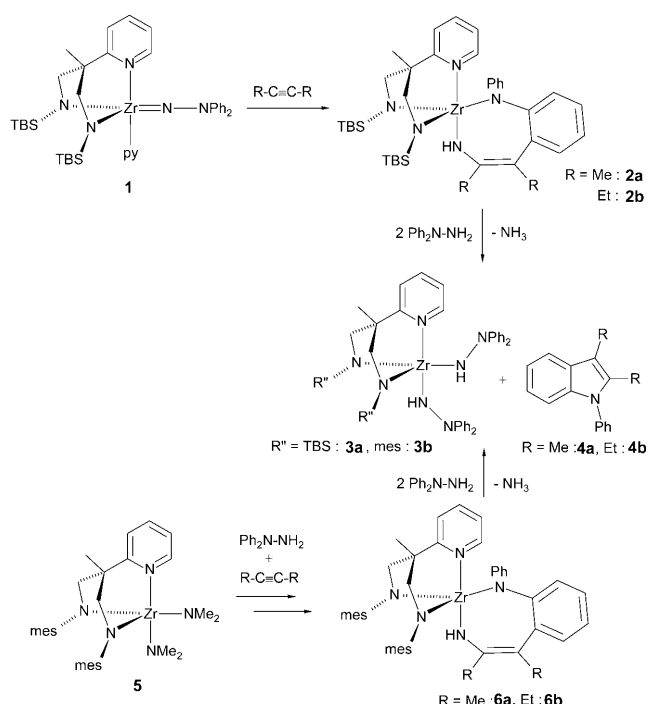


Vielstufige zirconiumkatalysierte Reaktionssequenzen von Hydrazinen mit Alkinen: ein Weg zu Indolen, der nicht dem Fischer-Typ entspricht**

Thorsten Gehrman, Julio Lloret Fillol, Solveig A. Scholl, Hubert Wadepohl und Lutz H. Gade*

Die Kombination aus Spaltungen und Verknüpfungen mehrerer chemischer Bindungen innerhalb einer Reaktion, häufig als „Domino-Reaktion“ bezeichnet, erlaubt den Aufbau komplexer Moleküle in wenigen Synthesestufen.^[1,2] Für solche Transformationen wurden bisher nur selten Katalysatoren der frühen Übergangsmetalle, insbesondere der Gruppe-4-Metalle, verwendet. Beispiele hierfür sind die titankatalysierten Synthesen von Stickstoffheterocyclen, wie sie unter anderem von Odom und Beller entwickelt wurden.^[3–6] Hierbei folgen auf einen Hydrohydrazinierungsschritt weitere Umwandlungen der dabei entstehenden Hydrazone, entweder durch direkte Kupplung mit anderen ungesättigten organischen Substraten^[3] oder zu Indolen und ihren Derivaten in einer Fischer-Indolreaktion.^[5] Bisher ist nur wenig über die Mechanismen solcher Reaktionen bekannt, obwohl die stöchiometrischen Umwandlungen von Titanhydraziden in jüngster Zeit genauer untersucht worden sind.^[7] Die Reaktivität ihrer Zirconium-Analoga wird durch N-N-Bindungsspaltungen unter milden Bedingungen dominiert. Diese sind offenbar den beobachteten C-N-Kuppelungsreaktionen vorgeschaltet, wie zuerst 1991 von Bergman und Mitarbeitern am Beispiel des Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}_2\text{Ph}_2)(\text{dmap})]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$; $\text{dmap} = 4\text{-Dimethylaminopyridin}$) gezeigt wurde.^[8] Bei unseren Untersuchungen zur Reaktivität des Hydrazindiidozirconium-Komplexes $[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{TBS}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NNPh}_2)(\text{py})]$ (**1**)^[9] in stöchiometrischen und katalytischen Umwandlungen von Alkinen und anderen ungesättigten Substraten haben wir ein von entsprechenden Titanverbindungen wesentlich abweichendes Reaktionsverhalten beobachtet. Dies ist durch die Abwesenheit eines Hydrohydrazinierungsschritts zugunsten einer frühen N-N-Bindungsspaltung charakterisiert. Hier berichten wir über die katalytische Umsetzung von Alkinen und Diarylhydrazinen zu Indolen entlang einer Reaktionskaskade, die sich wesentlich vom klassischen Fischer-Indol-Reaktionsweg unterscheidet.

Die Reaktion von einem Äquivalent des Komplexes $[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{TBS}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NNPh}_2)(\text{py})]$ (**1**)^[9a] mit den substituierten Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) führt zur Bildung der sieben-gliedrigen Diazazirconacyclen **2a,b** (Schema 1), die den von



Schema 1. Reaktion des Hydrazindiidozirconium-Komplexes **1** oder des in situ aus **5** und Ph_2NNH_2 erzeugten Zirconiumhydrazids mit Alkinen unter Bildung der metallacyclischen Komplexe **2a,b** und **6a,b** sowie deren Hydrazinolyse zu den Bis(hydraziden) **3a,b** und den Indolen **4a,b**. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl; mes = Mesityl.

Bergman et al. synthetisierten Cp_2Zr -Derivaten ähneln.^[8] Sie sind das Ergebnis einer N-N-Bindungsspaltung und der Kupplung des Alkins mit einem der Phenylringe des Diphenylhydrazindiido-Liganden durch einen formalen C-H-Aktivierungsschritt. Die analogen Metallacyclen **6a,b**, in denen das Metallatom durch eine N-arylierten Tripodliganden abgeschirmt ist, wurden durch Reaktion des Bis(dimethylamido)-Komplexes **5**^[10] mit jeweils einem Moläquivalent Alkin und Diphenylhydrazin erhalten.

Die Molekülstrukturen der metallacyclischen Komplexe **2b** und **6a** wurden durch Röntgenbeugung bestimmt (Abbildung 1).^[11] Die Koordinationsgeometrie beider Komplexe lässt sich am besten als trigonal bipyramidal beschreiben. Das

[*] T. Gehrman, Dr. J. Lloret Fillol, S. A. Scholl, Prof. Dr. H. Wadepohl, Prof. Dr. L. H. Gade
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-545-609
E-Mail: lutz.gade@uni-hd.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten (SFB 623, TP A7) und der EU für Unterstützung im Rahmen des Marie Curie EIF-Programms (für J.L.F.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101070> zu finden.

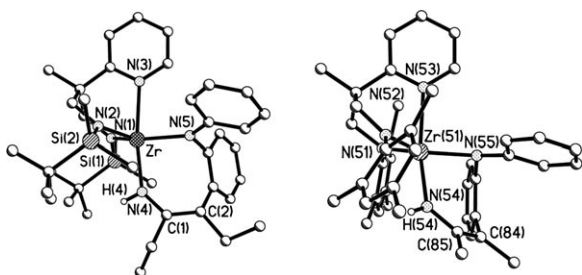
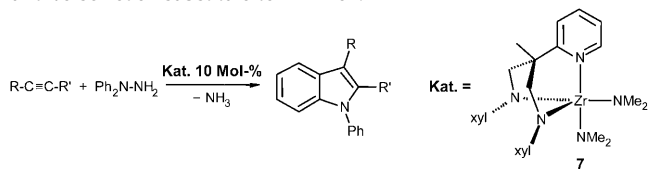


Abbildung 1. Molekülstrukturen der Komplexe **2b** (links) und **6a** (rechts). Die asymmetrische Einheit von **6a** enthält zwei unabhängige Moleküle, von denen wegen ihrer Ähnlichkeit nur eines abgebildet ist. Die Bindungslängen und -winkel des zweiten Moleküls sind in eckigen Klammern angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2b**: Zr(1)–N(4) 2.0983(15), Zr(1)–N(5) 2.1304(15), C(1)–N(4) 1.3925(19), C(1)–C(2) 1.359(2); N(3)–Zr–N(4) 171.30(4), N(4)–Zr–N(5) 87.40(5), Zr–N(4)–C(1) 137.02(10), Zr–N(4)–C(1)–C(2) –44.1(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und winkel [°] für **6a**: Zr(51)–N(54) 2.106(2) [2.112(2)], Zr(51)–N(55) 2.113(9) [2.113(2)], C(85)–N(54) 1.394(3) [1.388(3)], C(84)–C(85) 1.350(3) [1.348(3)]; N(53)–Zr(51)–N(54) 160.73(7) [160.73(7)], N(54)–Zr(51)–N(55) 84.72(7) [84.22(7)], Zr(51)–N(54)–C(85) 135.26(16) [135.13(15)], Zr(51)–N(54)–C(85)–C(84) –43.9(3) [–34.7(3)]. Die H-Atome sind mit Ausnahme derjenigen an den Amido-N-Atomen nicht gezeigt.

als Chelatligand koordinierende Bisamid-Fragment innerhalb der gewellten, durch N-N-Bindungsspaltung und C-C-Verknüpfung des Alkins mit einem der N-Phenylsubstituenten des Hydrazindiids entstandenen metallacyclischen Einheit besetzt eine äquatoriale und eine axiale Koordinationsstelle am Metallzentrum. Hierbei koordiniert die sterisch anspruchsvolle Diarylamid-Einheit die äquatoriale und das wenig raumbeanspruchende primäre Amid die stärker abgeschirmte axiale Position. Die gefundenen C-C- und C-N-Abstände stützen die in Schema 1 formulierten Strukturen.

Lässt man man Verbindungen **2a,b** und **6a,b** mit zwei Mol- äquivalenten Diphenylhydrazin reagieren, so bilden sich die Bis[hydrazido(1-)]-Komplexe **3a,b** sowie jeweils ein Mol- äquivalent 1-Phenyl-2,3-dimethylindol (**4a**) bzw. 1-Phenyl- 2,3-diethylindol (**4b**). Da Bis(hydrazido)-Komplexe wie **3a,b** als Vorstufen bei der Erzeugung von Hydrazindiido-Verbin- dungen verwendet werden können,^[12] kann die zu den Indo- len führende Reaktionsfolge als Teil eines Katalysezyklus zur direkten Synthese substituierter Indole aus Alkinen und Hydrazinen aufgefasst werden. Ein solcher Zyklus sollte über metallacyclische Intermediate wie **2a,b** und **6a,b** verlaufen (also nicht über Hydrazon-Zwischenstufen), die dann im Sinne einer Fischer-Indolsynthese die Endprodukte ergeben. Die Reaktion von 1.2 Moläquivalenten Diphenylhydrazin mit einer Reihe substituierter Alkine (jeweils 1 Äquiv.) bei Raumtemperatur in Gegenwart von 10 Mol-% $[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{xy}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NMe}_2)_2]$ (**7**), dem reaktiveren N-xylylierten Analogon von **5**, ergab die in Tabelle 1 wiedergegebenen Indolderivate. Im Falle der unsymmetrisch disubstituierten Alkine war das Indolderivat mit dem sterisch anspruchsvol- leren Substituenten in der 3-Position das Hauptprodukt (Einträge 2 und 5), während terminale Alkine ausschließlich das in 3-Position substituierte Indol ergaben (Einträge 4 und 6).

Tabelle 1: Katalytische Indolsynthesen ausgehend von Diphenylhydrazin und verschiedenen substituierten Alkinen.^[a]

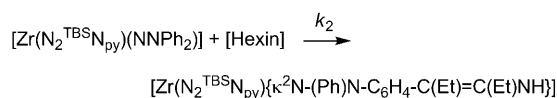
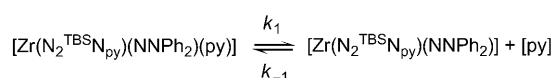


| Nr. | Alkin | Indol | r.r. ^[b] | Ausb. [%] ^[c] |
|-----|-----------|-------|----------------------|-----------------------------|
| 1 | | | — | 84 |
| 2 | | | 2:1 ^[d] | 59 |
| 3 | | | — | 36 |
| 4 | Ph—C≡C—H | | > 9:1 ^[d] | 74 |
| 5 | Ph—C≡C—Me | | 2:1 ^[d] | 56 |
| 6 | | | > 9:1 ^[d] | 56 |
| 7 | | | — | 11 |

[a] Reaktionsbedingungen: Alkin (1.2 mmol), Diphenylhydrazin (1.44 mmol), 10 Mol-% $[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{xy}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NMe}_2)_2]$, 24 h in 2 mL Toluol bei Raumtemperatur. [b] r.r. = Verhältnis der Regioisomere; bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie. [c] Ausbeuten der isolierten Produkte; bestimmt nach chromatographischer Aufarbeitung. [d] Das Hauptprodukt ist wiedergegeben.

Ein vom Fischer-Schema abweichender Reaktionsweg zu Indolen ohne Hydrazon-Zwischenstufen warf die Frage nach dem Mechanismus der komplexen Umwandlung des Hydrazindiids **1** in die Metallacyklen des Typs **2a,b** in Schema 1 auf. Die Umsetzung des perdeuterierten Diphenylhydrazindiids, das in der N α -Position außerdem ^{15}N -markiert war, mit $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ ergab in glatter Reaktion den entsprechenden Metallacyclus mit einem vollständig ^{15}N -markierten sowie vollständig deuterierten Enamido-N-Atom. Dadurch konnte der Ursprung der NH-Funktion aufgeklärt werden (siehe Hintergrundinformationen). Da keinerlei Austausch mit ^1H - oder ^2H -Atomen des Lösungsmittels beobachtet wurde, war eine intramolekulare Umlagerung bei der Bildung von **2a,b** wahrscheinlich.

Aufgrund einer kinetischen Untersuchung der Reaktion von **1** mit $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ konnte zudem ein vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht für den in **1** axial koordinierten Pyridinliganden belegt werden:



Ein späterer geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird daher durch ein Geschwindigkeitsgesetz des folgenden Typs charakterisiert:

$$\frac{-d[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{TBS}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NNPh}_2)(\text{py})]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{TBS}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NNPh}_2)(\text{py})][\text{Hexin}]}{k_{-1}[\text{py}] + k_2[\text{Hexin}]}$$

Die Beobachtung einer Sättigungskinetik für hohe Alkinkonzentrationen (siehe Hintergrundinformationen) bestätigt zudem das Vorliegen des vorgelagerten Gleichgewichts, während sich die Aktivierungsparameter für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wie folgt ergaben: $\Delta H^\ddagger = (11.5 \pm 0.7) \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = (-45 \pm 10) \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und daher eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_{275}^\ddagger = (24 \pm 2) \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Reaktion eines Derivats von Verbindung **1**, in dem einer der beiden Phenylringe am N β -Atom perdeuteriert war, mit einem halben Moläquivalent 3-Hexin ergab eine NH:ND-Verteilung im Reaktionsprodukt von 1:1, was auf $k_{\text{H}}:k_{\text{D}} = 1$ und daher die Abwesenheit eines kinetischen Isotopeneffekts hinweist. Dies bedeutete, dass weder die C-H-Bindungsspaltung noch die H-Atom-Verschiebung unter Bildung der N-H-Einheit geschwindigkeitsbestimmend sind.

Um einen genaueren Einblick in die Reaktionskaskade zu den Schlüsselkomplexen **2a,b** und **6a,b** zu erhalten, wurde eine theoretische Studie zum Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung der oben diskutierten experimentellen Daten mit DFT-Methoden (B3PW91) durchgeführt.^[13] Hierbei wurden die möglichen Reaktionswege für die Reaktion des Zirkoniumkomplexes $[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{TBS}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NNPh}_2)(\text{py})]$ (**1**) mit 2-Butin untersucht.

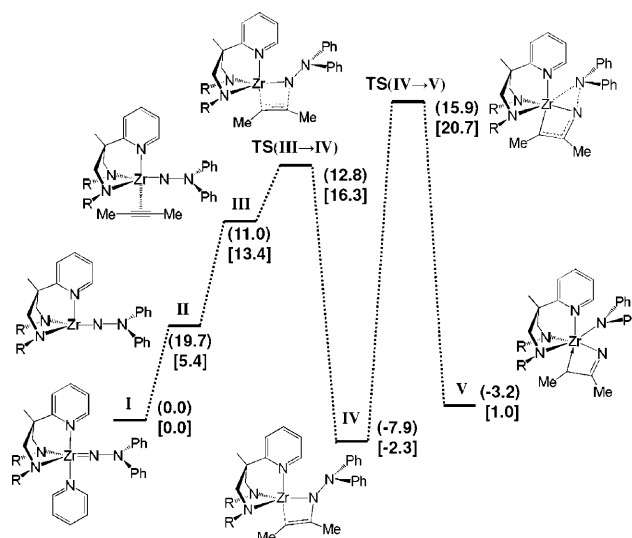


Abbildung 2. Reaktionsprofil (DFT, B3PW91) für die Cycloaddition von 2-Butin an die Hydrazindiido-Einheit in **1** (I→IV) und die nachfolgende (geschwindigkeitsbestimmende) N-N-Bindungsspaltung unter Bildung des Diphenylamido(azaallyl)-Intermediats **V** (R = TBS). Energien sind in runden, freie Enthalpien in eckigen Klammern angegeben.

Zunächst findet eine [2+2]-Cycloaddition von 2-Butin mit der $\{\text{Zr}=\text{N}\}$ -Einheit statt (Abbildung 2: Umwandlung **I**→**IV**), ein Reaktionsschritt, der bereits für Titanhydrazide im Detail untersucht worden ist.^[7e] Dieser findet ohne höhere Energiebarrieren statt und führt zum Metallacyclus **IV**. Im folgenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird die N-N-Bindung gespalten und die „Azaallyl-Spezies“ **V** gebildet, wobei die berechnete Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 21 \text{ kcal mol}^{-1}$ für 2-Butin dem für das sterisch anspruchsvollere 3-Hexin experimentell bestimmten Wert von $(24 \pm 2) \text{ kcal mol}^{-1}$ nahe kommt. Ausgehend von Intermediat **V** ergab eine systematische Untersuchung des aktiven Konformations- und Konfigurationsraumes keine Reaktionspfade mit niedrigen Aktivierungsbarrieren für weitere Transformationen zu den Reaktionsprodukten. Durch Umwandlung von **V** in ein energetisch nur wenig ungünstigeres (um $\Delta G = 2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) Konstitutionsisomer, den Dimethylazirino-Komplex **VI** (Abbildung 3), eröffnet sich die Möglichkeit nachfolgender Umwandlungen ohne thermisch unerreichbare freie Aktivierungsenthalpien.

Ein Intermediat wie Komplex **VI** wurde von Mindiola zur Erklärung der Insertion von Alkinen in N-N-Bindungen von Titaniumhydrazindiiden postuliert.^[14] Obwohl dieser Vorschlag in einer theoretischen Studie an den entsprechenden Titansystemen nicht bestätigt werden konnte,^[7e] so handelt es sich offenbar um ein Schlüsselintermediat für die Reaktionskaskade des Zirkoniumkomplexes, über den wir in dieser Arbeit berichten. Das Intermediat **VI** wird in den sieben-gliedrigen Metallacyclus **VIII** überführt (Abbildung 4), und zwar durch den nukleophilen Angriff eines *ortho*-C-Atoms in einem der Phenylringe der NPh₂-Einheit an einem der (elektrophilen) Kohlenstoffatome des metallierten Azirins. Dabei bildet sich die Zwischenstufe **VII** ($\Delta G = -20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) über einen Reaktionskanal mit relativ

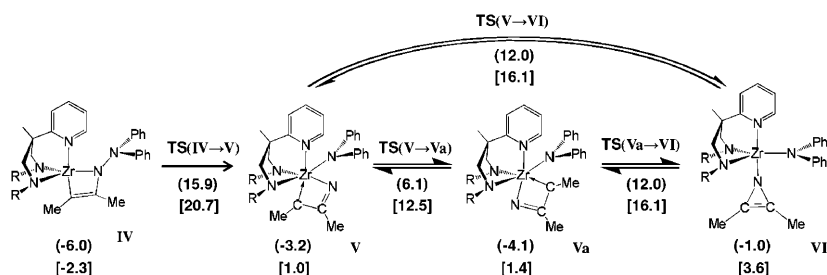


Abbildung 3. Reaktionsprofil (DFT, B3PW91) für die Umwandlung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts **IV** in die isomeren Azaallylintermediate **V** und **Va** und in die 2,3-Dimethylazirino-Schlüsselspezies **VI** ($R = \text{TBS}$). Energien sind in runden, freie Enthalpien in eckigen Klammern angegeben.

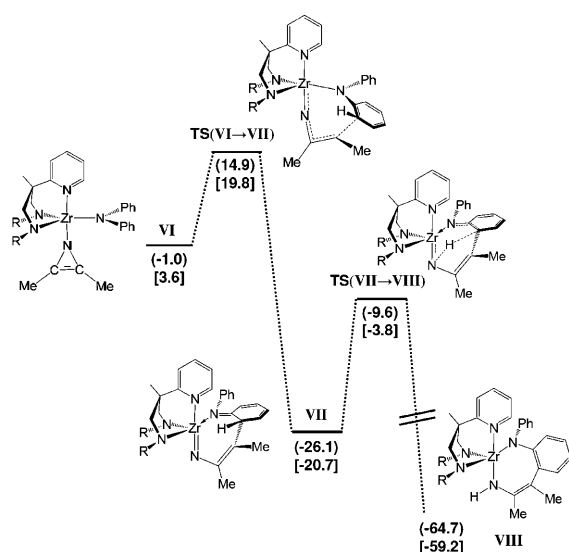
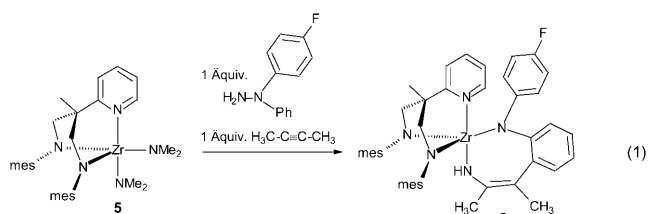


Abbildung 4. Reaktionsprofil (DFT, B3PW91) für die Umwandlung der 2,3-Dimethylazirino-Spezies **VI** in den Metallacyclus **VIII** ($R = \text{TBS}$). Energien sind in runden, freie Enthalpien in eckigen Klammern angegeben.

niedrigerer freier Aktivierungsenthalpie, **TS(VI→VII)** ($\Delta G^\ddagger = 19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Der hier vorgeschlagene elektrophile Angriff am N-Phenylring wird durch die Beobachtung gestützt, dass die entsprechende Reaktion von 2-Butin mit einem Diphenylhydrazinderivat, in dem einer der Phenylringe *para*-Fluor-substituiert ist [Gl. (1)], ausschließlich den Metallacyclus **6c** durch Kupplung mit dem elektronenreicheren unsubstituierten Arylring ergibt.

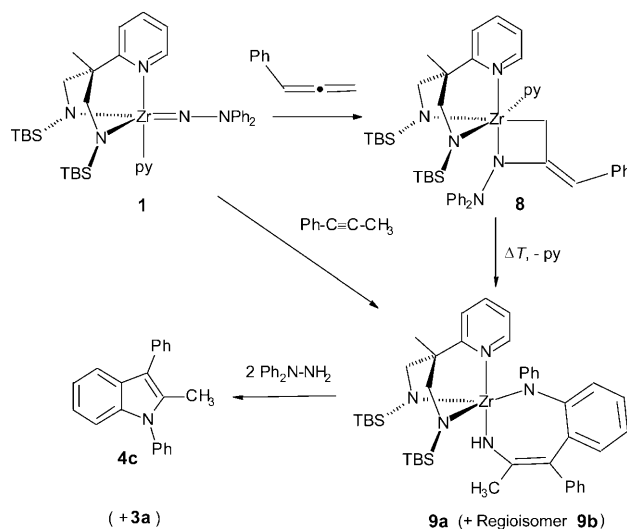
Schließlich ergibt die stark exergonische 1,4-H-Verschiebung ($\Delta G = -59.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) über eine Aktivie-



rungsbarriere den metallacyclischen Komplex **VIII** ($= \mathbf{2a}$). Der in den Abbildungen 2–4 wiedergegebene Reaktionsweg ist im Einklang mit dem beobachteten Geschwindigkeitsgesetz, der Abwesenheit eines kinetischen H/D-Isotopeneffekts, der beobachteten Größenordnung für die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sowie der gefundenen intramolekularen Wanderung eines H-Atoms von einem der Phenylringe des Hydrazins zur NH-Einheit in den Metallacyclen **2a,b** und **6a,b**.

Eine interessante Variante des hier diskutierten Reaktionsschemas beobachtet man bei der Reaktion von **1** mit Phenylallen, wobei das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **8** entsteht (Schema 2). Die durch Röntgenbeugung bestimmte Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Es handelt sich um das erste strukturell charakterisierte Beispiel für ein [2+2]-Cycloadditionsprodukt einer Hydrazindiidozirconium-Einheit, während ähnliche Cycloadditionsprodukte bereits für Titanhydrazid-Derivate nachgewiesen worden sind.^[7]

Durch fünfstündiges Erhitzen von Verbindung **8** auf 80°C wurde der siebengliedrige Zirconacyclus **9a,b** als Gemisch zweier Regioisomere erzeugt (ebenfalls erhalten durch Umsetzung von **1** mit 1-Phenylpropin), der wiederum zu dem entsprechenden Indolderivat **4c** durch Reaktion mit Diphenylhydrazin umgesetzt werden konnte. Dass die Umwandlung von **8** in **9a,b** ein intramolekularer Prozess ist und nicht über eine Cycloreversion verläuft, wurde durch ein Kreuzungsexperiment gezeigt, in dem die thermische Umwandlung in Gegenwart eines 100-fachen Überschusses an $\text{PhC}\equiv\text{CCD}_3$ durchgeführt wurde, und bei dem keinerlei Deuteriumeinbau in den resultierenden Metallacyclus beobachtet wurde. Die Reaktion von Phenylallen mit Diphenylhydrazin unter Bil-



Schema 2. Reaktion von Komplex **1** mit Phenylallen unter Bildung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts **8** und dessen thermische Umwandlung in die metallacyclische Verbindung **9a** (+ **9b**) als regioisomeres Nebenprodukt.

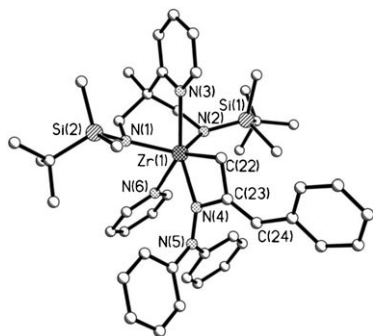
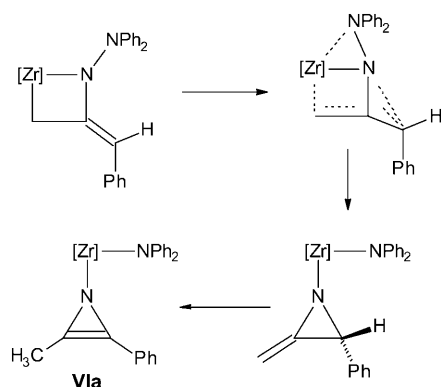


Abbildung 5. Molekülstruktur von Komplex **8**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr(1)–N(4) 2.1830(12), Zr(1)–C(22) 2.3341(14), N(4)–N(5) 1.4150(15), C(22)–C(23) 1.4946(18), C(23)–N(4) 1.3950(16), C(23)–C(24) 1.3608(18); Zr(1)–C(22)–C(23) 56.0(6), Zr(1)–N(4)–N(5) 139.55(8), C(24)–C(23)–N(4) 124.5(11), N(3)–Zr(1)–N(6) 140.93(4). Die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

derung von **4c** konnte ebenfalls katalytisch in Gegenwart von 10 Mol-% $[\text{Zr}(\text{N}_2^{\text{xy}}\text{N}_{\text{py}})(\text{NMe}_2)_2]$ (**7**) durchgeführt werden. Die Beobachtung des gleichen Intermediats **9a** und Endprodukts **4c** für die Reaktion von **1** sowohl mit 1-Phenylpropin als auch Phenylallen legt eine gemeinsame Zwischenstufe **Vla** für beide Transformationen zum Metallacyclus **9a** nahe (Schema 3). Komplex **Vla** ist das Analogon



Schema 3. Vorschlag eines Reaktionsweges für die Umlagerung von **8** in die 2-Methyl-3-phenylazirino-Spezies **Vla**, das Schlüsselintermediat in der Transformation zur metallacyclischen Verbindung **9a**.

zum metallierten Azirin **VI** in den Abbildungen 3 und 4. Erste Ergebnisse einer theoretischen Modellierung bestätigen die Möglichkeit dieses Reaktionswegs für die Umwandlung des primär gebildeten [2+2]-Cycloadditionsprodukts **8** in eine Spezies des Komplextyps **VI**.

In den wenigen bisher literaturbekannten Beispielen für zirkoniumkatalysierte Dominoreaktionen^[15] wirkt der Metallkomplex im Wesentlichen als Lewis-Säure, obwohl mechanistischen Details dieser Umwandlungen bisher unbekannt sind. Die Reaktion von Hydrazinen mit Alkinen, über die hier berichtet wird, verläuft über einen komplexen Reaktionsweg, in dem das Metallatom eine Reihe reaktiver Intermediate stabilisiert, die sich von denen für die titankata-

lysierten Hydrohydrazinierungen unterscheiden. Dieses Reaktionsverhalten sollte zur weiteren Entwicklung von Anwendungen der Komplexe der schweren Gruppe-4-Metalle in der Heterocyclensynthese anregen.^[16]

Eingegangen am 12. Februar 2011

Online veröffentlicht am 12. Mai 2011

Stichwörter: C-N-Kupplungen · Homogene Katalyse · Indole · Reaktionsmechanismen · Zirkonium

- [1] a) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) T.-L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, New York, **1992**.
- [2] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; c) P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195; d) J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001; e) A. Dömling, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17.
- [3] Ti/Hydrazin-Dominoreaktionen, die zu Stickstoffheterocyclen führen: a) C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2880; b) B. Ramanathan, A. Keith, D. Armstrong, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2957; c) S. Banerjee, C. Cao, Y. Shi, A. L. Odom, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5066; d) F. Basuli, H. Aneetha, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17992; e) S. Banerjee, A. L. Odom, *Organometallics* **2006**, *25*, 3099; f) S. Banerjee, E. Barnea, A. L. Odom, *Organometallics* **2008**, *27*, 1005; g) E. Barnea, S. Majumder, R. J. Staples, A. L. Odom, *Organometallics* **2009**, *28*, 3876; h) S. Majumder, K. R. Gipson, A. L. Odom, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4720; i) S. Majumder, K. R. Gipson, R. J. Staples, A. L. Odom, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2013; j) S. Majumder, A. L. Odom, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3152.
- [4] Ti-katalysierte Hydrohydrazinierung von Alkinen: a) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2304; b) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2377; c) K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4607; d) Y. Li, Y. Shi, A. L. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1794; e) L. Ackermann, R. Born, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9541; f) A. Tillack, H. Jiao, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409.
- [5] Indole und Tryptamine: a) N. Schwarz, K. Alex, I. A. Sayyed, V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, 1091; b) A. Tillack, V. Khedkar, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8875; c) E. Barnea, A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2008**, 4050; d) I. A. Sayyed, K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, D. Michalik, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4525; einen Überblick über Indolsynthesen ausgehend von Alkinen bieten: e) K. Krueger, A. Tillack, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2153.
- [6] Übersichtsartikel: A. L. Odom, *Dalton Trans.* **2005**, 225.
- [7] Einige Schlüsselzitate: a) J. D. Selby, C. D. Manley, M. Feliz, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2007**, 4937; b) A. J. Clulow, J. D. Selby, M. G. Cushion, A. D. Schwarz, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 12049; c) K. Weitershaus, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2009**, *28*, 4747; d) P.-J. Tiong, A. D. Schofield, J. D. Selby, A. Nova, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 85; e) A. D. Schofield, A. Nova, J. D. Selby, C. D. Manley, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10484; f) A. D. Schofield, A. Nova, J. D. Selby, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 265.
- [8] P. J. Walsh, M. J. Carney, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6343.

- [9] a) H. Herrmann, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8426; b) T. Gehrman, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2152.
- [10] P. Mehrkhodavandi, P. J. Bonitatebus, Jr., R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7841.
- [11] Die Details der Röntgenbeugungsstudien sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. CCDC 811035 (**2b**), 811036 (**6a**) und 811037 (**8**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] H. Herrmann, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2008**, 2111.
- [13] Das DFT-Funktional B3PW91 wurde zur theoretischen Modellierung aller Systeme verwendet. Hierbei wurden ein 6-31g(d)-Basissatz für die C-, N- und H-Atome und ein SDD + f Effective Core Potential-Basissatz für Zr verwendet; a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; c) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357; d) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFress, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654; e) A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- [14] D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1557.
- [15] a) S. Yamasaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1256; b) S. Yamasaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4066; c) C. Schneider, M. Hansch, *Chem. Commun.* **2001**, 1218; d) Y. Tanabe, R. Hamasaki, S. Funakoshi, *Chem. Commun.* **2001**, 1674; e) P. Wipf, C. Kendall, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 761; f) J. Barluenga, L. Álvarez-Rodrigo, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3081.
- [16] a) T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2008**; b) L. D. Quin, J. A. Tyrell, *Fundamentals of Heterocyclic Chemistry*, Wiley, Hoboken **2010**; c) J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, Chichester, **2010**.