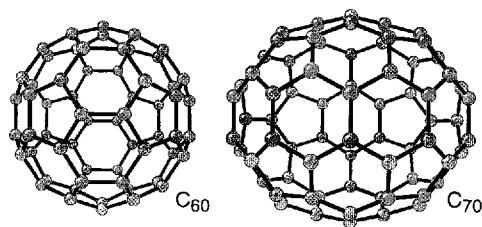


C₇₀ ist stabiler als C₆₀: experimentelle Bestimmung der Bildungswärme von C₇₀ **

Hans-Dieter Beckhaus, Sergej Verevkin, Christoph Rüchardt*, François Diederich*, Carlo Thilgen, Hans-Ulrich ter Meer, Holger Mohn und Wolfgang Müller

Bevor sich die Chemie des C₆₀ so richtig entwickelte^[1], waren die ersten beiden Jahre nach der Entdeckung des Verfahrens zur Herstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen durch Krätschmer und Huffman^[2] vor allem von der Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Fullerene geprägt^[3]. Es dauerte allerdings über ein Jahr bis eine fundamentale thermodynamische Größe des Buckminsterfullerens, seine Verbrennungswärme, vorlag^[4–7]. Dieser Zeitraum war bedingt durch die Schwierigkeiten sowohl bei der Darstellung ausreichender Mengen an hochreinem C₆₀ wie auch bei der nach wie vor nicht trivialen Durchführung akkurater kalorimetrischer Messungen mit kleinen Substanzmengen. Beide Probleme spiegeln sich in den zum Teil recht unterschiedlichen Literaturdaten^[4–7] wider, was uns zu einer erneuten Bestimmung veranlaßte. Ein zuverlässiger Wert der Bildungsenthalpie der Fullerene ist von grundlegender Bedeutung, da er nicht nur ein experimentell zugängliches Kriterium für die Güte theoretischer Verfahren zur Berechnung von Fullerenstrukturen ist, sondern auch die schon lange vor dessen Nachweis gestellte Frage nach der Beständigkeit von C₆₀ und darüber hinaus von hochgespannten Verbindungen im allgemeinen klären hilft.

C₆₀ – das gespannteste aller bekannten Moleküle – ist zwar sehr viel energiereicher als die anderen beiden Kohlenstoffallotropen, Graphit und Diamant, weist aber dennoch eine beachtliche kinetische Stabilität auf. In Hinblick auf die höheren Fullere



rene C_n ($n \geq 70$) stellt sich die Frage, ob mit dem Einbau weiterer kondensierter Sechsringe bei gleichbleibender Zahl an Fünfringen (12) der Energieinhalt der größeren Kohlenstoffbälle abnimmt und sich, wie vorausgesagt, asymptotisch demjenigen von Graphit nähert^[8]. Die hier beschriebene Bestimmung der Verbrennungswärme von C₇₀ liefert jetzt den zweiten experimentellen Punkt auf der Kurve, die die thermodynamische Stabilität als Funktion der Fulleregröße bis hin zum Graphit beschreibt.

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus, Dr. S. Verevkin
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-5987

Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

Dr. H.-U. ter Meer, Dr. H. Mohn, Dr. W. Müller
Hoechst AG, D-65926 Frankfurt am Main

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die erneute Bestimmung der Bildungsenthalpien von C₆₀ und C₇₀ bot sich an, da uns jetzt hochreine sublimierte Substanzproben in ausreichenden Mengen von der Firma Hoechst AG zur Verfügung standen. „Gold grade C₆₀“ und „Gold grade C₇₀“ wurden bei 600 bzw. 650 °C bei Atmosphärendruck mit He als Transportgas fraktionierend sublimiert und bis zur Messung unter Argon aufbewahrt, um jegliche Verunreinigung durch Lösungsmittel auszuschließen. Eine genaue Gehaltsbestimmung der sublimierten Proben erfolgte mit analytischer HPLC (Abb. 1). Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen mola-

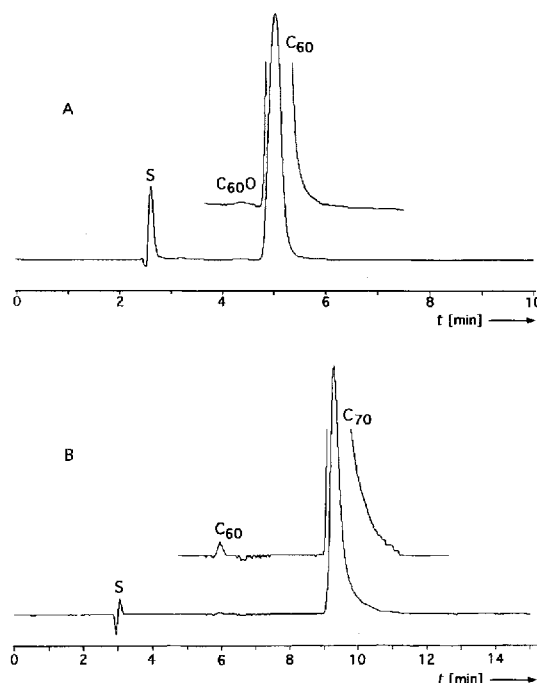


Abb. 1. HPLC-Chromatogramme der sublimierten C₆₀- (A) und C₇₀-Proben (B). Bedingungen: Vydac-201TP54-Umkehrphasen-C18-Säule, 250 × 4.6 mm, Acetonitril/Toluol 1/1, 1 mL·min⁻¹, λ = 310 nm, S = Lösungsmittelpeak.

ren Extinktionskoeffizienten von C₆₀ und C₇₀ ergaben sich daraus die Zusammensetzungen der C₆₀-Probe zu 99.82% C₆₀ und 0.18% C₆₀O sowie der C₇₀-Probe zu 0.44% C₆₀ und 99.56% C₇₀. HPLC-Analysen mit reinem Hexan als Eluens und Detektion bei 254 nm bestätigten, daß die Proben kein Toluol aus den der Sublimation vorausgehenden Arbeitsgängen enthielten.

Die Verbrennungsenthalpien ΔH_c^\ominus wurden mit einem isoperibolen aneroiden Mikrokolorimeter^[9] sowie mit einem wassergeführten isoperibolen Makrokolorimeter^[10] gemessen (Tabelle 1). Die Proben wurden zu Tabletten gepreßt und durch Erhitzen auf 350 °C im Vakuum (10⁻⁴ bar, 2 h) von absorbiertem Schutzgas befreit, im Vakuum abgekühlt und erst unmittelbar vor der Einwaage mit N₂ belüftet. In Vorversuchen wurde die Stabilität der Proben in der Verbrennungsbombe geprüft. Unter den dort vor der Zündung herrschenden Bedingungen (30 bar O₂, wassergesättigt) nahm das Gewicht der Proben reversibel zu. In 0.5 h wurden 1–2 mol O₂ pro mol Fulleren aufgenommen; C₇₀ absorbierte in 1 d sogar > 5 mol O₂ pro mol. Laut HPLC-Analyse wurde die Probe dadurch nicht verändert, insbesondere der Anteil an Oxid war nicht größer geworden. Ein Kontrollversuch mit einer in Polyethylen unter N₂ eingeschweißten Tablette von C₆₀ ergab einen ΔH_c^\ominus -Wert, der innerhalb der Streubreite der anderen Messungen mit nicht gekapselten Proben lag (Tabelle 1, Versuch 2). Die Verbrennung von C₆₀

Tabelle 1. Meßergebnisse repräsentativer Verbrennungsexperimente mit den Fullerenen C₆₀ und C₇₀ [a].

Probe Kalorimeter	C ₆₀ Mikro [b]	C ₆₀ Makro [c]	C ₇₀ Mikro [b]	C ₇₀ Mikro [b]	C ₇₀ Makro [c]
ϵ_{calor} [J K ⁻¹]	1481.04	25088.10	1474.78	1474.78	25088.10
($\pm s$) [%] [d]	(± 0.018)	(± 0.0042)	(± 0.020)	(± 0.020)	(± 0.0042)
m (Fulleren) [g]	0.038343	0.025349	0.039070	0.044296	0.260105
m' (Faden) [g]	0.000500	0.000914	0.000697	0.000636	0.000924
m'' (PE) [g] [e]	—	0.474686	—	—	—
ΔT_c [K] [f]	0.93492	0.91327	0.95600	1.08061	0.37177
$\epsilon_{\text{color}} (-\Delta T_c)$ [J]	-1384.66	-22912.2	-1409.91	-1593.68	9327.07
$\epsilon_{\text{cont}} (-\Delta T_c)$ [J] [g]	-2.57	-12.67	-2.59	-5.07	-8.1
$\Delta E_{\text{kor.}}$ [J] [h]	1.19	7.65	1.22	2.13	7.58
ΔE_{Rufl} [J] [i]	—	—	—	-1.38	-3.34
$\Delta E_{\text{Zers.}} (\text{HNO}_3)$ [J] [k]	—	0.03	—	—	—
$-m'\Delta u_c$ (Faden) [J]	8.48	15.48	11.82	10.78	15.65
$-m''\Delta u_c$ (PE) [J]	—	21991.2	—	—	—
Δu_c (Fulleren) [J g ⁻¹]	-35982	-35921	-35780	-35783	-35795
ΔH_c° (Fulleren) [kJ mol ⁻¹]	-25928	-25896	-30083	-30086	-30096

[a] Meß- und Rechengrößen siehe Lit. [12]; Auftriebskorrektur der Wägung vorgenommen mit $\rho = 1.76$ (C₆₀) und 1.69 g cm⁻³ (C₇₀), $T_h = 25^\circ\text{C}$, p^i (Gas) = 30.00 atm (30.45 bar), $T^i = 25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$, Δu_c (Faden) = $-16945 \pm 4 \text{ J g}^{-1}$. [b] Aneroides Mikrokolorimeter Lit. [9], $V_{\text{bombe}} = 0.046 \text{ L}$, $\Delta E_{\text{Zünd}} = 1.51 \text{ J}$, m^i (H₂O) = 0.23 g, $m_{\text{Platin}} = 2.461 \text{ g}$. [c] Wassergerührtes Makrokalorimeter Lit. [10], $V_{\text{bombe}} = 0.266 \text{ L}$, $\Delta E_{\text{Zünd}} = 1.46 \text{ J}$, m^i (H₂O) = 0.78 g, $m_{\text{Platin}} = 13.13 \text{ g}$. [d] Aus Eichmessungen mit Benzoesäure NBS 39i (National Bureau of Standards Reference Probe 39i); s: Standardabweichung des Mittelwertes. [e] Ampulle aus Polyethylen, Δu_c (PE) = $-46372.9 \pm 2.9 \text{ J g}^{-1}$. [f] $\Delta T_c = T^i - T^f + \Delta T_{\text{kor.}}$. [g] $\epsilon_{\text{cont}} (-\Delta T_c) = \epsilon_{\text{cont}} (T^i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}} (T_h - T^f + \Delta T_{\text{kor.}})$. [h] Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit. [12]. [i] Wärmekorrektur der unvollständigen Verbrennung (33 J pro mg Ruß), Lit. [11]. [k] Wärmekorrektur wegen der Bildung von salpetriger und Salpetersäure (titriert).

verlief immer vollständig, die von C₇₀ teilweise unter Bildung von Rußspuren im Tiegel. Diese wurden ausgewogen und bei der Berechnung berücksichtigt^[11]. Die Umrechnung auf den isothermen Bombenprozeß mit $c_p = 0.71$ (C₆₀) und $0.79 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (C₇₀) und auf Standardbedingungen erfolgte nach dem üblichen Verfahren^[12]. Tabelle 1 zeigt Meßwerte und Ergebnisse repräsentativer Verbrennungsexperimente in den beiden Kalorimetern. Die ΔH_c° -Werte, deren Mittelwerte und die daraus errechneten Standardbildungsenthalpien ΔH_f° von C₆₀ und C₇₀ sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Verunreinigung von 0.44 % C₆₀ in der C₇₀-Probe verfälscht die Verbrennungsenthalpie nur um 0.7 kJ mol^{-1} ; die Verunreinigung von 0.18 % C₆₀O^[13] in der C₆₀-Probe verursacht eine Abweichung von -0.5 kJ mol^{-1} . Auf eine Korrektur der Meßwerte wurde daher verzichtet.

Tabelle 2. Kalorimetrisch bestimmte Verbrennungsenthalpien ΔH_c° (c) und Standardbildungsenthalpien ΔH_f° (c) von C₆₀ und C₇₀ [kJ mol⁻¹].

	C ₆₀	C ₇₀
ΔH_c° (c)	-25928	-30083
	-25983	-30128
	-25966	-30086
	-25900	-30124
	-25913	-30096
		-30078
Mittelwerte	-25937	-30101
$\pm s$ [a]	± 16	± 10
	(= 0.061 %)	(= 0.033 %)
ΔH_f° (c)	2327	2555
$\pm s$ [b]	± 17	± 12
ΔH_f° (c,C) pro C-Atom	38.78 [c]	36.50 [d]
	± 0.28	± 0.17

[a] Standardabweichung des Mittelwertes. [b] Standardabweichungen aller Messungen berücksichtigt. [c] $9.269 \pm 0.068 \text{ kcal mol}^{-1}$. [d] $8.724 \pm 0.041 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Zum Vergleich wurde die Standardbildungsenthalpie in der Gasphase ΔH_f° (g,C) für ein C-Atom unter Verwendung der für C₆₀ bestimmten Sublimationsenthalpie $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$ ^[14] errechnet (Tabelle 3). Mit dem MM3-Programm^[16] errechneten wir mit dem iterativen Kraftfeld-MO-Verfahren die in Tabelle 3 angegebenen ΔH_f° (g,C)-Werte für die beiden Fullerene.

Tabelle 3. Bildungsenthalpie ΔH_f° (g,C) pro C-Atom von C₆₀ und C₇₀ [kcal mol⁻¹] [a].

	Methode	Lit.	ΔH_f° (g,C) pro C-Atom	$\pm s$ [b]
C ₆₀	exp.		10.16	0.06
	exp.	[4]	10.01	0.02
	exp.	[5]	10.58	0.06
	exp.	[6]	9.98	0.06
	exp.	[7]	10.01	0.06
	MM3		9.49	
	Inkrement	[17]	10.57	
C ₇₀	MNDO	[18]	14.5	
	exp.		9.65	0.03
	exp.	[6]	9.03	
	MM3		9.10	
	Inkrement	[17]	9.27	
	MNDO	[18]	13.4	
	ab initio	[19]	($\Delta -0.91$, C ₆₀ = 0.0) [c]	

[a] Mit $\Delta H_{\text{sub}}^\circ$ (298 K, pro C-Atom) = $0.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ [14]. ΔH_f° (298 K, pro C-Atom, Graphit) = 0, ΔH_f° (298 K, pro C-Atom, Diamant) = $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (1 kcal = 4.184 kJ). [b] Aus der Streubreite der Verbrennungsenthalpie der kristallinen Proben. [c] Hartree-Fock/Double-Zeta-Plus-Polarization(HF/DZP)-Energie von MNDO-Strukturen relativ zu C₆₀.

Die erneute Bestimmung der Bildungsenthalpie ΔH_f° (g,C) pro C-Atom von C₆₀ anhand von sublimiertem Material führte zu einem geringfügig erhöhten Wert ($10.16 \text{ kcal mol}^{-1}$) gegenüber dem früher von uns ermittelten ($10.01 \text{ kcal mol}^{-1}$). Beide sind in relativ guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kiyobayashi et al.^[6] sowie Diogo et al.^[7]. Das Rechenverfahren MM3 kommt mit etwas niedrigeren und das Inkrement-Verfahren mit etwas höheren Werten dem experimentellen Wert am nächsten. Die Werte aus den MNDO-Rechnungen (MNDO = Modified Neglect of Differential Overlap) liegen hingegen wesentlich höher. Die auf der Basis von Strukturen aus MNDO-Näherungen errechneten relativen ab-initio-Energien (LYP/DZP)^[19] geben die Energiedifferenz zwischen den beiden Fullerenen gut wieder.

Für C₇₀ ergibt sich aus dem Experiment ein um $0.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedrigerer Wert für ΔH_f° (g,C) ($9.65 \text{ kcal mol}^{-1}$) als für Buckminsterfulleren. Dies kann durchaus als erste Bestätigung für den vorhergesagten Trend zur Abnahme der Bildungsenthalpie von Fullerenen mit steigender C-Zahl gewertet werden. Da-

bei darf man allerdings nicht vergessen, daß bei den höheren Fullerenen C_n mit $n \geq 78$ eine beträchtliche Anzahl von unterschiedlich gespannten Isomeren auftreten kann, die sich in ihrem Energieinhalt zum Teil stark unterscheiden^[20]. Bei der theoretischen Berechnung der Bildungsenthalpie von C_{70} schneiden ebenfalls MM3 und das Inkremente-Verfahren am besten ab (beide liefern leicht niedrigere Werte als das Experiment), während MNDO wiederum einen wesentlich höheren Wert ergibt. Die beiden erstgenannten Verfahren eignen sich somit besser für die Abschätzung der Bildungsenthalpie von höheren Fullerenen, denn mangels ausreichender Materialmengen für eine experimentelle Bestimmung wird man bei diesen Kohlenstoffmolekülen noch eine Weile auf theoretische Berechnungen angewiesen sein.

Eingegangen am 11. Dezember 1993 [Z 6557]

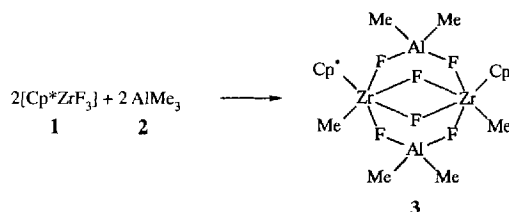
Reaktionen von $[(C_5Me_5)ZrF_3]$ mit $AlMe_3$ – Synthese und Struktur eines Zirconium-Aluminium-Kohlenstoff-Clusters **

Axel Herzog, Herbert W. Roesky*, Zdirad Zak und Mathias Noltemeyer

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Organometallfluoride der Elemente der 4. Gruppe sind bislang noch wenig erforscht. Unsere Untersuchungen zur Reaktivität des kürzlich von uns erstmals synthetisierten $[Cp^*ZrF_3] 1$ ^[1] ($Cp^* = C_5Me_5$) ergaben, daß diese Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator für die Polymerisation von Ethylen geeignet ist^[2]. Brintzinger, Kaminsky und Sinn haben durch ihre grundlegenden Arbeiten zeigen können, daß dafür Alkylderivaten von Metallocenen der 4. Gruppe eine zentrale Bedeutung zukommt^[3].

Um die Katalyseaktivität von **1** zu verstehen, war zu prüfen, ob an **1** ein selektiver Austausch der Fluoratome gegen Alkylgruppen möglich ist. Wir fanden nun, daß bei der Reaktion von **1** mit $AlMe_3$ **2** im Molverhältnis 1:1 wie erwartet Methylgruppen vom Aluminium auf Zirconium übertragen werden und **3** gebildet wird.



Das entstehende Me_2AlF bildet nicht das bekannte Tetramer^[4]. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)^[5] zeigt Me_2AlF erstmals als Komplexligand, wobei die Fluoratome verbrückend sind. Es werden sowohl Zr-F-Zr- als auch Zr-F-Al-Brücken gebildet (Zr-F 211.1–217.9 pm, Al-F 176.5–178.6 pm). Die Zirconiumatome haben eine verzerrt oktaedrische und die Aluminiumatome eine verzerrt tetraedrische Umgebung.

Die Zr-C-Bindungslänge der $ZrMe$ -Einheit in **3** (im Mittel 228.3 pm) gleicht denen in $[(C_5H_5)_2ZrMe_2]$ ^[6] (227.3(5), 228.0(5) pm), während im $[(Me_2C_5H_3)_2ZrMe]^+$ -Kation^[7] die entsprechende Zr-C-Bindung erwartungsgemäß kürzer ist (225.2(4) pm). Dieser Trend kann durch die geringere Elektrophilie im $[(Me_2C_5H_3)_2ZrMe]^+$ -Kation und die damit verbundene stärkere ZrMe-Bindung erklärt werden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **3** findet man drei Signale (Intensitätsverhältnis 4:1:1), d. h. die aus dem Festkörper bekannte Molekülstruktur liegt auch in Lösung vor.

Bemerkenswerterweise wird ausschließlich das *cis*-Produkt **3** gebildet. 1H - und ^{19}F -NMR-Messungen von **3** bei 70 °C geben keinen Hinweis auf ein Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer. Eine derartige stereoselektive Substitution, die bei Metallocenen bisher nicht bekannt war, fanden wir auch bei der entsprechenden Hafnium-Verbindung^[8].

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. A. Herzog, Dr. Z. Zak, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int + 551/393373.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, der Hoechst AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. Z. Z. dankt der Europäischen Union für ein Stipendium.

- [1] a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1993**, *363*, 685–693; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354–358.
- [3] a) *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**; b) *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox), Pergamon Press, Oxford, **1993**; c) *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98–175 (Themenheft).
- [4] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63–64.
- [5] W. V. Steele, R. D. Chirico, N. K. Smith, W. E. Billups, P. R. Elmore, A. E. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4731–4733.
- [6] T. Kiyobayashi, M. Sakiyama, *Annual Report of Microcalorimetry Research Center (Faculty of Science, Osaka University)* **1992**, *13*, 58; *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 269–273.
- [7] H. P. Diogo, M. E. Minas da Pielade, T. J. S. Dennis, J. P. Hara, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3541–3544.
- [8] a) B. L. Zhang, C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B.* **1992**, *46*, 7333–7336; b) J. Tersoff, *ibid.* **1992**, *46*, 15546–15546.
- [9] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **1984**, *79*, 149–159.
- [10] S. Sunner in *Combustion Calorimetry, Vol. 1* (Hrsg.: S. Sunner, M. Månsson), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Kap. 2. Das Kalorimeter aus dem Chemical Center, Universität Lund, Schweden, wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, mit einer Temperiereinheit für das Außenbad versehen (Temperatur-Konstanz ± 0.001 K). Wir danken der BASF für die Überlassung dieses Kalorimeters.
- [11] A. J. Head, W. D. Good, C. Mosselman in *Combustion Calorimetry, Vol. 1* (Hrsg.: S. Sunner, M. Månsson), Pergamon Press, Oxford, **1979**, Kap. 8.
- [12] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington in *Experimental Thermochemistry, Vol. 1* (Hrsg.: F. D. Rossini), Interscience, New York, **1956**, Kap. 6.
- [13] Für $C_{60}O$ läßt sich $\Delta H_f^\circ(g) = 2110 \text{ kJ mol}^{-1}$ errechnen mit der isodesmischen Reaktion ($\Delta H_r^\circ(g)$ [kJ mol⁻¹]): $C_{60}H_2$ (2078.5 aus MM3-Rechnung [13a]) + Oxiran (–52.6 [13b]) → Ethan (–83.8 [13b]) + $C_{60}O$. a) Zur Erzeugung von und Kraftfeldrechnung an hydrierten Fullerenen: M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, E. E. B. Campbell, R. Tellmann, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *34*, 7729–7732. b) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. B. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [14] ΔH_{sub} (298 K, pro C-Atom) = $0.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ extrapoliert [15] aus dem von C_{60} gemessenen ΔH_{sub} (707 K, pro C-Atom) = $0.67 \text{ kcal mol}^{-1}$ [5] mit C_p (c, gemessen) [5] und C_p (g, geschätzt) [5].
- [15] C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chal, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2944–2946.
- [16] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551, 8566, 8576. – Technical Utilisation Corp. Inc., 235 Glen Village Court, Powell, OH 43065, USA.
- [17] D. A. Armitage, C. W. Bird, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5811–5812.
- [18] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704–3714.
- [19] J. Cioslowski, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 389–393.
- [20] a) F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science (Washington)* **1992**, *254*, 1768–1770; b) Z. Slawina, J.-P. François, M. Kolb, D. Bakowies, W. Thiel, *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 221–230.