

Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall.

wird durch Gegenüberstellung der Re-Re-Bindungslängen von Re-Clustern mit unterschiedlicher CVE-Zahl (Tabelle 1) ersichtlich (vgl. dazu auch die Werte für Re-Re-Doppelbindungen in ¹⁹). Folgen der kürzeren Re-Re-Bindungen sind eine Verkleinerung des Bindungswinkels Re-(μ-P)-Re um 3(1)° und eine Reduzierung der Re-(μ-P)-Bindungslängen. Einer alternativen Beschreibung von 2 als System mit zwei π-Elektronen (Analogon zum Cyclopropenyl-Kation), w_zs einer Formulierung als [Re₃(CO)₆(μ-PPh₂)₃]²⁺·2H⁺ entsprechen würde, wird aufgrund der ¹H-NMR-Daten, der abgeschätzten Re-H-Bindungslänge^[8] und dem Verhalten von 2 als Nichtelektrolyt in Dichlormethan geringe Bedeutung beigemessen.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm].

Verbindung	CVE	d(Re-Re)	d(Re-(μ-Y))	Lit.
1	48	291.4(4) [a]	2.422(20) [b]	[7]
2	44	273.0(1)	2.369(6) [b]	[8]
[Re ₃ (CO) ₆ (PPh ₃) ₃ (μ-H) ₄] ⁺	46	279.7(1) [c]	2.481(2) [d]	[1]
		319.3(1)		
		323.4(1)	1.84 [a, e]	

[a] Mittelwert; [b] Y = P; [c] d(Re=Re); [d] d(Re-PPh₃); [e] Y = H.

Phosphidoverbrückungen wie die in 2 werden neuerdings oft verwendet, um Metalle stabil zu verklammern^[4, 10]. Erste Experimente zur Bestimmung der homogenkatalytischen Eigenschaft von 2 (Hydrierung von Cyclohexen in Tetrahydrofuran) haben TON-Werte [Cyclen h⁻¹] von 63 (20°C) und 285 (60°C) ergeben^[11]. Durch Analyse der Aktivierungsenergien bei Hydrierungen mit diesen und anderen löslichen Hydridorheniumkomplexen sollen die Voraussetzungen geschaffen werden, um Hydride-verknüpfungstypen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bewerten und vergleichen zu können.

Arbeitsvorschriften

Hydrogenolyse: Eine Lösung von 0.5 g (0.45 mmol) [Re₂(CO)₆(PPh₃)₂] in 9 mL wasserfreiem Xylol wurde in einen Stahlautoklaven gegeben; anschließend wurde ein Wasserstoffdruck von 2 × 10⁵ Pa bei Raumtemperatur eingestellt. Die Reaktion lief bei 210°C in 4 d ab. Die Produkte wurden dickschichtchromatographisch (Laufmittel CHCl₃/n-Hexan 3/2) getrennt. Aus der roten Fraktion isolierte man von 0.02 g (5%) 1, aus der orangefarbenen 0.1 g (26%) 2 (Zers. >250°C). Analysendaten von 2: M⁰(¹⁸⁷Re) = 1268 (150°C Verdampfungstemperatur; 70eV-EI-MS; IR (ν_{CO}, KBr): 1974 (s), 1938 (s) cm⁻¹; NMR (CDCl₃): ¹P{¹H} (Standard H₃PO₄): δ = 198.2 (s, μ-P); ¹H: δ = 7.45 (m, 30 H, Ph), -18.20 (q, 2 H, μ₃-H), J(PH) = 7.3 Hz. Analysen-

daten von 1: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 56.53 (s, μ-PPh₂), entspricht dem Literaturwert [7].

Thermolysen: 0.08 g (0.1 mmol) [Re₂(CO)₆(μ-H)(μ-PPh₂)] [6] in 3 mL Xylol wurden in einem Gaseinschlußrohr (Innenvolumen ca. 10 mL) 1 d auf 230°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum abdestilliert, das verbleibende gelbbraune Feststoffgemisch in 2 mL Chloroform gelöst und eine Kristallabscheidung mit der Dampfdruckausgleichsmethode (CHCl₃/n-Pentan) erreicht: 0.02 g (25%) orangefarbene Kristalle von 2 und 0.04 g (50%) weißes Kristallgemisch bestehend aus Edukt und [Re₂(CO)₆(μ-PPh₂)₂], die durch Vergleich ihrer ³¹P-NMR-Daten mit denen von Vergleichssubstanzen identifiziert wurden. Durch analoges Behandeln von 0.26 g (0.27 mmol) [Re₂(CO)₆(μ-PPh₂)₂] wurde ebenfalls 2 erhalten.

Eingegangen am 26. Juni,
veränderte Fassung am 15. September 1987 [Z 2312]

CAS-Registry-Nummern:

1: 18757-73-8 / 2: 112373-66-7 / [Re₂(CO)₆(PPh₃)₂]: 14172-94-2 / Cyclohexen: 110-83-8.

- [1] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, M. Freni, G. Ciani, A. Sironi, H. Molinari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2691.
- [2] L. F. Dahl, A. D. Rae, R. L. Bedard, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5924.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley, New York 1980, S. 1097.
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [5] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* 85 (1985) 171.
- [6] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 151.
- [7] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Inorg. Chem.* 27 (1988), im Druck.
- [8] H.-J. Haupt, U. Flörke, P. Balsaa, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987), im Druck.
- [9] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- [10] G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 743.
- [11] Die homogenkatalytischen Hydrierungen wurden in einem Stahlautoklaven (200 mL) unter folgenden Standardbedingungen durchgeführt: 1.0 MPa H₂-Druck, 20 mL Cyclohexen in wasserfreiem Tetrahydrofuran (1 mol L⁻¹): [Re₃(CO)₆(μ₃-H)₂(μ₂-PPh₂)₃] (5 × 10⁻³ g: 1.95 × 10⁻⁴ mol L⁻¹).

Die photochemische Reaktion von [(CO)₄Co(SiEt₃)] mit Ethylen und ihre Bedeutung für die Katalyse der Hydrosilylierung von Alkenen durch Carbonylcobalt-Komplexe**

Von Friedrich Seitz und Mark S. Wrighton*

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bisher nahm man an, daß die Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung von Alkenen nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus (Schema 1) verläuft^[1-3]. Er enthält als Schlüsselschritte die Insertion eines Alkens in eine M-H-Bindung [Schritt (3)] und die reduktive Eliminierung eines Alkyl- und eines Silyl-Liganden unter Bildung eines Alkylsilans [Schritt (5)]. Während die Insertion von Alkenen in M-H-Bindungen gut belegt ist^[4], wurde die reduktive Eliminierung eines Alkylsilans nur bei [(CO)₄Fe(alkyl)(SiR₃)] beobachtet^[5]. Zudem verläuft diese Reaktion bei 298 K nur langsam. Wichtiger ist, daß der Mechanismus von Schema 1 die Bildung von Alkenylsilanen, die bei Hydrosilylierungen häufig als Nebenprodukte auftreten^[6-9], nicht erklären kann.

Ein alternativer Mechanismus (Schema 2) wurde für die photokatalysierte Hydrosilylierung mit Fe(CO)₅^[6],

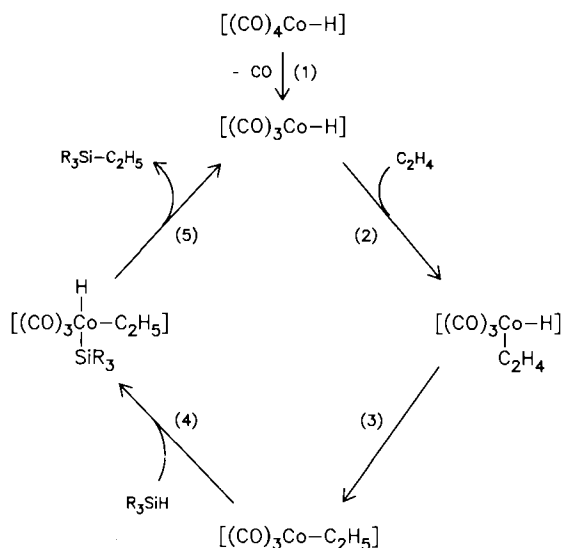
[*] Prof. Dr. M. S. Wrighton

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

Dr. F. Seitz

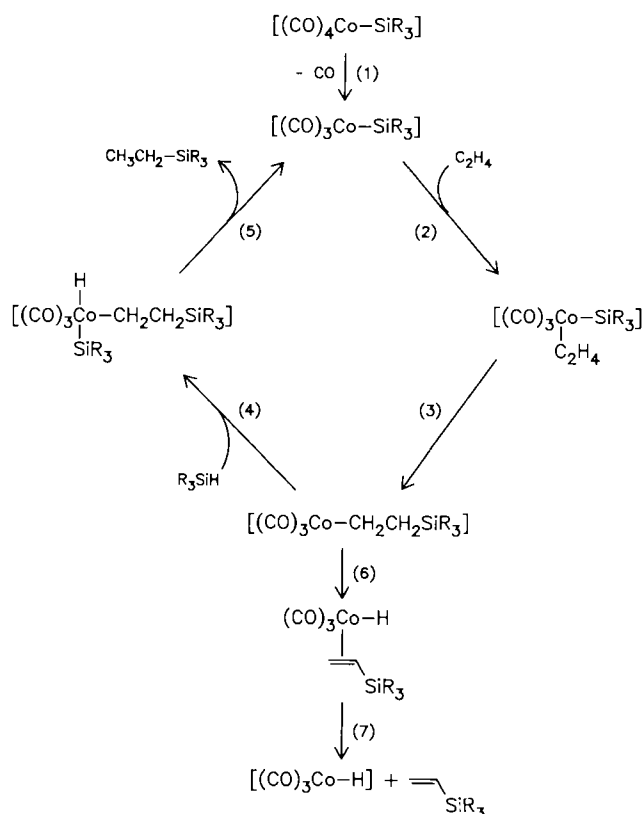
BASF AG, Kunststofflaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Office of Naval Research (USA) und der National Science Foundation (USA) gefördert.



Schema 1. Chalk-Harrod-Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung durch Insertion von C_2H_4 in eine M-H-Bindung, dargestellt am Beispiel von $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{H}]$ [1, 3].

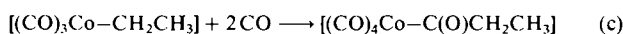
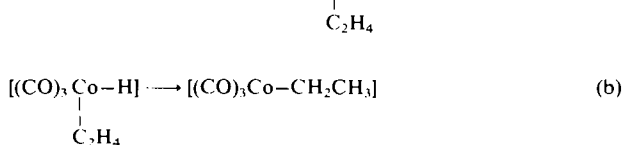
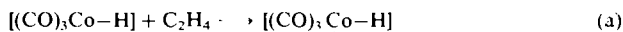
$\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$)^[7] oder $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{SiR}_3]$ ^[8] als Katalysator vorgeschlagen. Schlüsselschritte sind hierbei die Insertion eines Alkens in eine M-Si-Bindung [Schritt (3)] und die reduktive Eliminierung eines Alkyl- und eines Hydrido-Liganden [Schritt (5)]. Vor kurzem konnten alle Schritte dieses Mechanismus für den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiR}_3]$ nachgewiesen werden^[10]. Wir haben diese Untersuchungen jetzt auf den Komplex $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{SiR}_3]$ ausgedehnt, der die Hydrosilylierung unter Bestrahlung wirkungsvoll katalysiert^[8].



Schema 2. Neuer Mechanismus der katalytischen Hydrosilylierung durch Insertion von C_2H_4 in eine Co-Si-Bindung ($\text{R} = \text{Et}$).

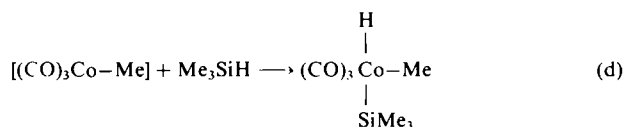
Bei der Photolyse von $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ im nahen UV bei 77 K in einer Methylcyclohexan(MCH)-Matrix^[11] sind der 16-Elektronen-Komplex $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ und CO die einzigen FTIR-spektroskopisch nachweisbaren Spezies^[12]. Der gleiche koordinativ ungesättigte Komplex wird bei 77 K auch dann erhalten, wenn die Matrix Ethylen enthält. Temperaturerhöhung führt jedoch in diesem Fall zum Verschwinden der Banden, die $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ zugeordnet werden, und zur Entstehung von Banden bei 1968 (sh) und 1961 cm^{-1} . Diese werden auch beobachtet, wenn eine MCH-Lösung von $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ und Ethylen bei 210 K im nahen UV bestrahlt wird. Wir ordnen sie dem Komplex $[(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ zu, der durch Addition von Ethylen an $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ gebildet wird. Die Koordination von Ethylen läßt sich auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen^[13].

Nach Schema 2 folgt als nächster Schritt im Katalysezyklus die Insertion des koordinierten Alkens in die Co-Si-Bindung [Schritt (3)]. Um diese Reaktion zu untersuchen, wurde eine Lösung von $[(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ langsam auf 298 K erwärmt und FTIR-spektroskopisch beobachtet. Beim Aufwärmen findet eine Reaktion statt, die bei 265 K eine Halbwertszeit von ca. 2 min aufweist. Unerwartet entsteht der Acylkomplex $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5]$, der spektroskopisch durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe identifiziert wurde^[14]. Wir nehmen an, daß in der Tat primär Insertion in die Co-Si-Bindung [Schritt (3)] stattfindet. Da aber das für Schritt (4) notwendige R_3SiH nicht vorhanden ist, findet β -Wasserstoff-Übertragung statt [Schritt (6)]. Der resultierende Komplex reagiert unter Abspaltung von Triethyl(vinyl)silan [Schritt (7)], das sich in der Reaktionsmischung gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen läßt. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Photolyse von $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{SiEt}_3]$ in Gegenwart von 1-Penten Triethyl(pentenyl)silan^[8] und die von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_3]$ in Gegenwart von Ethylen Trimethyl(vinyl)silan^[10] liefert. Da ein großer Überschuß an Ethylen verwendet wurde, reagiert der in Schritt (7) gebildete 16-Elektronen-Komplex unter Addition von Ethylen weiter. Es folgt schließlich Insertion von Ethylen in die Co-H-Bindung und Addition von zwei Molekülen CO unter Bildung von $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5]$ [Reaktionen (a)-(c)].

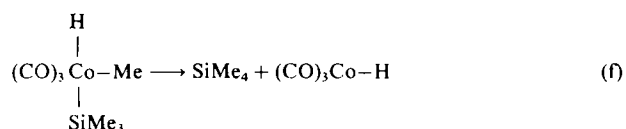
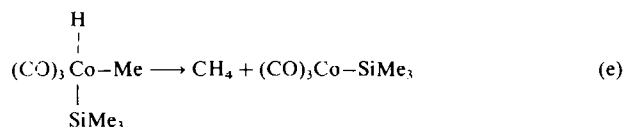


In Übereinstimmung mit der Annahme, daß zwei Moleküle CO pro Metallkomplex verbraucht werden, kommt die Bildung von $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5]$ zum Stillstand, sobald 40% des photolytisch erzeugten $[(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Co}-\text{SiEt}_3]$, d.h. 80% des freigesetzten CO, reagiert haben. Da keine der Zwischenstufen beobachtet werden konnte, ist die Ethylen-Insertion in die Co-Si-Bindung anscheinend der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dieser Reaktionsfolge. Die Insertion von Ethylen in die Co-Si-Bindung [Schritt (3)] ist das erste Beispiel für die Insertion eines nicht-aktivierten Alkens in die M-Si-Bindung eines katalytisch aktiven Komplexes. In Gegen-

wart von R_3SiH folgt auf Schritt (7) vermutlich eine Reaktion von $[(CO)_3Co-H]$ mit R_3SiH , wobei $[(CO)_3Co-SiR_3]$ regeneriert wird und H_2 entsteht. Um auch die Schritte (4) und (5) von Schema 2 plausibel zu machen, wandten wir uns $[(CO)_4Co-Me]$ als Modellverbindung für den Alkylkomplex $[(CO)_4Co-CH_2CH_2SiR_3]$ zu. Wegen der Labilität von Alkylcobalt-Komplexen gelang es nicht, die Reaktionen spektroskopisch zu verfolgen. Wir setzten deshalb $[(CO)_4Co-Me]$ mit Me_3SiH um und analysierten die Produkte 1H -NMR-spektroskopisch^[15]. Wahrscheinlich spaltet $[(CO)_4Co-Me]$ thermisch CO ab und bildet $[(CO)_3Co-Me]$. Diese Zwischenstufe entspricht den Komplexen $[(CO)_3Co-CH_2CH_2SiR_3]$ in Schema 2 und $[(CO)_3Co-C_2H_5]$ in Schema 1. In beiden Fällen folgt, ebenso wie im Fall unseres Modellkomplexes, als nächster Schritt die oxidative Addition des Silans [Reaktion (d)].



Im Schema 2 schließt sich die Eliminierung von Alkyl- und Hydrido-Ligand an, die hier zu CH_4 und $[(CO)_3Co-SiMe_3]$ führen müßte [Reaktion (e)]. Im Gegensatz dazu würde man aufgrund von Schema 1 die Eliminierung von Silyl- und Alkyl-Ligand erwarten, die $SiMe_4$ und $[(CO)_3Co-H]$ geben sollte [Reaktion (f)].



1H -NMR-spektroskopisch beobachten wir CH_4 ($\delta=0.18$), nicht $SiMe_4$, und FTIR-spektroskopisch $[(CO)_4Co-SiMe_3]$. Daß auch etwas $SiMe_4$ entsteht, ist nicht völlig auszuschließen, doch ist die Bildung von CH_4 sicherlich die vorherrschende Reaktion.

Wir haben also alle in Schema 2 postulierten Teilreaktionen experimentell belegen können. Die Bildung von CH_4 statt $SiMe_4$ bei der Umsetzung von $[(CO)_4Co-Me]$ mit Me_3SiH ist auf keinen Fall mit dem Chalk-Harrod-Mechanismus (Schema 1) zu vereinbaren. Wir schlagen deshalb den in Schema 2 präsentierten Mechanismus für die katalytische Hydrosilylierung vor, zumindest wenn Carbonylcobalt-Komplexe als Katalysatoren verwendet werden. Schlüsselschritt dieses Mechanismus ist die Insertion eines Olefins in eine Co-Si-Bindung.

Eingegangen am 23. September 1987 [Z 2439]

- [1] J. F. Harrod, A. J. Chalk in I. Wender, P. Pino (Hrsg.): *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New York 1977, S. 673.
 [2] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407.
 [3] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 16; b) J. F. Harrod, A. J. Chalk, *ibid.* 87 (1965) 1133.
 [4] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980, S. 29; b) N. M. Doherty, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2670; c) D. C. Roe, *ibid.* 105 (1983) 7770.
 [5] a) A. J. Blakeney, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* 53 (1980) L25; b) K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* 3 (1984) 1325.

- [6] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 345.
 [7] R. G. Austin, R. S. Paonessa, P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Adv. Chem. Ser.* 168 (1978) 189.
 [8] C. L. Reichel, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3858.
 [9] a) A. Millan, M. J. Fernandez, P. Bentz, P. M. Maitlis, *J. Mol. Catal.* 26 (1984) 89; b) A. J. Cornish, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 153; c) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3389; d) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *ibid.* 48 (1983) 5101; e) Y. Seki, K. Takeshita, K. Kawamoto, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 92 (1980) 974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 928; f) A. N. Nesmeyanov, R. K. Freidlina, E. C. Chukovskaya, R. G. Petrova, A. B. Belyavsky, *Tetrahedron* 17 (1962) 61; g) B. Marciniak, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 349.
 [10] C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3366.
 [11] F. R. Anderson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 995.
 [12] IR-spektroskopische Daten (CO-Streckschwingungsbereich) für die wichtigsten Komplexe [cm^{-1}]: $[(CO)_4Co-SiEt_3]$: 2089 m, 2026, 1995 s; $[(CO)_3Co-SiEt_3]$: 1957 s, 1953 s; $[(CO)_3(C_2H_5)Co-SiEt_3]$: 1968 sh, 1961 s; $[(CO)_2Co-C(O)CH_2CH_3]$: 2105 m, 2045 m, 2023 s, 2002 s.
 [13] Bei der Bestrahlung einer Lösung von $[(CO)_4Co-SiEt_3]$ in $[D_8]Toluol$, das Ethylen enthält, werden Signale bei $\delta=1.15$ (m) für Et_3Si und 3.00 (s) für koordiniertes Ethylen beobachtet. Bezüglich des Signals von koordiniertem Ethylen vgl. Y.-M. Wu, J. G. Bentsen, C. G. Brinkley, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 530.
 [14] Unter CO (1 atm) wurden bei 0°C 210 mg (0.3 mmol) $[(Ph_3P)_3N][Co(CO)_4]$ in 2 mL THF zu 200 mg (1.1 mmol) $[Et_3O][BF_4]$ gegeben. Nach 15 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1 mL Methylcyclohexan aufgenommen. $[(Ph_3P)_3N][BF_4]$ und überschüssiges $[Et_3O][BF_4]$ wurden abfiltriert; die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Im FTIR-Spektrum wurden nur die Signale von $[(CO)_4Co-C(O)CH_2CH_3]$ beobachtet; vgl. L. Marko, G. Bor, G. Almasy, P. Szabo, *Brennst. Chem.* 44 (1963) 184.
 [15] Bei 0°C wurden 45 mg (0.3 mmol) MeI zu einer Lösung von 70 mg (0.4 mmol) $Na[Co(CO)_4]$ in 1 mL $[D_8]THF$ gegeben. Nach 2 min wurde das entstandene $[(CO)_4Co-Me]$ mit 100 mg (1.3 mmol) Me_3SiH umgesetzt. Es wurde 20 min bei 0°C gerührt und dann erwärmt. Unmittelbar nachdem die Lösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen: $\delta=0.18$ (CH_4 -Signal). Bei der Synthese geht die Bildung von $[(CO)_4Co-C(O)CH_3]$ mit der von $[(CO)_4Co-Me]$ einher (siehe [14] zit. Lit.); die Thermolyse des $[(CO)_4Co-Me]/[(CO)_4Co-C(O)CH_3]$ -Gemisches in Gegenwart von Me_3SiH liefert zusätzlich zu CH_4 auch CH_3CHO (vgl. auch R. W. Wegman, *Organometallics* 5 (1986) 707, wo die Bildung von CH_3CHO bei der Reaktion von $[(CO)_4(Ph_3P)Co-C(O)CH_3]$ mit Et_3SiH oder Ph_3SiH gezeigt wird).

Die zentrale Propellanbindung als polymerisationsfähige CC-Einfachbindung: Poly(tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan-1,7-diyl) – ein „Poly(1.1.1)propellan“***

Von Arnulf-Dieter Schlüter*

Kleinringpropellane^[1] sind durch eine besondere Bindungsgeometrie („invertierte Tetraeder“^[2]) an den Brückenkopf-C-Atomen ausgezeichnet. Sie haben eine hohe und auf wenige Bindungen konzentrierte Ringspannung^[3], eine ungewöhnliche Elektronenverteilung in der zentralen σ -Bindung^[4] sowie eine beträchtliche Reaktivität^[5,6]. Acceptorsubstituierte Cyclopropane und Bicyclobutane polymerisieren unter Ringöffnung (Spaltung einer CC-Einfachbindung)^[7]. Es stellte sich die Frage, ob sich nicht auch Kleinringpropellane ringöffnend polymerisieren lassen. Eine solche Polymerisation würde, eine ausschließliche Spaltung der zentralen σ -Bindung vorausgesetzt, zu einem neuartigen Polymer mit der Struktur eines steifen Stäbchens^[8] führen. Polymerisationen von $[n.1.1]$ Propellanen ($n > 1$) wurden gelegentlich beobachtet^[9], doch wurde bisher weder die gezielte Synthese noch die Struktur eines

[*] Dr. A.-D. Schlüter
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Postfach 31 48, D-6500 Mainz

[**] Prof. Dr. G. Wegner, Mainz, und Prof. Dr. W. J. Feast, Durham (Großbritannien), danke ich für Unterstützung, Frau Dr. C. Böffel für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren und Herrn K. Opitz für Hilfe bei einigen Experimenten.