

- b) Wie bereits beschrieben,<sup>[8]</sup> wechselt der RNH<sub>2</sub>-Substituent an B<sup>4</sup> von der *exo*- in die *endo*-Position, möglicherweise unterstützt durch eine geschwächte B<sup>9</sup>-B<sup>4</sup>-Bindung.
- c) Der RNH<sub>2</sub>-Substituent lagert sich von B<sup>4</sup> in eine Brückenposition über der B<sup>7</sup>-B<sup>8</sup>-Bindung um. Die Beobachtung, dass **3** (Et an B<sup>7</sup>) langsamer reagiert als **2** (Et an B<sup>2</sup>), stützt diese Annahme. Die R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>-Gruppe lagert sich von B<sup>9</sup> in die *exo*-Position an B<sup>4</sup> um.<sup>[7]</sup> (Siehe auch Lit. [6b] für eine analoge Umlagerung.)
- d) Ein drittes Aminmolekül, R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub>, addiert an das B<sup>9</sup>-Atom.
- e) Die B<sup>8</sup>-B<sup>9</sup>- und die B<sup>7</sup>-B<sup>3</sup>-Bindungen brechen, und unter Diamond-Square-Diamond(DSD)-Umlagerung<sup>[9]</sup> der Atome B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>, B<sup>7</sup> und B<sup>8</sup> bildet sich eine neue Bindung zwischen B<sup>2</sup> und B<sup>8</sup>.
- f) Nach Umlagerung der R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub>-Gruppe von der B<sup>4</sup>- in die B<sup>1</sup>-Position werden die B<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>R<sup>1</sup>-Einheit und zwei H-Atome abgespalten. Dass spezifisch das B<sup>1</sup>-Atom eliminiert wird, belegen die Umsetzungen des Deuteriumsubstituierten **7** und des Brom-substituierten **6**. Die Bildung der B<sup>5</sup>-B<sup>3</sup>-, B<sup>5</sup>-B<sup>9</sup>- und B<sup>6</sup>-B<sup>4</sup>-Bindungen vervollständigt die Umlagerung zum Azanonaboran-Cluster.
- Der Verbleib der Boratome B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>6</sup> und B<sup>7</sup> (aus den Experimenten mit Et- und Br-substituierten Clustern) sowie des Boratoms B<sup>3</sup> (aus dem Experiment mit einem tetradeutierten Cluster) bildet die experimentelle Grundlage des vorgeschlagenen Mechanismus. Berechnete <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen sowie COSY-<sup>11</sup>B- und CW-<sup>1</sup>H-<sup>11</sup>B-NMR-Spektren belegen, dass der Ethylsubstituent im B<sub>8</sub>N-Cluster **9** an B<sup>6</sup> geknüpft ist (gegenüberliegend dem *exo*-ständigen Liganden an B<sup>3</sup>). Die Daten zeigen des Weiteren, dass das Bromatom an B<sup>6</sup> im B<sub>9</sub>-Cluster **5** im B<sub>8</sub>N-Cluster **11** an B<sup>7</sup> und nicht an B<sup>4</sup> gebunden ist. Der Verbleib der Boratome B<sup>5</sup>, B<sup>8</sup> und B<sup>9</sup> wurde nicht aufgeklärt, aber der vorgeschlagene Mechanismus würde nur eine minimale Zahl an Bindungsumlagerungen erfordern (eine DSD-Umlagerung und das Schließen des Clusters nach Abspaltung von B<sup>1</sup>). Die Abspaltung des Boratoms B<sup>1</sup>, das sich *nicht* auf der offenen Seite des Cluster befindet, ist überraschend. Quantenchemische Rechnungen könnten Aufschluss darüber geben, ob die Umlagerung tatsächlich über den vorgeschlagenen Reaktionsweg verläuft, und Hinweise liefern zur relativen Stabilität der Intermediate, zur Herkunft der H-Atome, die zusammen mit B<sup>1</sup> abgespalten werden, und zu den Umlagerungen der übrigen H-Atome.

### Experimentelles

**1, 8–12:** Bei Raumtemperatur wurde Isopropylamin (0.1 g, 1.74 mmol) zu einer Lösung von (Me<sub>2</sub>S)B<sub>9</sub>H<sub>13</sub> in 10 mL wasserfreiem Benzol (0.1 g) gegeben und das Reaktionsgemisch 3 h zum Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. **8** und **9** wurden durch Dünnschichtchromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Eluens gereinigt (*R*<sub>f</sub> = 0.31). Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in CHCl<sub>3</sub>/Hexan (1:3) bei –20 °C gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat eingeeengt. **1** (DCI): *m/z* (%) 214 (95) [*M*<sup>+</sup>], **8, 9** (EI, 750 eV, 200 °C): *m/z* (%) 242 (24) [*M*<sup>+</sup>], **10, 11** (EI, 750 eV, 200 °C): *m/z* (%) 293 (18) [*M*<sup>+</sup>], **12** (FAB<sup>+</sup>): *m/z* (%) 217 (100) [*M*<sup>+</sup>].

Eingegangen am 30. April 2002,  
veränderte Fassung am 2. September 2002 [Z19208]

- [1] B. M. Graybill, A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 626–631; b) U. Dörfler, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2547–2550.
- [2] U. Dörfler, D. L. Ormsby, R. Greatrex, J. D. Kennedy, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 268–273.
- [3] a) U. Dörfler, J. D. Kennedy, L. Barton, C. M. Collins, N. P. Rath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 707–708; b) U. Dörfler, P. A. Salter, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 947–958.
- [4] a) M. E. El-Zaria, U. Dörfler, D. Gabel, *J. Med. Chem.*, im Druck; b) C. Bauer, U. Dörfler, D. Gabel, *Eur. J. Med. Chem.*, im Druck.
- [5] a) N. J. Blay, I. Dunstan, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1960**, 430–433; b) J. A. Dopke, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4896–4897; c) R. F. Sprecher, B. E. Aufderheide, G. W. Luther III, J. C. Carles, *J. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4404–4410.
- [6] a) T. L. Heying, C. Naar-Colin, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 282–285; b) H. Beall, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1420–1422; c) G. M. Bodner, F. R. Scholer, L. J. Todd, L. E. Senor, J. C. Carter, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 942–945.
- [7] L. F. K. Callaghan, U. Dörfler, D. T. McGrath, M. Thornton-Pett, D. J. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 441–444.
- [8] a) X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1573–1575; b) J. Müller, P. Paetzold, U. Englert, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 97–102.
- [9] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 231–232.
- [10] G. J. Leigh in *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Blackwell, Oxford, **1990**, S. 217–225.

## Katalyse in fluorigen Zweiphasensystemen ohne perfluorierte Lösungsmittel: Anwendung auf Pd-vermittelte Suzuki- und Sonogashira-Kupplungen\*\*

Carl Christoph Tzschucke, Christian Markert,  
Heiko Glatz und Willi Bannwarth\*

Einfache Handhabung, leichte Rückgewinnung und potenzielle Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren sind bei katalytischen Reaktionen nach wie vor von großer Bedeutung. Eine verbreitete Lösung dieses Problems sind immobilisierte Katalysatoren. Die Immobilisierung lässt sich durch kovalente Anknüpfung an organische Polymere oder anorganische Träger erreichen.<sup>[1]</sup> Alternativ können Katalysatoren an Kieselgel<sup>[2–4]</sup> oder Umkehrphasen-Kieselgel adsorbiert werden.<sup>[5]</sup> In einigen Fällen beeinflusst die Immobilisierung dabei die Katalysatorstabilität positiv.<sup>[6,7]</sup> Ein wesentlicher Vorteil derartiger trägergebundener Katalysatoren ist, dass sie durch Filtrieren oder Dekantieren leicht vom Reaktionsprodukt getrennt werden können. Im Idealfall sollten Produkte erhalten werden, die keine oder nur geringe Verunreinigungen durch Übergangsmetalle aufweisen, sodass keine zusätzlichen Reinigungsschritte nötig wären. Dies ist insbe-

[\*] Prof. Dr. W. Bannwarth, Dipl.-Chem. C. C. Tzschucke, Dipl.-Chem. C. Markert, Dipl.-Chem. H. Glatz  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-8705  
E-mail: willi.bannwarth@organik.chemie.uni-freiburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Fluka (Buchs, CH) unterstützt.

sondere von Bedeutung, wenn die Substanzen in biologischen Tests untersucht werden sollen. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die einfache Rückgewinnung und Wiederverwendung des Katalysators. Allgemein ist eine Vereinfachung der Aufarbeitung sowie die Handhabung kleiner Katalysatormengen besonders in der multiparallelen und automatisierten Synthese der Kombinatorischen Chemie von Bedeutung.<sup>[8,9]</sup>

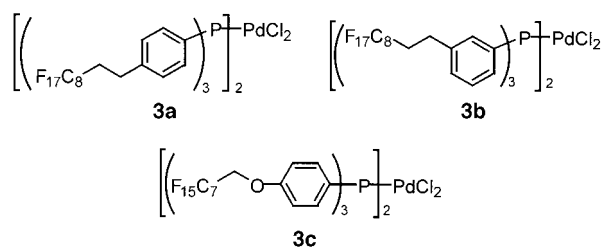
Die Verwendung perfluormarkierter Katalysatoren in Zweiphasensystemen hat sich zu einer Alternative für die Abtrennung, Rückgewinnung und Wiederverwendung der Katalysatoren sowie für eine vereinfachte Isolierung der Produkte entwickelt, da die Katalysatoren hierbei extraktiv mit fluorigen Lösungsmitteln von den organischen Produkten getrennt werden können.<sup>[10–15]</sup> Diese Methode ist als fluorige Zweiphasenkatalyse (fluorous biphasic catalysis, FBC) bekannt und wurde bereits in zahlreichen katalytischen Reaktionen angewendet.<sup>[8,10,16–31]</sup> Auch wenn perfluorierte Lösungsmittel bestimmte Vorteile haben, so sind sie dennoch teuer und in der Umwelt sehr langlebig.<sup>[32]</sup> Daher wäre eine Abtrennung und Rückgewinnung der perfluormarkierten Katalysatoren vorteilhaft, die ohne derartige perfluorierte Lösungsmittel als zweite flüssige Phase auskäme.

Kürzlich wurde für eine solche Abtrennung das thermomorphe Lösungsverhalten eines fluorigen Phosphans genutzt.<sup>[33]</sup> Fluoriges Umkehrphasen-Kieselgel (fluorous reversed phase silica gel, FRPSG) wurde bereits als stationäre Phase in der chromatographischen Trennung perfluormarkierter Verbindungen angewendet,<sup>[34,35]</sup> jedoch wurde es bislang noch nicht als Träger für Katalysatoren eingesetzt.

Unsere Überlegung war es, fluorige Lösungsmittel durch FRPSG zu ersetzen, um dadurch eine leichte Abtrennung zu erreichen und zugleich die Vorteile der löslichen perfluor-



markierten Katalysatoren beizubehalten. Als erstes Beispiel für diese Strategie berichten wir von der Immobilisierung perfluormarkierter Bis(triphenylphosphan)palladium-Komplexe auf FRPSG und deren erfolgreicher Anwendung in Suzuki- und Sonogashira-C-C-Kupplungen ohne Verwendung fluoriger Lösungsmittel. Die fluorigen Träger **1** und **2** wurden mit angepassten Standardverfahren hergestellt.<sup>[36,37]</sup> Die Palladiumkomplexe **3a–c** wurden nach unserem etablierten Verfahren synthetisiert.<sup>[30]</sup>



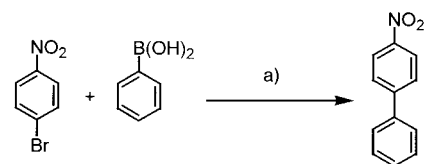
Zur Immobilisierung der Komplexe wurde FRPSG zu einer Lösung des jeweiligen Komplexes in Diethylether und Hexafluorbenzol gegeben und das Lösungsmittel verdampft. Der immobilisierte Präkatalysator ist ein luftstabiles, rieselfähiges Pulver. Um die Handhabung und insbesondere die Abtrennung zu erleichtern, wurde FRPSG mit einer groben Körnung (100–300 µm Korngröße) verwendet. In der Suzuki-Kreuzkupplung von Phenylboronsäure mit *para*-Bromnitrobenzol und in der Sonogashira-Kupplung von Phenylacetylen mit *para*-Bromnitrobenzol wurde Kieselgel **1** getestet, das 0,1, 1,0, 10 bzw. 100 mg Komplex pro g FRPSG enthält (Tabelle 1).

Tabelle 1. Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen unter Verwendung unterschiedlicher Mengen des Komplexes **3a**.

Eintrag	Katalysatorbeladung des FRPSG [mg g <sup>-1</sup> ]	Katalysatorbeladung [Mol-%]	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
<i>Suzuki</i>			
1	100	1.5	> 98 (> 98, 92)
2	10	0.1	> 98 (> 98)
3	1	0.01	> 98 (> 98)
4	0.1	0.001	86 (45)
<i>Sonogashira</i>			
5	100	2	> 98 (97, 71)
6	10	0.2	> 98 (30, 0)
7	1	0.02	22 (0)
8	0.1	0.002	11 (0)

[a] In Klammern sind die Ausbeuten für zweite (und dritte) Läufe mit demselben Katalysator angegeben.

In der Suzuki-Reaktion (Schema 1) wurde vollständiger Umsatz auch noch mit Katalysatorbeladungen von 0.01 Mol-% erzielt, wobei der Katalysator wieder verwendet werden konnte (Tabelle 1, Einträge 1–3). Mit 0.001 Mol-% Katalysator betrug die Ausbeute des ersten Laufs 86 % und fiel im zweiten Lauf auf 45 % (Tabelle 1, Eintrag 4), was einer kumulierten Umsatzzahl (turnover number, TON) von 131 000 entspricht.



Schema 1. Suzuki-Reaktionen mit den Komplexen **3a–c**, immobilisiert auf Träger **1**, als Katalysatoren. a) 0.001–1.5 Mol-% Katalysator, DME, 2 M aq. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 80 °C.

Weitere Experimente wurden mit einer Beladung von 10 mg Pd-Komplex pro g FRPSG und einer Katalysatormenge von 0.1 Mol-% durchgeführt. Für die Kupplung von *para*-Bromnitrobenzol mit Phenylboronsäure wurden die drei Komplexe **3a–c** verwendet. In den Komplexen **3a** und **3b** ist die Perfluoralkylkette vom Phenylring durch eine Ethyleneinheit getrennt, wobei die Perfluormarkierung in *para*- bzw. *meta*-Position angebracht ist. Bei Komplex **3c** wird ein OCH<sub>2</sub>-Spacer verwendet. Frühere Experimente hatten gezeigt, dass

Spacer zwischen der Perfluoralkylkette und dem aromatischen Ring vorteilhaft für die Stabilität der Katalysatoren sind.<sup>[38]</sup>

Alle drei Katalysatoren ergaben vollständigen Umsatz und konnten ohne nennenswerten Aktivitätsverlust wieder verwendet werden (Tabelle 2). Das Auswaschen des Katalysators

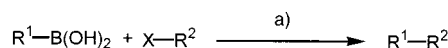
Tabelle 2. Suzuki-Reaktionen unter Verwendung der Komplexe **3a–c**, immobilisiert auf Träger **1** (siehe Schema 1).

Eintrag	Pd-Komplex	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>3a</b>	> 98 (93, 93, 93)
2	<b>3b</b>	96 (98, 93, 91)
3	<b>3c</b>	> 98 (96, 95, 95)

[a] In Klammern sind die Ausbeuten für zweite (dritte und vierte) Läufe mit demselben Katalysator angegeben.

wurde am Beispiel der Kupplung von *para*-Bromnitrobenzol mit Phenylboronsäure und 0.1 Mol-% Komplex **3a** bestimmt. Bei Verwendung von Träger **1** wurde mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) ein Pd-Gehalt von 5.4 ppm im organischen Rohprodukt gefunden,<sup>[39]</sup> was 1.8% des gesamten eingesetzten Palladiums entspricht. Im anorganischen Rückstand, hauptsächlich Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wurden 0.2 ppm Pd gefunden, d.h. weniger als 0.1% des Palladiums. Damit wurden weniger als 1.9% des Katalysators vom FRPSG **1** abgelöst. In einem gleichartigen Experiment mit Träger **2** wurde eine Pd-Auswaschung von weniger als 1.6% festgestellt. Demzufolge scheint die Natur des fluorigen festen Trägers die Auswaschung nur wenig zu beeinflussen.

Katalysator **3a** auf Trägermaterial **1** wurde mit mehreren Substraten getestet (Schema 2, Tabelle 3). Für elektronenarme Arylbromide und für Aryliodide konnten einheitlich



Schema 2. Suzuki-Reaktionen mit verschiedenen Substraten unter Verwendung von 0.1 Mol-% **3a** auf Träger **1**. a) DME, 2 M aq. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 80 °C, 15 h. X = Br, I.

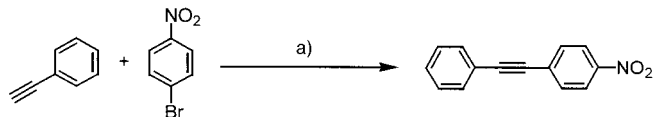
hohe Ausbeuten erreicht werden (Tabelle 3, Einträge 1–6, 8, und 11–15). Mit dem elektronenreichen *para*-Bromanisol ließen sich nur 48% Umsatz erzielen (Tabelle 3, Eintrag 7). Höhere Umsätze erhielt man bei Verwendung einer höheren Katalysatorbeladung (Tabelle 3, Eintrag 9) oder zusätzlicher Phosphanliganden (Tabelle 3, Eintrag 10). Eine Wiederverwendung war im Falle sehr reaktiver Substrate erfolgreich (Tabelle 3, Einträge 1, 11, 12). Für alle anderen Substrate wurde eine signifikante Abnahme der Katalysatoraktivität beobachtet, die umso größer ausfiel, je weniger reaktiv das gewählte Halogenid war. Mit 3-Thienylboronsäure wurden im ersten Lauf hohe Umsätze beobachtet, jedoch ließen sich mit dem rückgewonnenen Katalysator keine weiteren Umsätze erzielen. Reisoliert wurde ausschließlich das Arylbromid (Tabelle 3, Einträge 15, 16). Dieser vollständige Aktivitätsverlust könnte durch eine Wirkung des Thiophens als Katalysatorgift erklärt werden. Mit Cyclohexylboronsäure wurde kein Umsatz beobachtet (Tabelle 3, Einträge 17, 18).

Tabelle 3. Suzuki-Reaktionen mit verschiedenen Substraten unter Verwendung von 0.1 Mol-% **3a** auf Träger **1** (siehe Schema 2).

Eintrag	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
1	Ph	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95 (97, 97)
2	Ph	4-CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	> 98 (85, 14)
3	Ph	4-EtOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93 (69, 4)
4	Ph	2-Naphthyl	82 (17)
5	Ph	3,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	78 (6, 0)
6	Ph	3,4,5-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	83 (34, 2)
7	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48 (2)
8 <sup>[b]</sup>	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76, (75, 52)
9 <sup>[c]</sup>	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70, (10, 0)
10 <sup>[d]</sup>	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73 (4, 0)
11	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94 (97, 94)
12	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94 (97, > 98)
13	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85 (> 98, 29)
14	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-EtOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72 (56, 19)
15	3-Thienyl	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89 (0)
16	3-Thienyl	4-CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61 (0)
17	Cy	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0 (0)
18	Cy	4-CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0 (0)

[a] In Klammern sind die Ausbeuten für zweite (und dritte) Läufe mit demselben Katalysator angegeben. [b] Anstelle von 4-Bromanisol wurde 4-Iodanisol verwendet. [c] Es wurden 0.3 Mol-% **3a** verwendet. [d] 0.2 Mol-% des entsprechenden Phosphans wurden zugegeben.

In der Sonogashira-Reaktion (Schema 3) wurden unter Verwendung von 2 Mol-% Katalysator in drei aufeinanderfolgenden Läufen hohe Ausbeuten erzielt (Tabelle 1, Eintrag 5). Auch mit 0.2 Mol-% Katalysator ließ sich noch ein vollständiger Umsatz erzielen, jedoch sanken die Ausbeuten stark, sobald der Katalysator wieder verwendet wurde (Tabelle 1, Eintrag 6). Mit noch geringeren Katalysatorbeladun-



Schema 3. Sonogashira-Reaktionen mit dem Komplex **3a** immobilisiert auf Träger **1**, als Katalysator. a) 0.002–2 Mol-% Katalysator, CuI, DMF, *n*Bu<sub>2</sub>NH, 100 °C, 14 h.

gen wurde binnen 14 h kein vollständiger Umsatz erreicht, und das rückgewonnene FRPSG war nicht mehr katalytisch aktiv (Tabelle 1, Einträge 7, 8).

Wir haben hier die Immobilisierung von perfluormarkierten Katalysatoren auf FRPSG sowie deren Anwendung in Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen beschrieben. Dabei wiesen die Katalysatoren Aktivitäten auf, die denen der Flüssig-Flüssig-FBC vergleichbar sind. Die Katalysatoren ließen sich durch einfaches Dekantieren vom Produkt trennen, wobei ihr Verlust durch Auswaschung nur 1.9% (bei **1**) bzw. 1.6% (bei **2**) betrug. Weiterhin konnte der so rückgewonnene Katalysator mehrfach verwendet werden.

Wegen der Verdünnung des Katalysators mit dem FRPSG lassen sich auch sehr kleine Katalysatormengen einfach und präzise handhaben. Im Gegensatz zu gewöhnlichen FBC-Ansätzen wurde weder für die Reaktion noch für die Isolierung und Rückgewinnung des Katalysators ein fluoriges Lösungsmittel benötigt. Ein Vorteil unserer Strategie gegenüber konventioneller kovalenter Katalysatorimmobilisierung ist, dass derselbe Träger für verschiedene Katalysatoren

verwendet werden kann, ohne dass eine jeweils eigene Linkereinheit benötigt wird. Der Katalysator wird in Lösung hergestellt und mittels Standardmethoden charakterisiert. Es ist außerdem denkbar, die Reaktionsbedingungen so anzupassen, dass der Katalysator während der Reaktion vom FRPSG freigesetzt und erst während der Aufarbeitung wieder gebunden wird. Weitere Untersuchungen, diese Immobilisierungsstrategie auf andere katalytische Systeme auszudehnen, werden zur Zeit durchgeführt.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Suzuki-Kupplungen: Der FRPSG-gebundene Katalysator (100 mg) wurde in einem Schlenkgefäß (50 mL) vorgelegt, dieses wurde evakuiert und mit Argon befüllt (3 ×). Nun wurden Maßlösungen des Arylhalogenids (0.3 M in Dimethoxyethan (DME), 1.0 mL, 0.3 mmol), der Boronsäure (0.33 M in DME (Methanol im Falle von 4-Methoxyphenylboronsäure), 1.0 mL, 0.33 mmol) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M in Wasser, 1.0 mL, 2.0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Schraubkappe verschlossen und bei 80 °C 15 h geschüttelt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 0 °C wurde die flüssige Phase unter Argon mithilfe einer Pipette entfernt und das FRPSG mit DME (2 × 2 mL), Wasser (2 × 2 mL) und nochmals DME (2 × 2 mL) gewaschen. Die vereinigten flüssigen Phasen wurden mit Wasser (40 mL) und Kochsalzlösung (ges., 20 mL) verdünnt und mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum eingedunstet, in Diethylether (2 mL) aufgenommen, auf neutrales Aluminiumoxid aufgetragen (3 cm<sup>3</sup>, Aktivität 2–3) und anschließend mit Diethylether (~14 mL) eluiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Ausbeuten im Vergleich zu einer definierten Menge 1,2-Dibromethan durch <sup>1</sup>H-NMR-Integrationen bestimmt. Der immobilisierte Katalysator wurde wie erhalten für weitere Experimente wieder verwendet.

Bestimmung der Katalysatorauswaschung: Der FRPSG-gebundene Katalysator (500 mg, 10 mg Pd-Komplex pro g FRPSG, 1.48 µmol), 4-Bromnitrobenzol (303 mg, 1.50 mmol) und Phenylboronsäure (205 mg, 1.68 mmol) wurden in einem Schlenkgefäß (100 mL) vorgelegt, dieses wurde evakuiert und mit Argon befüllt (3 ×). Nun wurden DME (10 mL) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M in Wasser, 5.0 mL, 10.0 mmol) zugegeben. Der Kolben wurde bei 80 °C 15 h unter Argon geschüttelt, bevor die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert wurde. Der Rückstand wurde mit DME (2 × 10 mL), Wasser (2 × 10 mL) und nochmals DME (2 × 10 mL) gewaschen, wobei die organischen und wässrigen Filtrate separat gesammelt wurden. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum erhielt man Feststoffe, die pulverisiert und mittels ICP-MS auf ihren Pd-Gehalt untersucht wurden.

Eingegangen am 24. Juni 2002 [Z19606]

- [1] B. Clapham, T. S. Reger, K. D. Janda, *Tetrahedron* **2001**, 57, 4637–4662.
- [2] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5961–5971.
- [3] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* **1989**, 339, 454–455.
- [4] M. E. Davis, *Chemtech* **1992**, 498–502.
- [5] M. S. Anson, A. R. Mirza, L. Tonks, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7147–7150.
- [6] I. Fenger, C. Le Drian, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4287–4290.
- [7] D. Seebach, A. Heckel, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 913–926.
- [8] C. C. Tzschucke, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, R. Haag, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4136–4173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3964–4001.
- [9] W. Bannwarth, E. Felder, *Combinatorial Chemistry: A practical approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [10] I. T. Horváth, J. Rábai, *Science* **1994**, 266, 72–75.
- [11] E. de Wolf, G. van Koten, B.-J. Deelman, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 37–41.
- [12] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2147–2149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2057–2059.

- [13] A. Endres, G. Maas, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, 34, 382–393.
- [14] R. H. Fish, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1677–1680.
- [15] I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 641–650.
- [16] I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rábai, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133–3143.
- [17] J. J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682–1684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1610–1612.
- [18] J. J. J. Juliette, D. Rutherford, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2696–2704.
- [19] I. Klement, H. Lütjens, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1605–1607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1454–1456.
- [20] J.-M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2438–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2346–2349.
- [21] G. Pozzi, M. Cavazzini, F. Cinato, F. Montanari, S. Quici, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1947–1955.
- [22] G. Pozzi, F. Cinato, F. Montanari, S. Quici, *Chem. Commun.* **1998**, 877–878.
- [23] B. Betzemeier, F. Lhermitte, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6667–6670.
- [24] B. Betzemeier, F. Lhermitte, P. Knochel, *Synlett* **1999**, 489–491.
- [25] A. Endres, G. Maas, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6365–6368.
- [26] R. King, D. Sinou, G. Pozzi, A. Choplin, F. Quignard, S. Busch, S. Kainz, D. Koch, W. Leitner, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9439–9442.
- [27] B. Betzemeier, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2736–2738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2623–2624.
- [28] J. Moineau, G. Pozzi, S. Quici, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7583–7686.
- [29] C. Markert, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 1877–1882.
- [30] S. Schneider, W. Bannwarth, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4293–4296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4142–4145.
- [31] S. Schneider, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 735–742.
- [32] A. R. Ravishankara, S. Solomon, A. A. Turnipseed, R. F. Warren, *Science* **1993**, 259, 194–199.
- [33] M. Wende, R. Meier, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11490–11491.
- [34] D. P. Curran, Y. Oderaotoshi, *Tetrahedron* **2001**, 57, 5243–5253.
- [35] D. P. Curran, *Synlett* **2001**, 1488–1496.
- [36] M. D. Matteucci, M. H. Caruthers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3185–3191.
- [37] H. Engelhardt, P. Orth, *J. Liq. Chromatogr.* **1987**, 10, 1999–2022.
- [38] S. Schneider, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2000**.
- [39] Die Pd-Analytik wurde von der Solvias AG, Basel (Schweiz), durchgeführt.

## Der Europium-Tetracyclin-Komplex als lumineszierende Sonde für Wasserstoffperoxid\*\*

Otto S. Wolfbeis,\* Axel Dürkop, Meng Wu und Zhihong Lin

Molekulare Sonden und Sensoren für Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sind aus vielfältigen Gründen für die Umwelt- und Bioanalytik von Interesse. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kommt in geringen – aber signifikanten – Konzentrationen in der Atmosphäre<sup>[1]</sup> und im

[\*] Prof. O. S. Wolfbeis, Dr. A. Dürkop, M. Wu, Z. Lin  
Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik  
Universität Regensburg, 93040 Regensburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 941-943-4064  
E-mail: otto.wolfbeis@chemie.uni-regensburg.de

[\*\*] Wir danken Dr. Jörg Enderlein (FZ Jülich) für die Bestimmung einiger Fluoreszenzabklingzeiten.