



Klaas Jan Lohmann (Autor)
**Synthese chiraler thiophenhaltiger Liganden und
ihre Anwendung in der asymmetrischen
Übergangsmetallkatalyse**

Jan Klaas Lohmann

**Synthese chiraler thiophenhaltiger Liganden
und ihre Anwendung in der asymmetrischen
Übergangsmetallkatalyse**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3275>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINER TEIL.....	1
1 EINLEITUNG	1
2 PALLADIUM-KATALYSIERTE REAKTIONEN.....	3
2.1 Die <i>Heck</i> -Reaktion.....	3
2.1.1 Der Katalysator	4
2.1.2 Oxidative Addition	7
2.1.3 Koordination des Alkens	7
2.1.4 Insertion	8
2.1.5 Innere Rotation und β -Hydrid-Eliminierung	10
2.1.6 Ausgewählte Beispiele achiraler <i>Heck</i> -Reaktionen.....	12
2.1.7 Asymmetrische <i>Heck</i> -Reaktionen.....	14
2.2 Palladium-katalysierte Reaktionen allylischer Substrate.....	16
2.2.1 Mechanismus der allylischen Substitution	16
2.2.2 Asymmetrische allylische Substitution.....	19
3 HETEROCYCLISCHE LIGANDEN IN DER ÜBERGANGSMETALLKATALYSE	23
4 AUFGABENSTELLUNG UND PLANUNG DER ARBEIT.....	26
5 SYNTHESE DER PHOSPHAN-OXAZOLIN-LIGANDEN	30
5.1 Retrosynthetische Betrachtungen	30
5.2 Synthese der Liganden 117 , 118 und 119	31
5.3 Synthese des Benzofuran-Liganden 120	33
5.4 Synthese der Liganden 121 und 122	33
5.5 Synthese der Liganden 123 und 124	35
5.6 Synthese der Liganden 125 und 126	36
5.7 Synthese der Liganden 127 und 128	37
5.8 Synthese des Oxazolin-Sulfanyl-Liganden 129	39
5.9 Diskussion der spektroskopischen Daten der synthetisierten Amide, Oxazoline und Phosphan-Oxazolin-Liganden	40
5.10 Synthese des Allylacetats 73	46
6 EINSATZ PHOSPHAN-OXAZOLIN-LIGANDEN IN DER Pd-KATALYSIERTEN ALLYLISCHEN SUBSTITUTION	47

6.1	Allylische Substitution mit Dimethylmalonat als Nucleophil.....	48
6.1.1	Optimierung der Reaktion mit Ligand 117	48
6.1.2	Umsetzung der Liganden 118–129 und 58 unter den für 117 optimierten Bedingungen.....	49
6.1.3	Untersuchung des Einflusses des Gegenions auf die Selektivität/ Reaktivität.....	52
6.1.4	Interpretation der Ergebnisse.....	52
6.2	Allylische Substitution mit Acetylaceton und Acetessigsäuremethyl- ester als Nucleophil.....	53
6.2.1	Diskussion der spektroskopischen Daten von 189	55
7	ASYMMETRISCHE INTERMOLEKULARE HECK-REAKTIONEN	56
8	SYNTHESE VON THIOPHENHALTIGEN LIGANDEN MIT CHIRALEM DIAMID-RÜCKGRAT	58
8.1	Grundlagen zur Synthese der Liganden.....	59
8.1.1	Synthese von <i>ortho</i> -Diphenylphosphanyl-benzoesäuren.....	59
8.1.2	Verknüpfung der Diphenylphosphanylcarbonsäuren mit dem chiralen Cyclohexandiamin 192	60
8.2	Synthese der Liganden 130–134	61
8.2.1	Synthese von Ligand 134 (<i>Trost</i> -Ligand).....	61
8.2.2	Synthese von Ligand 130	61
8.2.3	Synthese von Ligand 131	62
8.2.4	Synthese des Liganden 132	64
8.2.5	Synthese des Liganden 133	65
8.2.6	Diskussion der spektroskopischen Daten von 199 und 131	67
8.3	Synthese der Allylcarbonate 136–138 für eine asymmetrische allylische Substitution.....	71
8.3.1	Allylcarbonat 136	71
8.3.2	Allylcarbonat 137	71
8.3.3	Allylcarbonat 138	72
9	INTERMOLEKULARE ALLYLISCHE SUBSTITUTION MIT DEN LIGANDEN 130–134	73
9.1	Allylierung von Brenzcatechin 215 mit Allylcarbonat 136	73

9.2	Allylierung von Brenzcatechin 215 mit Allylcarbonat 137	74
9.2.1	Interpretation der Ergebnisse	75
9.3	Enantio- und diastereoselektive allylische Substitution	76
10	UMSETZUNG DER ALLYLIERUNGSPRODUKTE ZU HETEROCYCLLEN.....	79
10.1	Synthese von Pyrazol 221	79
10.2	<i>Wacker</i> -Oxidationen der Phenole 217 und 216	79
11	SYNTHESE VON CYCLISIERUNGSVORLÄUFERN FÜR EINE INTRAMOLEKULARE ASYMMETRISCHE ALLYLISCHE SUBSTITUTION	82
11.1	Synthese von Allylacetat 139	82
11.2	Synthese von Allylcarbonat 140	84
11.3	Synthese von Allylcarbonats 141	84
12	INTRAMOLEKULARE ALLYLISCHE SUBSTITUTION	86
12.1	Umsetzung des Allylacetats 139	86
12.2	Umsetzung des Allylcarbonats 140	87
12.3	Umsetzung des Allylcarbonats 141	88
13	ZUSAMMENFASSUNG.....	90
EXPERIMENTELLER TEIL		100
1	ALLGEMEINE METHODEN.....	100
1.1	Verwendete Geräte.....	100
1.1.1	Schmelzpunkte.....	100
1.1.2	Infrarotspektren.....	100
1.1.3	UV/VIS-Spektren.....	100
1.1.4	¹ H-NMR-Spektren	100
1.1.5	¹³ C-NMR-Spektren	101
1.1.6	Massenspektren.....	101
1.1.7	Reaktionen im Mikrowellenofen	101
1.1.8	Elementaranalysen.....	101
1.2	Chromatographische Methoden.....	102
1.2.1	Dünnschichtchromatographie	102
1.2.2	Säulenchromatographie	102
1.2.3	Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	102

1.3	Palladium-Katalysatoren.....	103
2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN (AAV).....	104
2.1	AAV 1: Bromierung von Aromaten	104
2.2	AAV 2: Formylierung von Arylbromiden.....	104
2.3	AAV 3: Oxidation von Aldehyden mit Natriumchlorit.....	104
2.4	AAV 4: Synthese von Carbonsäureamiden via Säurechlorid.....	105
2.5	AAV 5: Syntese von Carbonsäureamiden mit HOBt/EDC	105
2.6	AAV 6: Cyclisierung von Hydroxyamiden zu Oxazolinen.....	105
2.7	AAV 7: Phosphorylierung von lithiierten Aromaten.....	106
2.8	AAV 8: Veresterungen von Carbonsäuren mit Me ₃ SiCl.....	106
2.9	AAV 9: Verseifung von Estern.....	106
2.10	AAV 10: Reduktion von Enonen/Estern mit LiAlH ₄	106
2.11	AAV 11: Acylierung von Allylalkoholen mit Ac ₂ O/CiCO ₂ Et.....	107
2.12	AAV 12: Asymmetrische allylische Substitution (Variante A)	107
2.13	AAV 13: Asymmetrische allylische Substitution (Variante B).....	108
3	SYNTHESE DER PHOSPHAN-OXAZOLIN-LIGANDEN	109
3.1	Synthese der heterocyclischen Carbonsäuren.....	109
3.1.1	Synthese von Carbonsäure 145	109
3.1.2	Synthese von Carbonsäure 157	110
3.1.3	Synthese von Carbonsäure 165	111
3.1.4	Synthese von Carbonsäure 172	113
3.2	Synthese des Liganden 117	114
3.2.1	(<i>S</i>)-3-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäure-(1-hydroxymethyl- 2,2-dimethylpropyl)-amid (146)	114
3.2.2	(<i>S</i>)-2-(3-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)-4-tert-butyl-4,5-dihydro- oxazol (149)	115
3.2.3	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(3-diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)- 4,5-dihydro-oxazol (117)	115
3.3	Synthese des Liganden 118	117
3.3.1	(<i>S</i>)-3-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäure-(1-hydroxymethyl- 2-methyl-propyl)-amid (147).....	117

3.3.2	(<i>S</i>)-2-(3-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (150)	117
3.3.3	(<i>S</i>)-2-(3-Diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (118)	118
3.4	Synthese des Liganden 119	119
3.4.1	4-Benzyl-2-(3-brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)-4,5-dihydro-oxazol (151).....	119
3.4.2	(<i>S</i>)-4-Benzyl-2-(3-diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-yl)-4,5-dihydro-oxazol (119)	120
3.5	Synthese des Liganden 120	121
3.5.1	(<i>S</i>)-Benzo[<i>b</i>]furan-2-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2,2-dimethylpropyl)-amid (153).....	121
3.5.2	(<i>S</i>)-2-(Benzo[<i>b</i>]furan-2-yl)-4- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-oxazol (154)....	122
3.5.3	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(3-diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]furan-2-yl)-4,5-dihydro-oxazol (120)	123
3.6	Synthese des Liganden 121	124
3.6.1	(<i>S</i>)-Benzo[<i>b</i>]thiophen-3-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2,2-dimethylpropyl)-amid (158)	124
3.6.2	(<i>S</i>)-2-Benzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl-4- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-oxazol (160).	125
3.6.3	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(2-diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)-4,5-dihydro-oxazol (121)	126
3.7	Synthese des Liganden 122	127
3.7.1	(<i>S</i>)-2-Benzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (161).	127
3.7.2	(<i>S</i>)-2-(2-Diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (122)	128
3.8	Synthese des Liganden 123	129
3.8.1	4-Brom-2,5-dimethylthiophen-3-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2,2-dimethylpropyl)-amid (166)	129
3.8.2	(<i>S</i>)-2-(4-Brom-2,5-dimethyl-thiophen-3-yl)-4- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-oxazol (168)	130
3.8.3	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(4-diphenylphosphanyl-2,5-dimethyl-thiophen-3-yl)-4,5-dihydro-oxazol (123).....	131

3.9	Synthese des Liganden 124	132
3.9.1	(<i>S</i>)-4-Brom-2,5-dimethyl-thiophen-3-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2-methylpropyl)-amid (167).....	132
3.9.2	(<i>S</i>)-2-(4-Brom-2,5-dimethyl-thiophen-3-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (169)	133
3.9.3	(<i>S</i>)-2-(4-Diphenylphosphanyl-2,5-dimethyl-thiophen-3-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (124).....	134
3.10	Synthese des Liganden 125	135
3.10.1	(<i>S</i>)-3-Brom-thiophen-2-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-propyl)-amid (173)	135
3.10.2	(<i>S</i>)-2-(3-Brom-thiophen-2-yl)-4- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-oxazol (175)	136
3.10.3	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(3-diphenylphosphanyl-thiophen-2-yl)-4,5-dihydro-oxazol (125)	136
3.11	Synthese des Liganden 126	137
3.11.1	(<i>S</i>)-3-Brom-thiophen-2-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2-methyl-propyl)-amid (174).....	137
3.11.2	(<i>S</i>)-2-(3-Brom-thiophen-2-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (176)	138
3.11.3	(<i>S</i>)-2-(3-Diphenylphosphanyl-thiophen-2-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (126)	139
3.12	Synthese des Liganden 127	140
3.12.1	(<i>S</i>)-Thiophen-3-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2,2-dimethyl-propyl)-amid (179).....	140
3.12.2	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(thiophen-3-yl)-4,5-dihydro-oxazol (181)	141
3.12.3	(<i>S</i>)-4- <i>tert</i> -Butyl-2-(2-diphenylphosphanyl-thiophen-3-yl)-4,5-dihydro-oxazol (127)	141
3.13	Synthese des Liganden 128	143
3.13.1	(<i>S</i>)-Thiophen-3-carbonsäure-(1-hydroxymethyl-2-methylpropyl)-amid (180).....	143
3.13.2	(<i>S</i>)-4-Isopropyl-2-(thiophen-3-yl)-4,5-dihydro-oxazol (182).....	143

3.13.3	(<i>S</i>)-2-(2-Diphenylphosphanyl-thiophen-3-yl)-4-isopropyl-4,5-dihydro-oxazol (128)	144
3.14	Synthese des Liganden 129	145
3.14.1	(<i>S</i>)-4-Isopropyl-2-(2- <i>p</i> -tolylsulfanyl-thiophen-3-yl)-4,5-dihydro-oxazol (129)	145
4	SYNTHESE CHIRALER THIOPHENHALTIGER DIAMID-LIGANDEN	147
4.1	Synthese des Liganden 130	147
4.1.1	2-Diphenylphosphanyl-thiophen-3-carbonsäureethylester (194)	147
4.1.2	2-Diphenylphosphanyl-thiophen-3-carbonsäure (195).....	148
4.1.3	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin- <i>N,N'</i> -(2-diphenylphosphanyl-thiophen-3-carbonyl)-diamid (130)	148
4.2	Synthese des Liganden 131	149
4.2.1	3-Brom-thiophen-2-carbonsäuremethylester (197)	149
4.2.2	3-Diphenylphosphanyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (198)....	150
4.2.3	3-Diphenylphosphanyl-thiophen-2-carbonsäure (196).....	151
4.2.4	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin- <i>N,N'</i> -(3-diphenylphosphanyl-2-carbonyl-thiophen)-diamid (131).....	152
4.3	Synthese des Liganden 132	153
4.3.1	Benzo[<i>b</i>]thiophen-3-carbonsäuremethylester (200)	153
4.3.2	2-Diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-carbonsäuremethylester (201)	154
4.3.3	2-Diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-3-carbonsäure (199)	155
4.3.4	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin- <i>N,N'</i> -(2-diphenylphosphanyl-3-carbonyl-benzo[<i>b</i>]thiophen)-diamid (132)	156
4.4	Synthese des Liganden 133	157
4.4.1	Benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäuremethylester (206)	157
4.4.2	3-Brom-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäuremethylester (203).....	158
4.4.3	3-Diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäuremethylester (204)	158
4.4.4	3-Diphenylphosphanyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäure (202)	160
4.4.5	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexan-1,2-diamin- <i>N,N'</i> -(3-diphenylphosphanyl-2-carbonyl-benzo[<i>b</i>]thiophen)-diamid (133)	161

5	SYNTHESE VON ALLYLCARBONATEN UND -ACETATEN FÜR DIE	
	ASYMMETRISCHE INTERMOLEKULARE ALLYLISCHE SUBSTITUTION.....	163
5.1	Synthese von Allylacetat 73	163
5.1.1	<i>rac</i> -1,3-Diphenyl-prop-2-en-1-ol (186).....	163
5.1.2	Essigsäure-1,3-diphenyl-allylester (73).....	163
5.2	Synthese von Allylcarbonat 136	164
5.2.1	Cyclohex-2-en-1-ol (208)	164
5.2.2	Kohlensäurecyclohex-2-enyl-ethylester (136).....	165
5.3	Synthese von Allylcarbonat 137	165
5.3.1	Cyclopent-2-en-1-ol (210)	165
5.3.2	Kohlensäurecyclopent-2-enyl-ethylester (137)	166
5.4	Synthese von Allylcarbonat 138	166
5.4.1	5-Methyl-cyclohex-3-en-1-on (213).....	166
5.4.2	<i>cis</i> -5-Methyl-cyclohex-3-en-1-ol (214).....	167
5.4.3	<i>cis</i> -Kohlensäure-(5-methyl-cyclohex-2-enyl)-ethylester (138).....	167
6	SYNTHESE VON ALLYLCARBONATEN UND ACETATEN FÜR	
	ASYMMETRISCHE INTRAMOLEKULARE ALLYLISCHE SUBSTITUTION.....	168
6.1	Synthese von Allylacetat 139	168
6.1.1	2-(4,5-Dimethoxy-phenyl)-ethanol (229).....	168
6.1.2	2-(2-Iod-4,5-dimethoxy-phenyl)-ethanol (230).....	169
6.1.3	3-[2-(2-Hydroxy-ethyl)-4,5-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure- ethylester (231)	170
6.1.4	3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-triisopropylsilanyloxy-ethyl)-phenyl]- acrylsäureethylester (232).....	171
6.1.5	3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-triisopropylsilanyloxy-ethyl)-phenyl]-prop- 2-en-1-ol (233).....	171
6.1.6	1-Acetoxy-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-triisopropylsilanyloxy-ethyl)- phenyl]-2-propen (234).....	172
6.1.7	1-Acetoxy-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenyl]-2- propen (235).....	173
6.1.8	1-Acetoxy-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenyl]-2- propen (236).....	173

6.1.9	1-Acetoxy-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-benzylamino-ethyl)-phenyl]- 2-propen (139)	174
6.2	Synthese von Allylcarbonat 140	175
6.2.1	1-Ethoxycarbonyl-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-triisopropylsilyloxy- ethyl)-phenyl]-2-propen (237)	175
6.2.2	1-Ethoxycarbonyl-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl]- 2-propen (238)	176
6.2.3	1-Ethoxycarbonyl-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-oxoethyl)-phenyl]- 2-propen (239)	176
6.2.4	Kohlensäure-((<i>E</i>)-3-[2-(2-benzylamino-ethyl)-4,5-dimethoxy- phenyl]-allyl)-ethylester (140)	177
6.3	Synthese von Allylcarbonat 141	178
6.3.1	<i>N</i> -[2-(2-Iod-4,5-dimethoxy-phenyl)-ethyl]-acetamid (241)	178
6.3.2	3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-acetaminoethyl)-phenyl]-prop- 2-in-1-ol (243)	178
6.3.3	(<i>Z</i>)-3-[4,5-Dimethoxy-2-(2-acetaminoethyl)-phenyl]- prop-2-en-1-ol (244)	179
6.3.4	Kohlensäure-((<i>Z</i>)-3-[2-(2-acetylamino-ethyl)-4,5-dimethoxy- phenyl]-allyl)-ethylester (141)	180
7	EINSATZ DER SYNTHETISIERTEN LIGANDEN IN DER INTERMOLE- KULAREN ASYMMETRISCHEN ALLYLIERUNG	182
7.1	Allylierung von Dimethylmalonat mit Allylacetat 73	182
7.1.1	<i>rac</i> -2-(1,3-Diphenyl-allyl)-malonsäuredimethylester (74)	182
7.1.2	Allylierung mit Ligand 123	182
7.1.3	Allylierung mit Ligand 117	183
7.1.4	Allylierung mit Ligand 121	183
7.1.5	Allylierung mit Ligand 125	183
7.1.6	Allylierung mit Ligand 127	183
7.1.7	Allylierung mit Ligand 120	184
7.1.8	Allylierung mit Ligand 124	184
7.1.9	Allylierung mit Ligand 128	184
7.1.10	Allylierung mit Ligand 126	184

7.1.11	Allylierung mit Ligand 118	185
7.1.12	Allylierung mit Ligand 118 bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	185
7.1.13	Allylierung mit Ligand 122	185
7.1.14	Allylierung mit Ligand 122 mit KH als Base	185
7.1.15	Allylierung mit Ligand 122 mit <i>n</i> BuLi als Base	186
7.1.16	Allylierung mit Ligand 119	186
7.1.17	Allylierung mit Ligand 129	186
7.2	Allylierung von Acetylaceton mit Allylacetat 73	186
7.2.1	3-(1,3-Diphenyl-allyl)-pentan-2,4-dion (190)	186
7.3	Allylierung von Acetessigsäuremethylester mit 73	188
7.3.1	2-Acetyl-3,5-diphenyl-pent-4-en-carbonsäuremethylester (189)	188
7.4	Allylierung von Brenzcatechin mit Allylcarbonat 136	189
7.4.1	<i>rac</i> -2-(Cyclohex-2-enyloxy)-phenol (216)	189
7.4.2	Allylierung mit Ligand 130	190
7.4.3	Allylierung mit Ligand 131	190
7.4.4	Allylierung mit Ligand 132	190
7.4.5	Allylierung mit Ligand 133	191
7.4.6	Allylierung mit Ligand 134 (<i>Trost</i> -Ligand)	191
7.5	Allylierung von Brenzcatechin mit Allylcarbonat 137	191
7.5.1	2-(Cyclopent-2-enyloxy)-phenol (217)	191
7.5.2	Allylierung mit Ligand 130	192
7.5.3	Allylierung mit Ligand 131	192
7.5.4	Allylierung mit Ligand 132	193
7.5.5	Allylierung mit Ligand 133	193
7.5.6	Allylierung mit Ligand 134 (<i>Trost</i> -Ligand)	193
7.6	Allylierung von Brenzcatechin mit Allylcarbonat 138	194
7.6.1	2-(5-Methyl-cyclohex-2-enyloxy)-phenol (219)	194
7.6.2	Allylierung mit Ligand 130	195
7.6.3	Allylierung mit Ligand 131	195
7.6.4	Allylierung mit Ligand 132	195
7.6.5	Allylierung mit Ligand 133	196

8	VERSUCHE ZUR INTRAMOLEKULAREN ASYMMETRISCHEN	
	ALLYLIERUNG.....	196
8.1	Versuch zur Cyclisierung von Allylacetat 139	196
8.2	Versuch zur Cyclisierung von Allylcarbonat 141	197
8.3	Cyclisierung des Allylcarbonates 140	197
8.3.1	2-Benzyl-6,7-dimethoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydroiso- chinolin (245).....	197
8.3.2	Versuche zur enantioselektiven Cyclisierung von 140	198
9	UMSETZUNG DER ALLYLIERUNGSPRODUKTE ZU HETEROCYCLLEN	198
9.1	<i>Wacker</i> -Oxidation der Phenole 217 und 216	198
9.1.1	3a,9a-Dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>b</i>]cyclopenta[<i>e</i>][1,4]dioxin (222).....	198
9.1.2	1,2,4a,10a-Tetrahydro-dibenzo[1,4]dioxin (223)	199
9.2	Umsetzung von 190 mit Hydrazin	200
9.2.1	4-(1,3-Diphenyl-allyl)-3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol (221).....	200
ANHANG		
	A) LITERATURVERZEICHNIS.....	201
	B) ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	210
	C) DANKSAGUNG	