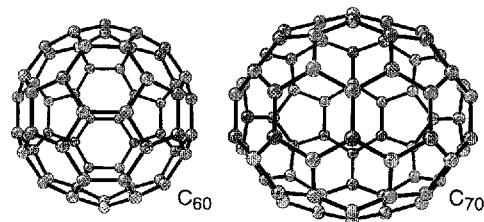


## C<sub>70</sub> ist stabiler als C<sub>60</sub>: experimentelle Bestimmung der Bildungswärme von C<sub>70</sub> \*\*

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 C<sub>60</sub> so richtig entwickelte<sup>[1]</sup>, waren die ersten beiden Jahre nach der Entdeckung des Verfahrens zur Herstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen durch Krätschmer und Huffman<sup>[2]</sup> vor allem von der Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Fullerene geprägt<sup>[3]</sup>. Es dauerte allerdings über ein Jahr bis eine fundamentale thermodynamische Größe des Buckminsterfullerens, seine Verbrennungswärme, vorlag<sup>[4-7]</sup>. Dieser Zeitraum war bedingt durch die Schwierigkeiten sowohl bei der Darstellung ausreichender Mengen an hochreinem C<sub>60</sub> wie auch bei der nach wie vor nicht trivialen Durchführung akkurate kalorimetrischer Messungen mit kleinen Substanzmengen. Beide Probleme spiegeln sich in den zum Teil recht unterschiedlichen Literaturdaten<sup>[4-7]</sup> 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 Fullerenestrukturen ist, sondern auch die schon lange vor dessen Nachweis gestellte Frage nach der Beständigkeit von C<sub>60</sub> und darüber hinaus von hochgespannten Verbindungen im allgemeinen klären hilft.

C<sub>60</sub> – 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<sub>n</sub> ( $n \geq 70$ ) 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<sup>[8]</sup>. Die hier beschriebene Bestimmung der Verbrennungswärme von C<sub>70</sub> liefert jetzt den zweiten experimentellen Punkt auf der Kurve, die die thermodynamische Stabilität als Funktion der Fullerengröße 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. +49/2103-5987

Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +41/261-3524

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 C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> bot sich an, da uns jetzt hochreine sublimierte Substanzproben in ausreichenden Mengen von der Firma Hoechst AG zur Verfügung standen. „Gold grade C<sub>60</sub>“ und „Gold grade C<sub>70</sub>“ 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-

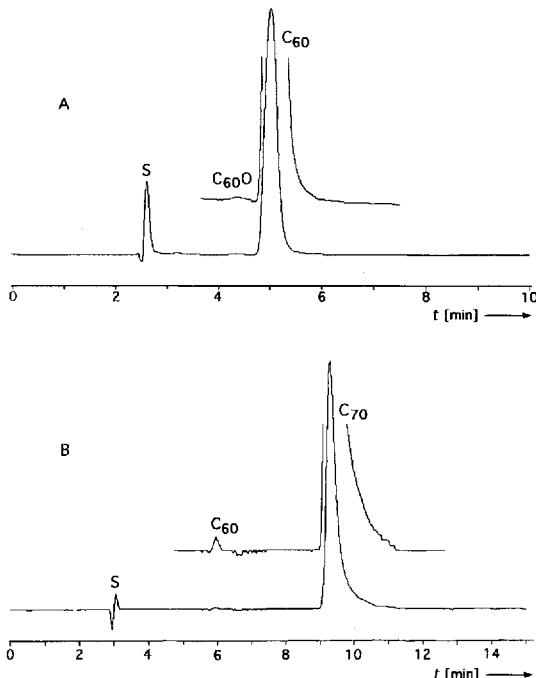


Abb. 1. HPLC-Chromatogramme der sublimierten C<sub>60</sub>- (A) und C<sub>70</sub>-Proben (B). Bedingungen: Vydac-201TP54-Umkehrphasen-C18-Säule, 250 × 4.6 mm, Acetonitril/Toluol 1/1, 1 mL min<sup>-1</sup>, λ = 310 nm, S = Lösungsmittelpeak.

ren Extinktionskoeffizienten von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> ergaben sich daraus die Zusammensetzungen der C<sub>60</sub>-Probe zu 99.82% C<sub>60</sub> und 0.18% C<sub>60</sub>O sowie der C<sub>70</sub>-Probe zu 0.44% C<sub>60</sub> und 99.56% C<sub>70</sub>. HPLC-Analysen mit reinem Hexan als Eluens und Detektion bei 254 nm bestätigen, daß die Proben kein Toluol aus den der Sublimation vorausgehenden Arbeitsgängen enthielten.

Die Verbrennungsenthalpien  $\Delta H_c^\circ$  wurden mit einem isoperibolten aneroiden Mikrokalorimeter<sup>[9]</sup> sowie mit einem wassergeführten isoperibolten Makrokalorimeter<sup>[10]</sup> gemessen (Tabelle 1). Die Proben wurden zu Tabletten gepreßt und durch Erhitzen auf 350 °C im Vakuum (10<sup>-4</sup> bar, 2 h) von absorbiertem Schutzgas befreit, im Vakuum abgekühlt und erst unmittelbar vor der Einwaage mit N<sub>2</sub> belüftet. In Vorversuchen wurde die Stabilität der Proben in der Verbrennungsbombe geprüft. Unter den dort vor der Zündung herrschenden Bedingungen (30 bar O<sub>2</sub>, wassergesättigt) nahm das Gewicht der Proben reversibel zu. In 0.5 h wurden 1–2 mol O<sub>2</sub> pro mol Fullerene aufgenommen; C<sub>70</sub> absorbierte in 1 d sogar > 5 mol O<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> eingeschweißten Tablette von C<sub>60</sub> ergab einen  $\Delta H_c^\circ$ -Wert, der innerhalb der Streubreite der anderen Messungen mit nicht gekapselten Proben lag (Tabelle 1, Versuch 2). Die Verbrennung von C<sub>60</sub>

Tabelle 1. Meßergebnisse repräsentativer Verbrennungsexperimente mit den Fullerenen C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> [a].

Probe Kalorimeter	C <sub>60</sub> Mikro [b]	C <sub>60</sub> Makro [c]	C <sub>70</sub> Mikro [b]	C <sub>70</sub> Mikro [b]	C <sub>70</sub> Makro [c]
$\varepsilon_{\text{color}} [\text{JK}^{-1}]$	1481.04	25088.10	1474.78	1474.78	25088.10
( $\pm s$ ) [%] [d]	( $\pm 0.018$ )	( $\pm 0.0042$ )	( $\pm 0.020$ )	( $\pm 0.020$ )	( $\pm 0.0042$ )
$m$ (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	—	—	—
$\Delta T_c$ [K] [f]	0.93492	0.91327	0.95600	1.08061	0.37177
$\varepsilon_{\text{color}} (-\Delta T_c)$ [J]	-1384.66	-22912.2	-1409.91	-1593.68	9327.07
$\varepsilon_{\text{cont}}$ ( $-\Delta T_c$ ) [J] [g]	-2.57	-12.67	-2.59	-5.07	-8.1
$\Delta E_{\text{korr.}}$ [J] [h]	1.19	7.65	1.22	2.13	7.58
$\Delta E_{\text{Ruf}}$ [J] [i]	—	—	—	1.38	-3.34
$\Delta E_{\text{pers.}}$ (HNO <sub>3</sub> ) [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	—	—	—
$\Delta u_c$ (Fulleren) [J g <sup>-1</sup> ]	-35982	-35921	-35780	-35783	-35795
$\Delta H_c^\infty$ (Fulleren) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-25928	-25896	-30083	-30086	-30096

[a] Meß- und Rechengrößen siehe Lit. [12]; Auftriebskorrektur der Wägung vorgenommen mit  $\rho = 1.76$  (C<sub>60</sub>) und 1.69 g cm<sup>-3</sup> (C<sub>70</sub>),  $T_b = 25^\circ\text{C}$ ,  $p^i$  (Gas) = 30.00 atm (30.45 bar),  $T^f = 25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ ,  $\Delta u_c$  (Faden) = -16945 ± 4 J g<sup>-1</sup>. [b] Aneroides Mikrokalorimeter Lit. [9],  $V_{\text{Bombe}} = 0.046$  L,  $\Delta E_{\text{Zünd}} = 1.51$  J,  $m^i$  (H<sub>2</sub>O) = 0.23 g,  $m_{\text{plat}} = 2.461$  g. [c] Wassergerührtes Makrokalorimeter Lit. [10],  $V_{\text{Bombe}} = 0.266$  L,  $\Delta E_{\text{Zünd}} = 1.46$  J,  $m^i$  (H<sub>2</sub>O) = 0.78 g,  $m_{\text{plat}} = 13.13$  g. [d] Aus Eichmessungen mit Benzoësäure NBS 39i (National Bureau of Standards Reference Probe 39i); s: Standardabweichung des Mittelwertes. [e] Ampulle aus Polyethylen,  $\Delta u_c$  (PE) = -46372.9 ± 2.9 J g<sup>-1</sup>. [f]  $\Delta T_c = T^f - T^i + \Delta T_{\text{korr.}}$  [g]  $\varepsilon_{\text{cont}} (-\Delta T_c) = \varepsilon_{\text{cont}}^i (T^i - T_b) + \varepsilon_{\text{cont}}^f (T_b - T^f + \Delta T_{\text{korr.}})$ . [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 C<sub>70</sub> teilweise unter Bildung von Rußspuren im Tiegel. Diese wurden ausgewogen und bei der Berechnung berücksichtigt<sup>[11]</sup>. Die Umrechnung auf den isothermen Bombenprozeß mit  $c_p = 0.71$  (C<sub>60</sub>) und 0.79 JK<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (C<sub>70</sub>) und auf Standardbedingungen erfolgte nach dem üblichen Verfahren<sup>[1,2]</sup>. Tabelle 1 zeigt Meßwerte und Ergebnisse repräsentativer Verbrennungsexperimente in den beiden Kalorimetern. Die  $\Delta H_c^\infty$ -Werte, deren Mittelwerte und die daraus errechneten Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\infty$  von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Verunreinigung von 0.44% C<sub>60</sub> in der C<sub>70</sub>-Probe verfälscht die Verbrennungsenthalpie nur um 0.7 kJ mol<sup>-1</sup>; die Verunreinigung von 0.18% C<sub>60</sub>O<sup>[13]</sup> in der C<sub>60</sub>-Probe verursacht eine Abweichung von -0.5 kJ mol<sup>-1</sup>. Auf eine Korrektur der Meßwerte wurde daher verzichtet.

Tabelle 2. Kalorimetrisch bestimmte Verbrennungsenthalpien  $\Delta H_c^\infty$  (c) und Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\infty$  (c) von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> [kJ mol<sup>-1</sup>].

	C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>
$\Delta H_c^\infty$ (c)	-25928	-30083
	-25983	-30128
	-25966	-30086
	-25900	-30124
	-25913	-30096
		-30078
Mittelwerte	-25937	-30101
$\pm s$ [a]	±16	±10
	(= 0.061%)	(= 0.033%)
$\Delta H_f^\infty$ (c)	2327	2555
$\pm s$ [b]	±17	±12
$\Delta H_f^\infty$ (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]  $9.269 \pm 0.068$  kcal mol<sup>-1</sup>. [d]  $8.724 \pm 0.041$  kcal mol<sup>-1</sup>.

Zum Vergleich wurde die Standardbildungsenthalpie in der Gasphase  $\Delta H_f^\infty$  (g,C) für ein C-Atom unter Verwendung der für C<sub>60</sub> bestimmten Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{sub}}^\infty$ <sup>[14]</sup> errechnet (Tabelle 3). Mit dem MM3-Programm<sup>[16]</sup> errechneten wir mit dem iterativen Kraftfeld-MO-Verfahren die in Tabelle 3 angegebenen  $\Delta H_f^\infty$  (g,C)-Werte für die beiden Fullerene.

Tabelle 3. Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^\infty$  (g,C) pro C-Atom von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> [kcal mol<sup>-1</sup>] [a].

	Methode	Lit.	$\Delta H_f^\infty$ (g,C) pro C-Atom	±s [b]
C <sub>60</sub>	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	
	Inkrementa	[17]	10.57	
	MNDO	[18]	14.5	
C <sub>70</sub>	exp.		9.65	0.03
	exp.	[6]	9.03	
	MM3		9.10	
	Inkrementa	[17]	9.27	
	MNDO	[18]	13.4	
	ab initio	[19]	(Δ -0.91, C <sub>60</sub> = 0.0) [c]	

[a] Mit  $\Delta H_{\text{sub}}^\infty$  (298 K, pro C-Atom) = 0.93 kcal mol<sup>-1</sup> [14].  $\Delta H_f$  (298 K, pro C-Atom, Graphit) = 0,  $\Delta H_f$  (298 K, pro C-Atom, Diamant) = 0.4 kcal mol<sup>-1</sup> (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 C<sub>60</sub>.

Die erneute Bestimmung der Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^\infty$  (g,C) pro C-Atom von C<sub>60</sub> anhand von sublimiertem Material führte zu einem geringfügig erhöhten Wert (10.16 kcal mol<sup>-1</sup>) gegenüber dem früher von uns ermittelten (10.01 kcal mol<sup>-1</sup>). Beide sind in relativ guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kiyobayashi et al.<sup>[6]</sup> sowie Diogo et al.<sup>[7]</sup>. Das Rechenverfahren MM3 kommt mit etwas niedrigeren und das Inkrementa-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)<sup>[19]</sup> geben die Energiedifferenz zwischen den beiden Fullerenen gut wieder.

Für C<sub>70</sub> ergibt sich aus dem Experiment ein um 0.51 kcal mol<sup>-1</sup> niedrigerer Wert für  $\Delta H_f^\infty$  (g,C) (9.65 kcal mol<sup>-1</sup>) 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<sup>[20]</sup>. Bei der theoretischen Berechnung der Bildungsenthalpie von  $C_{70}$  schneiden ebenfalls MM3 und das Inkrementen-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]

- [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. Måansson), 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  $\pm 0.001$  K). Wir danken der BASF für die Überlassung dieses Kalimeters.
- [11] A. J. Head, W. D. Good, C. Mosselman in *Combustion Calorimetry, Vol. 1* (Hrsg.: S. Sunner, M. Måansson), 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 ( $\Delta H_f^\circ(g)$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]):  $C_{60}H_2$  (2078.5 aus MM3-Rechnung [13a]) + Oxiran ( $-52.6$  [13b])  $\rightarrow$  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*, 7729–732. b) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. B. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, 1986.
- [14]  $\Delta H_{\text{sub}}$  (298 K, pro C-Atom) = 0.93 kcal mol<sup>-1</sup> extrapoliert [15] aus dem von  $C_{60}$  gemessenen  $\Delta H_{\text{sub}}$  (707 K, pro C-Atom) = 0.67 kcal mol<sup>-1</sup> [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. Lii, *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. Ciosowski, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 389–393.
- [20] a) F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettil, 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.

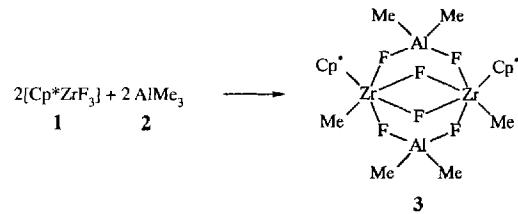
## Reaktionen von $[(C_5Me_5)ZrF_3]$ mit $AlMe_3$ – Synthese und Struktur eines Zirconium-Aluminium-Kohlenstoff-Clusters \*\*

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**<sup>[1]</sup> ( $Cp^* = C_5Me_5$ ) ergaben, daß diese Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator für die Polymerisation von Ethylen geeignet ist<sup>[2]</sup>. Brintzinger, Kaminsky und Sinn haben durch ihre grundlegenden Arbeiten zeigen können, daß dafür Alkylderivate von Metallocenen der 4. Gruppe eine zentrale Bedeutung zukommt<sup>[3]</sup>.

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<sup>[4]</sup>. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abb. 1)<sup>[5]</sup> 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  $[(C_5H_5)_2ZrMe_2]$ <sup>[6]</sup> (227.3(5), 228.0(5) pm), während im  $[(Me_2C_5H_3)_2ZrMe]^+$ -Kation<sup>[7]</sup> die entsprechende Zr-C-Bindung erwartungsgemäß kürzer ist (225.2(4) pm). Dieser Trend kann durch die geringere Elektronendichte 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<sup>[8]</sup>.

[\*] 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.