

(HABITUS), Transmissionsfaktoren 0.18 bis 0.03, Extinktionskorrektur $x = 0.79(4) \times 10^{-4}$ (SHELXL-93), Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-86), Kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung mit F^2 -Werten, vollständige Matrix (SHELXL-93), 10772 Reflexe, davon 2762 symmetrisch unabhängig, 146 Parameter, $R1(1706 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0.040$, $wR2 = 0.042$, Restelektronendichte $+1.51$ bis $-1.51 \text{ e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$. Graphische Darstellung: DIAMOND, CORELDRAW. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406636 angefordert werden.

- [7] H. von Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 53–67.
 [8] H. von Benda, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 271–285.
 [9] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York, **1972**.
 [10] a) R. N. Kuz'min, N. N. Zhuravlev, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1961**, 6, 209–210; b) A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1977**, 31, 517–529.
 [11] M. Ruck, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, 52, 605–609.
 [12] a) Y. Grin, U. Wedig, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1318–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1204–1206; b) V. P. Glagoleva, G. S. Zhdanov, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **1956**, 30, 248; *Sov. Phys. JETP (Engl. Transl.)* **1956**, 3, 155.
 [13] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192–197.
 [14] Extended-Hückel-Rechnungen zu Bi_2RhBr_8 : Mit einer modifizierten Version des Programms EHMACC wurden Bandstrukturrechnungen für den Festkörper durchgeführt. Die STO-Funktionen wurden Lit. [15] entnommen; für Rh wurden die Orbitalenergiewerte zunächst einer Ladungssiteration unterzogen. Zur Berechnung der DOS- und COOP-Kurven wurden 30 k-Punkte herangezogen [16].
 [15] a) L. L. Lohr, P. Pykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 62, 333–338; b) R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7240–7254; c) J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **1963**, 67, 1501–1506.
 [16] a) R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, 30, 391–411; b) *ibid.* **1988**, 34, 571–594.

Sc₂Te: ein neuartiges Beispiel für kondensierte Metallpolyeder in einer metallreichen, aber elektronenarmen Verbindung**

Paul A. Maggard und John D. Corbett*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Die Chalkogenide der frühen Übergangsmetalle haben nicht nur die Grenzen der Festkörperchemie erweitert, sondern auch unser Verständnis von Stabilität, Struktur und Bindung gefördert. Neuere Beispiele für metallreiche Chalkogenide von Metallen der 4. und 5. Gruppe sind Ti_9Se_2 ,^[1] Zr_7Te ,^[2] Hf_3Te_2 ,^[3] Ta_3S_2 ^[4] und Ta_2Se .^[5] Die stark reduzierten binären Verbindungen der „frühesten“ Übergangsmetalle Sc, Y, La beschränken sich auf wenige Halogenide und die Monochalkogenide (vom NaCl-Typ), die signifikant substöchiometrisch sein können.^[6] Es sind nur wenige echte binäre Halogenide bekannt: $\text{Sc}_2\text{Cl}_{10}$, Y_2X_3 und LaI .^[7] Phasendiagramme existieren für keine der Scandium- oder Yttriumchalkogenide, und die einzigen bekannten binären Sc-Te-Phasen sind Sc_2Te_3 und ScTe .^[8] Ohne Zweifel rührt diese Situation von einem Mangel an Untersuchungen dieser durchaus beständigen Verbindungen her. Wir beschreiben hier als erstes Beispiel Sc_2Te , ein außergewöhnliches Chalkogenid bezüglich der Natur seiner Metall-Metall-Bindungen.

[*] Prof. J. D. Corbett, P. A. Maggard
 Department of Chemistry
 Iowa State University, Ames IA, 50011 (USA)
 Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant DMR-9510278) gefördert und im Ames Laboratory des US Department of Energy durchgeführt.

Eine [010]-Projektion der Sc_2Te -Struktur entlang der kurzen Achse (3.919 Å) zeigt Abbildung 1. Eine große, komplexe Scandium-Ketteneinheit und eine einfache Scandium-Zickzackkette sind deutlich zu erkennen. Die Sc-Sc-Abstände variieren kontinuierlich von 3.05 Å an aufwärts; die Begründung für die in Abbildung 1 gekennzeichnete Obergrenze für eine Bindung von

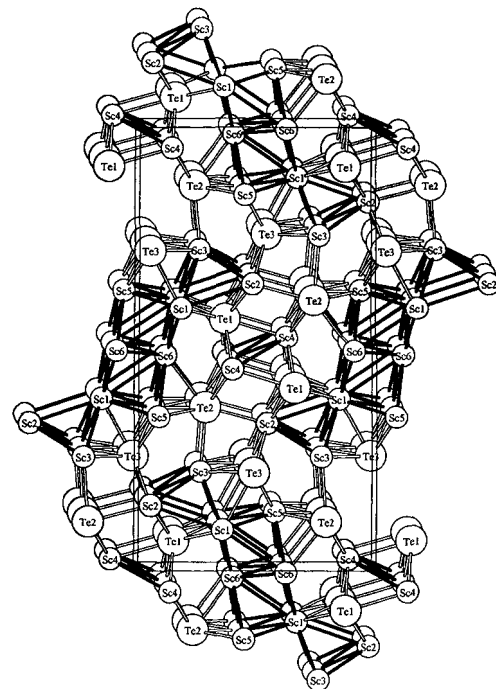


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von Sc_2Te entlang [010]. Bindungen sind für $d(\text{Sc-Sc}) < 3.50 \text{ Å}$ und $d(\text{Sc-Te}) < 3.15 \text{ Å}$ eingezeichnet. Alle Atome liegen auf Spiegelebenen bei $y = 1/4, 3/4$.

3.5 Å wird später gegeben. Deutlich kleinere Abstände und festere Bindungen werden innerhalb der großen Sc-Kette gefunden, die in Abbildung 2 unter Angabe der Atomnummern und der unabhängigen Abstände dargestellt ist (die $\text{Sc}_6\text{-Sc}_6$ - und $\text{Sc}_4\text{-Sc}_4$ -Bindungen liegen auf Symmetriezentren). Die durch die dunkleren Bindungen hervorgehobene, zentrale Baueinheit findet man auch in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ ^[7] und in einer Reihe von interstitiellen Verbindungen wie $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}$.^[9] Sie besteht aus bekannten, quasi-unendlichen Kettenpaaren von verzerrten, *trans*-kanten-

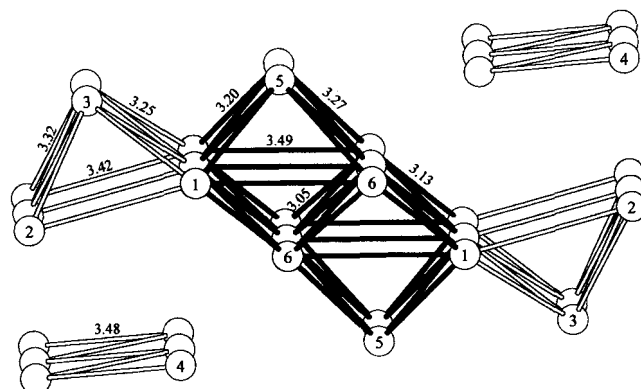


Abb. 2. Die hoch kondensierten Scandiumketten und zwei Zickzackketten mit Atombeschriftungen und unabhängigen Abständen ($\sigma \leq 0.005 \text{ Å}$). Inversionszentren liegen auf den $\text{Sc}_6\text{-Sc}_6$ - und $\text{Sc}_4\text{-Sc}_4$ -Bindungen.

verknüpften Metalloktaedern (z. B. (1,1)-5-(6,6)-6), die über Sc6-Sc6-Kantenverknüpfung weiter kondensiert sind. (Die vorgenommene Zuordnung von Sc1-Sc6 als gemeinsame Kanten (3.49 Å) und Sc5, Sc6 ($d = 3.52$ Å) als Spitzen der gestauchten Oktaeder ist willkürlich (siehe unten). Die y -Koordinaten rund um die Peripherie der Doppelkette wechseln zwischen $1/4$ und $3/4$).

Die kürzesten Sc-Sc-Abstände der Struktur treten innerhalb der Doppelkette auf und betragen 3.05–3.27 Å. Überraschenderweise sind diese Werte gleich denen in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ oder bis zu 0.1 Å kleiner. Dagegen sind sowohl die gemeinsame *trans*-Sc1-Sc6-Kante als auch die Wiederholungseinheit der Kette um etwa 0.4 Å länger. Der erste Unterschied spiegelt möglicherweise das Auftreten der anhängenden Sc2, Sc3-Einheiten oder die Bindung innerhalb der Kette (siehe unten) wider. Die mit 3.92 Å längere Wiederholungseinheit der Kette folgt aus dem größeren Durchmesser von Te mit abgeschlossener Elektronenschale. (Eine alternative Beschreibung über Metalltetraeder 1-5-6-6, die lockerer entlang der Kette verbunden sind, stimmt mit den beobachteten Abständen besser überein, ist aber bei Vergleichen mit anderen Strukturen weniger nützlich.) Da es keine kurzen Te-Te-Abstände gibt, werden die problematischen Bindungen nicht diskutiert. Die Metallatome bilden um alle Telluratome Koordinationspolyeder in Form einfach überdachter trigonaler Prismen. Die Sc-Te-Abstände liegen zwischen 2.86 und 3.14 Å und sind kürzer als fast alle Sc-Sc-Abstände.

Im allgemeinen sind die Nichtmetall:Metall-Verhältnisse in metallreichen Verbindungen die strukturbestimmenden Faktoren; sie haben größeres Gewicht als die Elektronenzahlen. Obwohl die ähnlichen Metall-Doppelketten in $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ [$= \text{Sc}^{3+}(\text{Sc}_6\text{Cl}_{10})^{3-}$] leicht mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe (+1.17) behandelt werden können, ist eine analoge Aufteilung im komplexeren Sc_2Te nicht eindeutig. Das oben beschriebene Netzwerk von Doppelketten wird durch kantenverknüpfte quadratische Pyramiden vergrößert (Sc1, 2, 3; leere Bindungen in Abb. 2) und zusätzlich entlang der Doppelkette über Sc1-Sc1-Kanten verknüpft. Entsprechend der tellurreicheren Umgebung sind die Sc-Sc-Abstände innerhalb dieser anhängenden Einheiten gleich lang oder länger (3.25, 3.32, 3.42 Å) als in Doppelketten. Der anionenarme Charakter von Sc_2Te ermöglicht außerdem eine engere Annäherung der Metallbaueinheiten. Letztendlich sind die Abstände in der Sc4-Sc4-Zickzackkette mit 3.48 Å etwas länger als innerhalb der erweiterten Doppelkette und näher an den Werten, die wir für eine Trennung zwischen den Ketten ansetzen: 3.53 ($\times 2$) Å für Sc4-Sc6, 3.67 Å für Sc4-Sc1, 3.68 Å für Sc4-Sc2 und größer. Über die Überlappungspopulation (siehe unten) sind jedoch alle von ihnen deutlich getrennt. Die größeren Sc-Sc-Abstände können Matrixeffekten und dem Mangel an Bindungselektronen zugeschrieben werden.

In einer neuen Betrachtungsweise ist Sc_2Te als Produkt einer Dissoziation des Metallgerüsts von elektronenreichen Chalkogeniden der späten Übergangsmetalle mit ähnlicher Stöchiometrie aufzufassen. Das Metallgerüst in Ta_2Se enthält z. B., wie in der kubisch-innenzentrierten (bcc) Elementstruktur, Schichten von einander durchdringendem bcc-Ta.^[5] Ein ähnliches, jedoch stärker kondensiertes Netzwerk liegt in Ti_8S_3 ^[10] und Ti_6Se_2 vor.^[11] Entsprechende Baueinheiten treten auch in Ti_2S , Zr_2S , Zr_2Se (alle Ta_2P -Typ)^[11] und Hf_3Te_2 ^[3] auf. Ein ähnliches Gerüst mit ausgedehnten Paaren von kondensierten Sc4-5-6-1-Würfeln und Sc6 im Zentrum kann ausgehend von Sc_2Te erzeugt werden, wenn jedes Sc4-Atom in Richtung auf ein Sc6-Atom in der nächsten Doppelkette verschoben wird. Die Sc2,3-Einheiten könnten Fragmente einer Fläche sein.

Extended-Hückel-Rechnungen sind für die gesamte Struktur bei 48 k -Werten durchgeführt worden.^[12] Die gesamte Zu-

standsdichte (DOS, density of states) zeigt ein auf p-Orbitalen basierendes Te-Valenzband (mit geringen Sc-Anteilen aus Kovalenz) zwischen etwa -14.0 und -10.8 eV. Ein breites Leitungsband (Abb. 3) wird nahezu ausschließlich aus Sc-3d-Orbitalen

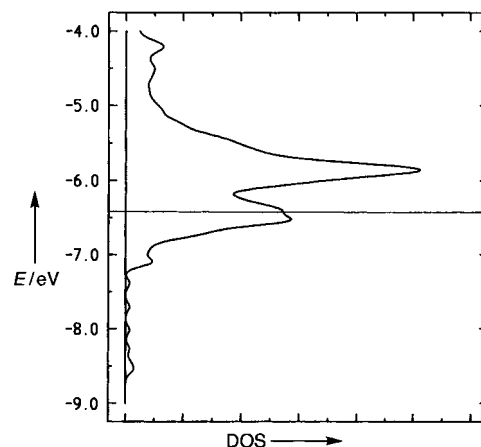


Abb. 3. Vollständige Zustandsdichte (DOS, density of states) für das Leitungsband in Sc_2Te .

aufgebaut, in denen nur in den oberen Bereichen Spuren von Te-p-Orbitalen auftreten. Die sechs kleinen Spitzen der DOS-Kurve zwischen -7.0 und -8.5 eV entstehen aus den bindenden Sc1-5-, Sc1-6-, Sc5-6- und Sc6-6-Wechselwirkungen innerhalb der Cluster. Die Fermi-Energie für solch eine elektronenarme Verbindung liegt tief im Band nahe -6.4 eV, während die Sc-Sc-COOP-Kurven (COOP, crystal orbital overlap population) zeigen, daß die Zustände bis zu -6.0 eV bindend bleiben. (Im Gegensatz hierzu sind in Hf_3Te_2 ^[3] alle bindenden Zustände besetzt.) Dementsprechend zeigt die Verbindung einen Pauli-ähnlichen Paramagnetismus, $\chi_{\text{M}(298)} = 3.4 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, und kann folglich als Metall betrachtet werden.

Interessante Bindungsverhältnisse werden durch die Unterschiede in den paarweisen Sc-Sc-Mulliken-Überlappungspopulationen (MOP, Mulliken overlap populations) als Funktion des Abstands deutlich. Diese unterstreichen die Stärke und die Delokalisierung der Metallbindung im Bereich der Doppelkette, vor allem zwischen Sc1, 5, 6 und die Schwäche aller Bindungen um Sc4. Tatsächlich folgen die MOPs für die langen Sc1-Sc6-Abstände in der Oktaeder-Äquatorebene (3.49 Å, MOP 0.166) und die für die Sc5-Sc6-Abstände zwischen den Oktaederspitzen (in Abb. 2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht verbunden) (3.52 Å, 0.170) direkt den MOP von 0.306–0.172 für die drei kürzesten Sc-Sc-Abstände (Abb. 2). Die nächste ist die für die kürzere Sc5-Sc6-Bindung (3.27 Å, 0.146) an der Peripherie der Kette. Diese Gegensätze spiegeln vermutlich eine gesteigerte Elektronenkonzentration und Delokalisierung innerhalb der Ketten wider und liefern eine Begründung für die gekennzeichnete Stauchung der Oktaeder entlang der Sc5-Sc6-Achse. Noch geringere Besetzungszahlen sind ziemlich gut mit wachsenden Abständen zu vereinbaren, einschließlich derer innerhalb der anhängenden Sc1, Sc2, Sc3-Fragmente (0.119–0.069). Eine weitere Unregelmäßigkeit tritt sogar bei 3.92 Å (!) für die Sc6-Sc6- und Sc3-Sc3-Wechselwirkungen entlang der Kette auf (0.050–0.040). Die mit 3.48 Å ziemlich langen Sc4-Sc4-Abstände in der Zickzackkette haben eine MOP von nur 0.026, gefolgt von noch geringeren Besetzungszahlen für alle Sc4-ScX-Kontakte zwischen den Ketten. Somit scheinen die Bindungen von Sc4 zu allen anderen Scandiumatomen schwach zu sein und keinen wichtigen Anteil an der Stabilität der Verbindung zu haben. Im

Gegensatz hierzu haben natürlich Sc4 und Sc2 die größte Sc-Te-Überlappungspopulation. Ein Ladungsfluß unter den unterschiedlichen Typen von Scandiumatomen der Sc-Sc- und Sc-Te-Bindungen spiegelt sich in der relativen MOP wider, die für Sc6 und Sc1 am größten und für Sc4 und Sc2 am kleinsten ist.

Ähnliche stark reduzierte Chalkogenide der 3. Gruppe werden zur Zeit untersucht, so z.B. Sc₉Te₂^[13] als Ergebnis der Kondensation von vier Ketten aus kantenverknüpften Oktaedern zu Viererblöcken. Die Spannung zwischen Elektronenarmut und Metallreichtum läßt eine vielfältige und neue Chemie dieser Chalkogenide erwarten.

Experimentelles

Sc₂Te₃ [8] wurde durch Umsetzung von Sc und Te im Verhältnis 2:3 in geschmolzenem SiO₂ bei 900 °C hergestellt; die Reaktionsdauer betrug 72 h. Ein Preßling aus Sc₂Te₃ und Sc-Spiegel mit Sc₂Te-Stöchiometrie wurde beidseitig für je 20 s im Lichtbogen aufgeschmolzen, in eine Tantalampulle eingeschlossen, im Vakuumschmelzofen bei 1125 °C für 72 h zur Reaktion gebracht und anschließend in Schritten von 5 °C h⁻¹ auf 850 °C abgekühlt. Das Produkt wurde später über Guinier-Pulveraufnahme als einphasiges Sc₂Te identifiziert und enthielt Kristalle für die Strukturbestimmung [14].

Eingegangen am 24. Februar 1997 [Z 10153]

Stichworte: Cluster • Festkörperstrukturen • Scandium • Selten-erdmetallverbindungen • Tellur

- [1] T. E. Weirich, A. Simon, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 630.
- [2] B. Harbrecht, R. Leersch, *J. Alloys Compd.* **1996**, 238, 13.
- [3] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2328.
- [4] S.-J. Kim, K. S. Nanjundawamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 159.
- [5] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1660.
- [6] H. F. Franzen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 197.
- [7] a) K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1107; b) H. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *ibid.* **1980**, 19, 2128; c) J. D. Martin, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 233.
- [8] a) A. A. Men'kov, L. N. Komissarova, Ju. P. Simanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1961**, 141, 364; b) J. G. White, J. P. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1760.
- [9] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 10.
- [10] J. P. Owens, H. F. Franzen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 427.
- [11] H. F. Franzen, L. J. Norrby, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, 24, 601.
- [12] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397; M. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093. Energieparameter für Scandium (3d, - 6.12; 4s, - 6.74; 4p, - 3.38 eV) wurden aus iterativen Ladungsrechnungen mit der kleineren Sc₉Te₂-Zelle erhalten [13], Tellur-Parameter sind Lit. [4] entnommen. Alle Orbitalgrößen-Parameter sind Standardwerte des Programms.
- [13] P. A. Maggard, J. D. Corbett, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Kristallstrukturanalyse von Sc₂Te: orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), *Z* = 12, Gitterkonstanten *a* = 20.178(5), *b* = 3.9186(7), *c* = 10.675(2), *V* = 844.1(5) Å³ aus Guinier-Pulveraufnahmen verfeinert (*λ* = 1.540562 Å, 23 °C); 2229 Reflexe (*h*, *k*, *l*; 2θ < 54°) wurden auf einem CAD4-Diffraktometer gesammelt (MoKα, ω-2θ, μ = 146.8 cm⁻¹), Kristallabmessungen 0.4 × 0.1 × 0.1 mm³. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS [15]), die Verfeinerung mit dem Programmpaket TEXSAN [16]. Anisotrope Verfeinerung ergab *R*(*F*)/*R*_w = 0.043/0.055 mit 839 unabhängigen Reflexen (*I*₀ > 3σ_{*I*}) und 56 Variablen; empirische Absorptionskorrektur mit zwei ψ-Scans, DIFABS [17] ergab nach isotroper Verfeinerung relative Transmissionskoeffizienten von 0.470–1.00 (*R*_{gem.} = 0.042%). Die größte Restelektronendichte betrug 2.5 e Å⁻³, im Abstand von 0.79 Å zu Te3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können bei J. C. D. oder beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406 579 angefordert werden.
- [15] M. Sheldrick, SHELXS-86. Universität Göttingen, **1986**.
- [16] TEXSAN, Version 6.0, Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, **1990**.
- [17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.

Direkte Festphasen-Glycosylierung von Peptiden an einem neuartigen Polyethylenglycol-Harz**

Axel Schleyer, Morten Meldal,* M. Renil, Hans Paulsen und Klaus Bock

Die derzeit effektivste Methode zur Synthese von Glycopeptiden ist die Festphasensynthese mit entsprechend glycosylierten Aminosäurebausteinen.^[1–5] Diese Methode erfordert allerdings für jedes Saccharid, das eingefügt werden soll, eine neue Synthese des entsprechenden Glycosylaminosäurebausteins. Für die Gewinnung einer Vielzahl von Glycopeptiden, bei denen sowohl der Kohlenhydrat- als auch der Peptidteil variiert werden kann, wäre es effizienter, Saccharideinheiten direkt und stereoselektiv an freie Hydroxygruppen von Aminosäureketten zu knüpfen, die als Peptide am Harz gebunden sind. Mit diesem Verfahren zur Glycosylierung könnte eine Kohlenhydrat-Bibliothek mit einer vorgefertigten Peptid-Bibliothek kombiniert werden.

Es wurde bereits gezeigt, daß festphasengebundene Glycopeptide und Oligosaccharide mit freier Hydroxygruppe an der Saccharideinheit mit Glycosyltrichloracetimidaten glycosyliert werden können.^[6,8] Dagegen führten alle Versuche, freie Hydroxygruppen von Thr oder Ser, die als Peptide an Harzen, wie PEGA, Tenta Gel, Polyhipe und Macrosorb, mit einem Rink-Linker oder an Polystyrol über einen Wang-Linker gebunden waren, direkt zu glycosylieren, nicht zum Erfolg.^[6] Ein neuerer Bericht beschreibt die Glycosylierung eines N-terminalen Thr-Restes an einem festphasengebundenen Tripeptid, allerdings in sehr geringer Ausbeute.^[7]

Systematische Studien der Eigenschaften von polymeren Trägern haben ergeben, daß diese einen großen Einfluß auf das Ergebnis der Festphasenreaktion haben^[9] und keineswegs als festes, inertes Material in der Reaktionsmischung angesehen werden können.^[10] Die feste Phase wechselwirkt mit den reaktiven Zwischenstufen, weshalb das Ergebnis der Festphasenreaktion stark von ihr abhängt. Mit dem Wunsch, einen polymeren Träger mit einem ausgewogenen Verhältnis von hydrophilem und hydrophobem Charakter zu entwickeln, wurde die neue Klasse vernetzter Polymere, die Polyethylenglycol-Polyacrylamid(PEGA)-Harze, entwickelt und in die Peptid- und Glycopeptidsynthese eingeführt.^[1–5,11] Diese Festphase bewährte sich ausgezeichnet für die Glycopeptidsynthese mit Glycosylaminosäurebausteinen.^[12] Es erschien allerdings vorteilhaft, die Amidbindungen im Gerüst der Polymermatrix zu eliminieren, um so das Harz für einen breiteren Bereich von organischen Reaktionen einsetzen zu können. Dies führte zur Entwicklung eines inerten, PEG-vernetzten Harzes, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen (POEPOP), bei dem alle PEGA-Amidbindungen durch entsprechend stabile Etherbindungen ersetzt sind und trotzdem die Ausgewogenheit zwischen hydrophilem und hydrophobem Charakter erhalten bleibt.^[13] PEG-OH wurde mit Epichlorhydrin zu einer Mischung aus einfach und zweifach epoxidiertem PEG umgesetzt und dann in Gegenwart von *t*BuOK in einer anionenkatalysierten Polymerisation in das

* Prof. Dr. M. Meldal, Dr. A. Schleyer, Dr. M. Renil, Prof. Dr. K. Bock
Department of Chemistry, Carlsberg Laboratory
Gamle Carlsberg Vej 10, DK-2500 Valby, Copenhagen (Dänemark)
Telefax: Int. + 45/33274708
E-mail: MPM@CRC.DK

Prof. Dr. H. Paulsen
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-3438

** Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union gefördert (Grant SCI*-CT92-0765).