

Schema 2. Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropen mit **2** zu **3** samt Vorschlag eines Mechanismus.

ist. Dem entspricht auch die Umsetzung mit 3,3-Dimethylcyclopropen zu **3**, die nach dem in Schema 2 formulierten Mechanismus ablaufen dürfte. Die Titanbicyclo[2.1.0]pentan-Zwischenstufe konnte bisher nicht isoliert werden, da sie sich vermutlich unter dem Einfluß der Et_2Al -Gruppe sofort umlagert, was mit Beobachtungen, die bei entsprechenden Titanocenderivaten gemacht wurden^[8-11], übereinstimmen würde.

Eingegangen am 31. Juli 1991 [Z 4841]

- [1] W. Haaf, H. Schwager, C. Siedenbiedel, L. Stehling, W. Storm, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [2] H. Martin, *Angew. Chem.* **68** (1956) 306.
- [3] G. Wilke, *Angew. Chem.* **68** (1956) 306.
- [4] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): **2** (Hauptkomponente, 77%): $\delta = 7.71$ (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1 H; TiCH), 2.55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 3 H; TiCHCH₃); **2** (Nebekomponente, 23%): $\delta = 8.61$ (q, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 1 H; TiCH), 2.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 3 H; TiCHCH₃). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): **2** (Hauptkomponente): $\delta = 202.1$ (d, $^1J(\text{C,H}) = 110$ Hz, 1 C; TiCH), 96.9, 95.9, 93.5, 91.2 (je s, je 1 C; OC), 28.2 (q, $^1J(\text{C,H}) = 127$ Hz; TiCHCH₃); **2** (Nebekomponente): $\delta = 192.2$ (d, 1 C; TiCH), 24.7 (q, $^1J(\text{C,H}) = 127$ Hz; TiCHCH₃).
- [5] Kristallstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{Al}_2\text{Ti}$, $M_r = 638.7$): Kristallgröße $0.29 \times 0.47 \times 0.29$ mm, $a = 12.218(1)$, $b = 18.819(2)$, $c = 15.823(1)$ Å, $\beta = 92.40(1)^\circ$, $V = 3635.0$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.17$ g cm⁻³, $\mu = 3.11$ cm⁻¹, $F(000) = 1392$ e, $Z = 4$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 8796 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[\sin \theta / \lambda]_{\text{max}} = 0.65$ Å⁻¹, 8249 unabhängige und 4659 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 370 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden, H-Atom-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, $R = 0.077$, $R_w = 0.069$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], maximale Restelektronendichte 0.82 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55643, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3611.
- [7] ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): **3** (Hauptkomponente, 87%): $\delta = 7.61$ (s, 1 H; TiCH), 5.71 (dq, $^3J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, 1 H; $-\text{CMe}_2\text{CH}=\text{}$), 5.29 (dq, $^3J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}_{\text{CH}_2}) = 6.4$ Hz, 1 H; $-\text{CHMe}$); **3** (Nebekomponente, 13%): $\delta = 8.20$ (s, 1 H; TiCH), 5.47 (dq, $^3J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, 1 H; $-\text{CMe}_2\text{CH}=\text{}$), 5.25 (dq, $^3J(\text{H,H}) = 15.4$ Hz, 1 H; $-\text{CHMe}$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27 °C): **3** (Hauptkomponente): $\delta = 214.9$ (d, $^1J(\text{C,H}) = 102$ Hz, 1 C; TiCH), 143.6 (d, $^1J(\text{C,H}) = 147$ Hz, 1 C; $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{}$), 118.6 (d, $^1J(\text{C,H}) = 149$ Hz, 1 C; $-\text{CHMe}$), 97.2, 96.6, 93.7, 92.5 (je s, je 1 C; OC), 49.3 (s, 1 C; CMe_2), 32.4, 30.8 (q, $^1J(\text{C,H}) = 125$ Hz, je 1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.3 (q, $^1J(\text{C,H}) = 125$ Hz, 1 C; $-\text{CHCH}_3$); **3** (Nebekomponente): $\delta = 197.0$ (d; TiCH).
- [8] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5490.
- [9] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *Organometallics* **5** (1986) 721.
- [10] B. J. J. van Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) C25.
- [11] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **101** (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 610.

Röntgenkleinwinkelanalyse von polymeren Latices mit Kern-Schale-Morphologie

Von Ralf Grunder, Young Sam Kim, Matthias Ballauff*, Dietmar Kranz und Hans-Georg Müller

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung von gestrichenen Papieren, Bodenbelägen, Einlagevliesen, Kunstlederbasismaterialien, weiterhin von Klebstoffen, Fassadenanstrichen bis hin zu Schlagzähmodifikatoren werden polymere Latices in großen Mengen eingesetzt. Dabei bestimmt die Latexstruktur die je nach Anwendungen geforderten Eigenschaftsbilder. Ein wichtiges Beispiel für einen heterogenen Aufbau eines Latexteilchens ist die Kern-Schale-Morphologie, bei der ein kugelförmiger Kern aus Polymer A von einer Schale aus Polymer B umgeben ist^[1]. Die Analyse der inneren Struktur solcher Latexteilchen ist schwierig. Elektronenmikroskopische Untersuchungen erfordern Dünnschnitte und die anschließende chemische Kontrastierung der Polymerphasen (z. B. mit OsO_4)^[2] und sind daher nur auf kontrastierbare Systeme anwendbar. Im Gegensatz dazu ergeben die Neutronen- und die Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS)^[3-5] Informationen über den inneren Aufbau der Latices ohne weitere Vorbehandlung. Voraussetzung ist allerdings, daß sich die Streulängen- bzw. Elektronendichten der verwendeten Polymere sowohl untereinander als auch vom Dispersionsmittel unterscheiden. In dieser Mitteilung soll die Analyse von Kern-Schale-Latexteilchen, die aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) bestehen, mit der RKWS beschrieben werden. Da die Größenverteilung der Latexteilchen in die Analyse der Streukurven eingehen muß, wird die RKWS mit der Ultrazentrifugalanalyse kombiniert^[6, 7].

Die Intensität $I(q)$ der RKWS für Teilchen mit sphärischer Symmetrie ergibt sich (in Einheiten der Streuintensität eines Elektrons) für ein System von Kugeln gleicher Größe als Gleichung (a)^[8]. Hierbei bezeichnet q ($= 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$; θ = Streuwinkel) den Betrag des Streu-

$$I(q) = (N/V) f^2 P(q) S(q) \quad (a)$$

vektors, und N ist die Teilchenzahl im Streuvolumen V . Die Streuamplitude f ist durch Gleichung (b) definiert^[8], wobei

$$f = 4\pi \int_0^\infty [\rho_p(r) - \rho_s] r^2 dr \quad (b)$$

$\rho_p(r)$ die Elektronendichte der Teilchen als Funktion des Abstandes zum Teilchenmittelpunkt und ρ_s die Elektronendichte des umgebenden Mediums ist. Der Formfaktor $P(q)$, der die intrapartikulären Interferenzen beschreibt und damit für die Teilchenform und den inneren Aufbau charakteristisch ist, wird durch Gleichung (c) beschrieben.

$$P(q) = \left\{ \int_0^\infty [\rho_p(r) - \rho_s] \sin(q \cdot r) / q \cdot r \cdot r^2 dr \right\}^2 \quad (c)$$

Bei endlichen Konzentrationen müssen auch interpartikuläre Interferenzen, die durch den Strukturfaktor $S(q)$ be-

* Prof. Dr. M. Ballauff, Dipl.-Chem. R. Grunder, Dipl.-Chem. Y. S. Kim
Polymer-Institut der Universität
Kaiserstraße 12, W-7500 Karlsruhe
Dr. D. Kranz
Bayer AG, GB Kautschuk
W-4047 Dormagen
Dr. H.-G. Müller
Bayer AG, ZF-P5
W-5090 Leverkusen

schrieben werden, berücksichtigt werden, wobei sich $S(q)$ aus der Fourier-Transformierten der Paarkorrelationsfunktion ergibt^[8].

Gleichung (a) gilt für Systeme von Kugeln einheitlicher Größe. Bei Messungen an kolloidalen Systemen ist zusätzlich die Teilchengrößenverteilung zu berücksichtigen. Nach Vrij et al.^[9, 10] kann ihr Einfluß durch Definition eines „polydispersen“ Formfaktors und Strukturfaktors beschrieben werden. Insbesondere konnte gezeigt werden^[10], daß sich $S(q)$ für ein System von harten Kugeln exakt berechnen läßt. Abbildung 1 zeigt den Einfluß der Teilchengrößenver-

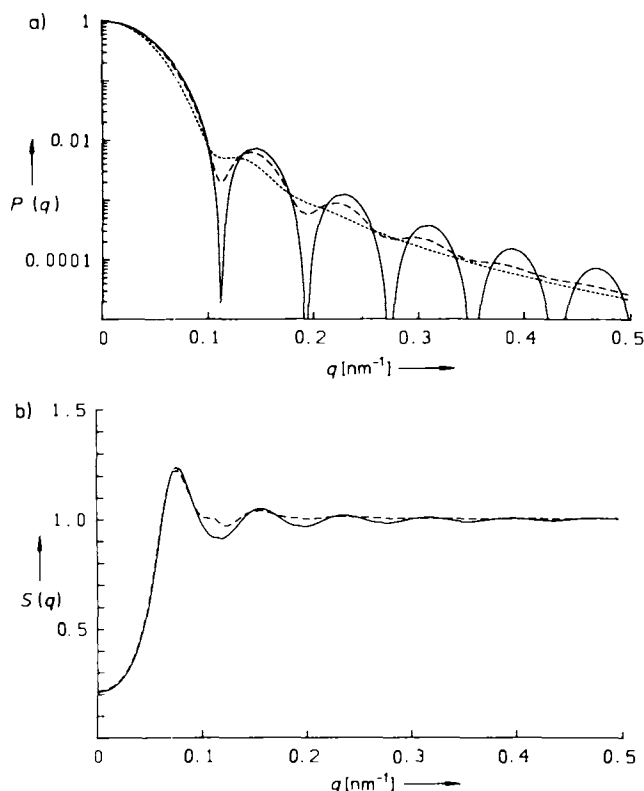


Abb. 1. a) Berechneter Formfaktor $P(q)$ [Gl. (c) und [9]] von homogenen Kugeln mit einem Durchmesser von 80 nm (Zahlenmittel) und einer Gauß-Verteilung der Teilchengrößen. —: Standardabweichung $\sigma = 0$ nm (einheitliche Größe), ---: $\sigma = 6$ nm, - · - ·: $\sigma = 12$ nm. Berechneter Strukturfaktor $S(q)$ (nach [10]) für ein System von harten Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 80 nm und einer Gauß-Verteilung der Teilchengrößen. Der Volumenbruch der Teilchen ist 0.2. —: Standardabweichung $\sigma = 0$ nm, ---: $\sigma = 6$ nm.

teilung auf den Formfaktor von homogenen Kugeln sowie den Strukturfaktor^[11] bei endlichen Teilchenkonzentrationen, wobei eine Gauß-Verteilung der Durchmesser (Zahlenmittel 80 nm) angenommen wurde. Die ausgeprägten Minima des Formfaktors von Kugeln mit einheitlichem Durchmesser verschwinden mit zunehmender Breite der Größenverteilung (Abb. 1 a). Dieser große Einfluß der Teilchengrößenverteilung darf bei einer quantitativen Auswertung des Streuexperiments nicht unberücksichtigt bleiben.

In Abbildung 1 b ist $S(q)$ bei einem Volumenbruch der Kugeln von 0.2 unter der Annahme von Hartkugelwechselwirkungen dargestellt^[10]. Für monodisperse Kugeln ist der Strukturfaktor nur für $q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$ wesentlich von 1 verschieden, so daß im Bereich größerer q -Werte die Streuintensität [siehe Gl. (a)] nur noch durch $P(q)$ bestimmt wird. Für polydisperse Kugeln sind die Oszillationen des Strukturfaktors weniger ausgeprägt. Der Einfluß von interpartikulären Interferenzen bleibt auf den Bereich $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ beschränkt.

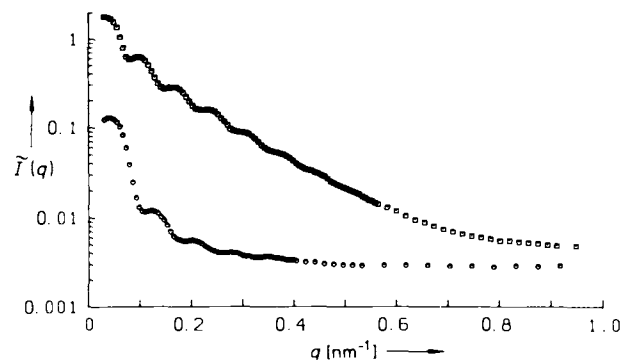


Abb. 2. Experimentelle Streuintensitäten $\tilde{I}(q)$ für den Kern-Schale-Latex (oben) und den Polystyrol-Latex (unten). $\tilde{I}(q)$ in Einheiten von 10^5 Impulsen pro 600 s.

Die experimentellen („verschmierten“) Streuintensitäten des PS-Latex, der den Kern bildet, sowie des Kern-Schale-Latex nach Aufpolymerisation von PMMA sind in Abbildung 2 dargestellt, und Abbildung 3 zeigt das korrigierte („entschmierte“) Resultat.

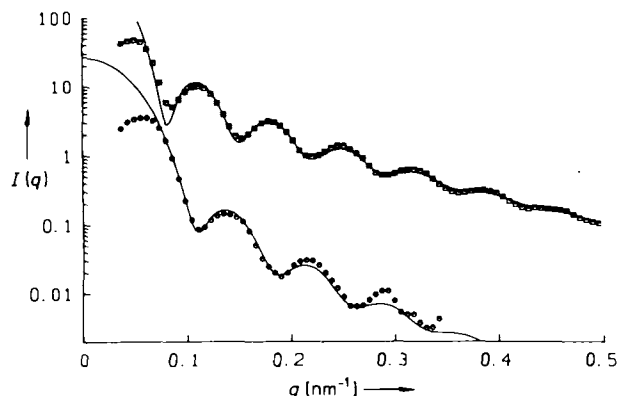


Abb. 3. Korrigierte Streuintensitäten für den Kern-Schale-Latex (oben) und den Polystyrol-Latex (unten). Die durchgezogenen Linien stellen die berechneten Kurven dar (vgl. Text). $I(q)$ in Einheiten von 10^5 e.u. pro nm^3 .

In Übereinstimmung mit der vorangegangenen Diskussion des Strukturfaktors zeigte eine zusätzliche Untersuchung des Kleinstwinkelbereiches als Funktion der Konzentration, daß die Streuintensitäten im Bereich oberhalb von 0.1 nm^{-1} nur noch durch $P(q)$ bestimmt werden, d.h. vollständig zur Analyse des inneren Aufbaus der Teilchen herangezogen werden können. Weiterhin demonstrierten (transmissions)elektronenmikroskopische Untersuchungen, daß sowohl die Teilchen des PS-Saatlatex als auch die des PS/PMMA-Latex Kugelgestalt haben.

Zur quantitativen Auswertung der Streukurven von Abbildung 3 wurde die Teilchengrößenverteilung durch Ultrazentrifugieren^[6] bestimmt. Abbildung 4 zeigt die für die RKWS-Analyse verwendete Anzahlverteilung des Durchmessers d des verwendeten PS-Latex. Die so angepaßte theoretische Streukurve von homogenen Kugeln ist in Abbildung 3 als durchgezogene Linie dargestellt. Man erhält auf diese Weise einen Zahlenmittelwert für den Teilchendurchmesser von 80.2 nm. Dieser Wert ist größer als der elektronenmikroskopisch und durch Ultrazentrifugieren ermittelte Wert von 71.5 nm. Der Grund für die Abweichung liegt sicherlich darin, daß das verwendete Modell die Belegung der Oberfläche mit Emulgator (ca. 20 %) nicht berücksichtigt. Der verwendete Emulgator weist eine deutliche Elektronendichte-

differenz sowohl zum umgebenden Wasser als auch zum Polymer auf und mißt ausgedehnt etwa $2.5 \text{ nm}^{[12, 13]}$. Zudem sind an der Teilchenoberfläche noch Sulfatendgruppen aus dem Polymerisationsprozeß vorhanden, die die Grenzschichtstruktur weiter modifizieren^[14].

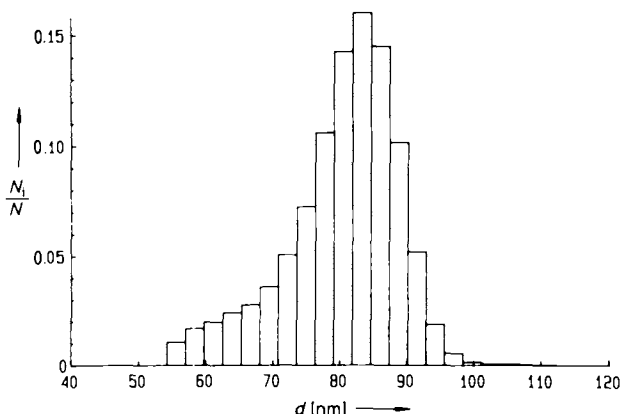


Abb. 4. Anzahlverteilung N_i/N des Durchmessers d des verwendeten PS-Latex aus der RKWS-Analyse (Form bestimmt nach dem in [6] beschriebenen Ultrazentrifugenverfahren).

Die experimentelle Streukurve für den PS/PMMA-Latex wurde mit einem Kern-Schale-Modell^[15] approximiert, das aus einem PS-Kern (Elektronendichtedifferenz zu Wasser $\Delta\rho_e = 8 \text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$, der eine Größenverteilung der oben beschriebenen Form aufweist, und einer PMMA-Schale konstanter Dicke ($\Delta\rho_e = 46.73 \text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$) besteht (vgl. auch^[15]). Eine Anpassung an die Meßwerte auf der Basis eines Modells homogener Kugeln gelang nicht. Das Kern-Schale-Modell ergibt als Zahlenmittel des Kerndurchmessers 76.2 nm , die Dicke der PMMA-Schale beträgt 6.9 nm , der Gesamtdurchmesser also 90 nm . Die Schalendicke liegt nahe bei dem aus der Massenbilanz der Polymerisation zu erwartenden Wert von 6.25 nm . Mit der schnellen Dichtegradientenzentrifugation^[7] wurde eine konstante Teilchendichte festgestellt, so daß die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung durch Ultrazentrifugieren möglich war; das Zahlenmittel des Teilchendurchmessers liegt bei 90.2 nm .

Die Übereinstimmung zwischen den Methoden ist im Fall des PS/PMMA-Systems also gut, auch wenn das verwendete Kern-Schale-Modell die Teilchendichte nicht ganz konstant hält. Die Effekte der Grenzflächenbelegung der Teilchen durch Emulgatormoleküle und Sulfatendgruppen sind jetzt bei der RKWS-Analyse wegen der großen Elektronendichtedifferenz zwischen PMMA und Wasser von geringerer Bedeutung.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß bei Kenntnis der Größenverteilung der Latexpartikel eine quantitative Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Streukurven erreichbar ist. Mit der Röntgeneinwinkelstreuung kann somit die Morphologie von polymeren Latices eindeutig bestimmt werden.

Experimentelles

Synthese: Die verwendeten Monomere Styrol (Fluka, purum) und Methylmethacrylat (MMA) (Fluka, purum) wurden vor Gebrauch entstabilisiert und destilliert; Initiator (Kaliumperoxodisulfat, Fluka, p.a.), Emulgator (Natrium-*p*-dodecylbenzolsulfonat (Fluka, technisch) und Inhibitor (*N,N*-Diethylhydroxylamin (DEHA), Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt; das Wasser wurde deionisiert und in einer Quarzdestille destilliert.

PS-Latex: Polymerisation im Batchverfahren; Erwärmen der Reaktionsmischung (ohne Initiatorlösung) unter N_2 auf 80°C ; Start der Reaktion durch Initiatorzugabe; Reaktionszeit 6 h ; Rührgeschwindigkeit 300 U min^{-1} ; Beendigung der Reaktion durch Inhibitorzusatz; Ansatz: $525 \text{ g H}_2\text{O}$, 15 g 10proz.

Emulgatorlösung, 150 g Styrol , $0.3 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in $6.0 \text{ g H}_2\text{O}$, Zugabe von 15 g 10proz. Emulgatorlösung nach 0.5 h , Zugabe von $0.61 \text{ g 25proz. DEHA}$ -Lösung nach 6 h ; Umsatz (bezogen auf Styrol) 93% .

PS/PMMA-Latex: Polymerisation unter „starved conditions“^[16]; Erwärmen der Reaktionsmischung (ohne Initiatorlösung) unter N_2 auf 80°C ; Zugabe der Initiatorlösung; Start der Reaktion durch Zutropfen von MMA ($25 \mu\text{L min}^{-1}$); Reaktionszeit 7 h ; Rührgeschwindigkeit 300 U min^{-1} ; Beendigung der Reaktion durch Inhibitorzusatz; Ansatz: 79.36 g PS-Latex , $0.144 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in $9.92 \text{ g H}_2\text{O}$, 9.868 g MMA , Zugabe von $0.07 \text{ g 25proz. DEHA}$ -Lösung nach 7 h ; Umsatz (bezogen auf MMA) 100% .

Charakterisierung: 1. Elektronenmikroskopie: Transmissionselektronenmikroskop Hitachi H 700H; Teilchenzählgerät Zeiss TGZ-3; Eichung des Vergrößerungsfaktors mit internem Standard-PS-Latex (Balzers, $d = 313 \pm 2 \text{ nm}$) und Strichgitterabdruck (Balzers, 2160 Linien pro mm); Ultrazentrifugalanalyse: siehe [6]. 2. Röntgenkleinwinkelstreuung: Kratky-Kompakt-Kamera (A. Paar, Graz) mit Schrittschaltwerk, Szintillationszähler mit Impulshöhen Diskriminierung, Cu-Anode in Kombination mit Ni-Filter ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$, $\text{CuK}\alpha$); Messung der Primärstrahlintensität nach der Wanderspaltmethode [17]; Breite des Eingangspalts $20 \mu\text{m}$; Breite des Detektorpals $50 \mu\text{m}$; Subtraktion der Kapillarleerstreuung und des Untergrunds, der aus den Elektronendichtefluktuationen der Proben resultiert (letzteres erreicht durch Approximation des Untergrunds im Auslaufbereich der Streukurve [18]; Korrektur der Spaltlängenverschmierung (bedingt durch die Strahlgeometrie) [19].

Eingegangen am 20. Juni 1991 [Z 4734]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] M. Okubo, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 35/36 (1990) 307.
- [2] K. Kato, *Polym. Lett.* 4 (1966) 35.
- [3] J. W. Vanderhoff in G. E. Ham (Hrsg.): *Vinyl Polymerization, Vol. 1, Part II*, Dekker, New York 1969, zit. Lit.
- [4] M. P. Wai, R. A. Gelman, M. G. Fatica, R. H. Hoerl, G. D. Wignall, *Polymer* 28 (1987) 918; G. A. Bootle, J. E. Lye, R. Ottewill, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 35/36 (1990) 291.
- [5] D. Hergeth, W. Lebek, W. D. Hergeth, K. Schmutzler, *Colloid Polym. Sci.* 268 (1990) 744.
- [6] H.-G. Müller, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 1113.
- [7] H. Lange, *Colloid Polym. Sci.* 258 (1980) 1077.
- [8] A. Guinier, G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York, und Chapman and Hall, London 1955.
- [9] J. Moonen, C. de Kruif, A. Vrij, *Colloid Polym. Sci.* 266 (1988) 1068.
- [10] A. Vrij, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3267.
- [11] S. H. Chen, E. Y. Sheu in S. H. Chen, R. Rajagopalan (Hrsg.): *Micellar Solutions and Microemulsions*, Springer, New York 1990.
- [12] P. C. Cabos, P. Delord, J. Rouvier, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 37.
- [13] D. Cebula, R. K. Thomas, N. M. Harris, J. Tabony, J. W. White, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 65 (1965) 76.
- [14] L. A. Rosen, D. A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.* 140 (1990) 82.
- [15] M. Kerker: *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York 1969.
- [16] M. Okubo, A. Yamada, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16 (1980) 3219.
- [17] H. Stabinger, O. Kratky, *Makromol. Chem.* 179 (1978) 1655.
- [18] R. J. Roe, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 182.
- [19] G. R. Strobl, *Acta Crystallogr. Sect. A* 26 (1970) 367.

Drei- und vierfach brückenkopfsubstituierte Tribenzotriquinacene **

Von Andreas Schuster und Dietmar Kuck *

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Das dreifach benzostabilisierte Triquinacen **1**, eines der drei prototypischen Centrotriindane^[1], bietet im Gegensatz zum Grundkörper die Möglichkeit, die Reaktionen an den vier Brückenkopfspositionen anhand stabiler, gut kristallisierender Verbindungen zu studieren. Wie wir bereits in Zusam-

[*] Dr. D. Kuck, Dr. A. Schuster
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, W-4800 Bielefeld 1

[**] Benzoanellierte Centropolyquinane, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 9. Mitteilung: D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 3472–3475.