

Chirale Modifizierung zweikerniger Rutheniumcluster zur Entwicklung enantioselektiver Hydrierkatalysatoren

Jean-Luc Wolfender, Frank Neumann und Georg Süss-Fink *

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(Eingegangen den 27. Dezember 1989)

Abstract

Dodecacarbonyltriruthenium reacts with a trifold excess of chiral monocarboxylic acids to give carboxylato-bridged diruthenium complexes of the sawhorse type, which can be isolated as the crystalline acetonitrile adducts $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\text{MeCN})_2$ (**1**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **2**: $\text{R} = (S)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **3**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$). The reaction of PPh_3 with **3** gives the air-stable $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCPh(OH)H})_2(\text{PPh}_3)_2$ (**4**). The acetonitrile complexes also undergo substitution reactions with the diphosphanes DPPE, CYCLOP and DIOP to give the phosphane-bridged compounds $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\mu\text{-L})$ ($\text{L} = \text{DPPE}$: **5**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **6**: $\text{R} = (S)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **9**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$; $\text{L} = (S,S)\text{-CYCLOP}$: **7**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **8**: $\text{R} = (S)\text{-CPh(OMe)CF}_3$; **10**: $\text{L} = (R,R)\text{-DIOP}$, $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$, **11**: $\text{L} = (S,S)\text{-DIOP}$, $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$), which have been tested as catalysts for the enantioselective hydrogenation of hydroxyacetone. The complexes **5–11** show satisfying catalytic turnovers, but only very low enantioselectivity.

Zusammenfassung

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert mit einem dreifachen Überschuss an chiralen Monocarbonsäuren zu carboxylatoverbrückten Dirutheniumkomplexen des Sägebock-Typs, die als kristalline Acetonitriladdukte $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\text{MeCN})_2$ (**1**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **2**: $\text{R} = (S)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **3**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$) isolierbar sind. Mit PPh_3 kann **3** zu dem luftstabilen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCPh(OH)H})_2(\text{PPh}_3)_2$ (**4**) umgesetzt werden. Die Acetonitrilkomplexe reagieren in einer Substitutionsreaktion mit Diphosphanen zu den phosphanverbrückten Verbindungen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\mu\text{-L})$ ($\text{L} = \text{DPPE}$: **5**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **6**: $\text{R} = (S)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **9**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$; $\text{L} = (S,S)\text{-CYCLOP}$: **7**: $\text{R} = (R)\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **8**: $\text{R} = (S)\text{-CPh(OMe)CF}_3$; **10**: $\text{L} = (R,R)\text{-DIOP}$, $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$, **11**: $\text{L} = (S,S)\text{-DIOP}$, $\text{R} = (R)\text{-CPh(OH)H}$), die als Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von Hydroxyaceton getestet

wurden. Die Komplexe 5–11 zeigen zufriedenstellende katalytische Umsätze, besitzen aber eine sehr geringe Enantioselektivität.

Einleitung

Dirutheniumcluster mit Carboxylato-Brückenliganden wurden erstmals 1969 von Lewis et al. hergestellt und beschrieben [1]. Die isolierten polymeren Substanzen mit der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2]_n$ ($\text{R} = \text{H, Me, Et, n-C}_9\text{H}_{19}$) können in Donorsolventien oder in Gegenwart anderer Donormoleküle wie PPh_3 zu monomeren Komplexen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{MeCN, THF, PPh}_3, \text{AsPh}_3$) depolymerisiert werden [1]. Am Beispiel des phosphansubstituierten Clusters $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOC}^n\text{Pr})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$ wurde die sägebockartige Anordnung der Liganden erstmals röntgenographisch nachgewiesen [2]. Die in den polymeren Verbindungen vorliegende Verknüpfung der Ru_2 -Bausteine über Ru-O -Bindungen konnte IR-spektroskopisch identifiziert [3] und später auch durch eine Festkörperstruktur bestätigt werden [4]. Mit den chiralen Diphosphanen (*S,S*- und *R,R*-DIOP) wurden phosphanverbrückte Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\mu\text{-DIOP})$ ($\text{R} = (\text{S})\text{-CHMeEt}$ [5] oder $\text{R} = \text{Me, Et, CF}_3$ [6]) synthetisiert, die als Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von 2-Methyl-2-butensäure [5] bzw. Hydroxyaceton [6] geeignet sind.

Wir berichten hier über die Synthese von Dirutheniumclustern mit chiralen Carboxylato-Brückenliganden und deren Modifizierung mit chiralen Diphosphanen. Die Eignung dieser Komplexe als enantioselektive Katalysatoren wurde am Beispiel der Hydrierung von Hydroxyaceton getestet.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Synthese chiraler carboxylatoverbrückter Zweikernkomplexe des Rutheniums kann wegen des hohen Preises chiraler Carbonsäuren nicht nach der von Lewis et al. beschriebenen Methode [1], Erhitzen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in der reinen Säure, vorgegangen werden. Die Umsetzung von Rutheniumcarbonyl mit den stöchiometrisch erforderlichen Mengen chiraler Säure in einem Druckschlenkrohr in THF-Lösung führt sofort zu den monomeren Addukten $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\text{THF})_2$, die nach Wechsel des Lösungsmittels in die meist stabilen kristallinen Acetonitrilkomplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\text{MeCN})_2$ (**1**: $\text{R} = (\text{R})\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **2**: $\text{R} = (\text{S})\text{-CPh(OMe)CF}_3$, **3**: $\text{R} = (\text{R})\text{-CPh(OH)H}$) übergeführt werden können (Fig. 1). Da **3** an Luft und im Vakuum langsam koordiniertes Acetonitril verliert, wurde die Verbin-

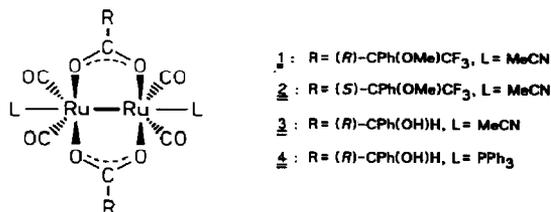


Fig. 1. Struktur der mit monofunktionellen Liganden L substituierten Komplexe 1–4.

Tabelle 1
Spektroskopische Daten der Komplexe 1-4

	1	2	3	4
IR ^c	2044vs, 1993m, 1963vs 1614s, 1407m 2312w, 2284w	2044vs, 1993m, 1963vs 1613s, 1406m 2312w, 2283w	2042vs, 1992m, 1961vs 1594s, 1429m 2312vw, 2282vw 3436m	2028vs, 1984m, 1957vs 1598s, 1420m 3518m
¹ H-NMR ^b	ν (OH) 2.12 (s, 6H) δ (CH ₃ CN) 3.51 (s, 6H)	2.13 (s, 6H) 3.50 (s, 6H)	2.02 (s, 6H)	
¹⁹ F{ ¹ H}-NMR ^c [α] _D ^{20, d}	δ (C ₆ H ₅) 7.59-7.32 (m, 10H) δ (CF ₃) -72.00 (s, 6F) +25.6°	7.55-7.32 (m, 10H) -71.96 (s, 6F) -21.1°	4.00 (s, br, 2H) 5.11 (s, 2H) 7.42-7.30 (m, 10H) +15.6°	2.48 (d, 2H, ³ J 6 Hz) 4.51 (d, 2H, ³ J 6 Hz) 7.46-6.70 (m, 40H)

^a ν (CO) in CH₂Cl₂; ν (OCO), ν (OH) und ν (CN) und ν (OH) in KBr. ^b CDCl₃, ppm. ^c CDCl₃, Referenz δ_{CFCl_3} , 0 ppm. ^d [c] 0.90 (CH₂Cl₂), 4 in CH₃CN.

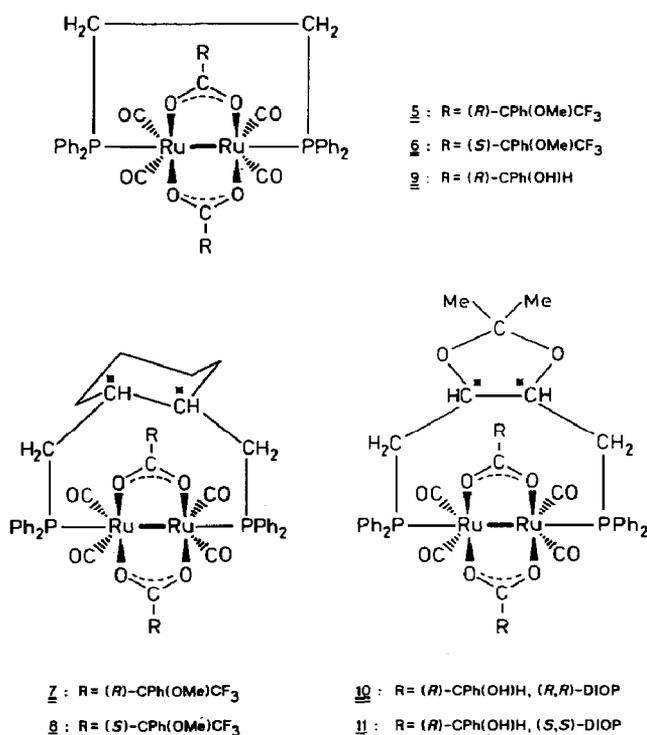


Fig. 2. Strukturvorschlag für die diphosphan-substituierten Komplexe 5–11.

dung mit PPh₃ zu Ru₂(CO)₄(μ-(*R*)-OOCPh(OMe)CF₃)₂(PPh₃)₂ (**4**) umgesetzt. **1**, **2** und **4** stellen luftstabile gelbe Feststoffe dar, die in polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, THF und MeCN gut löslich sind.

Allen vier Komplexen ist das typische Sägebock-Absorptionsmuster der Carbonylliganden zu eigen, wie es bei derartigen Komplexen stets beobachtet werden kann [1–4,6]. Die Carboxylato-Brückenliganden geben sich in zwei ν(OCO)-Schwingungen zu erkennen (Tab. 1). Ferner können im Festkörper-IR-Spektrum die Absorptionen der Acetonitril-Substituenten in **1–3** sowie der OH-Gruppen in **3** und **4** identifiziert werden. Die einfachen ¹H- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektren von **1–4** bedürfen im allgemeinen keiner weiteren Erläuterung; die Äquivalenz der Brückenliganden geht aus den Daten (Tab. 1) eindeutig hervor. Das im Protonen-NMR-Spektrum von **4** bei δ 2.48 ppm gelegene Dublett konnte durch den Austausch mit D₂O zweifelsfrei dem OH-Gruppen-Wasserstoffatom zugeordnet werden.

Durch die Umsetzung der Acetonitril-Komplexe **1–3** mit den Diphosphanen Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE), 1,2-Bis(diphenylphosphinomethyl)cyclohexan (CYCLOP) oder 4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (DIOP) im äquimolaren Verhältnis in THF unter Rückfluss (nur für DIOP wird bei Raumtemperatur gerührt) erhitzt, können Komplexe der Zusammensetzung Ru₂(CO)₄(μ-OOCR)₂(μ-L) (Fig. 2) synthetisiert werden. Die Verbindungen liegen nach dem Ausfällen aus Dichlormethan/Pentan bei –30 °C als gelbe luftstabile Feststoffe vor, die ebenfalls in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind.

Tabelle 2

IR-spektroskopische Daten der Komplexe 5–11

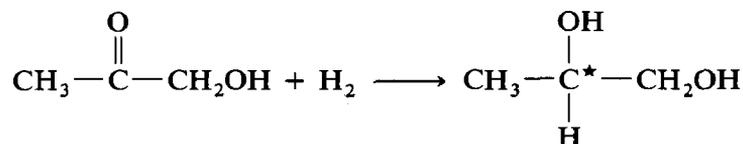
	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{OCO})^b$	$\nu(\text{OH})^b$
5	2030vs, 1986m, 1960vs	1612s, 1399m	
6	2030vs, 1987m, 1960vs	1611s, 1399m	
7	2028vs, 1983m, 1957vs	1613s, 1399m	
8	2028vs, 1984m, 1958vs	1614s, 1399m	
9	2027vs, 1981m, 1954vs	1597s, 1429m	3519m
10	2027vs, 1982m, 1955vs	1599s, 1429m	3518m
11	2029vs, 1983m, 1956vs	1599s, 1429m	3520m

^a CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^b KBr, cm⁻¹.

In den Infrarotspektren von 5–11 bleibt das Sägebock-Absorptionsmuster der Carbonylliganden erhalten, es findet nur eine geringfügige Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen statt (Tab. 2). Infolgedessen kann auf die Koordination der Diphosphane in der *cis*-Position zu den Carboxylato-Brücken geschlossen werden, wie für den Monophosphan-Komplex Ru₂(CO)₄(μ-OOCPr)₂(P^tBu₃)₂ röntgenographisch nachgewiesen wurde [2]. Die NMR-Spektren (Tab. 3) entsprechen der Erwartung. Allerdings ist die Zuordnung bzw. Identifizierung der CH- und CH₂-Resonanzen der CYCLOP-Liganden in 7 und 8 fast nicht möglich, da trotz mehrerer Reinigungsschritte stets einige Verunreinigungsreste die breiten, wenig intensiven Signale des CYCLOP-Liganden teilweise überdecken. Die magnetische Äquivalenz der Phosphoratome in 5–8 kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum am Auftreten jeweils eines Singulett eindeutig festgestellt werden.

Das Vorliegen polymerer Verbindungen, in denen Ru₂(CO)₄-Einheiten durch axial koordinierte Diphosphane miteinander verbunden werden, glauben wir ausschliessen zu können, da derartige, von Cowie et al. hergestellte Komplexe [7], im Gegensatz zu unseren Verbindungen eine nur sehr geringe Löslichkeit besitzen.

Die Hydrierung von Hydroxyaceton mit Dirutheniumkomplexen des Typs Ru₂(CO)₄(μ-OOCR)₂(μ-DIOP) (R = Me, Et, CF₃) haben wir bereits früher untersucht [6].



Im Vordergrund der jetzigen Untersuchungen steht die Frage, inwieweit die optische Induktion bei der Katalyse durch die Kombination von chiralen Carboxylato-Brücken und chiralen Diphosphanen verbessert werden kann. Die Ergebnisse der Katalysen mit den Komplexen 5–11 sind in Tab. 4 dargestellt. Demnach führt die Anwesenheit zweier chiraler Liganden im Katalysatormolekül zu keiner signifikanten Verbesserung der optischen Ausbeute an 1,2-Propandiol. Die katalytischen Umsätze sind etwas geringer als bei Verwendung der DIOP-Katalysatoren Ru₂(CO)₄(μ-OOCR)₂(μ-DIOP) (R = Me, Et, CF₃) [6]. Der eingesetzte Cluster lässt sich nach der Katalyse nicht mehr isolieren, der Komplexrückstand kann aber für weitere Hydrierungen mit vergleichbarer Enantioselektivität und Umsatz verwendet werden. Die Genauigkeit der Bestimmung des Enantiomerenüberschusses über den

Tabelle 3

NMR-spektroskopische Daten und optische Drehwinkel der Komplexe 5–11

	¹ H-NMR ^a		δ(OH)		δ(C ₆ H ₅)		³¹ P{ ¹ H}-NMR ^a		[α] _D ²² ^c
	δ(CH, CH ₂) ^b	δ(CH ₃)	δ(CH(OH))	δ(OH)	δ(C ₆ H ₅)	δ(P)			
5	2.29 (m, 4H)	2.66 (s, 6H)			7.40–6.95 (m, 30H)		10.5 (s, 2P)	+26.7°	
6	2.29 (m, 4H)	2.66 (s, 6H)			7.40–6.94 (m, 30H)		10.5 (s, 2P)	–37.8°	
7	2.30–1.19 (m, 14H)	2.84 (s, 6H)			7.31–7.08 (m, 30H)		9.9 (s, 2P)	+81.1°	
8	2.30–1.10 (m, 14H)	2.96 (s, 6H)			7.38–7.12 (m, 30H)		9.8 (s, 2P)	–12.2°	
9	2.47 (m, 4 H)		4.25 (m, 2H)	1.99 (m, 2H)	7.35–6.96 (m, 30H)			–38.9°	
10	2.37–2.04 (m, 4H, CH ₂)	0.91 (s, 6H)	4.39 (d, 2H, ³ J 6 Hz)	2.39 (d, 2H, ³ J 6 Hz)	7.29–7.03 (m, 30H)			–72.2°	
	3.57 (m, 2H, CH)								
11	2.37–1.83 (m, 4H, CH ₂)	1.06 (s, 6H)	4.41 (m, 2H)	2.37 (m, 2H)	7.33–7.07 (m, 30H)			–212.2°	
	3.60 (m, 2H, CH)								

^a CDCl₃, ppm. ^b zwischen den CH- und CH₂-Gruppen des CYCLOP-Liganden kann nicht unterschieden werden, teilweise vom H₂O-Signal überlagert. ^c [c] 0.90 (CH₂Cl₂).

Tabelle 4

Hydrierung von Hydroxyaceton mit den chiralen Komplexen 5–11 als Katalysatoren^a

Katalysator	katalytischer Umsatz ^b	$[\alpha]_D^{22}$	ee% ^c	überwiegendes Enantiomer
5	627	-0.41°	2.51	(<i>R</i>)-1,2-Propandiol
6	627	+0.40°	2.45	(<i>S</i>)-1,2-Propandiol
7	636	+0.83°	5.01	(<i>S</i>)-1,2-Propandiol
8	474	+1.37°	8.27	(<i>S</i>)-1,2-Propandiol
9	603	+0.28°	1.69	(<i>S</i>)-1,2-Propandiol
10	420	-0.23°	1.40	(<i>R</i>)-1,2-Propandiol
11	476	+0.18°	1.11	(<i>S</i>)-1,2-Propandiol

^a Reaktionsbedingungen: 15 ml THF, 0.05 mmol Katalysator, 3.7 g (50 mmol) Hydroxyaceton, 40 bar H₂, 120 °C, 20 h. ^b mol Produkt/mol Katalysator. ^c mol Überschussenantiomer/mol Unterschuss-enantiomer.

optischen Drehwinkel wurde durch Überführung des 1,2-Propandiols in Diastereomere und anschließende GC- und NMR-Messungen überprüft [6]. In allen Fällen war die beobachtete Enantioselektivität sehr gering.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutzgas in absoluten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt; die kommerziell erhältlichen Diphosphane (Merck) werden ohne weitere Reinigung verwendet. Dünnschichtchromatographische Reinigungen erfolgten an Kieselgel 60 ohne Fluoreszenzindikator und 10%igen Gipszusatz (Machery Nagel). IR-Spektren: Perkin Elmer 1720 X, NMR-Spektren: Bruker WP 200 (für ¹H, ³¹P{¹H}) und Bruker WP 80 (für ¹⁹F{¹H}), Elementaranalysen: Carlo Erba Elementar Analyzer (Mikroanalytisches Laboratorium der RWTH Aachen).

Synthese der Komplexe 1–3

Eine Lösung von 0.50 mmol (320 mg) Ru₃(CO)₁₂ in 50 ml THF wird mit 1.60 mmol (325 mg) (*R*)- oder (*S*)-2-Methoxy-2-trifluormethylphenyllessigsäure bzw. 1.60 mmol (243 mg) (*R*)-2-Hydroxyphenyllessigsäure versetzt und in einem Druckschlenkrohr bei 120 °C unter Rühren erhitzt (1, 2: 8 h, 3: 7 h). Um die gasförmigen Reaktionsprodukte entweichen zu lassen, wird das Druckschlenkrohr etwa alle 20 min kurzzeitig geöffnet. Die klare orange Lösung wird zur Trockene gebracht und der Rückstand in 30 ml Acetonitril gelöst. Diese Lösung wird stark konzentriert (ca. 5 ml) und zur Kristallisation im Kühlschrank (2 °C) aufbewahrt. Anschliessend werden die Substanzen im Hochvakuum getrocknet.

1: Ru₂(CO)₄(μ-(*R*)-OOCPh(OMe)CF₃)₂(MeCN)₂, gelbe Kristalle, Ausbeute 485 mg (75%). Gef.: C, 39.15; H, 2.60; N, 3.28. C₂₈H₂₂F₆O₁₀N₂Ru₂ (862.62) ber.: C, 38.98; H, 2.57; N, 3.25%.

2: Ru₂(CO)₄(μ-(*S*)-OOCPh(OMe)CF₃)₂(MeCN)₂, gelbe Kristalle, Ausbeute 503 mg (78%). C₂₈H₂₂F₆O₁₀N₂Ru₂ (862.62).

3: Ru₂(CO)₄(μ-(*R*)-OOCPh(OH)H)₂(MeCN)₂, gelbe Kristalle, Ausbeute 390 mg (74%). C₂₄H₂₀O₁₀N₂Ru₂ (698.55).

Synthese des Komplexes 4

0.50 mmol (349 mg) **3** gelöst in 50 ml THF wird mit 1.00 mmol (262 mg) PPh_3 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Danach wird die Mischung zur Trockene gebracht, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und dünn-schichtchromatographisch (Cyclohexan/Dichlormethan 1/1) gereinigt. Die Elution mit Dichlormethan und die anschließende Trocknung im Hochvakuum ergibt elementaranalytisch reines **4**.

4: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCPh(OH)H})_2(\text{PPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute 525 mg (92%). Gef.: C, 59.31; H, 4.70. $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1141.06) ber.: C, 58.95; H, 3.89%.

Synthese der Cluster 5–11

0.50 mmol (431 mg) **1**, **2** oder 0.50 mmol (349 mg) **3** werden in 50 ml THF gelöst und mit 0.50 mmol des entsprechenden Diphosphans (**5**, **6**, **9**: 199 mg DPPE; **7**, **8**: 290 mg (*S,S*)-CYCLOP; **10**: 249 mg (*R,R*)-DIOP; **11**: 249 mg (*S,S*)-DIOP) unter Rückfluss erhitzt (**5**, **6**: 2 h, **7**, **8**: 3 h, **9**: 1 h) oder bei Raumtemperatur (**10**, **11**: 4 h) magnetisch gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Trockene gebracht und wie folgt aufgearbeitet. Die DPPE-Komplexe **5**, **6** und **9** werden in wenig Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von Pentan bei -30°C ausgefällt. **5**, **6** und **9** liegen nach der Trocknung als gelbe Feststoffe vor. Die Komplexe **7**, **8**, **10** und **11** können ebenso wie **5**, **6** und **9** gereinigt werden, es ist aber auch eine Aufarbeitung mittels Dünnschichtchromatographie möglich (**7**, **8**: Laufmittel Cyclohexan/Dichlormethan/THF 2/1/1; **10**, **11**: Dichlormethan/THF 40/1; Kieselgel 60 ohne Fluoreszenzindikator), allerdings laufen die Substanzen breit verschmiert, und es treten hohe Substanzverluste auf.

5: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCCPh(OMe)CF}_3)_2(\mu\text{-DPPE})$, gelber Feststoff, Ausbeute 427 mg (72%). Gef.: C, 51.24; H, 3.59. $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1178.90) ber.: C, 50.94; H, 3.42%.

6: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(S)\text{-OOCCPh(OMe)CF}_3)_2(\mu\text{-DPPE})$, gelber Feststoff, Ausbeute 443 mg (75%).

7: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCCPh(OMe)CF}_3)_2(\mu\text{-}(S,S)\text{-CYCLOP})$, gelber Feststoff, Ausbeute 550 mg (87%).

8: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(S)\text{-OOCCPh(OMe)CF}_3)_2(\mu\text{-}(S,S)\text{-CYCLOP})$, gelber Feststoff, Ausbeute 560 mg (89%). Gef.: C, 54.38; H, 4.33. $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1261.04) ber.: C, 53.33; H, 4.00%.

9: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCCPh(OH)H})_2(\mu\text{-DPPE})$, gelber Feststoff, Ausbeute 457 mg (90%).

10: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCCPh(OH)H})_2(\mu\text{-}(R,R)\text{-DIOP})$, gelber Feststoff, Ausbeute 546 mg (98%).

11: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}(R)\text{-OOCCPh(OH)H})_2(\mu\text{-}(S,S)\text{-DIOP})$, gelber Feststoff, Ausbeute 513 mg (92%).

Katalytische Hydrierung von Hydroxyaceton mit den Komplexen 5–11

Eine Lösung von 0.05 mmol des jeweiligen Katalysators (**5**–**11**) in 15 ml THF wird nach Zugabe von 50.0 mmol (3704 mg) Hydroxyaceton in den Autoklaven eingefüllt. Anschliessend wird der Autoklav unter magnetischem Rühren mit Wasserstoff gespült, mit 40 bar Wasserstoff unter Druck gesetzt und der Inhalt bei 120°C Heizmanteltemperatur 20 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Autoklaveninhalts wird die goldgelb bis gelbbraune klare Reaktionslösung

im Wasserstrahlvakuum destilliert. 1,2-Propanediol wird als zweite Fraktion bei 86–90 °C als ölige farblose Flüssigkeit gewonnen. Die katalytischen Umsätze, spezifischen Drehwinkel und Enantiomerenüberschüsse sind in der Tab. 4 zu finden.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie der Stiftung Volkswagenwerk zu grossem Dank verpflichtet. Dem Johnson Matthey Technologie Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2761.
- 2 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 253.
- 3 G. Süss-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann und A. Veit, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 263.
- 4 M. Spohn, T. Vogt und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1373.
- 5 U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, M. Bianchi und F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 281.
- 6 G.F. Schmidt und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 179.
- 7 S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton und M.M. de V. Steyn, *Organometallics*, 7 (1988) 1663.