

Parametern mit anisotropen thermischen Parametern für Nichtwasserstoffatome führte zu $R=0.037$, $wR=0.103$ und $S=0.913$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100475“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [11] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III*, Kynoch Press, Birmingham, **1968**, S. 275.
- [12] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, **1978**, S. 169–170.
- [13] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168.

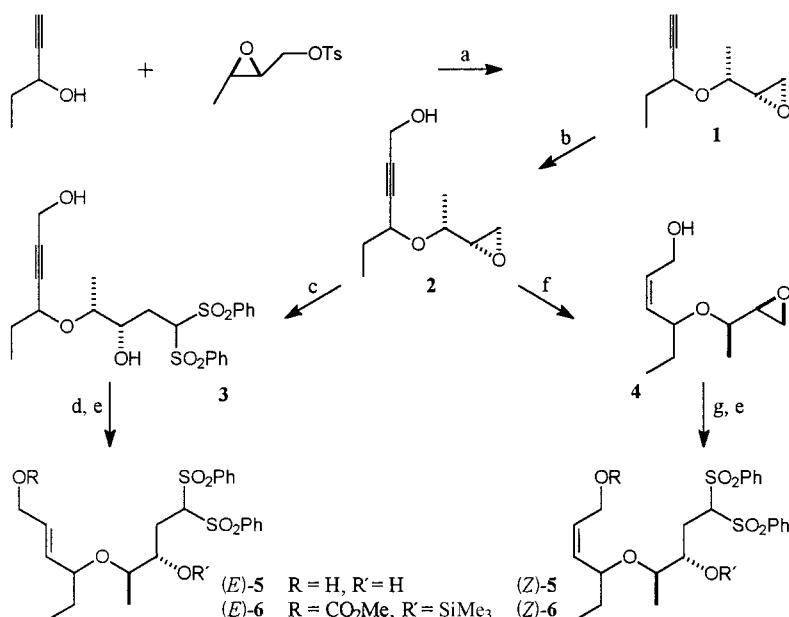
Synthese Δ^3 -ungesättigter neungliedriger cyclischer Ether (Δ^3 -Oxonene) mit (Z)- oder (E)-Doppelbindung – thermodynamische und kinetische Kontrolle in Pd-katalysierten allylischen Cyclisierungen**

Jens Pohlmann, Christopher Sabater und H. M. R. Hoffmann*

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Ether mittlerer Größe (Zahl der Ringglieder 8–10) kommen in einer Vielzahl mariner Naturstoffe vor, und ihre Totalsynthese ist Ziel fortgesetzter Bemühungen.^[1] Von den bis jetzt bekannten ungesättigten neungliedrigen cyclischen Ethern enthalten die meisten eine (Z)-Doppelbindung. E-konfigurierte, monocyclische Δ^3 -Oxonene,^[6] ob natürlich oder nichtnatürlich, scheinen unbekannt zu sein.^[2] Wir berichten hier über eine einfache und effiziente stereoselektive Synthese sowohl Z- als auch E-konfigurierter Δ^3 -Oxonene aus nur einer bereits sehr fortgeschrittenen Zwischenstufe.

Die Cyclisierungsvorstufen wurden wie in Schema 1 skizziert hergestellt. Eine Schlüsselreaktion war die BF_3 -unter-



Schema 1. Synthese der Cyclisierungsvorstufen (E)- und (Z)-6: a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 ; 2. K_2CO_3 , MeOH , 70%; b) $n\text{BuLi}$, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, THF , 98%; c) 1. Ethylvinylether, kat. $p\text{-TsOH}$, CH_2Cl_2 ; 2. $(\text{PhO}_2\text{S})_2\text{CH}_2$, $n\text{BuLi}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, THF ; 3. aq. HCl , THF , 45%; d) Red-Al, THF , 62%; e) 1. $\text{MeO}_2\text{C-Cl}$, Py, CH_2Cl_2 ; 2. Bis(trimethylsilyl)acetamid, THF , 77% (E-Isomer), 59% (Z-Isomer); f) Lindlar-Katalysator, H_2 , MeOH , 97%; g) 1. Ethylvinylether, kat. $p\text{-TsOH}$, CH_2Cl_2 ; 2. $(\text{PhO}_2\text{S})_2\text{CH}_2$, $n\text{BuLi}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, THF ; 3. aq. HCl , THF , 89%.

stützte regioselektive Öffnung des von Crotylalkohol abstammenden Epoxysylats mit 1-Pentin-3-ol. Obwohl dieser sekundäre Alkohol ein schwaches Nucleophil ist, das ein sekundäres Epoxid-Kohlenstoffatom in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnlichen Verdrängung angreifen muß, entstand **1** unter vollständiger Inversion und Regioselektivität in 70% Ausbeute.^[3] So ist der hochfunktionalisierte α,α' -Di-sec-alkylether **1** in zwei Schritten mit vollständiger Stereokontrolle an zwei Zentren in einem einfachen Verfahren zugänglich.^[4] Die Hydroxymethylierung an der Dreifachbindung liefert den Propargylalkohol **2**, der als fortgeschrittene Zwischenstufe auf dem Weg zu den Cyclisierungsvorstufen (E)-6 und (Z)-6 dient.

Die Cyclisierung sowohl von (E)-6 als auch von (Z)-6 mit katalytischen Mengen an Palladium(0) in Gegenwart eines Liganden (1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe), $\text{P}(\text{OEt})_3$)^[5] liefert die gespannten Δ^3 -Oxonene **7** in reproduzierbaren und guten Ausbeuten (Schema 2, Tabelle 1). Siebengliedrige cyclische Ether wurden in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten zur Herstellung entsprechender Carbocyclen nicht gebildet.^[5b,e] Die Trennung und Identifizierung der Cyclisierungsprodukte war nicht trivial. Nur der cyclische Ether (Z)-(2,9-cis)-7 ließ sich durch Standard-Säulenchromatographie abtrennen. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte einen weiteren Fleck von Substanzen, die nicht weiter aufgetrennt werden konnten. Die NMR-Spektren waren nicht beweiskräftig, legten aber nahe, daß mehr als ein Isomer in dynamischer Verteilung gebildet worden war. Schließlich gaben die experimentellen Bedingungen in Nr. 8 einen Anhaltspunkt insofern, als daß zwei E-konfigurierte Diastereomere im Produktgemisch angereichert waren. Die Umkristallisation

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann

Institut für Organische Chemie der Universität
D-30167 Hannover
Telefax: Int. +511/762-3011
E-mail: hoffmann@mbox.oci.uni-hannover.de

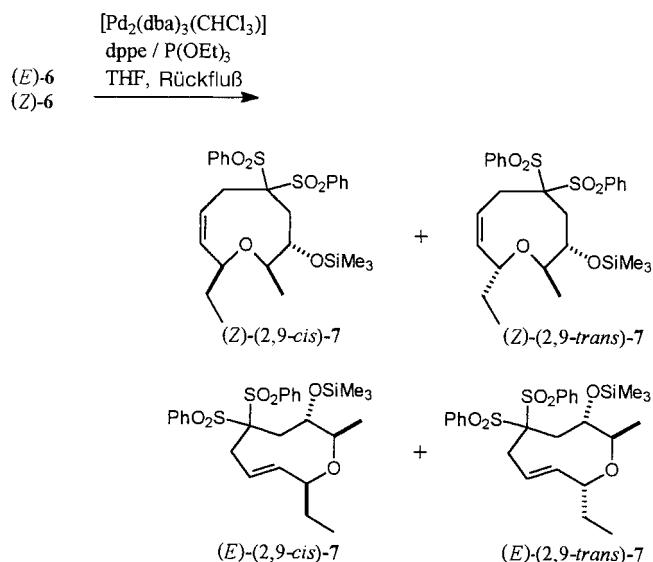
Dr. J. Pohlmann
California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125 (USA)

Dr. C. Sabater
Dragoco Gerberding & Co. AG, D-37601 Holzminden

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendien für J.P. und C.S.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. R. Wartchow, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, für die Röntgenstrukturanalyse und Dr. J. M. Goodman, University of Cambridge, für die Durchführung der Rechnungen. Der Degussa AG danken wir für Palladiumsalze.

Tabelle 1. Cyclisierungsergebnisse.

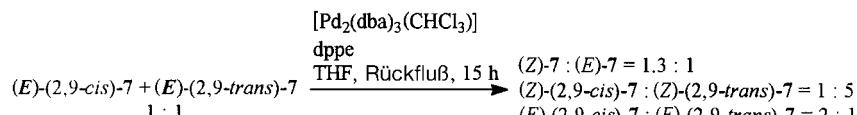
Nr.	Vorstufe	Ligand [Mol-%]	Katalysator [Mol-%]	Zugabedauer [h]	Reaktionszeit [h]	(Z)-7:(E)-7	(Z)-(2,9-cis)-7: (Z)-(2,9-trans)-7	Ausb. [%]
1	(E)-6	dppe, 25	5	5.5	7	1.7:1	1:12	82
2	(E)-6	dppe, 45	10	6	17	2.5:1	1:12	83
3	(E)-6	dppe, 45	10	15	18	4.5:1	1:7	70
4	(E)-6	dppe, 45	10	13	17	7.5:1	1:4	67
5	(E)-6	P(OEt) ₃ , 50	5	5	8	0.25:1	1:10	68
6	(E)-6	P(OEt) ₃ , 50	5	5	20	0.75:1	1:5	53
7	(Z)-6	dppe, 22	5	7	8	7:1	1:3	80
8	(Z)-6	P(OEt) ₃ , 50	5	7	8.5	0.07:1	—	81



Schema 2. Cyclisierung von (E)- und (Z)-6.

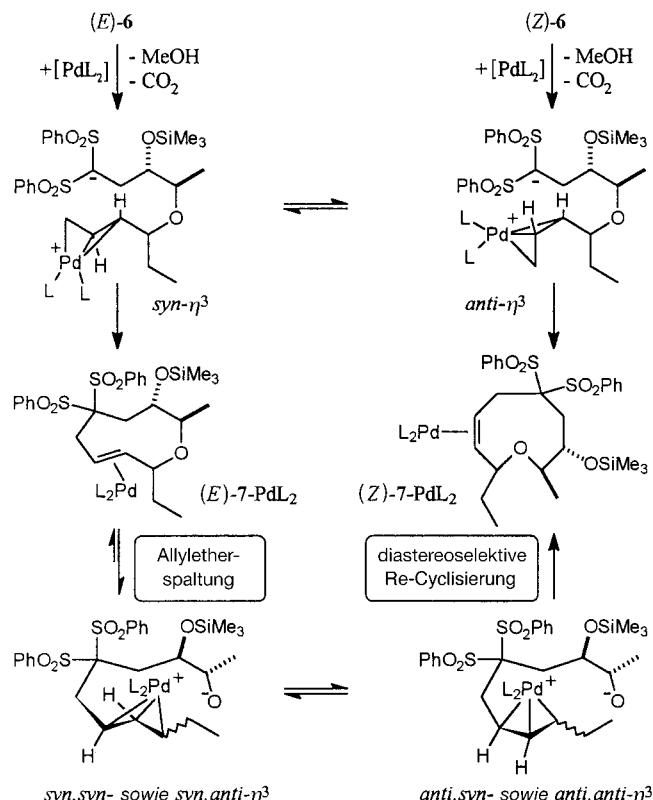
aus Diethylether lieferte Einkristalle von (E)-(2,9-trans)-7, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[7] Anhand des NMR-Spektrums dieses Diastereomers konnten die Spektren aller E- und Z-konfigurierten cyclischen Ether 7 aufgeklärt werden.

Die Produktverteilung hing vom Typ des Liganden und der Reaktionszeit ab. Überraschenderweise spielte auch die Konfiguration der Doppelbindung in den Vorstufen (E)-6 und (Z)-6 eine wichtige Rolle.^[8] Unter geeignet gewählten Reaktionsbedingungen konnten entweder überwiegend der E- oder der Z-konfigurierte neungliedrige Ring hergestellt werden. Außerdem war die Bildung von (Z)-(2,9-cis)- und (Z)-(2,9-trans)-7 diastereoselektiv in bezug auf die Konfiguration am allylischen C-2. Das Epimer (Z)-(2,9-trans)-7 war das Hauptprodukt (Tabelle 1). Die isolierten E- und Z-konfigurierten neungliedrigen cyclischen Ether wurden erneut den Bedingungen der allylischen Alkylierung unterworfen. Während die (Z)-Ether stabil waren, isomerisierten die energiereichen (E)- zu den weniger gespannten (Z)-Ethern. Darüber hinaus wurde deutlich, daß das energiereichere (E)-(2,9-trans)-7 schneller isomerisierte als (E)-(2,9-cis)-7 (Schema 3).



Schema 3. Isomerisierung der E-konfigurierten ungesättigten cyclischen Ether.

Die palladiumunterstützte Spaltung der gespannten Neunring-Ether (E)-(2,9-cis)- und (E)-(2,9-trans)-7 ist bisher einzigartig^[9] (Schema 4). Diese Allyletherspaltung und die folgende Cyclisierung erklären nicht nur die beobachtete E/Z-Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung, sondern auch die diastereoselektive Bildung der (Z)-Ether. Die C-O-Bindungneuknüpfung liefert mindestens vier η^3 -Allylpalladiumkomplexe (das syn,syn-, das syn,anti-, das anti,syn- und das anti,anti-Isomer) sowie die beiden anfangs gebildeten η^3 -Komplexe (syn und anti). Schema 4 ist vereinfacht, da die

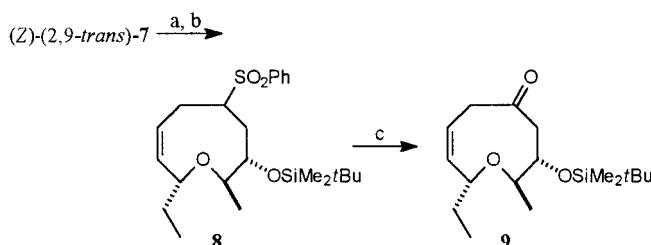


Schema 4. Vereinfachter Cyclisierungsmechanismus.

allylischen π -Seiten diastereotop sind. Daher muß die Zahl der η^3 -Komplexe und damit der diskreten Allylkationenäquivalente von sechs auf zwölf verdoppelt werden. Durch die weiteren stereogenen Zentren entlang der Kohlenstoffkette wird die Vielfalt der möglichen Organopalladium-Intermediate zusätzlich gesteigert.

Für die Herstellung der stabileren (*Z*)-Neunring-Ether ist dppe als Ligand vorteilhaft, unabhängig von der Konfiguration der Doppelbindung in der Cyclisierungsvorstufe (Tabelle 1, Nr. 4 und 7). Die Vorstufe (*E*)-**6** benötigt eine längere Reaktionszeit für die Bildung des (*Z*)-Ethers (vgl. Nr. 4 (*Z*:*E* = 7.5:1) und Nr. 1 (*Z*:*E* = 1.7:1)), vermutlich als Konsequenz der thermodynamischen Kontrolle. Der Vergleich von Nr. 2 und Nr. 4 zeigt, daß die Dauer der Zugabe der Vorstufe zu der Katalysatorlösung ebenfalls eine Rolle spielt. Bei einer Gesamtreaktionsdauer von 17 h wird durch eine schnelle Zugabe (6 h vs. 13 h) der Anteil an (*E*)-Ether erhöht (vgl. Nr. 2 (*Z*:*E* = 2.5:1) und Nr. 4 (*Z*:*E* = 7.5:1)).^[10] Für die selektive Bildung des weniger stabilen (*E*)-Ethers ist ein Maximum an kinetischer Kontrolle erforderlich. Triethylphosphit ist ein einzhäniger Ligand mit erhöhter Fähigkeit zur Rückbindung, wodurch der η^3 -Allylpalladiumkomplex ionischer und damit die Cyclisierung beschleunigt wird. Der Anteil an (*E*)-Ether wächst bei kürzerer Reaktionszeit (vgl. Nr. 5 und 6). Die energiereiche Vorstufe (*Z*)-**6** in Kombination mit P(OEt)₃ als Ligand ist das System der Wahl für hohe kinetische Kontrolle und die fast ausschließliche Bildung der *E*-konfigurierten cyclischen Ether (Nr. 8).

In Hinblick auf die Synthese von Naturstoffen und der *Laurencia*-Ether untersuchten wir die Umfunktionalisierung der 1,1-Bissulfoneinheit der Cyclisierungsprodukte. Standardbedingungen für die Reduktion zur Methylenegruppe (NaHg in gepuffertem Methanol)^[11] waren unbefriedigend und führten zur teilweisen Spaltung des Allylethers. Dagegen lieferte die reduktive Monodesulfonylierung mit SmI₂ das Sulfon **8**.^[12] Die nachfolgende oxidative Desulfonylierung^[13] gab das Keton **9**, ein funktionalisiertes Intermediat, das gut ausgestattet ist für die folgenden Syntheseschritte (Schema 5).



Schema 5. Umfunktionalisierung der 1,1-Bissulfone: a) 1. SmI₂, MeOH, THF; 2. aq. HCl, THF, 87%; b) iBuMe₂SiCl, Imidazol, DMF, 75%; c) Lithiumdiisopropylamid (LDA), MoO₃/Pyridin/Hexamethylphosphorsäureamid (MoOPH), THF, 70%.

Das Epoxyether-Alkinol **2** ist aus preiswerten Ausgangsverbindungen leicht zugänglich. Es ist das Schlüsselintermediat zur Herstellung der *E*- und der *Z*-konfigurierten Cyclisierungsvorstufe. Anhand der bei der Cyclisierung dieser Vorstufen, die drei stereogene Zentren aufweisen, erhaltenen Diastereoselektivitäten war es möglich, einen Einblick in die beeindruckende mechanistische Komplexität der Organopalladiumkatalyse zu erhalten. Die intramolekulare allylische Alkylierung wurde so abgestimmt, daß (*E*)- ebenso wie (*Z*)- Δ^3 -Oxonene mit hoher Stereokontrolle erhalten werden. Die chemische Ausbeute an den Neunringen ist durchweg zufriedenstellend, angesichts der Tatsache, daß nach der Cycli-

sierung der Allylether gespalten werden kann und danach eine erneute Cyclisierung stattfindet. Die geschwächte Allylkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung in den (*E*)-Ringethern führt zu einer Kaskade stereo- und strukturisomerer Organopalladium-Intermediate. Schließlich ist die 1,1-Bissulfon-Umfunktionalisierung wertvoll für die Synthese natürlich vorkommender *Z*-konfigurierte cyclische Ether. Gespannte *E*-konfigurierte monocyclische Δ^3 -Oxonene, die bislang offenbar unbekannt waren, sind energiereicher als die entsprechenden *Z*-Isomere^[7] und von grundsätzlichem, allgemeinem Interesse. Sie sind darüber hinaus Naturstoffanaloge, die für Untersuchungen zur biologischen Aktivität eingesetzt werden können.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Pd⁰-katalysierte Cyclisierung: Ein ausgeheizter Zweihalskolben wird mit [Pd₂(dba)₃(CHCl₃)] (dba = Dibenzylidenaceton) und Ligand beschickt. Die Apparatur wird evakuiert und mit N₂ belüftet (3 ×). Es wird so viel THF hinzugegeben, daß man eine 0.02 M Lösung (bezogen auf die Ausgangsverbindung) erhält. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluß erhitzt, und die Cyclisierungsvorstufe (0.02 M in THF) zugetropft. Nach der Zugabe wird die Reaktionsmischung 1–15 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Für weitere experimentelle Details und spektroskopische Daten siehe Lit.^[14]

Eingegangen am 19. September 1997 [Z 10948]

Stichwörter: Allylkomplexe • Cyclisierungen • Mittlere Ringe • Palladium

- [1] a) M. C. Elliott, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, 4, 238–259; b) *ibid.* **1994**, 1, 457–474; c) C. J. Moody, M. J. Davies in *Studies in Natural Product Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 201–239; d) Lactonringe mittlerer Größe: G. Rousseau, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2777–2849.
- [2] CAS-online-Recherche (Stand August 1997).
- [3] A. Brandes, U. Eggert, H. M. R. Hoffmann, *Synlett* **1994**, 745–747.
- [4] Es wurde kein Versuch unternommen, das dritte Stereozentrum durch die Verwendung von enantiomerenreinem 1-Pentin-3-ol im ersten Schritt zu kontrollieren, da die Konfiguration dieses chiralen Zentrums während der Cyclisierung teilweise verloren geht (Schema 4).
- [5] Für Verweise auf die umfassende Primärliteratur und zur palladiumunterstützten allylischen Alkylierung siehe: a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts. Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1997**; b) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395–422; c) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089–1122; d) S. A. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 585–661; e) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1199–1219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1173–1192.
- [6] Alternative Namen: 2,3,4,5,6,9-Hexahydrooxonin, 3,4-Didehydro-oxonan.
- [7] R. Wartchow, J. Pohlmann, H. M. R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse. Die Röntgenstrukturdaten und Torsionswinkel stimmen gut mit unabhängigen Berechnungen überein (nach vollständiger Monte-Carlo-Suche mit MacroModel/MM2*; MacroModel – An Integrated Software System for Modeling Organic and Bioorganic Molecules Using Molecular Mechanics: F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 440–467). Eine Konformationssuche zum *cis*-Analogen führte zu einer Struktur mit wesentlich niedrigerer Energie (35 kJ mol^{−1} niedriger als die des *trans*-Isomers). Zum Vergleich: Die Energie des carbocyclischen *cis*-Cyclononens ist nur 16 kJ mol^{−1} niedriger als die des *trans*-Cyclononens: J. M. Goodman, persönliche Mitteilung.

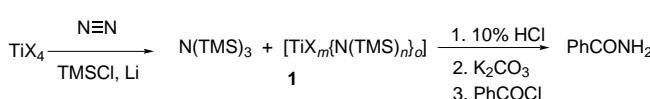
- [8] In der Literatur wird seit langer Zeit angenommen, daß η^3 -Allylpalladiumkomplexe vor der nucleophilen Addition in einem schnellen *syn-anti*-Gleichgewicht über η^1 -Intermediate äquilibrieren. Das ist hier nicht der Fall (contra Curtin-Hammett). Neuere Publikationen: J. D. Oslo, B. Åkermark, P. Helquist, P.-O. Norrby, *Organometallics* **1997**, *16*, 3015–3021; Lit.^[5]
- [9] H. M. R. Hoffmann, A. Brandes, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 155–164; siehe auch A. Brandes, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* **1995**, *51*, 145–154.
- [10] Die schnelle Zugabe führt vermutlich zur Dekomplexierung des an den gespannten cyclischen Ether gebundenen Palladiums in $[(E)-7]PdL_2$. Daraus folgt, daß die palladiuminduzierte Allylthererspaltung unterdrückt wird und die Isomerisierung des *E*- zum *Z*-konfigurierten cyclischen Ether weniger stark ausgeprägt ist.
- [11] H. Muth, M. Sauerbier, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Vol. 4/1c, **1980**, S. 664–665.
- [12] S. Chandrasekhar, J. Yu, J. R. Falck, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5441.
- [13] R. D. Little, S. O. Myong, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3339.
- [14] J. Pohlmann, Dissertation, Universität Hannover, **1997**.

Fixierung von Luftstickstoff: Heterocyclensynthesen mit Luftstickstoff als Stickstoffquelle**

Miwako Mori,* Katsutoshi Hori, Masaya Akashi, Masanori Hori, Yoshihiro Sato und Mayumi Nishida

Seit den ersten Arbeiten von Vol'pin und Shur et al.^[1b, c] sowie von Tamelen et al.^[1d, e] zur Stickstoff-Fixierung in den frühen 60er Jahren ist über die Bindung von molekularem Stickstoff durch eine Reihe von Übergangsmetallen berichtet worden.^[1] Daß Nitrogenase die Reduktion von Luftstickstoff zu Ammoniak katalysiert, ist wohlbekannt; die Fixierung von Luftstickstoff im Labor ist derzeit eine anspruchsvolle Aufgabe.^[1d, e] Hier berichten wir erstmals über die Fixierung von Luftstickstoff durch TiX_4 -Li-TMSCl^[2] und die Synthese von Heterocyclen mit Luftstickstoff als Stickstoffquelle (TMS = Trimethylsilyl).

Um zu prüfen, ob Luftstickstoff in Stickstoff-Titan-Komplexen des Typs **1**^[2] gebunden werden kann, versuchten wir, Benzamid als Produkt der Stickstoff-Fixierung aus Benzoylchlorid zu erhalten [Gl. (1)]. Hierzu wurde eine Lösung



von $TiCl_4$ (1.0 Äquiv.) und TMSCl (10.0 Äquiv.) in THF in Gegenwart von Li (10.0 Äquiv., porös) unter trockener Luft 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung nahm dabei eine schwarzgrüne Farbe an. Nach der Hydrolyse wurde die Lösung mit K_2CO_3 alkalisiert. Eine Lösung von Benzoylchlorid in Benzol wurde zugegeben und das Gemisch

[*] Prof. Dr. M. Mori, K. Hori, M. Akashi, M. Hori, Y. Sato, M. Nishida
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University
Sapporo 060 (Japan)
Telefax: Int. +11/706-4982
E-mail: mori@pharm.hokudai.ac.jp

[**] Wir danken der Hokkaido-Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen und industriellen Technologie für die Unterstützung dieser Arbeit.

15 h gerührt. Nach der Aufarbeitung konnten wir erfreulicherweise in 88% Ausbeute Benzamid isolieren. Für diese Reaktion ließen sich Titanverbindungen wie $[Cp_2TiCl_2]$ und $Ti(OiPr)_4$ verwenden, und auch mit $TiCl_4$ wurde ein gutes Ergebnis erhalten (Tabelle 1).

Somit kann Luftstickstoff in Stickstoff-Titan-Komplexen **1**

Tabelle 1. Ausbeuten [%] an Benzamid.^[a]

TiX_4	N_2 (rein)	Luft
$TiCl_4$	90	88
$Ti(OiPr)_4$	91	80

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf die Titanverbindung.

gebunden werden. Mit trockener Luft oder reinem Stickstoff als Stickstoffquelle versuchten wir nun, das TiX_4 -Li-TMSCl-System^[2] für die Synthese von N-Heterocyclen einzusetzen. Zu einer Lösung des Cyclohexandionderivats **2a** und CsF in THF wurde eine THF-Lösung von **1** gegeben, das aus $TiCl_4$, Li und TMSCl unter trockener Luft hergestellt worden war. Die Mischung wurde 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Indolderivat **3a** in 56% Ausbeute erhalten (Tabelle 2, Nr. 1). Bei Verwendung von reinem Stickstoff konnte **3a** in 86% Ausbeute isoliert werden.^[2c] In ähnlicher Weise wurde aus dem Diketon **2b** das Pyrrolderivat **3b** in mäßigen Ausbeuten erhalten (Nr. 2). Die Michael-

Tabelle 2. Heterocyclensynthesen mit fixiertem Stickstoff.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt	TiX_4	Ausbeute [%] ^[b] (N_2 -Quelle)
1			$TiCl_4$ $TiCl_4$	86 (N_2) 56 (Luft)
2			$TiCl_4$ $TiCl_4$	51 (N_2) 37 (Luft)
3			$TiCl_4$ $Ti(OiPr)_4$ $Ti(OiPr)_4$	90 (N_2) 82 ($N_2^{[c]}$) 72 (Luft ^[c])
4			$Ti(OiPr)_4$ $Ti(OiPr)_4$	58 (N_2) 60 (Luft)
5			$Ti(OiPr)_4$ $Ti(OiPr)_4$	51 (N_2) 50 (Luft)

[a] Die Komplexe **1** wurden aus TiX_4 (1.25 Äquiv.), Li (12.5 Äquiv.) und TMSCl (12.5 Äquiv.) in THF unter reinem Stickstoff oder trockener Luft bei Raumtemperatur in 24 h hergestellt. Die Reaktionen mit **1** wurden in Gegenwart von CsF (5 Äquiv.) in THF unter Rückfluß durchgeführt (24 h). [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf das Substrat. [c] Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt (24 h).