

## Sterisch flexibler Carbenligand

### Ein N-heterocyclischer Carbenligand mit flexilem sterischem Anspruch ermöglicht die Suzuki-Kreuzkupplung sterisch gehinderter Arylchloride bei Raumtemperatur\*\*

Gereon Altenhoff, Richard Goddard,  
Christian W. Lehmann und Frank Glorius\*

Professor Manfred T. Reetz  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Suzuki-Kreuzkupplung ist im akademischen und industriellen Umfeld zu einer Standardsynthesemethode für Biaryle geworden.<sup>[1]</sup> Ihre Popularität beruht auf ihrer Toleranz gegen zahlreiche funktionelle Gruppen sowie der guten Verfügbarkeit und geringen Toxizität der benötigten Boronsäuren. Während normalerweise Aryliodide und -bromide als Substrate dienen, wurde in letzter Zeit durch die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme auch die effiziente Kupplung der billigeren und besser verfügbaren Arylchloride möglich.<sup>[2]</sup> Am erfolgreichsten waren dabei Palladium-Komplexe elektronenreicher, sterisch anspruchsvoller Phosphane<sup>[3]</sup> oder N-heterocyclischer Carbene<sup>[4,5]</sup> (NHCs). Mehrere Faktoren werden für den Erfolg der dabei verwendeten Liganden verantwortlich gemacht: 1) Ihr Elektronenreichtum beschleunigt die oxidative Addition, 2) die Liganden binden fest an Pd und verringern dadurch die Bildung von Palladiumschwarz und 3) ihr sterischer Anspruch begünstigt die Bildung einer Monophosphan- bzw. Mono-carben-Pd-Spezies<sup>[6]</sup> und fördert zudem die reduktive Eliminierung.<sup>[3b, 4d]</sup>

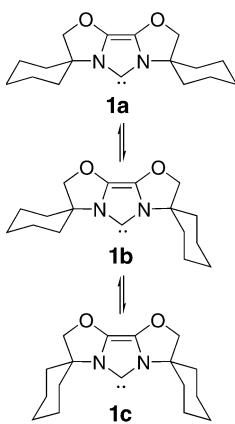
Bisher gelang allerdings keine Suzuki-Kupplung von Arylchloriden zu Biarylen mit mehr als einem *ortho*-Substituenten bei Raumtemperatur.<sup>[7]</sup> Für die Lösung dieses Problems wird ein elektronenreicher Ligand benötigt, der einerseits klein genug ist, um sterisch gehinderte Substrate anzunehmen, und andererseits ausreichend groß, um die Bildung eines Palladium-Komplexes mit nur einem Liganden zu fördern sowie die reduktive Eliminierung zu beschleunigen. Wir nahmen an, dass diese Anforderungen durch das neue NHC **1** erfüllt werden, das *flexiblen* sterischen Anspruch aufweist. Das Imidazoliumsalz **4** (Schema 1) und das daraus gebildete NHC **1** können in Form von drei verschiedenen Konformeren **a**, **b** und **c** vorliegen. Konformation **a** sollte dem

[\*] Dr. F. Glorius, Dipl.-Chem. G. Altenhoff, Dr. R. Goddard, Dr. C. W. Lehmann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2994  
E-mail: glorius@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Wir danken Prof. A. Fürstner für seine großzügige Unterstützung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.



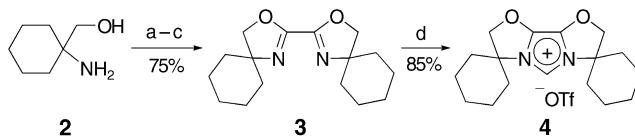
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



koordinierten  $\text{Pd}^0$ -Zentrum die oxidative Addition und Transmetallierung selbst mit sterisch gehinderten Substraten erlauben, während die Konformationen **b** und **c** die reduktive Elimierung beschleunigen und die Bildung einer Monocarben-Pd-Spezies begünstigen sollten.<sup>[8]</sup>

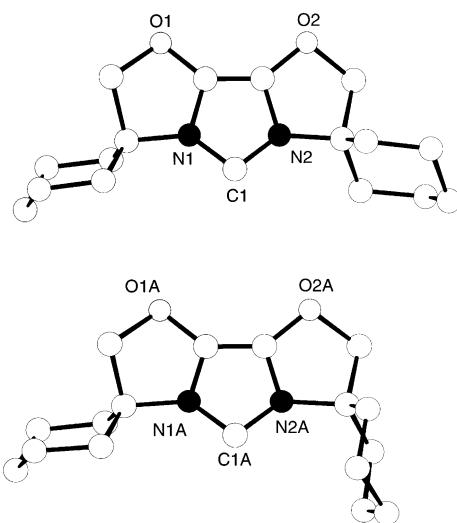
Die Synthese des Imidazoliumsalzes **4** beruht auf unserer kürzlich publizierten Methode, nach der Dioxazoline durch  $\text{AgOTf}$  und Chlormethylpivalat in Imidazoliumsalze überführt werden

können.<sup>[9]</sup> Ausgehend von Diethyloxalat und dem Aminoalcohol **2** wurde **4** in 64% Gesamtausbeute synthetisiert (Schema 1). Die konformativale Flexibilität des Imidazolium-



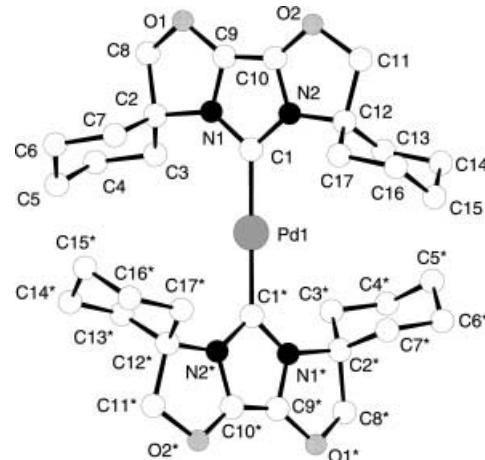
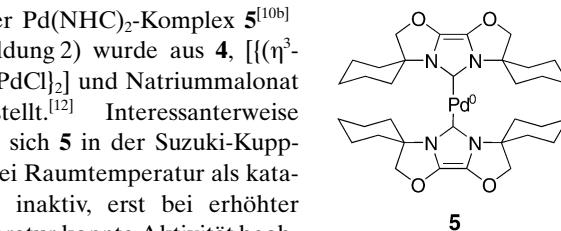
**Schema 1.** Synthese des Imidazoliumsalzes **4**. a) Diethyloxalat, ( $\text{ClCH}_2\text{Cl}_2$ ), Toluol,  $80^\circ\text{C}$ , 84%; b)  $\text{SOCl}_2$ , Toluol,  $90^\circ\text{C}$ , 93%; c) THF, EtOH, NaOH,  $80^\circ\text{C}$ , 96%; d)  $\text{AgOTf}$ , Chlormethylpivalat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 85%.

salzes **4** konnte durch Kristallstruktur- und NMR-Analyse bestätigt werden. In der Elementarzelle von **4** liegen zwei verschiedene Kationen vor, deren Konformationen **a** und **b** entsprechen (Abbildung 1).<sup>[10a]</sup> Die NMR-Analyse von **4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt, dass **4a** und **4b** bei  $-80^\circ\text{C}$  in einem Verhältnis von 2.4:1 vorliegen, wohingegen bei Raumtemperatur nur ein Signalsatz beobachtet wird, was auf die schnelle Umwandlung von **4a** und **4b** auf der NMR-Zeitskala hinweist.



**Abbildung 1.** Strukturen der beiden Kationen von **4** im Kristall.

Der  $\text{Pd}(\text{NHC})_2$ -Komplex **5**<sup>[10b]</sup> (Abbildung 2) wurde aus **4**,  $[(\{\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5\}\text{PdCl})_2]$  und Natriummalonat hergestellt.<sup>[12]</sup> Interessanterweise erwies sich **5** in der Suzuki-Kupplung bei Raumtemperatur als katalytisch inaktiv, erst bei erhöhter Temperatur konnte Aktivität beobachtet werden. Dagegen zeigte ein aus  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und einem Äquivalent **4** hergestellter Katalysator hervorragende katalytische Aktivität bei Raumtemperatur, was auf eine  $\text{Pd}^0(\text{NHC})$ -Spezies als aktiven Katalysator



**Abbildung 2.** Struktur von **5** in 5-THF. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Pd1-C1}$  2.001(2),  $\text{C1-N1}$  1.367(3),  $\text{C1-N2}$  1.373(3),  $\text{C5-C13}$  4.197(4),  $\text{C6-C14}^*$  4.293(4),  $\text{C7-C15}^*$  4.220(4);  $\text{C1-N1-C2}$  135.0(2),  $\text{C1-N2-C12}$  134.0(2); gemittelte Ebene ( $\text{C1}, \text{C9}, \text{C10}, \text{N1}, \text{N2}, \text{Pd1}$ )/ gemittelte Ebene ( $\text{C1}^*, \text{C9}^*, \text{C10}^*, \text{N1}^*, \text{N2}^*, \text{Pd1}$ ) 62(1) $^\circ$ .

hindeutet.<sup>[6]</sup> Zur Demonstration der Wirksamkeit dieses Systems haben wir einige Biaryle aus verschiedenen Arylchloriden und Arylboronsäuren hergestellt.<sup>[13]</sup> Wie in Tabelle 1 gezeigt, können unsubstituierte, mono-*ortho*- und di-*ortho*-substituierte Arylchloride unter Verwendung von 3 Mol-% Pd in guten bis sehr guten Ausbeuten mit einer Vielzahl an Arylboronsäuren verknüpft werden. Hohe Umsatzzahlen von 1730 bei Raumtemperatur und 3130 bei  $60^\circ\text{C}$  wurden für die Kupplung eines sterisch gehinderten Arylchlorids erhalten (Nr. 7, 8).

Im Falle sterisch gehinderter Boronsäuren wurde als Lösungsmittel ein THF/Wasser-Gemisch und als Base  $\text{KO}t\text{Bu}$  verwendet (Tabelle 2). Diese optimierten Reaktionsbedingungen erlauben die Kupplung der sterisch gehinderten 2,6-Dimethylbenzolboronsäure mit *ortho*-unsubstituierten und mono-*ortho*-substituierten sowie elektronenarmen und -reichen Arylchloriden (Tabelle 2, Nr. 1–5). Unseres Wissens sind dies die ersten Synthesen di- und tri-*ortho*-substituierter Biaryle durch Suzuki-Kreuzkupplung von Arylchloriden und Arylboronsäuren bei Raumtemperatur. Weiterhin gelang die Reaktion von 2,6-Dimethylchlorbenzol mit 2-Methylbenzolboronsäure, welche unter den Standardbedingungen hauptsächlich zur Homokupplung der Arylboronsäure führt, durch

**Tabelle 1:** Suzuki-Kupplung sterisch gehinderter Arylchloride.<sup>[a]</sup>

Nr.	Arylchlorid	Boronsäure	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1				82 <sup>[c]</sup>
2				83
3				94
4				79 <sup>[c]</sup>
5				85
6				87
7				52 <sup>[d]</sup>
8				94 <sup>[e]</sup>

[a] Reaktionsbedingungen: 3 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, **1** (hergestellt aus 3.1 Mol-% **4**, 6.25 Mol-% KH, 0.67 Mol-% KOrBu in THF); 1.0 Äquiv. Arylchlorid (1 mmol), 1.1 Äquiv. Boronsäure, 2.0 Äquiv. CsF, THF [0.3 M], RT, 24 h (Reaktionszeiten wurden nicht optimiert). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] < 5% Produkt wurde unter Verwendung von **5** als Katalysator erhalten. [d] 0.03 Mol-% Katalysator. [e] 0.03 Mol-% Katalysator, bei 60°C.

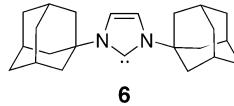
**Tabelle 2:** Suzuki-Kupplung sterisch gehinderter Boronsäuren.<sup>[a]</sup>

Nr.	Arylchlorid	Boronsäure	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1				70
2				69
3				95
4				72
5				76
6				66 <sup>[c]</sup>

[a] Reaktionsbedingungen: 3 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub>, **1** (hergestellt aus 3.1 Mol-% **4**, 6.25 Mol-% KH, 0.67 Mol-% KOrBu in THF); 1.0 Äquiv. Arylchlorid (1 mmol), 1.1 Äquiv. Boronsäure, 2.0 Äquiv. KOrBu; THF/H<sub>2</sub>O (10:1, 0.3 M), RT, 24 h (Reaktionszeiten wurden nicht optimiert). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bei 60°C.

die Erhöhung des NHC/Pd-Verhältnisses von 1 auf 2 und Erhitzen auf 60°C (Nr. 6).<sup>[14]</sup>

Der flexible sterische Anpruch könnte der Schlüssel zum Erfolg sein. Zwar haben Herrmann et al. gezeigt, dass [Pd(**6**)<sub>2</sub>] ein effizienter



Katalysator für die Suzuki-Kreuzkupplung ungehinderter Arylchloride bei Raumtemperatur ist, doch werden *ortho*-Substituenten dabei weniger gut toleriert.<sup>[4a]</sup> Ein Vergleich der Strukturen der Pd(NHC)<sub>2</sub>-Komplexe von **1** und **6** im Kristall zeigt, dass **6** sterisch anspruchsvoller ist als **1a**.<sup>[15]</sup> Während sterischer Anspruch die reduktive Eliminierung fördert, behindert er oxidative Addition und Transmetallierung sterisch gehinderter Substrate, die hingen von dem flexibleren Liganden **1** ermöglicht werden.

Wir haben hiermit ein breit einsetzbares, hocheffizientes Katalysatorsystem für die Suzuki-Kupplung sterisch gehinderter und ungehinderter, aktivierter und deaktivierter Arylchloride und Arylboronsäuren bei Raumtemperatur entwickelt. Erstmals wurden dabei di- und tri-*ortho*-substituierte Biaryle unter diesen Bedingungen gebildet, wobei hohe Umsatzzahlen erhalten wurden. Wir erwarten, dass andere metallkatalysierte Reaktionen ebenfalls von der Anwendung des Konzepts des flexiblen sterischen Anspruchs profitieren werden.

## Experimentelles

**Synthese von **4**:** Zu einer Suspension von AgOTf (2.16 g, 8.4 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) wurde Chlormethylpivalat (1.25 mL, 8.4 mmol) gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch 45 min unter Lichtausschluss gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat zu dem Dioxazolin **3** (1.60 g, 5.8 mmol) gegeben und die Lösung in einer verschlossenen Ampulle unter Lichtausschluss

bei 40°C 20 h gerührt. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur gekühlt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und das verbleibende Öl säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 2.5 × 10 cm, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1 bis 10:1). Anschließende Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus THF (10 mL), Toluol (40 mL) und Pentan (40 mL) ergab 2.15 g (85 %) des Imidazoliumtriflats **4** als farblose Kristalle. *R*<sub>f</sub> = 0.58 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1); IR (KBr):  $\nu$  = 3113, 2945, 2862, 1727, 1516, 1459, 1266, 1224, 1151, 1031, 957, 913, 825, 754, 637 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.12 (s, 1H; NCHN), 4.80 (s, 4H; OCH<sub>2</sub>), 2.32 (td, *J* = 3.8, 12.5 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>), 2.10–1.98 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 1.74–1.58 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.46–1.37 ppm (m, 4H; CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 124.6 (NCO), 120.8 (q, *J* = 319 Hz, CF<sub>3</sub>), 113.9 (NCHN), 85.6 (OCH<sub>2</sub>), 67.5 (CCH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>), 23.1 ppm (CH<sub>2</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -78.5 ppm (CF<sub>3</sub>); MS (EI), *m/z* (%) 289 (100), 261 (5), 194 (5), 166 (5), 122 (12), 95 (20); HR-MS (EI): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kation): 289.1916; gef.: 289.1918; C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C 49.31, H 5.75, N 6.39; gef.: C 49.52, H 5.75, N 6.31.

Eingegangen am 4. März 2003 [Z51325]

**Stichwörter:** Biaryle · Carbenliganden · C-C-Kupplungen · Kreuzkupplungen · Palladium

- 
- [1] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147; c) N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11; d) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633.
  - [2] Übersichtsartikel: A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
  - [3] Beispieleweise: a) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. L. Hazelwood, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4120; b) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550; c) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020; d) J. P. Stambuli, R. Kuwano, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4746; e) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153.
  - [4] a) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363; b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93; c) T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 348; d) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866; e) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804; f) A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 290.
  - [5] Exzellente Übersicht über die Verwendung von NHC-Liganden in der Katalyse: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1291. Siehe weiterhin: b) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
  - [6] Die Bedeutung von Pd<sup>0</sup>-Komplexen mit nur einem Liganden als katalytisch aktive Spezies in der Suzuki-Kreuzkupplung wurde postuliert; siehe z.B.: a) Lit. [3c]; b) Lit. [3d]; c) Q.-S. Hu, Y. Lu, Z.-Y. Tang, H.-B. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2856.
  - [7] Synthese von sterisch gehinderten Biarylen durch Suzuki-Kreuzkupplung bei höheren Temperaturen: a) Lit. [3b]; b) Lit. [3c]; c) J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162.
  - [8] Mechanistische Diskussion von Pd/NHC-Katalysatorsystemen in der Suzuki-Kreuzkupplung: Lit. [4d].
  - [9] F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704.
  - [10] a) Kristallstrukturanalyse von **4**:<sup>[11]</sup> [C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>-</sup>, aus THF/Hexan, *M*<sub>r</sub> = 438.46, Kristalldimensionen: 0.18 × 0.18 × 0.18 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14), *a* = 12.6250(1), *b* = 14.4420(1), *c* = 22.1470(2) Å,  $\beta$  = 98.289(1)°, *V* = 3995.88(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.458 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1840, 99914 gemessene und 12665 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.068), 9933 mit *I* > 2σ(*I*),  $\theta_{\text{max.}}$  = 30.96°, *T*<sub>min</sub> = 0.958, *T*<sub>max</sub> = 0.987, 548 Parameter, Imidazolium-H-Atome isotrop verfeinert, ansonsten auf idealen Positionen platziert, ein Anion leicht fehlgeordnet (0.93:0.07), Chebychev-Wichtung, *R*<sub>1</sub> = 0.0451, *wR*<sub>2</sub> = 0.1102 (alle Reflexe),  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.454/-0.443$  e Å<sup>-3</sup>. b) Kristallstrukturanalyse von **5**:THF:<sup>[11]</sup> [C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pd]<sup>+</sup>[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>-</sup>, aus THF/Hexan, *M*<sub>r</sub> = 755.27, Kristalldimensionen: 0.24 × 0.11 × 0.10 mm<sup>3</sup>, tetragonal, Raumgruppe *I*<sub>4</sub> (Nr. 82), *a* = 23.7110(2), *c* = 12.6712(1) Å, *V* = 7123.9(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.408 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 3184, 57202 gemessene und 11290 unabhängige Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.053), 9227 mit *I* > 2σ(*I*),  $\theta_{\text{max.}}$  = 30.99°, *T*<sub>min</sub> = 0.899, *T*<sub>max</sub> = 0.950; 434 Parameter, absolute Struktur nicht bestimmt (Pd-Atome auf Wyckhoff-Positionen *e* und *f*), H-Atome auf idealen Positionen platziert, Chebychev-Wichtung, *R*<sub>1</sub> = 0.037, *wR*<sub>2</sub> = 0.085 (alle Reflexe),  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 1.820/-0.673$  e Å<sup>-3</sup>.
  - [11] Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $\mu$  = 0.22 mm<sup>-1</sup> (**4**),  $\mu$  = 0.57 mm<sup>-1</sup> (**5**:THF), Datensammlung bei *T* = 100 K, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> (SHELXL-97); beide Programme von G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997. CCDC-204549 (**4**) und CCDC-204550 (**5**:THF) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
  - [12] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 635.
  - [13] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
  - [14] Ein positiver Einfluss der Erhöhung des Ligand-zu-Pd-Verhältnisses wurde ebenfalls von Buchwald et al. für Pd/Phosphankatalysierte Kreuzkupplungen sterisch gehinderter Substrate beobachtet.<sup>[3b]</sup>
  - [15] Der C<sub>Carben</sub>-N-C<sub>Substituent</sub>-Winkel beträgt 135° in **5**:THF, in [Pd(**6**)<sub>2</sub>] hingegen 124°. Weiterhin erlaubt die günstige Konformation der spiroanellierten Cyclohexylgruppen dem Komplex **5** eine Anordnung, in welcher die beiden Imidazolylidenliganden zunehmend coplanar sind: In [Pd(**6**)<sub>2</sub>] beträgt der Winkel zwischen den Imidazolylidenliganden 84.4(2)°, während er in **5** trotz eines signifikant kleineren Pd-C-Abstandes (2.001(2) gegenüber 2.076(5) Å) 62(1)° (gemittelt) beträgt.<sup>[4a]</sup>