



219 bzw. 310 pm. Die beiden trisubstituierten Benzolringe nehmen hierdurch eine fast parallele Ausrichtung an, sind aber etwas gegeneinander versetzt (Abb. 2, doppelt gestrichelt). Der Abstand ihrer Mittelpunkte beträgt 439 pm.

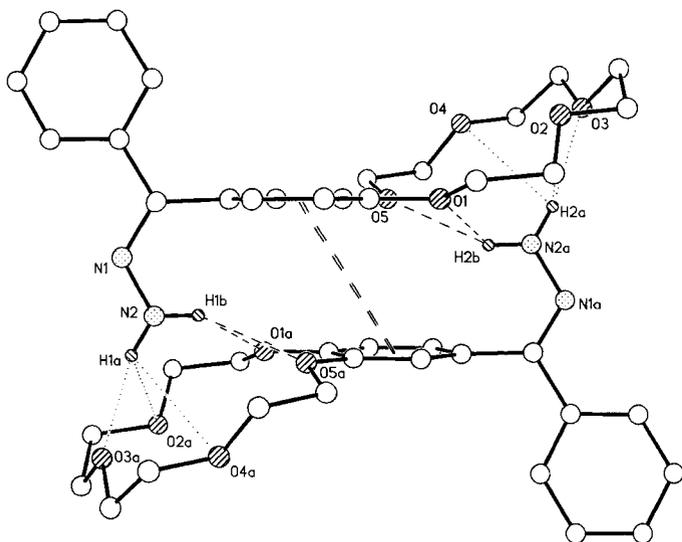


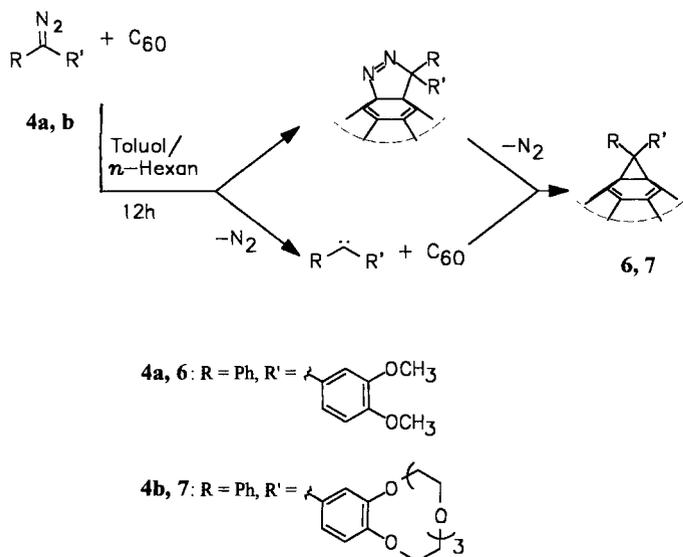
Abb. 2. Perspektivische Ansicht von **3b** mit Bezeichnung der Atome (Röntgenstruktur)

## 2. (Diarylmethano)fullerene

Die Darstellung der (Diarylmethano)fullerene **6** und **7a, b** erfolgte durch Umsetzung der Diazoverbindungen **4a** und **4b** mit  $C_{60}$ <sup>[10]</sup>. Ob die Reaktion über eine 1,3-dipolare Addition der Diazoverbindung und anschließende Eliminierung von Stickstoff analog der Addition von Diazomethan an  $C_{60}$ <sup>[2,3]</sup> verläuft oder durch direkte Carbenaddition (Schema 2), wurde nicht geklärt.

Die verkronten Fullerene **7a, b**<sup>[11]</sup> zeigen wie erwünscht eine wesentlich bessere Löslichkeit als die analogen Dimeth-

Schema 2. Darstellung der disubstituierten Methanofullerene **6** und **7** (Fulleren-Gerüst abgekürzt)



oxy-Derivate **6**<sup>[22]</sup> und als die von Wudl dargestellten unsubstituierten und 4,4'-disubstituierten Diphenylmethanofullerene<sup>[2]</sup>. Die Aufnahme von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **7** in [D]Trichlormethan bereitet keine Schwierigkeit, während auf Grund der geringen Löslichkeit von **6** Lösungsmittelgemische wie Kohlenstoffdisulfid/[D<sub>6</sub>]Aceton (3:1) besonders für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie erforderlich sind. Erstmals war hier eine Trennung der Isomere **7a** (Methanonaphthalin-, Bisnorcaradien-Struktur) und **7b** (Methanocyclononatetraen-Struktur) durch HPLC möglich (s. u.), die bei den Isomeren von **6** nicht gelang. Die günstigere Wechselwirkung des Kronenteils mit dem mittelpolaren Säulenmaterial (LiChrosorb CN, 5 μm) scheint die Trennung zu erleichtern, während die Trennung der Isomere auf unpolaren LiChrosorb RP-18-Säulen nicht gelang.

Durch thermische Äquilibration<sup>[12]</sup> (z. B. bei Erwärmen auf 110°C/72 h) lassen sich die Gemische von **6** bzw. **7a, b** in die isomerenreinen Verbindungen **6a** bzw. **7a** überführen.

## NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der beiden durch HPLC getrennten Isomere zeigen, daß es sich um ein Methanoful-

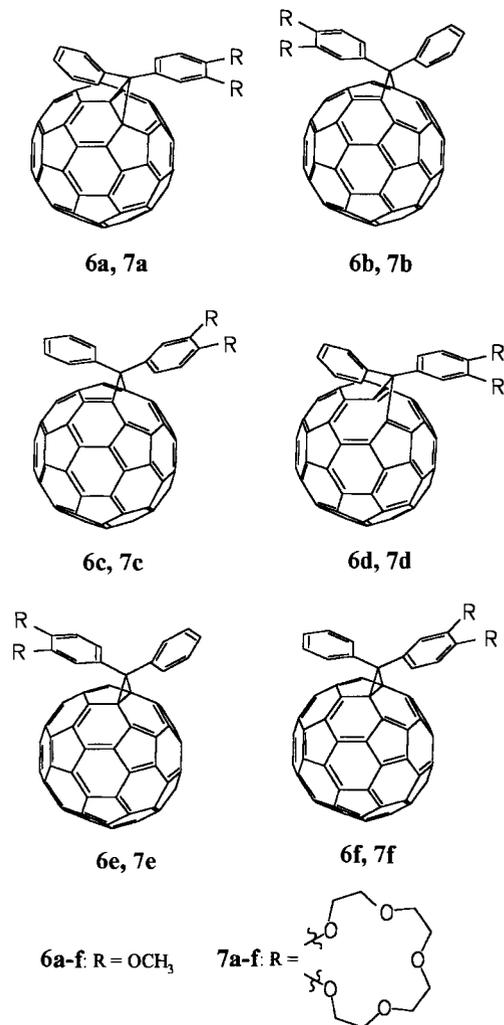


Abb. 3. Isomere der Methanofullerene **6** und **7**

leren **7a** mit Methanonaphthalin-Struktur<sup>[4,5]</sup> ( $\sigma$ -Homonaphthalin<sup>[13]</sup> mit quartären C-Atomen des Cyclopropanrings bei  $\delta = 58.04$  und  $79.24$ ) und um ein Isomer **7b** mit Bicyclo[4.3.1]deca-2,4,6,9-tetraen-Struktur<sup>[3,5,13]</sup> (Methanocyclononatetraen-Struktur, quartäres Brücken-C-Atom bei  $\delta = 64.84$ ) handelt. Berechnungen<sup>[13]</sup> und experimentelle Ergebnisse<sup>[14]</sup> an Teilstrukturen des  $C_{60}$ -Gerüsts bestätigen den experimentellen Befund, daß das Isomer **7a** thermodynamisch stabiler sein sollte als ein Isomer **7d** mit 1,6-Methano[10]annulen-Struktur. Anders als bei den von Wudl dargestellten  $C_{61}$ -Fulleroiden<sup>[2]</sup> liegt hier im thermodynamisch stabilsten Addukt offenbar eine transannulare Bindung vor. Berechnungen ergaben auch, daß ein Isomer **6d** mit 1,6-Methano[10]annulen-Struktur in ein Isomer **6a** übergehen sollte<sup>[15]</sup>.

Daß es sich beim Isomer **7b** nicht um die Isomere **7c** oder **7d** handelt, zeigen die chemischen Verschiebungen der *ortho*-Protonen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen (Tab. 1). Im Isomer **7a** sind die Signale der vier *ortho*-Protonen (2', 6', 3, 5) im Vergleich zum Keton **2b** bzw. zum Hydrazon **3b** deutlich tieffeldverschoben. Im Spektrum des Isomers **7b** erscheinen dagegen nur die *ortho*-Protonen (2', 6') des unsubstituierten Phenylrings bei tiefem Feld, während die *ortho*-Protonen (3, 5) des disubstituierten Phenylrings Verschiebungen zwischen denen des Ketons **2b** und des Hydrazons **3b** zeigen. In einem Isomer **7d** sollten analog Isomer **7a** die Signale aller *ortho*-Protonen tieffeldverschoben sein, im Isomer **7c** dagegen nur die der *ortho*-Protonen des verkronten Phenylrings.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der *ortho*-Protonen der Verbindungen **2b**, **3b**, **7a** und **7b**

$\delta$ [ppm]	2b	3b	7a	7b
H (2', 6')	7.73	7.47	8.08	8.05
H (3)	7.45	6.76	7.56	6.87
H (5)	7.36	6.83	7.63	6.94

Wudl<sup>[3]</sup> und Diederich<sup>[5]</sup> konnten zeigen, daß Protonen von Methanofullerenen, die sich oberhalb von Fünfringen befinden, stark entschirmt werden. So zeigen die beiden Methanoprotonen in  $C_{61}H_2$  (Abb. 4, Isomer **B**;  $R^3, R^4 = H$ ) unterschiedliche Verschiebungen ( $R^3 = H$ :  $\delta = 2.87$ ;  $R^4 = H$ :  $6.35$ )<sup>[3]</sup>. Analoge Beobachtungen wurden für [(Alkoxy-carbonyl)methano]fullerene beschrieben<sup>[5]</sup>. Berechnungen von Pasquarello<sup>[16]</sup> bestätigen diese Ergebnisse.

Bei den Isomeren **6a** und **7a** befinden sich die *ortho*-Protonen der Reste  $R^1$  und  $R^2$  im entschirmenden Bereich der Fünfringe b und d (Abb. 4, Isomer **A**). Isomer **7b** zeigt eine Tieffeldverschiebung dagegen nur noch für die *ortho*-Protonen des Substituenten  $R^3$ , der auf der Seite des „Sechsrings“ steht, da diese in den entschirmenden Bereich der Ringe e und f fallen (Isomer **B**). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Isomers **7a** erscheint für das quartäre C-Atom C-4 des disubstituierten Phenylrings ein Signal bei  $\delta = 131.83$  (analog: **2b** 130.38, **3b** 125.49, **6a** 132.38). Das Spektrum des

Isomers **7b** zeigt kein Signal in diesem Bereich. Alle Resonanzen der quartären Aren-C-Atome von **7b** erscheinen bei tieferem Feld. Das C-Atom C-4 befindet sich hier im entschirmenden Bereich des „Fünfrings“ g (Abb. 4, Isomer **B**).

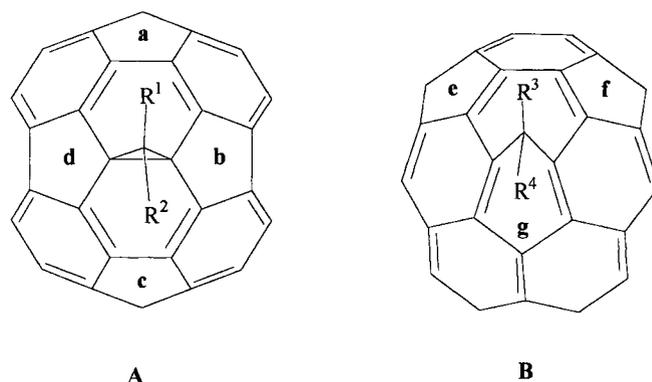


Abb. 4. Struktureinheiten der Methanofulleren-Isomere **6a–c** und **7a–c**

### UV/Vis-Spektren und Komplexierungsversuche

Die Isomere **7a** und **7b** unterscheiden sich im UV/Vis-Spektrum (Abb. 5) durch die unterschiedliche Lage der Banden bei 431 (**7a**) bzw. 425 nm (**7b**) und 328 (**7a**) bzw. 333 nm (**7b**). Im Wellenlängenbereich von 450–700 nm liegen nur Absorptionsmaxima mit geringer Absorption, für die kein aussagekräftiger Vergleich möglich ist.

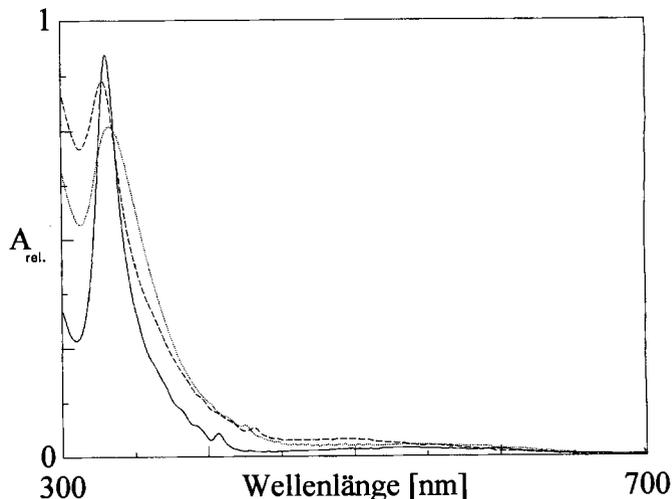


Abb. 5. UV/Vis-Spektren von  $C_{60}$  (—,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ), **7a** (-----,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1,  $c = 4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ), **7b** (.....,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1,  $c = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ )

Orientierende Untersuchungen zum komplexchemischen Verhalten der verkronten Fullerene **7a, b** wurden mit Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Bariumthiocyanatlösungen durchgeführt: Die entsprechenden Salze wurden in Acetonitril gelöst und zu einer Lösung des jeweiligen Isomers **7a, b** in Dichlormethan gegeben. Mit Natrium- und Calciumthiocyanatlösung wurde im Gegensatz zu den Kalium-, Ammonium- und Bariumthiocyanatlösungen kein farbloser Niederschlag beobachtet.

Während eine Verschiebung der Banden bei 431/425 und 328/333 nm in Gegenwart der Salze nicht auftrat, zeigte das Isomer **7a** bei Zugabe von Natrium-, Kalium-, Calcium- und Barium-, nicht jedoch mit Ammoniumthiocyanatlösung, eine hypsochrome Verschiebung der Bande bei 691 nm um 4 nm. Beim Isomer **7b** ist diese Verschiebung bemerkenswerterweise nicht zu beobachten.

Um die Stereochemie der Komplexbildung der Kationen zu ergründen und um noch stärkere Halochromie-Effekte<sup>[24]</sup> mit Fullerenen und Methanofullerenen zu erzielen, sind Untersuchungen an weiteren chromoionophoren Systemen mit Fullerenen als Chromophoren und unterschiedlichen Ligandensystemen (Ionophoren) notwendig. Dabei ist eine exakte Präorganisation dieser Bauelemente im Hinblick auf deren kooperative Wirkungsweise bei der Wechselwirkung mit geeigneten elektrisch geladenen und neutralen Gastspesies erstrebenswert<sup>[25]</sup>.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 13N6070) und dem Verein Deutscher Ingenieure für die Gewährung einer Personal- und Sachmittelhilfe. Prof. Dr. R. Schlögl (Frankfurt) und Prof. Dr. K. Müllen (Mainz) sind wir für Fullerenproben dankbar.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM-250 (250 MHz). – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM-250 (62.9 MHz). – Schmp.: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – EIMS: MS-30 und MS-50 (70 eV) Fa. A.E.I.; Concept 1H Kratos (70 eV). – Säulenchromatographie: Kieselgel (40–60 µm) (Merck). – IR: Perkin-Elmer 1600 FT-IR. – UV: Jasco J-720. – HPLC: Hewlett-Packard Serie 1050, Pumpe der Serie HP 1050, Variabler Wellenlängendetektor der Serie HP 1050 VW.

**4-Benzoylbenzo[15]krone-5 (2b)**, **4-Benzoylbenzo[18]krone-6 (2c)**: Zu einer Suspension von Phosphorpentoxid (2.0 g, 14 mmol) und Methansulfonsäure<sup>[17]</sup> (24.0 g, 0.25 mol) gibt man Benzoesäure (2.44 g, 20 mmol) und **1b** (5.36 g, 20 mmol) bzw. **1c**<sup>[18]</sup> (6.24 g, 20 mmol), rührt 4 h bei Raumtemp. und versetzt mit 100 g Eis. Die wäßrige Lösung wird 2 h gerührt, filtriert, der Rückstand in 100 ml Trichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Methanol 20:1).

**2b**: *R*<sub>f</sub> = 0.34, Ausb. 3.87 g (52%), Schmp. 97–98°C. – MS, *m/z* (%): 372.1574 (58) [M<sup>+</sup>], ber. 372.1573, 284 (7) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 240 (67) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 163 (100) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 105 (36) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>], 45 (24) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.77 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.19 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.86 [d, *J* = 8.3 Hz, 1H, ArH (6)], 7.36 [dd, *J* = 2.0/8.3 Hz, 1H, ArH (5)], 7.45 [d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH (3)], 7.46 [m, 2H, ArH (3',5')], 7.56 [m, 1H, ArH (4')], 7.73 [d, *J* = 6.8 Hz, 2H, ArH (2',6')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 68.72 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.01 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.30 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.41 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.36 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.45 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 71.22 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 111.61 (s, 1 C, CH), 114.68 (s, 1 C, CH), 125.73 [s, 1 C, CH (5)], 128.19 (s, 2 C, CH), 129.75 (s, 2 C, CH), 130.38 [s, 1 C, CCO (4)], 131.90 [s, 1 C, CH (4')], 138.31 [s, 1 C, CCO (1')], 148.81 [s, 1 C, COCH<sub>2</sub> (2)], 153.21 [s, 1 C, COCH<sub>2</sub> (1)], 195.61 (s, 1 C, CO).

**2c**: *R*<sub>f</sub> = 0.16, Ausb. 5.00 g (60%), Schmp. 111–112°C. – MS, *m/z* (%): 416.1836 (44) [M<sup>+</sup>], ber. 416.1837, 240 (79) [M<sup>+</sup> –

4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 163 (100) [M<sup>+</sup> – 4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 105 (24) [M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>5</sub>]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.69 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.87 [d, *J* = 8.3 Hz, 1H, ArH (6)], 7.37 [dd, *J* = 2.0/8.3 Hz, 1H, ArH (5)], 7.45 [d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH (3)], 7.46 [m, 2H, ArH (3',5')], 7.56 [m, 1H, ArH (4')], 7.74 [d, *J* = 6.9 Hz, 2H, ArH (2',6')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 68.96 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.13 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.33 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.45 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.63 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.69 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.73 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.81 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.94 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.97 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 111.72 (s, 1 C, CH), 114.69 (s, 1 C, CH), 125.59 [s, 1 C, CH (5)], 128.14 (s, 2 C, CH), 129.69 (s, 2 C, CH), 130.31 [s, 1 C, CCO (4)], 131.84 [s, 1 C, CH (4')], 138.25 [s, 1 C, CCO (1')], 148.60 [s, 1 C, COCH<sub>2</sub> (2)], 153.01 [s, 1 C, COCH<sub>2</sub> (1)], 195.51 (s, 1 C, CO).

**4,4'-Carbonylbis(benzo[15]krone-5) (2d)**: Zu einer Suspension von Phosphorpentoxid (2.0 g, 14 mmol) und Methansulfonsäure (24.0 g, 0.25 mmol)<sup>[17]</sup> gibt man 4-Carboxybenzo[15]krone-5<sup>[19]</sup> (6.24 g, 20 mmol) und **1b**<sup>[18]</sup> (5.36 g, 20 mmol), rührt 8 h bei Raumtemp. und versetzt mit 100 g Eis. Die wäßrige Lösung wird 4 h gerührt, filtriert, der Rückstand in 100 ml Trichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (*R*<sub>f</sub> = 0.25, Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Methanol 20:1), Ausb. 8.46 g (75%), Schmp. 140°C. – MS, *m/z* (%): 562.2421 (85) [M<sup>+</sup>], ber. 562.2428, 298 (28) [M<sup>+</sup> – 6 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 163 (100) [M<sup>+</sup> – 6 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.76 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 3.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.18 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 6.86 [d, *J* = 8.1 Hz, 2H, ArH (6,6')], 7.34 [dd, *J* = 8.1/1.9 Hz, 2H, ArH (5,5')], 7.37 [d, *J* = 1.9 Hz, 2H, ArH (3,3')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 68.74 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 69.01 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 69.33 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 69.41 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 70.36 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 70.44 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 71.20 (s, 4 C, CH<sub>2</sub>), 111.72 (s, 2 C, CH), 114.85 (s, 2 C, CH), 125.00 [s, 2 C, CH (5,5')], 131.00 [s, 2 C, CCO (4,4')], 148.65 [s, 2 C, COCH<sub>2</sub> (2,2')], 152.74 [s, 2 C, COCH<sub>2</sub> (1,1')], 194.49 (s, 1 C, CO). – C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>11</sub> (562.6): ber. C 61.91, H 6.81; gef. C 61.51, H 6.93.

**4-(α-Hydrazonobenzyl)benzo[15]krone-5 (3b)**, **4-(α-Hydrazonobenzyl)benzo[18]krone-6 (3c)**, **4,4'-(Hydrazonomethylen)bis(benzo[15]krone-5) (3d)**: Eine Lösung von **2b** (3.72 g, 10 mmol), **2c** (4.12 g, 10 mmol) bzw. **2d** (5.62, 10 mmol) in 100 ml Ethanol und 20 ml Hydrazinhydrat wird 4 d unter Rückfluß erhitzt, die Lösung eingengt, filtriert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

**3b**: Ausb. 3.30 g (85%), Schmp. 135–136°C. – MS, *m/z* (%): 386.1824 (100) [M<sup>+</sup>], ber. 386.1842, 298 (16) [M<sup>+</sup> – 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 254 (48) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O], 238 (11) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – NH<sub>2</sub>], 136 (10) [M<sup>+</sup> – 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNNH]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.76 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.45 (s, 2H, NNH<sub>2</sub>), 6.76 [d, *J* = 1.8 Hz, 1H, ArH (3)], 6.83 [dd, *J* = 8.1/1.8 Hz, 1H, ArH (5)], 6.99 [d, *J* = 8.1 Hz, 1H, ArH (6)], 7.28 [m, 3H, ArH (4',3',5')], 7.47 [m, 2H, ArH (2',6')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 68.86 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 68.93 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.46 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.55 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.48 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 71.17 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 113.89 (s, 1 C, CH), 114.13 (s, 1 C, CH), 121.78 (s, 1 C, CH), 125.49 [s, 1 C, CCO (4)], 126.53 (s, 2 C, CH), 128.03 (s, 1 C, CH), 128.12 (s, 2 C, CH), 138.66 [s, 1 C, CCO (1')], 148.82 (s, 1 C, quart. C), 149.35 (s, 1 C, quart. C), 149.84 (s, 1 C, quart. C). – C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (386.4): ber. C 65.27, H 6.78, N 7.25; gef. C 64.77, H 6.86, N 7.11.

**Röntgenstrukturanalyse von 3b**<sup>[20]</sup>: Kristalldimension 0.20 × 0.30 × 0.35 mm; gelbe Kristalle; C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *M*<sub>r</sub> = 386.4 g mol<sup>-1</sup>;

triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 7.839(1)$ ,  $b = 9.326(1)$ ,  $c = 13.803(1)$  Å,  $\alpha = 86.28(1)$ ,  $\beta = 89.12(1)$ ,  $\gamma = 83.43(1)^\circ$ ,  $V = 1000.3(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.28$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 0.75$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 412$ . Mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178$  Å) wurden 2972 unabhängige Reflexe ( $2\Theta_{\text{max.}} = 120^\circ$ ,  $h \rightarrow 8$ ,  $k \rightarrow 10$ ,  $l \rightarrow 15$ ;  $\omega$ -Scans) bei Raumtemperatur gemessen. 2458 Reflexe mit  $|F| > 3\sigma(F)$  wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (260 Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Reiter-Modell (die H-Atome des Hydrazonrestes frei) verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf einen  $R$ -Wert von 0.039 [ $R_w = 0.043$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$ ], Restelektronendichte 0.17 eÅ<sup>-3</sup>. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm SHELXTL-Plus<sup>[21]</sup> durchgeführt.

**3c:** Ausb. 3.56 g (83%), Schmp. 114–115 °C. – MS,  $m/z$  (%): 430.2100 (100) [ $M^+$ ], ber. 430.2104, 342 (10) [ $M^+ - 2 C_2H_4O$ ], 298 (4) [ $M^+ - 3 C_2H_4O$ ], 254 (64) [ $M^+ - 4 C_2H_4O$ ], 238 (17) [ $M^+ - 4 C_2H_4O - NH_2$ ], 136 (12) [ $M^+ - 4 C_2H_4O - C_6H_5C(=O)NH_2$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.69$  (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.73 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.46 (s, 2H, NNH<sub>2</sub>), 6.77 [d,  $J = 1.8$  Hz, 1H, ArH (3)], 6.82 [dd,  $J = 8.1/1.8$  Hz, 1H, ArH (5)], 6.99 [d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, ArH (6)], 7.27 [m, 3H, ArH (4',3',5')], 7.46 [m, 2H, ArH (2',6')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 68.93$  (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 69.44 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.48 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.59 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.70 (s, 3 C, CH<sub>2</sub>), 70.82 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 113.91 (s, 1 C, CH), 114.06 (s, 1 C, CH), 121.76 (s, 1 C, CH), 125.41 [s, 1 C, CCO (4)], 126.49 (s, 2 C, CH), 127.98 (s, 1 C, CH), 128.05 (s, 2 C, CH), 138.59 [s, 1 C, CCO (1')], 149.10 (s, 1 C, quart. C), 149.25 (s, 1 C, quart. C), 149.54 (s, 1 C, quart. C).

**3d:** Ausb. 4.05 g (70%), Schmp. 55 °C. – MS,  $m/z$  (%): 576.2695 (100) [ $M^+$ ], ber. 576.2683. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.76$  (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 3.91 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 5.33 (b, 2H, NNH<sub>2</sub>), 6.72–6.75 (m, 3H, ArH), 6.80 (dd,  $J = 8.1/1.8$  Hz, 1H, ArH), 6.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H, ArH), 7.24 (d, 1H, ArH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 68.81$  (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 68.88 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 69.39 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 69.50 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 70.38 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 70.44 (s, 2 C, CH<sub>2</sub>), 71.08 (s, 4 C, CH<sub>2</sub>), 110.10 (s, 1 C, CH), 112.81 (s, 1 C, CH), 113.78 (s, 1 C, CH), 113.97 (s, 1 C, CH), 120.53 (s, 1 C, CH), 121.68 (s, 1 C, CH), 125.49 (s, 1 C, CCO), 132.10 (s, 1 C, CCO), 148.83 (s, 1 C, quart. C), 149.02 (s, 1 C, quart. C), 149.24 (s, 1 C, quart. C), 149.36 (s, 1 C, quart. C), 148.68 (s, 1 C, quart. C).

**[(3,4-Dimethoxyphenyl)phenylmethano]fulleren (6):** Zu einer Suspension von **3a** (72 mg, 0.28 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) gibt man Bleitetraacetat (0.44 g, 1.0 mmol). Die Suspension wird 30 min in ein Ultraschallbad gegeben, filtriert und die rote Lösung der Diazoverbindung **4a** unter Argon zu einer Lösung von C<sub>60</sub> (200 mg, 0.28 mmol) in wasserfreiem Toluol/*n*-Hexan (500 ml, 4:1) getropft. Die Lösung wird 12 h gerührt, das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch ( $R_f = 0.71$ , Kieselgel; Laufmittel Toluol/Acetonitril 20:1) zu einem Gemisch von **6** getrennt. Ausb. 80 mg (30%), Schmp. > 250 °C. –  $m/z$  (%): 946.1 (98) [ $M^+$ ], 915.1 (43) [ $M^+ - OCH_3$ ], 720.1 (100) [ $M^+ - C_{15}H_{14}O_2$ ], 226.1 (91) [ $M^+ - C_{60}$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (Isomerenverhältnis<sup>[22]</sup> A: B: C = 3:2:1):  $\delta = 3.79$  (s, CH<sub>3</sub>, B) 3.86 (s, CH<sub>3</sub>, B) 3.88 (s, CH<sub>3</sub>, C) 3.91 (s, CH<sub>3</sub>, A), 3.94 (s, CH<sub>3</sub>, C) 3.97 (s, CH<sub>3</sub>, A) 6.71 (d,  $J = 8.4$  Hz, ArH), 6.81 (s, ArH), 6.87 (d,  $J = 2.2$  Hz, ArH), 6.97 (d,  $J = 8.2$  Hz, ArH), 7.23–7.50 (m), 7.65 (dd,  $J = 8.6/2.2$  Hz, ArH), 8.10 (d,  $J = 7.1$  Hz, ArH).

**Thermische Äquilibrierung des Isomerenmischens 6 zum Isomer 6a:** Eine Lösung des Isomerenmischens **6** (50 mg, 53 µmol) in

wasserfreiem Toluol (200 ml) wird 60 h<sup>[12]</sup> unter Rückfluß erhitzt, mit 10 ml Acetonitril versetzt, über Kieselgel filtriert, und die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert, Ausb. 30 mg (60%).

**[(3,4-Dimethoxyphenyl)phenylmethano]fulleren (6a):** Schmp. > 250 °C. – MS,  $m/z$  (%): 946.1 (57) [ $M^+$ ], 915.1 (26) [ $M^+ - OCH_3$ ], 720.1 (100) [ $M^+ - C_{15}H_{14}O_2$ ], 226.1 (55) [ $M^+ - C_{60}$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton 3:1):  $\delta = 3.84$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.95 [d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, ArH (5)], 7.38 [t, 1H, ArH (4')], 7.48 [„t“, 2H, ArH (3',5')], 7.66 [dd,  $J = 8.9/2.1$  Hz, 1H, ArH (6)], 7.66 [d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, ArH (2)], 8.17 [d,  $J = 7.0$  Hz, 2H, ArH (2',6')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CS<sub>2</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton 3:1):  $\delta = 56.73$  (s, 1 C, CH<sub>3</sub>), 57.22 (s, 1 C, CH<sub>3</sub>), 59.65 (s, quart. C), 80.67 (s, quart. C), 113.17 (s, 1 C, CH), 116.43 (s, 1 C, CH), 125.24 (s, 1 C, CH), 129.31 (s, 1 C, CH), 129.98 (s, 2 C, CH), 132.25 (s, 2 C, CH), 132.38 [s, 1 C, CCO (4)], 139.43 (s, quart. C), 139.66 (s, quart. C), 140.57 (s, quart. C), 142.01 (s, quart. C), 143.41 (s, quart. C), 143.46 (s, quart. C), 143.51 (s, quart. C), 144.18 (s, quart. C), 144.25 (s, quart. C), 144.38 (s, quart. C), 145.12 (s, quart. C), 145.54 (s, quart. C), 145.84 (s, quart. C), 145.92 (s, quart. C), 145.96 (s, quart. C), 146.06 (s, quart. C), 146.38 (s, quart. C), 146.42 (s, quart. C), 146.84 (s, quart. C), 146.88 (s, quart. C), 149.85 (s, quart. C), 150.76 (s, quart. C), 150.85 (s, quart. C).

**[(Benzo[15]krone-5)-4-yl]phenylmethano]fulleren (7a, b):** Zu einer Suspension von **3b** (108 mg, 0.28 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) gibt man Bleitetraacetat (0.44 g, 1.0 mmol). Die Suspension wird 30 min in ein Ultraschallbad gegeben, filtriert und die rote Lösung der Diazoverbindung **4b** unter Argon zu einer Lösung von C<sub>60</sub> (200 mg, 0.28 mmol) in wasserfreiem Toluol/*n*-Hexan (500 ml, 4:1) getropft. Die Lösung wird 12 h gerührt, die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch ( $R_f = 0.20$ , Kieselgel, Laufmittel Trichlormethan/Methanol/konz. Ammoniaklösung 400:10:1) getrennt<sup>[23]</sup>, Ausb. 130 mg (43%).

**Thermische Äquilibrierung des Isomerenmischens 7a, b zum Isomer 7a:** Eine Lösung des Isomerenmischens **7a, b** (50 mg, 46 µmol) in Toluol (200 ml) wird 72 h<sup>[12]</sup> unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Trichlormethan/Methanol (10:1) aufgenommen, die Lösung über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittelgemisch i. Vak. abdestilliert, Ausb. 45 mg (90%).

**HPLC-Trennung der Isomere 7a und 7b:** Das nach Chromatographie über Kieselgel erhaltene Isomerenmisch wurde durch HPLC getrennt. Säule: LiChrosorb CN 5µm, 250 × 8 mm. Eluent: Trichlormethan/*n*-Hexan (90:10), 0.7 ml min<sup>-1</sup>, Druck: 21 bar. Detektion: UV,  $\lambda = 300$  nm,  $t_R(7a) = 27.5$  min,  $t_R(7b) = 32.5$  min.

**7a (Isomer mit Methanonaphthalin-Struktur):**  $R_f = 0.20$ , Schmp. > 250 °C. – MS,  $m/z$  (%): 1076.1 (50) [ $M^+$ ], 944.1 (47) [ $M^+ - 3 C_2H_4O$ ], 720.0 (100) [ $M^+ - C_{21}H_{24}O_5$ ]. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.75$  (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.17 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.23 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.94 [d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, ArH (6)], 7.38 [t,  $J = 7.1$  Hz, 1H, ArH (4')], 7.48 [m, 2H, ArH (3',5')], 7.56 [d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, ArH (3)], 7.63 [dd,  $J = 8.2/2.1$  Hz, 1H, ArH (5)], 8.08 [d,  $J = 7.1$  Hz, 2H, ArH (2',6')]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 58.04$  (s, quart. C), 68.81 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.58 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.62 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 69.65 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.53 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 70.65 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 71.11 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 71.19 (s, 1 C, CH<sub>2</sub>), 79.24 (s, quart. C), 113.56 (s, 1 C, CH), 117.19 (s, 1 C, CH), 124.44 (s, 1 C, CH), 128.10 (s, 1 C, CH), 128.78 (s, 2 C, CH), 130.83 (s, 2 C, CH), 131.83 [s, 1 C, CCO (4)], 138.08 (s, quart. C), 138.36 (s, quart. C), 139.28 (s, quart. C), 140.80 (s, quart. C), 140.85 (s, quart. C), 142.13 (s, quart. C), 142.29 (s, quart. C), 142.34 (s, quart. C), 142.89 (s, quart. C), 142.93 (s, quart. C), 142.98 (s, quart. C), 143.05 (s, quart. C), 143.84 (s, quart. C), 144.23 (s, quart. C), 144.26 (s, quart. C), 144.63 (s, quart. C), 144.68 (s, quart. C), 144.73 (s, quart. C), 145.09 (s, quart. C), 145.13 (s, quart. C), 145.18

(s, quart. C), 145.26 (s, quart. C), 145.40 (s, quart. C), 148.28 (s, quart. C), 148.34 (s, quart. C), 148.82 (s, quart. C), 149.11 (s, quart. C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2919, 2858, 1628, 1588, 1507, 1422, 1253, 1134, 1049, 926, 749, 696, 525 \text{ cm}^{-1}$ . — UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1):  $\lambda_{\text{max}} = 328, 431, 489, 551, 589, 608, 691 \text{ nm}$ .

**7b** (Isomer mit Methanocyclononatetraen-Struktur)<sup>[11]</sup>:  $R_f = 0.19$ , Schmp.  $> 250^\circ\text{C}$ . — MS,  $m/z$  (%): 1076.1 (21) [ $\text{M}^+$ ], 944.1 (14) [ $\text{M}^+ - 3 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ], 720.0 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ ]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.89 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.11 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.67 [d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1H, ArH (6)], 6.87 [d,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H, ArH (3)], 6.94 [dd,  $J = 8.5/2.0 \text{ Hz}$ , 1H, ArH (5)], 7.29 [t, 1H, ArH (4')], 7.47 [m, 2H, ArH (3',5')], 8.05 [d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, ArH (2',6')]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 64.84$  (s, 1 C, Methanobrücke), 68.61 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 69.46 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 69.53 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 69.58 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 70.51 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 70.64 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 71.01 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 71.10 (s, 1 C,  $\text{CH}_2$ ), 113.13 (s, 1 C, CH), 113.72 (s, 1 C, CH), 120.20 (s, 1 C, CH), 127.31 (s, 1 C, CH), 129.07 (s, 2 C, CH), 129.96 (s, 2 C, CH), 134.47 (s, quart. C), 136.20 (s, quart. C), 137.64 (s, quart. C), 138.12 (s, quart. C), 138.39 (s, quart. C), 138.94 (s, quart. C), 140.28 (s, quart. C), 140.39 (s, quart. C), 140.62 (s, quart. C), 140.96 (s, quart. C), 141.33 (s, quart. C), 141.99 (s, quart. C), 142.12 (s, quart. C), 142.15 (s, quart. C), 142.74 (s, quart. C), 142.80 (s, quart. C), 143.07 (s, quart. C), 143.16 (s, quart. C), 143.64 (s, quart. C), 143.87 (s, quart. C), 143.98 (s, quart. C), 144.32 (s, quart. C), 144.71 (s, quart. C), 145.17 (s, quart. C), 147.50 (s, quart. C), 148.20 (s, quart. C), 148.40 (s, quart. C), 149.08 (s, quart. C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2919, 2849, 1649, 1590, 1507, 1449, 1255, 1134, 1055, 938, 750, 697, 521 \text{ cm}^{-1}$ . — UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  1:1):  $\lambda_{\text{max}} = 333, 425, 464, 491, 505, 533, 685, 692 \text{ nm}$ .

<sup>[1]</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354–358.

<sup>[2a]</sup> T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186–1188. — <sup>[2b]</sup> T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7300–7301, 10656–10657. — <sup>[2c]</sup> F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161.

<sup>[3]</sup> T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301–7302.

<sup>[4]</sup> A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388.

<sup>[5]</sup> L. Isaacs, A. Wehrsig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231–1250.

<sup>[6a]</sup> P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78. —

<sup>[6b]</sup> A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061–1067; weitere Literatur siehe dort und unter Lit.<sup>[2–5]</sup>.

<sup>[7]</sup> F. Vögtle, Vortrag im Kernforschungszentrum Karlsruhe am 29. 10. 1992 im Rahmen eines VDI/BMFT-Projektes.

<sup>[8]</sup> H.-G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 65–72; F. Vögtle, P. Knops, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 972–974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 958–960.

<sup>[9]</sup> F. Vögtle, W. M. Müller, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2081–2085; F. Vögtle, W. M. Müller, W. H. Watson, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 131–164.

<sup>[10]</sup> Umsetzung von  $\text{C}_{60}$  mit **4c** und **4d** führte bisher zu Gemischen schwierig isolierbarer Substanzen.

<sup>[11]</sup> Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Isomers **7b** erscheinen sechs weitere aromatische CH-Signale mit geringer Intensität, die möglicherweise einem der Isomere **7c**, **7e** oder **7f** zuzuordnen sind. Nach Berechnungen<sup>[15]</sup> sollten sowohl die entsprechenden Isomere **6b, c** wie auch **6e, f** stabil sein. Eine genaue Zuordnung war wegen der geringen Intensitäten nicht möglich.

<sup>[12]</sup> Nach 24 und 48 h aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß die Äquilibrierung langsamer verläuft als bei 4,4'-disubstituierten Diphenylmethano-Addukten ( $t < 24 \text{ h}$ ) (s. Lit.<sup>[2]</sup>).

<sup>[13]</sup> W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siefert, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 217–224.

<sup>[14]</sup> R. Arnz, J. W. de M. Carneiro, W. Klug, H. Schmickler, E. Vogel, R. Breuckmann, F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 702–704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 683.

<sup>[15]</sup> P.-M. Windscheif, J. Osterodt, F. Vögtle; Rechner: IBM RS/6000-560, Programme: MOPAC 6.0 (J. J. P. Stewart, A General Molecular Orbital Package, Vers. 6.0 QCPE no. 455. — PM3, J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209; *J. Comput. Aided Mol. Design*, **1990**, *4*, 1). — Singulett-Grundzustand, RHF, closed shell. — Erstellung des inputs über MOLEK-9000, P. Bischof, ISKA-Bernsheim, Vers. Mai 1993, auf HP9000-825-SRX.

<sup>[16]</sup> A. Pasquarello, M. Schlüter, R. C. Haddon, *Science* **1992**, *257*, 1660–1661.

<sup>[17]</sup> W. W. Parish, P. E. Stott, C. W. McCausland, J. S. Bradshaw, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4577–4581.

<sup>[18]</sup> D. E. Fenton, D. Parkin, R. F. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 449–454.

<sup>[19]</sup> R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5198–5202.

<sup>[20]</sup> Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57619, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>[21]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

<sup>[22]</sup> Bei der Synthese von **6** entstehen drei Isomere, vermutlich **6a–c**, deren Trennung aber nicht gelang, weshalb eine sichere Zuordnung der Isomere nicht möglich war. Das Isomerenverhältnis wurde anhand der Integrale der Methoxygruppen bestimmt, im Aromatenbereich ist die Auswertung durch Signalüberlappung erschwert.

<sup>[23]</sup> Die Isomere **7a** und **7b** haben auf Kieselgel zu geringe Unterschiede in ihren  $R_f$ -Werten, so daß keine vollständige Trennung stattfindet.

<sup>[24]</sup> C. Reichardt, S. Asharin-Fard, G. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 23–34; *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 143–147.

<sup>[25]</sup> Während der Fertigstellung dieses Manuskriptes erhielten wir von einer Kurzmitteilung über massenspektrometrische Untersuchungen an einem verwandten {[Benzo[18]krone-6-4-yl]-phenylmethano}fulleren Kenntnis: S. R. Wilson, Y. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 784–786.

[195/93]