

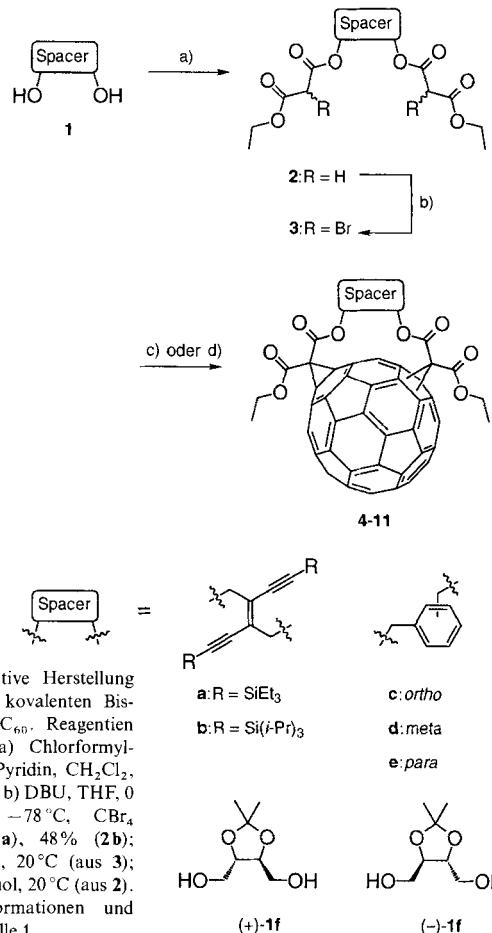
[13] Über Wolframalkoxycalixarene wurde vor kurzem berichtet: A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 119.

[14] Eine allgemeine Diskussion über Wolframalkoxide siehe: a) Z. Dori, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, England, **1987**. b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**. c) J. M. Mayer, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 3273.

[15] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCOC-179-73“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos unter folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12, Union Road, Cambridge, CB21BZ, UK fax: Int. code + (1223)336-033; e-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk.

[16] C. Andraud, C. Garcia, A. Collet, in *Circular Dichroism*, (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, **1994**.

[17] a) S. T. Pickard, W. H. Pirkle, M. Tabatabai, W. Vogt, V. Böhmer, *Chirality*, **1993**, *5*, 310. b) S. Shinkai, T. Arimura, H. Kawabata, H. Murakami, K. Araki, K. Iwamoto, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1734.



Schema 1. Regioselektive Herstellung der makrocyclischen kovalenten Bis-Addukte **4–11** von C_{60} . Reagentien und Bedingungen: a) Chlorformylessigsäureethylester, Pyridin, CH_2Cl_2 , 0 bis $20^\circ C$, 60–70%; b) DBU, THF, 0 bis $20^\circ C$, dann $-78^\circ C$, CBr_4 (2 Äquiv.), 52% (**2a**), 48% (**2b**); c) C_{60} , DBU, Toluol, $20^\circ C$ (aus **3**); d) C_{60} , DBU, I_2 , Toluol, $20^\circ C$ (aus **2**). Weitere Strukturinformationen und Ausbeuten siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Verwendete Diole sowie Bis-Malonate und Produkte der Additionen an C_{60} . Alle Produkte sind außen-außen-Stereoisomere [a].

Diol	Bis-Malonat	Bis-Addukt (Symmetrie, Additionsmuster, Ausbeute) [b]
1a	3a	4 (C_1 , <i>cis</i> -2, 16%)
1b	3b	5 (C_1 , <i>cis</i> -2, 10%)
1c	2c	6 (C_s , <i>cis</i> -2, 33%)
1d	2d	7 (C_s , <i>cis</i> -2, 32%)
1e	2e	8 (C_s , <i>trans</i> -4, 33%)
(+)- 1f	(-)- 2f	9 (C_1 , <i>e</i> , 8%)
(-)- 1f	(+)- 2f	10a (C_1 , <i>cis</i> -2, 20%)
		11a (C_2 , <i>cis</i> -3, 13%)
		10b (C_1 , <i>cis</i> -2, 21%)
		11b (C_2 , <i>cis</i> -3, 15%)

[a] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch 1H - und ^{13}C -NMR-, UV-/Vis-, FT-IR- und FAB-MS-Spektren sowie, mit Ausnahme von **9**, durch Elementaranalyse charakterisiert. [b] Zur Namensgebung der Bis-Additions-Muster, siehe Lit. [3a] und Abbildung 1. Bei identischen Addenden führt die Zweitfunktionalisierung an der *e*-face- und der *e*-edge-Position zu identischen Produkten [4c].

Addition steuerte, verlief die Bis-Funktionalisierung von C_{60} hoch regioselektiv, und nur eines der zahlreichen möglichen, isomeren Bis-Addukte wurde in 16% (**4**), bzw. 10% Ausbeute (**5**) gebildet. Der allgemeine Charakter dieser einfachen Methode zur selektiven Herstellung von C_{60} -Bis-Addukten wurde anschließend in Reaktionen, ausgehend von den drei isomeren Benzoldimethanolen **1c–e** gezeigt. So lieferte, in typischer Weise, die Umsetzung der Diole **1c–e** mit Chlorformylessigsäureethylester in Gegenwart von Pyridin in CH_2Cl_2 bei $20^\circ C$ die Bis-Malonate **2c–e** in 60–70% Ausbeute. Die Halomalonate wurden *in situ* mit Iod [10] hergestellt, und die Eintopfreaktion

Regio- und diastereoselektive Bisfunktionalisierung von C_{60} -Fullerenen und enantioselektive Synthese eines C_{60} -Fullerenderivates mit chiralem Additionsmuster**

Jean-François Nierengarten, Volker Gramlich, Francesca Cardullo und François Diederich*

Obwohl zahlreiche Methoden zur Herstellung kovalenter Mono-Addukte von C_{60} bekannt sind^[11], steht die Entwicklung selektiver Zugänge zu isomerenreinen Mehrfach-Addukten der Fullerenen nach wie vor erst am Anfang^[2–4]. Wir beschrieben kürzlich eine vielseitige Strategie zur regioselektiven Herstellung spezifischer Bis- bis Hexakis-Addukte von C_{60} , basierend auf dem Konzept der Spacer-kontrollierten Fernfunktionalisierung^[14]. Wir berichten hier über eine ähnliche, jedoch viel einfachere, direkte Bisfunktionalisierung von C_{60} mit Bis-Malonaten durch Cyclisierung in einer doppelten Bingel-Reaktion^[15]. So konnten über einen kurzen Syntheseweg in hoch regio- und diastereoselektiver Weise einige spezifische Fulleren-Bis-Addukte erhalten werden. Weiterhin ermöglichte die neue Methode auch die Herstellung eines enantiomerenreinen, zweifach cyclopropanierten C_{60} -Derivates, dessen Chiralität ausschließlich vom Additionsmuster herrührt^[6, 7].

Bei der Synthese von Vorläufern für Polytriacetylene mit C_{60} -haltigen Seitenketten^[8] stellte sich heraus, daß die Reaktion des Fulleren mit den in zwei Stufen aus den Diolen **1a, b**^[9] über **2a, b** erhältlichen Bis-(2-Brommalonaten) **3a** und **3b** (Schema 1) durch doppelte Bingel-Addition an eine Kohlenstoffkugel die makrocyclischen Bis-Addukte **4** bzw. **5** lieferte (Tabelle 1, Abb. 1). Da die starre *trans*-But-2-en-1,4-diyli-Brücke zwischen den beiden Malonat-Hälften in **3a, b** die Richtung der zweiten

[*] Prof. F. Diederich, Dr. J.-F. Nierengarten, Dott.-Chim. F. Cardullo
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Telefax: Int. +1/6321109

Dr. V. Gramlich
Laboratorium für Kristallographie
ETH-Zentrum
Sonnenstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und durch ein Postdoktorandenstipendium des Human Capital and Mobility Program der EU (an J.-F. N.) unterstützt. Wir danken Dr. M. Sebova und Herrn J. Cuntze für NMR-Messungen, Herrn T. Granier für Hilfe bei der Aufnahme der CD-Spektren und Herrn A. Herrmann für Hilfe bei der HPLC-Analyse.

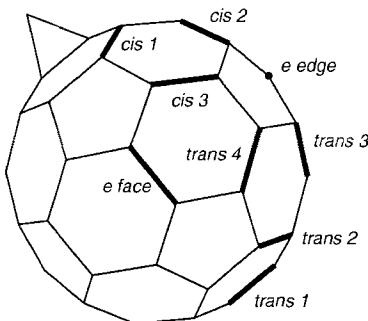


Abb. 1. Positionsbeziehungen bei Bis-Addukten von C_{60} .

UV/Vis-Spektren bestimmten Molekülsymmetrie abgeleitet. Hirsch und Mitarbeiter hatten bereits früher gezeigt, daß die stufenweise doppelte Bingel-Reaktion mit Diethyl-2-Brommalonat sieben von acht möglichen Bis-Addukten ergab, wobei das *trans*-3- und das *e*-Isomer (Tabelle 1, Abb. 1) als Hauptprodukte gebildet wurden^[3a]. Sie fanden, daß die UV/Vis-Spektren der Bis-Addukte stark vom Additionsmuster abhängen und für jedes Regioisomer charakteristisch sind. Die UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2) von **4–9** stimmen mit denen der bereits beschriebenen, analogen Tetraethylester überein^[3a, 3e].

Theoretisch kann jedes makrocyclische Regioisomer – je nach relativer Orientierung der beiden Ethoxycarbonyl-Reste an den beiden Methanbrücken-C-Atomen – als Diastereoisomerengemisch anfallen (innen-innen-, innen-aussen- und außen-aussen-Isomerie)^[11]. Tatsächlich können macrocyclische Bis-Addukte mit einem einfachen, symmetrischen Spacer wie in **6–9** theoretisch in Form von 37 möglichen unterschiedlichen Konstituitions- und Stereoisomeren vorkommen. Dennoch wurden alle Bis-Addukte **4–9** entweder als achirale, isomerenreine Verbindungen oder als einzelne Racemate isoliert; somit verläuft die zweite, intramolekulare Bingel-Addition nicht nur regio- sondern auch diastereoselektiv. Berücksichtigt man die Länge des Spacers zwischen den beiden Cyclopropanringen, so liefert nur das außen-aussen-Diastereoisomer einen sinnvollen Strukturvorschlag für die Bis-Addukte **8** und **9**. Zwei C_s -symmetrische *cis*-2-Diastereoisomere (innen-innen und außen-außen) erscheinen für **6** und **7** möglich^[11]. Wegen der zusätzlichen Chiralität als Folge des Einbaus eines *trans*-Alkens in die makrocyclische Brücke könnten **4** und **5** in Form von vier unterschiedlichen C_1 -symmetrischen *cis*-2-Diastereoisomeren vorliegen. Dagegen zeigen stereochemische Betrachtungen an Molekül- und Computermodellen, daß die beiden Cyclopropanringe auf der C_{60} -Oberfläche in allen *cis*-2-Bis-Addukten in der außen-aussen-Geometrie, die für **6** röntgenstrukturanalytisch ermittelt wurde (Abb. 2a), vorliegen sollten^[12]. Die Analyse der Kristallpackung zeigte, daß die Moleküle eine dimere Anordnung bevorzugen (Abb. 2b). Der Phenylring des einen befindet sich über der C_{60} -Kugel des anderen Moleküls, wobei der Abstand zwischen dem Zentrum des aromatischen Rings und dem nächstgelegenen C-Atom des Fulleren 3.30 Å beträgt^[13]. Erwähnenswert sind ferner die beiden kurzen, intermolekularen $C(sp^3)$ –H···O-Kontakte zwischen den benzylischen CH- und den Ester-C=O-Gruppen benachbarter Moleküle (H···O-Abstand: 2.68 Å; C–H···O-Winkel: 139.4°^[14]).

Nach derselben Methode wurden, ausgehend von den kommerziell erhältlichen, optisch reinen Diolen (+)- und (–)-**1f**, die beiden enantiomeren *cis*-2-Bis-Addukte **10a** bzw. **10b** sowie die beiden enantiomeren *cis*-3-Bis-Addukte **11a** bzw. **11b** hergestellt (Schema 1, Tabelle 1). Die Makrocyclisierung verlief hoch diastereoselektiv, und nur eines der möglichen Diastereoisomere

von C_{60} mit **2e**–**e**, I_2 , und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Toluol bei 20 °C lieferte die Bis-Addukte **6–9** (Schema 1 und Tabelle 1).

Die relative Position der beiden Cyclopropan-Ringe auf der C_{60} -Oberfläche wurde für jedes der makrocyclischen Bis-Addukte **4–9** aus der über die 1H - und ^{13}C -NMR- sowie die

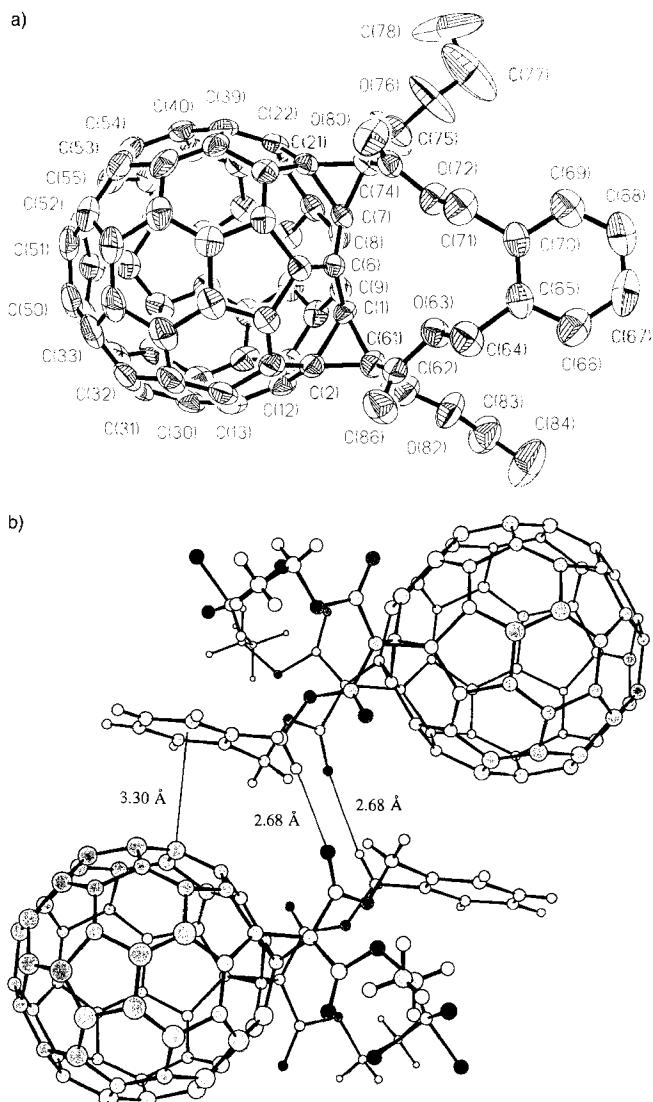


Abb. 2. a) Röntgenkristallstrukturanalyse von **6**. Die $CHCl_3$ -Moleküle im Kristallgitter sind nicht gezeigt. b) Kristallpackung von **6** mit der dimeren Anordnung der C_{60} -Derivate. Jedes Molekülpaar ist oben und unten von $CHCl_3$ -Molekülen (dunkel) umgeben.

re wurde jeweils gebildet^[15]. Da das *cis*-3-Additionsmuster auf der Fullerenoberfläche chiral ist^[17], lieferte die Umesterung (K_2CO_3 , EtOH/THF) von **11a** den *cis*-3-Tetraethylester **12** als enantiomerenreine Verbindung (Abb. 3). Das andere Enantiomer, *ent*-**12**, wurde in ähnlicher Weise ausgehend von **11b** erhalten. Die Zirkulardichroismus (CD)-Spektren der beiden 1C - und 4A - (f = Fullerene, C = clockwise, A = anticlockwise)^[16] konfigurierten Enantiomere sind in Abbildung 3 gezeigt. Wie bereits berichtet, zeigen die CD-Spektren ausgeprägte Cotton-Effekte als Folge der starken chiroptischen Beiträge des chiral funktionalisierten Fulleren-Chromophors^[6, 16]. Der Enantiomerenüberschuß wurde mit HPLC^[17] für beide Enantiomere von **12** als >97% bestimmt.

Mit ähnlicher Wirksamkeit wie die asymmetrische Sharpless-Dihydroxylierung von C_{60} ^[16] ermöglicht die Spacer-kontrollierte Addition chiraler Bis-Malonate die enantioselektive Synthese optisch aktiver C_{60} -Bis-Addukte, deren Chiralität ausschließlich vom Additionsmuster herrührt. Erwähnenswert ist weiterhin, daß alle hier beschriebenen makrocyclischen C_{60} -Bis-Addukte topologisch nichttriviale Moleküle sind, d. h. sie lassen sich nicht durch planare Molekülgraphen darstellen^[18].

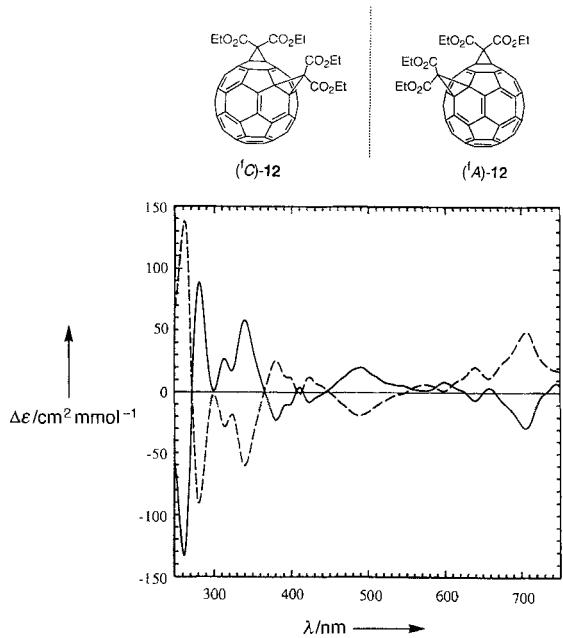


Abb. 3. CD-Spektren beider Enantiomere des Tetraethylesters **12** in CH_2Cl_2 ($c = 0.8 \times 10^{-5}$ M). Durchgezogene Linie: durch Umesterung von **11a** erhaltenes Enantiomer. Gestrichelte Linie: durch Umesterung von **11b** erhaltenes Enantiomer.

Experimentelles

Herstellung von **10b**, **11b** und *ent*-**12**. DBU (0.43 mL, 2.913 mmol) wurde unter Argon bei 20°C zu einer gerührten Lösung von C_{60} (350 mg, 0.485 mmol), I_2 (271 mg, 1.068 mmol) und (+)-**2f** (208 mg, 0.534 mmol) in Toluol (700 mL) gegeben. Die Mischung wurde 7 h gerührt und dann über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, wobei zuerst mit Toluol umgesetztes C_{60} , dann mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99:1 das Rohprodukt eluiert wurde. Säulenchromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 9:1), gefolgt vom Ausfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ lieferte **10b** (114 mg, 21%): dunkelroter Feststoff; Schmp. $> 280^\circ\text{C}$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 258$ (108 500), 320 (sh, 32 500), 374 (sh, 10 700), 437 (2 700), 468 (2 300); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 1.36$ (t, $J = 7.1, 3\text{H}$), 1.37 (t, $J = 7.1, 3\text{H}$), 1.46 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 4.05 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.22 (m, 1H), 4.33–4.47 (m, 4H), 4.60 (m, 1H), 4.84 (m, 1H), 4.98 (m, 1H), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): $\delta = 14.12, 14.13, 28.48, 28.55, 48.90$ (2C), 63.46 (2C), 66.89, 67.08, 67.16 (2C), 70.10, 70.17, 78.25, 78.29, 111.35, 133.55, 137.55, 137.73, 137.83, 138.06, 138.33, 138.48, 138.55, 140.92, 140.95, 141.30, 141.33, 141.88, 142.09, 142.42, 142.45, 143.15, 143.20, 143.64, 143.66, 143.89, 143.94, 144.19, 144.25, 144.39, 144.57, 144.58, 144.69, 144.72, 144.90, 145.03, 145.18, 145.19, 145.21, 145.31, 145.33, 145.35, 145.64, 145.71, 145.75, 145.77, 146.00, 146.04, 146.15, 146.19, 147.33, 147.43, 147.53, 149.38, 149.51, 162.63, 162.68, 162.92, 162.99, FAB-MS (*meta*-Nitrobenzylalkohol (NOBA)): m/z : 1107 (100, M^+), 720 (42, C_{60}^+).

Elution mit CH_2Cl_2 , gefolgt vom Ausfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$, ergab **11b** (84 mg, 15%): brauner Feststoff; Schmp. $> 280^\circ\text{C}$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 255$ (110 200), 317 (36 400), 399 (sh, 4 750), 408 (sh, 4 000), 454 (1 800), 468 (1 750), 697 (280), 632 (490); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 1.44$ (t, $J = 7.1, 6\text{H}$), 1.50 (s, 6H), 4.31–4.36 (m, 2H), 4.39–4.44 (m, 2H), 4.44–4.57 (m, 4H), 4.70–4.75 (m, 2H), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): $\delta = 14.16, 27.70, 48.82, 63.54, 64.80, 68.90, 71.75, 75.77, 109.75, 129.92, 136.11, 139.15, 139.42, 140.97, 141.00, 141.06, 141.65, 141.80, 142.17, 142.35, 143.61, 143.63, 144.18, 144.37, 144.43, 144.68, 144.87, 145.00, 145.04, 145.18, 145.20, 145.32, 145.56, 145.63, 146.43, 146.66, 163.25, 163.36. FAB-MS (NOBA): m/z : 1107 (100, M^+), 720 (18, C_{60}^+).$

K_2CO_3 (314 mg, 2.276 mmol) wurde unter Argon zu einer gerührten Lösung von **11b** (35 mg, 0.031 mmol) in THF/EtOH 1:1 (34 mL) gegeben. Das Gemisch wurde bei 20°C während 1.5 h gerührt, filtriert und zur Trockne eingedampft. Säulenchromatographie (SiO_2 , Toluol), gefolgt vom Ausfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$, lieferte *ent*-**12** (28 mg, 83%): brauner Feststoff; Schmp. $> 280^\circ\text{C}$; die UV/Vis, IR, $^1\text{H-NMR}$ und MS-Spektren sind identisch mit denen von *rac*-**12**, das von Hirsch und Mitarbeitern hergestellt wurde [3a, e].

Eingegangen am 30. Mai 1996 [Z 9170]

Stichworte: Enantioselektive Synthesen • Fullerene

[1] a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994; b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, 271, 317–323; c) „Fullerene Chemistry, Tetrahedron Symposia-In-Print Number 60“: *Tetrahedron*, **1996**, 52, 4925–5262.
 [2] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9408–9409; b) J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G. E.

Ball, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *ibid.* **1992**, 114, 7954–7955; c) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1296–1298; d) C. C. Henderson, C. M. Rohlfsing, R. A. Assink, P. A. Cahill, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 803–805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 786–788; e) H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 2091–2094; f) A. L. Balch, B. Cullison, W. R. Fawcett, A. S. Ginwalla, M. M. Olmstead, K. Winkler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2287–2288; g) T. Hamano, T. Mashino, M. Hirobe, *ibid.* **1995**, 1537–1538; h) B. Kräutler, J. Maynollo, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 69–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 87–88; i) J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7003–7004; j) S. R. Wilson, Q. Lu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5707–5710; k) B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1294–1296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1203–1206.

[3] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 437–438; b) A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385–9386; c) T. Grösser, M. Prato, V. Lucchini, A. Hirsch, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1462–1464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1343–1345; d) I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *ibid.* **1995**, 107, 1755–1757 bzw. **1995**, 34, 1607–1609; e) A. Hirsch, Habilitationsschrift, Universität Tübingen, 1994.
 [4] a) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2339–2342; b) C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1334–1344; c) L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1636–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1466–1469; d) F. Cardullo, L. Isaacs, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 797–799.
 [5] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957–1959.
 [6] J. M. Hawkins, A. Meyer, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9844–9845.
 [7] F. Diederich, C. Thilgen, A. Herrmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 9–16.
 [8] J.-F. Nierengarten, F. Diederich, noch unveröffentlicht.
 [9] a) J. Anthony, A. M. Boldi, Y. Rubin, M. Hobi, V. Gramlich, C. B. Knobler, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 13–45; b) J.-F. Nierengarten, M. Schreiber, F. Diederich, V. Gramlich, *New J. Chem.* **1996**, im Druck.
 [10] C. Bingel, vorgetragen auf dem Symposium New Perspectives in Fullerene Chemistry and Physics, Rom (Italien), 1994.
 [11] Zum Konzept der innen-innen-, innen-aussen- und außen-außen-Stereoisomericie, siehe: G. Quinkert, E. Egert, C. Griesinger, *Aspekte der Organischen Chemie: Struktur*, VHCA: Basel, 1995, S. 28. Für *cis*-1-, *cis*-2- und *trans*-4-Bis-Addukte existieren theoretisch zwei C_s -symmetrische (innen-innen, außen-äußen) und ein C_1 -symmetrisches (innen-aussen) Isomere. Von den *cis*-3-, *trans*-2-, und *trans*-3-Bis-Addukten können je zwei C_2 -symmetrische (innen-innen, außen-äußen) und ein C_1 -symmetrisches (innen-aussen) Isomer gebildet werden. Die *e*-Bis-Addition kann zwei C_1 -symmetrische Isomere (außen-äußen, innen-äußen), und die *trans*-1-Addition je ein C_2 -symmetrisches (äußen-äußen) und ein C_2 -symmetrisches (innen-äußen) Isomer liefern. Berücksichtigt man noch die Enantiomerenpaare, die sich im Falle der C_1 - und C_2 -symmetrischen Verbindungen bilden, so können theoretisch 37 Bis-Addukte gebildet werden.
 [12] Röntgenstrukturanalyse von **6** ($C_{78}\text{H}_{18}\text{O}_8 \cdot \text{CHCl}_3$, $M_r = 12023$): dunkelrote Prismen von **6** wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine $\text{CHCl}_3/\text{Benzol}$ -Lösung von **6** erhalten. Monoklin $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.688 \text{ g cm}^{-3}$, $a = 17.469(14)$, $b = 14.471(9)$, $c = 19.51(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.41(7)^\circ$, $V = 4732(7) \text{ \AA}^3$, Picker-Stoe-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit ω -scans, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Die Struktur wurde mittels der PATSEE-Methode gelöst und über die Vollmatrix-Analyse der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXTL PLUS; Schweratome anisotrop, H-Atome fixiert, mit auf stereochemischen Betrachtungen basierenden Lagen: $R(F) = 0.0637$ und $R_w(F) = 0.0925$ für 811 Variablen und 3984 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0 \sigma(F)$ und $3.0 \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als „supplementary publication no. CCDC-179-92“ hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
 [13] a) M. F. Meidine, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1534–1537; b) A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 56–58.
 [14] Für C – H \cdots O-Wechselwirkungen in Kristallgittern von Fulleren-Addukten, siehe: P. Seiler, L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1047–1058.
 [15] In diesen Reaktionen können als Folge des chiralen Additionsmusters zwei diastereoisomere außen-aussen-*cis*-3-Produkte entstehen; durch die sehr hohe asymmetrische Induktion in der zweiten, intramolekularen Bingel-Addition werden jedoch ausschließlich entweder **11a** oder **11b** gebildet.
 [16] Für die Einführung der stereochemischen Deskriptoren 4A und 4C für Fullerenen mit chiralen Additionsmustern, siehe: A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1673–1704.
 [17] Elutionsmittel: Hexan/ CH_2Cl_2 7:3; Säule: (S,S)-Whelk-01, Regis Chemical Company, Morton Grove, IL, USA.
 [18] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162.