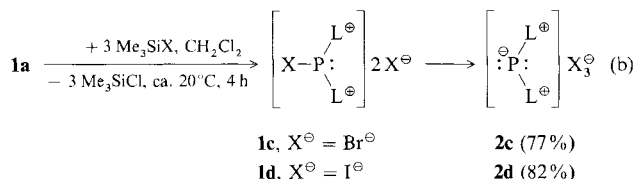
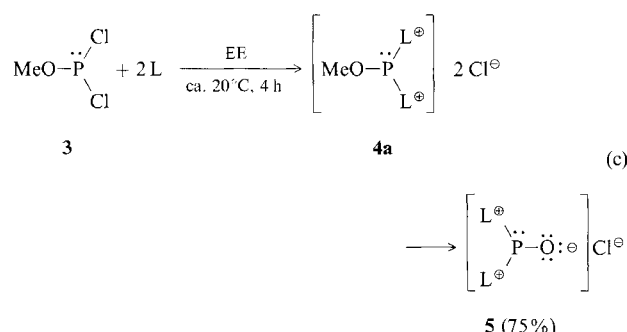


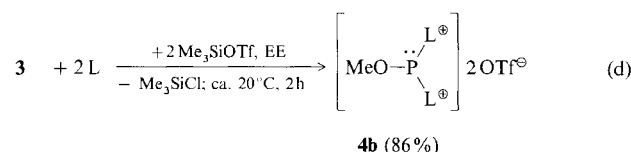
Die in den Gleichungen (a) und (b) zusammengefaßte Reduktion $P^{III} \rightarrow P^I$ ist präzedenzlos. Sie bezieht ihre Triebkraft aus der optimalen Stabilisierung des Phosphidzentrums in den Salzen **2** durch die $-F$ - und $-I$ -Effekte der kationischen Substituenten. Eine Steigerung der Nucleofugie der



neuartigen Austrittsgruppe **2** sollte durch Erhöhung der Oxidationsstufe des Phosphors möglich sein. Dieser Gedanke wurde an analog zu **2** konzipierten Derivaten der phosphorigen bzw. der Phosphorsäure verfolgt. Beim Versuch, aus Methylchlorphosphit **3** und zwei Äquivalenten DMAP das zu **1** analoge methoxisubstituierte Dikationsalz **4** zu synthetisieren, wurde bei Raumtemperatur ausschließlich das strukturell ebenfalls neuartige Bis(onio)phosphit **5** als stabiles Salz erhalten [Gl. (c)].

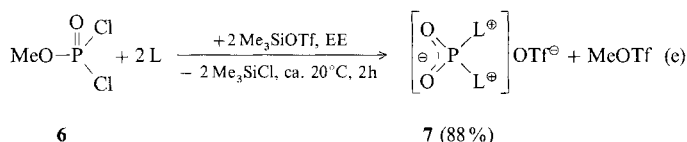


Unter dem aktivierenden Einfluß der Oniosubstituenten erfolgt dabei eine Demethylierung nach Art der Arbuzov-Reaktion bereits auf der Stufe eines dreibindigen Phosphor(III)-Derivats. Daß bei dieser S_N -Reaktion die C-O- und nicht die P-O-Bindung in **4a** gespalten wird, ist durch die relativen Polaritäten und Bindungsstärken dieser Element-Element-Bindungen festgelegt. Führt man gemäß Gleichung (d) dieselbe Reaktion in Gegenwart von zwei Moläquivalenten Me_3SiOTf durch, so erhält man in guten Ausbeuten das entsprechende Dikationsalz **4b**.



Die Existenzfähigkeit dieses Bis(triflats) belegt, daß die kationische Austrittsgruppe in **4** ein besseres Nucleofug als Cl^\ominus , aber ein schlechteres als OTf^\ominus ist. Setzt man nun das **3** entsprechende Phosphor(v)-Derivat **6** gemäß Gleichung (e) mit DMAP um^[5, 6], so erhält man bereits bei Raumtemperatur direkt als einziges Produkt das Bis(onio)phosphattriflat **7**^[7] neben einem in Lösung (CH_2Cl_2) nachweisbaren und quantitativ abfangbaren Moläquivalent Methyltriflat. Letzteres Reaktionsprodukt entstammt einer „Arbuzov-Reaktion“, bei der das Triflat-Ion als Nucleophil und das Bis-

(onio)phosphat-Ion in **7** als kationische Austrittsgruppe fungieren.



Bei dieser bemerkenswerten Entalkylierungsreaktion ist das Kation im Salz **7** ein *besseres* Nucleofug als das Triflat-Ion. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die elektrostatische Stabilisierung der Elektronendichte eines Nucleofugs durch zwei benachbarte Oniosubstituenten äußerst effektiv ist. Es ist absehbar, daß die Methode auf andere Elementkombinationen und Ladungsstufen ausgedehnt werden kann und sich die Nucleofugie noch weiter steigern läßt.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Aufgrund der ausgeprägten Hygroskopie der Proben wurde auf Schmelzpunktbestimmungen verzichtet. Alle aufgeführten Substanzen ergeben korrekte Elementaranalysen.

Zur Darstellung der Chloride wird DMAP (20 mmol) in 100 mL EE (oder CH_2Cl_2) vorgelegt und mit 10 mmol P-Cl-Verbindung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei 0.01 Torr getrocknet. — **2** erhält man durch langsames Zutropfen einer Lösung von 10 mmol DMAP in 75 mL EE zu einer Lösung von 5 mmol PCl_3 in 5 mL EE.

Zur Darstellung der Triflate legt man DMAP mit der entsprechenden Menge Me_3SiOTf vor.

Eingegangen am 24. April 1991 [Z 4590]

- [1] R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 917.
- [2] „Feld“ wird hier im Sinne einer Through-Space-Wechselwirkung verwendet.
- [3] S. Engel, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [4] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 569.
- [5] D. R. Cowsar, D. H. Lewis, G. W. Whitehead, *Gov. Rep. Announce Index (U.S.)* **1978**, 18, 265; *Chem. Abstr.* **1978**, 90, P 109 134 f.
- [6] M. Wakselman, E. Guibe-Jampel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 1521.
- [7] H. P. Daskalov, M. Sekine, T. Hata, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3899.

Ein neuer Herstellungsweg für Fullerene**

Von Gregor Peters und Martin Jansen*

Die unter dem Begriff Fullerene^[1] zusammengefaßten, nur aus Kohlenstoff bestehenden Moleküle C_n mit $n = 28-94$ ^[2] sind neben Graphit und Diamant eine dritte allotrope Form, oder genauer Formfamilie, des Kohlenstoffs^[3]. Sie bieten faszinierende Perspektiven sowohl für die Grundlagen- als auch für die anwendungsbezogene Forschung: Der Bogen spannt sich von einem Einsatz als Werkstoff oder Katalysator in unveränderter Form über die Umsetzung mit Metallen und Nichtmetallen in fester Phase oder die dreidimensionale Vernetzung zu porösen Festkörpern bis hin zu vielfältig denkbaren electrocyclicischen Reaktionen des olefinähnlichen Fullerenensystems^[4]. Gegenwärtig wird die Wei-

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. G. Peters
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

terentwicklung der Forschung allerdings noch empfindlich durch die unzureichende Verfügbarkeit der Fullere-ne behindert.

Die auf Smalley und Kroto zurückgehende Laser-Verdampfungstechnik^[1a, 5] und die Gewinnung von Fullerenen aus dem Ruß optimierter Flammen^[6] haben für die Herstellung präparativ interessanter Mengen geringe Bedeutung. Sie sind heute verdrängt durch die von Krättschmer und Huffman entwickelte Präparationsmethode im Lichtbogen, bei der Graphit durch quasikontaktierende Widerstandsheizung verdampft wird^[7]. Die hierbei notwendigen Bedingungen für die spontane Bildung von Fullerenen sind noch weitgehend unbekannt. Wichtige Parameter sind die Zusammensetzung der Gasphase bezüglich Art und Druck des Kühlgases sowie die Temperatur, die im Lichtbogen bis zu 6000 °C erreicht. Bei der Suche nach anderen (möglichst kontinuierlichen) Herstellungsverfahren mit einer steigerungsfähigen Raum-Zeit-Ausbeute hielten wir es für einen guten Ansatz, die thermische Verdampfung von Kohlenstoff bei deutlich niedrigerer Temperatur in Betracht zu ziehen. Erfolg hatten wir mit der Verdampfung von Kohlenstoff im Hochfrequenzofen.

Hierbei wurden zylindrische Formkörper aus verschiedenen Kohlenstoffqualitäten (isostatisch gepreßter Reinstgraphit, pyrolytischer Graphit oder aus polymeren Vorläufern gewonnener, Restwasserstoff enthaltender Glaskohlenstoff) induktiv geheizt und verdampft. Abbildung 1 gibt eine Übersichtsskizze der verwendeten Apparatur. In Heliumatmo-

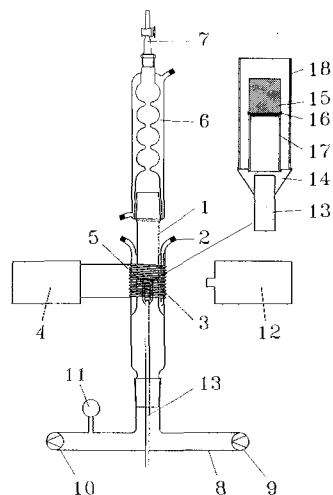


Abb. 1. Schnittzeichnung der Hochfrequenzanlage zur Fullerenherstellung (maßstabsgetreu bezüglich der Quarzglasrohrabmessungen: 70 mm Durchmesser, 500 mm Höhe): Quarzglasrohr (1) mit Wasserkuhlung (2), Induktor (3), HF-Generator (4), induktive Heizzone (5), Kühler (6) mit Entlüftung (7), T-Stück (8), Gaseinlaßventil (9), Vakuumpumpenventil (10), Manometer (11), Pyrometer (12), wassergekühltes Kupferrohr (13), Kupferblock (14), Kohlenstoffformkörper (15), Graphit- oder Bornitridträger (16), Bornitridisolerohr (17), Bornitridisolerohr (18).

sphäre (150 hPa)^[8] beobachtet man oberhalb 2500 °C^[9] eine deutliche Verdampfung von Graphit. Der auf der gekühlten Quarzglasfläche des Reaktionsrohres abgeschiedene Ruß ist bei Verdampfungstemperaturen von 2500–2600 °C noch fullerenfrei. Führt man die Verdampfung bei 2700 °C durch, erhält man aus dem abgeschiedenen Ruß bereits Fullere-ne in guten Ausbeuten. Diese erstaunlich niedrige Bildungstemperatur und die Möglichkeit, durch Nachführen des Graphitrohres oder des Induktors kontinuierlich zu arbeiten, scheint uns ein wesentlicher Fortschritt auf dem Weg zur Herstellung großer Fullerenmengen zu sein.

Die Toluolextrakte wurden massenspektrometrisch^[10] auf ihre Fullergehalte untersucht. Nach unseren bisherigen Ergebnissen ist der Anteil der Fullere-ne höherer Masse (> 720 entsprechend C₆₀) gegenüber den Zusammensetzungen der im Lichtbogen^[7] erhaltenen Rohfullere-ne erhöht. Ein typisches Massenspektrum ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Danach sind (nach abnehmendem Anteil gereiht) C₆₀

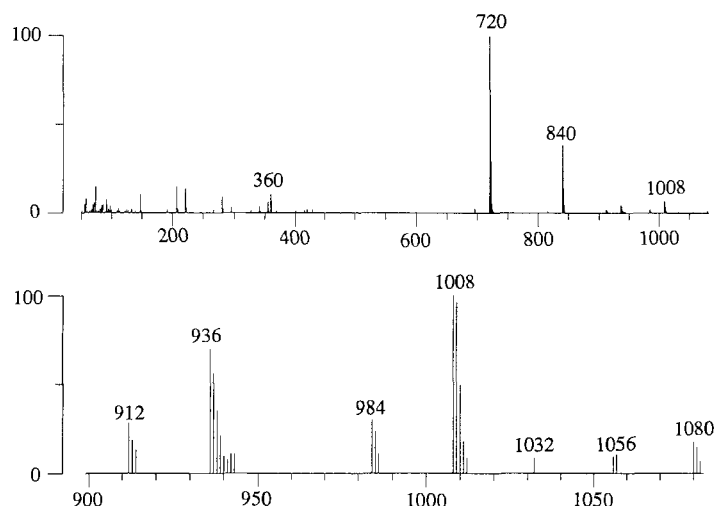


Abb. 2. Massenspektrum eines Toluolextraktes des hergestellten Rußes (oben) sowie Ausschnittsvergrößerung (unten). Die relative Häufigkeit in % wurde gegen m/z aufgetragen.

(m/z 720), C₇₀ (840), C₈₄ (1008), C₇₈ (936), C₈₂ (984), C₇₆ (912), C₉₀ (1080), C₈₈ (1056) und C₈₆ (1032) entstanden.

Experimentelles

Beim Verdampfen von Graphit im Hochfrequenzofen (Hüttlinger IG 15/400, hochohmige Ausführung einer Hartley-Schaltung, 15 kW Klemmleistung, 500 kHz) wurden folgende Parameter variiert: a) Graphitqualität: Reinstgraphit (EK 966, Fa. Ringsdorff, Bonn), pyrolytischer Graphit (Fa. Ringsdorff, Bonn), Glaskohlenstoff (Fa. Sigr, Meitingen); b) Form des Graphitbauteils: Rohre, Rundblöcke, teilweise geschlitzte oder lamellierte, teilweise kegelförmig aufgedruckt; c) thermische Isolierung durch ein oder zwei zusätzliche Bornitridrohre zwischen Graphitbauteil und wassergekühltem Quarzglasrohr; d) Wasserkuhlung und Induktor; e) Kühlgasart (Ar, He) und Kühlgasdruck.

Diese Untersuchungen führten zu der folgenden optimierten Arbeitsvorschrift: Die Anlage (Abb. 1) wird zunächst mehrfach evakuiert (10⁻³ hPa) und geflutet, anschließend jeweils 20 min im Vakuum und im Schutzgasstrom ausgeheizt. Das Graphitbauteil wird schnell (einige Minuten) auf 2700 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur in schwach strömendem Helium (150 hPa) verdampft. Der auf der Innenseite des PBN-Isolationsrohres abgeschiedene Ruß ist stets fullerenfrei. Der größere Rußanteil scheidet sich auf der Quarzglasrohrwand ab und weist einen hohen Fullergehalt auf. Dieser Ruß wird mit einem der Rohrform angepaßten Pinsel aus dem Quarzglasrohr entfernt. Die Fullere-ne werden mit Toluol als Lösungsmittel vom Ruß gelöst. Man erhält tiefrote Lösungen. Verdampft man in 10 min 1 g Graphit, so erhält man 80 bis 120 mg Rohfulleren.

Eingegangen am 29. November 1991 [Z 5044]

- [1] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163; b) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science* **1988**, *242*, 1017–1022.
- [2] H. W. Kroto, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 407–415; R. Ettl, J. Chao, F. Diederich, L. Whetten, *Nature* **1991**, *353*, 149–153; F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, *252*, 548–551; D. H. Parker, P. Wurz, K. Chatterjee, K. R. Lykke, J. E. Hunt, M. J. Pellin, J. C. Hemminger, D. M. Gruen, L. M. Stock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7499–7503.
- [3] J. F. Stoddard, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 71–72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 70; H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213–1235.

- [4] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 262–265; F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 678–680.
- [5] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511–6512; R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama, R. E. Smalley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, 206, 627–637.
- [6] J. B. Howard, J. McKinnon, Y. Makarovskiy, L. Lafleur, M. Elaine Johnson, *Nature* **1991**, 352, 139–141.
- [7] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167–170; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–358; A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4543–4545.
- [8] Die notwendigen Inertbedingungen lassen sich am besten mit einem wassergekühlten Reaktionsrohr aus Quarzglas, das über einen Metallschliff mit Gasleitungen- und Pumpensystem verbunden ist, gewährleisten. Hierbei gilt es, den richtigen Kompromiß zwischen Leistungszufluß durch den Induktor des HF-Generators und Leistungsabfluß über das Kühlwasser zu finden. Eine wesentliche Verbesserung der Leistungsaufnahme bewirkt die Verwendung eines einfachen oder doppelten Isolierrohres aus pyrolytischem Bornitrid (PBN), das die Temperatur am Ort des Graphits erhöht und an der Quarzglasfläche senkt. Eine zusätzliche Wirkung der PBN-Rohre kann in der Schaffung einer vergrößerten heißen Reaktionszone (eventuelle Gasphasenabscheidung von Fullerenen an Rußpartikeln) oder auch durch einen Kamineffekt bestehen.
- [9] Die Temperaturmessung erfolgt bis zum Beginn der Rußentwicklung pyrometrisch an der Graphitoberfläche, sodann wird die Temperatur mit den Leistungsdaten des Generators durch Extrapolation bestimmt.
- [10] Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer Concept 1 H (Firma Kratos, Manchester) aufgenommen (Ionisierungsmethode: EI).

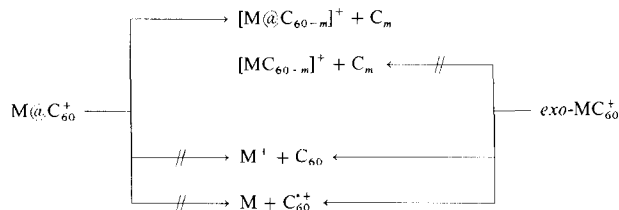
Beweis der Existenz einer endohedralen He@C₆₀-Struktur durch Gasphasenneutralisation von HeC₆₀⁺**

Von Thomas Weiske, Thomas Wong, Wolfgang Krätschmer, Johan K. Terlouw und Helmut Schwarz*

Professor Fred W. McLafferty gewidmet

Einer der interessantesten Aspekte von C₆₀-Fullerenen^[1] ist der 7 Å große Hohlraum^[2], der als molekularer Container^[3] für Atome dienen kann und somit die Möglichkeit einer endohedralen Chemie^[4] – d.h. einer Chemie im Innern des Käfigs – bietet. Tatsächlich gelang es Smalley et al.^[5], durch Laserverdampfung von dotiertem Graphit metallhaltige Fullerene des Typs MC₆₀ (M = La, Ni, Na, K, Rb, Cs) und LaC_x (x = 60, 70, 74, 82) herzustellen. War die Frage nach dem Aufenthaltsort des Metalls (*endo*- versus *exo*-Komplex) auch ursprünglich strittig^[6], muß durch den Vergleich kürzlich bei thermischer Energie in einer Ion/Molekülreaktion^[7] erzeugten exohedralen Fulleren-Komplexen des Typs MC₆₀⁺ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Rh, La, VO) geschlossen werden, daß in Smalleys Experimenten^[5] im Zuge des Cluster-Aufbaus die Metalle eingeschlossen wurden und tatsächlich endohedrale Fulleren-Metallkomplexe entstanden sind, für die das Symbol M@C_x vorgeschlagen wurde^[5c]. Für Komplexe des Typs M@C₆₀⁺ (und auch höhere Fullerene) gilt, daß sie

unter massenspektrometrischen Bedingungen nach Stoß- oder Laser-Anregung C₂ oder multiple Einheiten von C₂ verlieren, wobei das Metall im Käfig eingeschlossen bleibt (Schema 1). Bei exohedralen Komplexen hingegen wird nach Anregung das Metall eliminiert; C_m-Verlust wird nicht beobachtet.



Schema 1. Typische Reaktionen von Fulleren-Metallkomplexen. m = 2, 4, 6 etc.

In einem grundsätzlich anderen Experiment haben wir^[8] und später auch andere Gruppen^[9] gezeigt, daß auch die Edelgasatome He und Ne in C₆₀⁺- und C₇₀⁺-Fulleren eingebaut werden^[10], wenn hochbeschleunigte C_x⁺-Ionen in einem Molekularstrahl-Experiment durch eine stationäre Edelgasatmosphäre geschossen werden. Obwohl die resultierenden MC_x⁺-Komplexe (M = He, Ne) bei Anregung exakt nach dem für endohedrale Verbindungen typischen Muster unter Retention von M und Abspaltung von C_m fragmentieren (Schema 1) und auch alle theoretischen Argumente eine Struktur favorisieren, bei der die Edelgasatome im Innern des Käfigs physikalisch eingeschlossen sind und durch Energiebarrieren größer 8 eV^[8,9] am Verlassen ihres Gefängnisses gehindert werden, sind einzelne kritische Stimmen nicht verstummt, die die endohedrale Struktur erst dann für bewiesen halten, wenn es gelingt, neutrale Edelgas-Fulleren-Komplexe herzustellen. Wird der Nachweis erbracht, daß neutrale Fulleren-Edelgas-Komplexe eine endliche Lebensdauer haben, so folgt zwingend, daß sich das Edelgas physikalisch im Hohlraum des Clusters befinden muß.

Wir berichten hier über ein Gasphasenexperiment, bei dem mit Hilfe der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[11] C₆₀He⁺-Ionen erfolgreich neutralisiert und anschließend reionisiert worden sind. Die experimentell bedingte minimale Lebensdauer des neutralen C₆₀He beträgt etwa 90 µs, und das Resultat belegt definitiv, daß sowohl der Neutralkomplex als auch sein kationischer Vorläufer eine endohedrale Struktur, He@C₆₀ bzw. He@C₆₀⁺, haben^[12].

Alle Versuche wurden mit dem in Abbildung 1 skizzierten Viersektoren-Massenspektrometer durchgeführt^[13], wobei den in Abbildung 2 wiedergegebenen Spektren folgende Experimente zugrunde liegen. Wird eine Mischung von C₆₀ und C₇₀ (C₆₀-Gehalt > 90%) durch Erhitzen auf 550 °C verdampft, durch Elektronen mit 70 eV ionisiert und die resultierenden Ionen auf 5000 eV kinetische Energie beschleunigt, erhält man unter Doppelfokussierungsbedingungen (m / Δm ≈ 1000, Ionendetektion an D2) durch Scannen von B1 (bei konstantem E1) über den Massenbereich m/z 714–734 (bei konstantem E1) über den Massenbereich m/z 714–734 den in Abbildung 2a dargestellten Ausschnitt des Moleküllonenbereichs von C₆₀⁺.

Die C₆₀He⁺-Ionen werden durch Hochenergiestöße von C₆₀⁺ (E_{kin} = 5000 eV) mit quasistationären ⁴He-Targetatomen in C3 erzeugt (Transmission 40%). Da die Reaktion endotherm ist (ca. 27 eV als Resultat der „center of mass energy“ des C₆₀/He-Stoßkomplexes^[8,9]), werden die zur Erzeugung von C₆₀He⁺ eingesetzten C₆₀⁺-Ionen in der Ionenquelle auf 5027 eV kinetische Energie beschleunigt, um den

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Prof. Dr. J. K. Terlouw, T. Wong
Department of Chemistry
McMaster University
Hamilton, Ontario, L8S 4M1 (Kanada)

Dr. W. Krätschmer
Max-Planck-Institut für Kernphysik
Postfach 103980, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) gefördert. Prof. D. K. Bohme und Dr. J. Hrušák danken wir für wichtige Diskussionsbeiträge.