

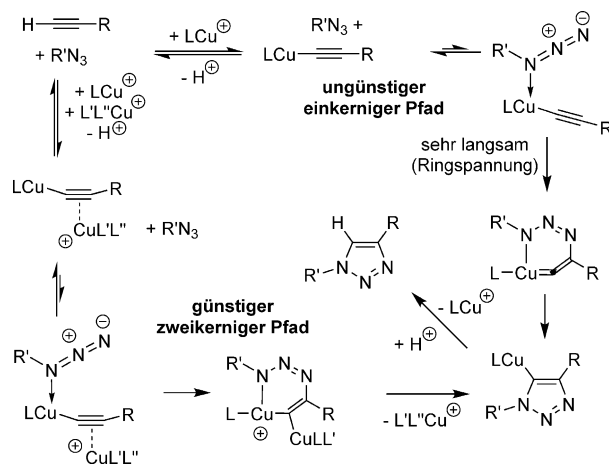
Fluktuierender Kupferacetylid-Cluster in der CuAAC-Katalyse**

Ata Makarem, Regina Berg, Frank Rominger und Bernd F. Straub*

Abstract: Ein molekular definierter Kupferacetylidcluster mit N-heterocyclischen Carben-Steuerliganden (NHC) wurde zum ersten Mal unter sauren Reaktionsbedingungen hergestellt. Dieser Cluster ist der erste molekulare Kupferacetylid-Komplex, der eine hohe Aktivität in der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition aufweist, bei Essigsäurezusatz sogar bei -5°C . Ethylpropiolat protoniert alle Acetatliganden des zweikernigen Vorläuferkomplexes zu Essigsäure und ersetzt jeden vierten Steuerliganden. Als Konsequenz werden zwei Kupfer(I)-Ionen freigesetzt, die den Kern des Clusters des in dieser Studie beschriebenen gelben C_2 -symmetrischen Hexa-NHC-Octakupfer-Hexaacetylid-Dikations bilden. Koaleszenzphänomene in Tieftemperatur-NMR-Experimenten offenbaren das Fluktuieren des Clusters, was jeweils zu einem schnellen Austausch der jeweiligen NHC- und Acetylidpositionen führt. Kinetische Untersuchungen gewähren Einsichten in die Rolle verschiedener Kupferacetylid-Koordinationsmodi und der Essigsäurezugabe auf die katalytische Aktivität. Die wechselseitige Abhängigkeit der „Klick“-Aktivität und der Kupferacetylid-Aggregation über zweikernige Intermediate hinaus fügt dem mechanistischen Verständnis der CuAAC-Reaktion eine neue Komplexitätsebene hinzu.

Viele organische Umsetzungen von Alkinsubstraten werden durch Kupferverbindungen vermittelt. Reaktionen, an denen sowohl terminale Alkine als auch Kupfer beteiligt sind, sind die Reppe-Ethinylierung von Carbonylverbindungen,^[1] die A^3 -Kupplung zur Aminoalkylierung von Alkinen,^[2] die Standardvariante der Sonogashira-Kreuzkupplung von terminalen Alkinen mit Arylhalogeniden^[3] und oxidative Kupplungsreaktionen, wie sie von Glaser,^[4] Hay,^[5] Eglinton^[6] sowie von Cadot und Chodkiewicz entwickelt wurden.^[7] Die Forschungsgruppen von Meldal und Sharpless haben die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) entdeckt,^[8,9] die als eine der wichtigsten Beispiele für Klick-Reaktionen bekannt wurde, und die sowohl in der präparativen organischen Chemie, der Polymerwissenschaft, der Materialchemie und vor allem in Biokonjugationsreaktionen sehr häufig angewendet wird.^[10] Kupferacetylide treten als Intermediate sowohl in Kupfer-vermittelten als auch in

Kupfer-katalysierten Umsetzungen von terminalen Alkinen auf. Die Koordination von mehr als einem Kupfer(I)-Ion an das Acetylid-Anion erhöht die Acidität des terminalen Alkin-Substrats drastisch um etwa zehn Größenordnungen.^[11,12] Kupfer(I)-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen als Steuerliganden oder mit Carboxylatliganden sind die nach heutigem Wissensstand aktivsten CuAAC-Katalysatoren.^[13–15] Die Isolierung eines molekular definierten und katalytisch aktiven NHC-Kupferacetylid-Komplexes oder -Clusters aus einem Kupfercarboxylat-Vorläufer ist somit ein wichtiges Ziel. In Bezug auf den Mechanismus der CuAAC-Reaktion deuten viele experimentelle Resultate auf die Beteiligung von zwei Kupfer(I)-Ionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin (Schema 1).



Schema 1. Ungünstiger einkerniger Pfad und günstiger zweikerniger Pfad in der CuAAC-Klickreaktion. R, R' = Alkyl, Aryl, Silyl, carbonylhaltige Gruppen; L = NHC; L' = NHC oder Solvens; L'' = Solvens, Acetylid, Carboxylat, Halogenid.

Das Postulat eines einkernigen Reaktionswegs ist inkompatibel mit den folgenden experimentellen Ergebnissen: 1) einem Geschwindigkeitsgesetz mit einer Abhängigkeit zweiter Ordnung von der Kupfer(I)-Konzentration,^[16] 2) einer nur langsamen stöchiometrischen Reaktion eines einkernigen NHC-Kupferacetylid-Komplexes mit einem Organoazid unter Bildung eines dann isolierten Triazolidskomplexes,^[17] 3) der überlegenen katalytischen Aktivität von Dikupferkomplexen,^[13] 4) der entscheidenden katalytischen Rolle von exogenem Kupfersalz bei Verwendung eines einkernigen Kupferacetylids,^[18] 5) einer Studie mit Kupferisotopenmarkierung^[18] und 6) durch Massenspektrometrie nachgewiesene wichtige Dikupfer-Intermediate.^[19] Trotz dieser experimentellen Daten und theoretischer Erklärungsmodelle^[20,21] zugunsten eines zweikernigen CuAAC-Mechanismus

[*] A. Makarem, Dr. R. Berg, Dr. F. Rominger,^[†] Prof. Dr. B. F. Straub
Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: Straub@oci.uni-heidelberg.de
Homepage: <http://www.uni-heidelberg.de/fakultaeten/chemgeo/oci/akstraub>

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Wir danken der Universität Heidelberg, der DFG und der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502368> zu finden.

sind Reaktionswege mit einkernigen Kupferacetylidien noch in einer kürzlich erschienenen theoretischen Studie vorgeschlagen worden.^[22]

Eine stöchiometrische CuAAC-Reaktion von Benzylazid mit einem Trikupferdiacetylid-Komplex wurde in der Literatur beschrieben, jedoch verlief diese Reaktion nicht katalytisch.^[16] Es ist also von zentraler Bedeutung sowohl für das Verständnis des CuAAC-Mechanismus als auch für die Entwicklung noch leistungsfähigerer CuAAC-Katalysatoren, direkte experimentelle Daten zum Einfluss von verbrückenden Acetylidliganden auf die Stabilität und Aktivität von molekular definierten Kupferkatalysatoren zu erhalten.

Unsere Forschungsgruppe hat einen zweikernigen Kupferkomplex **1** entwickelt und hergestellt, der sich durch einen zweizähligen Ethenbis-1,2,4-triazol-5-yliden-Steuerliganden auszeichnet. Er zeigt herausragende katalytische Aktivität in CuAAC-Reaktionen in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan.^[13] Wir berichten hier über die stöchiometrische Reaktion dieses Dikupferkomplexes mit einem Überschuss des terminalen Alkins Ethylpropiolat zu einem löslichen gelben Octakupfer(I)-Hexaacetylid-Cluster **2** und einem Bistriazoliumsals Niederschlag (Schema 2). Zugabe eines großen Überschusses an Essigsäure zu einer Lösung von Clustersalz **2** in Dichlormethan führt zur erneuten Entstehung von Dikupferkomplex **1**, welcher in dieser sauren Lösung für mindestens einen Tag stabil ist.

Die Heterolyse der NHC-Kupfer-Bindung wird offenbar mühelos über Kupferacetylid-Intermediate bewerkstelligt,

aber sie kann nicht durch direkte Protonierung der NHC-Kupfer-Einheit erreicht werden, wenn Essigsäure zu Komplex **1** gegeben wird. Die Protonierung eines sogar noch basischeren Imidazol-2-yliden-Steuerliganden eines einkernigen Kupfer(I)-Komplexes durch Phenylacetylen wurde schon von Díez-González und Nolan beschrieben.^[14] Uns ist jedoch kein Bericht über die Protonierung eines Kupfercarboxylat-Komplexes durch ein Alkin zu freier Carbonsäure und einem molekular definierten Kupferacetylid bekannt.

Acetylidkomplex **2** ist im festen Zustand luftstabil und für mindestens drei Tage luftstabil in Dichlormethanlösung. Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden in CH₂Cl₂/Et₂O erhalten (Abbildung 1).

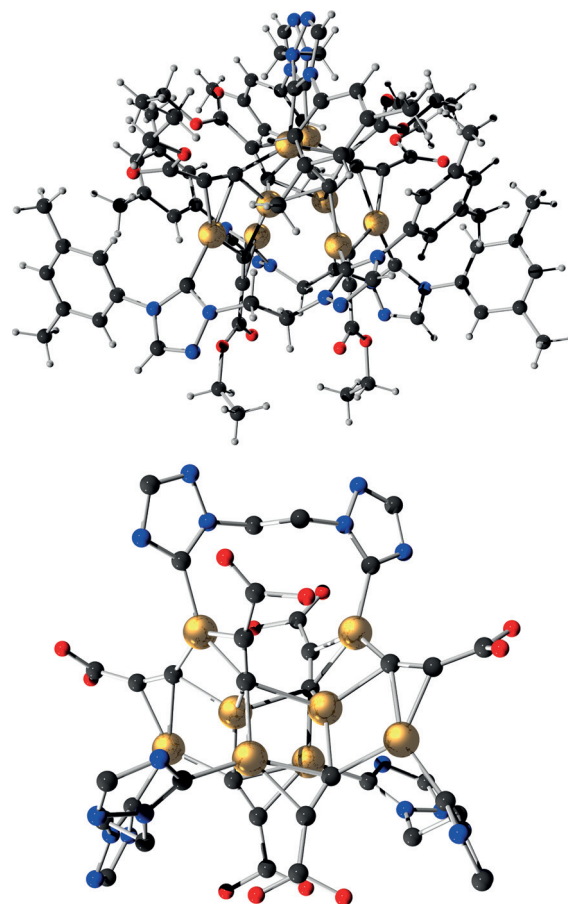
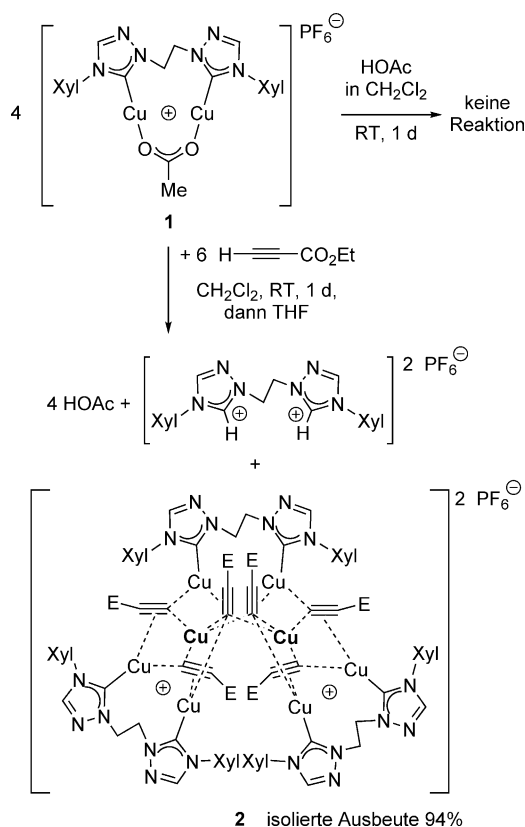


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell des dikationischen Kupfer(I)-Acetylid-clusters **2** im Festkörper (CCDC 1042359).^[24] Hexafluorophosphat-Gegenionen werden der Übersicht halber nicht gezeigt. Zusätzlich wurden in dem unteren Strukturfragment alle Wasserstoffatome, sechs 3,5-Xylyl- und sechs Ethylgruppen entfernt. Farbschlüssel: C dunkelgrau, H hellgrau, O rot, N blau, Cu orange.



Schema 2. Protonierung des zweikernigen CuAAC-Katalysatorkomplexes **1** mit Ethylpropiolat zu Cluster **2**. E = CO₂Et, Xyl = 3,5-Dimethylphenyl.

Das C₂-symmetrische Dikation enthält drei Bis-NHC-Liganden, acht Kupfer(I)-Ionen, und sechs Acetylidliganden. Neun cuprophile Wechselwirkungen mit Kupfer-Kupfer-Abständen von 243.7 pm, 245.9 pm, 261.5 pm, 268.3 pm (jeweils zweimal) und 264.3 pm stabilisieren thermodynamisch den Cluster.^[23]

Die beiden zentralen Kupfer(I)-Ionen werden von vier Acetylidliganden jeweils σ -koordiniert und weisen je 18 Va-

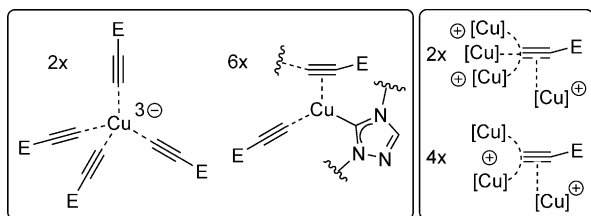


Abbildung 2. Koordinationsumgebung der acht Kupferatome (linke Seite) und Bindungssituation der sechs Acetylidliganden (rechte Seite) in Cluster **2**.

lenzelektronen auf. Sämtliche sechs NHC-Kupferfragmente mit je 16 Valenzelektronen sind von einem Acetylidliganden im σ -Modus und einem Acetylidliganden im π -Modus koordiniert (Abbildung 2, mittlere Struktur). Alle Acetylidliganden koordinieren an ein Kupferion im π -Koordinationsmodus und an entweder zwei oder drei Kupferionen im σ -Modus. Im zurzeit akzeptierten mechanistischen Bild für die CuAAC kommt jedoch als Schlüsselintermediat ein Dikupfermonoacetylid vor, das ein σ -koordiniertes und ein π -koordiniertes Kupferion am Acetylid aufweist. In diesem vorgeschlagenen Intermediat bindet das Kupferion, das 14 Valenzelektronen besitzt, das Organoazid, sodass die erste C-N-Bindung gebildet werden kann (Schema 1).^[11]

Eine wiederkehrende Annahme bei quantenchemischen Rechnungen auf diesem Gebiet ist die Bindung von Aquoliganden an Kupferionen mit niedriger Koordinationszahl bei CuAAC-Modellintermediaten und der Vorschlag dieser Kupfer-Aquokomplexe als Katalysator-Ruhezustand.^[21,22,25] Solch eine Herangehensweise vernachlässigt Vergleichsgewichte von vermutlich instabilen Kupfer-Aquokomplexen mit dem tatsächlichen Ruhezustand. Laut der Cambridge Structural Database ist nur ein Kupferacetylid-Komplex mit Aquoliganden im festen Zustand kristallographisch charakterisiert worden. Seine Kupferionen sind durch verbrückende Chloridliganden koordinativ gesättigt, und die Aquoliganden werden stabilisiert durch die Hydroxymethyl-Substituenten des Acetylids.^[26] Zukünftige theoretische Studien können sich auf Koordinationsmodi wie in Cluster **2** beziehen, um Katalysator-Modellstrukturen mit niedrigerer Energie zu suchen.

Bei Raumtemperatur bestehen die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Cluster **2** nur aus einem Signalsatz. Dies belegt das Vorliegen einer schnellen degenerierten Umlagerung. Das Signal des anionischen terminalen Acetylid-Kohlenstoffs bei ca. 104 ppm koalesziert nahe Raumtemperatur, und das Signal des internen Acetylid-Kohlenstoffs bei 123 ppm ist ebenfalls verbreitert (Abbildung 3).

Eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_c^\ddagger = (50 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ für den jeweiligen Positionsaustausch der drei Paare homotoper Xylyltriazylyliden-Fragmente und der drei Paare homotoper Acetylidliganden kann an Koaleszenzen von sechs Signalgruppen abgeleitet werden, die in ^1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden (Abbildung 4). Das Fluktuieren von Cluster **2** ist in guter Übereinstimmung mit der im festen Zustand von der Tasker-Forschungsgruppe beobachteten strukturellen Diversität von Kupferacetylid-Aggregaten, die eine Vielfalt von Clusterstrukturen abhängig von geringen Änderungen an Substituenten oder der Lösungsumgebung beschrieb.^[27]

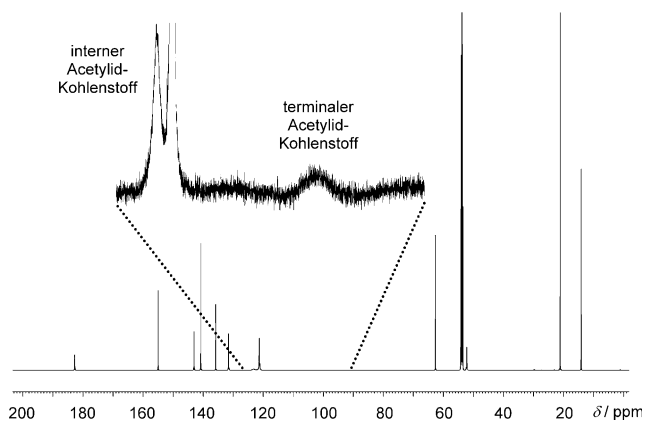


Abbildung 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Cluster **2** (150.93 MHz, 295 K, CD_2Cl_2 , 40960 Scans).

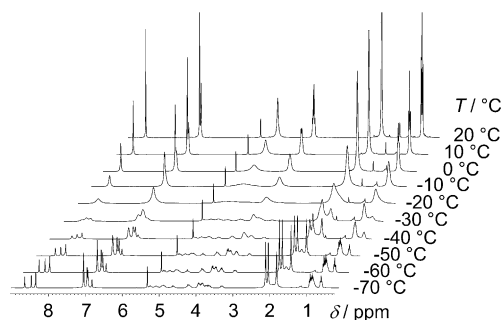


Abbildung 4. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Signalkoaleszenz von Cluster **2** (300.13 MHz, CD_2Cl_2).

Wir verwendeten die Substrate Ethylpropiolat und Benzylazid für einen kinetischen Vergleich bei Raumtemperatur. Aufgrund der hochgradig exothermen Natur der Triazolbildung ist eine hohe Verdünnung der Reaktionsmischung zwingend erforderlich, um eine isotherme Reaktionsführung zu gewährleisten und ein thermisches Durchgehen binnen weniger Minuten zu verhindern. Luftausschluss ist für die Vergleichbarkeit der kinetischen Messungen wegen der Disauerstoff-Empfindlichkeit von Komplex **1** in Lösung obligatorisch. Die Konzentration von Cluster **2** wurde so gewählt, dass ein Drittel der Konzentration des zweikernigen Komplexes **1** vorliegt, um die drei Steuerliganden in Cluster **2** zu berücksichtigen. Die katalytische Aktivität von Dikupferkomplex **1** ist signifikant höher als die von Cluster **2** (Abbildung 5). Gleichwohl ist Cluster **2** der erste molekular definierte Kupferacetylid-Komplex, der katalytische Klick-Aktivität zeigt.^[16,28] Wir beobachteten, dass eine heterogene Katalyse mit 17 Mol-% Kupfer(I)-acetat nur geringfügig schneller abläuft als die homogene Katalyse mit nur einem Siebtel der Kupfermenge bei Verwendung von Cluster **2** (siehe Hintergrundinformationen). Somit ist Cluster **2** signifikant katalytisch aktiver als „freies“ Kupfer(I). Dies schließt die Möglichkeit aus, dass die katalytische Aktivität des Clusters nur oder hauptsächlich auf der Freisetzung von Kupfer(I)-Ionen in die Lösung beruht.

Zugabe von Essigsäure erhöht die Geschwindigkeit der durch Cluster **2** katalysierten CuAAC-Reaktion von Ethyl-

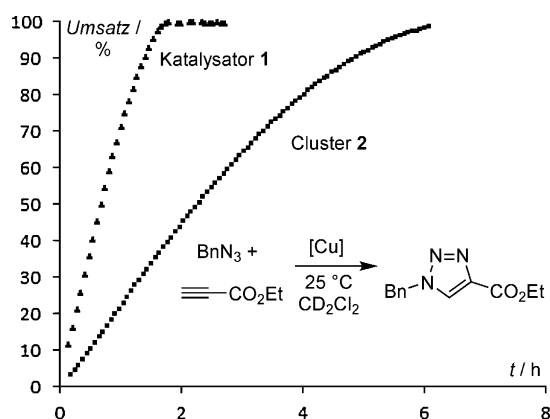
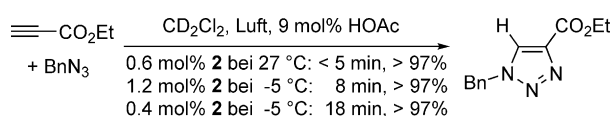


Abbildung 5. Umsatz-Zeit-Diagramm der CuAAC-Reaktion von Ethylpropiolat (0.11 M) mit Benzylazid (0.1 M) in CD_2Cl_2 bei 25 °C katalysiert durch 0.9 Mol-% Komplex **1** (1.8 Mol-% Cu) oder 0.3 Mol-% Cluster **2** (2.4 Mol-% Cu).

propiolat und Benzylazid außerordentlich. Unter aeroben Bedingungen und in technischem Lösungsmittel bei 27 °C ist die Reaktion zum Triazolprodukt nach den wenigen für die NMR-Shimmprozedur notwendigen Minuten im Wesentlichen abgeschlossen (Schema 3).



Schema 3. Sehr schnelle CuAAC-Reaktionen von Ethylpropiolat (0.36 M) und Benzylazid (0.36 M) mit Katalysator **2** unter aeroben Bedingungen bei 27 °C und bei -5 °C.

Der reaktionsbeschleunigende Effekt des NHC-Liganden und der Essigsäure führt zu einer herausragenden katalytischen Aktivität, welche durch die hohe CuAAC-Geschwindigkeit bei einer beispiellosen Reaktionstemperatur von -5 °C belegt wird, wobei die Halbkonzentrationszeiten bei weniger als zwei Minuten mit 1.2 Mol-% **2** und weniger als fünf Minuten mit 0.4 Mol-% **2** liegen.

Nach Zugabe von Säure dient Cluster **2** als Präkatalysator, aus dem aktive zweikernige Verbindungen wie Komplex **1** freigesetzt werden. Entsprechend seiner thermodynamischen Stabilität ist Cluster **2** der Katalysator-Ruhezustand der CuAAC-Reaktion ohne Säurezugabe. NMR-spektroskopisch beobachteten wir das Verschwinden von Cluster **2** nach Zugabe eines kleinen Überschusses Benzylazid unter aprotischen Bedingungen, aber bis jetzt waren wir nicht in der Lage, die Produkte dieser Umsetzung zu isolieren und ihre Struktur zu bestimmen. Die Freisetzung von Essigsäure aus dem zweikernigen Komplex **1** könnte seine höhere katalytische Aktivität im Vergleich zum Carboxylat-freien Cluster **2** erklären. Das rationale Design von effizienteren CuAAC-Katalysatoren beruht auf dem Verständnis der Stabilität und Reaktivität von Kupferacetyliden. Für eine außergewöhnliche katalytische Aktivität wurden verlinkte Bis-NHCs schon als ideal geeignete Steuerliganden vorgestellt, um die vorteilhafte Anwesenheit von zwei Kupferatomen in einem Ka-

talysatorkomplex zu gewährleisten.^[13] Eine weitere erwünschte Eigenschaft ist die Irreversibilität der Koordination des Steuerliganden an Kupfer(I), da dies zu einer geringeren Zersetzungsgeschwindigkeit des Katalysators führt. Darüber hinaus ist die elektronische und sterische Stabilisierung des reaktiven zweikernigen Acetylid-Intermediats durch koordinativ ungesättigtes Kupfer(I) essentiell. Die Behinderung der thermodynamisch begünstigten Aggregation fördert die Koordination und Umsetzung des Organoazid-Substrats.

Zusammenfassend haben wir ein fehlendes Bindeglied vorgestellt zwischen der gut etablierten Kupfer(I)-Acetylidchemie, die sich auf strukturelle und spektroskopische Eigenschaften fokussiert, und der Forschung an CuAAC-Reaktionen, die auf katalytische Aktivität und mechanistisches Verständnis abzielt. Jenseits der Diskussion um den einkernigen versus zweikernigen Reaktionspfad führt die Aggregation von Kupferacetyliden zu thermodynamisch stabileren Spezies im nicht-sauren Milieu. Die hohe katalytische Aktivität des untersuchten luftempfindlichen Dikupferkomplexes und des luftstabilen Acetylidclusters sogar bei -5 °C verleiht ihren Eigenschaften eine einzigartige Bedeutung, da vorangegangene mechanistische Beiträge auf indirekten Studien, stöchiometrischen Reaktionen oder strukturell schlecht definierten aktiven Spezies beruhten. Komplexe mit Acetylidliganden, die an drei Kupferionen binden, sind Kandidaten für Katalysator-Ruhezustände in nicht-aciden CuAAC-Reaktionsmischungen. Ein besseres Verständnis der Kupferacetylidchemie wird eine der Grundlagen für die Entwicklung von noch effizienteren CuAAC-Katalysatoren sein, und vermutlich auch für den Fortschritt von Kupfer-vermittelten Reaktionen terminaler Alkine im Allgemeinen.

Stichwörter: CuAAC · Homogene Katalyse · Klick-Mechanismus · Kupfer-Komplexe · Terminale Alkine

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7431–7435
Angew. Chem. **2015**, 127, 7539–7543

- [1] H. Schobert, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1743–1760.
- [2] V. A. Peshkov, O. P. Pereshivko, E. V. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3790–3807.
- [3] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46–49.
- [4] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422–424.
- [5] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320–3321.
- [6] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889–896.
- [7] P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 597–647.
- [8] a) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057–3064; b) M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952–3015.
- [9] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596–2599; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2708–2711.
- [10] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056–2075; b) S. I. Presolski, V. P. Hong, M. G. Finn, *Curr. Protoc. Chem. Biol.* **2011**, 3, 153–162.
- [11] R. Berg, B. F. Straub, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 2715–2750.
- [12] a) P. Wu, V. V. Fokin, *Aldrichimica Acta* **2007**, 40, 7–17; b) J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1302–1315.
- [13] R. Berg, J. Straub, E. Schreiner, S. Mader, F. Rominger, B. F. Straub, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3445–3450.

- [14] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8881–8884; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9013–9016.
- [15] a) Z. Gonda, Z. Novák, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 726–729; b) C. Shao, X. Wang, J. Xu, J. Zhao, Q. Zhang, Y. Hu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7002–7005; c) C. Shao, G. Cheng, D. Su, J. Xu, X. Wang, Y. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1587–1592.
- [16] a) V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210–2215; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250–2255; b) V. O. Rodionov, S. I. Presolski, S. Gardinier, Y.-H. Lim, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12696–12704; c) V. O. Rodionov, S. I. Presolski, D. D. Díaz, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12705–12712.
- [17] C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2101–2103; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2147–2149.
- [18] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457–460.
- [19] C. Iacobucci, S. Reale, J.-F. Gal, F. De Angelis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3065–3068; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3108–3111.
- [20] B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2007**, 3868–3870.
- [21] M. Ahlquist, V. V. Fokin, *Organometallics* **2007**, *26*, 4389–4391.
- [22] H. Díaz Velázquez, Y. R. García, M. Vandichel, A. Madder, F. Verpoort, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9350–9356.
- [23] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5333–5342.
- [24] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854; b) Persistence of Vision Ray Tracer (POV-Ray), <http://www.povray.org>.
- [25] D. Cantillo, M. Ávalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2952–2958, zit. Lit.
- [26] a) B. M. Mykhalichko, M. G. Mys'kiv, *Koord. Khim.* **1999**, *25*, 461; b) See CCDC reference code MAMWEC in the Cambridge Structural Database; c) B. M. Mykhalichko, O. N. Temkin, M. G. Mys'kiv, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 957–984.
- [27] C. W. Baxter, T. C. Higgs, P. J. Bailey, S. Parsons, F. McLachlan, M. McPartlin, P. A. Tasker, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6166–6174.
- [28] Zu einem katalytisch aktiven Kupferacetylid-Leiterpolymer, siehe: B. R. Buckley, S. E. Dann, H. Heaney, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6278–6284.

Eingegangen am 3. Februar 2015,
veränderte Fassung am 13. März 2015
Online veröffentlicht am 29. April 2015