

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 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 [W<sub>2</sub>(O*t*Bu)<sub>6</sub>] (0.4 g, 0.5 mmol) in 20 mL Toluol gelöst und langsam mit (*R*)-Binaphthol (0.5 g, 1.7 mmol) versetzt. Man kühl 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 Polyacetylenen filtriert. Nach Einengen und Abkühlen auf -20 °C scheidet sich ein braunes Pulver ab. Entsprechend dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Pulvers liegen zwei Diastereomere 4 im Verhältnis 2:1 vor. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -50 °C), Hauptprodukt: δ = 11.53, 10.94 (s, 1H; η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 9.82, 9.24 (d, J(H,H) = 5.0 Hz, 1H; μ<sub>2</sub>-W-CH=CH-CH=CH), 0.98, 0.53 (9H, s, O*t*Bu); Nebenprodukt: δ = 11.30, 10.68 (s, 1H; η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 10.21, 8.09 (d, J(H,H) = 5.0 Hz, 1H; W-CH=CH-CH=CH), 1.04, 0.96 (s, 9H, O*t*Bu). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub>, -50 °C), Hauptprodukte: δ = 193.5, 179.1 (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 200.6, 188.0 (W-CH=CH-CH=CH), 87.3, 86.9 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.5, 29.5 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); Nebenprodukt: δ = 194.8, 189.5 (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 198.0, 173.9 (W-CH=CH-CH=CH), 86.8, 85.8 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.6, 29.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

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; [W<sub>2</sub>(O*t*Bu)<sub>6</sub>], 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. Mikani, 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 W<sub>2</sub>-Einheit stereochemisch gleichartig überbrückt.
- [10] a) J. D. Chen, F. A. Cotton, C. R. Favell, *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 Buckminsterfullerenen C<sub>60</sub>: Experimentelle Bestimmung der Bildungswärme\*\*

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

1990 berichteten Krätschmer und Huffmann et al. über die Präparation makroskopischer Mengen von Buckminsterfullerenen C<sub>60</sub>, der dritten allotropen und ersten molekularen Form des Kohlenstoffs, durch Verdampfen von Graphit im Lichtbogen in einer Inertgasatmosphäre<sup>[11]</sup>. Im Zuge der rasch einsetzenden, intensiven Forschungsbemühungen

[\*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

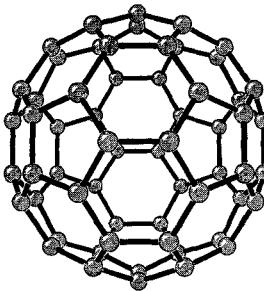
Prof. F. Diederich, Prof. C. S. Foote, M. Kao

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.

wurde die käfigartige, an den Ecken abgestumpfte Ikosaederstruktur von C<sub>60</sub> gesichert<sup>[21]</sup>. Diese Struktur war bereits 1985 durch Kroto und Smalley et al. vorausgesagt worden, um die außergewöhnliche Stabilität der C<sub>60</sub>-Spezies in Kohlenstoffcluster-Strahlen zu erklären, die durch Laserverdampfung von Graphit erzeugt wurden<sup>[31]</sup>. Festes C<sub>60</sub> 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-Supraleiter<sup>[4]</sup> und zu einem dotierten organischen Ferromagneten<sup>[5]</sup>. Erste Untersuchungen zur Chemie von C<sub>60</sub> legten dessen hohes Oxidationspotential<sup>[6]</sup> und seine Wirksamkeit als Sensibilisator der Singulette-Sauerstoff-Bildung offen<sup>[7]</sup>. C<sub>60</sub> lässt sich am besten durch einen nucleophilen<sup>[8]</sup> oder einen Carbenangriff<sup>[9]</sup> an seinen reaktiven „Pyracyclen-Doppelbindungen“ funktionalisieren. Osmium- und Platin-Komplexe von C<sub>60</sub>, die durch Verbrückung dieser elektronenarmen C-C-Bindungen entstehen, konnten durch Kristallstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden<sup>[10]</sup>.



Ausgehend von einer Arbeit von Smalley et al. aus dem Jahre 1988<sup>[11]</sup> wurden viele physikalische Eigenschaften von Buckminsterfullerenen 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<sub>f</sub><sup>0</sup> bei 298 K wurden Werte zwischen 973 kcal mol<sup>-1</sup> (16.2 kcal mol<sup>-1</sup> pro C-Atom) und 286 kcal mol<sup>-1</sup> (4.8 kcal mol<sup>-1</sup> 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 C<sub>60</sub> höchster Reinheit durchgeführt wurde.

Zur Isolierung von reinem C<sub>60</sub> 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<sup>[6, 12]</sup> chromatographiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in we-

Tabelle 1. Vergleich theoretisch vorausgesagter Bildungswärmen ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> für C<sub>60</sub> mit dem experimentellen Wert ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> (c), bestimmt im kristallinen Zustand [20].

ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> pro C Atom [kcal mol <sup>-1</sup> ]	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 <sub>f</sub> <sup>0</sup> ) (c)	9.1	Verbrennung	diese Arbeit

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

Tabelle 2. Meßergebnisse der Verbrennung von C<sub>60</sub> [a].

	1	2	3	4	5	6	Nummer der Messung
m (C <sub>60</sub> ) [g]	0.026708	0.039313	0.041660	0.033739	0.035587	0.035655	
m <sub>01</sub> [g]	0.014340	-	-	-	-	-	
m <sub>Faden</sub> [g]	0.000434	0.000433	0.000563	0.000484	0.000523	0.000463	
ΔT <sub>c</sub> [K] [b]	1.14208	0.99691	1.05819	0.85808	0.90449	0.90482	
ε <sub>calor</sub> (– T <sub>c</sub> ) [cal] [c]	–388.57	–339.18	–360.03	–291.95	–307.74	–307.85	
ε <sub>cont</sub> (– ΔT <sub>c</sub> ) [cal] [d]	–0.97	–0.85	–0.90	–0.73	–0.77	–0.77	
ΔE <sub>korr</sub> [cal] [e]	0.22	0.27	0.28	0.23	0.24	0.24	
– m <sub>01</sub> Δμ <sub>c</sub> [cal]	157.61	–	–	–	–	–	
– m <sub>Faden</sub> Δμ <sub>c</sub> [cal]	1.76	1.75	2.28	1.96	2.12	1.88	
Δμ <sub>c</sub> (C <sub>60</sub> ) [cal g <sup>–1</sup> ]	–8589.4	–8584.0	–8589.0	–8593.5	–8587.3	–8580.9	
ΔH <sub>c</sub> (C <sub>60</sub> ) [kcal mol <sup>–1</sup> ] [f]	–6189.54	–6185.61	–6189.23	–6192.51	–6188.02	–6183.43	

[a] T<sub>b</sub> = 25 °C; V<sub>Bombe</sub> = 0.0820 L; p<sub>Gas</sub><sup>i</sup> = 30.00 atm (30.40 bar); m<sub>Wasser</sub><sup>i</sup> = 0.23 g; E<sub>Zünd.</sub> = 0.55 cal; T<sub>i</sub> = 23.720 °C–24.017 °C; m<sub>Platin</sub> = 1.159 g. [b] ΔT<sub>c</sub> = T<sub>i</sub> – T<sub>c</sub> + ΔT<sub>korr</sub>. [c] ε<sub>calor</sub> = 340.234 ± 0.020 cal K<sup>–1</sup> (± 0.0058%) aus Eichmessungen mit Benzoesäure. [d] ε<sub>cont</sub> (– T<sub>c</sub>) = ε<sub>cont</sub><sup>i</sup> (T<sup>i</sup>–25 °C) + ε<sub>cont</sub><sup>f</sup> (25 °C–T<sup>i</sup> + ΔT<sub>korr</sub>). [e] ΔE<sub>korr</sub> = Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit. [18]. [f] Mittelwert ΔH<sub>c</sub> (C<sub>60</sub>) = –6188.06 kcal mol<sup>–1</sup> ± 1.30 (0.021%).

nig Hexan aufgeschlämmt und abfiltriert. HPLC-Analyse (C-18-Reversed-phase-Säule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol im Volumenverhältnis 70:30 als Elutionsmittel) zeigte, daß C<sub>60</sub> vollständig von C<sub>70</sub> und den höheren Fullerenen abgetrennt war. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohmaterial aus Toluol umkristallisiert und anschließend 5 h bei 80 °C/10<sup>–3</sup> Torr getrocknet. Bei der abschliessenden Reinheitskontrolle durch HPLC, MS und <sup>1</sup>H-NMR waren Lösungsmittel nicht mehr nachweisbar; die Reinheit des C<sub>60</sub> war größer als 99.9%. Selbst bei der höchsten Signalverstärkung konnte im 360 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in [D<sub>6</sub>]Benzol kein Signal für die Toluol-Methylgruppe gefunden werden.

Die Verbrennungswärme von C<sub>60</sub> wurde kalorimetrisch bestimmt. Das verwendete isoperibole aneroide Mikrokalorimeter und die experimentelle Verfahrensweise wurden bereits beschrieben<sup>[17]</sup>. Es wurden Tabletten von C<sub>60</sub> verwendet, teilweise ohne, teilweise mit Zusatz von Paraffinöl. In keinem der Versuche wurden auch nur Spuren von Ruß festgestellt und der Zusatz von Paraffinöl beeinflußte die Resultate nicht (Tabelle 2).

Die Dichte von C<sub>60</sub> ( $\rho = 1.78 \text{ g cm}^{-3}$ ) wurde gemessen zur Umrechnung des Gewichtes in Masse. Die spezifische Wärme ( $c_p = 0.151 \text{ cal g}^{-1}$  bei 298 K) wurde durch Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt, um den isothermen Bombenprozeß zu berechnen. Die Reduktion auf Standardbedingungen wurde wie üblich vorgenommen<sup>[18]</sup>. Aus sechs kalorimetrischen Bestimmungen ergibt sich ein Mittelwert von  $\Delta H_c^0$  (c) = –6188.06 kcal mol<sup>–1</sup> für die Standardverbrennungswärme im kristallinen Zustand; die Standardabweichung von  $\pm 1.35 \text{ kcal mol}^{-1}$  berücksichtigt sämtliche experimentellen Unsicherheiten. Hieraus ergibt sich die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  (c) zu 544.99 kcal mol<sup>–1</sup> für kristallines C<sub>60</sub>. Dies entspricht 9.08 ± 0.02 kcal mol<sup>–1</sup> pro C-Atom im Vergleich zu Null für Graphit und 0.4 kcal mol<sup>–1</sup> pro C-Atom für Diamant.

Von allen theoretischen Voraussagen in Tabelle 1 zeigt die mit dem MM3-Kraftfeld<sup>[19]</sup> berechnete Standardbildungsenthalpie die beste Übereinstimmung mit dem Experiment<sup>[20]</sup>. Es ist bemerkenswert, daß MM3-Rechnungen die für die fünf möglichen Isomere des höheren Fullerens C<sub>78</sub>, welche die „isolierte Pentagon“-Regel erfüllen, durchgeführt wurden, auch die beiden stabilsten isolierbaren Isomere richtig vorausgesagt haben. Offenbar ist das Kraftfeld besonders gut parametrisiert zur Erfassung der Spannung, die durch die Krümmung des Fullerene-π-Elektronensystems auftritt. MM3-Rechnungen sollten sich daher zu Voraussagen der noch unerforschten Eigenschaften höherer Fullerene am besten eignen.

Eingegangen am 29. Oktober 1991 [Z 4994]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354.
- [2] Übersichten über frühere Arbeiten: a) J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 70; b) F. Diederich, R. L. Whetten, *ibid.* **1991**, *103*, 695 bzw. **1991**, *30*, 678.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, *318*, 162.
- [4] a) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature (London)* **1991**, *350*, 350; b) K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R. B. Kanar, K.-J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science (Washington DC)* **1991**, *252*, 1154.
- [5] P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science (Washington DC)* **1991**, *253*, 301.
- [6] 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.
- [7] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 11.
- [8] a) J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Larents, Y. K. Bae, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3205; b) F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, G. Srdanov, *ACS Monograph Atlanta ACS Meeting*, **1991**, im Druck.
- [9] T. Suzuki, Q. Li, Ö. Almarsson, K. C. Khemani, F. Wudl, *Science (Washington DC)*, **1991**, *254*, 1186.
- [10] a) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. D. Loren, F. J. Hollander, *Science (Washington DC)* **1991**, *252*, 312; b) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *ibid.* **1991**, *252*, 1160.
- [11] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science (Washington DC)* **1988**, *242*, 1017.
- [12] R. L. Whetten, M. M. Alvarez, S. J. Anz, K. E. Schriver, R. D. Beck, F. Diederich, Y. Rubin, R. Ettl, C. S. Foote, A. P. Darmanyan, J. W. Arbogast, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *206*, 639.
- [13] J. M. Rudzinski, Z. Slanina, M. Togasi, E. Osawa, T. Iizuka, *Thermochim. Acta* **1988**, *125*, 155.
- [14] M. D. Newton, R. E. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2469.
- [15] J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 411.
- [16] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science (Washington DC)*, eingereicht.
- [17] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **1984**, *79*, 149.
- [18] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington in *Experimental Thermochemistry Vol. 1* (Hrsg.: F. D. Rossini), Interscience, New York, **1956**, Kap. 6.
- [19] N. L. Allinger, Y. H. Yoh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.
- [20] Eine präzise Voraussage der Sublimationswärme von C<sub>60</sub>, die für den korrekten Vergleich der experimentellen Bildungswärme  $\Delta H_f^0$  (g) in der Gasphase mit den Resultaten der Rechnungen benötigt wird, ist kaum möglich. Ausgehend von den bekannten Sublimationswärmen einer Reihe polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochimistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London/New York, **1970**) läßt sich ein Wert von 1 kcal mol<sup>–1</sup> pro C-Atom für C<sub>60</sub> abschätzen. Dabei wird angenommen, daß die Sublimationsenthalpie pro C-Atom für C<sub>60</sub> prinzipiell niedriger sein sollte als für Arene wie Pyren (1.41 kcal mol<sup>–1</sup>), Triphenylbenzene (1.57), 3,4-Benzphenanthren (1.41), Chrysene (1.56), Tetracen (1.66) oder Perylen (1.50), weil die C-Atome der Arene im Kristall mit zwei Schichten von Nachbarmolekülen wechselwirken können, in C<sub>60</sub> aber nur mit einer. – **Anmerkung bei der Korrektur** (18. Dezember 1991): Kürzlich wurde für C<sub>60</sub> bei 707 °C  $\Delta H_{subl.} = 40.1 \pm 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  mitgeteilt: C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chal, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2944.