

Die chiroptischen Beiträge des chiralen Additionsmusters von höheren Fullerenen dominieren bei weitem über diejenigen der chiralen Addenden, wie die CD-Spektren der diastereomeren Bis-Addukte belegen, die bei der Reaktion von Bis[(S)-1-phenylbutyl]-2-brommalonat mit C_{70} in Gegenwart einer Base entstehen.

Die kovalente Chemie der höheren Fullerene: C₇₀ und jenseits davon

Carlo Thilgen, Andreas Herrmann und François Diederich*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Höhere Fullerene stehen zwar noch nicht in größeren Mengen zur Verfügung, doch hat sich die Situation ähnlich wie bei C₆₀ seit den Anfangstagen der Fullerentchemie stetig verbessert. Viele der löslichen größeren Kohlenstoffkäfige sind mittlerweile in reiner Form oder als Isomerengemische auch kommerziell erhältlich. Insbesondere C₇₀ kann heute im präparativen Maßstab ohne aufwendige hochleistungsflüssigkeitschromatographische Trennung ausgehend von Fullerenuß rein gewonnen werden, wodurch die Chemie dieses höheren Fullerenen einen starken Auftrieb erfahren hat. So gelang im Verlauf der letzten Jahre eine Vielzahl von Funktionalisie-

rungen mit C₇₀, und selbst von den größeren und komplexeren Kohlenstoffbällen C₇₆, C₈₄ und neuerdings auch C₇₈ wurden Derivate rein isoliert und charakterisiert. Anhand der so gewonnenen Daten lassen sich erste allgemeine Gesetzmäßigkeiten zur Reaktivität und Selektivität dieser weniger symmetrisch als C₆₀ gebauten Fullerene erkennen. Wichtige Informationen liefern insbesondere Mehrfachadditionen an höhere Fullerene; sie verlaufen mit einer erstaunlichen Selektivität, die die bei C₆₀ gefundene übertrifft. Ein besonders reizvolles Thema ist die Chiralität einiger dieser Kohlenstoffallotropen sowie die zahlreicher Derivate. Zwar beschränkt

sich die Chiralität von Fullerentaddukten nicht auf die höheren Fullerene, aber sie wurde hauptsächlich im Zusammenhang mit deren Chemie erforscht und kann auf unterschiedliche strukturelle Merkmale zurückgeführt werden. Ein kürzlich vorgeschlagenes System ermöglicht anhand eines einzigen Deskriptors eine einfache Spezifizierung der Konfiguration von chiralen Fullererenen und Fullerenderivaten einschließlich hochverzweigter Kohlenstoffgerüste mit einer Vielzahl möglicher stereogener Zentren.

Stichwörter: Chiralität · Fullerene · Kohlenstoffallotropen · Reaktivität

1. Einleitung

Kurze Zeit nachdem Krätschmer, Huffman und Mitarbeiter^[1] ein Verfahren zur Herstellung von Fullererenen im präparativen Maßstab entdeckt hatten und zum ersten Mal makroskopische Mengen C₆₀ und C₇₀ isoliert werden konnten, gelang der Nachweis von löslichen Kohlenstoffmolekülen mit mehr als 70 C-Atomen.^[2] Zusammen mit C₇₀ werden die Homologen von C₆₀ als „höhere Fullerene“ bezeichnet. Die Isolierung einzelner solcher Verbindungen erwies sich als schwierig, und zwar nicht nur wegen der ähnlichen Strukturen und des Auftretens von Isomeren, sondern auch wegen ihres spärlichen Vorkommens im Ruß.^[3, 4]

Während C₆₀^[5, 6] und C₇₀^[7] (siehe Abb. 1) mit einfachen Verfahren rein gewonnen werden können, beruht die Isolierung höherer Fullerene auf einem mehrstufigen chromatographischen Prozeß.^[2–4] Derzeit können reine Verbindungen in Mengen bis 100 mg durch Hochleistungsflüssigkeitschromatogra-

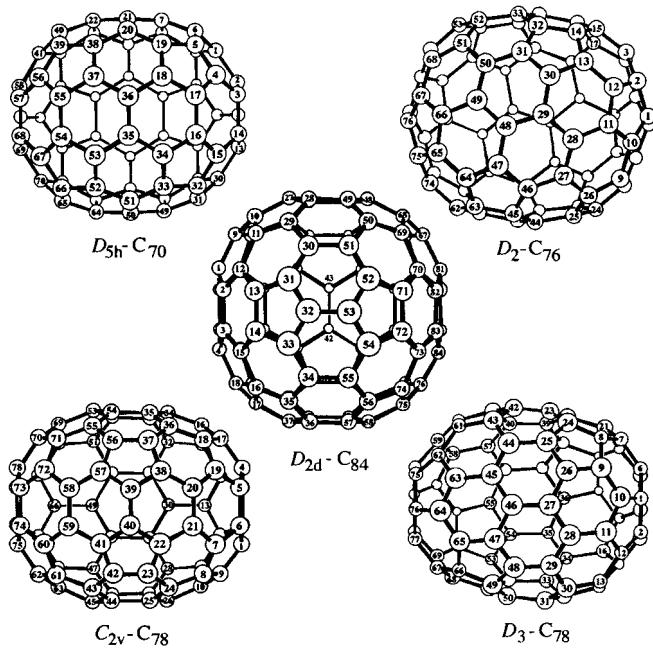


Abb. 1. Fünf höhere Fullerene, von denen Derivate rein isoliert wurden: D_{5h}-C₇₀, D₂-C₇₆, C_{2v}-C₇₈, D₃-C₇₈ und D_{2d}-C₈₄. Die Numerierung der Atome entspricht den Vorschlägen aus Lit. [13, 14].

* Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen, Dr. A. Herrmann
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/6321109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

phie (HPLC) von Fullerenußextrakt erhalten werden, der zuvor weitgehend von den weitaus häufigeren Allotropen C_{60} und C_{70} befreit wurde.^[8, 9] Die erstmalige Isolierung von $D_2\text{-}C_{76}$ ^[10] sowie von C_{78} ^[11] (Abb. 1), das in ein C_{2v} - und ein D_3 -symmetrisches Isomer getrennt werden konnte, gelang mit HPLC auf einer Säule mit C18-Umkehrphase. Die präparative Trennung wurde anschließend durch den Einsatz von π -acidien stationären Phasen beträchtlich verbessert; dabei verdient die von Welch und Pirkle entwickelte Buckyclutcher-I-Säule besondere Erwähnung.^[12]

Obwohl die Zahl möglicher Isomere mit zunehmender Größe der Fullerene stark ansteigt,^[15] konnte den Kohlenstoffmolekülen $D_2\text{-}C_{76}$,^[10, 16, 17] $C_{2v}\text{-}C_{78}$,^[11, 16, 18] $D_3\text{-}C_{78}$,^[11, 16, 18] $C'_{2v}\text{-}C_{78}$ ^[16, 18] und $D_{2d}\text{-}C_{84}$ ^[19] (Abb. 1) nach ^{13}C -NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse eine eindeutige Struktur zugeordnet werden. Ist mit den experimentell erhaltenen Daten eine eindeutige Zuordnung der Isomere nicht möglich, können Berechnungen der Bildungsenthalpie zusammen mit ^{13}C -NMR-Spektren Anhaltspunkte für mögliche Strukturen liefern. Dies war der Fall bei den rein isolierten Fullererenen $D_2\text{-}C_{80}$,^[20] $C_2\text{-}C_{82}$ ^[18] und bei $D_2\text{-}C_{84}$, das im Gemisch mit $D_{2a}\text{-}C_{84}$ erhalten wurde.^[4, 16, 18]

Wegen ihrer Käfigstruktur können C_{60} und höhere Fullerene mit Metallionen^[21] oder Edelgasatomen^[22] endohedrale Einschlußverbindungen bilden. Je nach Hohlraumgröße werden bis zu drei Metallionen eingeschlossen. Präparative Mengen der ersten Heliumverbindungen $\text{He}@\text{C}_n$ ($n = 60, 70, 76, 78, 84$) wurden durch starkes Erhitzen ($\approx 600^\circ\text{C}$) von Fullererenen in einer Heliumatmosphäre unter hohem Druck (≈ 2700 atm) erhalten.^[23, 24] Für den He-Einschlußprozeß wurden nach energetischen

Betrachtungen mehrere Mechanismen diskutiert.^[25] Mit ^3He -NMR-Spektroskopie wurden im Innern der Käfige von Fullererenen und kovalenten Fullerenderivaten starke und spezifische magnetische Abschirmungen festgestellt, die bei allen bisher untersuchten Verbindungen zu einer einzigen, charakteristischen Resonanz führten.^[26, 27]

Obwohl sich die kovalente Chemie des häufigsten Fullerens C_{60} nach 1990 am schnellsten entwickelte und eine ganze Palette von maßgeschneiderten Bausteinen für mögliche materialwissenschaftliche und biologische Anwendungen entstand,^[28–31] hat auch die Untersuchung der Chemie höherer Fullerene in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Von besonderem Interesse ist das Verständnis der Chemo- und Regioselektivität bei Derivatisierungen sowie die Aspekte zur Chiralität.^[32, 33]

2. Chiralität von Fullererenen und Fullerenderivaten

Viele höhere Fullerene sind chiral.^[3, 4, 16, 18, 20, 32] Die Zahl möglicher chiraler Isomere steigt mit zunehmender Käfiggröße rasch an: Von den 5 der Regel isolierter Fünfringe (IPR) gehörenden C_{78} -Isomeren sind 2 chiral, bei den 24 IPR-Strukturen von C_{84} sind es bereits 10.^[15, 32] Diese Allotrope gehören zu den seltenen Beispielen chiraler Modifikationen eines Elements, und kleine Mengen der Enantiomere von $D_2\text{-}C_{76}$, $D_3\text{-}C_{78}$ und $D_2\text{-}C_{84}$ konnten sogar getrennt werden.^[34, 35]

Funktionalisierte Kohlenstoffbälle können auch dann chiral sein, wenn sie sich von achiralen Vorläuferfullerenen ableiten. Je nach dem Ursprung der Chiralität können vier Klassen von chiralen Fullerenerbindungen unterschieden werden:^[32, 33]

Carlo Thilgen wurde 1961 in Luxemburg geboren. Er promovierte 1990 an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn und erhielt anschließend ein Stipendium des luxemburgischen Kultusministeriums und der NATO für einen Postdoktoranden-Aufenthalt bei François Diederich an der University of California at Los Angeles (UCLA). Seit 1993 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der ETH Zürich. Seine gegenwärtige Forschung konzentriert sich auf stereochemische Aspekte der Funktionalisierung von Fullererenen.



C. Thilgen



A. Herrmann



F. Diederich

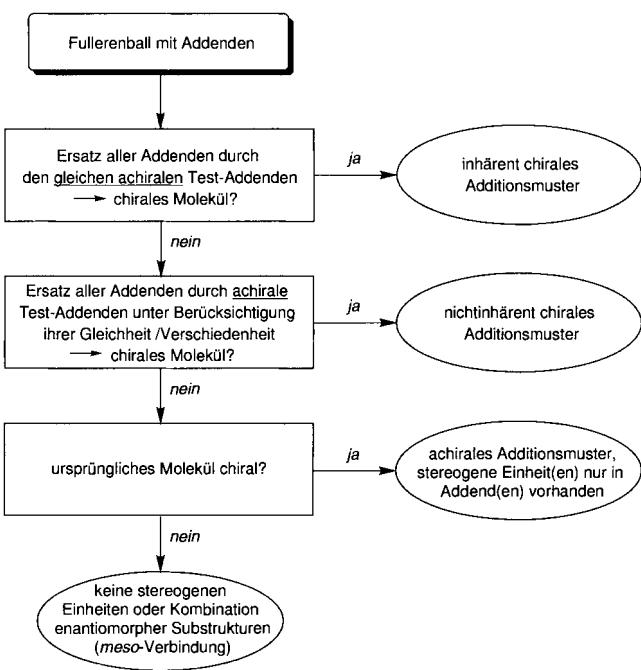
Andreas Herrmann wurde 1969 in Karlsruhe geboren und studierte Chemie an der Technischen Universität Karlsruhe sowie an der Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg. 1997 promovierte er an der ETH Zürich mit einer Arbeit über die Chemie und die chiroptischen Eigenschaften von höheren Fullererenen und deren Derivaten. Seit März 1997 ist er Mitarbeiter der Firmenich SA in Genf.

François Diederich wurde 1952 in Ettelbrück, Luxemburg, geboren und promovierte 1979 an der Universität Heidelberg. Nach einem Postdoktoranden-Aufenthalt an der UCLA von 1979 bis 1981 trat er eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg an. Nach seiner Habilitation im Jahr 1985 wurde er an die UCLA berufen, an der er 1989 zum Full Professor of Organic and Bioorganic Chemistry ernannt wurde. Seit April 1992 ist er Professor für Organische Chemie an der ETH Zürich.

- alle inhärent chiralen Fullerene sowie deren Derivate
- chirale Addukte, die durch Funktionalisierung achiraler Fullerene erhalten werden, wobei sich die stereogenen Elemente ausschließlich in den Addenden befinden
- Fullerene mit einem inhärent chiralen Additionsmuster, d. h., die Funktionalisierung mit chiralen oder achiralen Addenden auf einem achiralen Fullerengerüst führt zu einem chiralen Additionsmuster, und zwar unabhängig davon, ob die Addenden identisch oder verschieden sind
- Fullerene mit einem nichtinhärent chiralen Additionsmuster, d. h., die Chiralität beruht nur auf der Verschiedenheit der Addenden

Eine Verbindung mit mehr als einem stereogenen Element kann mehreren der genannten Kategorien gleichzeitig angehören. Addukte chiraler und achiraler Fullerene können wie in Schema 1 erläutert unterteilt werden.

Die Beschreibung der Konfiguration von Verbindungen der Klassen 1, 3 und 4 mit Hilfe der Cahn-Ingold-Prelog(CIP)-Regeln^[36] kann übermäßig kompliziert werden, wenn viele stereogene Zentren innerhalb des hochverzweigten Kohlenstoffgerüsts vorhanden sind. Aus diesem Grund haben wir ein neues System vorgeschlagen, das die Beschreibung der Konfiguration chiraler Fullerenebälle unabhängig vom Grad der Funktionalisierung mit einem einzigen Deskriptor ermöglicht.^[33] Es beruht darauf, daß die für Fullerene vorgeschlagenen Numerierungsschemata, die sich aus ihrer Struktur ableiten lassen,^[37] selbst chiral (helical) sind und so ein ideales Bezugssystem für die Unterscheidung von Enantiomeren abgeben. Während einem achiralen Vorläuferfulleren zwei isometrische, spiegelsymmetrische Numerierungsschemata zugeordnet werden können, ist es bei einem inhärent chiralen Kohlenstoffball nur ein einziges.^[37] In ähnlicher Weise gibt es für Derivate, deren Chiralität von einem bestimmten Muster der Addition an ein achirales Vorläuferfulleren herröhrt, nur ein einziges Numerierungsschema mit niedrigstem Lokantensatz^[38] für die Addenden. Abhängig davon ob der Weg von C(1) über C(2) zu C(3) bei dieser Num-



Schema 1. Flußdiagramm zur Klassifizierung der Chiralität bei Fullereneaddukten durch Anwendung eines einfachen, stufenweisen Substitutionstests. Indem die aus jeder Stufe hervorgehende Struktur auf Chiralität geprüft wird, läßt sich der Typ des Additionsmusters der Ausgangsstruktur schnell erkennen.

rierung im Uhrzeigersinn (*clockwise*, C) oder entgegen dem Uhrzeigersinn (*anticlockwise*, A) erfolgt, lauten die entsprechenden Deskriptoren 'C' bzw. 'A' (f = Fullerene) (Abb. 2).^[33]

3. Reaktivität und Selektivität bei der Funktionalisierung höherer Fullerene

In Fullerenen befinden sich C-C-Bindungen entweder zwischen zwei Sechsringen (6-6-Bindungen) oder zwischen einem Sechs- und einem Fünfring (6-5-Bindungen). Bei Buckminster-

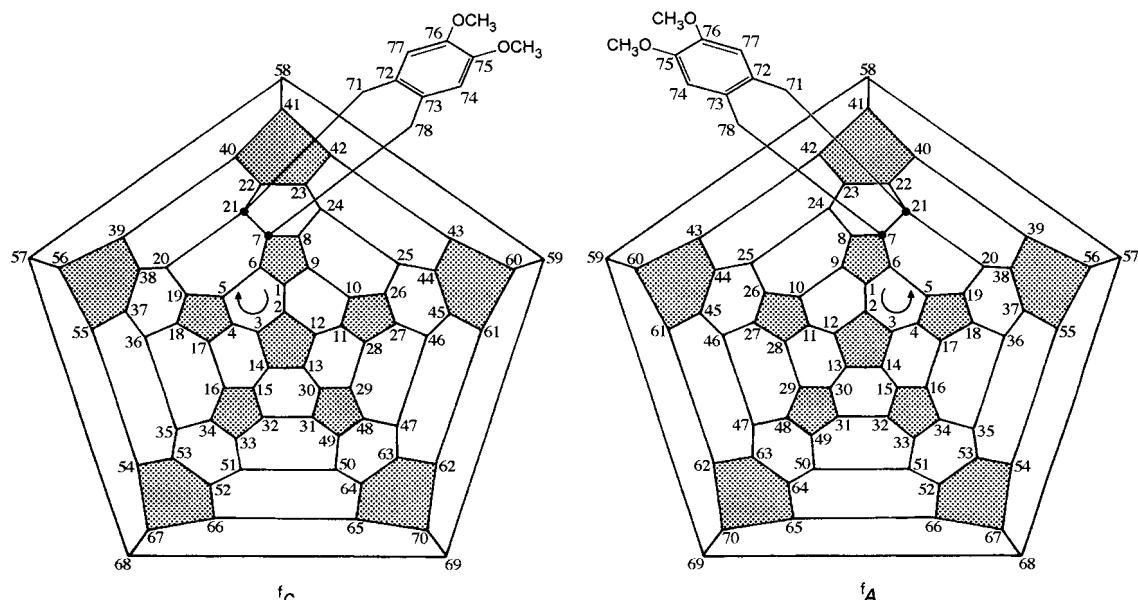


Abb. 2. Schlegel-Diagramme der Enantiomere von 75,76-Dimethoxy-7,21-(methano[1,2]benzenomethano)[70]fullerene, einem C₇₀-Addukt mit inhärent chiralem Additionsmuster. Das Vertauschen der Numerierungsschemata sowie der damit verknüpften Deskriptoren führte zum höheren Addenden-Lokantensatz 8,24.

fullerenen C_{60} erfolgt die PrimäradDITION vorzugsweise an 6-6-Bindungen, die einen höheren Doppelbindungscharakter aufweisen.^[28, 29] Während es in Buckminsterfulleren nur eine einzige Art von 6-6-Bindungen gibt, sind es in C_{70} 4, in C_{76} 15 und in C_{2v} - und D_3 - C_{78} 18 bzw. 10 Arten. Entsprechend steigt die Zahl der möglichen Adduktisomere mit zunehmender Fullerenengröße und abnehmender Symmetrie stark an.

Die ADDITIONEN an höhere Fullerenen erfolgen in vielerlei Hinsicht analog wie bei C_{60} :^[28, 29] Während mit Nucleophilen und Carbenen sowie bei der Hydrierung, bei der Bildung von Übergangsmetallkomplexen und bei Cycloadditionen in der Regel 1,2-Addukte entstehen, führen die meisten Radikaladditionen, z. B. Halogenierungen – besonders bei der Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen – zu intrahexagonalen 1,4-Addukten. Bei C_{60} bewirken 1,4-Additionen die Lokalisierung einer Doppelbindung in einem Fünfring, was bei Fullerenstrukturen energetisch ungünstig ist.^[39] Dieser Energieaufwand kann gegebenenfalls durch verminderte sterische Wechselwirkungen ausgeglichen werden.

Die Reaktivität einzelner Bindungen höherer Fullerenen lässt sich abschätzen, indem die jeweiligen π -Bindungsordnungen^[13, 40] oder die lokale Kugeloberflächenkrümmung,^[34, 41] ausgedrückt als Pyramidalisierungswinkel der entsprechenden C-Atome,^[42] betrachtet werden. Um einfache Vorhersagen der zu erwartenden Produktisomerenverteilung zu ermöglichen, betrachten wir ein qualitatives Modell zum Abschätzen der lokalen Krümmung.^[8] Da diese auf dem Einbau von Fünfringen in ein Netz aus Sechsringen beruht, sollte eine 6-6-Bindung um so reaktiver sein, je mehr sie von Fünfringen umgeben ist und je geringer ihre Entfernung zu diesen ist. Danach befinden sich die gespanntesten Bindungen von C_{70} und C_{76} in der Polregion (Typ α , umgeben vom Typ β), während man am Äquator weniger gekrümmte Bindungen findet (Abb. 3).

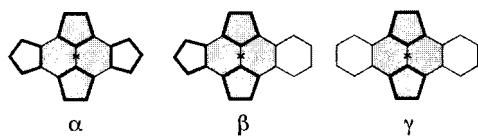
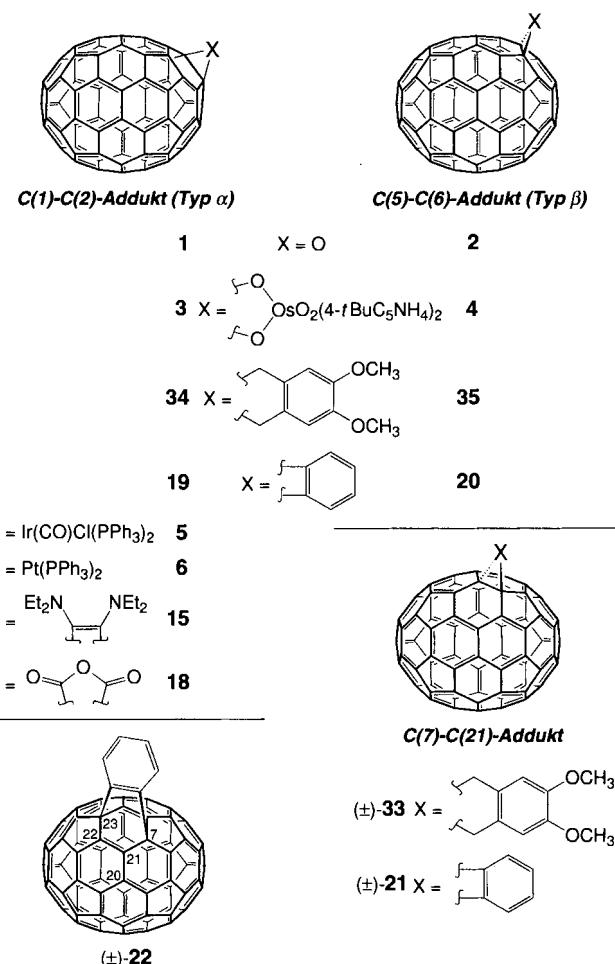


Abb. 3. Pyracylen-Substrukturen (schattiert) mit den drei meistgekrümmten Fullerene-Bindungstypen α , β und γ in ihren Zentren (jeweils mit einem Kreuz gekennzeichnet).^[8]

4. Funktionalisierung von C_{70}

4.1. Oxidationsreaktionen

Das erste in der Literatur beschriebene Derivat eines höheren Fullerenen war das Epoxid $C_{70}O$, das als Nebenprodukt der Fullerenußproduktion in Gegenwart von Sauerstoffspuren gebildet wird.^[2, 43] Es kann durch Umsetzung von C_{70} mit Oxidationsmitteln wie Sauerstoff,^[44, 45] Ozon^[46] oder *m*-Chlorperbenzoësäure hergestellt werden.^[47] Die Röntgenstrukturanalyse eines aus dem Epoxid-Isomerengemisch **1** und **2**^[48] erhaltenen Iridiumkomplexes zeigte, daß der Sauerstoff an die meistgekrümmten Bindungen vom Typ α und β in der Polregion des Fullerenen addiert (Schema 2). Dieses charakteristische Additionsmuster wurde auch bei der Osmolylierung von C_{70} gefunden, wobei die Mono-Osmate **3** und **4** ungefähr im Verhältnis 2:1 entstanden.^[41]



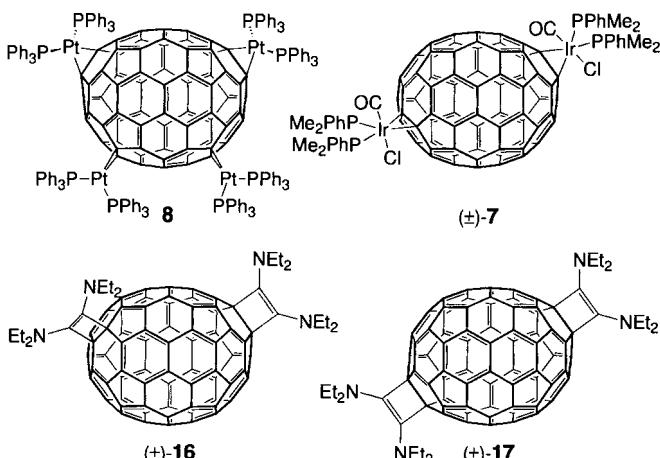
Schema 2. Mono-Addukte von C_{70} mit verbrückenden Addenden und ihre Isomerenverteilung. Von chiralen Addukten ist jeweils nur ein Enantiomer dargestellt.

4.2. Übergangsmetallkomplexe

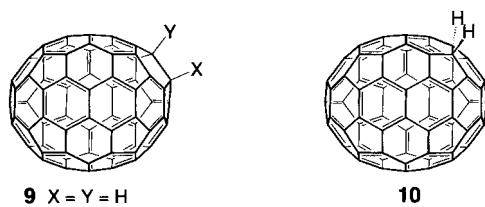
Typisch für die Übergangsmetallkomplexe von Fullerenen sind ihre reversible, thermodynamisch kontrollierte Bildung sowie ihre ausgeprägte Neigung zur Bildung von Kristallen, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Wie die Mono-Addukte **5**^[49] und **6**^[50] (Schema 2) sowie das Bis-Addukt (\pm) -**7**^[51] (Schema 3) belegen, koordinieren Pt und Ir mit hoher Selektivität η^2 an die polnächsten Bindungen von C_{70} . Die beim chiralen Bis-Addukt (\pm) -**7** und beim C_{2v} -symmetrischen Tetraakis-Addukt **8**^[52] gefundenen Additionsmuster wurden unter anderem auch bei der Funktionalisierung mit C-Nucleophilen beobachtet (siehe Abschnitt 4.8).

4.3. Hydrierung

Bei der Hydrierung von C_{70} wird – wie bei derjenigen von C_{60} ^[28, 53] – trotz der auftretenden ekliptischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten H-Atomen auf der Fullerenoberfläche die 1,2-AddITION gegenüber der 1,4-AddITION bevorzugt. Bei der Reaktion von C_{70} mit Diimid^[54] oder $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ^[55] wurden zwei isomere Bis-Addukte, **9** (Hauptprodukt) und **10**, gebildet (Schema 4). Die Umwandlung des weniger stabilen **10** in eine Mischung aus **9** und **10** durch Pt-katalysierte Äquili-



Schema 3. Bis-Addukte von C₇₀ mit einem inhärenten chiralen Funktionalisierungsmuster, das von der Addition an Typ- α -Bindungen gegenüberliegender Pole herührt (7, 16, 17), und ein C_{2v}-symmetrischer Tetrakis(platin)-Komplex (8). Es ist jeweils nur ein Enantiomer abgebildet.



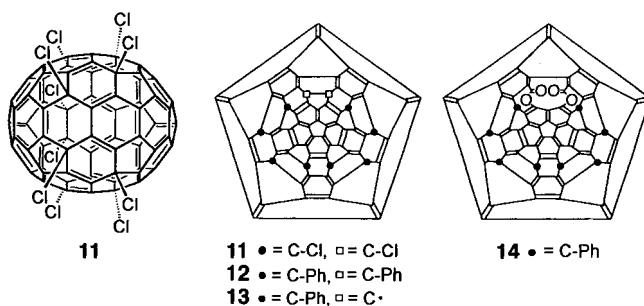
Schema 4. Isomerenverteilung bei der Hydrierung und der Hydromethylierung von C₇₀.

brierung ermöglichte die experimentelle Bestimmung der entsprechenden Änderung der Gibbs-Energie zu (1.4 ± 0.2) kcal mol⁻¹.^[55] Die Reduktion von C₇₀ mit Diimid lieferte ferner die Tetrahydro[70]fullerene 1,2,3,4-C₇₀H₄ und (±)-1,2,5,6-C₇₀H₄, bei denen alle vier H-Atome benachbarte Positionen innerhalb eines Sechsringes einer am Pol befindlichen Corannulen-Untereinheit besetzen.^[54]

Höher hydrierte C₇₀-Derivate mit 8, 10, 12,^[16, 56] 30^[57] oder 36 H-Atomen^[58] sowie eine Mischung hydrierter höherer Fullerene^[59] wurden auf unterschiedlichen Wegen erhalten. Eine eindeutige Strukturzuordnung war jedoch in keinem Fall möglich.

4.4. Halogenierungen

Festes C₇₀ ist bei Fluorierungen reaktiver als C₆₀, was möglicherweise auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen ist.^[60, 61] Massenspektrometrisch wurde nachgewiesen, daß bei der Reaktion mit F₂^[60–63] oder dem selektiveren MnF₃^[64] C₇₀F₃₈,^[60, 61, 64] C₇₀F₄₀^[62] und C₇₀F₅₂^[63] als herausragende, hochsymmetrische Spezies (laut ¹⁹F-NMR) entstehen. Fluorierte Fullerene sind gegen Feuchtigkeit oder Lösungsmittel empfindlich,^[61, 63] und für den nucleophilen Angriff z. B. durch OH⁻ oder H₃CO⁻, der offensichtlich nicht von der Rückseite des fluorierten Fullerene-C-Atoms stattfinden kann, wurde ein S_N2-Mechanismus vorgeschlagen.^[65] Das interessanteste Halogenid eines höheren Fullerens ist zweifellos das wohlcharakterisierte C₇₀Cl₁₀, das von Taylor et al. als einziges, C_s-symmetrisches Isomer (11, Schema 5) bei der Reaktion von C₇₀ mit ICl



Schema 5. C₇₀Cl₁₀ 11, C₇₀(Ph)₁₀ 12, C₇₀(Ph)₈ 13 und das C_s-symmetrische Bis(lacton) 14 mit einem elfgliedrigen Ring als Loch in der Fullerenoberfläche, das Produkt der oxidativen Öffnung des Käfigs 13. Bei den rechten Darstellungen handelt es sich um Schlegel-Diagramme.

erhalten wurde.^[14] Die 1,4-Addition führt dabei – vermutlich über einen Radikalmechanismus – zu sterisch günstigen „*para*“-Anordnungen der Cl-Atome in einem Gürtel benachbarter Sechsringe mit nur einer einzigen vicinalen Nachbarschaft („*ortho*“).^[14, 66] Darüber hinaus befinden sich alle Doppelbindungen außerhalb von Fünfringen, was sich energetisch ebenfalls günstig auswirkt.

4.5. Die Chemie von C₇₀Cl₁₀

C₇₀Cl₁₀ ist ein interessantes Ausgangsmaterial für weitere chemische Umwandlungen. In Analogie zu C₆₀Cl₆ läßt es sich in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol/FeCl₃ zu C₇₀Ph₁₀ 12 umsetzen. Die Reaktion verläuft über das Octakis-Addukt C₇₀Ph₈ 13 mit einer intrapentagonalen Doppelbindung.^[67] Als Nebenprodukt tritt das Fullerol C₇₀Ph₉OH auf, das wahrscheinlich aus einer weiteren Zwischenstufe, C₇₀Ph₉Cl, durch nucleophile Substitution mit Wasser entsteht.^[68]

Läßt man C₇₀Ph₈ 13 einige Wochen in CCl₄ gelöst an Luft stehen, wird es zum C_s-symmetrischen Bis(lacton) C₇₀Ph₈O₄ 14 (Schema 5) mit einem elfgliedrigen Ring als Loch im Fullerenkäfig oxidiert.^[69] Vermutlich werden dabei zwei Sauerstoffatome in σ -Bindungen eingeschoben und anschließend die benachbarte intrapentagonale, elektronenreiche Bis(enolether)-Doppelbindung gebrochen.

4.6. Addition von Radikalen

Untersuchungen an C₆₀ haben gezeigt, daß das von einem Radikalangriff herrührende ungepaarte Elektron wegen der Allylstabilisierung bevorzugt in α -Position zur Angriffsstelle lokalisiert ist.^[28] Von C₇₀, dessen Affinität für Radikale geringer ist als die von C₆₀,^[70] lassen sich entsprechend seinen fünf unterschiedlichen C-Atomen maximal fünf isomere Mono-Addukt-Radikale ableiten. ESR-spektroskopisch konnten bei der Addition von Alkyl- oder Cl₃C-Radikalen drei,^[71, 72] bei der von H-, Aryl- und F₅C₂-Radikalen bis zu vier^[72–75] und bei der von H₃CO⁻^[76] und F₃C-Radikalen^[74] alle fünf Isomere nachgewiesen werden. Strukturzuordnungen sind meist schwierig; allerdings zeigten Berechnungen an HC₇₀-Regiosomeren, daß ein Angriff am Äquator am wenigsten wahrscheinlich ist.^[72, 74, 75, 77]

4.7. Cycloadditionen

Die Addition von C-Nucleophilen und die Cycloadditionen sind die wichtigsten Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen am Fullerengerüst.^[28, 29, 78]

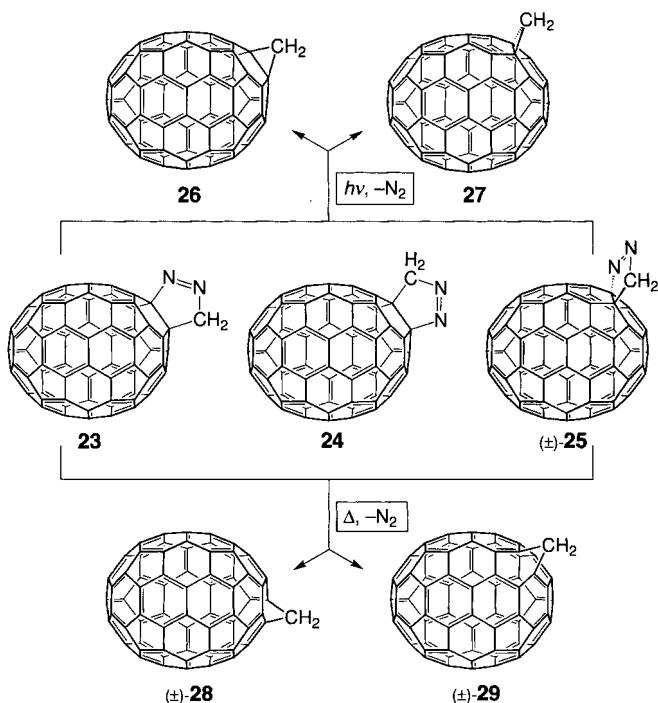
Ando und Mitarbeiter beschrieben eine [2 + 1]-Cycloaddition, bei der sie C_{70} mit photochemisch erzeugtem Bis(2,6-diisopropylphenyl)silylen behandelten.^[79] Wie bei den meisten Cycloadditionen mit [70]Fullerenen erfolgte die Reaktion selektiv an den Bindungen C(1)-C(2) (Typ α) und C(5)-C(6) (Typ β) (Verhältnis 2:1).

Zhang und Foote berichteten über die [2 + 2]-Cycloaddition von Ethindiaminen und Thioethindiaminen mit C_{70} . Im ersten Fall erhielten sie für Et_2N als Aminosubstituent ein einziges Mono-Addukt-Isomer (**15**, siehe Schema 2) sowie eine Mischung aus zwei chiralen Bis-Addukten ((\pm)-**16** und (\pm)-**17**, siehe Schema 3), was auf eine bemerkenswerte Selektivität für den Angriff auf die gekrümmtesten Bindungen des Typs α an den Polen hinweist.^[80] Durch autosensibilisierte Photo-oxygenierung des Gemisches erhielten die Autoren ein der Verbindung (\pm)-**16** entsprechendes Tetrakis(carboxamid). Ausgehend von einem Thioethindiamin-Mono-Addukt an eine Bindung des Typs α lieferte der photooxidative Abbau zum Thioester-Amid und die anschließende Behandlung mit Säure die Verbindung **18** (siehe Schema 2) als erstes Fullerendicarbonsäure-anhydrid.

Bis zu zehn Äquivalente Dehydrobenzol können ohne weitere an C_{70} addiert werden.^[81, 82] Die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Analyse der Mono(benzeno)[70]fullerenen-Mischung bestätigte die Entstehung von drei der vier möglichen Cycloaddukte an 6-6-Bindungen (**19**, **20** und (\pm)-**21**, siehe Schema 2). An der äquatorialen, biphenylartigen Bindung C(20)-C(21) fand hingegen keine Reaktion statt. Ein vierter, vermutlich transäquatoriales 1,4-Addukt, bei dem die Positionen C(7) und C(23) verbrückt sind ((\pm)-**22**), ist ein Fullerene-Analogon von Triptycen. Anders als bei einer potentiellen [2 + 2]-Cycloaddition an die äquatoriale Bindung C(20)-C(21) entstehen bei der [4 + 2]-Cycloaddition unter Bildung von (\pm)-**22** keine neuen Doppelbindungen in Fünfringen. Unter Berücksichtigung der hohen Reaktivität der Bindungen vom Typ α und möglicher sterischer Wechselwirkungen sowie der Vermeidung von Doppelbindungen in Fünfringen wurde eine Struktur für das Decakis(benzeno)-Addukt vorgeschlagen.^[82] Dessen π -System enthält fünf benzoide Sechsringe und ist eine Substruktur des $C_{70}Cl_{10}$ -Chromophors.^[14, 66]

[2 + 2]-Cycloadditionen zwischen Kohlenstoffbällen führen offenbar zur Polymerisation von C_{70} -Filmen beim Bestrahlen oder beim starken Erhitzen unter Druck.^[83]

Methanofullerene können durch [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoverbindungen an 6-6-Bindungen mit anschließendem photochemisch oder thermisch induziertem Ausstoß von N_2 aus den Dihydropyrazol-Zwischenstufen erhalten werden.^[28, 29, 84] Bei der Addition an die Typ- α -Bindung C(1)-C(2) entstehen zwei regiosomere Dihydropyrazole, **23** und **24**, und durch Addition an die Typ- β -Bindung C(5)-C(6) wird ein racemisches Gemisch eines dritten Konstitutionsisomers ((\pm)-**25**) mit einem nichtinhärenten chiralen Additionsmuster gebildet (Verhältnis 12:1:2, Schema 6).^[85] Entsprechende Isomere fanden Meier et al.^[86] sowie Irngartinger et al.^[87] bei der Umsetzung von Iso-



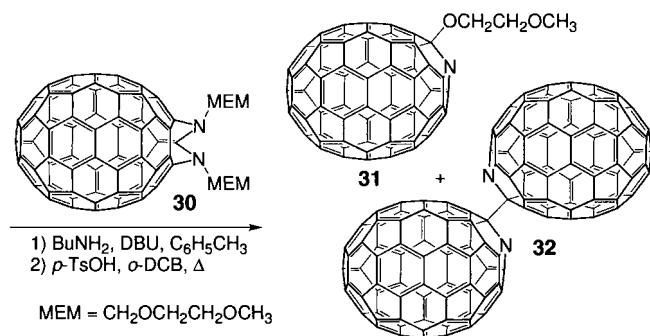
Schema 6. Die photochemisch induzierte N_2 -Abspaltung aus den Diazomethan-Addukten **23**, **24** und (\pm)-**25** von C_{70} liefert die 6-6-geschlossenen Methanofullerene **26** und **27**, während der entsprechende thermische Prozeß zu den 6-5-offenen Derivaten (\pm)-**28** und (\pm)-**29** führt.

cyanidoxiden mit C_{70} und Yamago und Nakamura^[88] bei der Addition eines dipolaren Trimethylenmethanderivats, das durch thermolytische Ringöffnung einer Methylenyclopropan-verbindung erzeugt wurde.

Beim Bestrahlen des Gemisches aus **23**, **24** und (\pm)-**25** entstanden die Methanofullerene **26** und **27** (7:1) mit einer geschlossenen transanularen 6-6-Bindung sowie Spuren eines dritten Konstitutionsisomers ((\pm)-**28**). Die Thermolyse der gleichen Mischung führte zu den Verbindungen (\pm)-**28** und (\pm)-**29** (4:1) mit einer offenen transanularen 6-5-„Bindung“.^[85] Was den Mechanismus dieser Kombination aus N_2 -Ausstoß und Umlagerung anbelangt, so wurde für die Thermolyse des Pyrazolo[60]fulleren eine orbitalsymmetriekontrollierte $[\pi^2s + \pi^2s + \sigma^2s + \sigma^2a]$ -Reaktion zu einem 6-5-offenen Methanofulleren vorgeschlagen, während die Photolyse zum 6-6-geschlossenen Methanofulleren über einen Diradikalmechanismus verläuft.^[89]

Ähnlich wie bei der Reaktion mit Diazomethan erhält man bei der mit Alkylaziden drei konstitutionsisomere Produkte, wobei das zur Verbindung **23** analoge Dihydrotriazol überwiegt.^[90, 91] Bei der anschließenden thermischen Eliminierung von N_2 unter Bildung von Verbindungen mit N-Brücke entstehen bevorzugt die 6-5-offenen Analoga von (\pm)-**28** und (\pm)-**29** und nicht die den Verbindungen **26** und **27** entsprechenden 6-6-geschlossenen Isomere.^[90]

Die doppelte Addition von Aziden liefert die C_s -symmetrische Verbindung **30**, bei der zwei benachbarte 6-5-offene „Bindungen“ überbrückt sind (Schema 7).^[92, 93] **30** ist eine geeignete Ausgangsverbindung für die präparative Herstellung der Aza[70]fullerenderivate **31** und **32**, vorausgesetzt, die N-Brücken lassen sich leicht entschützen.^[93] Während **31** ohne weiteres charakterisiert werden konnte, lieferte **32** wie erwartet kein



Schema 7. Herstellung von Aza[70]fulleren-Derivaten aus einem Vorläufer mit zwei geminalen N-Brücken.

^1H -NMR-Signal, und seine Löslichkeit war zu gering für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums. Wie im Fall von $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ^[93, 94] zeigte das Massenspektrum von **32** nur ein der Hälfte der dimeren Struktur entsprechendes Signal.

Wilson und Lu fanden, daß *N*-Methylazomethin-Ylide unter Bildung kondensierter *N*-Methylpyrrolidine nicht nur an die reaktiven Typ- α - und - β -Bindungen von C_{70} , sondern in geringem Maße auch an die C(7)-C(21)-Bindung addiert werden.^[95] Dies führt zu einem Additionsmuster, das schon beim Diels-Alder-Addukt **33** (siehe Schema 2) beobachtet wurde.^[8] Das transäquatoriale 1,4-Additionsmuster von **22** (siehe Schema 2) wurde auch für das Produkt der photochemisch induzierten Addition von 1,1,2,2-Tetramesityl-1,2-disiliran an C_{70} ^[96] vorgeschlagen.^[82]

Die Regioselektivität der Diels-Alder-[4+2]-Cycloaddition von 4,5-Dimethoxy-*o*-chinodimethan mit C_{70} und C_{76} wurde in unserer Gruppe untersucht.^[8] Im Fall von C_{70} wurden drei der vier möglichen 6-6-Addukte ((\pm)-**33**, **34** und **35**, siehe Schema 2) isoliert und anhand von ^{13}C -NMR- sowie temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Umwandlung der Boot-Konformere des im Verlauf der Diels-Alder-Addition neu gebildeten Cyclohexenrings ineinander erfolgt auf der NMR-Zeitskala bei etwa 80 °C schnell, und die spektroskopisch ermittelte mittlere Symmetrie der Addukte ändert sich beim Überschreiten der Koaleszenztemperatur T_c . Eine jeweils einzigartige Symmetriekombination bei $T < T_c$ und $T > T_c$ ermöglichte die Strukturzuordnung bei allen drei Konstitutionsisomeren. Hauptprodukte waren die Verbindungen **34** und **35** (siehe Schema 2), deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurden.^[97] Das dritte, in geringerer Menge gebildete Isomer (\pm)-**33** entstand durch Addition an die Bindung C(7)-C(21) (siehe Schema 2) und hat ein inhärent chirales Additionsmuster, das später auch bei anderen C_{70} -Addukten gefunden wurde.^[82, 95] Es wurde keine Addition an die äquatoriale Bindung C(20)-C(21) beobachtet.

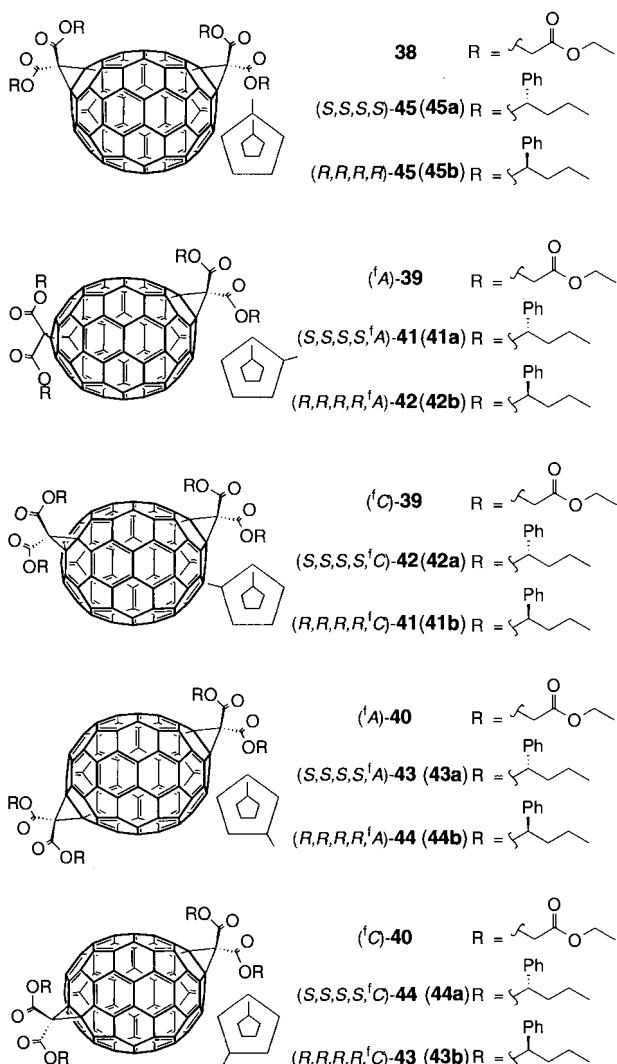
Cyclopenta-1,3-diene werden leicht und reversibel an C_{70} addiert.^[98–100] Rotello und Nie entwickelten ein interessantes Verfahren zur Reinigung von C_{60} und C_{70} , das die unterschiedliche Reaktivität der beiden Fullerene gegenüber einem kieselgelgebundenen Cyclopentadien nutzt.^[101] Daub und Mitarbeiter beschrieben neben Diels-Alder-Reaktionen mit elektronenreichen Danishefsky-Dienen auch eine [8+2]-Cycloaddition von 8-Methoxyheptafulven an eine Typ- α -Bindung von C_{70} .^[102]

4.8. Addition von Nucleophilen

Die kinetisch kontrollierte 1,2-Addition von Nucleophilen an C_{70} , gefolgt von der Umsetzung mit einem Elektrophil, zeichnet sich durch eine besonders hohe Selektivität für die polare Typ- α -Bindung C(1)-C(2) aus.^[103–107] Eine plausible Erklärung hierfür liefert die Vorliebe des sp^3 -hybridisierten Carbanions, das vorübergehend in α -Stellung zum Ort des nucleophilen Angriffs gebildet wird,^[28] für eine stark gekrümmte Umgebung. Hirsch und Mitarbeiter fanden, daß Hydroalkylierungen oder -arylierungen, bei denen das vom nucleophilen Angriff herrührende Carbanion durch ein Proton abgefangen wird, bei der Addition an die C(1)-C(2)-Bindung zwei Isomere liefern (**36** und **37**, siehe Schema 4).^[103, 108]

Bei der Bingel-Reaktion, einer der praktischsten Methanofulleren-Synthesen,^[104] folgt dem Angriff von 2-Brommalonat-Carbonionen auf das Fullerene eine intramolekulare Verdrängung des Halogenids. Geht man von Phosphonium-^[109] oder Sulfonium-Yliden^[105, 110] aus, führt ein vergleichbarer Additions-Eliminierungs-Mechanismus ebenfalls zu Methanofullerenen. Die Bingel-Reaktion zeigt bei der Funktionalisierung von C_{70} eine hohe Selektivität bezüglich der C(1)-C(2)-Bindung und wurde deshalb von uns für das Studium multipler Addukte der höheren Fullerene gewählt.^[9, 106] Dabei sollte in Erfahrung gebracht werden, wie sich chemische Reaktivität und physikalische Eigenschaften als Folge der Verkleinerung des konjuguierten Fullerenchromophors mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad ändern.^[111]

Die Röntgenstrukturanalysen der Mono-Addukte **34** und **35** hatten gezeigt, daß die Elektronenkonfiguration am nicht funktionalisierten Pol derjenigen des intakten Fulleren stark ähnelt.^[97] Eine zweite Bingel-^[106, 112] oder sonstige Addition^[51, 80] an C_{70} findet daher am reaktiveren, nicht funktionalisierten Pol statt (siehe Schemata 3 und 8).^[97] Falls beide Malonataddenden achiral sind, erhält man drei konstitutionsisomere Bis(methano)fulleren: ein achirales (C_{2v} -symmetrisches Addukt **38**) und zwei chirale (C_2 -symmetrische Addukte (\pm)-**39** und (\pm)-**40**), die als Enantiomerenpaare mit einem inhärent chiralen Additionsmuster anfallen.^[106] Die analoge Addition von Bis[(*S*)-1-phenylbutyl]-2-brommalonat führt zu einer Überlagerung der Chiralität des Addenden und gegebenenfalls des Additionsmusters am Fullerenkern, so daß insgesamt fünf optisch aktive Isomere entstehen: zwei konstitutionsisomere Paare C_2 -symmetrischer Diastereomere (**41a**, **42a** und **43a**, **44a**) und ein drittes C_2 -symmetrisches Konstitutionsisomer (**45a**).^[106] Alle diese Verbindungen und die Produkte **41b**–**45b** der Addition der (*R,R*)-konfigurierten Ester konnten durch HPLC auf Kieselgel getrennt werden.^[113] Somit wurden insgesamt zehn optisch reine Verbindungen erhalten, wobei von diesen fünf Enantiomerenpaaren vier sowohl ein inhärent chirales Fullerene-Funktionalisierungsmuster als auch chirale Seitenketten haben (**41a,b**, **42a,b**, **43a,b**, **44a,b**), während beim fünften die stereogenen Einheiten auf die Addenden beschränkt sind (**45a,b**). Anders als einfache Störungen eines achiralen Fullerenchromophors durch chirale Addenden^[32, 106, 114, 115] führen inhärent chirale Additionsmuster zu sehr starken Cotton-Effekten in den Circulardichroismus(CD)-Spektren (Abb. 4).^[106, 116–118] Darüber hinaus geben gleiche Funktionalisierungsmuster am Fullerenkern unabhängig von der Sei-



Schema 8. Verbindungen, in denen Kombinationen von inhärent chiralen oder achiralen C_{70} -Funktionalisierungsmustern und chiralen oder achiralen Addenden verwirklicht sind. Die Additionsmuster sind rechts neben den Formeln schematisch durch Projektionen vom Newman-Typ entlang der C_5 -Achse des C_{70} -Gerüsts dargestellt, wobei der innere Fünfring dem Betrachter zugewandt ist.

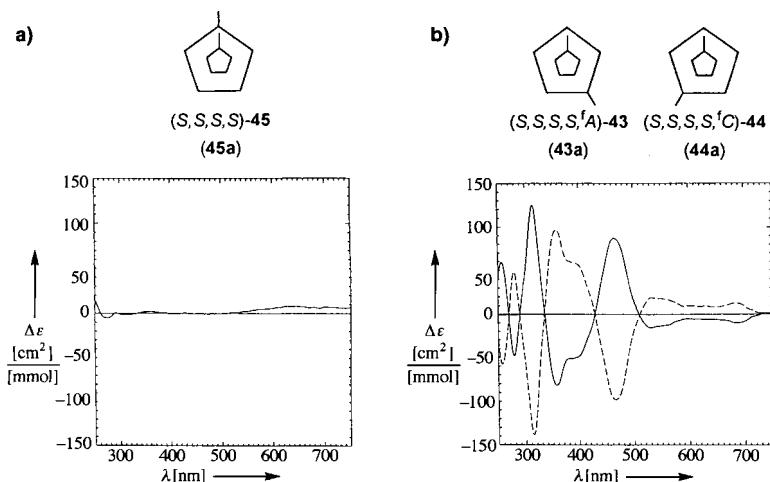
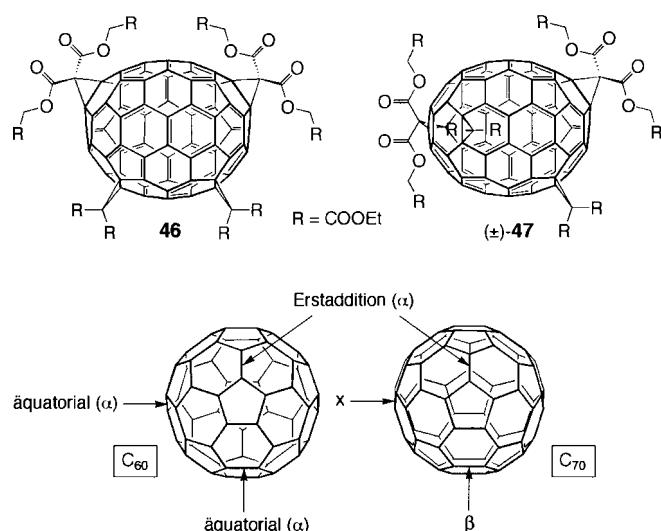


Abb. 4. CD-Spektren a) von **45a** und b) der diastereomeren Bis-Addukte **43a** und **44a**. Die Cotton-Effekte von **43a** und **44a** mit ihrem inhärenten chiralen Additionsmuster sind wesentlich ausgeprägter als die von **45a**, in dem der achirale Fullerenchromophor nur durch die chiralen Seitenketten gestört ist. Darüber hinaus sind die Spektren von **43a** und **44a** mit ihren enantiomeren Fullerene-Additionsmustern nahezu spiegelbildlich, obwohl es sich bei den beiden Verbindungen um Diastereomere handelt.

tenkettenkonfiguration (nahezu) identische Spektren. Dies ist sehr schön aus den CD-Spektren der diastereomeren Bis-Addukte (*S,S,S,S,A*)-**43** (**43a**) und (*S,S,S,S,C*)-**44** (**44a**) mit enantiomeren Additionsmustern ersichtlich (Abb. 4 rechts). Da die chiroptischen Beiträge des chiralen Additionsmusters bei weitem über diejenigen der chiralen Addenden dominieren, sind die CD-Spektren nahezu spiegelbildlich.^[106] Eine charakteristische Bande bei 460 nm, die in den CD-Spektren aller C_{70} -Addukte mit einem inhärenten chiralen Funktionalisierungsmuster auftritt, könnte sich bei der Zuordnung der absoluten Konfiguration als hilfreich erweisen.^[113]

Eine weitere Funktionalisierung der wichtigsten Bis-Addukte **38** und (\pm)-**39** mit Diethylbrommalonat lieferte neben den intermediären Tris-Addukten die Tetrakis-Addukte **46** bzw. (\pm)-**47** (Schema 9 oben).^[106] Eine über die Stufe der Bis-Addukte



Schema 9. C_2 - und C_{2v} -symmetrische Tetrakis-Addukte von C_{70} und Vergleich der Zweitaddition innerhalb einer Hemisphäre von C_{60} und C_{70} . Bei C_{60} findet die Zweitaddition bevorzugt an einer der beiden äquatorialen Bindungen vom Typ α statt. Bei C_{70} kann dieselbe günstige relative Anordnung der Addenden durch Addition eines zweiten Nucleophils entweder an die gekennzeichnete Typ- β -Bindung oder an die Bindung x in der weniger gekrümmten Äquatorregion erreicht werden. Von diesen beiden Möglichkeiten wurde bisher nur die erste beobachtet.

dukte hinausgehende Addition muß bei C_{70} in einer bereits funktionalisierten Hemisphäre stattfinden. Aus sterischen und wohl auch aus elektronischen Gründen erfolgt sie dabei nicht an einer weiteren Bindung vom Typ α , sondern ähnlich wie die Zweitaddition von Brommalonat an C_{60} , bei der bevorzugt die äquatoriale Bindung angegriffen wird. Von den beiden Alternativen, die dieser relativen Bindungsanordnung innerhalb einer C_{70} -Hemisphäre entsprechen (β und x , Schema 9 unten), wurde bisher nur die Addition an eine Bindung vom Typ β gefunden.^[106] Die Selektivität von C_{70} bei der Mehrfachaddition von Nucleophilen^[106, 108] ist höher als die von C_{60} .^[119, 120]

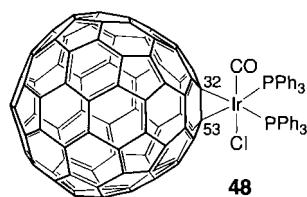
5. Funktionalisierung der Fullerene jenseits von C_{70}

Die Chemie der Fullerene jenseits von C_{70} ist weit weniger erforscht; außer über die bereits besprochenen

Derivate wurde über Produktgemische berichtet, die bei der Ozonisierung,^[46] Hydrierung^[59] und Methylenierung^[121] anfallen.

Mit Hilfe der Sharpless-Osmylierung gelang Hawkins et al. die kinetische Racematspaltung kleiner Mengen von D_2 -C₇₆, D_3 -C₇₈ und D_2 -C₈₄.^[34, 35] Dabei konnten sie unterhalb von 700 °C und unter UV-Bestrahlung weder bei D_2 -C₇₆ noch bei D_2 -C₈₄ eine Racemisierung feststellen.^[35] Eine solche wäre im letzteren Fall über Stone-Wales-Umlagerungen^[122] mit D_{2d} -C₈₄ als Zwischenstufe denkbar.

Durch selektive Kristallisation von $[\{\eta^2-(D_{2d}-C_{84})\}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ 48 aus einer Mischung von D_{2d} - und D_2 -C₈₄ erhielten Balch et al. das erste isomerenreine Addukt von [84]Fullerenen (Schema 10).^[19]



Schema 10. Formel des ersten isomerenreinen Addukts von [84]Fullerenen.

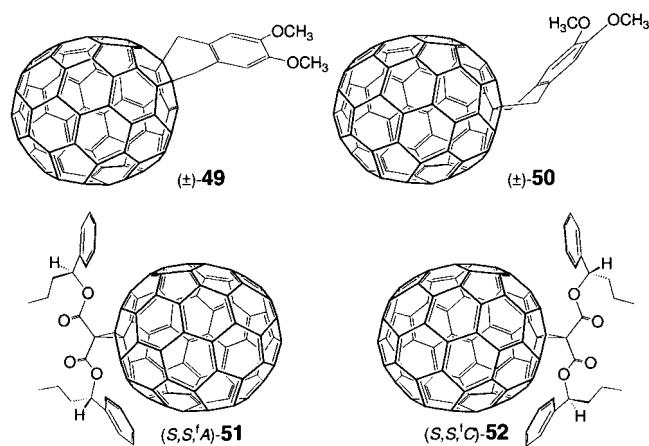
Bei der Fluorierung eines Gemisches höherer Fullerene wurden C₇₀F_x, $x = 44\text{--}56$, C₇₈F_y, $y = 54\text{--}60$, und C₈₄F_z, $z = 56\text{--}62$, gebildet.^[123] Die difluorierten Anionen C₇₂F₂⁻, C₇₄F₂⁻, C₇₆F₂⁻ und C₇₈F₂⁻

entstanden bei massenspektrometrischen Experimenten in einer Knudsen-Zelle.^[124\text{--}127]

Die photochemisch induzierte Addition von 1,1,2,2-Tetramesityl-1,2-disiliran an endohedrale Metallofullerene wie La@C₈₂, Gd@C₈₂, La₂@C₈₀ und Sc₂@C₈₄ lieferte Gemische von Mono-Addukt-Isomeren.^[128] Anders als die leeren Käfige reagieren die meisten Metallofullerene als bessere Elektronenacceptoren auch thermisch mit Disiliran.

5.1. Diels-Alder- und nucleophile Additionsreaktionen mit C₇₆

Bei der Addition von 4,5-Dimethoxy-*o*-chinodimethan an D_2 -C₇₆ entstanden mindestens sechs Isomere.^[8] Anhand von ¹H-NMR-Spektren sowie Betrachtungen der durch die lokale Krümmung modulierten Bindungsreaktivität wurde dem in reiner Form isolierten Hauptprodukt die C₁-symmetrische Struktur (±)-49 zugeordnet, die aus dem Angriff an der polaren C(2)-C(3)-Bindung vom Typ α hervorgeht (Schema 11). Auf analogen Überlegungen basiert der Strukturvorschlag für das



Schema 11. Isolierte Mono-Addukte von C₇₆, bei denen eine plausible Strukturzuordnung möglich war.

C₂-symmetrische Mono-Addukt (±)-50, das zusammen mit zwei C₁-symmetrischen Isomeren isoliert wurde und vom Angriff auf eine weitere Typ- α -Bindung (C(1)-C(6)) herrührt.^[8]

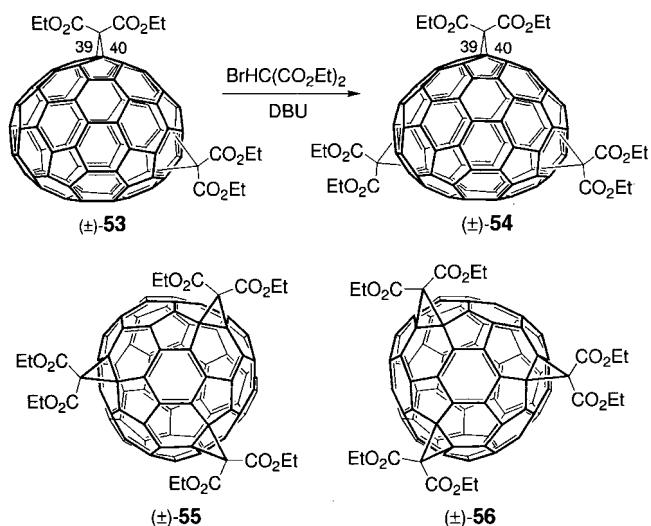
Bei der Bingel-Reaktion von C₇₆ mit einem (S,S)-konfigurierten 2-Brommalonat wurden durch Überlagerung der Chiralität des Addenden und der des inhärent chiralen Fullerengerüsts drei konstitutionsisomere Paare diastereomerer Mono-Addukte als Hauptprodukte erhalten; zwei davon sind C₁-, und eines (51, 52, Schema 11) ist C₂-symmetrisch (Verhältnis ca. 8:7:1).^[117] Die sechs Verbindungen wurden durch HPLC getrennt und sind die ersten optisch reinen Addukte eines inhärent chiralen Fullerenen. Die UV/Vis-, CD- und ¹³C-NMR-Spektren der Stereoisomere gleicher Konstitution zeichnen sich jeweils durch charakteristische Ähnlichkeiten aus, was eine einfache Identifizierung der drei Stereoisomerenpaare ermöglichte. Die CD-Spektren dieser Derivate eines inhärent chiralen Fullerenen zeigen besonders ausgeprägte Cotton-Effekte, bei denen die maximalen $\Delta\epsilon$ -Werte (ca. 250 cm² mmol⁻¹)^[117] etwa das Doppelte derjenigen optisch aktiver Addukte achiraler Fullerene mit einem chiralen Additionsmuster^[106] betragen.

Entsprechend dem Modell der Reaktivität einer Bindung in Abhängigkeit von der lokalen Krümmung resultiert das in kleineren Mengen gebildete C₂-symmetrische Diastereomerenpaar (51, 52) höchstwahrscheinlich aus der Addition an die Typ- α -Bindung C(1)-C(6), die sich mit einer C₂-Achse von D_2 -C₇₆ schneidet. An eine weitere Bindung vom Typ α (C(2)-C(3)) erfolgt vermutlich die zu einem der C₁-symmetrischen Paare führende Malonataddition, und das zweite Paar C₁-symmetrischer Konstitutionsisomere muß von der Addition an eine weniger gekrümmte Bindung herrühren. Die Tatsache, daß ein Nebenprodukt aus der Addition an eine Typ- α -Bindung hervorgeht, während die Reaktion an einer weniger gekrümmten Bindung zu einem der Hauptprodukte führt, deutet auf weitere, z. B. elektronische Einflüsse auf die Regioselektivität in C₇₆ und möglicherweise auch in anderen höheren Fullerenen hin.^[117]

5.2. Nucleophile Addition an C₇₈

Die Cyclopropanierung eines 3:1-Isomerengemisches von C_{2v} - und D_3 -C₇₈ mit etwa zwei Äquivalenten Diethyl-2-brommalonat läßt eine hohe Reaktivität dieser Fullerenisomere erkennen, da neben zwei C₁-symmetrischen Bis-Addukten mindestens acht in CH₂Cl₂-Lösung grüne bis bräunlichgelbe Tris-Addukte als Hauptprodukte gebildet wurden.^[9] Die meisten dieser Addukte konnten durch HPLC getrennt und UV/Vis-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden. Die Menge der ebenfalls erhaltenen Mono-Addukt-Fraktion mit mindestens vier Isomeren war für eine detaillierte Analyse zu gering.

Von den Tris-Addukten zeigten drei Isomere eine höhere Symmetrie als C₁ und konnten somit eindeutig einem C₇₈-Isomeren des Ausgangsmaterials zugeordnet werden, aus dem sie hervorgegangen sind. Nach einem Vergleich der Spektren eines C₂-symmetrischen Tris-Addukts von C_{2v} -C₇₈ mit denen der Bis-Addukte wurden für eines der C₁-symmetrischen Bis-Addukte als direkten Vorläufer des entsprechenden Tris-Addukts (±)-54 drei mögliche Strukturen ((±)-53) vorgeschlagen (Schema 12). Als gemeinsame Addendposition in (±)-53 und



Schema 12. Strukturvorstellungen für ein C_2 -symmetrisches Tris-Addukt von C_{2v} - C_{78} ((±)-54), den entsprechenden Bis-Addukt-Vorläufer ((±)-53, der rechte Addend ist in der Zeichnung nicht mit spezifischen C-Atomen verknüpft) und ein C_3 -symmetrisches Tris-Addukt von D_3 - C_{78} ((±)-55) oder ((±)-56 sind denkbar).

(±)-54 kann die Typ- γ -Bindung C(39)-C(40) an der Schnittstelle der Spiegelebenen des zugrundeliegenden Fullerenen identifiziert werden. Was den zweiten Addenden anbelangt, so ist eine der drei Positionen innerhalb eines Sechsringes mit einer Bindung vom Typ α und zwei vom Typ β am wahrscheinlichsten.^[91] Unter Berücksichtigung sterischer Effekte sind nach Betrachtungen der π -Bindungsordnungen^[13] die Bindungen C(9)-C(10) und C(69)-C(70) die wahrscheinlichsten Positionen des zweiten und dritten Addenden in (±)-54 (vgl. Abb. 1).

Zwei konstitutionsisomere Strukturen, (±)-55 und (±)-56 (Schema 12), wurden schließlich für ein reines C_3 -symmetrisches Tris-Addukt von D_3 - C_{78} vorgeschlagen; beide zeigen die gleiche relative Anordnung von Addendpaaren wie sie innerhalb einer Hemisphäre von Tris- und Tetrakis-Addukten von C_{70} beobachtet wurde (vgl. Schema 9).^[91] Dieses bei C_{60} als äquatorial bezeichnete Funktionalisierungsmuster scheint somit in Produkten von Mehrfachadditionen an Fullerenen häufiger vorzukommen. Betrachtet man die π -Bindungsordnungen,^[13] sollte (±)-56 bevorzugt gebildet werden. Obwohl eine Mischung aus zwei C_{78} -Isomeren bei der Synthese eingesetzt wurde, konnten die meisten Produktisomere (in Form racemischer Gemische) chromatographisch getrennt werden, und sie waren damit die ersten reinen Addukte von C_{2v} - und D_3 - C_{78} . Eine reversible Funktionalisierung könnte sich somit als nützliche Methode zur Trennung von Isomeren höherer Fullerenen erweisen.^[19]

6. Schlußbemerkungen

Die chemische Reaktivität von C_{70} wird zunehmend besser verstanden. Bemerkenswert ist die allgemeine Tendenz zur Addition an 6-6-Bindungen in Regionen höchster lokaler Krümmung in der Umgebung der Pole sowie zur Zweitaddition an 6-6-Bindungen der gegenüberliegenden Hemisphäre. Darüber hinaus übertrifft die ausgeprägte Regioselektivität bei Mehrfachadditionen an höhere Fullerenen die bei C_{60} beobachtete.

Nach den bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität der Fullerenen jenseits von C_{70} ist die Zahl der gebildeten Mono-Addukt-Isomere klein im Vergleich zu derjenigen der potentiell reaktiven 6-6-Bindungen. Auch die Regioselektivität bei Mehrfachadditionen an C_{78} -Isomere ist bemerkenswert. Viele dieser Beobachtungen können mit Reaktivitätsunterschieden der Bindungen aufgrund der lokalen Fullerenoberflächenkrümmung (Pyramidalisierung der C-Atome) oder mit sterischen Effekten allein nicht befriedigend erklärt werden. Vielmehr müssen auch elektronische Effekte berücksichtigt werden, und als Alternative zur Abschätzung der Bindungsreaktivitäten wurde die Betrachtung von π -Bindungsordnungen vorgeschlagen. Möglicherweise muß auch die Einstufung der Fullerenen als Verbindungen mit der Reaktivität einfacher Alkene mit isolierten Doppelbindungen revidiert werden. Nach dem heutigen Kenntnisstand können die einzelnen „Doppelbindungen“ nicht als voneinander unabhängig betrachtet werden. Die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Bindungen von Fulleren- π -Systemen sollten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, die aber immer noch einer leichteren Zugänglichkeit der höheren Fullerenen harren.

Die Chiralität von Fullerenen ist ein neues Kapitel der Stereochemie, das weitgehend im Rahmen der Erforschung der höheren Fullerenen und ihrer kovalenten Derivate entwickelt wurde. Es bleibt zu hoffen, daß die bemerkenswerten, aber leider noch schlecht verstandenen chiroptischen Eigenschaften von Fullerenen mit chiralen Additionsmustern das Interesse der theoretisch arbeitenden Chemiker wecken werden.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Der Hoechst AG danken wir für an höheren Fullerenen angereicherten Rußextrakt und für Proben von reinem C_{70} .

Eingegangen am 7. April 1997 [A 222]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354–358.
- [2] 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.
- [3] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119–126.
- [4] C. Thilgen, F. Diederich, R. L. Whetten in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**, S. 59–81.
- [5] W. A. Scrivens, P. V. Bedworth, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7917–7919.
- [6] L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250.
- [7] W. A. Scrivens, A. M. Cassell, B. L. North, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6939–6940.
- [8] A. Herrmann, F. Diederich, C. Thilgen, H.-U. ter Meer, W. H. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1689–1706.
- [9] A. Herrmann, F. Diederich, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1679–1684.
- [10] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature (London)* **1991**, *353*, 149–153.
- [11] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, *254*, 1768–1770.
- [12] C. J. Welch, W. H. Pirkle, *J. Chromatogr.* **1992**, *609*, 89–101.
- [13] R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813–824.
- [14] P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 683–684.
- [15] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, 1995.
- [16] R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1029–1036.
- [17] R. H. Michel, M. M. Kappes, P. Adelmann, G. Roth, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1742–1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1651–1654.
- [18] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature (London)* **1992**, *357*, 142–145.

- [19] A. L. Balch, A. S. Ginwalla, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2227–2228.
- [20] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1732–1734.
- [21] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779–7780; b) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568; c) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature (London)* **1993**, *366*, 123–128; d) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981–985; e) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2131–2142.
- [22] a) M. M. Ross, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5720–5723; b) K. A. Caldwell, D. E. Giblin, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3743–3756; c) H. Schwarz, T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusák in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**, S. 257–283.
- [23] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428–1430.
- [24] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [25] a) R. L. Murry, G. E. Scuseria, *Science* **1994**, *263*, 791–793; b) S. Patchkovskii, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7164–7172.
- [26] a) M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature (London)* **1994**, *367*, 256–258; b) M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshai, A. Khong, *Science* **1996**, *271*, 1693–1697; c) M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9305–9308.
- [27] M. Rüttimann, R. F. Haldimann, L. Isaacs, F. Diederich, A. Khong, H. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, M. Saunders, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1071–1076.
- [28] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [29] a) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317–323; b) F. Diederich, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 395–400.
- [30] *Tetrahedron Symposia-In-Print* 60, *Fullerene Chemistry* (Hrsg.: A. B. Smith III), Elsevier, Oxford, **1996**.
- [31] a) *Proceedings of the Symposium on Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, **1994**; b) *Proceedings of the Symposium on Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, **1995**; c) *Proceedings of the Symposium on Fullerenes, Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 3 (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, **1996**.
- [32] F. Diederich, C. Thilgen, A. Herrmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 9–16.
- [33] C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 183–199.
- [34] J. M. Hawkins, A. Meyer, *Science* **1993**, *260*, 1918–1920.
- [35] J. M. Hawkins, M. Nambu, A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7642–7645.
- [36] a) R. S. Cahn, S. C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385–415, 511; b) V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567–583.
- [37] E. W. Godly, R. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1411–1434.
- [38] R. Panico, W. H. Powell in *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds* (Hrsg.: J.-C. Richter), Blackwell, Oxford, **1993**.
- [39] N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594–7604.
- [40] a) J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzaretti, M. Malagoli, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 182–186; b) A. Rathna, J. Chandrasekhar, *Fullerene Sci. Technol.* **1995**, *3*, 681–705.
- [41] J. M. Hawkins, A. Meyer, M. A. Solow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7499–7500.
- [42] R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545–1550.
- [43] a) J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke II, L. Dejarme, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5907–5908; b) J. B. Howard, A. L. Lafleur, Y. Makarovskiy, S. Mitra, C. J. Pope, T. K. Yadav, *Carbon* **1992**, *30*, 1183–1201.
- [44] M. Wohlers, H. Werner, D. Herein, T. Schedel-Niedrig, A. Bauer, R. Schlägl, *Synth. Met.* **1996**, *77*, 299–302.
- [45] D. Heymann, L. P. F. Chibante, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 339–342.
- [46] D. Heymann, L. P. F. Chibante, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 639–642.
- [47] A. B. Smith, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, J. H. Atkins, W. J. Romanow, M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, K. G. Owens, R. J. Goldschmidt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1904–1905.
- [48] A. L. Balch, D. A. Costa, M. M. Olmstead, *Chem. Commun.* **1996**, 2449–2450.
- [49] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8953–8955.
- [50] M. Iyoda, Y. Ogawa, H. Matsuyama, *Fullerene Sci. Technol.* **1995**, *3*, 1–9.
- [51] A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400–1402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356–1358.
- [52] A. L. Balch, L. Hao, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 211–213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 188–190.
- [53] C. C. Henderson, C. M. Rohlfsing, P. A. Cahill, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 383–388.
- [54] A. G. Avent, A. D. Darwish, D. K. Heimbach, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. P. Parsons, C. Remars, R. Roers, O. Ohashi, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 15–22.
- [55] C. C. Henderson, C. M. Rohlfsing, P. A. Gillen, P. A. Cahill, *Science* **1994**, *264*, 397–399.
- [56] M. S. Meier, J. A. Laske Cooke, B. R. Weedon, H. P. Spielmann in *Lit.* [31], S. 1193–1199.
- [57] A. Govindaraj, A. Rathna, J. Chandrasekhar, C. N. R. Rao, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1993**, *105*, 303–309.
- [58] a) M. Gerst, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7729–7732; b) M. I. Attalla, A. M. Vassallo, B. N. Tattam, J. V. Hanna, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6329–6331; c) K. Shigematsu, K. Abe, *Chem. Express* **1992**, *7*, 905–908; d) K. Shigematsu, K. Abe, M. Mitani, K. Tanaka, *ibid.* **1992**, *7*, 957–960; e) *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 309–318; f) A. D. Darwish, A. K. Abdul-Sada, G. J. Langley, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2359–2365; g) *Synth. Met.* **1996**, *77*, 303–307.
- [59] A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1415–1418.
- [60] A. Hamwi, C. Fabre, P. Chaurand, S. Della-Negra, C. Ciot, D. Djurado, J. Dupuis, A. Rassat, *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 499–535.
- [61] R. Taylor, G. J. Langley, J. H. Holloway, E. G. Hope, A. K. Brisdon, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 181–187.
- [62] H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5475–5476.
- [63] A. A. Tuinman, P. Mukherjee, J. L. Adcock, R. L. Hettich, R. N. Compton, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7584–7589.
- [64] O. V. Boltalina, A. Y. Borschkevskii, L. N. Sidorov, J. M. Street, R. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 529–530.
- [65] R. Taylor, G. J. Langley, A. K. Brisdon, J. H. Holloway, E. G. Hope, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 875–878.
- [66] S. J. Austin, P. W. Fowler, J. P. B. Sandall, P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1027–1028.
- [67] A. G. Avent, P. R. Birkett, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5235–5246.
- [68] P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **1996**, 1231–1232.
- [69] P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1869–1870.
- [70] M. Ohno, S. Shibata, S. Eguchi, *Fullerene Sci. Technol.* **1995**, *3*, 29–35.
- [71] P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1259–1261.
- [72] R. Borghi, L. Lunazzi, G. Placucci, P. J. Krusic, D. A. Dixon, L. B. Knight, Jr., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5395–5398.
- [73] J. R. Morton, F. Negri, K. F. Preston, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, S20–S27.
- [74] R. Borghi, L. Lunazzi, G. Placucci, P. J. Krusic, D. A. Dixon, N. Matsuzawa, M. Ata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7608–7617.
- [75] J. R. Morton, F. Negri, K. F. Preston, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 467–474.
- [76] R. Borghi, B. Guidi, L. Lunazzi, G. Placucci, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5667–5669.
- [77] I. D. Reid, E. Roduner, *Hyperfine Interact.* **1994**, *86*, 809–815.
- [78] a) W. Sliwa, *Fullerene Sci. Technol.* **1995**, *3*, 243–281; b) S. Eguchi, M. Ohno, S. Koijima, N. Koide, A. Yashiro, Y. Shirakawa, H. Ishida, *ibid.* **1996**, *4*, 303–327.
- [79] T. Akasaka, E. Mitsuhashi, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1529–1530.
- [80] X. Zhang, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4271–4275.
- [81] A. D. Darwish, A. K. Abdul-Sada, G. J. Langley, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2133–2134.
- [82] A. D. Darwish, A. G. Avent, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2079–2084.
- [83] a) A. M. Rao, M. Menon, K.-A. Wang, P. C. Eklund, K. R. Subbaswamy, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 106–112; b) Y. P. Sun, B. Ma, C. E. Bunker, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12705–12711.
- [84] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243–255.

- [85] A. B. Smith III, R. M. Strongin, L. Brard, G. T. Furst, W. J. Romanow, K. G. Owens, R. J. Goldschmidt, R. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5492–5502.
- [86] M. S. Meier, M. Poplawska, A. L. Compton, J. P. Shaw, J. P. Selegue, T. F. Guarr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7044–7048.
- [87] H. Irngartinger, C.-M. Kohler, G. Baum, D. Fenske, *Liebigs Ann.* **1996**, 1609–1614.
- [88] S. Yamago, E. Nakamura, *Chem. Lett.* **1996**, 395–396.
- [89] R. F. Haldimann, F. G. Klärner, F. Diederich, *Chem. Commun.* **1997**, 237–238.
- [90] B. Nuber, A. Hirsch, *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, *4*, 715–728.
- [91] C. Bellavia-Lund, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 943–946.
- [92] I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2473–2476; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2257–2259.
- [93] B. Nuber, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1996**, 1421–1422.
- [94] J. C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, *269*, 1554–1556.
- [95] S. R. Wilson, Q. Lu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6496–6498.
- [96] T. Akasaka, E. Mitsuhashi, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2627–2628.
- [97] P. Seiler, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 344–354.
- [98] H. Becker, G. Javahery, S. Petrie, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5591–5592.
- [99] L. S. K. Pang, M. A. Wilson, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6761–6763.
- [100] M. F. Meidine, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, O. Ohashi, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1189–1193.
- [101] B. Nie, V. M. Rotello, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1870–1871.
- [102] T. Gareis, O. Köthe, E. Beer, J. Daub in Lit. [31c], S. 1244–1253.
- [103] A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061–1067.
- [104] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [105] Y. Wang, D. I. Schuster, S. R. Wilson, C. J. Welch, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5198–5199.
- [106] A. Herrmann, M. Rüttimann, C. Thilgen, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1673–1704.
- [107] J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R. R. Tykwiński, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 293–316.
- [108] H. R. Karfunkel, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1529–1531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1468–1470.
- [109] H. J. Bestmann, D. Hadawi, T. Röder, C. Moll, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9017–9020.
- [110] Y. Wang, J. Cao, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6843–6846.
- [111] C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1334–1344.
- [112] C. Bingel, H. Schiffer, *Liebigs Ann.* **1995**, 1551–1553.
- [113] A. Herrmann, T. Gibtner, F. Diederich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [114] A. Bianco, M. Maggini, G. Scorrano, C. Toniolo, G. Marconi, C. Villani, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4072–4080.
- [115] S. R. Wilson, Q. Lu, J. R. Cao, Y. Wu, C. J. Welch, D. I. Schuster, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5131–5142.
- [116] J. M. Hawkins, A. Meyer, M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9844–9845.
- [117] A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1741–1756.
- [118] J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2101–2103.
- [119] F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537–1547.
- [120] A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438.
- [121] P. R. Birkett, A. D. Darwish, H. W. Kroto, G. J. Langley, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 511–514.
- [122] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501–503.
- [123] O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, V. F. Bagryantsev, V. A. Seredenko, A. S. Zapolskii, J. M. Street, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2275–2278.
- [124] O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, E. V. Sukhanova, I. D. Sorokin, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 567–570.
- [125] O. V. Boltalina, D. B. Ponomarev, A. Y. Borschhevskii, I. D. Sorokin, L. N. Sidorov in Lit. [31c], S. 108–120.
- [126] A. Y. Borschhevskii, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, V. Y. Markov, I. N. Ioffe in Lit. [31c], S. 509–521.
- [127] O. V. Boltalina, E. V. Dashkova, L. N. Sidorov, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 253–260.
- [128] a) T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature (London)* **1995**, *374*, 600–601; b) T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1343–1344; c) T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2303–2304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2139–2141.