



# Inhaltsverzeichnis

<b>ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>1</b>
1. Einleitung.....	1
2. Lignane.....	2
3. Theoretische Grundlagen und Anwendungen der Heck-Reaktion .....	8
3.1 Mechanismus der Heck-Reaktion.....	9
3.2 Anwendungen der Heck-Reaktion in der Synthese .....	17
4. Carbopalladierung von Alkinen .....	19
4.1 Die Carbopalladierung von Alkinen in der Synthese.....	20
5. Domino-Reaktionen.....	22
5.1 Domino-Reaktionen in der Organischen Synthese.....	24
<b>AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>27</b>
1. Stand der Forschung zu Beginn der Arbeit.....	27
2. Zielsetzung und Planung der Arbeit .....	29
<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>31</b>
1. Entwicklung der Domino-Reaktion zum Aufbau des Allylalkohols 122.....	31
1.1 Synthese des Benzylarylethers 123.....	31
1.2 Entwicklung der Domino-Sonogashira/Carbopalladierungs/Heck-Reaktion.....	36
1.3 Die Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion.....	41
1.3.1 Mechanismus der Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion .....	49
1.3.2 Untersuchungen zur Silyl-freien Domino-Reaktion.....	51
1.3.3 Diskussion der spektroskopischen Daten des Allylalkohols 122.....	53
2. Synthese von Linoxepin (4) .....	56
2.1 Diskussion der spektroskopischen Daten von Linoxepin (4).....	63
2.2 Synthese von (+)- und (-)-Linoxepin (4) .....	66
3. Untersuchungen zur Diastereoselektiven Synthese des Linoxepins.....	70
4. Synthese der Linoxepin-Analoga .....	78
4.1 Untersuchungen zur Synthese substituierter Phenole des Typs 204.....	79



4.2	Synthese von Benzylbromiden des Typs <b>205</b> .....	82
4.3	Synthese der Allylalkohole des Typs <b>126</b> .....	85
4.3.1	Diskussion der spektroskopischen Daten des 12-Methyl-substituierten Allylalkohols <b>263a</b> .....	88
4.4	Synthese der anellierten Oxepine des Typs <b>127</b> .....	93
<b>5.</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen zur Stabilität der chiralen Achse der Oxepine</b> .....	<b>98</b>
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>107</b>

## **EXPERIMENTELLER TEIL ..... 113**

<b>1.</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken</b> .....	<b>113</b>
1.1	Instrumentelle Analytik.....	113
1.2	Chromatographische Methoden.....	115
<b>2.</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)</b> .....	<b>117</b>
2.1	AAV1: Domino-Carbopalladierungs/Heck-Reaktion.....	117
2.2	AAV2: Pinnick-Oxidation zur Carbonsäure .....	117
2.3	AAV3: Ozonolyse mit <i>in-situ</i> -Lactonisierung.....	117
<b>3.</b>	<b>Herstellung von Reagenzien</b> .....	<b>118</b>
3.1	Herstellung eines sterisch anspruchsvolleren Wittig-Salzes.....	118
3.1.1	Methyl(tris- <i>o</i> -tolyl)phosphoniumiodid ( <b>137</b> ) .....	118
3.2	Herstellung von Pd(COD)(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	118
3.2.1	Bis(acetonitril)dichloropalladium(II).....	118
3.2.2	Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II).....	119
3.2.3	(1,5-Cyclooctadien)bis(trimethylsilylmethyl)palladium(II) ( <b>161</b> ).....	119
<b>4.</b>	<b>Synthese von Linoxepin (4)</b> .....	<b>120</b>
4.1	Synthese des Allylsilans <b>124</b> .....	120
4.1.1	2-Brom-3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyd ( <b>128</b> ).....	120
4.1.2	2-Brom-6-methoxy-3-(2-methoxyvinyl)phenol ( <b>129</b> ).....	121
4.1.3	2-(2-Brom-3-hydroxy-4-methoxyphenyl)acetaldehyd ( <b>130</b> ).....	122
4.1.4	( <i>Z</i> )-2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenol ( <b>124</b> ) .....	123
4.2	Synthese des Benzylbromids <b>114</b> .....	124
4.2.1	5-Iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol ( <b>144</b> ).....	124
4.2.2	5-Iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-carbaldehyd ( <b>145</b> ) .....	124
4.2.3	(5-Iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methanol ( <b>142</b> ).....	125
4.2.4	4-(Brommethyl)-5-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol ( <b>114</b> ).....	126



4.2.5	Benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxole-4-carbaldehyd ( <b>140</b> ).....	126
4.2.6	Benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-ylmethanol ( <b>141</b> ) .....	127
4.2.7	Elektrophile aromatische Iodierung zum (5-Iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methanol ( <b>142</b> )	128
4.3	Synthese des Allylalkohols <b>122</b> .....	129
4.3.1	( <i>Z</i> )-(4-(2-Brom-3-((5-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methoxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)trimethylsilan ( <b>123</b> ).....	129
4.3.2	( <i>Z</i> )-3-(4-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)prop-2-in-1-ol ( <b>146</b> ).....	130
4.3.3	(11-Methoxy-7-vinyl-8,13-dihydro-7 <i>H</i> -[1,3]dioxol[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6-yl)methanol ( <b>122</b> ).....	131
4.3.4	(7-Ethyl-11-methoxy-13 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6-yl)methanol ( <b>166</b> ).....	133
4.4	Synthese des Linorexeps ( <b>4</b> ).....	134
4.4.1	11-Methoxy-7-vinyl-7,13-dihydro-7 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepine-6-carbaldehyd ( <b>174</b> ).....	134
4.4.2	11-Methoxy-7-vinyl-7,13-dihydro-7 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepine-6-carbonsäure ( <b>173</b> ).....	135
4.4.3	11-Methoxy-7-vinyl-8,13-dihydro-7 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepine-6-carbonsäuremethylester ( <b>177</b> ).....	136
4.4.4	Linorexepin ( <b>4</b> ) .....	137
<b>5.</b>	<b>Untersuchungen zur Synthese von Linorexepin .....</b>	<b>139</b>
5.1	Untersuchung alternativer Syntheserouten zum Linorexepin .....	139
5.1.1	Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan ( <b>162</b> ) .....	139
5.1.2	( <i>Z</i> )-(4-(2-Brom-4-methoxy-3-((5-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methoxy)phenyl)but-2-en-1-yl)trimethylsilan ( <b>163</b> ).....	140
5.1.3	Triisopropyl((11-methoxy-7-vinyl-7,13-dihydro-8 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]-benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6-yl)methoxy)silan ( <b>164</b> ).....	141
5.1.4	( <i>E</i> )-Triisopropyl((11-methoxy-7-(2-(trimethylsilyl)vinyl)-7,13-dihydro-8 <i>H</i> -[1,3]-dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6-yl)methoxy)silan ( <b>165</b> )	142
5.1.5	( <i>Z</i> )-3-(4-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)propionsäuremethylester ( <b>168</b> ) .....	143
5.1.6	( <i>Z</i> )-2-Brom-3-(but-2-en-1-yl)-6-methoxyphenol ( <b>170</b> ) .....	144
5.1.7	( <i>Z</i> )-4-((2-Brom-3-(but-2-en-1-yl)-6-methoxyphenoxy)methyl)-5-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol ( <b>171</b> ) .....	145



5.1.8	( <i>Z</i> )-3-(4-((2-Brom-3-(but-2-en-1-yl)-6-methoxyphenoxy)methyl)benzo- [ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)prop-2-in-1-ol ( <b>172</b> ) .....	146
5.1.9	2-Brom-3-(1-hydroxyallyl)-6-methoxyphenol ( <b>200</b> ) .....	147
5.1.10	1-(2-Brom-3-((5-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methoxy)-4-methoxyphenyl)prop-2- en-1-ol ( <b>201</b> ) .....	148
5.1.11	1-(2-Brom-3-((5-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methoxy)-4-methoxyphenyl)prop-2- en-1-on ( <b>202</b> ) .....	149
5.1.12	1-(2-Brom-4-methoxy-3-((5-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)benzo- [ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methoxy)phenyl)prop-2-en-1-ol ( <b>199</b> ) .....	150
5.2	Untersuchungen zur diastereoselektiven Synthese des Naturstoffs .....	152
5.2.1	(-)-(( <i>Z</i> )-4-(2-Brom-3-((5-(3-(((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)- diphenylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-4-yl)methoxy)-4- methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)trimethylsilan ( <b>194</b> ) .....	152
5.2.2	((1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)((11-methoxy-7-vinyl-7,13- dihydro-8 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6- yl)methoxy)diphenylsilan ( <b>195</b> ) .....	153
5.2.3	( <i>Z</i> )-3-(4-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)- methyl)benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)prop-2-in-1-yl-( <i>S</i> )-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2- phenylpropanoat ( <b>186</b> ) .....	155
5.2.4	(( <i>S</i> )-11-Methoxy-7-vinyl-7,13-dihydro-8 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]- naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6-yl)methyl-( <i>R</i> )-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2- phenylpropanoat ( <b>183</b> ) .....	156
5.2.5	(( <i>R</i> )-11-Methoxy-7-vinyl-7,13-dihydro-8 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':3,4]benzo[1,2- <i>e</i> ]- naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-6-yl)methyl-( <i>R</i> )-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenyl- propanoat ( <b>184</b> ) .....	157
5.2.6	( <i>S</i> )-2-Hydroxy-2-phenylelessigsäureprop-2-in-1-ylester ( <b>188</b> ) .....	159
<b>6.</b>	<b>Synthese der Linoxepin-Analoga .....</b>	<b>160</b>
6.1	Synthese des Fluor-substituierten Analogons <b>287</b> .....	160
6.1.1	1-(Brommethyl)-4-fluor-2-iodbenzol ( <b>227</b> ) .....	160
6.1.2	( <i>E</i> )-(4-(2-Brom-3-((4-fluor-2-iodbenzyl)oxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)- trimethylsilan ( <b>243</b> ) .....	161
6.1.3	( <i>Z</i> )-3-(2-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)- methyl)-5-fluorphenyl)prop-2-in-1-ol ( <b>251</b> ) .....	162
6.1.4	(11-Fluor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1- yl)methanol ( <b>259</b> ) .....	163



6.1.5	11-Fluoro-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbaldehyd ( <b>266</b> ) .....	164
6.1.6	11-Fluor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure ( <b>273</b> ) .....	165
6.1.7	11-Fluor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäuremethylester ( <b>280</b> ) .....	166
6.1.8	12-Fluor-7-methoxy-3 <i>a</i> ,9-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]-oxepin-1(4 <i>H</i> )-on ( <b>287</b> ) .....	167
6.2	Synthese des unsubstituierten Analogons <b>290</b> .....	169
6.2.1	2-Iodbenzylbromid ( <b>234</b> ) .....	169
6.2.2	( <i>Z</i> )-(4-(2-Brom-3-((2-iodbenzyl)oxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)-trimethylsilan ( <b>246</b> ) .....	170
6.2.3	( <i>Z</i> )-3-(2-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)-phenyl)prop-2-in-1-ol ( <b>254</b> ) .....	171
6.2.4	(6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-yl)-methanol ( <b>262</b> ) .....	172
6.2.5	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbaldehyd ( <b>269</b> ) .....	173
6.2.6	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure ( <b>276</b> ) .....	174
6.2.7	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäuremethylester ( <b>283</b> ) .....	175
6.2.8	7-Methoxy-3 <i>a</i> ,9-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1(4 <i>H</i> )-on ( <b>290</b> ) .....	176
6.3	Synthese des Methyl-substituierten Analogons <b>291</b> .....	178
6.3.1	(2-Iod-3-methylphenyl)methanol ( <b>236</b> ) .....	178
6.3.2	1-(Brommethyl)-2-iod-3-methylbenzol ( <b>237</b> ) .....	178
6.3.3	( <i>Z</i> )-(4-(2-Brom-3-((2-iod-3-methylbenzyl)oxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)-trimethylsilan ( <b>247</b> ) .....	179
6.3.4	( <i>Z</i> )-3-(2-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)-6-methylphenyl)prop-2-in-1-ol ( <b>255</b> ) .....	180
6.3.5	(6-Methoxy-12-methyl-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-yl)methanol ( <b>263a</b> ) .....	181
6.3.6	6-Methoxy-12-methyl-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbaldehyd ( <b>270</b> ) .....	183
6.3.7	6-Methoxy-12-methyl-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure ( <b>277</b> ) .....	184



6.3.8	6-Methoxy-12-methyl-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäuremethylester (284).....	185
6.3.9	7-Methoxy-13-methyl-3a,9-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1(4 <i>H</i> )-on (291).....	186
6.4	Synthese des <i>iso</i> -Linnoxepins (289).....	188
6.4.1	(6-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)methanol (231).....	188
6.4.2	5-(Brommethyl)-6-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol (232).....	188
6.4.3	( <i>Z</i> )-(4-(2-Brom-3-((6-iodbenzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)methoxy)-4-methoxyphenyl)-but-2-en-1-yl)trimethylsilan (245).....	189
6.4.4	( <i>Z</i> )-3-(6-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)-benzo[ <i>d</i> ][1,3]dioxol-5-yl)prop-2-in-1-ol (253).....	190
6.4.5	(6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-yl)methanol (261).....	191
6.4.6	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbaldehyd (268).....	192
6.4.7	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure (275).....	193
6.4.8	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2- <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäuremethylester (282).....	194
6.4.9	7-Methoxy-3a,9-dihydro-3 <i>H</i> -[1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2- <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1(4 <i>H</i> )-on (289).....	195
6.5	Synthese des Cl-substituierten Analogons 288.....	197
6.5.1	1-(Brommethyl)-4-chlor-2-iodbenzol (229).....	197
6.5.2	( <i>Z</i> )-(4-(2-Brom-3-((4-chlor-2-iodbenzyl)oxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)-trimethylsilan (244).....	198
6.5.3	( <i>Z</i> )-3-(2-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)-5-chlorophenyl)prop-2-in-1-ol (252).....	199
6.5.4	(11-Chlor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-yl)methanol (260).....	200
6.5.5	11-Chlor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbaldehyd (267).....	201
6.5.6	11-Chlor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure (274).....	202
6.5.7	11-Chlor-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäuremethylester (281).....	202
6.5.8	12-Chlor-7-methoxy-3a,9-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1(4 <i>H</i> )-on (288).....	203



6.6	Synthese des Ester-substituierten Analogons <b>286</b> .....	205
6.6.1	4-(Brommethyl)-3-iodbenzoesäuremethylester ( <b>225</b> ).....	205
6.6.2	( <i>Z</i> )-4-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)methyl)-3-iodbenzoesäuremethylester ( <b>242</b> ).....	206
6.6.3	( <i>Z</i> )-4-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)methyl)-3-(3-hydroxyprop-1-in-1-yl)benzoesäuremethylester ( <b>250</b> ).....	207
6.6.4	1-(Hydroxymethyl)-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-11-carbonsäuremethylester ( <b>258</b> ).....	208
6.6.5	1-Formyl-6-methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-11-carbonsäuremethylester ( <b>265</b> ).....	209
6.6.6	6-Methoxy-11-(methoxycarbonyl)-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure ( <b>272</b> ).....	210
6.6.7	6-Methoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1,11-dicarbonsäuredimethylester ( <b>279</b> ).....	211
6.6.8	7-Methoxy-1-oxo-1,3a,4,9-tetrahydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-12-carbonsäuremethylester ( <b>286</b> ).....	212
6.7	Synthese des Methoxy-substituierten Analogons <b>292</b> .....	213
6.7.1	(2-Iod-5-methoxyphenyl)methanol ( <b>239</b> ).....	213
6.7.2	2-(Brommethyl)-1-iod-4-methoxybenzol ( <b>240</b> ).....	213
6.7.3	( <i>Z</i> )-4-(2-Brom-3-((2-iod-5-methoxybenzyl)oxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)trimethylsilan ( <b>248</b> ).....	214
6.7.4	( <i>Z</i> )-3-(2-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)methyl)-4-methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol ( <b>256</b> ).....	215
6.7.5	(6,10-Dimethoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-yl)methanol ( <b>264</b> ).....	216
6.7.6	6,10-Dimethoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbaldehyd ( <b>271</b> ).....	217
6.7.7	6,10-Dimethoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäure ( <b>278</b> ).....	218
6.7.8	6,10-Dimethoxy-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-carbonsäuremethylester ( <b>285</b> ).....	219
6.7.9	7,11-Dimethoxy-3a,9-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]furo[3',4':6,7]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1(4 <i>H</i> )-on ( <b>292</b> ).....	220
6.8	Untersuchungen zur Synthese des NO <sub>2</sub> -substituierten Analogons.....	222
6.8.1	( <i>Z</i> )-4-(2-Brom-3-((2-iod-4-nitrobenzyl)oxy)-4-methoxyphenyl)but-2-en-1-yl)trimethylsilan ( <b>241</b> ).....	222





6.8.2	( <i>Z</i> )-3-(2-((2-Brom-6-methoxy-3-(4-(trimethylsilyl)but-2-en-1-yl)phenoxy)-methyl)-5-nitrophenyl)prop-2-in-1-ol ( <b>249</b> ).....	223
6.8.3	(6-Methoxy-11-nitro-2-vinyl-2,8-dihydro-3 <i>H</i> -benzo[ <i>e</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepin-1-yl)methanol ( <b>257</b> ) .....	224

## **ANHANG..... 227**

1.	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>227</b>
2.	<b>Kristallstrukturdaten für Lacton 291.....</b>	<b>230</b>
3.	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>236</b>