

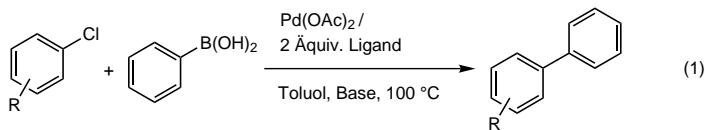
- [3] a) T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150–152; b) N. Kourumura, R. W. Zijstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [4] P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 226–258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 216–247, zit. Lit.
- [5] a) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593–601; Q. Xien, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3980; b) P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050–1051; c) T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Fuasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973–4982; d) J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, *Nature* **1999**, *402*, 253–254.
- [6] M. Marcaccio, F. Paolucci, C. Paradisi, S. Roffia, C. Fontanesi, L. J. Yellowlees, S. Serroni, S. Campagna, G. Denti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10081–10091.
- [7] a) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842–1844; b) J. Rojo, F. J. Romero-Salgueiro, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421–1428.
- [8] Für verwandte Komplexe siehe: a) K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi, G. M. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 339–348; b) C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3477–3479; c) H. Oshio, O. Tamada, H. Onodera, T. Ito, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*(25), 5686–5689; d) J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 517–522.
- [9] a) O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390–3393; b) E. Breunig, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Güttlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.
- [10] G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Riviere, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169–182.
- [11] F. Ammar, J. R. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *47*, 215–218.
- [12] J. M. Rao, M. C. Hughes, D. J. Macero, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, 231–236.
- [13] C. B. Gorman, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1117–1119; P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725–2728; C. M. Cardona, S. Mendoza, A. A. Kaifer, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 37–42.
- [14] P. S. Braterman, J.-I. Song, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4678–4682; G. A. Heath, L. J. Yellowlees, P. S. Braterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 287–289.
- [15] SPARTAN 5.1, Wavefunction Inc., Irvine (USA), **1998**.
- [16] A. Semenow, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550.
- [17] P. Müller, M. Ruben, J.-M. Lehn, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Ein neues hocheffizientes Katalysatorsystem für die Kupplung von nichtaktivierten und desaktivierten Arylchloriden mit Arylboronsäuren**

Alexander Zapf, Andreas Ehrentraut und Matthias Beller*

Professor Othmar Stelzer zum 60. Geburtstag gewidmet

Substituierte Biphenyle sind zentrale Bestandteile von Feinchemikalien in verschiedensten Anwendungsbereichen. Insbesondere Pharmazeutika^[1] und Herbizide^[2] mit Biarylsubstrukturen sind von allgemeinem Interesse. Verwendung finden Biaryle aber auch als chirale Liganden in der Katalyse,^[3] als Flüssigkristalle^[4] oder organische Leiter.^[5] Die mittlerweile gängigste Methode zur Knüpfung der zentralen Aryl-Aryl-Bindung ist die palladium- oder nickelkatalysierte Kupplung von Arylhalogeniden oder -pseudoohalogeniden mit Arylboronsäuren [Suzuki-Reaktion, Gl. (1)].^[6]



Sie hat gegenüber alternativen Verfahren den Vorteil, dass keine stöchiometrischen Mengen an Schwermetallen (Kupfer im Falle der Ullmann-Kupplung, Zinn im Falle der Stille-Kupplung) anfallen. Aus technischer Sicht sind als Ausgangsverbindungen die reaktionsträgen, aber billigen und einfach zugänglichen Arylchloride für übergangsmetallkatalysierte C-C- und C-X-Kupplungen besonders wichtig.^[7] Daher verwundert es nicht, dass die Chlorarenaktivierung im letzten Jahrzehnt zu einem der intensiv bearbeiteten Gebiete der homogenen Katalyse geworden ist.^[7] Bei Suzuki-Reaktionen von nichtaktivierten und desaktivierten Chlorarenen^[8] erzielten Indolese^[9] und Miyaura et al.^[10] in den letzten drei Jahren mit Nickel-Katalysatoren bedeutende Erfolge, mit Palladium-Katalysatoren die Arbeitsgruppen von Fu,^[11] Buchwald,^[3b, 12] Guram,^[13] Nolan,^[14] Herrmann^[15] sowie unsere eigene Gruppe.^[16] Trotz der guten Ausbeuten in vielen Suzuki-Reaktionen von Chlorarenen werden im Allgemeinen immer noch vergleichsweise große Katalysatormengen eingesetzt (1–3 Mol-%).^[17] Die Verwendung derartiger Mengen an homo-

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dr. A. Zapf, Dipl.-Chem. A. Ehrentraut
Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock
e. V. (IfOK)
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

[**] Palladium-Catalyzed Reactions for Fine Chemical Synthesis, 17. Mitteilung. Die Autoren danken Frau C. Fuhrmann für die hervorragende Unterstützung im Labor, Dipl.-Chem. W. Mägerlein für Ligandenproben von 2-(Dicyclohexylphosphanyl)toluol und -anisol sowie DMC² für großzügige Spenden von Palladiumverbindungen. – 16. Mitteilung: F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, im Druck.

genen Katalysatoren machen technische Anwendungen nahezu unmöglich. Bei den derzeitigen Palladiumpreisen bedeutet dies Katalysatorkosten von >100 € pro kg Produkt;^[18] d.h., die Verfügbarkeit und der Kostenvorteil von Chlorarenen gegenüber anderen Halogenarenen als Substrate spielen keine Rolle mehr!

Wir beschreiben hier ein neues Katalysatorsystem, mit dem es gelingt, die Kupplung von nichtaktivierten und desaktivierte Arylchloriden hocheffizient in guten Ausbeuten mit nur 0.005 Mol-% Palladium generell durchzuführen und damit unter technisch realisierbaren Bedingungen zu arbeiten.

Als Ansatz für die Entwicklung neuer effizienter Katalysatorsysteme wählten wir die Synthese von Diadamantylphosphanen. Adamantylphosphane, die sterisch anspruchsvolle, basische Liganden darstellen, sind in der Katalyse bis dato kaum untersucht worden.^[19] Bei ersten Versuchen mit Chlorarenen erwies sich von verschiedenen Diadamantylalkylphosphanen das Diadamantyl-*n*-butylphosphan (BuPAd_2) als erstaunlich reaktiv. Um den neuen Liganden mit den bisher besten Katalysatorsystemen für die Suzuki-Reaktion zu vergleichen, wählten wir die Reaktion von 4-Chlortoluol mit Phenylboronsäure. Es wurden einheitlich die von Buchwald et al.^[12b] optimierten Reaktionsbedingungen für Suzuki-Reaktionen verwendet (Palladiumquelle: Palladium(II)-acetat; P:Pd = 2:1; Lösungsmittel: Toluol; Base: Kaliumphosphat; 100 °C). Wie Tabelle 1 zeigt, führt einfaches Triphenylphosphan zu keinem aktiven Katalysator (<5% Ausbeute; Tabelle 1, Nr. 1). Mit Buchwalds 2-(Dicyclohexylphosphanyl)biphenyl gelingt die Reaktion in Gegenwart von mindestens 0.05 Mol-% Palladium sehr gut (93%; Tabelle 1, Nr. 5),^[12b] sie stößt jedoch bei 0.01 Mol-% Palladium an ihre Grenzen (47%; Tabelle 1, Nr. 6) und ergibt in Gegenwart von 0.005 Mol-% Katalysator nur 16% an gewünschtem Produkt.

Tabelle 1. Einfluss des Liganden auf die Kupplung von 4-Chlortoluol und Phenylboronsäure.

Nr.	PR_3	Pd [Mol-%]	Ausb. [%]	TON
1	PPh_3	0.1	5	50
2	PhPCy_2	0.1	23	230
3 ^[a]	(<i>o</i> -tol) PCy_2	0.1	49	490
4 ^[a]	(<i>o</i> -anisyl) PCy_2	0.1	42	420
5 ^[12b]	(<i>o</i> -biphenyl) PCy_2	0.05	93	1860
6	(<i>o</i> -biphenyl) PCy_2	0.01	47	4700
7	PCy_3	0.1	23	230
8	PtBu_3	0.01	92	9200
9	PtBu_3	0.005	41	8200
10	BuPAd_2	0.01	94	9400
11	BuPAd_2	0.005	87	17400

[a] P/Pd = 4:1.

Der Vergleich mit den elektronisch ähnlichen, aber sterisch deutlich weniger anspruchsvollen Liganden Dicyclohexylphenylphosphan sowie 2-(Dicyclohexylphosphanyl)toluol und -anisol (Tabelle 1, Nr. 2, 3 bzw. 4)^[7g] offenbart die Bedeutung des richtigen Tolman-Winkels. Auch der sterische Anspruch des Standardliganden Tricyclohexylphosphan ist nicht ausreichend für diese Reaktion (Tabelle 1, Nr. 7). Erst im von Fu et al.^[11] für die Suzuki-Reaktion eingeführten Tri-*tert*-butyl-

phosphan findet man einen einfachen, aber effizienten Liganden für die Kupplung von 4-Chlortoluol (92% bei 0.01 Mol-% Pd; 41% bei 0.005 Mol-% Pd; Tabelle 1, Nr. 8 bzw. 9). Mit dem von uns hergestellten Diadamantyl-*n*-butylphosphan werden auch diese Turnover-Zahlen noch deutlich übertroffen (Tabelle 1, Nr. 10, 11). Unser Katalysatorsystem stellt damit das produktivste bisher beschriebene Katalysatorsystem für die Arylierung von Chlorarenen dar (87% Ausbeute bei 0.005 Mol-% Pd; TON = 17400). Die Reaktion mit dem neuen Ligandensystem ist bereits nach wenigen Stunden beendet; sie wurde lediglich aus Gründen der Vergleichbarkeit erst nach 20 Stunden abgebrochen. Schon nach vier Stunden findet man 74% 4-Methylbiphenyl. Das entspricht einer Turnover-Frequenz von 3700 pro Stunde, sodass auch die Aktivität des neuen Systems unübertroffen ist.

Auch in Gegenwart von alternativen Basen, die für eine technische Umsetzung noch besser geeignet sind, z.B. Kaliumcarbonat, erhält man in Gegenwart von 0.01 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 0.02 Mol-% BuPAd_2 respektable 74% an 4-Methylbiphenyl (TON = 7400).

Andere Chlorarene führen zu ähnlichen Ergebnissen wie 4-Chlortoluol, weitgehend unabhängig von ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften (Tabelle 2). *ortho*-Substituenten werden toleriert, sogar das sterische stark gehinderte 2,6-dimethyl-substituierte Chlorbenzol wird zu annähernd 70% (TON = 13600; Tabelle 2, Nr. 4) gekuppelt. Lediglich stark elektronenschiebende Reste (z.B. Methoxygruppen) führen zu einem Ausbeuterückgang auf ca. 60% (Tabelle 2, Nr. 8, 9). Heteroarylchloride, z.B. 3-Chlorpyridin, werden ebenfalls hocheffizient zu entsprechenden Biarylen umgesetzt (99%; Tabelle 2, Nr. 12).

Tabelle 2. Suzuki-Kupplung verschiedener Arylchloride mit Phenylboronsäure in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2/2\text{BuPAd}_2$.

Nr.	R	Pd [Mol-%]	Ausb. [%]	TON
1	4-Me	0.005	87	17400
2 ^[a]	4-Me	0.005	74	14800
3	2-Me	0.005	85	17000
4	2,6-Me ₂	0.005	68	13600
5	H	0.005	80	16000
6	2-F	0.005	96	19200
7	2-F	0.001 ^[b]	55	55000
8	4-MeO	0.005	64	12800
9	3-MeO	0.005	58	11600
10	2-CN	0.005	100	20000
11	2-CN	0.001 ^[b]	69	69000
12	,,3-N ⁺ ^[c]	0.005	99	19800

[a] 4 statt 20 h. [b] Pd:P = 1:4. [c] 3-Chlorpyridin.

Eine weitere Reduktion der Katalysatormenge um den Faktor 5 auf 10 ppm Pd (bezogen auf das Chloraren) wurde am Beispiel der Umsetzungen von 4-Chlortoluol, 2-Fluorchlorbenzol und 2-Chlorbenzonitril getestet. Bei derartig niedrigen Palladiumkonzentrationen gelangt auch das neue Katalysatorsystem an seine Leistungsgrenzen. Immerhin erhält man 2-Fluorbiphenyl und 2-Cyanbiphenyl mit befriedigenden Ausbeuten von 55 bzw. 69% (entsprechend TONs von 55000 bzw. 69000; Tabelle 2, Nr. 7 bzw. 11).

Wir haben mit Diadamantyl-*n*-butylphosphoran/Palladium(II)-acetat das bisher effizienteste Katalysatorsystem für die Kupplung von Chlorarenen mit Arylboronsäuren beschrieben. Es übertrifft deutlich die Produktivität und Aktivität der besten bisher bekannten Katalysatorsysteme. Selbst mit desaktivierten Arylchloriden werden bei guten bis ausgezeichneten Ausbeuten Turnover-Zahlen von 10000–20000 erreicht. Das beschriebene Katalysatorsystem sowie ähnliche Systeme werden gegenwärtig in anderen katalytischen C-C- und C-X-Kupplungen getestet.

Experimentelles

Arbeitsvorschrift für 4-Methylbiphenyl: In einem ACE-Druckrohr werden 3.0 mmol 4-Chlortoluol, 4.5 mmol Phenylboronsäure, 6.0 mmol Trikaliumphosphat, 100 µL Hexadecan (als interner GC-Standard), der Ligand und Palladium(II)-acetat in 6 mL trockenem Toluol in einer Argon-Atmosphäre suspendiert. Das Druckrohr wird verschlossen und in ein auf 100 °C vorgeheiztes Ölbad gehängt. Nach 20 h lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und löst die Feststoffe durch Zugabe von 10 mL Methylchlorid und 10 mL verdünnter Natronlauge. Die organische Phase wird durch GC analysiert. Zur Produktisolierung wird die organische Phase mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und der Rückstand mit Hexan/Essigester 9:1 (v/v) über Kieselgel 60 chromatographiert. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 21 °C): δ = 7.63 (m, 2H), 7.54 (m, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.29 (m, 2H), 2.44 (s, 3H); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 21 °C): δ = 141.1, 138.3, 137.0, 129.5, 128.7, 127.0, 126.9, 126.9, 21.1; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 168 (100) [M⁺], 152 (15) [M⁺ – CH₃].

Eingegangen am 5. Juni 2000 [Z15216]

- [1] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 5. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1986**.
- [2] H. H. Szmant, *Organic building blocks of the chemical industry*, Wiley, New York, **1989**.
- [3] a) A. S. Parsons, J. M. Garcia, V. Sniekus, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7537–7540; b) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722–9723.
- [4] E. Poetsch, *Kontakte (Darmstadt)* **1988**, 15.
- [5] R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette in *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1 (Hrsg.: T. A. Skotheim), Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [6] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483; b) H. Geissler in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; c) A. Suzuki in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [7] Übersichtsartikel: a) H. Gröger, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 334–339; b) R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3509–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3307–3308; c) T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **1997**, 4, 301–309; d) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1047–1062; e) V. V. Grushin, H. Alper in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**; Suzuki-Reaktion von aktivierten Chlorarenen: f) F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3985–3988; g) W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93–96; h) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5575–5578; i) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4499–4502; j) S. Saito, M. Sakai, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2993–2996; k) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1992–1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1848–1849; l) M. B. Mitchell, P. J. Wallbank, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2273–2276; Heck-Reaktion von Chlorarenen: m) A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 10–11;

- n) K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2123–2132; o) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 492–495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 481–483; p) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, 34, 1844–1848; Aminierungen von Chlorarenen: q) J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5575–5580; r) X. Bei, T. Uno, J. Norris, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *Organometallics* **1999**, 18, 1840–1853; s) X. Bei, A. S. Guram, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1237–1240; t) M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 617–620; u) T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2367–2370; v) M. Beller, T. H. Riermeier, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2073–2077.

- [8] Unter desaktivierten Chlorarenen sind Chlorbenzole und Chlornaphthaline zu verstehen, die elektronenreiche Substituenten oder eine starke sterische Hinderung in der Umgebung der C-Cl-Bindung aufweisen. Nichtaktivierte Chlorarene sind beispielsweise Chlorbenzol, Chlortoluole und Chlornaphthaline ohne weitere Substituenten.
- [9] A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3513–3516.
- [10] S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8024–8030.
- [11] a) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020–4028; b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 38, 3387–3388.
- [12] a) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2570–2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 39, 2413–2416; b) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550–9561.
- [13] X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6797–6803.
- [14] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3804–3805.
- [15] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186–190.
- [16] A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1830–1833.
- [17] Ausnahmen stellen hier nur die Arbeiten von Fu et al.^[11a] und Buchwald et al.^[36, 12b] dar, die Chlorbenzol bzw. 4-Chlortoluol in Gegenwart von 0.05–0.5 Mol-% Katalysator umgesetzt haben.
- [18] Bei einem hypothetischen organischen Produkt mit dem Molekulargewicht 200 entstehen ohne Recycling bei Verwendung von 1 Mol-% Katalysator Palladiumkosten von 112 € pro kg Produkt.
- [19] Synthese von Diarylethern in Gegenwart von 2-(Diadamantylphosphanyl)biphenyl: A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4369–4378.