

- [5] B. L. Horecker, O. Tsolas, C. Y. Lai in *The Enzymes*, Vol. VII (Hrsg.: P. D. Boyer), Academic Press, New York, 1972, S. 213–258.
- [6] J. Sygusch, D. Beaudry, M. Allaire, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 7846–7850; S. J. Gamblin, G. J. Davies, J. M. Grimes, R. M. Jackson, J. A. Littlechild, H. C. Watson, *J. Mol. Biol.* **1991**, *219*, 573–576; G. Hester, O. Brenner-Holzach, F. A. Rossi, M. Struck-Donatz, K. H. Winterhalter, J. D. G. Smit, K. Piontek, *FEBS Lett.* **1991**, *292*, 237–242.
- [7] J. A. Littlechild, H. C. Watson, *Trends Biochem. Sci.* **1993**, *18*, 36–39; A. J. Morris, D. R. Tolan, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 1095–1100; *Biochemistry* **1994**, *33*, 12 291–12 297.
- [8] A. S. Mildvan, R. D. Kobes, W. J. Rutter, *Biochemistry* **1971**, *10*, 1191–1204; K. D. Collins, *J. Biol. Chem.* **1974**, *249*, 136–142. Das Hydroxamat **13** wurde unter Abwandlung der Literaturvorschrift hergestellt.
- [9] G. M. Smith, A. S. Mildvan, E. T. Harper, *Biochemistry* **1980**, *19*, 1248–1255; G. M. Smith, A. S. Mildvan, *ibid.* **1981**, *20*, 4340–4346; B. S. Szergold, K. Ugurbil, T. R. Brown, *Arch. Biochem. Biophys.* **1995**, *317*, 244–252.
- [10] J. G. Belasco, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1983**, *22*, 122–129; J. T. Kadonaga, J. R. Knowles, *ibid.* **1983**, *22*, 130–136.
- [11] a) M. K. Dreyer, G. E. Schulz, *J. Mol. Biol.* **1993**, *231*, 549–553; b) M. K. Dreyer, Dissertation, Universität Freiburg, **1995**.
- [12] W.-D. Fessner, A. Schneider, O. Eyrisch, G. Sinerius, J. Badia, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1183–1192; W.-D. Fessner, J. Badia, O. Eyrisch, A. Schneider, G. Sinerius, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5231–5234.
- [13] S. Göttlicher, P. Ochsenreiter, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 391–397. Verwandte Pentakoordination katalytisch aktiver Zinkatome durch Hydroxamat-inhibitoren ist für mehrere Metalloproteasen bekannt: M. A. Holmes, B. W. Matthews, *Biochemistry* **1981**, *20*, 6912–6920; A. F. Monzingo, B. W. Matthews, *ibid.* **1984**, *23*, 5724–5729; M. F. Browner, W. W. Smith, A. L. Castelano, *ibid.* **1995**, *34*, 6602–6610; F. Grams, M. Crimmin, L. Hinnes, P. Huxley, M. Pieper, H. Tschesche, W. Bode, *ibid.* **1995**, *34*, 14012–14020; J. C. Spurlino, A. M. Smallwood, D. D. Carlton, T. M. Banks, K. J. Vavra, J. S. Johnson, E. R. Cook, J. Falvo, R. C. Wahl, T. A. Pulvino, J. J. Wendoloski, D. L. Smith, *Proteins* **1994**, *19*, 98–109; F. Grams, P. Reinemer, J. C. Powers, T. Kleine, M. Pieper, H. Tschesche, R. Huber, W. Bode, *Eur. J. Biochem.* **1995**, *228*, 830–841.
- [14] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1810–1814; L. Bauer, O. Exner, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 419–428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 376–384.
- [15] I. Bertini, C. Luchinat in *Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine), University Science Books, Mill Valley, CA, USA, **1993**, S. 37–106.
- [16] R. A. Periana, R. Motiu-DeGrood, Y. Chiang, D. J. Hupe, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3923–3927.

Isolierung und Charakterisierung des Dimetallofullerens $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ **

Junqi Ding und Shihe Yang*

Eine Reihe von Metallofulleren sind in Milligrammengen zugänglich und konnten daher auch spektroskopisch charakterisiert werden^[1]. Zwar wurden bereits Metallofullerene des Typs $\text{Sc}_m@\text{C}_{2n}$ untersucht^[2], doch konzentriert sich das Interesse derzeit auf Monometallofullerene mit nur einem Metallatom innerhalb des Kohlenstoffkäfigs, z.B. $\text{M}@\text{C}_{82}$ ^[1]. Das erste lösliche Dimetallofulleren $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ wurde entdeckt, kurz nachdem eine Methode zur Synthese von Fullerenen in makroskopischen Mengen entwickelt worden war^[3]. Achiba et al. haben kürzlich über die Isolierung und elektrochemische Untersuchung von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ berichtet^[4]. Dieses Dimetallofulleren hat bessere Elektronenakceptor-Eigenschaften als jedes andere Metallofulleren vom Typ $\text{M}@\text{C}_{82}$. Derselben Arbeitsgruppe gelang auch

erstmalig die Derivatisierung von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ ^[5]. Rechnungen zeigten, daß sich das I_h -symmetrische C_{80} -Isomer mit seiner thermodynamischen und kinetischen Stabilität als Wirt zur Aufnahme von zwei La-Atomen im Inneren des Kohlenstoffkäfigs eignet^[4, 6]. Die außergewöhnliche Stabilität von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ erklärt sich dadurch, daß alle sechs Valenzelektronen der beiden La-Atome auf den C_{80} -Käfig übertragen werden. Die HOMOs des C_{80} -Käfigs sind mit den sechs Elektronen von zwei La-Atomen gerade voll besetzt, und somit liegt eine Struktur mit abgeschlossener Elektronenschale und großem HOMO-LUMO-Abstand vor. Die Oxidationszustände der Metallatome im Kohlenstoffkäfig konnten allerdings experimentell noch nicht direkt bestimmt werden.

Wir berichteten vor kurzem über eine Methode zur Isolierung von $\text{Ce}@\text{C}_{82}$ in hohen Ausbeuten sowie über dessen spektroskopische Charakterisierung^[7]. Dabei konnten wir zeigen, daß Ce in der Oxidationsstufe III vorliegt^[8]. Mit dieser Technik gelang uns nun auch die Abtrennung des neuen Dimetallofullerens $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$, das bereits, wie auch $\text{Ce}@\text{C}_{82}$, aus Laserdesorptions-Massenspektrometrie-Studien bekannt ist^[9]. Wir beschreiben hier die Isolierung von $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ und dessen Charakterisierung durch UV-VIS-NIR-Absorptions- und Röntgenphotoemissions(XPS)-Spektroskopie.

$\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ wurde durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) gereinigt und durch DCI-Massenspektrometrie (DCI = Desorption, chemische Ionisierung) im Negativ-Ionen-Modus als hochrein charakterisiert (Abb. 1). Aus dem Massenspektrum wurde eine Reinheit von >99 % abgeschätzt.

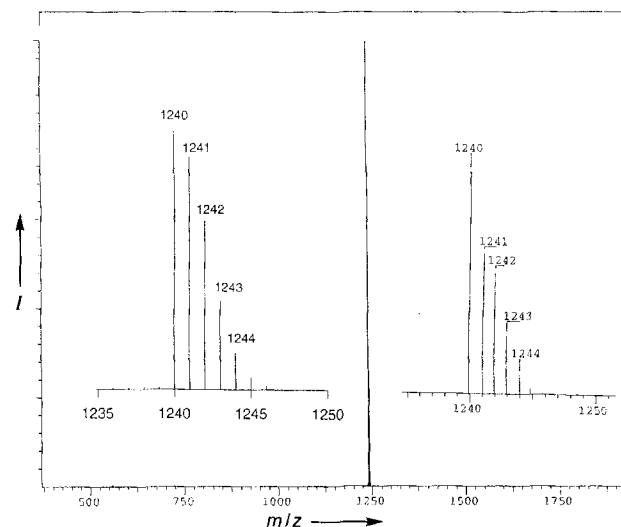


Abb. 1. Methan-DCI-Massenspektrum von HPLC-gereinigtem $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ im Negativ-Ionen-Modus. Berechnete (links) und gemessene (rechts) Isotopenverteilungen für $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ sind vergrößert dargestellt. I = Intensität (willkürliche Einheiten).

Das UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum von $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ wurde im Wellenlängenbereich von 300–2100 nm aufgenommen (Abb. 2). Das Spektrum zeigt eine mit steigender Wellenlänge monoton fallende Absorptionskurve ohne charakteristische, scharfe Absorptionsbanden. Ein solches Spektrum ohne signifikante Banden unterscheidet sich stark von denen der leeren Fullerene^[10] oder der Monometallofullerene^[11]. Whetten et al. schlugen I_h -Symmetrie für das C_{80} -Isomer in $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ vor, wodurch sich eine D_{2h} -Gesamtsymmetrie ergibt^[3, 9, 11]. Aktuelle Rechnungen^[6] stützen diesen Vorschlag. $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ kann demnach als $\text{La}_2^{3+}@\text{C}_{80}^{6-}$ beschrieben werden^[5, 6], wobei eine Struktur mit abgeschlossener Elektronenschale gebildet wird

[*] Prof. S. Yang, J. Ding
Department of Chemistry
Hong Kong University of Science and Technology
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)
Telefax: Int. + 2358 1594

[**] Die Autoren bedanken sich beim Department of Chemistry der HKUST für die Unterstützung des Fullerenprojektes. Teile dieser Arbeit wurden durch ein RGC-Grant (HKUST601/95P) der UGC in Hong Kong finanziert.

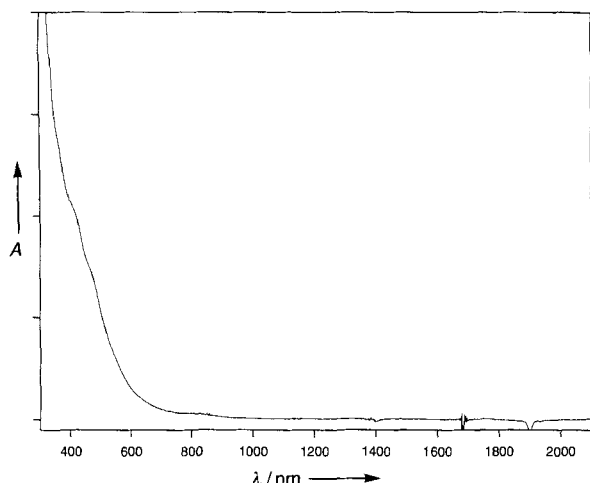


Abb. 2. UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum einer Lösung von $\text{Ce}_2@C_{80}$ in Toluol. A = Absorption (willkürliche Einheiten).

und der HOMO-LUMO-Abstand größer als der von $\text{M}@C_{82}$ ist (mit M = Seltenerdmetall). Auch in $\text{Ce}_2@C_{80}$ werden, wie unten gezeigt, die sechs Valenzelektronen der beiden Ce-Atome auf das C_{80} -Gerüst übertragen. Vermutlich bildet sich die gleiche Elektronenkonfiguration wie in $\text{La}_2@C_{80}$. Die durch die vollbesetzten HOMOs charakterisierte Elektronenkonfiguration von C_{80}^{6-} in $\text{Ce}_2@C_{80}$ könnte für das Fehlen jeglicher Absorptionsbanden im NIR-Bereich des aufgenommenen Spektrums verantwortlich sein.

Das XPS-Spektrum von $\text{Ce}_2@C_{80}$ im Bereich der Ce-3d- $3d_{3/2}$ - und - $3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus ist in Abbildung 3 zu sehen. Das

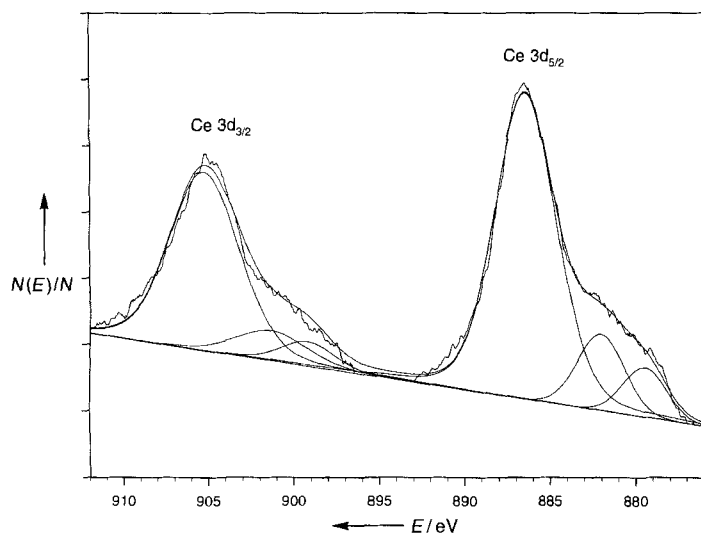


Abb. 3. XPS-Spektrum von $\text{Ce}_2@C_{80}$ auf Goldfolie im Bereich der Ce-3d-Rumpfniveaus. Die geglättete Linie beruht auf einer Kurvenanpassung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) an die Signale im Spektrum unter Berücksichtigung einer linearen Grundlinie. Das Auftreten von zwei Signalen ($3d_{3/2}$: Signal bei höherer Bindungsenergie; $3d_{5/2}$: Signal bei niedrigerer Bindungsenergie) ist auf die Spin-Bahn-Kopplung des 3d-Niveaus zurückzuführen. E = Bindungsenergie, $N(E)/N$ = Zählrate.

Spektrum ist mit zwei Signalen für das $3d_{3/2}$ - bzw. $3d_{5/2}$ -Niveau, in Richtung abnehmender Bindungsenergien, dem von $\text{Ce}@C_{82}$ recht ähnlich^[8]. Beide Signale bestehen aus einem Hauptpeak und einer schwachen Schulter. Beim $3d_{5/2}$ -Signal liegt der Hauptpeak aufgrund der ausschließlichen Abschirmung durch die umgebenden Fulleren-Orbitale auf der Seite

höherer Bindungsenergien (886.57 eV). Die schwache Schulter auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien (881.83 eV) ist auf die Anregung von Charge-Transfer-Übergängen zum leeren 4f-Niveau zurückzuführen^[12].

Ce^{4+} hat im XPS-Spektrum ein charakteristisches Signal (3d) bei einer Bindungsenergie von etwa 914 eV, das sich aus dem Übergang zur $3d^9 4f^0$ -Konfiguration ergibt^[13]. Die Intensität dieses Peaks wurde zur Abschätzung der Ce^{4+} -Konzentration verwendet^[14]. Da wir dieses charakteristische Signal bei einer Bindungsenergie von etwa 914 eV nicht beobachten, schließen wir für $\text{Ce}_2@C_{80}$ das Vorliegen von Ce^{4+} aus. Da für Ce^{2+} kein charakteristisches Signal im Bereich des 3d-Niveaus bekannt ist, kann hier nicht in gleicher Weise argumentiert werden. Lage und Form des Ce-3d-Signals im XPS-Spektrum von $\text{Ce}_2@C_{80}$ weisen jedoch große Ähnlichkeit mit denen von Certrihalogeniden auf^[15], so daß für das Ce-Atom in $\text{Ce}_2@C_{80}$ die Oxidationsstufe III abgeleitet wird. Das Verhältnis der Intensitäten von Signalen bei höheren und niedrigeren Bindungsenergien hängt stark von der Elektronegativität der Liganden ab^[16]. Wir konnten zeigen, daß die Elektronegativität des Fullerenkäfigs etwas geringer als die von Chlor ist. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung kamen wir auch im Fall von $\text{Ce}@C_{82}$ ^[8] und Weaver et al. im Fall von $\text{La}@C_{82}$ ^[17].

Tatsächlich scheinen die XPS-Spektren von $\text{Ce}_2@C_{80}$ und $\text{Ce}@C_{82}$ auf den ersten Blick nahezu identisch zu sein. Bei $\text{Ce}_2@C_{80}$ kann jedoch die Kurvenanpassung durch Hinzunahme weiterer Signale verbessert werden. In Abbildung 3 ist beispielsweise die Kurvenanpassung unter Einbeziehung eines schwachen, zusätzlichen Signals bei geringerer Bindungsenergie dargestellt. Die Kurvenanpassung kann durch Berücksichtigung eines weiteren schwachen Signals auf der Seite höherer Bindungsenergien, bezogen auf die beiden Hauptsignale, noch weiter optimiert werden. Einige schwächere Signale neben den Hauptsignalen und deren Schultern, charakteristisch für Ce^{3+} , deuten auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Ce^{3+} -Ionen im Kohlenstoffkäfig hin. Zur Bestätigung dieser Hypothese sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

Wir haben die erste erfolgreiche Isolierung des neuen endohedralen Dimetallofullerens $\text{Ce}_2@C_{80}$ beschrieben und dessen UV-VIS-NIR- und XPS-Spektren aufgenommen. Das UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum zeigt eine mit steigender Wellenlänge monoton abfallende Linie ohne diskrete Absorptionsbanden. Das XPS-Spektrum gibt Anlaß zu der Vermutung, daß die Ce-Atome als Ce^{3+} im Kohlenstoffkäfig vorliegen. In diesem Fall verbleibt an jedem der Metallatome je ein Valenzelektron. Die Untersuchung ihrer Spin-Spin-Kopplungen in der Umgebung des Kohlenstoffkäfigs ist eine interessante Aufgabe für die Zukunft.

Experimentelles

Die Vorgehensweisen zur Abscheidung von Metallofullerenen wurden bereits beschrieben^[7]. Ruß enthaltendes Metallofulleren wurde durch Verdampfung mit der Standard-Lichtbogenmethode gewonnen. Mischungen aus Graphit und Ceroxid oder Cercharbid werden dabei zu einem Stab geformt und als Anode für eine Gleichstrom-Entladung im Lichtbogen in einer Heliumatmosphäre von 50 Torr verwendet. Die Abtrennung des Metallofullerens vom Ruß geschah durch 8 h Extraktion mit siedendem *N,N*-Dimethylformamid (DMF, 99,9%, BDH) in einer Soxhlet-Apparatur. Nach dem Entfernen von DMF im Vakuum wurde ein schwarzes Pulver (ca. 1% des produzierten Rußes) erhalten. Der in Toluol lösliche Anteil wurde mit HPLC gereinigt unter Verwendung einer Buckyprep-Säule (4,6 mm × 250 mm, Cosmosil, Nacalai Tesque Inc.), die einer PYE-Säule ähnelt; als mobile Phase wurde Toluol verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 1 mL und die Flußgeschwindigkeit 1 mL min⁻¹. Die $\text{Ce}_2@C_{80}$ -haltige HPLC-Fraktion wurde mit DCI-Massenspektrometrie im Negativ-Ionen-Modus analysiert (Finnigan TSQ7000).

Das UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum von $\text{Ce}_2@C_{80}$ in Toluol wurde auf einem Lambda-19-Spektrometer (Perkin Elmer) aufgenommen. Für die XPS-Messung wurde ein Film von $\text{Ce}_2@C_{80}$ auf einem polykristallinen Goldsubstrat hergestellt.

Um eine saubere Goldoberfläche zu erhalten, wurde ein kleines Stück Goldfolie mit einer Stadtgasflamme vorbehandelt. Dann wurde die Goldfolie in Methanol getaucht und im Stickstoffstrom getrocknet. Einige Tropfen einer konzentrierten Ce_2C_{80} -Lösung in Toluol wurden auf die Goldfolie aufgetragen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels lag ein einheitlicher Film von Ce_2C_{80} vor. Dieser Film wurde getrocknet und mit *n*-Hexan gewaschen. Zur XPS-Messung wurde monochromatische $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) mit einer Energieauflösung von etwa 0.6 eV (Perkin Elmer PHI 5600) verwendet.

Eingegangen am 7. März 1996 [Z 8908]

Stichworte: Cerverbindungen · Fullerene · Metallofullerene · Spektroskopie

- [1] a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1071; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, 34, 981; b) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123; c) D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, M. Benz, A. Fischer, M. M. Kappes in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Fullerene Derivatives* (Proc. IWEPM 95) (Hrsg.: J. Fink, H. Kuzmani, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 105.
- [2] R. Beyers, C.-H. Chiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson, *Nature* **1994**, 370, 196; P. H. M. van Loosdrecht, R. D. Johnson, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, S. Stevenson, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 3415; H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4259; H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13438.
- [3] M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10561.
- [4] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1094.
- [5] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2139.
- [6] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 230.
- [7] J. Q. Ding, S. H. Yang, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [8] J. Q. Ding, L. Weng, S. H. Yang, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11120.
- [9] E. G. Gillan, C. Yertzian, K. S. Min, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, R. B. Kaner, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6869.
- [10] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 177.
- [11] C. Yertzian, K. Hansen, M. M. Alvarez, K. S. Min, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 337.
- [12] a) W. D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.-M. Imer, Y. Baer, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1985**, 32, 6819; b) S. Imada, T. Jo, *Phys. Scr.* **1990**, 41, 115.
- [13] a) A. Fujimori, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1983**, 27, 3992; b) *ibid.* **1983**, 28, 2281.
- [14] J. Z. Shyu, W. H. Weber, H. S. Gandhi, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4964.
- [15] S. Suzuki, T. Ishii, T. Sagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1974**, 37, 1334.
- [16] S. Imada, T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1989**, 58, 2665.
- [17] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 460.

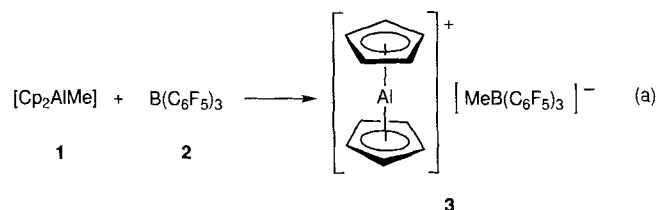
Synthese und Reaktivität von $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$: ein hocheffizienter Initiator für die kationische Polymerisation von Isobuten**

Manfred Bochmann* und David M. Dawson

Professor Geoffrey Wilkinson zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Funktion von Aluminiumreagentien als Lewis-Säuren und als Aktivatoren von Ziegler-Katalysatoren zur Olefinpolymerisation ist ausführlich dokumentiert^[1]. Vergleichsweise unbekannt ist dagegen die Chemie kationischer aluminiumorganischer Verbindungen des Typs $[\text{AlR}_2]^+$, für die man hohe Lewis-Aciditäten erwarten darf. Einige durch Donorliganden stabilisierte Komplexe wie $[\text{AlMe}_2(\text{kron})]^+$, $[(\text{EtAl})_2(\text{diazakrone})]^{2+}$ und $[\text{Al}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{py}\}_2]^{+2,3]}$ sind röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden; ferner berichteten Schnöckel et al. vor kurzem über die Bildung des Decamethylaluminocenium-Ions $[\text{AlCp}_2]^+$ durch Disproportionierung von $[\text{AlCp}^*]_4$ ($\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) in Gegenwart von AlCl_3 ^[4]. Die Reaktivität kationischer Organoaluminiumverbindungen wurde unseres Wissens bisher nicht untersucht. Wir berichten hier über die Synthese des unsubstituierten Aluminocenium-Ions $[\text{AlCp}_2]^+$ ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$) sowie über dessen Verwendung als Initiator für carbokationische Polymerisationen.

Die Reaktion von $[\text{AlCp}_2\text{Me}]$ **1**^[5] mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **2** in Dichlormethan bei tiefer Temperatur liefert nach Verdampfen des Lösungsmittels die weiße, mikrokristalline Verbindung **3** [Gl. (a)].^[6] In warmem Benzol oder Toluol ist **3** mäßig, in kaltem



Dichlormethan dagegen gut löslich. Zwischen -80 und -20°C enthält das ^1H -NMR-Spektrum von **3** in CD_2Cl_2 zwei Singuletts bei $\delta = 7.05$ und 0.55 , was auf die Bildung von solvatisiertem **3** hinweist, welches sich beim Erwärmen auf 20°C schnell zersetzt. Das bei der Reaktion von **1** mit **2** bei -60°C aufgenommene ^{27}Al -NMR-Spektrum weist nicht das breite Signal von **1** bei $\delta = 72.7$ (Halbwertsbreite ca. 250 Hz) auf, sondern ein neues, scharfes bei $\delta = -126.4$ (Halbwertsbreite 30 Hz). Diese Verschiebung stimmt hervorragend mit der für das $[\text{Al}(\eta^5\text{-Cp})_2]^+$ -Ion berechneten von $\delta = -130.0$ überein^[4]. Ein in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gelöstes 1:1-Gemisch von **1** und **2** weist bei 20°C sehr ähnliche ^1H - und ^{27}Al -NMR-Signale auf. Die beschränkte Löslichkeit des Reaktionsprodukts in Toluol führt bei Abkühlung zur Bildung von zwei Phasen. Hinweise auf die Bildung des denkbaren methylverbrückten Isomers $[\text{Cp}_2\text{Al}(\mu\text{-CH}_3)\text{-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ konnten nicht erhalten werden.

Verbindung **3** ist auch in festem Zustand äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Für eine Röntgenstrukturanalyse ge-

[*] Prof. M. Bochmann, Dr. D. M. Dawson
School of Chemistry, University of Leeds
Leeds LS2 9JT (Großbritannien)
Telefax: Int. +113/233 6401
E-mail: M. Bochmann@chem.leeds.ac.uk

[**] Diese Arbeiten wurden vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council sowie von der Bayer AG unterstützt. Wir danken Dr. W. Obrecht und Dr. G. Langstein (Bayer AG) für hilfreiche Diskussionen.