

Präzedenzloser stereospezifischer Ligandenaustausch an einem W≡W-Templat**

Von Steven D. Dietz, Nancy W. Eilerts
und Joseph A. Heppert*

Die Stereochemie von Molekülen ist für deren chemische Reaktivität von entscheidender Bedeutung^[1, 2]. Die Entwicklung neuer und effektiverer chiraler Reagentien und Katalysatoren für die asymmetrische Synthese war auch der Auslöser für umfassende Untersuchungen chiraler Übergangsmetallkomplexe, die dem gesamten Bereich der Übergangsmetalle entstammen^[3–5]. Leider ist es noch schwierig, das stereochemische Resultat von Austauschreaktionen mit chiralen Liganden bei Templaten mit frühen Übergangsmetallen vorherzusagen. Unsere Interesse konzentriert sich nun auf die Verwendung von 1,1'-Bi-2-naphtholaten^[6] als chirale Hilfsliganden für Komplexe der frühen Übergangsmetalle^[7]. Bei unseren Untersuchungen haben wir einige neuartige Aspekte der Koordinationschemie dieser strukturell vielfältigen zweizähligen Alkoholatoliganden entdeckt^[7]. In dieser Mitteilung berichten wir über die ersten Beispiele streng stereospezifischer Koordination eines chiralen zweizähligen Alkoholatoliganden an ein d³-d³-[W₂(OR)₆]-Templat. Unsere Untersuchungen zeigen, daß der stereochemische Verlauf dieser Reaktionen thermodynamisch kontrolliert wird und diastereomere Produkte in nichtstatistischer Verteilung liefert.

Die Addition von zwei Moläquivalenten racemischen 1,1'-Bi-2-naphthols (*rac*-H₂bino) bei 0 °C zu einer Lösung von [W₂(OtBu)₆]^[8] in Toluol führt zur Bildung eines analytisch reinen, hellgelben Niederschlages der Zusammensetzung [W₂(bino)₂(OtBu)₂] (**1a**). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Reaktionsproduktes sind in einem weiten Temperaturbereich invariant und stehen in Einklang mit magnetisch äquivalenten *tert*-Butoxy- sowie Naphtholat-Einheiten. Die chemische Verschiebung der *t*BuO-Liganden (Abb. 1 oben) von δ = 0.1 ist verglichen mit der für die *t*BuO-Liganden in [W₂(OtBu)₆] typischen Verschiebung von δ = 1.6^[8] ungewöhnlich. Die *gauche*-*t*BuO-Liganden von [W₂(3,3'-R₂bino)(OtBu)₄] (R = H oder Me), welche von einem einzelnen Naphtholatring abgeschirmt werden, erscheinen bei δ = 0.70^[7a]. Diese drastische Hochfeldverschiebung um Δδ = 1.5 zeigt, daß sich die *t*BuO-Liganden des Reaktionsproduktes wahrscheinlich in den Abschirmungskegeln beider Naphtholatringe befinden. Aus der Symmetrie und den chemischen Verschiebungen kann man folgern, daß es sich beim Reaktionsprodukt um das C_{2h}-symmetrische *anti*-(*R,S*)-Isomer **1a** handelt. Alle anderen Strukturen disubstituierter Isomere, einschließlich der des *gauche*-(*R,S*)-Komplexes **1b** und

der beiden [W₂(*S**,*S**)-(bino)₂(OtBu)₂]-Isomere **2a** und **2b** können auf der Grundlage von Symmetriebetrachtungen ausgeschlossen werden. Zwei Nebenprodukte (je ≤ 10 %) liegen in den löslichen Reaktionsrückständen vor. Eines dieser Produkte, eine hochsymmetrische Verbindung, deren Spektrum aus einem einzigen Satz von Naphtholatringssignalen besteht, wurde als Tris(bino)komplex **3** (siehe unten) identifiziert. Das zweite Nebenprodukt zeigt nur ein *t*BuO-Signal und Signale für zwei unterschiedlich umgebene Naphtholat-Einheiten. Diese könnten entweder dem *anti*-(*S**,*S**)-Isomer **1b** mit C₂-Symmetrie oder dem *gauche*-(*S**,*S**)-Isomer **2b** von [W₂(bino)₂(OtBu)₂] zuzuordnen sein. Dieses Nebenprodukt wurde schließlich als **1b** identifiziert, nachdem **2b** auch auf anderem Weg hergestellt werden konnte.

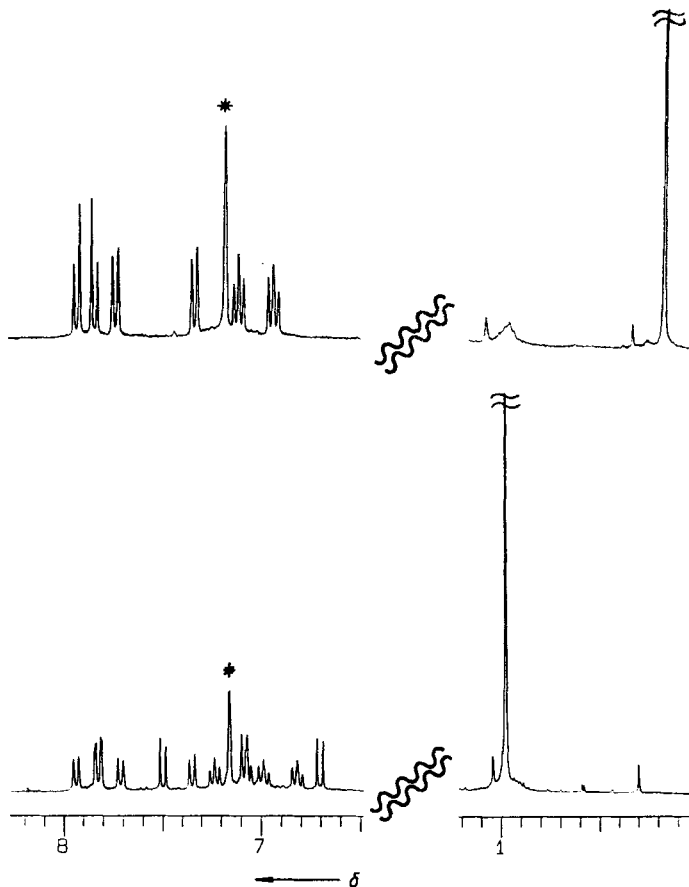
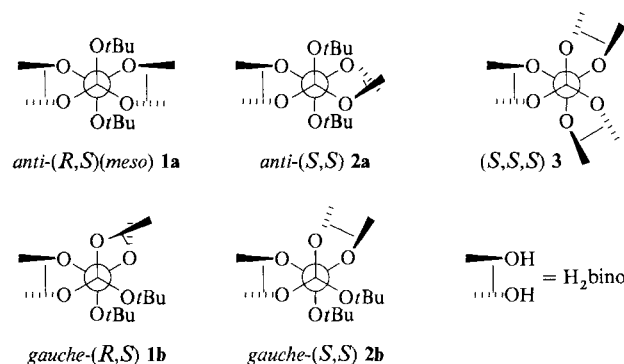


Abb. 1. 300 MHz-¹H-NMR-Spektren der Diastereomere **1a** (oben) und **2b** (unten) von [W₂(bino)₂(OtBu)₂]. * = C₆D₅H.



[*] Prof. J. A. Heppert, S. D. Dietz, N. W. Eilerts
Department of Chemistry, University of Kansas
Lawrence, KS 66045 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom University of Kansas Research Fund und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert.

gauche-[W₂(*R,R*)-(bino)₂(OtBu)₂] **2b** entsteht als einziges nachweisbares Produkt bei der Reaktion von [W₂(OtBu)₆] mit zwei Äquivalenten von optisch reinem (*R*)-H₂bino. Das Signal der *t*BuO-Liganden erscheint, in Übereinstimmung mit einer einzigen *gauche*-Wechselwirkung zwischen *t*BuO- und Naphtholatoliganden, bei δ = 1.0 (Abb. 1 unten). Die relative Instabilität von [W₂(*R,R*)-(bino)₂(OtBu)₂] ist ein Hinweis darauf, daß die *t*BuO-Liganden *gauche* angeordnet sind. Die Verbindung zersetzt sich in Lösung bei 20 °C mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten, wobei Isobuten, *tert*-Butylalkohol und größere Mengen des ursprünglich bei der Synthese von **1a** erhaltenen, nicht identifizierten Nebenproduktes **3** gebildet werden. Die *gauche*-Anordnung der *t*BuO-Liganden in **2b** könnte die optimale Geometrie für eine intramolekulare Protonenübertragung bei der Umlagerung der beiden *t*BuO-Liganden zu Isobuten und *tert*-Butylalkohol sein.

Das hochsymmetrische „Nebenprodukt“ aus beiden zuvor beschriebenen Reaktionen ist der gelbe „homostereoleptische“^[9] Tris(binaphtholato)komplex $[W_2(S^*,S^*,S^*)-(bino)_3]$ **3**. Enantiomerenrein und in guter Ausbeute erhält man ihn bei der Umsetzung von $[W_2(OrBu)_6]$ mit drei Moläquivalenten (*R*)- H_2bino . Das 1H -NMR-Spektrum aus der analogen Reaktion zwischen *rac*- H_2bino und $[W_2(OrBu)_6]$ ist wenig aussagekräftig, sieht man einmal von Signalen ab, die sehr geringen, nicht isolierbaren Mengen an entstandenem **3** entsprechen. Die Bildung von **3** bei der Zersetzung von **2b** impliziert, daß unter den Synthesebedingungen von **2b** leicht ein intermolekularer Ligandenaustausch stattfindet.

Der direkte Beweis einer intermolekularen Ligandenwanderung kann durch Mischen von Lösungen von (*R,R*)-**2b** und (*S,S*)-**2b** in Gegenwart von *t*BuOH bei 0 °C erbracht werden. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur war **1a** das Hauptprodukt der Reaktion; **3** wurde in Spuren gebildet. Dies zeigt, daß unter den Bedingungen der Synthese von $[W_2(bino)_2(OrBu)_2]$ eine intermolekulare Ligandenwanderung auftreten kann und daß **1a** thermodynamisch stabiler als der entsprechende *gauche*-Komplex **2b** ist. Die Bildung geringer Mengen **2b** bei der Synthese von **1a** aus *rac*- H_2bino wird durch Spuren des Komplexes **3**, eines Zersetzungsproduktes von **2b**, bewiesen. Das zuvor beschriebene Kreuzungsexperiment bestätigt, daß die Hauptmenge des in der Austauschreaktion anfänglich gebildeten (*S*^{*},*S*^{*})-**2b** wahrscheinlich zu **1a** umgewandelt wird, so daß die Bildung von **1a** aus *rac*- H_2bino thermodynamisch kontrolliert ist.

Dies erklärt zwar die höhere Stabilität von **1a** gegenüber **2b**, jedoch nicht die Begünstigung der Isomere **1a** und **2b** gegenüber den entsprechenden *gauche*-(*R,S*)- und *anti*-(*S,S*)-Formen **1b** bzw. **2a**. Wir glauben, daß die letztgenannten Stabilitätsunterschiede auf die Diastereoisomerie der bino-Brücken über die W-W-Bindung zurückzuführen sind. Abbildung 2 verdeutlicht, daß der bino-Ligand zwei „windschiefe“ Achsen erzeugt: 1.) die natürliche windschiefe Achse des chiralen bino-Liganden, die im Falle des (*S*)-bino-Liganden stets δ -konfiguriert ist, und 2.) die windschiefe Achse, die durch die chelatisierende O...O-Einheit über der W-W-Achse definiert ist und die entweder λ - oder δ -konfiguriert sein kann. Es ist klar, daß durch einen (*S*)-bino-Liganden

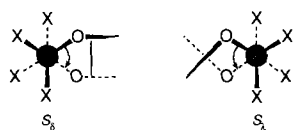
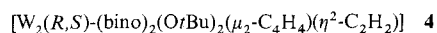


Abb. 2. Strukturen diastereomerer Chelatkomplexe aus $[W_2X_6]$ -Templat und verbrückendem (*S*)-Binaphtholatoliganden.

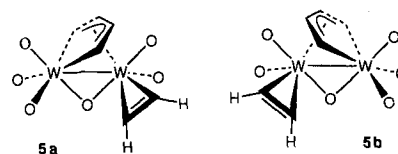
signifikant unterschiedliche Bindungsgeometrien erzeugt werden können, da dessen chelatisierende O...O-Einheit die Diwolfram-Einheit entweder unter Bildung eines λ - oder eines δ -konfigurierten Komplexes überbrücken kann. Gibt man die Stereochemie dieses Strukturelements als Index der chiralen bino-Einheit an, so ist der Bindungszustand eindeutig charakterisiert; ein (*S*)-bino-Ligand kann also S_6 oder S_8 mit der W_2 -Einheit verknüpft sein. Die entsprechenden Komplexe sind diastereomer. Da diese Bindungsarten bei den Diwolframkomplexen nichtstatistisch verteilt sind, scheint es beträchtliche Stabilitätsunterschiede bei beiden Brückenstrukturen zu geben. Die Selektivität dieser Austauschreaktionen ist wahrscheinlich in der relativen Starrheit des bino-Liganden begründet und wird durch π -Donoreffekte der Binaphtholatoliganden verstärkt. Diese Hypothese stützen auch neuere Befunde über zweikernige Molybdänkomplexe mit flexibleren chiralen Diphosphanliganden, die die Mo-

Mo-Bindung mit einer wesentlich geringeren Diastereoselektivität^[10] (Verhältnis der Diastereomere etwa 3:1 im festen Zustand und 2:1 in Lösung) verbrücken^[10a].

Eine der typischen Reaktionen des $[W_2(OR)_6]$ -Templats ist die Bildung stabiler metallorganischer Komplexe der Addition von einem, zwei oder drei Moläquivalenten Acetylen^[11]. Bei der Reaktion von drei Moläquivalenten Acetylen mit **1a** entsteht sofort der Tris(acetylen)komplex **4**. Obwohl das Produkt bislang nicht kristallin erhalten werden konnte, lassen sich 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch Gemeinsamkeiten mit anderen Tris(acetylen)diwolframkomplexen feststellen; so treten charakteristische Signale von μ_2 - C_4H_4 -



und η^2 - C_2H_2 -Liganden auf. Die spektroskopischen Untersuchungen belegen außerdem, daß zwei diastereomere Tris(acetylen)komplexe im Verhältnis 2:1 gebildet werden. Diese unterscheiden sich deutlich in den 1H -chemischen Verschiebungen der statischen η^2 - C_2H_2 -Einheit ($\delta = 11.59$ und 10.96 für das Hauptprodukt sowie 11.32 und 10.76 für das andere Diastereomer, Meßtemperatur -50 °C). Die Bildung diastereomerer Komplexe **4** kann leicht durch die Anwesenheit chiraler Chelatliganden in der Koordinationssphäre der Wolframzentren erklärt werden. Auf diese Weise wird das



einfache Tris(acetylen)gerüst der Enantiomere **5a** und **5b** weiter stereochemisch differenziert. Mit diesen Acetylenkomplexen wurden unseres Wissens erstmals diastereoisomere Komplexe am präparativ vielseitig einsetzbaren $[W_2(OR)_6]$ -Templat erzeugt.

Experimentelles

1a: In einem Schlenk-Gefäß (25 mL) wird $[W_2(OrBu)_6]$ (0.7 g, 0.87 mmol) in 12 mL Toluol langsam mit racemischem Binaphthol (0.5 g, 1.7 mmol) versetzt. Die Lösung wird 12 h gerührt, nach 45 min fällt ein gelbes Pulver aus. Die Lösung wird mit einer Spritze abgehebert, das gelbe Pulver mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.47 g, Ausbeute 50%).

1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 7.91$ (d, 4H, $J = 9.9$ Hz), 7.81 (d, 4H, $J = 9.6$ Hz), 7.71 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz), 7.31 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz), 7.08 (t, 4H, $J = 5.7$ Hz), 6.91 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz; bino), 0.13 (s, 18H; OrBu). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 168.2$ (C(2,2); bino), 135.2 , 131.0 , 129.6 , 126.9 , 126.3 , 124.4 , 122.0 , 121.0 , 110.4 (bino), 76.1 (OC(CH₃)₃), 31.8 (OC(CH₃)₃). Korrekte C,H-Analyse.

2b: In einem Schlenk-Gefäß (25 mL) wird $[W_2(OrBu)_6]$ (0.7 g, 0.87 mmol) in 12 mL Toluol langsam mit (*R*)-Binaphthol (0.5 g, 1.7 mmol) versetzt. Die Lösung wird 16 h gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Erneutes Lösen des Feststoffes in weniger Toluol und 12 h Kühlen auf -20 °C ergibt ein gelbes Pulver (0.51 g, Ausbeute 54%). 1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 7.94$ (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.82 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.71 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.34 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.24 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.15 – 6.96 (m, 8H), 6.83 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 6.69 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz; bino), 0.97 (s, 18H, O-*t*Bu). ^{13}C -NMR ($C_6D_3CD_3$, 20 °C): $\delta = 167.8$, 167.2 (C(2,2); bino), 135.6 , 135.4 , 131.0 , 130.6 , 129.9 , 128.2 , 127.1 , 126.9 , 126.8 , 126.7 , 124.5 , 123.4 , 122.3 , 121.5 , 121.4 , 121.0 (bino), 80.4 (OC(CH₃)₃), 32.5 (OC(CH₃)₃). Korrekte C,H-Analyse.

3: In einem Schlenk-Gefäß (100 mL) wird $[W_2(OrBu)_6]$ (0.374 g, 0.463 mmol) in 20 mL Toluol langsam mit (*R*)-Binaphthol (0.4 g, 1.397 mmol) versetzt. Die Lösung wird 20 h gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man nimmt den Rückstand in Toluol auf und filtriert. Das Toluol wird im Vakuum entfernt, das zurückbleibende braune Pulver mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus Dichlormethan fällt **3** als gelbes Pulver (18 % Ausbeute).

1H -NMR (C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 7.85$, 7.08 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz; H(3,4)), 7.56 , 6.18 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz; H(8,5)), 7.21 , 6.90 (t, 1H, $J = 9.0$ Hz; H(6,7)). ^{13}C -NMR

(C₆D₆, 20 °C): δ = 166.4 (C(2)), 135.4 (C(1)), 130.9 (C(10)), 128.0, 124.8 (C(7,8)), 127.1, 127.0 (C(4,6)), 121.4 (C(9)), 121.3 (C(5)). Korrekte C,H-Analyse.
 4: In einem Schlenk-Gefäß (50 mL) wird [W₂(OtBu)₆] (0.4 g, 0.5 mmol) in 20 mL Toluol gelöst und langsam mit (R)-Binaphthol (0.5 g, 1.7 mmol) versetzt. Man kühlt auf 77 K und kondensiert sechs Moläquivalente Acetylen ein. Man erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur und entfernt nach 30 min das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und zur Entfernung von Polyacetylen filtriert. Nach Einengen und Abkühlen auf -20 °C scheidet sich ein braunes Pulver ab. Entsprechend dem ¹H-NMR-Spektrum des Pulvers liegen zwei Diastereomere 4 im Verhältnis 2:1 vor. ¹H-NMR (C₆D₆, -50 °C), Hauptprodukt: δ = 11.53, 10.94 (s, 1H; η^2 -C₂H₂), 9.82, 9.24 (d, J(H,H) = 5.0 Hz, 1H; μ_2 -W-CH=CH-CH=CH), 0.98, 0.53 (9H, s, OtBu); Nebenprodukt: δ = 11.30, 10.68 (s, 1H; η^2 -C₂H₂), 10.21, 8.09 (d, J(H,H) = 5.0 Hz, 1H; W-CH=CH-CH=CH), 1.04, 0.96 (s, 9H; OtBu). ¹³C-NMR (C₆D₆, -50 °C), Hauptprodukte: δ = 193.5, 179.1 (η^2 -C₂H₂), 200.6, 188.0 (W-CH=CH-CH=CH), 87.3, 86.9 (OC(CH₃)₃), 30.5, 29.5 (OC(CH₃)₃); Nebenprodukt: δ = 194.8, 189.5 (η^2 -C₂H₂), 198.0, 173.9 (W-CH=CH-CH=CH), 86.8, 85.8 (OC(CH₃)₃), 30.6, 29.7 (OC(CH₃)₃).

Eingegangen am 8. August 1991 [Z 4858]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 137698-10-3; 2b, 137698-11-4; 3, 137698-12-5; rac-bino, 41024-90-2; (R)-bino, 18531-94-7; [W₂(OtBu)₆], 57125-20-9.

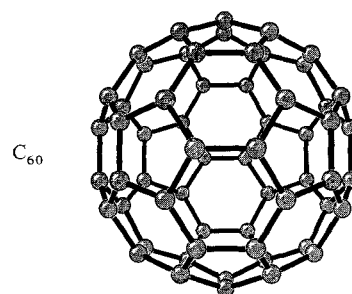
- [1] C. J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley, New York, 1971.
- [2] *Asymmetric Synthesis: Chiral Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1985.
- [3] D. A. Evans, *Science* **1988**, 240, 420–425.
- [4] a) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4028–4036; b) J. S. M. Wai, I. Marko, J. S. Svendsen, M. G. Finn, E. N. Jacobsen, K. B. Sharpless, *ibid.* **1989**, 111, 1123–1125; c) K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *ibid.* **1990**, 112, 3949–3954.
- [5] a) A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1649–1664; b) M. Riediker, R. O. Duthaler, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 488–490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 494–495; c) J. A. Gladysz, G. S. Bodner, T. S. Peng, A. M. Arif, *Organometallics* **1990**, 9, 1191–1205; d) J. Blagg, S. G. Davies, C. L. Goodfellow, K. H. Sutton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1133–1144.
- [6] R. Noyori, S. Suga, K. Kanai, S. Okada, M. Kitamura, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1597–1606.
- [7] a) J. A. Heppert, S. D. Dietz, T. J. Boyle, F. Takusagawa: *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1503–1505; b) J. A. Heppert, T. J. Boyle, D. Barnes, L. Morales, F. Takusagawa, *Organometallics*, im Druck.
- [8] M. H. Chisholm, M. Akiyama, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2266–2270.
- [9] Der Ausdruck homostereoleptisch ist eine Ableitung von homoleptisch und bedeutet, daß alle Liganden des Komplexes identisch sind und jeder Ligand die W₂-Einheit stereochemisch gleichartig überbrückt.
- [10] a) J. D. Chen, F. A. Cotton, C. R. Favello, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1076–1082; b) J. D. Chen, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 6–7.
- [11] a) M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6794–6805; b) M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Hoffman, *ibid.* **1984**, 106, 6806–6815.

Die Stabilität von Buckminsterfulleren C₆₀: Experimentelle Bestimmung der Bildungswärme **

Von Hans-Dieter Beckhaus, Christoph Rüchardt*, Michelle Kao, François Diederich* und Christopher S. Foote*

1990 berichteten Krätschmer und Huffman et al. über die Präparation makroskopischer Mengen von Buckminsterfulleren C₆₀, der dritten allotropen und ersten molekularen Form des Kohlenstoffs, durch Verdampfen von Graphit im Lichtbogen in einer Inertgasatmosphäre^[1]. Im Zuge der rasch einsetzenden, intensiven Forschungsbemühungen

wurde die käfigartige, an den Ecken abgestumpfte Ikosaederstruktur von C₆₀ gesichert^[2]. Diese Struktur war bereits 1985 durch Kroto und Smalley et al. vorausgesagt worden, um die außergewöhnliche Stabilität der C₆₀-Spezies in Kohlenstoffcluster-Strahlen zu erklären, die durch Laserverdampfung von Graphit erzeugt wurden^[3]. Festes C₆₀ ist von beachtlicher Stabilität und kann ohne Zersetzung bei 400 °C unter reduziertem Druck sublimiert werden. Die erste Erforschung der Materialeigenschaften dieser ungewöhnlichen Verbindung führte zu Alkalimetall-dotierten Hochtemperatur-Supraleitern^[4] und zu einem dotierten organischen Ferromagneten^[5]. Erste Untersuchungen zur Chemie von C₆₀ legten dessen hohes Oxidationspotential^[6] und seine Wirksamkeit als Sensibilisator der Singulett-Sauerstoff-Bildung offen^[7]. C₆₀ läßt sich am besten durch einen nucleophilen^[8] oder einen Carbenangriff^[9] an seinen reaktiven „Pyracyclen-Doppelbindungen“ funktionalisieren. Osmium- und Platin-Komplexe von C₆₀, die durch Verbrückung dieser elektronenarmen C-C-Bindungen entstehen, konnten durch Kristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden^[10].



Ausgehend von einer Arbeit von Smalley et al. aus dem Jahre 1988^[11] wurden viele physikalische Eigenschaften von Buckminsterfulleren inklusive der thermochemischen Stabilität durch theoretische Rechnungen vorausgesagt. Die verschiedenen quantenmechanischen- oder Kraftfeldrechenverfahren führten allerdings zu stark unterschiedlichen Prognosen hinsichtlich der thermochemischen Stabilität. Für die Bildungswärme ΔH_f^0 bei 298 K wurden Werte zwischen 973 kcal mol⁻¹ (16.2 kcal mol⁻¹ pro C-Atom) und 286 kcal mol⁻¹ (4.8 kcal mol⁻¹ pro C-Atom) (Tabelle 1) vorausgesagt. Die große Streubreite der Werte zeigt, wie wichtig es ist, diese fundamentale thermodynamische Größe durch eine exakte thermochemische Analyse experimentell zu bestimmen. Wir berichten nun über die Resultate einer derartigen Studie, die mit 300 mg C₆₀ höchster Reinheit durchgeführt wurde.

Zur Isolierung von reinem C₆₀ wurde der Toluolauszug von Ruß, das durch Verdampfung von Graphit im Lichtbogen in einer Heliumatmosphäre erzeugt worden war, an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Toluol (Volumenverhältnis 95:5) wie beschrieben^[6, 12] chromatographiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in we-

Tabelle 1. Vergleich theoretisch vorausgesagter Bildungswärmen ΔH_f^0 für C₆₀ mit dem experimentellen Wert ΔH_f^0 (c), bestimmt im kristallinen Zustand [20].

ΔH_f^0 [kcal mol ⁻¹]	ΔH_f^0 pro C Atom [kcal mol ⁻¹]	Methode	Lit.
973	16.2	AM1	[13]
869	14.5	MNDO	[14]
672	11.2	6-31G*//STO-3G[a]	[15]
574	9.6	MM3	[16]
286	4.8	MMP2	[13]
545 (ΔH_f^0) (c)	9.1	Verbrennung	diese Arbeit

[a] 6-31G*-SCF-Energie bei STO-3G-Geometrie.

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Albertstraße 21, W-7800 Freiburg
 Prof. F. Diederich, Prof. C. S. Foote, M. Kao
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of California, Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der US National Science Foundation und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.