

($5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$), **1** ($2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) und der minimal zum Lösen des Komplexes erforderlichen Tensidmenge aufgetragen (für weitere Einzelheiten siehe Legende von Abbildung 3). Von den untersuchten Systemen erwiesen sich diejenigen aus CTABr und 1-Naphthylphosphat (1-NAFOSF) als am effektivsten. Dieses Ergebnis basiert wahrscheinlich auf den folgenden Faktoren: a) dem niedrigen [Tensid]/[Ligand]-Verhältnis, das mit CTABr erzielt werden kann, und b) einer möglicherweise schwachen Wechselwirkung der Phosphatgruppe mit dem Cu^{II}-Komplex. Eine detailliertere Untersuchung zu den Einflüssen anderer Faktoren wie der Ladung des Tensids oder der Struktur des Farbstoffs wird gegenwärtig durchgeführt.

Wir haben gezeigt, daß die Selbstorganisationsstrategie bequem zum Aufbau eines Cu^{II}-Sensors genutzt werden kann. Die in dieser Studie eingesetzten Komponenten sind käuflich oder präparativ gut zugänglich. Durch spontane Selbstorganisation bilden sie in neutraler wäßriger Lösung ein Assoziat, das einige der wichtigsten Eigenschaften eines Sensors aufweist, wie Empfindlichkeit und Selektivität. Dieser modulare Ansatz ermöglicht eine einfache Variation der Komponenten, was die Systemoptimierung stark vereinfacht. Gegenwärtig untersuchen wir die Ausdehnung des vorgestellten Konzeptes auf Liganden, die selektiv für andere Metallionen sind, und auf den Nachweis ungeladener Moleküle.

Experimentelles

N-Decylglycylglycin **1** wurde nach einer bekannten Vorschrift^[13] synthetisiert und als Salz von CF₃COOH isoliert. Alle spektroskopischen und analytischen Daten standen mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. Ausgewählte Daten für **1**: Schmp. 109–110 °C; Elementaranalyse für C₁₆H₂₉N₂O₅F₃ (%): ber. (gef.): C 49.7 (50.1), H 7.56 (7.51), N 7.25 (7.27); ¹H-NMR (250 MHz, CD₃OD, 25 °C, TMS): δ = 0.94 (t, J = 6.5 Hz; 3H), 1.38 (m; 14H), 1.74 (m; 2H), 3.07 (t, J = 6.7 Hz; 2H), 3.88 (s; 2H), 4.03 (s; 2H). Die cmc-Werte wurden durch Messung der Oberflächenspannung mit einem Krüss-K6-Gerät bestimmt. Die Ultrafiltrationen wurden mit einer 8010-Zelle von Amicon mit einem regenerierten Zellulosefilter von Millipore mit einer Ausschlußgrenze bei 10⁴ Dalton durchgeführt. Die Emissionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-LS-50B-Spektrofluorimeter gemessen. Die Titrationen wurden in 0.01M 4-(2-Hydroxyethyl)perazin-1-ethansulfonsäure(HEPES)-Puffer bei pH 7 und 25 °C durchgeführt. Die Anregungs- und Emissionswellenlängen lagen bei 375 bzw. 500 nm für ANS; 286 bzw. 360 nm für 1-NAFOSF; 362 bzw. 415 nm für 9-Anthracencarbonsäure (ACA) und 325 bzw. 530 nm für Dansylamid (DANSA).

Eingegangen am 10. Mai 1999 [Z13396]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3061–3064

Stichwörter: Fluoreszensensoren • Kupfer • Micellen • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

- [5] A. Torrado, G. K. Walkup, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 609–610.
- [6] R. Corradini, A. Dossena, G. Galaverna, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartori, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6283–6289.
- [7] P. Ghosh, P. K. Bharadwaj, S. Mandal, S. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1553–1554.
- [8] D. Y. Sasaki, D. R. Shnek, D. W. Pack, F. H. Arnold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 994–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 905–907.
- [9] Ein anderer Ansatz zur Herstellung eines selbstorganisierenden Sensors beruht auf der Konkurrenz zwischen einem Zielsubstrat und einem Farbstoff um den Rezeptor. Für ein neueres Beispiel siehe: A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 649–651.
- [10] Für eine andere Strategie für selbstorganisierende Systeme siehe: J. W. Canary, B. C. Gibb, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 1.
- [11] H. Siegel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 385–426.
- [12] Die beobachtete Lösung beruht zumindest teilweise auf der Absorption der Fe(NO₃)₂-Lösung bei der Anregungswellenlänge für ANS ($\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 375 nm). Experimente in Gegenwart eines Überschusses an EDTA ergaben, daß mindestens 30% der Lösung auf der Absorption des anregenden Lichtes beruhen.
- [13] M. C. Cleij, P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5592–5599.

N,N-Diethanolaminomethylpolystyrol: ein effizienter fester Träger für die Immobilisierung von Boronsäuren**

Dennis G. Hall,* Jyoti Tailor und Michel Gravel

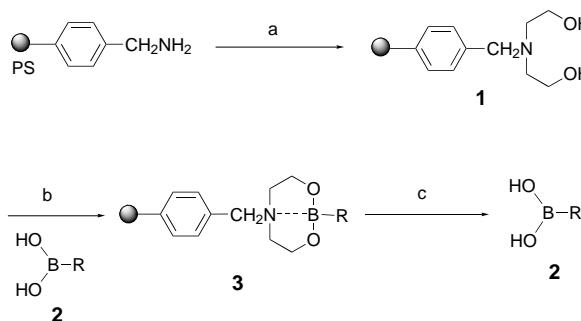
Nichtlösliche Polymerharze, die selektiv an eine funktionelle Gruppe binden, sind in der kombinatorischen Chemie von entscheidender Bedeutung bei der Immobilisierung von Substraten, die durch Festphasensynthesen derivatisiert werden sollen.^[1] Sie dienen auch als Fänger- oder „Filter“-Harze bei Parallelsynthesen von Bibliotheken kleiner Moleküle in flüssiger Phase.^[2] Boronsäuren sind Substrate bei Reaktionen wie der Suzuki-Kreuzkupplung^[3] und kommen bei biologischen Anwendungen wie der Zuckererkennung^[4] und der Inhibition von Serinproteasen^[5] zum Einsatz; trotzdem gibt es derzeit keine festen Träger zur Anknüpfung an die Boronsäuregruppe. Wir beschreiben hier die Synthese von *N,N*-Diethanolaminomethylpolystyrol (DEAM-PS), dem ersten Harz, das Boronsäuren immobilisieren kann, sowie Anwendungsmöglichkeiten in der kombinatorischen Chemie. DEAM-PS-Harz kann Aryl-, Alkenyl- und Alkylboronsäuren in einem breiten Spektrum organischer Lösungsmittel nahezu quantitativ immobilisieren. Es ist außerdem leicht und kostengünstig herzustellen und läßt sich zurückgewinnen.

[*] Prof. D. G. Hall, J. Tailor, M. Gravel
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, AB, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: dennis.hall@ualberta.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada und der University of Alberta unterstützt. D.G.H. erhielt einen Research Innovation Award von der Research Corporation. M.G. dankt dem NSERC für ein Graduiertenstipendium.

- [1] a) „Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition“: *ACS Symp. Ser.* **1993**, 538; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566.
- [2] R. Krämer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 804–806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 772–773.
- [3] G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Lichelli, C. Mangano, D. Sacchi, N. Sardone, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 69–76.
- [4] J. Yoon, N. E. Ohler, D. H. Vance, W. D. Aumiller, A. W. Czarnik, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3845–3848.

Diethanolamin-Boronat-Addukte werden seit langem zur Stabilisierung, Reinigung und Charakterisierung von Boronsäuren eingesetzt.^[6] Wir zogen mehrere Möglichkeiten in Betracht, ein Polystyrolharz mit einem solchen Diethanolaminanker zu synthetisieren. Am besten ließ sich dies durch die Umsetzung von aminomethyliertem Polystyrol (AM-PS) mit Ethylenoxid im Überschuß bei 50 °C in einer Mischung aus THF und Wasser in einem verschlossenen, druckfesten Rohr erreichen (Schema 1). Unter diesen Bedingungen sind



Schema 1. Synthese von DEAM-PS-Harz **1** – Immobilisierung und anschließende Freisetzung der Boronsäuren **2**. a) Ethylenoxid (Überschuß), THF/H₂O 9:1 (verschlossenes Rohr), 50 °C, 24 h; b) Boronsäure **2** (siehe Tabelle 1), Lösungsmittel, RT, 15 min; c) THF/H₂O/AcOH 90:5:5, RT, 1 h; oder THF/H₂O 9:1, RT, 2 h.

die Quaternisierung zum Triethanolalkylammoniumhydroxidsalz und die Oxiranalkoholyse minimal.^[7] Tatsächlich sprechen die Eigenschaften und die Beladungskapazität des resultierenden Harzes für eine glatte und vollständige Dialkylierung von AM-PS zu DEAM-PS **1**.^[8]

Erste Versuche ergaben, daß das Harz **1** äquimolare Mengen von Arylboronsäuren **2** in wasserfreiem THF nach einigen Minuten nahezu quantitativ zu binden vermag (Schema 1). Die Bildung eines stabilen harzgebundenen Boronat-Addukts **3** ist stark begünstigt, und erwartungsgemäß^[6] ist es nicht notwendig, das bei dieser Umsetzung freiwerdende Wasser zu entfernen. Ein Glycerin-PS-Harz^[10] dagegen bindet unter den gleichen Bedingungen weniger als 50% des Substrates, was die Bedeutung der Stickstoff-Koordination, wie sie DEAM-PS **1** ermöglicht, unterstreicht.^[11] Die Boronsäureesterbindung in **3** läßt sich mit einem Gemisch aus THF, Wasser und Essigsäure (90:5:5) leicht hydrolyseren, und es werden die freien Boronsäuren **2** erhalten. Im Fall säureempfindlicher Boronsäuren wird die Bindung an das Harz unter neutralen Bedingungen durch längeres Einwirken eines THF/Wasser-Gemischs (9:1) gespalten. Angesichts der Tatsache, daß Wasser im Überschuß ausreicht, um – wenn auch langsam – die Boronsäure freizusetzen, ist das Harz **1** nicht für die Immobilisierung von Boronsäuren aus wäßrigen Lösungsmittelgemischen zu empfehlen. Wie eine Reihenuntersuchung mit *p*-Tolylboronsäure **2a** als Modellverbindung und einem leichten Überschuß an Harz **1** (1.25 Äquiv.) zeigt, lassen sich solche Abfangreaktionen in einem breiten Spektrum von organischen Lösungsmitteln durchführen (Tabelle 1, Nr. 1–6).

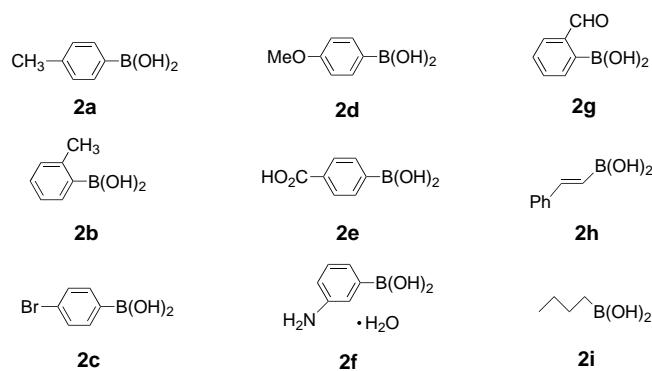


Tabelle 1. Verknüpfung verschiedener Boronsäuren **2** mit DEAM-PS-Harz **1**.^[a]

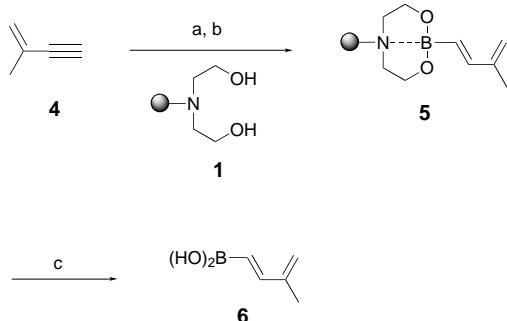
Nr.	Boron-säure	Solvans	Ausb. [%] ^[b]	Reinheit [%] ^[c]
1	2a	CH ₂ Cl ₂	> 95	> 95
2	2a	DMF	87	> 95
3	2a	Toluol	> 95	> 95
4	2a	CH ₃ OH	53	> 95
5	2a	Et ₂ O	90	> 95
6	2a	THF	> 95	> 95
7	2b	THF	> 95	> 95
8	2c	THF	> 95	> 95
9	2d	THF	> 95	> 95
10	2e	THF	> 95	> 95
11	2f	THF	> 95	> 90
12	2g	THF	90	> 95
13	2h	THF	91	> 90
14	2i	THF	50	> 90

[a] Die Kupplungsreaktionen wurden in einem Polypropylengefäß durchgeführt, das mit einem Sinterfilter bestückt war; ein kleiner Überschuß an **1** (200 mg, 0.92 mmol g⁻¹ Substitution) wurde mit der Boronsäure (0.8 Äquiv.) im angegebenen Lösungsmittel (2 mL) bei RT 15 min geschüttelt. [b] Auf der Grundlage der Boronsäuremenge, die nach der Abspaltung vom Harz mit einer THF/H₂O/AcOH-Mischung (90:5:5; 1 h) zurückgewonnen werden konnte. Eine gewisse Ungenauigkeit haftet diesen Werten an, da es durch das lange Trocknen zu einer teilweisen Dehydratisierung zu den Boronsäureanhydriden kommen kann. [c] Schätzung durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von zurückgewonnenen Boronsäuren und Ausgangsmaterial.

In THF als Lösungsmittel kann mit dem Harz **1** eine Vielzahl elektronenreicher und elektronenärmer Arylboronsäuren in nahezu quantitativer Ausbeute immobilisiert werden (Nr. 6–12).^[12] Diese Zahlenwerte wurden aus den Boronsäuremengen bestimmt, die nach hydrolytischer Freisetzung vom Träger zurückgewonnen wurden. Im eingeengten Filtrat, das durch erschöpfendes Waschen des Harzes nach der Immobilisierung erhalten wurde, konnte keine oder nur sehr wenig nicht umgesetzte Boronsäure nachgewiesen werden. Interessanterweise kann das Harz **1** auch Alkenylboronsäuren (Nr. 13) und sogar luftempfindliche Alkylboronsäuren wirksam binden, wenn auch die Ausbeute in diesem Fall etwas geringer ist (Nr. 14). Alle Boronsäuren **2a–i** konnten nach Ablösung vom festen Träger intakt zurückgewonnen werden, und DEAM-PS-Harz **1** läßt sich ohne erkennbare Wirksamkeitseinbuße nach Neutralisieren mit basischer Waschlösung (z. B. CH₂Cl₂/Et₃N 3:1) zurückerhalten.

Der Einsatz von Fängerharzen zur Eliminierung von überschüssigen oder unverbrauchten Reagentien ist eine vielver-

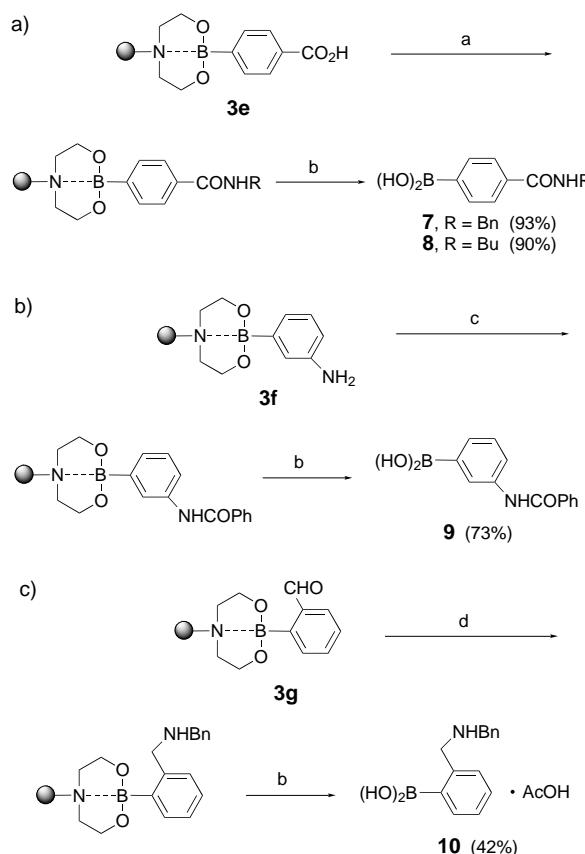
sprechende Strategie bei der Parallelsynthese von Bibliotheken in flüssiger Phase.^[2] In diesem Zusammenhang könnte sich DEAM-PS-Harz **1** als sehr nützlich erweisen, um nicht umgesetzte Boronsäuren bei Suzuki-Kreuzkupplungen^[3] oder verwandten Reaktionen zu binden. Es könnte aber auch dazu dienen, Boronsäureprodukte aus komplexen Reaktionsmischungen zu isolieren, um sie zu reinigen oder um Umwandlungen in fester Phase vorzunehmen.^[13] Eine Demonstration für solche Anwendungen von **1** war sein Einsatz bei der Reinigung der Dienylboronsäure **6**.^[14] Diese wurde durch Umsetzung von 2-Methyl-1-buten-3-in **4** mit Dicyclohexylboran und nachfolgende oxidative Aufarbeitung erhalten (Schema 2). Die Reinigung von Alkenylboronsäuren wie



Schema 2. Reinigung der Dienylboronsäure **6** am Harz **1** nach Dicyclohexylborierung/Oxidation von **4**. a) Zugabe von **4** zu $(C_6H_{11})_2BH$ (1.0 Äquiv.) in THF, 0°C, 0.5 h; RT, 0.5 h; dann $(CH_3)_2NO \cdot 2H_2O$ (2.0 Äquiv.), 0°C bis RT, 12 h; b) DEAM-PS-Harz **1** (0.5 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 1.5 h; c) THF/H₂O 9:1, RT, 1.5 h, 95% (Gesamtausbeute bezogen auf **1**).

6 kann mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden sein. Die Verwendung des Harzes **1** zum Auffangen von **6** und zur Eliminierung überschüssiger Reagentien sowie des Cyclohexanolnebenprodukts erleichtert eine Reinigung jedoch erheblich, da nur noch die harzgebundene Form **5** gewaschen werden muß.

Von besonderem Interesse für die kombinatorische Chemie ist der Einsatz des Harzes **1** bei der Immobilisierung von funktionalisierten Boronsäuretemplaten und die Planung verschiedener Umwandlungen an fester Phase. So wird die Synthese von Bibliotheken neuer Arylboronsäuren möglich, die sich potentiell als Inhibitoren von Serinproteasen einsetzen lassen.^[15] Darüber hinaus sind Boronsäuren zwar wichtige Bausteine für Suzuki-Reaktionen an fester Phase in der kombinatorischen Chemie,^[16] aber nur wenige sind kommerziell erhältlich. Die *N,N*-Diethylaminomethyl-PS/Boronat-Verknüpfung (**3**, Schema 1) ist unter den Standardbedingungen der Amidbindungsbildung mit Carbodiimiden stabil. Benzylamin und Butylamin lassen sich hocheffizient an die harzgebundene *p*-Carboxyphenylboronsäure **3e** knüpfen; nach Spaltung erhält man die entsprechenden Amide **7** und **8** in hohen Ausbeuten (Schema 3a).^[17] Entsprechend wurde die harzgebundene *m*-Aminophenylboronsäure **3f** durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in das Anilid **9** überführt (Schema 3b), und die reduktive Aminierung der *m*-Formylboronsäure **3g** mit Benzylamin lieferte **10** (Schema 3c).^[17] Derzeit führen wir weitere Arbeiten zur Anwendung von DEAM-PS durch.



Schema 3. Immobilisierung und Umwandlung der harzgebundenen Arylboronsäuren **3e**–**3g** am festen Träger – Synthese der neuen Boronsäurederivate **7**–**10**. a) RNH_2 (2.5 Äquiv.), *N*-Hydroxybenzotriazol· H_2O (2.5 Äquiv.), *N,N*-Diisopropylcarbodiimid (2.5 Äquiv.), DMF, RT, 6 h; b) THF/H₂O/AcOH 90:5:5, RT, 1 h; c) $PhCOCl$ (10 Äquiv.), iPr_2EtN (11 Äquiv.), THF, RT, 24 h; d) $PhCH_2NH_2$ (2.0 Äquiv.), $NaBH(OAc)_2$ (2 Äquiv.), $(ClCH_2)_2$, RT, 2 h.

Experimentelles

Synthese von DEAM-PS-Harz **1**: 1% Divinylbenzol(DVB)-vernetztes aminomethyliertes Polystyrol (3.0 g, 1.00 mmol g⁻¹ Substitution) wurde in einem großen dickwandigen Druckrohr eingewogen, das mit einem Rührfisch bestückt war. Eine Mischung von THF und Wasser im Verhältnis 9:1 (25 mL) und ein Überschuß Ethylenoxid (ca. 2 mL) wurden zugegeben. Das Rohr wurde rasch mit einem Teflon-Schraubdeckel verschlossen und in ein Ölbad von 50–55°C getaucht. Sobald die magnetische Rührung unwirksam war, wurde das Rohr regelmäßig von Hand geschüttelt. Nach 24 h ließ man das Rohr auf RT abkühlen und öffnete es. Der Inhalt wurde durch eine Glasfilternutsche mittlerer Porosität filtriert und das Harz mit THF (5 ×), CH_2Cl_2 / Et_3N 3:1 (3 ×) und CH_2Cl_2 (5 ×) gewaschen und dann einige Tage im Hochvakuum getrocknet (das Harz wurde nach einigen Stunden zu Pulver zermahlen). Es wurden 3.35 g weißes Harz erhalten (theoretisch: 3.26 g, 0.92 mmol g⁻¹).

Immobilisierung von **3e** sowie Kupplung mit Butylamin zum Amid und Spaltung zu **8**: Zu einer Suspension des Harzes **1** (200 mg, 0.18 mmol) in wasserfreiem THF (2 mL) in einem Filtergefäß aus Polypropylen wurde ein leichter Überschuß *p*-Carboxyphenylboronsäure **2e** gegeben (45 mg, 0.27 mmol). Das Reaktionsgefäß wurde 2 h geschüttelt und das Harz anschließend mit wasserfreiem THF (5 ×) und wasserfreiem DMF (2 ×) gewaschen. Aus den ersten drei THF-Waschphasen wurden 13 mg nicht umgesetzte Boronsäure zurückgehalten, was fast genau dem theoretisch berechneten, nicht gebundenen Überschuß entspricht. Nach Zugabe von wasserfreiem DMF (2 mL) zum Harz **3e** wurde eine Lösung von *N*-Hydroxybenzotriazol (70 mg, 0.46 mmol) und Butylamin (50 μ L, 0.46 mmol) in DMF (1 mL) hinzugefügt. Die Suspension wurde durch

vorsichtige Verwirbelung homogenisiert und anschließend Diisopropylcarbodiimid (72 μ L, 0.46 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde 5 h geschüttelt und dann mit wasserfreiem DMF (3 \times) und wasserfreiem THF (5 \times) gespült. Das resultierende Harz wurde 1 h mit einer THF/H₂O/AcOH-Mischung (90:5:5; 2 mL) behandelt. Die flüssige Phase wurde entfernt und das Harz mit der obigen Spaltungsmischung (1 \times) und THF (3 \times) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden eingetragen und im Hochvakuum getrocknet (>12 h). **8** fiel als weißes Pulver an (41 mg, 90%). ¹H-NMR (300 MHz, 5% D₂O in CD₃OD, 25 °C): δ = 7.7–8.0 (m, 4H; Ar), 3.37 (t, ³J(H,H) = 7 Hz, 2H; NCH₂), 1.59 (m, 2H; CH₂CH₂CH₃), 1.40 (m, 2H; CH₂CH₃), 0.96 (t, ³J(H,H) = 7 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, 5% D₂O in CD₃OD, 25 °C): δ = 170.4 (CONH), 134.9, 134.8, 129.6, 127.1 (4s, Ar), 40.7 (NCH₂), 32.6 (CH₂CH₂CH₃), 21.1 (CH₂CH₃), 14.1 (CH₃); MS (+ES): *m/z* (%): 244 (45) [M⁺+Na], 222 (100) [M⁺]; HR-MS (pos. ES): *m/z*: ber. für C₁₁H₁₇NO₃B [M⁺]: 222.1303; gef.: 222.1307.

Eingegangen am 29. April 1999 [Z13344]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3064–3067

Stichwörter: Boronsäuren • Festphasensynthesen • Immobilisierungen

- [1] R. J. Booth, J. C. Hodges, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 18–26.
- [2] B. J. Backes, J. A. Ellman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, 1, 86–93.
- [3] A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 419–422.
- [4] T. D. James, S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2038–2050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1910–1922.
- [5] Für ein aktuelles Beispiel siehe: V. Martichonok, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 950–958.
- [6] Siehe z.B.: P. B. Tripathy, D. S. Matteson, *Synthesis* **1990**, 200–206.
- [7] P. K. Sundaram, M. M. Sharma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 3141–3147.
- [8] Das resultierende Harz lieferte einen negativen Befund bei Kaisers Ninhydrin-Probe,^[9] was auf die Abwesenheit jeglicher primärer und sekundärer Amine aus unvollständiger Alkylierung hinweist. Das Vorhandensein eines basischen tertären Amins beweist die positive Reaktion mit Bromphenolblau. Das Ausbleiben einer Überalkylierung zum Triethanolalkylammoniumhydroxid-Harz wurde indirekt durch erschöpfende Acylierung mit FmocGlyOH (1-Hydroxy-1*H*-benzotriazol, Diisopropylcarbodiimid, 4-Dimethylaminopyridin; DMF, RT, 6 h) und anschließende UV-spektroskopische quantitative Bestimmung des resultierenden Fulven-Piperidin-Addukts nachgewiesen (Fmoc = Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl). Die Ladungskapazität des Harzes spricht für die Bildung von zwei Ethanolamin-„Armen“ je Aminomethylgruppe gemäß der ursprünglichen Ladung von kommerziellem AM-PS. Ein leicht erhöhtes O/N-Verhältnis bei der Verbrennungsanalyse des Harzes (theoretisch = 2.3, experimentell = 2.6) könnte auf Spuren von Wasser oder auf die Anwesenheit von einigen Hydroxyethoxyethylresten zurückzuführen sein, die durch Solvolyse von Ethylenoxid entstehen. Diese Inhomogenitäten scheinen die Wirksamkeit des Harzes aber nicht zu beeinträchtigen.
- [9] E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal. Biochem.* **1970**, 34, 595–598.
- [10] Bezogen von Advanced Chemtech Inc.
- [11] Durch ein anderes Kontrollexperiment wurde die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die tertiäre Aminogruppe (Bildung eines engen Säure-Base-Komplexes) allein ausreicht. Unter den üblichen Bedingungen wird **2a** nicht von Diisopropylaminomethylpolystyrol (Argonaut Technologies) gebunden.
- [12] Alle Boronsäuren in Tabelle 1 wurden gekauft (bei Lancaster oder Aldrich) mit Ausnahme von **2b** (synthetisiert nach: H. C. Brown, S. K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4370–4371).
- [13] Ein Beispiel für das Abfangen von Diboronsäuren mit einem Harz über eine Suzuki-Kupplung wird beschrieben von: S. D. Brown, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6331–6332.
- [14] M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, R. W. Hoffmann, I. Denne, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4169–4172.

- [15] Benzolboronsäure z. B. ist ein wirksamer kompetitiver Inhibitor von α -Chymotrypsin und Subtilisin: M. Philipp, M. L. Bender, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 478–480.
- [16] Siehe z. B.: S. Wendeborn, S. Berteina, W. K.-D. Brill, A. De Mesmaeker, *Synlett* **1998**, 671–675.
- [17] Nicht optimierte Ausbeuten der Verbindungen, die als Rohprodukte mit befriedigender Reinheit isoliert und durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert wurden.

Elektrochemische Synthese von Ba₂Ag₈S₇, einem quasi-eindimensionalen Bariumsilber(I)-sulfid mit S²⁻- und S₂²⁻-Liganden**

He Li und Shiou-Jyh Hwu*

In jüngster Zeit kam das Interesse an der elektrochemischen Synthese von anorganischen Festkörpern wieder auf.^[1, 2] Die Vielseitigkeit der elektrochemischen Methode für die Synthese wurde in einer Reihe neuer materialwissenschaftlicher Arbeiten gezeigt.^[2] Im Vergleich mit konventionellen thermischen Verfahren ermöglicht die elektrochemische Synthese eine bessere Kontrolle, sowohl über den elektronischen Zustand von Festkörpern und Gerüststrukturen als auch über die Produktstöchiometrie. Wir hatten große Erfolge mit der elektrochemischen Kristallzüchtung von Kupfer(I)-sulfiden in nichtwässrigen Lösungsmitteln.^[3] Die systematische Untersuchung einer Reihe von elektrochemisch gezüchteten Verbindungen des Typs KCu_{7-x}S₄ führte uns zur Entdeckung von ungewöhnlichen stöchiometrieabhängigen Transportanomalien.^[2a, 3] Unter dem Eindruck dieser faszinierenden physikalischen Eigenschaften suchten wir weiter nach neuen silberhaltigen Chalkogeniden der Münzmetalle. Im folgenden berichten wir über ein neuartiges Bariumsilber(I)-sulfid, das wir kürzlich bei der Synthese von Erdalkalimetall-Silber(I)-sulfiden erhielten. Die Struktur von Ba₂Ag₈S₇ ist quasi-eindimensional und enthält sowohl S²⁻- als auch S₂²⁻-Liganden. Diese Entdeckung liefert neue Erkenntnisse im Hinblick auf die Möglichkeiten der gezielten elektrochemischen Synthese von anorganischen Festkörpern.

Alle bisher beschriebenen A/Ag^I/S-Verbindungen (A⁺ = Alkalimetallkation, Tl⁺, NH₄⁺) enthalten einwertige, elektropositive Kationen. Ein Dutzend Sulfide der allgemeinen Formel *m*A₂S·*n*Ag₂S sind bisher beschrieben. An silberreichen Phasen (*m*=1; A₂S·*n*Ag₂S) gibt es TlAgS (*n*=1),^[4] A₂Ag₄S₃ (A = K, Rb; *n*=2),^[5] AAg₃S₂ (A = Rb, Cs, Tl; *n*=

[*] Prof. S.-J. Hwu, H. Li
Department of Chemistry
Clemson University
Clemson, SC 29634-0973 (USA)
Fax: (+1) 864-656-6613
E-mail: shwu@clemson.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, der durch die American Chemical Society verwaltet wird, und von der National Science Foundation (DMR-9612148) gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.