

**Polypyrazolylkomplexe und kupferkatalysierte Cyclopropanierung
von Olefinen mit chiralen Bispyrazolylmethan Liganden**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Thomas Lengweiler

dipl. Chem. ETH

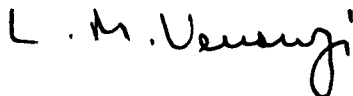
geboren am 13. Oktober 1963

von Roggwil TG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. L. M. Venanzi, Referent

Prof. Dr. G. Consiglio, Korreferent

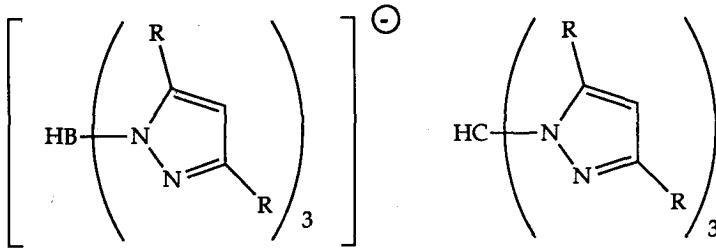


Zürich 1991

Zentralstelle der Studentenschaft

ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt die Synthese von dreizähligen, facial koordinierenden Stickstoffchelatligen und deren Komplexen mit Ruthenium. Als Komplexbildner wurden die dreizähligen einfach negativ geladenen Trispyrazolylborate und die zu diesen isosterischen, aber ungeladenen Trispyrazolylmethane untersucht.



R = H, (tpb)

R = Me, (tpb*)

R = H, (tpm)

R = Me, (tpm*)

Die Wahl des geeigneten Rutheniumeduktes erwies sich dabei als entscheidend, da der Tripyrazolylborat Ligand und im speziellen die substituierten Trispyrazolylborate sich häufig zersetzten, bevor eine dreizählige Koordination am Metallzentrum erfolgen konnte. Die besten Resultate erhielt man mit chloridverbrückten dimeren, resp. polymeren Rutheniumaren- und Rutheniumolefinkomplexen als Edukten und Acetonitril als Lösungsmittel.

Von dem hergestellten $[\text{RuCl}(\text{COD})(\text{tpb})]$ Komplex wurden Kristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse, welche von T. Gerfin durchgeführt wurde, bestätigte die dreizählige Koordination des Pyrazolylborat Liganden und die oktaedrische Geometrie am Metallzentrum.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Synthese eines neuen chiralen Pyrazols beschrieben, des 3-Methoxy-5-methylpyrazols, welches zu dem zweizähligen,

neutralen Bis(3-menthoxy-5-methylpyrazolyl)methan Liganden (bmpm) umgesetzt wurde.

Mit diesen Liganden wurden zwei chirale Rutheniumkomplexe hergestellt und charakterisiert. Von dem chiralem (-)-[RuCl(Benzol)(bmpm)][BPh₄] Komplex konnten Kristalle hergestellt werden. Die Röntgenstrukturanalyse, welche von T. Gerfin durchgeführt wurde, zeigte eine Klavierstuhl-Anordnung der Liganden am Ruthenium.

Dieser Ligand, welcher in beiden enantiomeren Formen hergestellt wurde, wurde andererseits zusammen mit Kupfer(I)triflat als *in situ* Katalysator in der enantioselektiven Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigsäureestern eingesetzt.

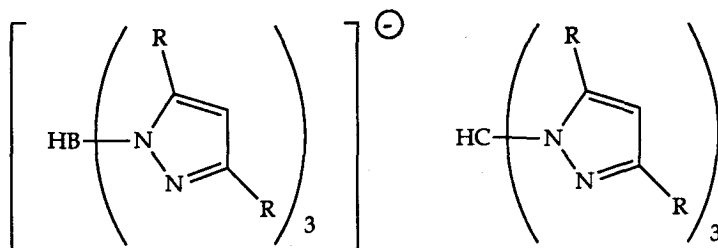
Dabei erhielt man in der Regel quantitative Umsätze an Cyclopropan-säureestern und Enantioselektivitäten von maximal 51% ee.

Diese Reaktion wurde detailliert untersucht, wobei die Einflüsse von Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration an Katalysator auf die Stereoselektivität studiert wurde.

Es konnte gezeigt werden, dass die Temperatur und auch die Konzentration an Katalysator die Stereoselektivität im Gegensatz zum Lösungsmittel nicht beeinflussen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die untersuchte Cyclopropanierungsreaktion mit einer Kinetik 1. Ordnung abläuft und die Stereoselektivität während der Reaktion konstant bleibt.

SUMMARY

The first part of this thesis describes the synthesis of terdentate, facial coordinating polypyrazolyl-ligands and some of their ruthenium complexes. The ligands studied were the uninegative terdentate trispyrazolylborates and their corresponding isosteric but uncharged trispyrazolylmethanes.



R = H, (tpb)

R = Me, (tpb*)

R = H, (tpm)

R = Me, (tpm*)

The choice of the appropriate ruthenium-reactant proved to be important, since trispyrazolylborates, and specially methyl-substituted trispyrazolylborates, often decompose before terdentate coordination at the metal center could take place. Best results were achieved with chlorine-bridged ruthenium arene complexes and ruthenium olefin dimeric or polymeric species using acetonitrile as solvent.

X-ray diffraction analysis on crystals of the complex $[\text{RuCl}(\text{COD})(\text{tpb})]$, obtained as described above, carried out by T. Gerfin, confirmed the terdentate coordination of the pyrazolylborate ligand and the octahedral geometry at the metal-center.

The second part of this thesis describes the synthesis of a new chiral pyrazole, 3-menthoxy-5-methylpyrazole, which was reacted to produce the bidentate, neutral bis(3-menthoxy-5-methylpyrazolyl)methane (bmpm).

Two chiral ruthenium complexes with this ligand were synthesized and characterized. Single crystal X-ray diffraction analysis of the chiral (-)-[RuCl(benzene)(bmpm)][BPh₄] complex, carried out by T. Gerfin, showed a piano-stool geometry of the complex.

This ligand, which was synthesized in both enantiomeric forms, was also added to copper(I)triflate as an *in situ* catalyst for the cyclopropanation of olefins with diazoacetic esters. The products were generally obtained in quantitative yields with enantioselectivities up to 51% ee.

The effect of temperature, solvents and catalyst concentration on the stereoselectivity was studied. It was shown that temperature and concentration of the catalyst have no effect of the stereoselectivity, while the solvent has. It was also shown that in this cyclopropanation reaction the stereoselectivity remains constant throughout the reaction which follows first order kinetics.