

- [29] Farblose Kristalle von **8** wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan erhalten; Kristallgröße  $0.3 \times 0.5 \times 0.5$  mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 19.30(1)$ ,  $b = 24.73(2)$ ,  $c = 12.134(7)$  Å,  $V = 5791(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.246$  g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta = 1.6\text{--}50.0^\circ$  (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.7107$  Å, Graphitmonochromator, 20-θ-Scan,  $T = 156$  K); 4698 Reflexe gemessen, davon 2266 unabhängige ausgewertet [ $I > 3.0\sigma(I)$ ]; keine Absorptionskorrektur; Direkte Methoden (SHELXTL 86), Verfeinerung nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode, Wasserstoffatome isotrop verfeinert, alle anderen Atoms anisotrop;  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.077$ ; max. Restelektronendichte  $0.80$  e Å<sup>-3</sup>; GOF = 2.28 für 633 Variable. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101810“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [30] Die Bausteine am Ende helicaler Peptide weichen häufig – besonders am C-Terminus – von der Konformation des gesamten Peptides ab: C. Chothia, *Ann. Rev. Biochem.* **1984**, *53*, 537–572.
- [31] C. Toniolo, E. Benedetti, *Trends Biochem. Sci.* **1991**, *16*, 350–353.
- [32] Die Winkel der  $4 \rightarrow 1\text{-N} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrückenbindungen reichen von 118 bis 131°.
- [33] In  $\alpha$ -Helices liegt analoge das  $5 \rightarrow 1$ -Wasserstoffbrückenbindungsmuster vor, wobei drei Bausteine überspannt werden.<sup>[30]</sup>
- [34] <sup>1</sup>H-NMR-Titrationen in  $\text{CDCl}_3/(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (5 mm, 25 °C) legen nahe, daß **8** in  $\text{CDCl}_3$  als  $3_{10}$ -Helix vorliegt. Über die Ergebnisse von 1D- und 2D-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen mit den Peptiden **3**, **4**, **7** und **8** werden wir an anderer Stelle berichten.
- [35] Alle Achsen der Helix in der Elementarzelle von **8** verlaufen parallel. Die Bildung von Kopf-Schwanz-Wasserstoffbrückenbindungen tritt bei kristallinen, hydrophoben Peptiden häufig auf.<sup>[16]</sup>
- [36] Die unterschiedlichen Medien, aus denen **2** und **8** kristallisiert wurden ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan für **8**;  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  für **2**), könnten ebenfalls dazu beigetragen haben, daß deren Struktur sich voneinander unterscheiden.
- [37] a) C. Toniolo, M. Crisma, F. Formaggio, C. Peggion, V. Monaco, C. Goulard, S. Rebuffat, B. Bodo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4952–4958; b) C. Toniolo, C. Peggion, M. Crisma, F. Formaggio, X. Q. Shui, D. S. Eggleston, *Nature Struct. Biol.* **1994**, *12*, 908–914; c) E. Benedetti, A. Bavoso, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, C. Toniolo, G. M. Bonora, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 7951–7954.
- [38] D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627–1628, zit. Lit.

neuer Materialien und Katalysatoren noch in den Kinderschuhen.<sup>[2]</sup> Kürzlich erschienen Berichte über Synthesen und Screening von Bibliotheken mit metallorganischen Katalysatoren, mit denen verschiedene chemische Umsetzungen untersucht worden sind.<sup>[3]</sup> Die Verwendung kombinatorischer Methoden zur Entdeckung und Optimierung von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation könnte vor allem für die chemische Industrie, die jährlich etwa 46 Millionen Tonnen Polyolefine herstellt,<sup>[4]</sup> sehr bedeutend werden.

Obwohl man bei den meisten industriellen Polyolefinsynthesen Träger mit großen Oberflächen zur Immobilisierung der Polymerisationskatalysatoren einsetzt, erstaunt es, daß nur in wenigen Arbeiten die Verwendbarkeit von Polystyrol als Katalysatorträger untersucht wurde.<sup>[5]</sup> Fréchet und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, daß modifizierte, quervernetzte Polystyrole Katalysatoren, die auf Metallocenen der Gruppe IV basieren, effizient aktivieren können.<sup>[6]</sup> Gering quervernetztes Polystyrol ist nicht nur ein chemisch verträgliches Trägermaterial als Silica, es bietet dem Katalysator auch eine Umgebung, die stärker den Umgebungen in Lösungen ähnelt, in denen Metallocen-Katalysatoren in homogener Phase aktiv sind. Weiterhin erschienen in den letzten Jahren viele methodische Arbeiten über Festphasensynthesen, so daß eine breite Wissensgrundlage entstanden ist, die Versuche auf dem Gebiet der Olefinpolymerisationskatalyse an fester Phase erleichtern sollte.<sup>[7]</sup>

Neueren Berichten zufolge weisen bestimmte Katalysatorsysteme, die auf Komplexen der späten Übergangsmetalle mit Diiminen basieren, bei Olefinpolymerisationen Aktivitäten auf, die den Aktivitäten von Systemen ähneln, die mit Metallocenen früher Übergangsmetalle mit einem aktiven Zentrum erhalten wurden.<sup>[8]</sup> Jene Systeme haben gegenüber analogen Komplexen mit frühen Übergangsmetallen Vorteile, da sie leicht synthetisierbar sind und mehr funktionelle Gruppen tolerieren.<sup>[9]</sup> Wir beschreiben hier erstmals eine kombinatorische Synthese zur Herstellung einer Bibliothek aus 1,2-Diiminnickel(II)- und -palladium(II)-Komplexen, die an quervernetztes Polystyrol (1 %) gebunden sind und als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Dazu entwickelten wir eine Synthesemethode, die eine Parallelsynthese sowie das Screening von Katalysatorbibliotheken zur Ethylenpolymerisation ermöglicht, deren Einzelverbindungen räumlich getrennt vorliegen.<sup>[10]</sup> Weiterhin entdeckten wir, daß es möglich ist, die Katalysatoren chemisch zu kodieren und sie hinsichtlicher ihrer Leistungsfähigkeit zu unterscheiden. Nachdem gezeigt werden konnte, daß der sterische Anspruch der Arylringe eine große Rolle bei der mit diesen Katalysatorsystemen erhaltenen Polymerausbeuten und dem Molekulargewicht ( $M_w$ ) spielt, synthetisierten wir an quervernetztes Polystyrol (1 %) gebundene arylsubstituierte 1,2-Diiminnickel(II)- und -palladium(II)-Komplexe. Außerdem wollten wir prüfen, inwieweit elektronische Störungen die Katalysatorleistung beeinflussen.

Unsere Synthesen begannen mit der regioselektiven Alkylierung des asymmetrischen 1,2-Diimins **1** mit Brommethylpolystyrol (1.05 Äquiv., Lithiumdiisopropylamid (LDA), 0 °C, THF), wobei ein Polystyrol mit dem 1,2-Diiminliganden **2** erhalten wurde (Schema 1).<sup>[11]</sup> Um viele unterschiedlich funktionalisierte, arylsubstituierte 1,2-Diimine verwenden zu

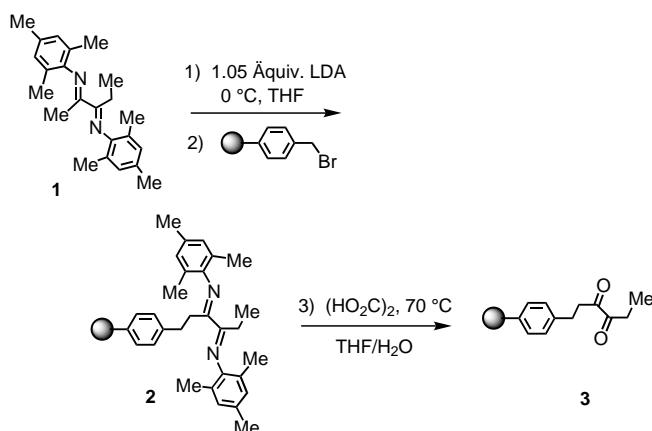
## Festphasensynthese und Kodierung von Katalysatorbibliotheken für Olefinpolymerisationen\*\*

Thomas R. Boussie, Carla Coutard, Howard Turner, Vince Murphy\* und Timothy S. Powers\*

Obwohl die Verwendung kombinatorischer Methoden in der pharmazeutischen Industrie schnell zum industriellen Standard bei der Entwicklung und Optimierung von auf neuartigen Wirkstoffen basierenden Verbindungen<sup>[1]</sup> geworden ist, stecken entsprechende Methoden zur Identifizierung

[\*] V. Murphy, T. S. Powers, T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner  
Symyx Technologies  
3100 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051 (USA)  
Fax: (+1) 408-748-0175  
E-mail: v Murphy@symyx.com  
tpowers@symyx.com

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Hoechst Research and Technology gefördert.

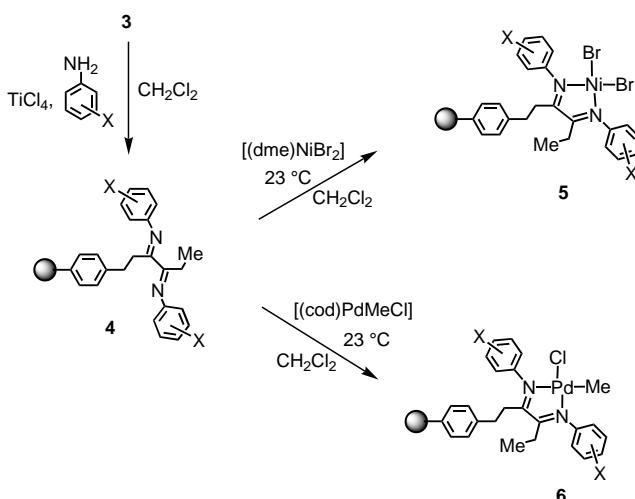
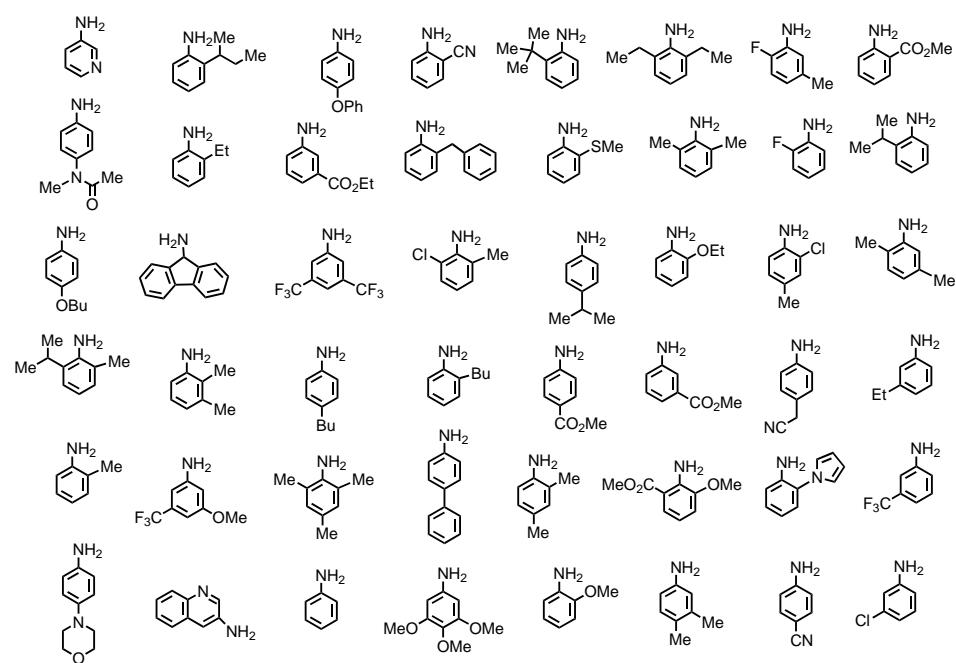


Schema 1. Synthese des Diketon-Harzes 3. Die Kugel symbolisiert zu 1% quervernetztes Polystyrol.

können, wählten wir einen divergenten Ansatz, beginnend mit dem Diketon-Harz 3. Dieses erhielt man in hoher Ausbeute (> 95 % basierend auf wiedergewonnenem 2,4,6-Trimethylanilin) durch Hydrolyse des 1,2-Diimin-Harzes 2 mit Oxalsäure in THF/H<sub>2</sub>O (5/1, v/v) bei 70 °C nach 12 h. Die Reaktion wurde FT-IR-spektroskopisch an einzelnen Harzkügelchen verfolgt ( $\tilde{\nu}$  = 1635 (C=N), 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O)).

Insgesamt 48 kommerziell erhältliche Aminoarene mit sterisch und elektronisch unterschiedlichen Substituenten (Tabelle 1) wurden dann verwendet, um die 1,2-Diimin-Harze herzustellen. Die besten Resultate erzielten wir, wenn die Aminoarene (je 30 Äquiv.) mit TiCl<sub>4</sub> als Lewis-Säure (15 Äquiv.) zu den 1,2-Diiminen umgesetzt wurde (Schema 2). Danach wurden die Harze zum Entfernen von Titanverbindungen und Aminoarenen gründlich gewaschen.

Tabelle 1. Kommerziell erhältliche Aminoarene, die zur Herstellung von 48 festphasengebundenen 1,2-Diiminliganden verwendet wurden.



Schema 2. Synthese von 5 und 6. dme = 1,2-Dimethoxyethan, cod = 1,5-Cyclooctadien.

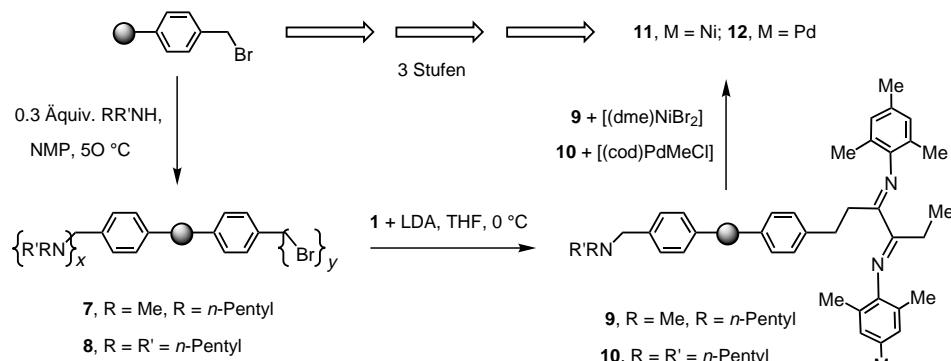
Die 1,2-Diimin-Harze wurden dann aufgeteilt und in eine Festphasenbibliothek überführt, die aus 96 Verbindungen bestand. Die Bibliothek enthielt die Ni<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Komplexe 5 bzw. 6 in räumlich getrennter Form.

Die aktiven, kationischen, harzgebundenen Ni<sup>II</sup>-Katalysatoren wurden *in situ* durch Zugabe von Methylalumoxan (MAO, 300 Äquiv.) in Toluol erhalten, während die harzgebundenen Pd<sup>II</sup>-Katalysatoren durch Zugabe von Natriumtetraisopropylboration (5 Äquiv.) in Dichlormethan aktiviert wurden. Die Harzkügelchen wurden bei Raumtemperatur 30 min gerührt, um eine vollständige Aktivierung des Katalysators zu gewährleisten, bevor sie in einem Hochdruck-Parallel-Polymerisationsreaktor mit Ethylen (4.14 bar) umgesetzt wurden. Vorläufigen Screening-

Ergebnissen dieser Bibliothek zufolge sind die gebundenen Ni<sup>II</sup>-Katalysatoren im Vergleich zu den in Lösung hergestellten Analoga, die nach traditionellen Methoden synthetisiert und unter denselben Bedingungen untersucht wurden, weniger aktiv und führen zu Polymeren mit niedrigerem Molekulargewicht  $M_w$ . Das mit den gebundenen Katalysatoren erhaltene Polyethylen wurde in Form diskreter Polyethylen-Polystyrol-Kügelchen isoliert, deren Durchmesser gegenüber dem der ursprünglichen Polystyrol-Kügelchen (70 µm) beträchtlich zugenommen hatten (Faktor 2–10). Isoliert wurden die Polyethylen-Polystyrol-Kügelchen durch einfaches Filtrieren, das es ermöglichte, den Überschuss an MAO bequem zu entfernen. Ersten Ergebnissen zufolge sind

die gebundenen  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Katalysatoren aktiver als ihre gelösten Analoga, im Unterschied zu den mit den  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Katalysatoren erhaltenen Ergebnissen. Gelpermeations(GP)-Chromatogrammen zufolge sind die Molekulargewichte  $M_w$  sowie die Polydispersitäten ( $M_w/M_n$ ) nahezu identisch. Alles in allem stimmen die beobachteten Trends bezüglich der relativen Aktivität und der Molekulargewichte, die man mit festphasengebundenen Katalysatoren erhielt, mit denen ähnlicher Systeme überein, die nach herkömmlichen Synthesemethoden hergestellt wurden.<sup>[9]</sup>

Um eine chemische Kodierung einzuführen,<sup>[12, 13]</sup> wurden dem Brommethylpolystyrol substöchiometrische Mengen sekundärer Amine zur Kennzeichnung zugesetzt (0.3 Äquiv. RR'NH, *N*-Methylpyrrolidinon (NMP), 50°C; **7**: R = Me, R' = *n*-Pentyl; **8**: R = R' = *n*-Pentyl), bevor die 1,2-Diiminliganden angeknüpft wurden (Schema 3). Dann wurden nach



Schema 3. Synthese der chemisch markierten Nickel- und Palladiumkomplexe **11** bzw. **12**.

der in Schema 3 gezeigten Sequenz die markierten polystyrolgebundenen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplexe **11** bzw. **12** hergestellt. Die Katalysatoren wurden in einen Einzelreaktor gegeben, mit MAO aktiviert und mit Ethylen bei 4.14 bar 30 min umgesetzt. Beim Aufarbeiten konnten unter dem Mikroskop zwei Produkte anhand der unterschiedlichen Korngrößen unterschieden werden (Abb. 1).

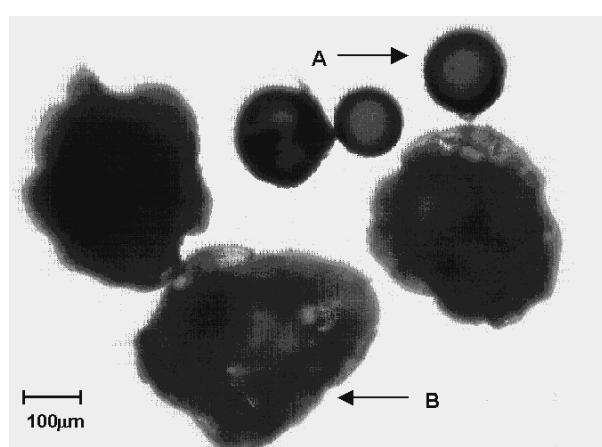
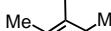


Abb. 1. Lichtmikroskopische Aufnahme von repräsentativ ausgewählten Polymerisationsprodukten. Mit A und B sind die Produkte der Pd- bzw. die der Ni-katalysierten Reaktion gekennzeichnet.

Fünf größere und fünf kleinere Harzkügelchen wurden zur Dekodierung ausgewählt, wobei das Amin abgespalten<sup>[14]</sup> und das Produkt HPL-chromatographisch (Fluoreszenzdetektor) untersucht wurde (Abb. 2).<sup>[12]</sup> Die Kugelchen wurden zuerst mit  $\alpha$ -Chlorethylchlorformiat behandelt. Dieses Reagens spaltet *N*-Benzyl-verknüpfte tertiäre Amine von festen Trägern ab. Die abgespaltenen sekundären Amine wurden dann mit 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonyl(Dansyl)-Chlorid derivatisiert, bevor sie HPL-chromatographisch getrennt und mit einem Fluoreszenzdetektor nachgewiesen wurden.<sup>[12]</sup> Die erhaltenen HPLC-Signale sind ein Beleg a) für das Vorhandensein der Markierung durch sekundäres Amin und b) dafür, daß die größeren Polymerkügelchen nickelkatalysiert entstanden sind; dies ist mit den bekannten, relativen Aktivitäts-trends von 1,2-Diiiminnickel(II)- und -palladium(II)-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation in Einklang.<sup>[9, 15]</sup> So

können also in diesen Systemen Katalysatoren zur Olefinpolymerisation chemisch kodiert, in einen Einzelreaktor gegeben und die resultierenden Polymerkugelchen dekodiert werden, um die einzelnen Syntheseschritte, die die Polystyrolträger durchlaufen haben, nachzuvollziehen.

R = n-Pentyl  
 n-Pentyl  
**11 bzw. 12.**



Diese Ergebnisse belegen, daß kombinatorische Techniken – Festphasensynthese, Screening am Harz sowie das Durchsuchen von Katalysatorbibliotheken – zur Entdeckung und Optimierung neuer Katalysatoren an-

wendbar sind. Mit den nun zur Verfügung stehenden Techniken arbeiten wir derzeit daran, die bisher beobachteten Trends innerhalb der Bibliotheken zu untersuchen sowie

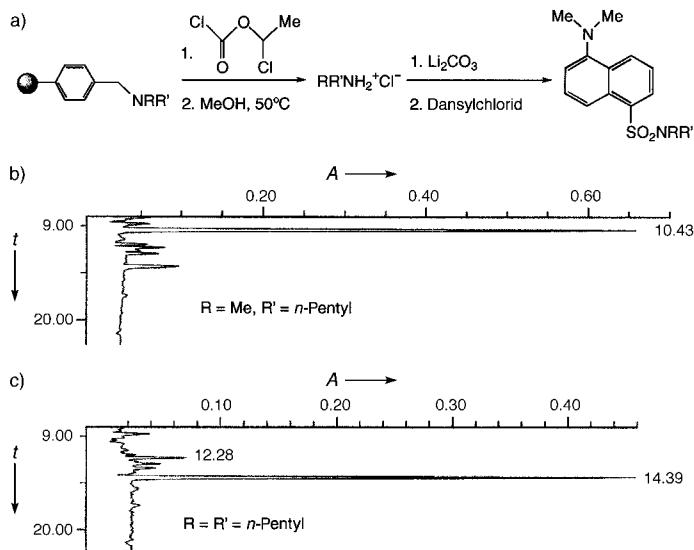


Abb. 2. a) Dekodierungsreaktion; b, c) HPL-Chromatogramme dekodierter Produkte von fünf großen bzw. fünf kleinen Harzkügelchen, die mit dem Nickelkatalysator **11** bzw. dem Palladiumkatalysator **12** gebildet wurden.

Umfang und Nutzen der hier beschriebenen Techniken auf andere Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation auszuweiten.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Festphasensynthese des Diketons **3**. Zu einer gekühlten Lösung (0 °C) des 1,2-Diimins **1** (0.50 g, 1.49 mmol) in 15 mL wasserfreiem THF wurde unter Stickstoff LDA (1.09 mL, 1.49 mmol, 1.5 M in THF) zugegeben. Nach 2 h Röhren bei 0 °C wurde Brommethylpolystyrol (1.06 g, 0.75 mmol) zugegeben und die entstandene Suspension weitere 3 h bei 0 °C und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Harz wurde abfiltriert, mit THF (2 × 10 mL), H<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 20 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; es wurden 1.60 g 1,2-Diimin-Harz **2** erhalten. Der Belegungsgrad dieses Harzes wurde basierend auf der Stickstoffanalyse (1.21% N) zu 0.40 mmol g<sup>-1</sup> berechnet. Das FT-IR-Spektrum eines einzelnen Harzkügelchens enthielt eine starke Absorptionsbande bei 1635 cm<sup>-1</sup> (C=N). Eine Suspension aus dem 1,2-Diimin-Harz **2** (0.25 g, 0.09 mmol) und Oxalsäure (42 mg, 0.47 mmol) in 10 mL THF/H<sub>2</sub>O (5/1, v/v) wurde unter Röhren 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Harz abfiltriert, mit DMF (2 × 10 mL), H<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) und THF (2 × 10 mL) gewaschen. Das Diketon-Harz **3** wurde in einer Ausbeute von 0.15 g isoliert. Das FT-IR-Spektrum eines einzelnen Harzkügelchens enthielt bei 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O) eine starke Absorptionsbande.

Allgemeine Vorschrift für die Festphasensynthese des 1,2-Diimin-Harzes **4** und der entsprechenden Ni<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Komplexe. Die Reaktionen wurden in Glaskrüppchen in einem Parallelreaktor mit 48 Kammern durchgeführt. Zu einer Suspension des Diketon-Harzes **2** (0.10 g, 0.08 mmol) in 8 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde das entsprechende Aminoaromat (2.40 mmol) und TiCl<sub>4</sub> (1.20 mL, 1.20 mmol, 1.0 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) unter Stickstoff gegeben. Die Suspensionen wurden 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt; danach wurden die Harzkügelchen abfiltriert und ausgiebig mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 mL), NaOCH<sub>3</sub> in THF/MeOH (3 × 10 mL) sowie THF (3 × 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden die gewünschten Diimin-Harze **4** erhalten. Die verschiedenen Harze wurden auf die Vertiefungen eines Reaktionsblocks verteilt und in die Ni<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Komplexe **5** bzw. **6** überführt. Dazu wurde [(dme)NiBr<sub>2</sub>] (30 mg, 0.10 mmol) bzw. [(cod)PdMeCl] (27 mg, 0.10 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben und der Reaktionsblock 12 h geschüttelt. Die Harze wurden mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; es entstanden die gewünschten harzgebundenen Komplexe. Der Belegungsgrad dieser Harze wurde basierend auf Ni- und Pd-Analysen zu etwa 0.30 mmol g<sup>-1</sup> bestimmt.

eingegangen am 22. Juni 1998 [Z12025]

**Stichwörter:** Festphasensynthesen • Heterogene Katalyse • Kombinatorische Chemie • Polymere

- [1] a) N. K. Terrett, M. Gardner, D. W. Gordon, R. J. Kobylecki, J. Steele, *Tetrahedron* **1995**, *30*, 8135–8173; b) E. M. Gordon, M. A. Gallop, D. V. Patel, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 144–154.
- [2] a) X.-D. Xiang, X. S. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, *268*, 1738–1740; b) G. Briceño, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, S.-W. Chen, *Science* **1995**, *270*, 273–275; c) K. Burgess, D. Moye-Sherman, A. M. Porte in *Molecular Diversity Combinatorial Chemistry: Library Drug Discovery* (Hrsg.: I. M. Irwin, K. D. Janda), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**, S. 128–136; d) K. Burgess, A. M. Porte, *Adv. Catal. Processes* **1997**, *2*, 69–82; e) E. Danielson, J. H. Golden, E. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389*, 944–948; f) H. W. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 104–110.
- [3] a) K. Burgess, H.-J. Lim, A. M. Porte, G. A. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 220–222; b) K. D. Shimuzu, B. M. Cole, C. A. Krueger, K. W. Kuntz, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1784–1785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1700–1702; c) S. R. Gilbertson,

- X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475–6478; d) G. Lui, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7712–7713; e) M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901–4902; f) M. B. Francis, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8983–8984.
- [4] N. Kashiwa, J. Imuta, *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 125–142.
- [5] a) L. Sun, A. Shariati, J. C. Hsu, D. W. Bacon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *89*, 81–89; b) L. Sun, C. C. Hsu, D. W. Bacon, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, *32*, 2127–2134.
- [6] S. B. Roscoe, J. M. Fréchet, J. F. Walzer, A. J. Dias, *Science* **1998**, *280*, 270–273.
- [7] a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17–42; c) L. A. Thompson, J. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555–600; d) P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527–4554; e) S. J. Shuttleworth, S. M. Allin, P. K. Sharma, *Synthesis* **1997**, *1217*–1239.
- [8] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; b) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007; c) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050; d) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.
- [9] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268.
- [10] W. H. Weinberg, E. McFarland, I. Goldwasser, T. Bousie, H. Turner, J. A. M. van Beek, V. Murphy, T. Powers (Symyx Technologies), WO-A-98/03521, **1998**.
- [11] N. DeKimpe, L. D'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3879–3882.
- [12] a) D. Maclean, J. R. Schullek, M. M. Murphy, Z. J. Ni, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 2805–2810; b) Z. J. Ni, D. Maclean, C. P. Holmes, B. Ruhland, M. M. Murphy, J. W. Jacobs, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1601–1608.
- [13] Übersicht über Kodierungsstrategien: A. W. Czarnik, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 60–66, zit. Lit.
- [14] Die verwendete Methode gleicht einer bereits beschriebenen: P. Conti, D. Demont, J. Cals, H. Ottenheijm, D. Leysen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2915–2918.
- [15] Die markierten Katalysatoren wurden auch getrennt eingesetzt, um die relativen Aktivitätstrends bestimmen zu können.

### Rhodiumkatalysierte Addition von Organoboronsäuren an Aldehyde

Masaaki Sakai, Masato Ueda und Norio Miyaura\*

Die Transmetallierung zwischen Organo-Hauptgruppenmetall-Reagentien und Übergangsmetallverbindungen ist im Hinblick auf eine Anwendung in der organischen Synthese von großer Bedeutung, da sie die Bildung neuer C-C-Bindungen zwischen verschiedenen metallorganischen Einheiten und Elektrophilen ermöglicht. Über die erfolgreiche Transmetallierung zwischen Bor- und Palladiumreagentien haben wir bereits bei der Kreuzkupplung von Organoborver-

[\*] Prof. Dr. N. Miyaura, M. Sakai, M. Ueda  
Division of Molecular Chemistry  
Graduate School of Engineering  
Hokkaido University  
Sapporo 060-8628 (Japan)  
Fax: (+81) 11-706-6561, 11-706-7882  
E-mail: miyaura@org-mc.eng.hokudai.ac.jp