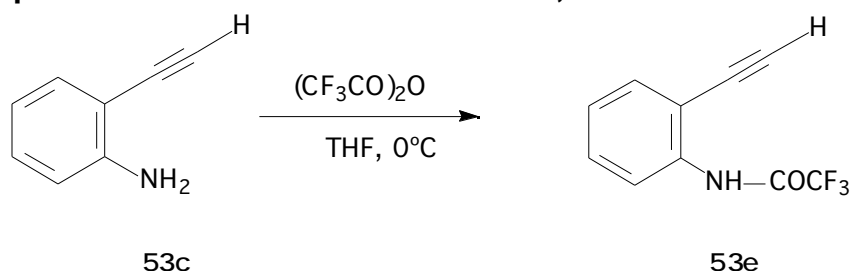
A una solució agitada d'*o*-iodoanilina (3.0 g, 13.7 mmols), 2 ml diisopropilamina (1.44 g, 14.3 mmols), en 2 ml de DMF, s'hi addicionen 2.8 ml (20.5 mmols) de trimetilsil·lilacetilè, 79 mg (0.07 mmols) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, i 26 mg (0.14 mmols) de CuI. La mescla s'agita tota la nit a temperatura ambient sota atmosfera de nitrogen i s'aboca a un embut d'extracció que conté èter dietílic i HCl 0.1N. Es separa la fase orgànica, i la fase aquosa s'extreu dues vegades amb èter dietílic. Les fases orgàniques reunides s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es dissol en 50 ml de metanol i s'hi addicionen 178 mg (1.37 mmols) de carbonat potàssic. La mescla s'agita durant una hora a temperatura ambient, s'evapora el metanol a una quarta part i el residu s'extreu amb èter dietílic i aigua. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre, s'evapora el dissolvent al rotavapor i el residu es cromatografia a través de gel de sílice, usant com a eluent una mescla d'hexà-acetat d'etil 95:5. S'obtenen 0.85 g (53%) d'un oli que s'identifica com el producte **53c** (1998JOC1001).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 3.38 (s, 1H), 4.24 (s<sub>sample</sub>, 2H), 6.67-6.70 (m, 2H), 7.13 (td, J= 7.8 Hz, J= 1.6 Hz, 1H), 7.32 (dd, J=8.4 Hz, 1.6 Hz, 1H)  
 IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3469, 3377, 3279, 2097, 1615, 1490, 1455, 1315, 1259, 1159, 1029, 844, 751

6.8.3.- Preparació de 2-feniletiniltrifluoroacetanilida, **53d**.

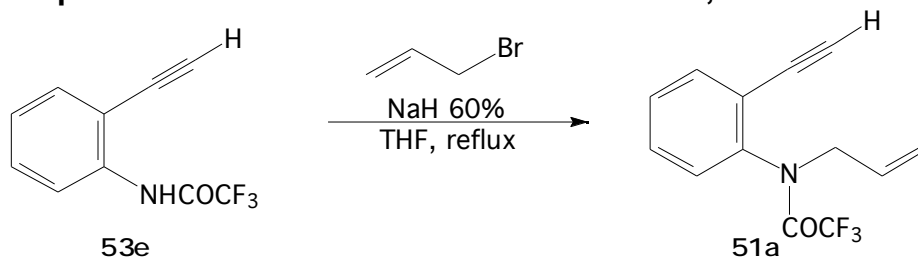
0.95 g (4.9 mmols) de **53a** es dissolen en 6 ml de THF anhidre, s'hi afegeixen 1.4 ml (2.1 g, 9.8 mmols) d'anhídrid trifluoroacètic i s'agita durant 3 hores a 0°C sota atmosfera de nitrogen. A la mescla de reacció s'hi afegeix una solució saturada de NaHCO<sub>3</sub>, s'extreu diverses vegades amb acetat d'etil. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 0.58 g (41% rdt) d' un sòlid blanc que es recristal·litza amb hexà i s'identifica com el producte **53d**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 7.22 (dd, J= 7.7 Hz, J= 1.2 Hz, 1H) 7.28-7.49 (m, 4H), 7.54-7.62 (m, 3H), 8.41 (d, J= 8.3 Hz, 1H), 8.93 (s<sub>sample</sub>, 1H)  
**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3346, 1714, 1546, 1454, 1285, 1187, 1159, 765  
**PF** (hexà): 95-97°C (lit. PF= 94-96°C (1994T437))

6.8.4.- Preparació d'o-etiniltrifluoroacetanilida, **53e**.

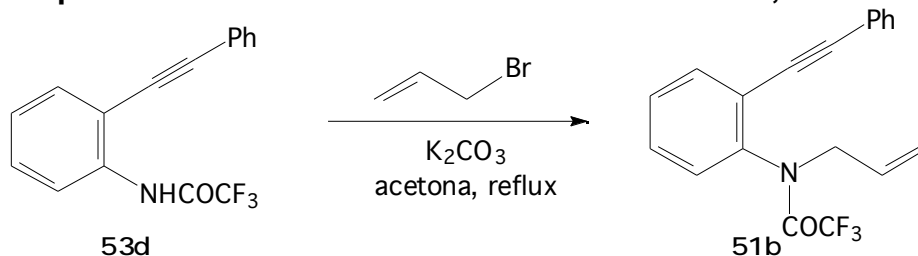
A una solució de 0.85 g (7.3 mmols) de **53c** en 10 ml de THF anhidre a 0°C sota atmosfera de nitrogen, s'hi addicionen 2 ml (3.01 g, 14.6 mmols) d'anhídrid trifluoroacètic. La mescla s'agita durant una hora a 0°C, s'hi afegeix una solució de bicarbonat sòdic i s'extreu diverses vegades amb acetat d'etil. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 1.21 g (78%) d'un oli taronja que s'identifica com el producte **53e** (1994T437).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 3.63 (s, 1H), 7.23 (ddd, J= 7.7 Hz, J= 7.5 Hz, J= 1.2 Hz, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.56 (dd, J= 7.7 Hz, J= 1.5 Hz, 1H), 8.38 (d, J= 8.3 Hz, 1H), 8.78 (s<sub>sample</sub>, 1H)  
**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3378, 3295, 3069, 2962, 2106, 1735, 1609, 1586, 1545, 1454, 1340, 1289, 1251, 1152, 1085, 902, 763

6.8.5.- Preparació d'*N*-al·lil-2-etiniltrifluoroacetanilida, **51a**.

A una solució de 0.602 g (2.81 mmols) de **53e** en 28 ml de THF anhidre, s'addicionen 170 mg (4.2 mmols) d'hidrur sòdic (60% en oli mineral), i 0.7 ml (1.02 g, 8.43 mmols) de bromur d'al·lil, i es reflueix durant 24 h. A la mescla de reacció s'hi afegeixen 25 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb èter dietílic. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla 1:1 d'hexà/èter. S'obtenen 0.39 g (56 % rdt) d'un oli taronja que s'identifica com el producte **51a**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 3.34 (s, 1H), 3.88 (dd, J= 14.5 Hz, J= 7.7 Hz, 1H), 4.91 (dd, J= 14.5 Hz, J= 5.8 Hz, 1H), 5.16 (m, 2H), 5.88 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 7.42 (m, 2H), 7.62 (dd, J= 5.5 Hz, J= 2.7 Hz, 1H)  
**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 77.6, 85.4, 111.8, 119.4, 125.1, 130.2, 132.1, 136.6, 155.0

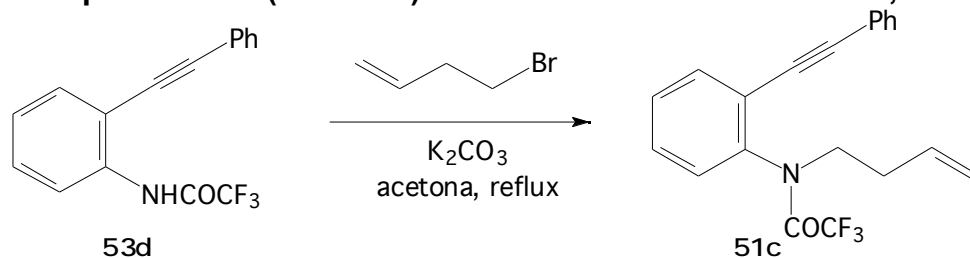
6.8.6.- Preparació d'*N*-al·lil-2-feniletiniltrifluoroacetanilida, **51b**.

0.50 g (1.73 mmols) de **53d** es dissolen en 20 ml d'acetona. S'hi addicionen 0.20 g (2.07 mmols) de carbonat potàssic, i 0.23 ml (0.32 g, 2.6 mmols) de bromur d'al·lil i es reflueix durant 12 hores. A la mescla de reacció s'hi afegeixen 25 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb clorur de metilè. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 0.46 g (85 % rdt) d'un oli taronja que s'identifica com el producte **51b** (1998JOC1001).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 4.00 (dd, J= 14.3 Hz, J= 8.6 Hz, 1H), 4.91 (dd, J= 14.2 Hz, J= 5.8 Hz, 1H), 5.16 (d, J= 13.2 Hz, 1H), 5.21 (d, J= 5.5 Hz, 1H), 5.92 (m, 1H), 7.22 (m, 2H) 7.28-7.49 (m, 5H), 7.54-7.62 (m, 2H), 7.65 (d, J= 6.3 Hz, 1H)  
**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 53.3, 84.4, 95.3, 113.7, 117.0 (q, J ca 272 Hz), 119.1, 122.1, 125.6, 128.2, 128.4, 128.7, 128.9, 129.4, 130.5, 131.4, 132.5, 137.1, 139.8, 156.6 (d, J= 36.2 Hz)

IR (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 2929, 2220, 1698, 1204, 1154, 756

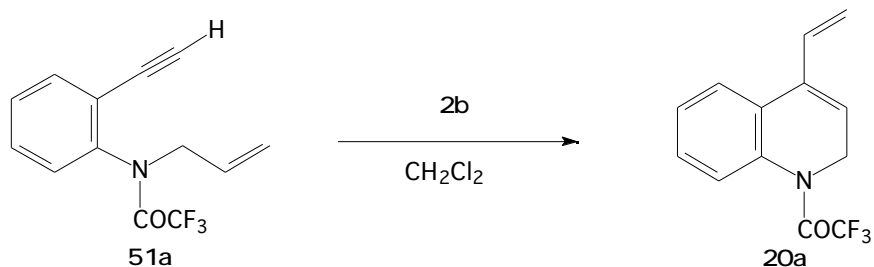
### 6.8.7.- Preparació d'*N*-(3-butenil)-2-feniletiniltrifluoroacetanilida, **51c**.



En un baló s'hi introdueixen 1.02 g (3.53 mmols) de **53d**, 4.08 g (28.9 mmols) de carbonat potàssic, i 0.7 ml (0.95 g, 7.06 mmols) de 1-bromo-3-butè en 45 ml d'acetona anhidra i es reflueix durant 24 hores. A la mescla de reacció s'hi afegeixen 25 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb clorur de metilè. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla 4:1 d'hexà/acetat d'etil. S'obtenen 0.66 g (56 % rdt) d'un oli vermell que s'identifica com el producte **51c**.

**<sup>1</sup>H-RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 2.42 (q,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 3.49 (m, 1H), 4.38 (m, 1H), 5.12 (m, 2H), 5.78 (m, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.47 (m, 7H), 7.66 (m, 1H).  
**IR** (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3079, 2928, 2220, 1698, 1497, 1482, 1451, 1421, 1205, 1154, 918, 756

### 6.8.8.- Intent d'obtenció d'*N*-trifluoroacetil-4-vinil-1,2-dihidroquinolina, **20a**.



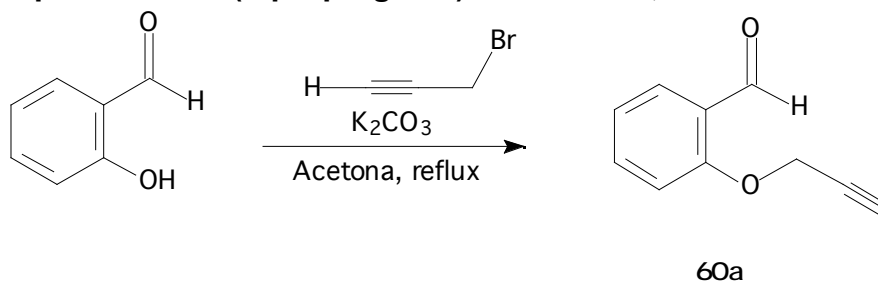
A una solució agitada a temperatura ambient del catalitzador de Grubbs, **2b** (221 mg, 0.03 mmols) en 20 ml de diclorometà, sota atmosfera de nitrogen, s'hi addicionen 120 mg (0.05 mmols) de **51a** en 8 ml de diclorometà. Després de 48 hores, s'hi addicionen 10 mg de catalitzador **2b** (0.01 mmols) i s'escalfa la reacció a reflux durant 48 hores més. S'evapora el dissolvent i s'obtenen 150 mg d'un oli fosc que s'identifica com el producte **20a**. Quan s'intenta purificar per cromatografia en columna a través de gel de sílice usant com a eluent una mescla ciclohexà/diclorometà 1:1 s'obté un oli en el que per RMN s'observen bandes noves, probablement degudes a la descomposició del producte.

**<sup>1</sup>H-RMN** ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 4.33 ( $s_{\text{sample}}$ , 2H), 5.38 (d,  $J = 10.8$  Hz, 1H), 5.63 (d,  $J = 17.2$  Hz, 1H), 6.21 ( $t_{\text{parent}}$ ,  $J$  ca 4.3 Hz, 1H), 6.58 (dd,  $J = 17.4$  Hz,  $J = 10.7$  Hz, 1H), 7.35 (m, 3H), 7.49 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H)

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 2960, 2929, 2858, 1728, 1703, 1491, 1456, 1427, 1278, 1202, 1146, 1103, 1084, 760

## 6.9.- Preparació de 2-(2-propargiloxi)estirè, 58a.

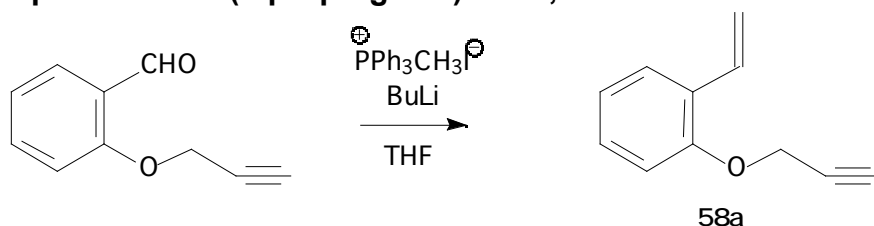
### 6.9.1.- Preparació de 2-(2-propargiloxi)benzaldehyd, 60a.



A una suspensió de 12.8 g (92.6 mmols) de carbonat potàssic en 140 ml d'acetona seca, s'hi addicionen 9.03 g de salicilaldehyd (74.0 mmols) i s'agita a reflux durant 30 minuts. Seguidament s'hi afegeixen 12.5 ml (16.6 g, 110 mmols) de bromur de propargil (solució al 80% en pes en toluè). Després de 24 hores a reflux, s'hi afegeix aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica es renta amb una solució de NaOH, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 9.51 g (81% rdt) d'un líquid groc que s'identifica com el producte **60a** (1978JOC66).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.59 (t, J ca 2.3 Hz, 1H), 4.85 (d, J ca 2.3 Hz, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.59 (m, 1H), 7.88 (dd, J= 7.5 Hz, J= 1.8 Hz, 1H)

### 6.9.2.- Preparació de 2-(2-propargiloxi)estirè, 58a.



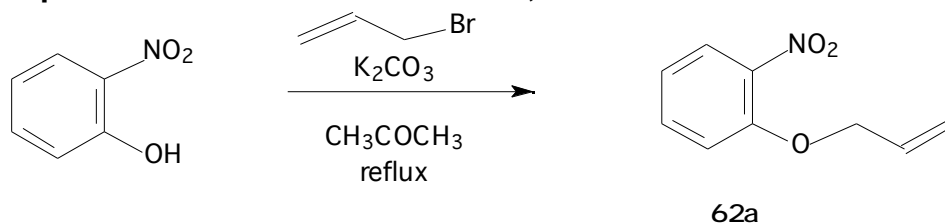
A una solució agitada, sota atmosfera de nitrogen, de 5.39 g (13.3 mmols) iodur de trifenilfosfoni en 30 ml de THF anhidre, s'hi addicionen lentament 8.3 ml (13.3 mmols) d'n-butilliti (1.6 M en hexà). Després de mitja hora s'hi addiciona una solució de 1.76 g (11.0 mmols) de **60a** dissolts en 6 ml de THF anhidre i s'escalfa a reflux. Després de 18 hores, s'afegeix aigua a la mescla de reacció i s'extreu diverses vegades amb èter dietílic. Els extractes orgànics reunits s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli que es purifica per cromatografia en columna a través de gel de sílice usant mescleres de polaritat progressiva d'hexà/acetat d'etil. S'obtenen 0.73 g (42% rdt) d'un líquid groc que s'identifica com el producte **58a** (1978JOC66).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.54 (t, J= 2.3 Hz, 1H), 4.75 (d, J= 2.3 Hz, 2H), 5.31 (dd, J= 11.1 Hz, J= 1.4 Hz, 1H), 5.78 (dd, J= 17.7 Hz, J= 1.4 Hz, 1H), 7.11 (m, 2H), 7.27 (td, J= 7.8 Hz, J= 1.4 Hz, 1H), 7.54 (dd, J= 7.6 Hz, J= 1.8 Hz, 1H)



## 6.10.- Preparació de derivats tricíclics i tetracíclics de tetrahidrobenzoxepines.

### 6.10.1.- Preparació d'1-al·liloxi-2-nitrobenzè, 62a.



A una suspensió de 3.14 g (23.1 mmols) de carbonat potàssic en 40 ml d'acetona, s'hi addicionen 2.1 g (15.1 mmols) de 2-nitrofenol. La mescla s'agita durant mitja hora a reflux i tot seguit s'hi afegeixen 1.7 ml (2.4 g, 19.6 mmols) de bromur d'al·lil. Després de 16 hores a reflux, s'afegeixen 30 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. Els extractes orgànics reunits s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid groc (2.36 g, 87% rdt.) que s'identifica com el producte **62a** (1995JCS(P1)623).

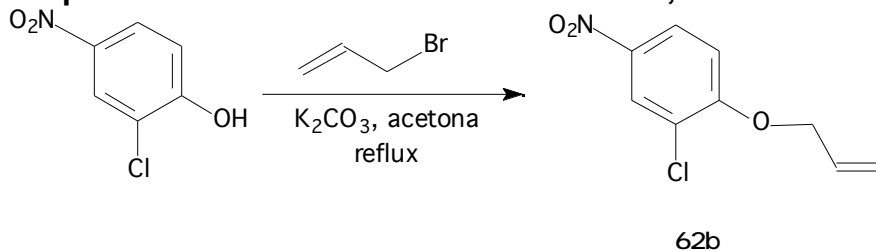
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 4.71 (dt, J= 4.8 Hz, 1.7 Hz, 2H), 5.34 (dq<sub>aparent</sub>, J= 10.5 Hz, 1.5 Hz, 1H), 5.54 (dq<sub>aparent</sub>, J= 17.2 Hz, 1.5 Hz, 1H), 6.06 (m, 1H), 7.02-7.12 (m, 2H), 7.53 (td<sub>aparent</sub>, J= 8.0 Hz, J= 1.7 Hz, 1H) 7.86 (dd, J= 8.0, 1.7 Hz, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 70.4, 115.3, 118.7, 120.8, 126.0, 132.1, 134.3, 152.3

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3084, 2928, 2873, 1649, 1607, 1583, 1526, 1486, 1424, 1352, 1280, 1167, 1090, 993, 934, 857, 772, 745

**EM** (m/z, %): 179 [M<sup>+</sup>] (6), 123 [M+1-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O] (43), 106 (22), 63 (14), 41 (100)

### 6.10.2.- Preparació d'1-al·liloxi-2-cloro-4-nitrobenzè, 62b.



A una suspensió de 3.14 g (23.1 mmols) de carbonat potàssic en 40 ml d'acetona s'hi addicionen 2.62 g (15.1 mmols) de 2-cloro-4-nitrofenol i s'agita a reflux. Després de mitja hora s'hi addicionen 1.7 ml (2.4 g, 19.6 mmols) de bromur d'al·lil i es segueix refluïnt durant 24 hores. La mescla s'aboca sobre 40 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. Les fases orgàniques reunides s'assequen sobre sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 3.07 g (96% rdt) d'un líquid vermell que s'identifica com el producte **62b** (1989MI1).

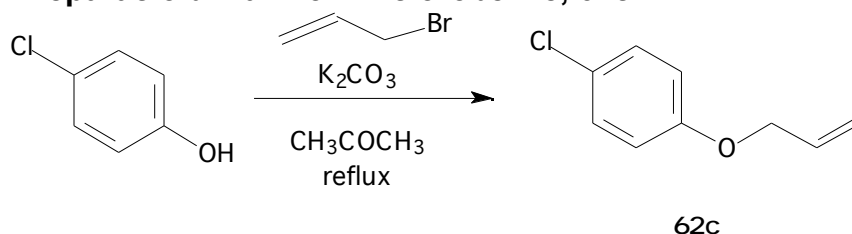
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 4.74 (dt, J= 3.2 Hz, J= 1.5 Hz, 2H), 5.40 (ddd, J= 10.5 Hz, J= 2.7 Hz, J ca 1.2 Hz, 1H), 5.51 (ddd, J= 17.4 Hz, J= 2.7 Hz,

J ca 1.5 Hz, 1H), 6.08 (m, 1H), 7.01 (d, J= 9.2 Hz, 1H), 8.14 (dd, J= 9.2 Hz, J= 2.8 Hz, 1H), 8.30 (d, J= 2.8 Hz, 1H)

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 70.9, 112.9, 119.6, 124.2, 124.5, 126.7, 131.9, 141.9, 159.8

IR (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3098, 3088, 2985, 2927, 2870, 1648, 1586, 1512, 1492, 1423, 1344, 1277, 1147, 1052, 992, 934, 896, 819, 742

### 6.10.3.- Preparació d'1-al·liloxi-4-clorobenzè, 62c.

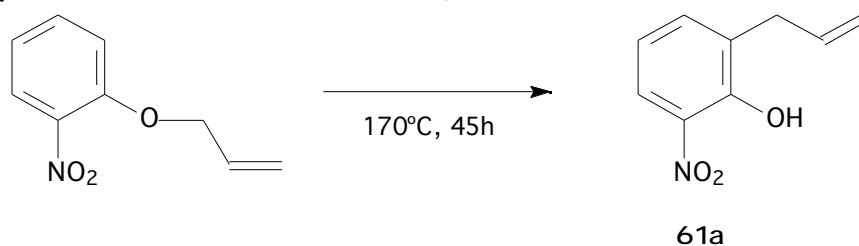


A una suspensió de 3.2 g de carbonat potàssic (23.3 mmols) en 60 ml d'acetona, s'hi addicionen 2.0 g (15.5 mmols) de 4-clorofenol. La mescla s'agita durant mitja hora a reflux i tot seguit s'hi afegeixen 1.7 ml (2.4 g, 19.6 mmols) de bromur d'al·lil. Després de 16 hores a reflux, s'afegeixen 30 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. Els extractes orgànics reunits s'assequen amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obté un líquid groc (2.2 g, 85% rdt.) que s'identifica com el producte **62c** (1997JCS(P1)3081).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 4.49 (dt, J= 5.3 Hz, J= 1.5 Hz, 2H), 5.28 (dq<sub>aparent</sub>, J= 10.5 Hz, J= 1.2 Hz, 1H), 5.39 (dq<sub>aparent</sub>, J= 17.4 Hz, J= 1.3 Hz, 1H), 6.02 (m, 1H), 6.83 (ddd, J= 10.2 Hz, J= 3.3 Hz, J= 2.1 Hz, 2H), 7.21 (ddd, J= 7.9 Hz, J= 2.5 Hz, J= 2.0 Hz, 2H)

<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 69.3, 116.3, 118.1, 125.9, 129.5, 133.2, 157.5

IR (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3084, 3021, 2985, 2919, 2867, 1596, 1581, 1491, 1459, 1424, 1287, 1242, 1171, 1092, 1022, 997, 928, 823

6.10.4.- Preparació de 2-al·lil-6-nitrofenol, **61a**.

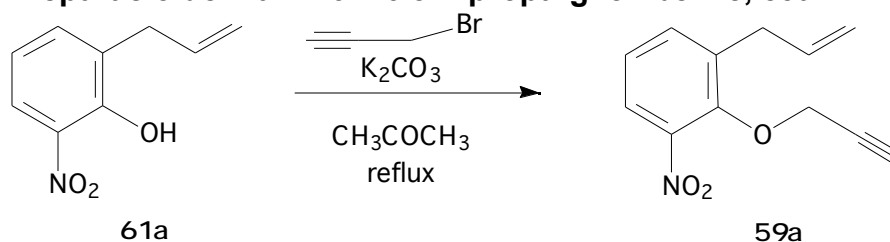
L'1-al·liloxi-2-nitrobenzè **62a** (1.01 g, 5.6 mmols) s'escalfa sense dissolvent a 170°C. Es segueix la reacció per cromatografia de gasos fins a la total desaparició del producte de partida. Passades 45 hores s'afegeix una solució aquosa d'hidròxid sòdic 5 M i s'extreu amb hexà. La fase aquosa s'acidifica amb àcid clorhídric 6M i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica es renta amb aigua, s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 664 mg (66% rdt) d'un oli fosc que s'identifica com el producte **61a** (1975T2803).

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 3.50 (d, J= 6.5 Hz, 2H), 5.09-5.18 (m, 2H), 6.01 (m, 1H), 6.94 (dd, J= 8.5 Hz, 7.3 Hz, 1H), 7.50 (dd, J= 7.3 Hz, J ca 1.6 Hz, 1H), 8.02 (dd, J= 8.5 Hz, J ca 1.6 Hz, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 33.3, 116.5, 119.2, 122.8, 131.1, 133.4, 134.8, 137.2, 153.0

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3216, 2920, 1610, 1540, 1451, 1334, 1249, 1199, 1151, 920, 744

**EM** (m/z, %): 179 [M<sup>+</sup>] (53), 162 [M<sup>+</sup>-OH] (100), 132 [M<sup>+</sup>-H-NO<sub>2</sub>] (88), 116 (11), 103 [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N] (58), 89 (12), 77 (64), 51 (37)

6.10.5.- Preparació de 2-al·lil-6-nitro-1-propargiloxibenzè, **59a**

A una suspensió de 0.59 g (4.2 mmols) de carbonat potàssic en 33 ml d'acetona, s'hi addicionen 0.51 g (2.8 mmols) de 2-al·lil-6-nitrofenol **61a**. La mescla s'agita durant mitja hora a reflux i tot seguit s'hi afegeixen 0.3 ml (0.4 g, 3.3 mmols) de bromur de propargil i es deixa a reflux. Passades 18 hores al cru s'hi afegeixen 20 ml d'aigua i s'extreu amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 573 mg (94% rdt) d'un oli vermell que s'identifica com el producte **59a**.

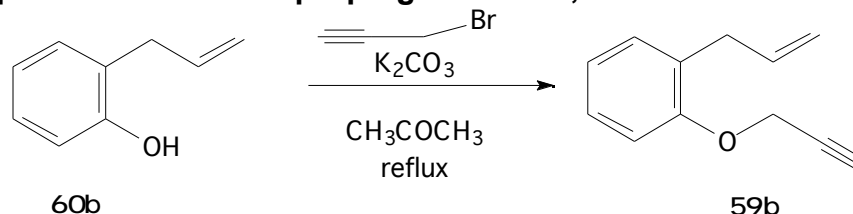
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.58 (t, J ca 2.5 Hz, 1H), 3.59 (d, J= 6.4 Hz, 2H), 4.74 (d, J ca 2.5 Hz, 2H), 5.11-5.20 (m, 2H), 5.99 (m, 1H), 7.24 (m, 1H), 7.49 (dd, J= 7.7 Hz, J= 1.6 Hz, 1H), 7.77 (dd, J= 7.8 Hz, J= 1.3 Hz, 1H)

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 MHz) (ppm): 33.6, 62.3, 76.5, 77.6, 116.9, 123.3, 124.4, 134.9, 135.4, 137.0, 144.2, 148.9

**IR** (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3293, 3082, 2927, 2126, 1528, 1452, 1354, 1260, 1216, 991, 924, 750

**EM** (m/z, %): 217 [ $\text{M}^+$ ] (1), 216 [ $\text{M}^+-1$ ] (2), 176 [ $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_5$ ] (13), 170 (13), 164 (14), 163 (21), 162 [ $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ ] (24), 146 (15), 132 (100), 131 (41), 118 (38), 117 (24), 116 (19), 115 (31), 104 (55), 103 (61), 102 (19), 91 (42), 89 (19), 78 (54), 77 (76), 65 (26), 63 (20), 51 (44), 41 (18)

#### 6.10.6.- Preparació de 2-al·lil-1-propargiloxibenzè, 59b.



A una suspensió de 3.14 g (22.7 mmols) de carbonat potàssic en 40 ml d'acetona, s'hi addicionen 2 ml (2.06 g, 15.1 mmols) de 2-al·lilfenol. La mescla s'agita durant mitja hora a reflux i tot seguit s'hi afegeixen 2.2 ml de bromur de propargil (solució al 80% en pes en toluè,  $d=1.332\text{ g/ml}$ , 2.34 g, 19.6 mmols), i es deixa a reflux. Passades 18 hores a la mescla s'hi afegeixen 30 ml d'aigua i s'extreu diverses vegades amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 2.53 g (98% rdt) d'un oli vermell que s'identifica com el producte **59b** (2000AG(E)3101).

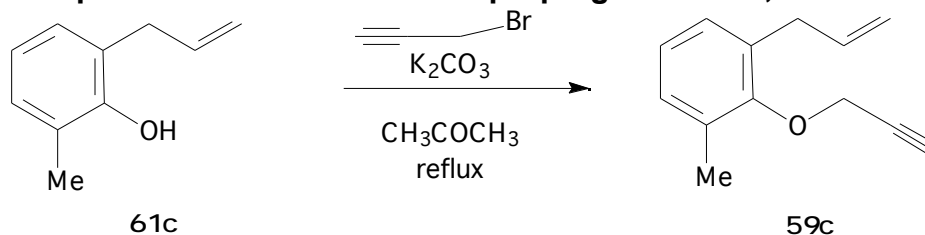
$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz) (ppm): 2.53 (t,  $J=2.5\text{ Hz}$ , 1H), 3.46 (d,  $J=6.7\text{ Hz}$ , 2H), 4.74 (d,  $J=2.3\text{ Hz}$ , 2H), 5.06-5.14 (m, 2H), 6.04 (m, 1H), 6.96-7.03 (m, 2H), 7-20-7.28 (m, 2H)

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 62.5 MHz) (ppm): 34.0, 55.8, 75.0, 78.7, 111.9, 115.31, 121.3, 127.0, 129.1, 129.8, 136.6, 155.1

**IR** (Film) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3295, 3077, 2978, 2914, 2122, 1639, 1599, 1491, 1454, 1262, 1221, 1027, 916, 752

**EM** (m/z, %): 173 (8), 172 [ $\text{M}^+$ ] (56), 171 (14), 157 (15), 133 (35), 132 (14), 131 [ $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_5$ ] (100), 115 (23), 105 (67), 103 (33), 91 [ $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_8$ ] (14), 79 (37), 78 (17), 77 (49), 51 (18)

#### 6.10.7.- Preparació de 2-al·lil-6-metil-1-propargiloxibenzè, 59c.



A una suspensió de 3.14 g (22.7 mmols) de carbonat potàssic en 40 ml d'acetona, s'hi addicionen 2.1 ml (2.08 g, 13.5 mmols) de 2-al·lil-6-metilfenol. La mescla s'agita durant mitja hora a reflux i tot seguit s'hi afegeixen 2.2 ml (2.9

g, 24.5 mmols) de bromur de propargil i es deixa a reflux. Passades 18 hores s'hi afegeixen 30 ml d'aigua i s'extreu amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 2.43 g (97% rdt) d'un oli vermell que s'identifica com el producte **59c**.

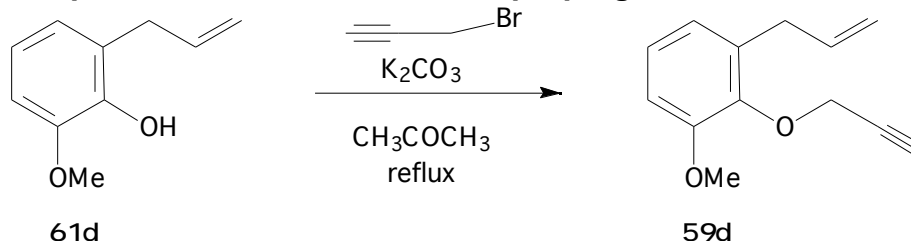
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.33 (s, 3H), 2.51 (t, J ca 2.5 Hz, 1H), 3.46 (d, J= 6.5 Hz, 2H), 4.49 (d, J ca 2.5 Hz, 2H), 5.04-5.11 (m, 2H), 5.90-6.06 (m, 2H), 6.9-7.05 (m, 3H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 15.5, 33.3, 59.4, 74.0, 78.2, 114.8, 123.6, 127.1, 128.4, 130.3, 132.2, 136.3, 153.9

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3297, 3077, 3022, 2978, 2922, 2865, 2125, 1639, 1466, 1365, 1256, 1185, 1086, 1007, 917, 834, 781, 637

**EM** (m/z, %): 186 [M<sup>+</sup>] (48), 185 [M+1] (14), 171 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (42), 147 (41), 146 (16), 145 [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>] (100), 143 (14), 132 [M<sup>+</sup>+1-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O] (41), 131 (20), 119 (64), 117 (32), 115 (31), 91 [M<sup>+</sup>+1- C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O] (89), 77 (29)

#### 6.10.8.- Preparació de 2-al·lil-6-metoxi-1-propargiloxibenzè, **59d**.



A una suspensió de 1.82 g (13.1 mmols) de carbonat potàssic en 40 ml d'acetona, s'hi addicionen 1.4 ml (1.5 g, 9.13 mmols) de 2-al·lil-6-metoxifenol (*o*-eugenol). La mescla s'agita durant mitja hora a reflux i tot seguit s'hi afegeixen 1.0 ml (1.3 g, 11.1 mmols) de bromur de propargil, i es deixa a reflux. Passades 18 hores a la mescla de reacció s'hi afegeixen 30 ml d'aigua i s'extreu amb diclorometà. La fase orgànica s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent al rotavapor. S'obtenen 1.33 g (72% rdt) d'un líquid taronja que s'identifica com el producte **59d**.

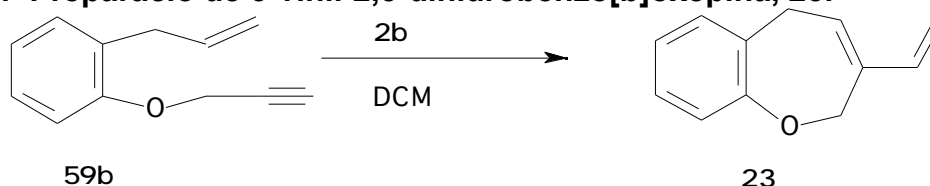
**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.47 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 3.53 (d, J= 6.7 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.74 (d, J= 2.5 Hz, 2H), 5.06-5.15 (m, 2H), 6.01 (m, 1H), 6.81 (d, J= 7.9 Hz, 2H), 7.05 (t<sub>aparent</sub>, J= 7.9 Hz, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 34.1, 55.5, 59.5, 74.5, 79.4, 110.1, 115.3, 121.7, 124.1, 134.5, 137.0, 144.4, 152.3

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3293, 3078, 2937, 2121, 1639, 1585, 1476, 1274, 1201, 1083, 999, 916, 750

**EM** (m/z, %): 203 [M+1] (8), 202 [M<sup>+</sup>] (57), 164 (12), 163 [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>] (100), 135 (30), 105 (21), 103 (42), 91 (25), 77 (14)

#### 6.10.9.- Preparació de 3-vinil-2,5-dihidrobenzo[b]oxepina, **23**.

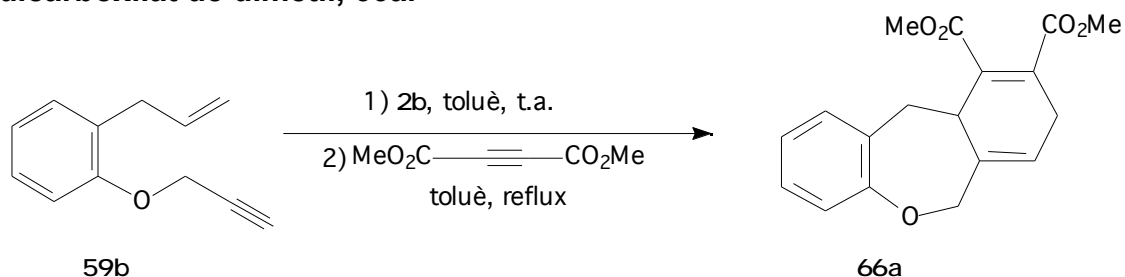


A una solució de 82 mg (0.1 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 60 ml de diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona una solució de 300 mg (1.7 mmols) de **59b** en 10 ml de diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. S'evapora el dissolvent al rotavapor i el cru es cromatografia a través de gel de sílice utilitzant una mescla de ciclohexà-diclorometà (5:1) com a eluent. S'obtenen 123 mg (41 % rdt) d'un oli groc que s'identifica com el producte **23**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 3.59 (d, J= 5.6 Hz, 1H), 4.81 (d, J= 1.8 Hz, 2H), 4.91 (d, J= 17.7 Hz, 1H), 4.93 (d, J= 11.3 Hz, 1H) 5.97 (td, J= 5.6 Hz, J= 0.6 Hz, 1H), 6.24 (dd, J= 17.7 Hz, J= 11.2 Hz, 1H), 7.02-7.28 (m, 4H)

**EM (m/z, %):** 173 [M<sup>+</sup>] (13), 172 [M<sup>+</sup>] (100), 171 (32), 157 (48), 145 (28), 144 (28), 131 (44), 129 (20), 128 (38), 127 (19), 118 (30), 115 (30), 107 (16), 91 (26)

#### 6.10.10.- Preparació de 6,8,10a,11-tetrahidrodibenzo[b,e]oxepina-9,10-dicarboxilat de dimetil, **66a**.



A una solució de 87 mg (0.1 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 40 ml toluè sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.51 g (2.9 mmols) de **59b** en 20 ml de toluè. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.4 ml (0.51 g, 3.6 mmols) d'acetilendicarboxilat de dimetil dissolts en 10 ml de toluè. Després de refluïr durant 5 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor. El residu es purifica per cromatografia en columna en gel de sílice, usant una mescla d'hexà/èter 9:1. S'elueixen 75 mg (8 % rdt) d'un oli que s'identifica com el producte **66a**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.78-2.89 (m, 2H), 2.94-3.06(m, 1H), 3.15-3.28 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 4.07 (d, J ca 12.3 Hz, 1H), 4.62 (d, J ca 12.3 Hz, 1H), 5.81 (d, J= 3.7 Hz, 1H), 6.99 (m, 1H), 7.03 (d, J= 7.4 Hz, 1H), 7.14-7.26 (m, 2H)

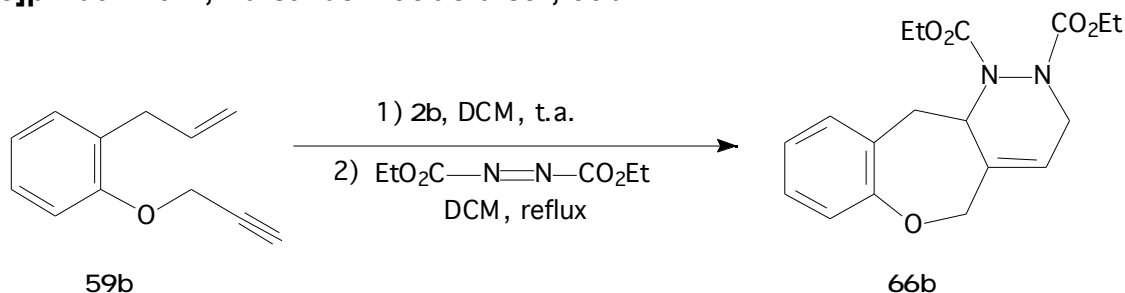
**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 27.8, 39.4, 52.1, 77.14, 120.9, 121.5, 123.6, 127.8, 130.4, 131.7, 132.5, 135.7, 136.4, 159.4, 167.6, 168.1

**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 3443, 2953, 2925, 1729, 1600, 1490, 1456, 1437, 1284, 1129, 1074, 1052, 970, 758

**PM** (masses d'alta resolució):

calculat per C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	314.1154
experimental	314.1158

### 6.10.11.- Preparació d'1,2,3,5,11,11a-hexahidrobenczo[6,7]oxepino[4,3-c]piridazina-1,2-dicarboxilat de dietil, **66b**.



A una solució de 68 mg (0.08 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b**, en 50 ml diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.50 g (1.7 mmols) de **59b** en 20 ml diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.8 ml (0.88 g, 4.5 mmols) d'azodicarboxilat de dietil dissolts en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor, el residu es cromatografia a través de gel de sílice amb una mescla hexà/èter 1:1, i s'elueixen 0.86 g (82 % rdt) d'un oli que s'identifica com el producte **66b**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 1.27-1.38 (m, 6H), 3.21 (m, 2H), 3.80 (m, 1H), 4.14 (d, J ca 12 Hz, 1H), 4.26 (q, J= 7.3 Hz, 4H), 4.32 (m, 1H), 4.55 (d, J ca 12 Hz, 1H), 4.72 (m, 1H), 5.83 (d, J= 3.9 Hz, 1H), 7.04 (q<sub>aparent</sub>, J ca 8 Hz, 2 H), 7.19 (d, J= 7.7 Hz, 1H), 7.26 (d, J= 9.3 Hz, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 16.1, 39.4, 43.2, 56.5, 62.8, 76.5, 121.9, 122.7, 124.7, 128.6, 130.8, 131.9, 137.3, 155.3, 155.8, 160.2

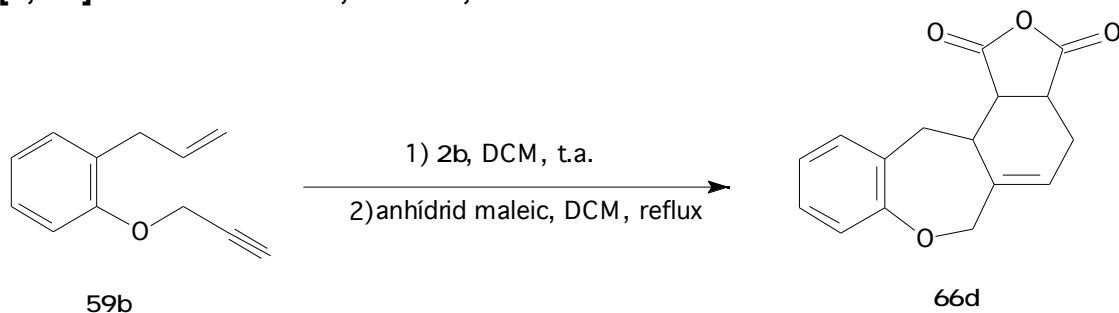
**IR** (Film) (cm<sup>-1</sup>): 2976, 1708, 1604, 1578, 1489, 1419, 1341, 1299, 1259, 1220, 1185, 1122, 1068, 1045, 989, 967, 885, 833, 763

**EM (m/z, %):** 346 [M<sup>+</sup>] (10), 274 (34), 257 (45), 229 (23), 201 (92), 184 (20), 171 (73), 168 (91), 135 (23), , 123 (35), 95 (100), 68 (26)

**PM** (Masses d'alta resolució):

calculat per C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	346.1528
experimental	346.1543

### 6.10.12.- Preparació d'1,3,3a,4,6,12,12a,12b-octahidrobenczo[6,7]oxepino[4,3-e]isobenzofuran-1,3-diona, **66d**.



A una solució de 74 mg (0.09 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 40 ml de diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.51 g (2.9 mmols) de **59b** en 20 ml de diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.47 g (4.7 mmols)

d'anhidrid maleic dissolts en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor, al residu oliós s'hi afegeix èter i cristal·litzen 430 mg (53% rdt) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **66d**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.34 (d<sub>ample</sub>, J= 16.0 Hz, 1H), 2.77-2.86 (m, 2H), 2.95(d<sub>ample</sub>, J= 10.7 Hz, 1H), 3.50-3.52 (m, 2H), 4.07 (dd, J= 14.1 Hz, J= 13.7 Hz, 1H), 4.35 (d, J= 12.8 Hz, 1H), 5.07 (d, J= 12.8 Hz, 1H), 6.13 (m,1H), 6.78-6.88 (m, 2H), 7.04-7.14 (m, 2H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 24.1, 33.7, 37.5, 40.5, 44.9, 69.7, 118.9, 120.9, 124.1, 125.9, 128.0, 131.9, 140.4, 156.2, 171.1, 173.3

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 2959, 1844, 1772, 1486, 1248, 1219, 1178, 1050, 1021, 957, 755

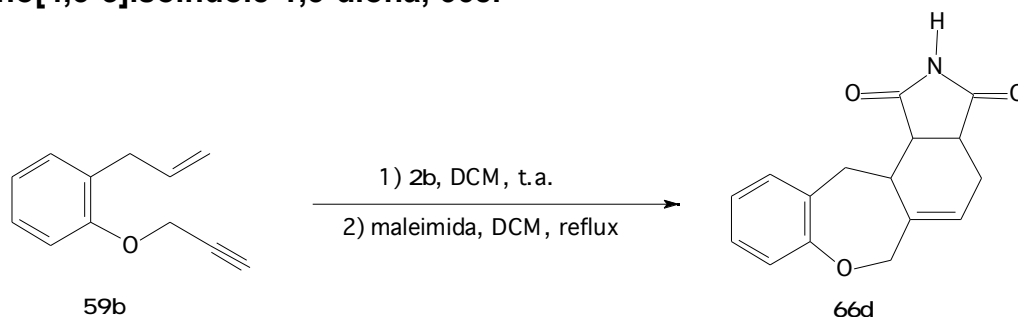
**EM** (m/z, %): 270 (43) [M<sup>+</sup>], 171 (66) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], 107 (100), 92 (17), 91 (59)

**PF**: 184-186°C (2-propanol)

**PM** (Masses d'alta resolució)

Calculat per C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	270.0892
experimental	270.0892

### 6.10.13.- Preparació de 2,3,3a,4,6,12,12a,12b-octahidro-1H-benzo[6,7]oxepino[4,3-e]isoindole-1,3-diona, **66e**.



A una solució de 85 mg (0.11 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 60 ml diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.51 g (2.9 mmols) de **59b** en 30 ml diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.32 g (3.3 mmols) de maleimida dissolts en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor i el residu obtingut es cromatografia a través de gel de sílice utilitzant una mescla d'hexà/acetat d'etil 9:1. S'obtenen 410 mg (51% rdt) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **66e**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) (ppm): 2.23 (d<sub>ample</sub>, J= 15.5 Hz, 1H), 2.76 (dd, J= 15.5 Hz, J= 7.1 Hz, 1H), 2.81 (dd, J= 15.8 Hz, J= 2.9 Hz, 1H), 2.91 (d<sub>ample</sub>, J= 12.9 Hz, 1H), 3.26 (m, 2H), 4.16 (t<sub>aparent</sub>, J ca 13.7 Hz, 1H), 4.31 (d, J= 12.6 Hz, 1H), 5.09 (d, J= 13.2 Hz, 1H), 6.05 (m, 1H), 6.77 (d, J= 7.9 Hz, 1H), 6.81 (t<sub>ample</sub>, J= 7.3 Hz, 1H), 7.03 (d, J= 7.6 Hz, 1H), 7.09 (t<sub>ample</sub>, J ca 8.2 Hz, 1H), 7.79 (s<sub>ample</sub>, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 24.6, 34.5, 38.9, 41.9, 46.0, 70.3, 119.4, 121.4, 125.4, 126.7, 128.5, 132.7, 140.7, 156.8, 178.4, 180.1

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3244, 2917, 2849, 1781, 1720, 1694, 1487, 1453, 1362, 1310, 1221, 1107, 989, 756

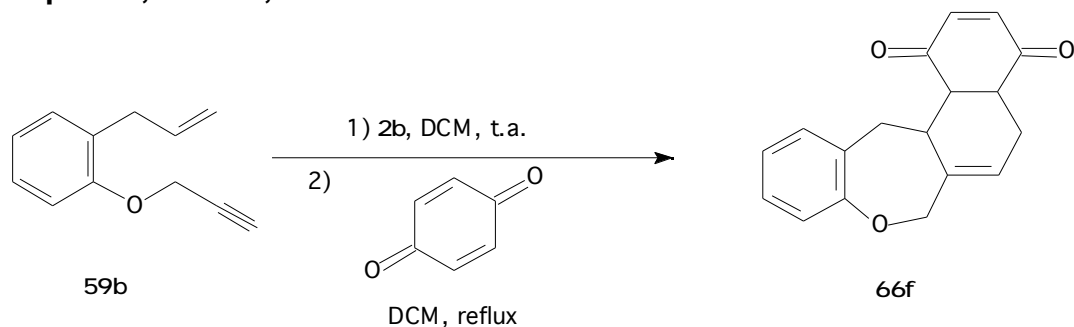
**EM** (m/z, %): 270 (8) [M+1], 269 (45) [M<sup>+</sup>], 172 (23), 171 (68) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>], 107 (100), 91 (50), 77 (21)

**PF**: 177-179°C (èter/diclorometà)



AE:	%N	%C	%H
teòric per C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	5.20	71.36	5.61
experimental	5.37	71.08	5.57
	5.19	71.10	5.59

#### 6.10.14.- Preparació d'1,4,4a,5,7,13,13a,13b-octahidrobenzo[b]nafto[1,2-e]oxepino-1,3-diona, **66f**.



A una solució de 86 mg (0.1 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 30 ml de diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.30 g (1.7 mmols) de **59b** en 20 ml de diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.23 g (2.1 mmols) d'1,4-benzoquinona dissolts en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor, al residu oliós s'hi afegeix èter i cristal·litzen 240 mg (50 % rdt) d'un sòlid que s'identifica com el producte **66f**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.40-2.43 (m, 2H), 2.54 (dd, J= 15.6 Hz, J= 1.8 Hz, 1H), 2.91 (d<sub>ample</sub>, J ca 12.2 Hz, 1H), 3.26 (m, 1H), 3.52 (m, 1H), 3.90 (dd, J ca 15.2 Hz, J ca 12.8 Hz, 1H), 4.32 (d, J ca 13.4 Hz, 1H), 4.92 (d, J ca 13.4 Hz, 1H), 5.68 (d, J= 2.7 Hz, 1H), 6.65-6.81 (m, 2H), 6.89-6.94 (m, 2H), 7.03 (d, J=7.0 Hz, 1H), 7.14 (dd, J= 7.8 Hz, J= 1.2 Hz, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 25.8, 36.6, 38.7, 48.2, 52.0, 75.5, 120.3, 121.4, 122.3, 122.6, 128.0, 129.5, 131.8, 138.1, 138.7, 141.4, 199.8, 200.4

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3059, 2950, 2856, 1687, 1492, 1454, 1264, 1220, 1072, 1002, 773, 756

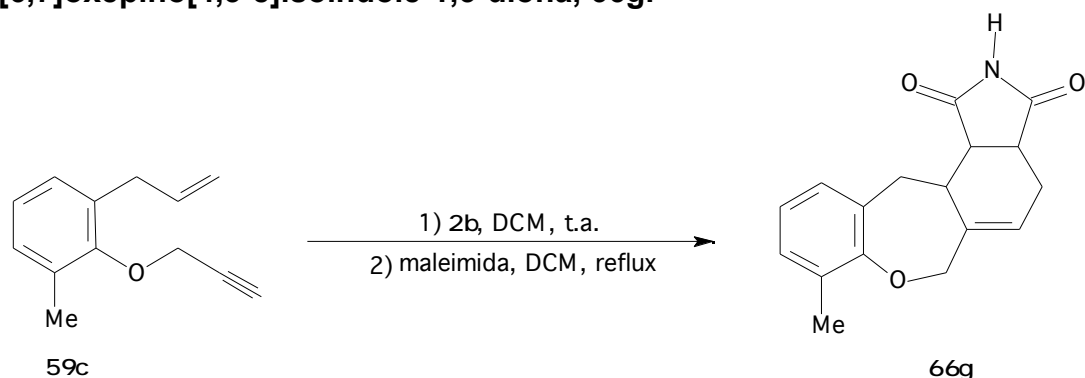
**EM** (m/z, %): 281 [M+1] (4), 280 [M<sup>+</sup>] (19), 174 (19), 173 (30), 172 (22), 171 [M<sup>+</sup>- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>] (100), 91 (21)

**PF**: 129-130°C (ciclohexà)

**PM** (Masses d'alta resolució):

calculat per C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	280.1099
experimental	280.1106

**6.10.15.- Preparació de 8-metil-2,3,3a,4,6,12,12a,12b-octahidro-1H-benzo [6,7]oxepino[4,3-e]isoindole-1,3-diona, 66g.**



A una solució de 53 mg (0.06 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 25 ml de diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.30 g (1.6 mmols) de **59c** en 20 ml de diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.24 g (2.4 mmols) de maleimida dissolta en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor, al residu oliós s'hi afegeix èter i cristal·litzen 230 mg (50% rdt) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **66g**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.17 (s, 3H), 2.21-2.27 (m, 1H), 2.75 (d, J= 7.1Hz, 1H), 2.84 (dd, J=15.0 Hz, J= 3.0 Hz, 1H), 2.96 (d<sub>ample</sub>, J ca 13.3 Hz, 1H), 3.28-3.30 (m, 2H), 4.13 (dd, J= 15.2, J= 14.0 Hz, 1H), 4.41(d, J= 12.5 Hz, 1H), 5.11 (d, J= 12.5 Hz, 1H), 6.09 (m, 1H), 6.75 (dd, J ca 7.3 Hz, J ca 6.7 Hz, 1H), 6.93 (d, J= 6.7 Hz, 1H), 7.01 (d, J= 7.3 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 17.7, 25.0, 35.0, 39.2, 42.3, 46.4, 70.8, 121.3, 125.64, 126.6, 128.7, 130.3, 130.7, 141.4, 155.4, 178.4, 180.1

**EM** (m/z, %): 284 [M+1] (10), 283 [M<sup>+</sup>] (51), 186 (20), 185 [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>] (70), 171 [M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>] (18), 122 (13) 121 (100), 108 (13), 92 (17), 91 (57), 77 (18)

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3520, 3452, 3071, 3153, 2969, 2852, 2776, 1765, 1698, 1478, 1464, 1359, 1206, 1176, 988

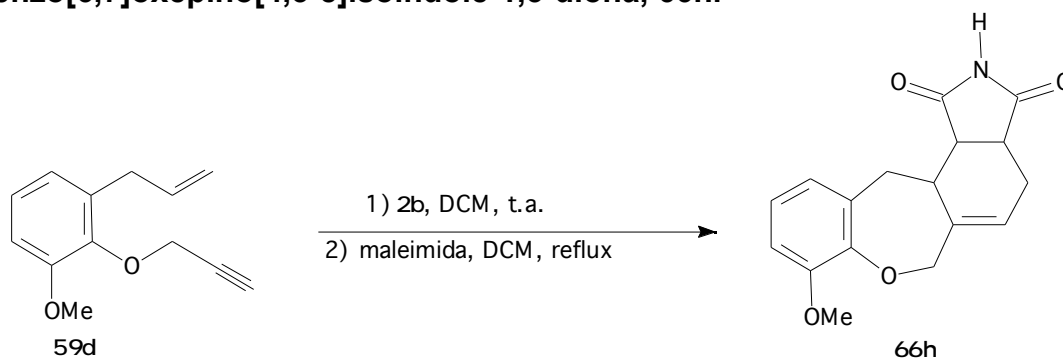
**PF**: 87-90°C (èter)

**PM** (Masses d'alta resolució):

calculat per C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> 283.1208

experimental 283.1214

**6.10.16.- Preparació de 8-metoxi-2,3,3a,4,6,12,12a,12b-octahidro-1H-benzo[6,7]oxepino[4,3-e]isoindole-1,3-diona, 66h.**



A una solució de 73 mg (0.08 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 25 ml de diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 300 mg (1.5 mmols) de **59d** en 25 ml de diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.17 g (1.8 mmols) de maleimida dissolts en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor, al residu oliós s'hi afegeix èter i cristal·litzen 267 mg (61% rdt) d'un sòlid blanc que s'identifica com el producte **66h**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.17-2.23 (m, 1H), 2.72-2.96 (m, 3H), 3.24-3.28 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 4.15 (dd, J= 15.5, J= 13.2 Hz, 1H), 4.50 (d, J= 12.5 Hz, 1H), 5.14 (d, J= 12.5 Hz, 1H), 6.09 (m, 1H), 6.65-6.68 (m, 1H), 6.73-6.83 (m, 2H), 7.99 (s, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 24.6, 34.4, 38.8, 41.9, 46.0, 56.3, 70.7, 110.5, 121.1, 124.5, 126.2, 127.0, 140.3, 146.2, 150.1, 177.9, 179.5

**IR** (KBr) (cm<sup>-1</sup>) 3192, 3072, 2844, 1774, 1708, 1578, 1474, 1437, 1328, 1267, 1210, 1175, 1084, 986, 739, 725

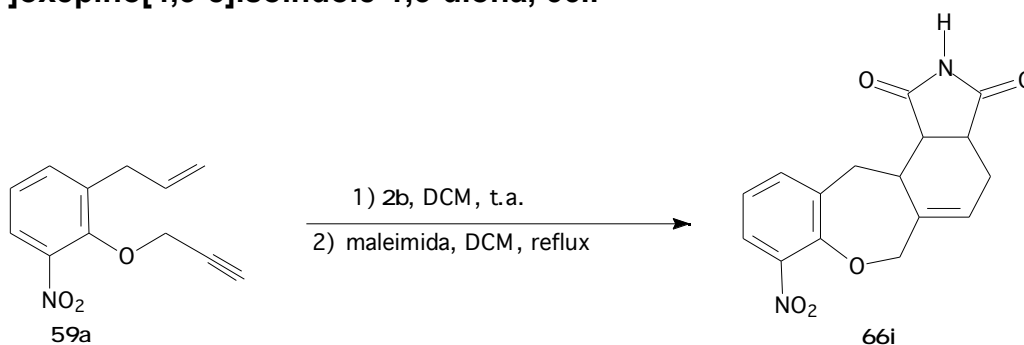
**PF**: 224-225°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/èter)

**EM** (m/z, %): 300 [M+1] (11), 299 [M<sup>+</sup>] (57), 202 (11), 201 (37), 200(11), 170 (11), 169 (38), 141 (14), 138 (13), 100 (37), 136 (12), 124 (11), 91 (36), 77 (13), 65 (19)

**PM** (Masses d'alta resolució):

Calculat per C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	299.1157
Experimental	299.1158

**6.10.17.- Preparació de 8-nitro-2,3,3a,4,6,12,12a,12b-octahidro-1H-benzo[6,7]oxepino[4,3-e]isoindole-1,3-diona, 66i.**



A una solució de 71 mg (0.08 mmols) de catalitzador de Grubbs **2b** en 30 ml de diclorometà sota atmosfera de nitrogen, s'hi addiciona mitjançant una cànula una solució de 0.30 g (1.5 mmols) de **59a** en 20 ml de diclorometà. La mescla s'agita a temperatura ambient durant 5 hores. Seguidament s'hi addicionen 0.18 g (1.8 mmols) de maleimida dissolts en 10 ml de diclorometà. Després de refluir durant 4 dies, s'evapora el dissolvent al rotavapor, al residu oliós s'hi afegeix èter i cristal·litzen 292 mg (62% rdt) d'un sòlid groc que s'identifica com el producte **66i**.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) (ppm): 2.27 (d<sub>ample</sub>, J= 15 Hz, 1H), 2.81 (dd, J= 15.2 Hz, J= 7.0 Hz, 1H), 2.93-3.01 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 4.13-4.24 (m, 1H), 4.53 (d, J= 12.7 Hz, 1H), 5.19 (d, J= 12.7 Hz, 1H), 6.16 (m, 1H), 6.91 (t<sub>aparent</sub>, J= 7.8 Hz, 1H), 7.26 (d, J ca 7.8, 1H), 7.49 (d, J ca 7.8 Hz, 1H), 8.28 (s<sub>ample</sub>, 1H)

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 62.5 MHz) (ppm): 24.7, 34.6, 38.4, 41.7, 45.8, 71.6, 120.9, 123.8, 128.3, 128.9, 135.9, 138.9, 149.6, 177.9, 179.4

**IR (KBr)** (cm<sup>-1</sup>): 3158, 2931, 2853, 1944, 1752, 1718, 1528, 1451, 1354, 1239, 974, 834, 740, 676

**PF:** 209-211°C (diclorometà)

**EM** (m/z, %): 314 [M<sup>+</sup>] (6), 297 (16), 296 (38), 279 (30), 251 (16), 225 (19), 208 (20), 181 (17), 180 (33), 170 (23), 153 (13), 152 (45), 141 (18), 115 (15), 92 (31), 91 (100)

**PM** (Masses d'alta resolució):

Calculat per C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	314.0903
Experimental	314.0909

## **7.- Bibliografia.**



- 1891CB3144** Pechmann, H. von; Baltzer, O. *Ber.* **1891**, 24, 3144
- 1902AP345** Camps, R. *Arch. Pharm.* **1902**, 240, 345
- 1923CB1879** Tschitschibabin, A.E. *Ber.* **1923**, 56, 1879
- 1927CB2433** Tschitschibabin, A.E.; Kirssanow, A.W. *Ber.* **1927**, 60, 2433
- 1943JA1992** Kimel, W.; Cope, A.C. *J Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 1992
- 1953AX591** Penfold, B.R. *Acta Cryst.* **1953**, 6, 591
- 1953AX707** Penfold, B.R. *Acta Cryst.* **1953**, 6, 707
- 1958JCS3610** Jones, R.A.; Katritzky, A.R. *J. Chem. Soc.* **1958**, 3610
- 1958JOC2037** Spinner, E. *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 2037
- 1960JCS1237** Spinner, E. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1237
- 1963JOC2163** Castro, C.E.; Stephens, R.D. *J. Org. Chem.* **1963**, 26, 2163
- 1964JOC892** Dinan, F.J.; Tieckelmann, H. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 892
- 1966JA1621** Hammes, G.G.; Spivey, H.O. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1621
- 1967JOC4040** Hopkins, G.C.; Jonak, J.P.; Minnemeyer, H.J.; Tieckelmann, H. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 4040
- 1970ACS2949** Undheim, K.; Reistad, K.R. *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 2949
- 1971JA2897** Borch, R.F.; Bernstein, M.D.; Durst, H.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2897
- 1971JCS(D)1521** Warren, R.G.; Chow, Y.; Ferguson, L.N. *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 1521
- 1972AJC1025** Dainis, I. *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 1025
- 1972AS2255** Aksnes, D.W.; Kryvi, H. *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 2255
- 1972HCA1675** Hug, R.; Hansen, H.J.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta*, **1972**, 55, 1675
- 1972JOC2670** Tsuda, T.; Isogwa, Y.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2670

- 1972TL3769 Corey, E.J.; Fuchs, P.L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769
- 1975JCS(P1)2479 Mathur, S.S.; Suschitzky, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 2479
- 1975JOC2403 Garanti, L.; Sala, A.; Zecchi, G. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2403.
- 1975T2803 Geresh, S.; Levy, O.; Markovits, Y. Shani, A. *Tetrahedron* **1975**, 31, 2803
- 1975TL4467 Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Tohda, Y. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467
- 1976ACR186 Beak, P. *Acc. Chem. Res.* **1976**, 10, 186
- 1977BCJ1510 Hayashi, M.; Yamauchi, K.; Kinoshita, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 1510
- 1977JOC1709 House, H.O.; Phillips, W.V.; Sayer, T.; Yau, C. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1709
- 1977PS355 Dou, H.J.M.; Hassanaly, P.; Kister, J.; Metzger, J. *Phosphorus Sulfur*, **1977**, 3, 355
- 1977S777 Hagihara, N.; Sonogashira, K.; Tohda, Y. *Synthesis* **1977**, 777
- 1977SC559 White, D.A. *Synth. Commun.* **1977**, 7, 559
- 1978JOC66 Padwa, A.; Ku, A.; Ku, H.; Mazzu, A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 66
- 1979JOC1048 Symmes, C.; Quin, L.D. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1048
- 1981ZOR410 Orudzheva, I.M.; Efendiev, T.E.; Aliev, S.M. *Zh. Org. Khim.* **1981**, 17, 410
- 1982JHC1041 Quin, L.D.; Gordon, M.D.; MacDiarmid, J.E. *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, 19, 1041
- 1982S598 Molina, P.; Alajarin, M.; Fresneda, P.M.; Lidon, M.J.; Vilaplana, M.J. *Synthesis* **1982**, 598
- 1983TL1505 McKillop, A.; Tarbin, J.A. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1505
- 1984CHEC329 Uff, B.C. Pyridines and their benzoderivatives (iii) Reactivity of substituents. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* **1984**, vol 2, p 329. Katritzky, A.R.; Rees, Ch.W. Ed. Pergamon Press



- 1984CHEC491** Smalley, R.K. Azepines. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* **1984**, vol. 7, cap. 5-16, pag 491. Katritzky,A.R.; Rees, Ch. W. Ed. Pergamon Press
- 1984CHEC577** Boyd, D.R.; Oxepanes, Oxepines, Thiepanes and Thiepines, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* **1984**, vol. 7, cap. 5-17, pag 577. Katritzky,A.R.; Rees, Ch. W. Ed. Pergamon Press
- 1984JOC1465** Davis, F.A.; McCauley, J.P.; Harakal, M.E. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1465
- 1984JOC722** Wilson, S.R.; Price, M. F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 722
- 1985JA737** Katz, T.J.; Sivavec, T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*,737
- 1985JCS(P2)1423** Kuzuya, M.; Noguchi, A.; Okuda, T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, *9*, 1423
- 1986JOC3125** Padwa, A.; Wong, G.S.K.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3125
- 1986MI1** Rood's Chemistry of Carbon Compounds. Second Edition. Edited by Coffey, S. and Ansell, M.F. Elsevier **1986**, *IV*, C.
- 1987G281** Collina, G.; Forlani, L; Mezzina, E.M.; Sintoni, M.; Todesco, E. *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 281
- 1987H3197** Beugelmans, R.; Chastanet, J.; Georges, R. *Heterocycles* **1987**, *26*, 3197
- 1987JCR(S)353** Crich, D.; Lim, L.B.L. *J. Chem. Res. Synop.* **1987**, 353
- 1987JOC2319** Boger, D.L.; Patel, M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2319
- 1987T1753** Mckillop, A; Tarbin, J.A., *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1753
- 1988CL1045** Kim, Y-H.; Kim, J.Y.; Lee, Ch. H. *Chem. Lett.* **1988**, 1045
- 1988H71** Kim, Y-H.; Kim, J.Y. *Heterocycles* **1988**, *27*, 71
- 1988AJC1209** Hurst, D.T.; Beaumont, C.; Jones, D.T.E.; Kingsley, D.A.; Patridge, J.D.; Rutherford, T.J. *Austr. J. Chem.* **1988**, *41*, 1209
- 1988JA1636** Trost, B.M.; Tanoury, G.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1636
- 1988JOC1405** Boger, D.L.; Patel, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1405
- 1988JOC449** Gilbert, J.C.; Kelly, T.A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 449
- 1988T7587** Gilbert, J.C.; Kelly, T.A. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7587

- 1988TL3041 Padwa, A.; Norman, B.H. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29 (25), 3041
- 1989AP93 Wanner, K.; Hoefner, G. *Arch.Pharm. (Weunheim, Ger.)* **1989**, 322, 93
- 1989CJC1147 Katritzky, A.R. *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1144
- 1989JOC3077 Lee, C.H.; Kordp, J.D.; Kohn, H.J. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3077
- 1989MI1 Rodriguez, J.G.; Canoira, L. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1989**, 38, 351
- 1989OM1620 Katz, T.J.; Sivavec, T.M. *Organometallics* **1989**, 8,1620
- 1989T7093 Yadla, R.; Rehman, H.; Rao, J.M. *Tetrahedron* **1989**, 45, 7093
- 1990ACR34 Trost, B.M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 34
- 1990JMC585 Alker, D.; Campbell, S.F.; Cross, P.E.; Burges, R.A.; Carter, A.J.; Gardiner, D.G. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 585
- 1990JOC4801 Padwa, A.; Norman, B.H. *J.Org.Chem.* **1990**, 55, 4801
- 1990JOC6098 Lee, C.H.; Kohn, H.J. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6098
- 1990S753 Shim, Y. K.; Youn, J.I.; Chun, J.S.; Park, T.H.; Kim, M.H.; Kim,W.J. *Synthesis* **1990**, 753
- 1990T4003 Grigg, R.; Sridharan, V.; Stevenson, P.; Sukirthalingam, S.; Worakun, T. *Tetrahedron* **1990**, 46, 4003
- 1991JA361 Arduengo III, A.J.; Harlow, R.L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361
- 1991JOC4456 Fournier, J.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H.; Lécolier, S. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4456
- 1991S327 Andreae, S.; Schmitz, E. *Synthesis* **1991**, 327
- 1991S753 Haake, M.; Schümmelfeder, R. *Synthesis* **1991**, 753
- 1991TL3647 Trost, B.M.; Trost, M.K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3647
- 1991TL6421 Echavarren, A.M.; De Mendoza, J.; Prados, P.; Zapata, A. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 6421
- 1992JCS(P1)365 Ranu, B.C.; Sanjay, B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1992**, 365
- 1993BSF856 Baudin, J.B.; Hareau, G.; Julia, S.A.; Lorne, R.; Ruel, O. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 856

- 1993JA7313** Iseki, Y.; Watanabe, E.; Mori, A.; Inoue, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7313
- 1993JA9856** Fu, G.C.; Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856
- 1993SC1507** Bulman Page, P.C.; Graham, A.E.; Bethell, D.; Park, B.K., *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1507
- 1993T1457** Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Villarroya, M. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1457
- 1994JA10801** Kim, S.H.; Bowden, N.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801
- 1994JA4255** Trost, B.M.; Tanoury, G.J.; Lautens, M.; Chan, C.; MacPherson, D.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4255
- 1994JA4268** Trost, B.M.; Romero, D.L.; Rise, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4268
- 1994JA6049** Chatani, N.; Morimoto, T.; Muto, T.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049
- 1994JMC3023** Castro, J.L.; Baker, R.; Guiblin, A.R.; Hobbs, S.C.; Jenkins, M.R.; Russek, M.G.N.; Beer, M.S.; Staton, J.A.; Scholey, K.; Hargreaves, R.J.; Graham, M.I.; Matassa, V.G. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3023
- 1994SC111** Runhua, D.; Yuliang, W.; Yaozhong, J. *Synth. Comm.* **1994**, *24*, 11
- 1994SL1020** Kinoshita, A.; Mori, M. *Synlett* **1994**, 1020
- 1994T437** Arcadi, A.; Cacchi, S.; Carnicelli, V.; Marinelli, F. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 437
- 1995ACR446** Grubbs, R.H.; Miller, S.J.; Fu, G.C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446
- 1995ACS922** Holmgren, E.; Leijnmarck, H.; Rodriguez, B. *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 922
- 1995JCS(P1)623** Fletcher, R.; Lampard, C.; Murphy, J.; Lewis, N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1995**, 623
- 1995JOM195** Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195

- 1995MI1** Villarroya, M. *Al-lilaciones de heterociclos aromáticos ambidentados bajo catálisis por Pd(0)*. Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, **1995**.
- 1995MI2** Farina, V. Transition metal alkyl complexes: oxidative addition and transmetallation, a *Comprehensive Organic Chemistry II*; Abel E.W.; Stone, F.G.A; Wilkinson, G. Eds.; Pergamon Press: New York, **1995**, Vol. 12, Cap. 3.4
- 1995TL6383** Jadhav, P.K.; Woerner, F.J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6383
- 1996AG(E)725** Regitz, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725 (Highlight)
- 1996JA784** Lynn, D.M.; Kanaoka, S.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 784
- 1996JOC1073** Kim, S.H.; Zuercher, W.J.; Bowden, N.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1073
- 1996JOC4175** Leung, M.; Lai, J.; Lau, K.; Yu, H.; Hsiao, H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4175
- 1996JOC8356** Kinoshita, A.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8356
- 1996MI1** Proctor, G.R.; Redparh, J. Monocyclic Azepines. *Heterocyclic compounds*, **1996**, vol 56
- 1996OM4317** Mohr, B.; Lynn, D.M.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1996**, 15, 4317
- 1996OM901** Chatani, N.; Furukawa, N.; Sakurai, H.; Murai, S. *Organometallics* **1996**, 15, 901
- 1996TL2829** Reddy, A.; Narsaiah, B.; Venkataratnam, R.V. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2829
- 1996TL3005** Kobayashi, M.; Masumoto, K.; Nakai, E.; Nakai, T. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3005
- 1997AG(E)2036** Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036
- 1997AG(E)2466** Fürstner, A.; Koch, D.; Langemann, K.; Leitner, W.; Six, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2466.
- 1997JA1375** Barret, A.G.M.; Baugh, S.P.D.; Braddock, D.C.; Flack, K.; Gibson, V.C.; Procopiou, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1375

- 1997JCC549** Percino, M.J.; Chapela, V.M.; Salmón, M.; Espinosa-Pérez, G.; Herrera, A.M.; Flores, A. *J. Chem. Crystallography* **1997**, *27*, 549
- 1997JCS(P1)3081** Hirano, M.; Yakabe, S.; Monobe, H.; Clark, J.; Morimoto, T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1997**, 3081
- 1997JHC1441** Smith, J.O.; Mandal, B.K. *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 1441
- 1997JOC7310** Kirkland, T.A.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310
- 1997TL677** Rutjes, F.; Schoemaker, H.E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 677
- 1997TL5383** Dobbs, A.P.; Jones, K.; Veal, K.T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5383
- 1998AG(E)2490** Weskamp, T.; Schattenmann, W.C.; Spiegler, M.; Herrmann, W.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490
- 1998CCR1** Pariya, C.; Jayaprakash, K.N.; Sarkar, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1
- 1998JA2343** Harrity, J.; La, D.; Cefalo, D.; Visser, M.; Hoveyda, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2343
- 1998JA8305** Fürstner, A.; Szillat, H.; Gabor, B.; Mynott, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305
- 1998JCS(P1)371** Armstrong, S.K.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371
- 1998JMC(A)1** Ivin, K. J.; *J. Mol. Cat. A. Chem.* **1998**, *133*,1
- 1998JMC(A)29** Randall, M.L.; Snapper, M.L. *J. Mol. Cat. A. Chem.* **1998**, *133*, 29
- 1998JOC1001** Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Pace, P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1001
- 1998JOC864** Chang, S.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 864
- 1998OM3460** Chang, S.; Jones II, L.; Wang, C.; Henling, L.H.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1998**, *17*, 3460
- 1998SC319** Venkateshwar Rao, T.; Sain, B.; Kumar, K.; Murthy, P.S.; Prasada Rao, T.S.R.; Joshi, G.C. *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 319
- 1998SL1** Trost, B.M.; Krische, *Synlett* **1998**,1
- 1998SL746** Monteiro, N.; Balme, G. *Synlett* **1998**, 746

- 1998T14869** Cerezo, S.; Cortés, J.; Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R.; Roglans, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869
- 1998T4413** Grubbs, R.H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413
- 1998TL1313** Jaime-Figueroa, S.; Liu, Y.; Muchowski, J.M.; Putman, D.G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1313
- 1998TL4139** Grigg, R.; Sridharan, V.; York, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4139
- 1998TOC133** Mori, M. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 133
- 1999EJOC3305** Arcadi, A.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Marinelli, F.; Pace, P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3305
- 1999JA791** Kingsbury, J.S.; Harrity, J.P.A.; Bonitateebus, P.J.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791
- 1999JOC7618** Katritzky, A. R.; Qiu, G.; Yang, B.; He, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7618
- 1999TL1721** Sunami, S.; Sagara, T.; Ohkubo, M.; Morishima, H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1721
- 1999TL2247** Scholl, M.; Trnka, T.M.; Morgan, J.P.; Grubbs, R.H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247
- 1999TL2817** Blanco-Urgoiti, J.; Casarrubios, L.; Pérez-Castells, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2817
- 1999TL4137** Maynard, H.D.; Grubbs, R.H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137
- 1999TL4761** Hanson, P.R.; Probst, D.A.; Robinson, R.E.; Yau, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4761
- 1999TL8657** Ahmed, M.; Barret, A.G.M.; Braddock, D.C.; Cramp, S.M.; Procopiou, P.A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657
- 2000AG(E)3012** Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012
- 2000AG(E)3101** Renaud, J.; Graf, C.; Oberer, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3101
- 2000AG(E)3896** Yao, Q. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3896
- 2000AG(E)3898** Schürer, S.C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3898

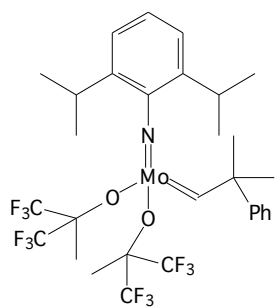
- 2000JA6785** Fürstner, A.; Szillat, H.; Stelzer, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785
- 2000JA8168** Garber, S.B.; Kingsbury, J.S.; Gray, B.L.; Hoveyda, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168
- 2000MI1** Cortés, J. *Al·lilació de compostos nitrogenats acídics sota catàlisi per Pd(0). Macrocicles nitrogenats i llurs complexos metàl·lics.* Tesi Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona. **2000**.
- 2000OL1259** Paquette, L.A.; Schloss, D.J.; Efremov, I.; Fabris, F.; Gallou, F.; Méndez-Andino, J.; Yang, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259
- 2000OL4075** Jafarpour, L.; Nolan, S.P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075
- 2000S1766** Bentz, D.; Laschat, S. *Synthesis* **2000**, 1766
- 2000SL1007** Ahmed, M.; Arnauld, T.; Barret, A.G.M.; Braddock, C.; Procopiou, P. *Synlett* **2000**, 1007
- 2000SL1294** Lane, C.; Snieckus, V. *Synlett* **2000**, 1294
- 2000T9781** Dougherty, J.M.; Probst, D.A.; Robinson, R.E.; Moore, J.D.; Klein, T.A.; Snelgrove, K.A.; Hanson, P.R. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9781
- 2001ACR18** Trnka, T. N.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18
- 2001ASC184** Sémeril, D.; Cléran, M.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 184
- 2001CC37** Dowden, J.; Savovic, J. *Chem. Commun.* **2001**, 37
- 2001CEJ945** Hoveyda, A.H.; Schrock, R.R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945
- 2001MI1** Congrès ESOC-12. Juliol 2001. Groningen (Holanda)
- 2001OL1411** Ahn, Y. M.; Yang, K.L.; Georg, G.I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1411
- 2001OL2607** Lovely, C.J.; Seshadri, H.; Wayland, B.R.; Cordes, A.W. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2607
- 2001S654** Mori, M.; Kitamura, T.; Sato, Y. *Synthesis* **2001**, 654
- 2001SL397** Ackermann, L.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *Synlett* **2001**, 397
- 2001SL605** Moore, J.D.; Sprott, K.T.; Hanson, P.R. *Synlett* **2001**, 605

- 1999EJOC3305** Arcadi, A.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Marinelli, F.; Pace, P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3305
- 2001TL7029** Rosillo, M.; Casarrubios, L.; Dominguez, G.; Pérez-Castells, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7029

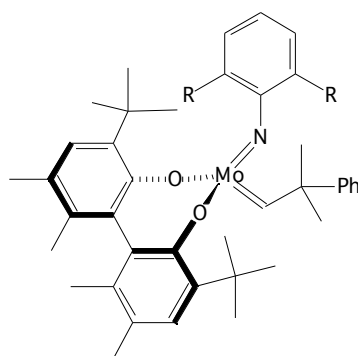
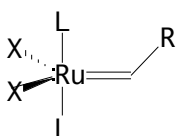


## **8.- Índice de fórmulas.**

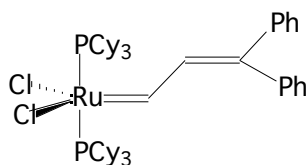




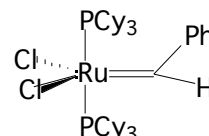
1a

1b R= *i*Pr  
1c R= Me

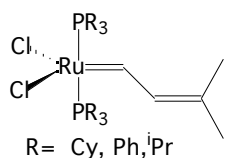
2



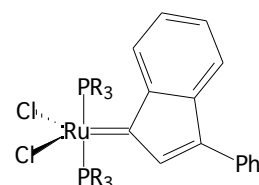
2a



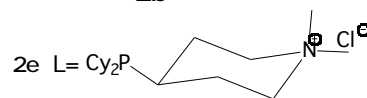
2b

R= Cy, Ph, *i*Pr

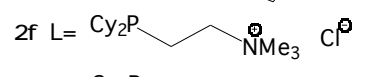
2c



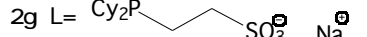
2d



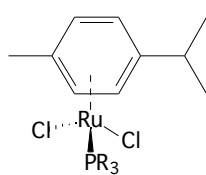
2e



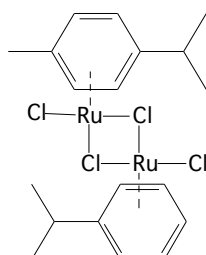
2f



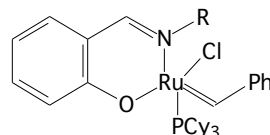
2g

R= Cy, *i*Pr, Ph

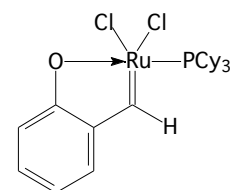
3



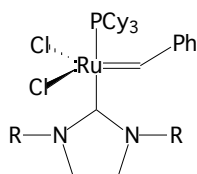
3a



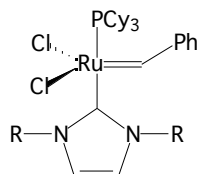
4



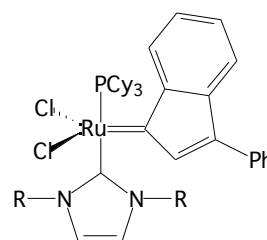
5



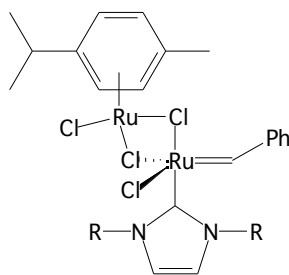
6a



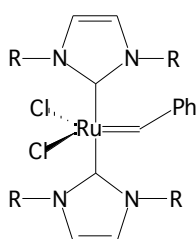
6b



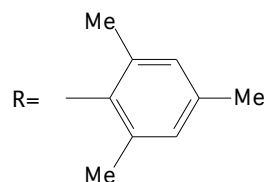
6c



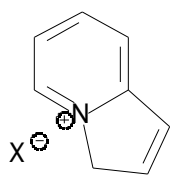
6d



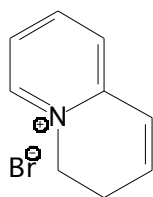
6e

(tBuO)<sub>3</sub>W

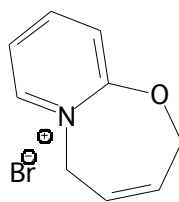
7



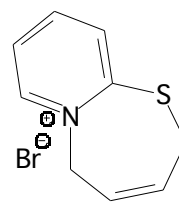
8



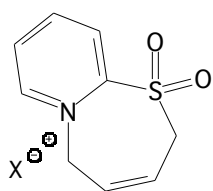
9



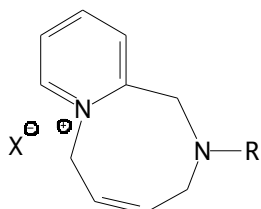
10



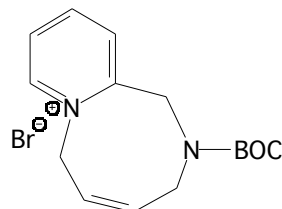
11



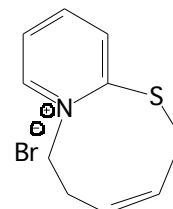
12



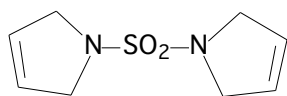
13



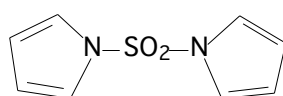
13b



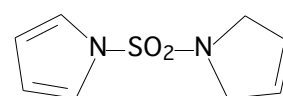
14



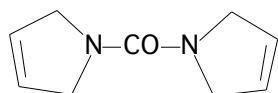
15



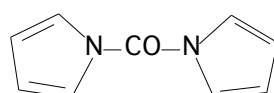
15a



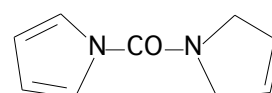
15b



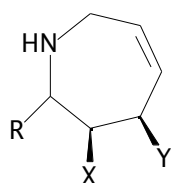
16



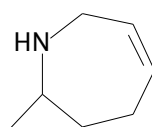
16a



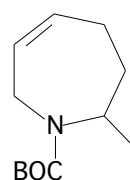
16b



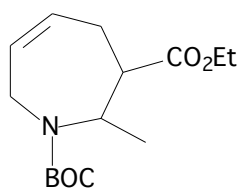
17



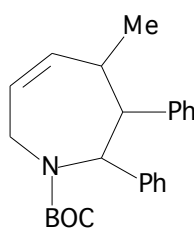
17a



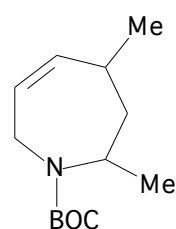
17b



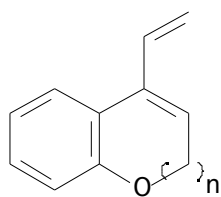
17c



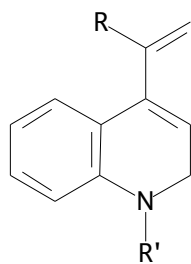
17e



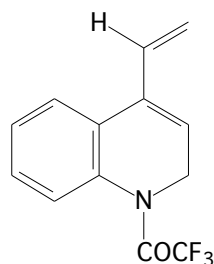
17f



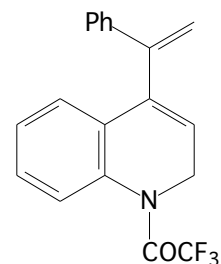
n= 1 18  
n= 2 19



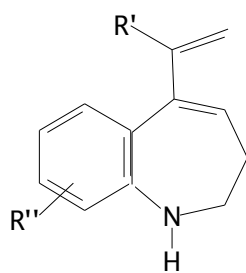
20



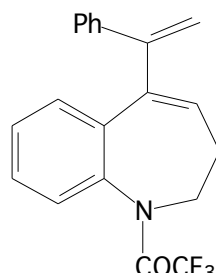
20a



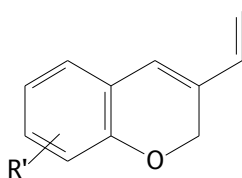
20b



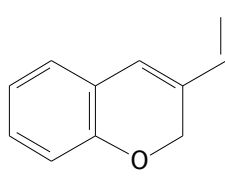
21



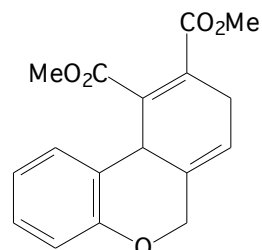
21a



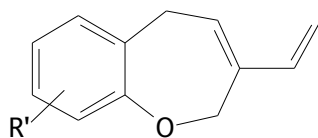
22



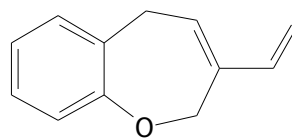
22a



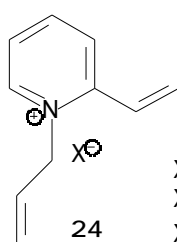
22b



23

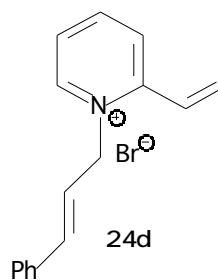


23a

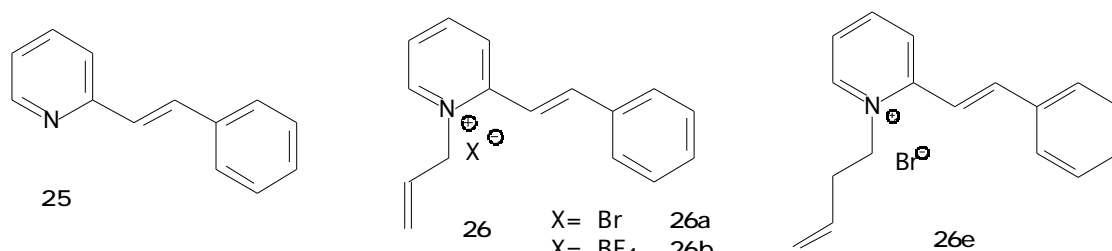


24

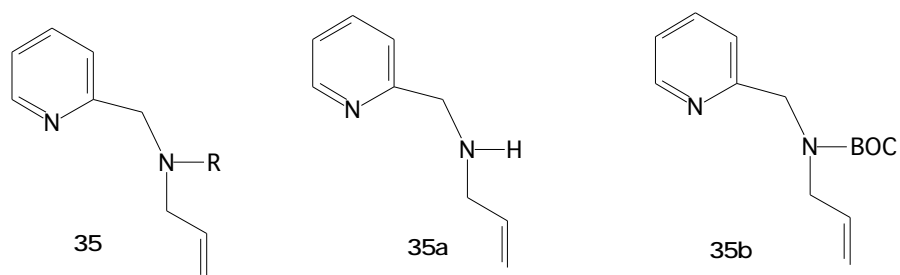
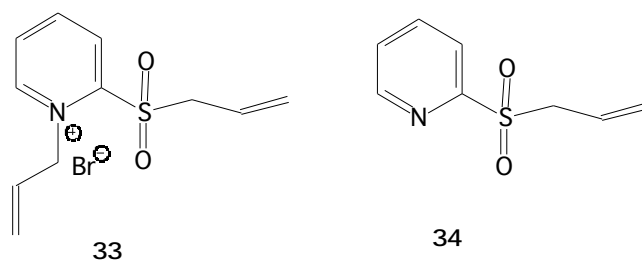
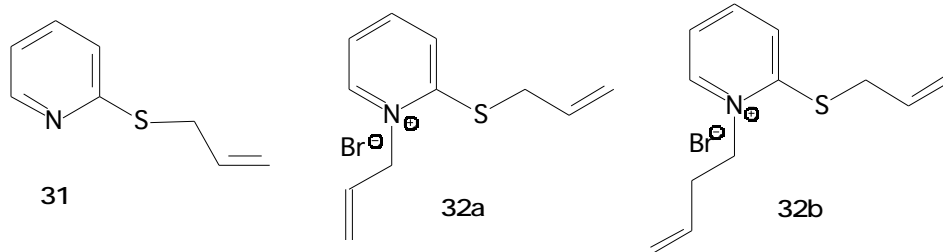
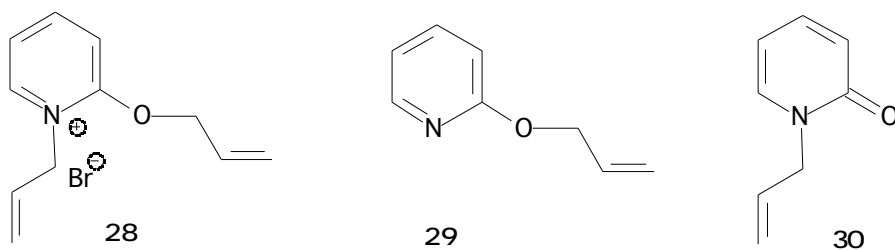
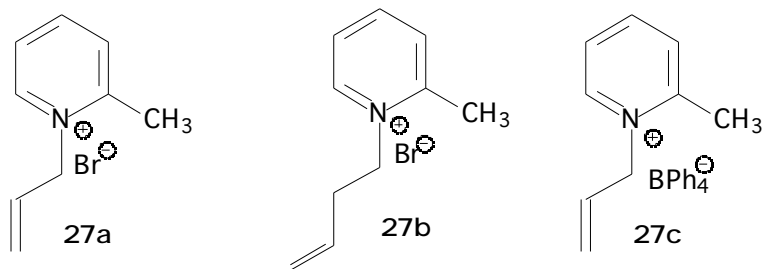
X= Br 24a  
X= BF<sub>4</sub> 24b  
X= BPh<sub>4</sub> 24c

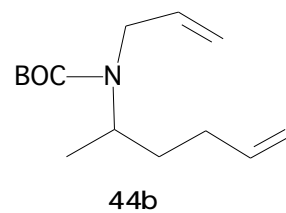
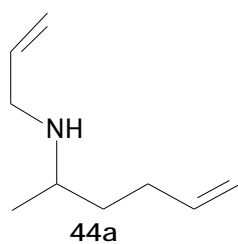
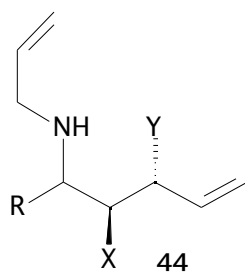
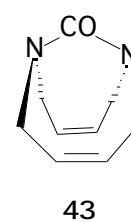
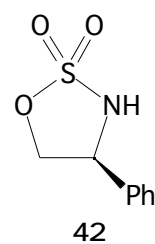
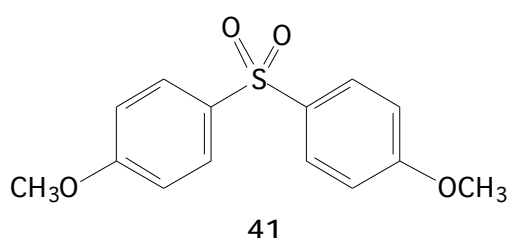
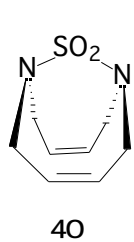
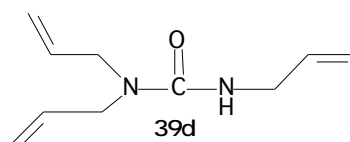
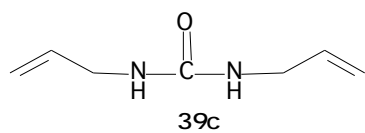
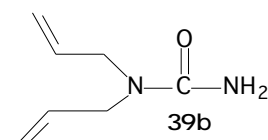
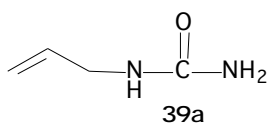
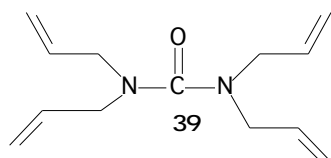
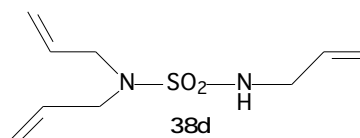
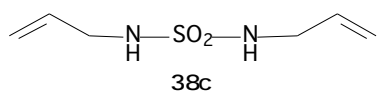
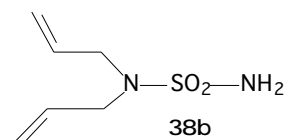
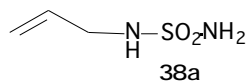
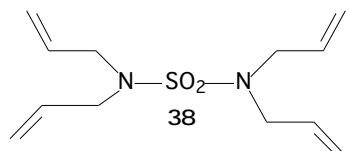
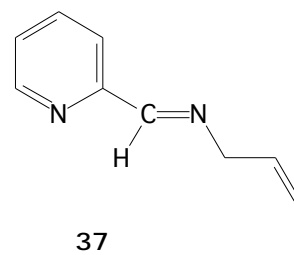
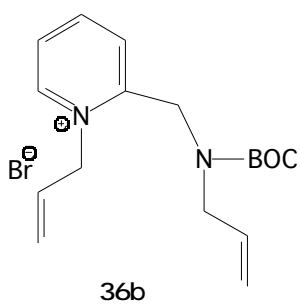
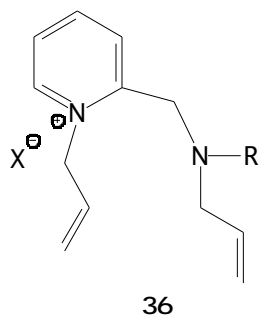


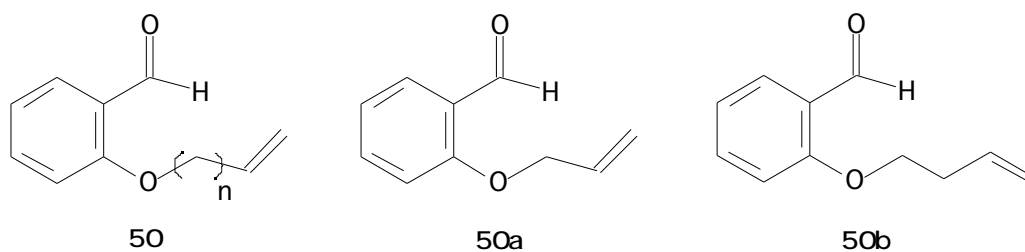
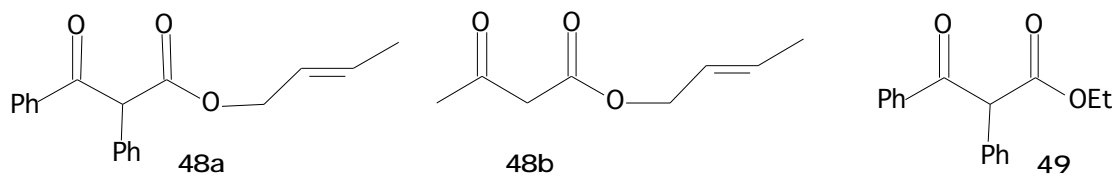
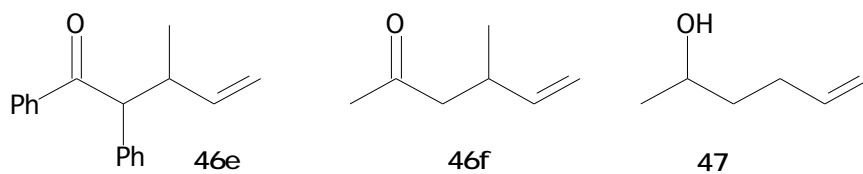
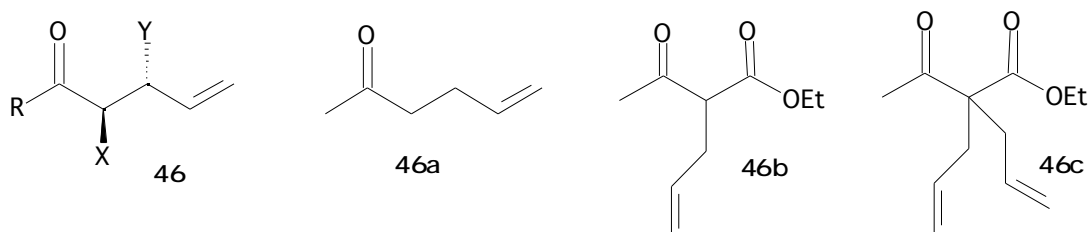
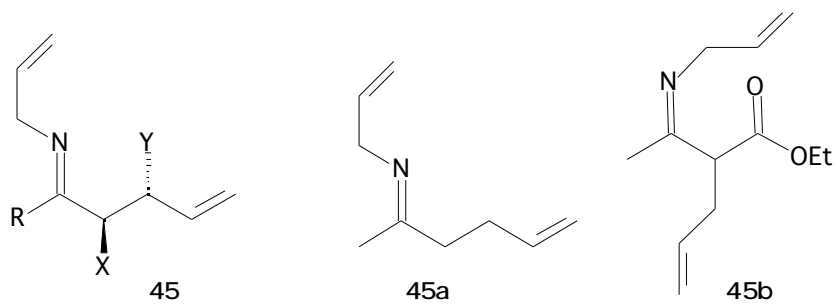
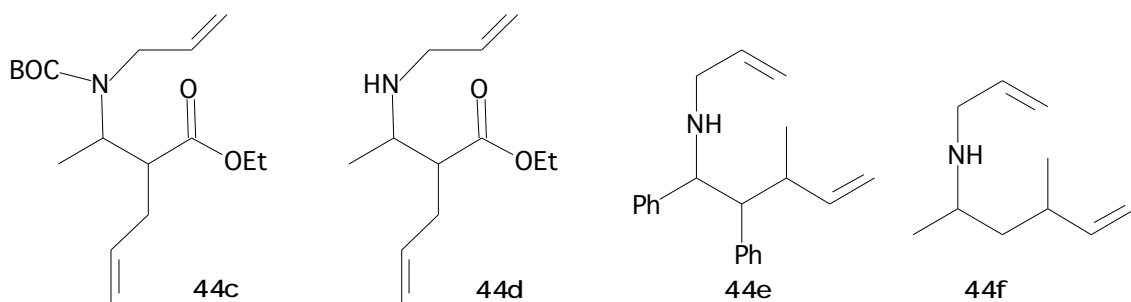
24d



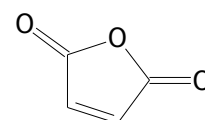
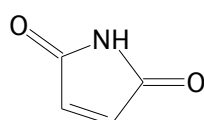
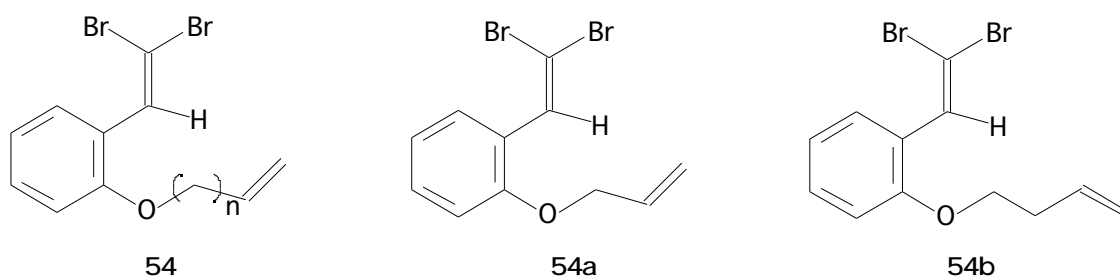
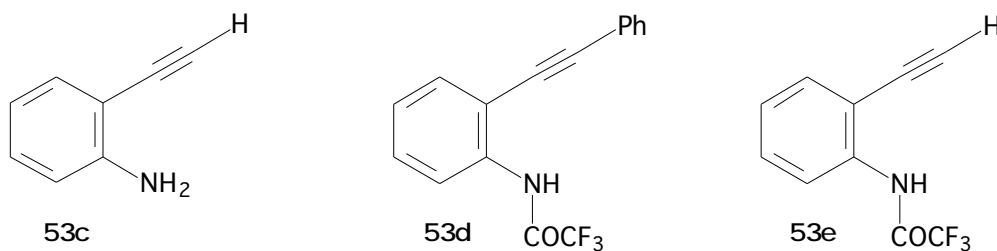
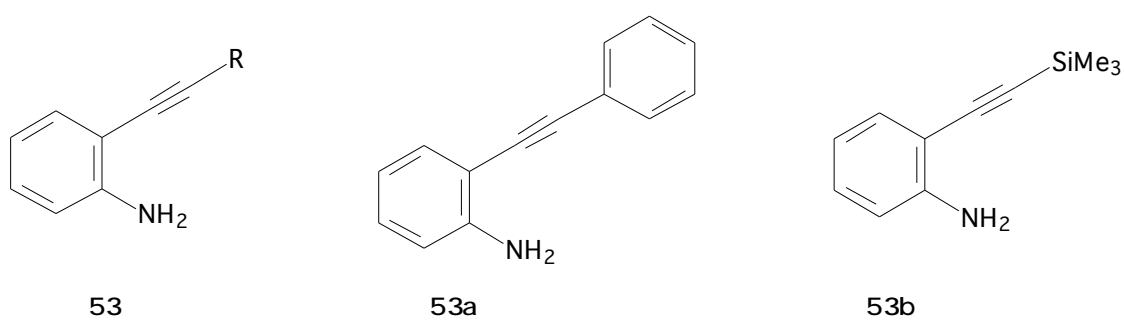
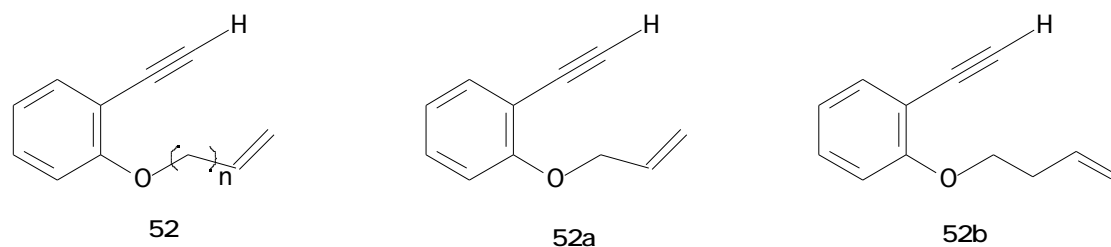
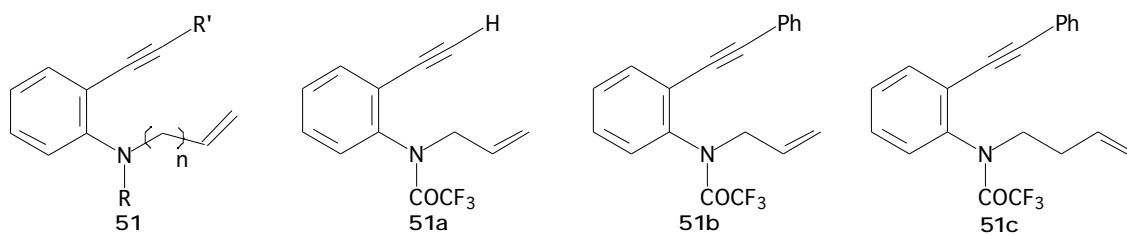
X= Br 26a  
 X= BF<sub>4</sub> 26b  
 X= PF<sub>6</sub> 26c  
 X= BPh<sub>4</sub> 26d

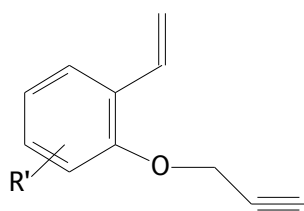




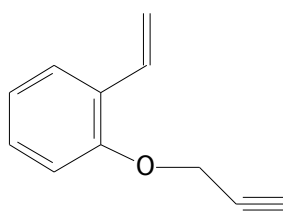




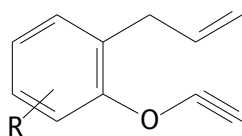




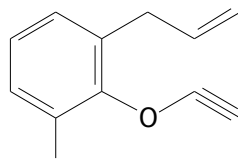
58



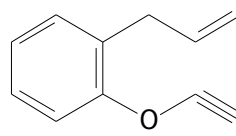
58a



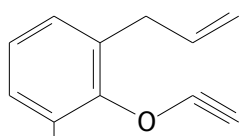
59



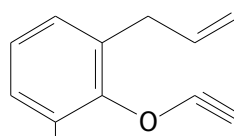
59a



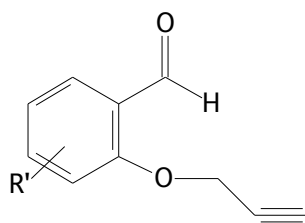
59b



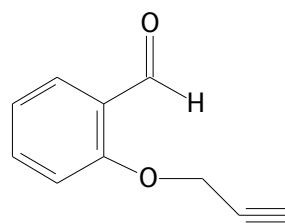
59c



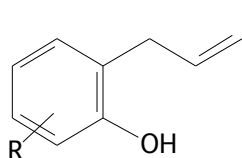
59d



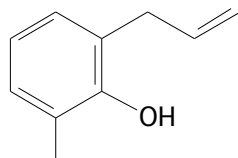
60



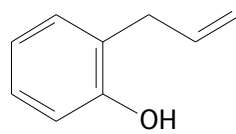
60a



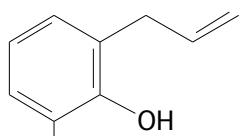
61



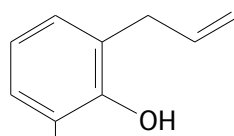
61a



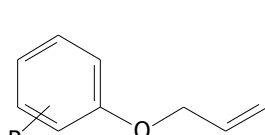
61b



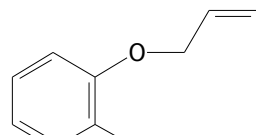
61c



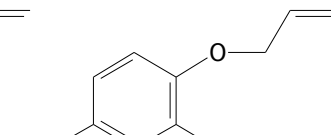
61d



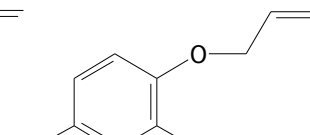
62



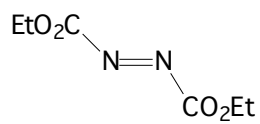
62a



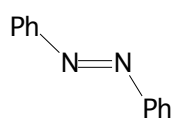
62b



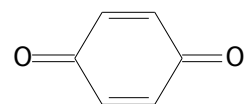
62c



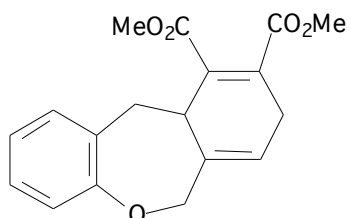
63



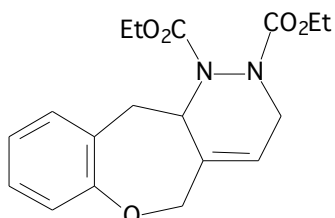
64



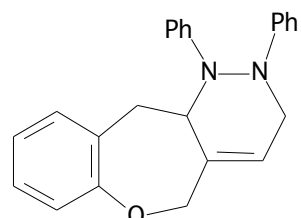
65



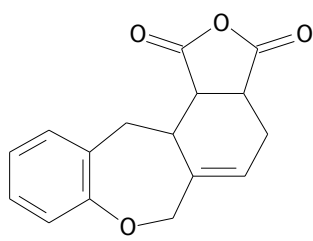
66a



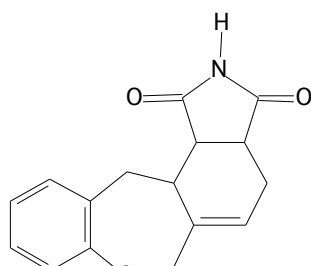
66b



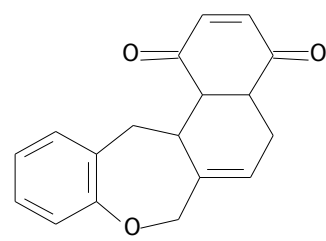
66c



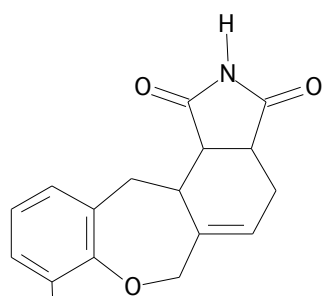
66d



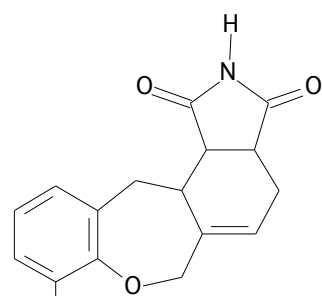
66e



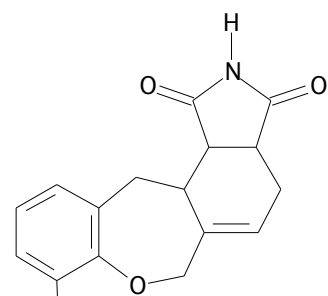
66f



66g



66h



66i