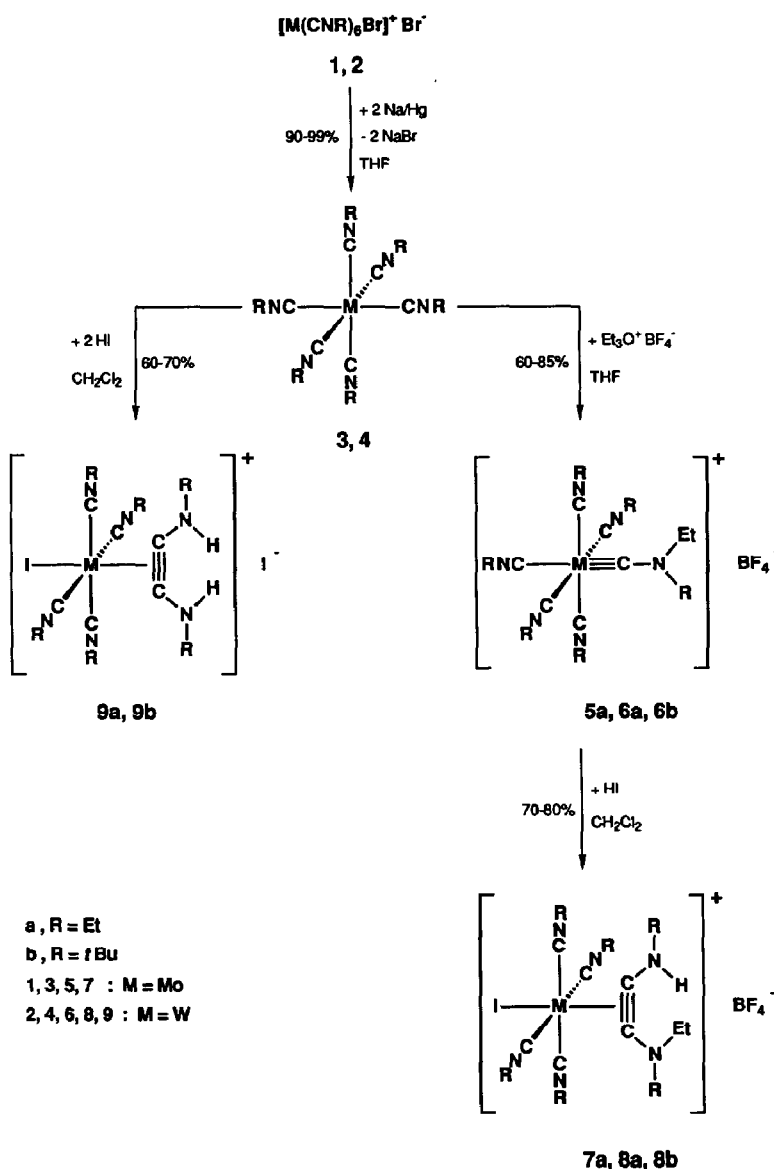


So hat früher Lippard et al. für diese Reaktion einen konzertierten Ablauf angenommen, welcher durch folgende Faktoren gefördert wird: (a) den nahen CC-Kontakt von zwei Isocyanid-Liganden in den siebenfach-kordinierten $[M(RNC)_6X]^+$ -Komplexen [2a,2b], (b) die Reduktion der $[M(RNC)_6X]^+$ -Verbindungen [2c], (c) eine Koordination der Stickstoffatome der kuppelnden Isocyanid-Liganden an Lewis-Säuren (wie z. B. das bei der Reaktion entstehende Zn^{2+} -Ion) [2b,2c] und (d) ein elektronenreiches Metallzentrum in $[M(RNC)_6X]^+$ (als Messgrösse für den Elektronenreichtum der $[M(RNC)_6X]^+$ -Verbindungen diente das Redoxpotential des M(II)/M(III)-Komplexpaares) [2c,2d]. Später hat derselbe Autor, basierend auf Ergebnissen zur reduktiven Kupplung von zwei Carbonyl-



Schema 1. Schrittweise CC-Kupplung von Isocyanid-Liganden in $[M(CNR)_6Br]^+ Br^-$.

Liganden in den siebenfach-koordinierten Komplexen $M(\text{CO})_2(\text{dmpe})_2\text{Cl}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{dmpe} = 1,2\text{-bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$) [3], für die reduktive Kupplung von Isocyanid-Liganden einen schrittweisen Mechanismus über Alkylaminocarbin-Zwischenstufen vorgeschlagen [3c]. Ausgehend von Rhenium(III)-Isocyanid-Komplexen konnte er sogar eine solche Zwischenstufe isolieren, welche jedoch die entscheidende CC-Kupplungsreaktion zum Bis(alkylamino)acetylen-Komplex nicht eingeht [3d].

Die Kupplung von zwei Alkylisocyanid-Liganden zu einer Bis(amino)acetylen-Einheit ist uns jetzt ausgehend von $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{Br}]\text{Br}$ (**1a–2b**) (**1**: $M = \text{Mo}$, **2**: $M = \text{W}$; **a**: $R = \text{Et}$; **b**: $R = \text{}^t\text{Bu}$) in einer Reaktionssequenz über isolierbare $M(0)$ -Isocyanid- und Aminocarbin-Komplexe gelungen und somit der experimentelle Beweis für den Mechanismus der Lippard-Reaktion erbracht worden (Schema 1).

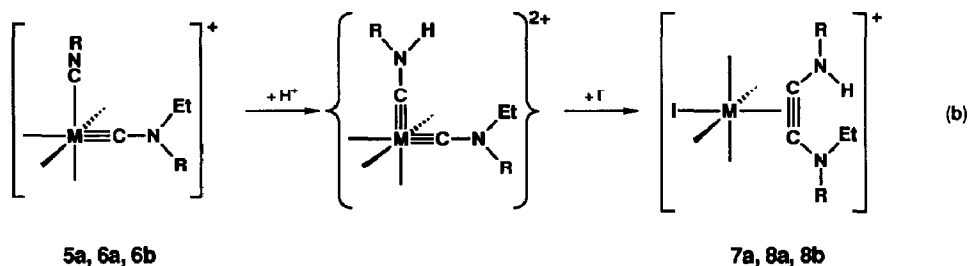
So führt die Reduktion der M^{II} -Komplexe (**1a–2b**) mit Natriumamalgam zu den homoleptischen $M(0)$ -Isocyanid-Komplexen **3a–4b**, den valenzelektronischen Analoga von $M(\text{CO})_6$ [4a]. Die Ethylisocyanid-Derivate **3a** und **4a** setzen sich mit Et_3OBF_4 unter Ethylierung eines Isocyanid-Stickstoffs zu den Diethylaminocarbin-Komplexen **5a** und **6a** um [4a], welche schliesslich mit HI eine Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion eingehen und die Alkin-Komplexe **7a** und **8a** bilden. Analog erhält man aus dem Wolfram-Komplex **4b** mit Et_3OBF_4 den *N*-Ethyl-*N*-tert-butylaminocarbin-Komplex **6b**, welcher mit HI zum Kupplungsprodukt **8b** reagiert [4b]. Die Umsetzung von $\text{W}(\text{RNC})_6$ (**4a, 4b**) mit zwei Äquivalenten HI führt direkt zu den Kupplungsprodukten **9a** und **9b**. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass der Alkin-Komplex **9b** direkt aus $[\text{W}(\text{}^t\text{BuNC})_6]\text{I}$ mit Zn und H_2O (reduktive Kupplung von zwei tert-Butylisocyanid-Liganden) erhalten wird [2b]. Die Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen **6b–9b** wurde durch Elementaranalysen IR-, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR-Spektren sowie Massenspektren abgesichert. Charakteristisch für den Carbin-Komplex **6b** sind im IR-Spektrum die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionsbande des Dialkylaminocarbin-Liganden bei 1512 cm^{-1} und im ^{13}C -NMR-Spektrum das bei tiefem Feld erscheinende Carbinkohlenstoff-Signal ($\delta = 244.4\text{ ppm}$) [4a,4c–4e]. Die Alkin-Komplexe **7a, 8a, 9a** und **9b** zeigen im IR-Spektrum ausser den charakteristischen $\nu(\text{N}-\text{H})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Banden eine Absorption bei $1590\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$, welche der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung des Bis(amino)acetylen-Liganden zugeordnet wird [2b,4f,4g]. Ein weiteres Merkmal ist die chemische Verschiebung der Alkin-C-Atome ($\delta \approx 190\text{ ppm}$). Sie weist den Alkin-Liganden in **7a, 8a, 9a** und **9b** als 4e-Donor aus, womit das Metallzentrum die Edelgaskonfiguration erreicht [5].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die reduktive CC-Kupplung von zwei Isocyanid-Liganden in $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$ in drei Schritten abläuft. Im ersten Schritt erfolgt eine Reduktion der siebenfach-koordinierten $M(\text{II})$ -Komplexe $[\text{M}(\text{RNC})_6\text{X}]^+$ zu den oktaedrischen $M(0)$ -Komplexen $M(\text{RNC})_6$. Der Elektronenreichtum von $M(\text{RNC})_6$ verursacht eine Aktivierung der Isocyanid-Liganden für den Angriff von Elektrophilen am Stickstoff [3d,4a,4c,6]. Wie uns die Umsetzungen von **3a, 4a** und **4b** mit Et_3OBF_4 zu **5a, 6a** und **6b** zeigen, bewirkt dieser Angriff im zweiten Schritt die Umwandlung eines Isocyanid- in einen Dialkylaminocarbin-Liganden (die intermediäre Bildung eines mit **5a, 6a** und **6b** strukturell verwandten kationischen Alkylaminocarbin-Komplexes bei der Umsetzung von **4a** und **4b** mit HI zu **9a** und **9b** erscheint angesichts der beobachteten Reaktivität von **3a, 4a** und **4b** gegenüber Et_3OBF_4 plausibel). Dieser Umwandlung schliesst sich der eigentliche Kupplungs-

schritt an: die HI-induzierte CC-Verknüpfung des Dialkylaminocarbin-Liganden mit einem zweiten Isocyanid-Liganden in **5a**, **6a** und **6b** zur Alkin-Einheit. Für diesen Kupplungsschritt gibt es mehrere denkbare Mechanismen, wovon wir hier zwei kurz diskutieren.

(1) Eine Carbin-Isocyanid-Kupplung wird in **5a**, **6a** und **6b** durch das Nucleophil (hier I^-) induziert und führt zu einem Keteniminyl-Komplex, welcher anschliessend am Keteniminyl-Stickstoff protoniert wird. Dieser mit der früher beobachteten, nucleophil-induzierten Carbin-Carbonyl-Kupplungsreaktion niedervalenter Carbin-Komplexe zu Ketenyl-Verbindungen [7], vergleichbare Reaktionsweg erscheint uns wenig wahrscheinlich, da die Carbin-Komplexe **5a**, **6a** und **6b** gegenüber NEt_4I unter den bei der Kupplung herrschenden Reaktionsbedingungen (CH_2Cl_2 , R.T.) inert sind. Auch der mit **6b** strukturell verwandte Komplex $[(^tBuNC)_5W\equiv CNEt_2]I$ geht thermisch keine nucleophil-induzierte Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion zu einem Keteniminyl-Komplex ein [4e].

(2) Eine Protonierung von **5a**, **6a** und **6b** führt zu einem oktaedrischen Bis(carbin)-Komplex welcher anschliessend in einer (vermutlich durch das Nucleophil I^- geförderten) Carbin-Carbin-Kupplungsreaktion den Alkin-Komplex bildet (Gl. b) [8*]. Bis(carbin)-Komplexe wurden früher bei der Bildung von Alkin-Komplexen aus Metallcarbinen postuliert [4f,4g,9a]. Eine Isolierung von Bis(alkylaminocarbin)-Komplexen gelang sogar früher bei der Umsetzung der elektronenreichen Isocyanid-Komplexe $trans-M(RNC)_2(dppe)_2$ ($M = Mo, W$; $R = Me$) mit zwei Äquivalenten HX ($X = BF_4, HSO_4$) [9b,9c]. In diesem Zusammenhang ist auch die EH-Berechnung der Carbin-Carbin-Kupplungsreaktion an den oktaedrischen Modellkomplexen $[(Cl)_2(CO)_2W(\equiv CH)_2]$ und $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)W(\equiv CH)_2]^+$ von besonderer Bedeutung. Sie zeigt zum einen die spontane Umwandlung der Bis(carbin)-Komplexe in die thermodynamisch begünstigten Alkin-Kupplungsprodukte zum anderen jedoch eine deutliche Stabilisierung des Bis(carbin)-Komplexes durch π -Donor-Substituenten wie Aminogruppen am Carbinkohlenstoff [9d]. Das Auftreten von Bis(aminocarbin)-Komplexen bei der Umwandlung von **5a**, **6a** und **6b** zu **7a**, **8a** und **8b** jeweils erscheint demnach plausibel. Vorläufige Untersuchungen zur Umsetzung von **5a** und **6a** mit Et_3OBF_4 weisen in diesem Zusammenhang auf die Bildung von Bis(diethylaminocarbin)-Komplexen hin und unterstützen einen Mechanismus über Bis(carbin)-Komplexe für die Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion [9e].



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Zusammenfassend sei erwähnt, dass die reduktive Kupplung von Isocyanid-Liganden in $[M(RNC)_6X]^+$ -Komplexen ($M = Mo, W$; $R = \text{Alkyl}$; $X = \text{Halogen}$) eine Reaktionssequenz über isolierbare, oktaedrische $M(0)$ -Isocyanid- und Aminocarbon-Komplexe darstellt. Diese Reaktionssequenz widerlegt die früheren Vorstellungen von Lippard, dass (a) der nahe Kontakt von zwei Isocyanid-Liganden in den siebenfach-koordinierten $[M(RNC)_6X]^+$ -Komplexen als Folge eines "high coordination effect" und (b) der vom Liganden X abhängige Elektronenreichtum der Verbindungen $[M(RNC)_6X]^+$ die Kupplungsreaktion fördern.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Darstellung von **1a–4b**, **5a** und **6a** erfolgte wie kürzlich berichtet [4a].

IR-Spektren: $\nu(\text{NH})$ in KBr, $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ und $\nu(\text{C}=\text{N})$ in CH_2Cl_2 in cm^{-1} . ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 bei $+20^\circ\text{C}$ (wenn nicht anders aufgeführt); δ -Werte bezogen auf das Lösungsmittel; alle $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten in den Ethylgruppen betragen 7.3 Hz.

1. $[(^i\text{BuNC})_5\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Et})^i\text{Bu}]\text{BF}_4$ (**6b**). Eine Lösung von 270 mg (0.40 mmol) **4b** in 30 ml THF wird bei -78°C mit 75 mg (0.39 mmol) Et_3OBF_4 versetzt, auf -30°C erwärmt und 1 h bei -30°C gerührt. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel der roten Lösung bei -20°C ab und chromatographiert den Rückstand an silanisierendem Kieselgel bei -20°C . Im Vorlauf lässt sich mit Et_2O eine geringe Menge einer unbekannt Substanz als gelbe Zone abtrennen. Danach eluiert man mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/2) eine rote Zone, aus welcher **6b** nach dem Einengen des Lösungsmittels bei -20°C als roter Feststoff mit *n*-Pentan ausgefällt wird. Fp.: 129°C . Ausbeute: 190 mg (60% bez. auf **4b**). Gef.: C, 47.36; H, 7.37; N, 10.50; W, 22.53. $\text{C}_{32}\text{H}_{59}\text{BF}_4\text{N}_6\text{W}$ (798.51) ber.: C, 48.13; H, 7.45; N, 10.52; W, 23.02%. IR: 2166m, 2130w, sh, 2088s, 2042vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^i\text{Bu})$], 1512m [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C): δ 1.27 (s, 9H, Me_3CNEt), 1.28 (t, 3H, Me), 1.43 (s, 36H, $4 \times \text{Me}_3\text{C}$), 1.46 (s, 9H, $1 \times \text{Me}_3\text{C}$), 3.09 (q, 2H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C): δ = 16.4 (Me), 29.1 (Me_3CNEt), 30.4 ($1 \times \text{Me}_3\text{C}$), 31.2 ($4 \times \text{Me}_3\text{C}$), 39.7 (CH_2), 56.0 (Me_3CNEt), 56.8 ($4 \times \text{Me}_3\text{C}$), 57.1 ($1 \times \text{Me}_3\text{C}$), 142.2 ($1 \times \text{Me}_3\text{CNC}$), 161.2 ($4 \times \text{Me}_3\text{CNC}$), 244.4 ($\text{W}\equiv\text{C}$).

2. $[I(\text{EtNC})_4\text{Mo}\{\eta^2\text{-Et}_2\text{NC}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{Et}\}]\text{BF}_4$ (**7a**). Eine Lösung von 240 mg (0.44 mmol) **5a** in 25 ml CH_2Cl_2 wird bei -70°C mit 0.057 ml einer 57% HI-Lösung in H_2O (0.43 mmol HI) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt, wobei sich ihre Farbe von violett nach rot ändert. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel bei $+5^\circ\text{C}$ chromatographiert. Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/1) eluiert man eine rotviolette Zone, engt das Eluat auf wenige ml ein und fällt **7a** mit *n*-Pentan aus. Violetter Feststoff. Fp.: 125°C . Ausbeute: 210 mg (71% bez. auf **5a**). Gef.: C, 35.41; H, 5.38; Mo, 14.32; N, 12.68. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{IMoN}_6$ (670.19) ber.: C, 35.84; H, 5.41; Mo, 14.32; N, 12.54%. FD-MS m/z 585 (bez. auf das ^{98}Mo -Isotop) (K^+). IR: 3447vw, 3415w, 3192vw, 3146w [$\nu(\text{NH})$], 2187w, 2149vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{NEt})$], 1686w [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. ^1H -NMR (THF- d_6 , -30°C): δ 1.12 (t, 3H, Me, NEt_2), 1.37 (t, 12H, $4 \times \text{Me}$, EtNC), 1.38 (t, 3H, Me, NEt_2) 1.40 (t, 3H, Me, NHet), 3.66 (q, 2H, CH_2 , NEt_2), 3.87 (q, 8H, $4 \times \text{CH}_2$, EtNC), 3.96 (dq, $^3J(\text{HH})$ 5.5 Hz, 2H, CH_2 , NHet), 4.06 (q, 2H, CH_2 , NEt_2), 9.00 (t, $^3J(\text{HH})$ 5.5 Hz, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 14.3, 15.1 ($2 \times \text{Me}$, NEt_2), 15.2 (Me,

EtNC), 16.3 (*Me*, NHEt), 40.0 (CH₂, EtNC), 44.8 (CH₂, NHEt), 49.4, 49.8 (2 × CH₂, NEt₂), 155.3 (EtNC), 192.4, 194.9 (C≡C).

3. $[I(EtNC)_4W[\eta^2-Et_2NC\equiv CN(H)Et]]BF_4$ (**8a**). Eine Lösung von 270 mg (0.43 mmol) **6a** in 25 ml CH₂Cl₂ wird bei -70 °C mit 0.055 ml einer 57% HI-Lösung in H₂O (0.42 mmol HI) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 15 h gerührt. Die Aufarbeitung der roten Reaktionslösung erfolgte analog zur Darstellung von **7a**, wobei das Produkt mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/2) eluiert wurde. Violetter Feststoff. Fp.: 118 °C. Ausbeute: 260 mg (80% bez. auf **6a**). Gef.: C, 31.77; H, 4.80; I, 17.01; N, 11.36; W, 24.35. C₂₀H₃₆BF₄IN₆W (758.10) ber.: C, 31.69; H, 4.79; I, 16.74; N, 11.09; W, 24.25%. IR: 3406vw, 3190w, 3147w [ν (NH)], 2186w, 2145vs [ν (C≡Net)], 1673w [ν (C=N)]. ¹H-NMR (THF-*d*₈, -30 °C): δ 1.10 (t, 3H, 1 × *Me*, NEt₂), 1.33 (t, 6H, 2 × *Me*, NEt₂, NHEt), 1.38 (t, 12H, 4 × *Me*, EtNC), 3.57 (q, 2H, CH₂, NEt₂), 3.81 (dq, ³J(HH) 5.5 Hz, 2H, CH₂, NHEt), 3.90 (q, 2H, CH₂, NEt₂), 3.99 (q, 8H, 4 × CH₂, EtNC), 8.57 (t, ³J(HH) 5.5 Hz, 1H, NH). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, -30 °C): δ 14.1, 14.8 (2 × *Me*, NEt₂), 15.1 (*Me*, EtNC), 15.7 (*Me*, NHEt), 39.8 (CH₂, EtNC), 44.4 (CH₂, NHEt), 48.0, 49.0 (2 × CH₂, NEt₂), 146.9 (EtNC), 179.9, 183.3 (C≡C).

4. $[I(EtNC)_4W[\eta^2-Et(H)NC\equiv CN(H)Et]]I$ (**9a**). Eine Lösung von 210 mg (0.41 mmol) **4a** in 30 ml THF wird bei -78 °C mit 0.108 ml einer 57% HI-Lösung in H₂O (0.82 mmol HI) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von orange nach rot. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei +5 °C. Mit THF eluiert man eine orangefarbene Zone, engt das Eluat auf wenige ml ein und fällt **9a** mit einer Et₂O/*n*-Pentan-Mischung aus. Roter Feststoff. Fp.: 173 °C. Ausbeute 195 mg (62% bez. auf **4a**). Gef.: C, 28.37; H, 4.28; I, 32.42; N, 11.37; W, 23.80. C₁₈H₃₂I₂N₆W (770.15) ber.: C, 28.07; H, 4.19; I, 32.96; N, 10.91; W, 23.87%. IR: 3193w, 3139w [ν (NH)], 2189w, 2143vs [ν (C≡Net)], 1672w, 1646w [ν (C=N)]. ¹H-NMR: δ 1.36 (t, 6H, 2 × *Me*, N(H)Et), 1.40 (t, 12H, 4 × *Me*, EtNC), 3.65 (dq, ³J(HH) 5.5 Hz, 4H, 2 × CH₂, N(H)Et), 3.88 (q, 8H, 4 × CH₂, EtNC), 9.37 (t, ³J(HH) 5.5 Hz, 2H, NH). ¹³C{¹H}-NMR: δ 15.2 (*Me*, EtNC), 15.7 (*Me*, NHEt), 39.9 (CH₂, EtNC), 43.3 (CH₂, NHEt), 148.8 (EtNC), 185.4 (C≡C).

5. $[I(tBuNC)_4W[\eta^2-tBu(H)NC\equiv CN(H)tBu]]I$ (**9b**). Eine Lösung von 400 mg (0.59 mmol) **4b** in 50 ml THF wird bei -78 °C mit 0.150 ml einer 57% HI-Lösung in H₂O (1.14 mmol HI) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel der roten Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand an Kieselgel bei +5 °C chromatographiert. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/1) eluiert man eine orangefarbene Zone, aus welcher **9b** nach dem Abziehen des Lösungsmittels als roter Feststoff zurückbleibt. Ausbeute: 390 mg (71% bez. auf **4b**). Gef.: C, 38.85; H, 6.15; N, 9.25. C₃₀H₅₆I₂N₆W (938.48) ber.: C, 38.40; H, 6.01; N, 8.95%. IR: 3312vw, 3191 w [ν (NH)], 2175w, 2124vs, 2062w [ν (C≡N^tBu)], 1589w [ν (C=N)]. ¹H-NMR: δ 1.49 (s, 36H, 4 × Me₃C), 1.57 (s, 18H, 2 × Me₃CNH), 8.93 (s, 2H, NH). ¹³C{¹H}-NMR: δ 30.5 (Me₃C), 30.9 (Me₃CNH), 55.0 (Me₃CNH), 57.6 (Me₃C), 151.4 (Me₃CNC), 181.5 (C≡C).

Dank. Wir danken Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, der Stiftung Volkswagenwerk für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. E.O. Fischer für das entgegengebrachte Vertrauen, sowie Herrn Prof. P. Hofmann und Dr. H.R. Schmidt für wertvolle Diskussionen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 (a) J.P. Collman und L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987; (b) R.L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 1; (c) D. Forster, *ibid.*, 17 (1979) 255; (d) H. Sinn und W. Kaminsky, *ibid.*, 18 (1980) 99; (e) G. Wilke, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 185.
- 2 (a) C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617; (b) C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *ibid.*, 104 (1982) 1263; (c) R. Hoffmann, C.N. Wilker, S.J. Lippard, J.L. Templeton und D.C. Brower, *ibid.*, 105 (1983) 146; (d) C. Caravana, C.M. Giandomenico und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1860.
- 3 (a) P.A. Bianconi, I.D. Williams, M.P. Engeler und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 311; (b) P.A. Bianconi, R.N. Vrtis, C.P. Rao, I.D. Williams, M.P. Engeler und S.J. Lippard, *Organometallics*, 6 (1987) 1968; (c) R.N. Vrtis, C.P. Rao, S. Warner und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2669; (d) S. Warner und S.J. Lippard, *Organometallics*, 8 (1989) 228.
- 4 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht; (b) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, Manuskript in Vorbereitung; (c) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, Manuskript in Vorbereitung; (d) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572; (e) A.C. Filippou, *Polyhedron*, 8 (1989) 1285; (f) A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 317; (g) A.C. Filippou, *Polyhedron*, 9 (1990) 727; (h) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1023.
- 5 (a) J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1989) 1; (b) A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 351.
- 6 (a) A.J.L. Pombeiro, *Polyhedron*, 8 (1989) 1595; (b) K.W. Chiu, C.G. Howard, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 1 (1982) 803; (c) A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333.
- 7 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988.
- 8 Auf weitere Zwischenstufen, etwa einen Bis(carbin)-Komplex mit *trans*-Anordnung der Carbin-Liganden oder einen Alkin-Komplex mit *cis*-Anordnung des Iodo- und Acetylen-Liganden, wurde übersichtshalber in Gleichung (b) verzichtet.
- 9 (a) G.A. McDermott und A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 580; (b) J. Chatt, A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 492; (c) A.J.L. Pombeiro und R.L. Richards, *Trans. Met. Chem.*, 5 (1980) 55; (d) H.R. Schmidt, Dissertation, Technische Universität München (1988); (e) A.C. Filippou und W. Grünleitner, unveröffentlichte Ergebnisse.