

Reaktion von atomarem Silicium mit Methanol: Matrixspektroskopische Identifizierung von Methoxysilylen [1]

Günther Maier*, Hans P. Reisenauer und Heiko Egenolf

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, D-35392 Gießen, Germany

Reaction of Atomic Silicon with Methanol: Matrix-Spectroscopic Identification of Methoxysilylene

Summary. Codeposition of thermally generated silicon atoms with methanol in an argon matrix at 12 K led to the formation of methoxysilylene (**4**) by insertion of the silicon atom into the O–H bond of the substrate. Its spectroscopic identification was aided by calculated IR spectra and deuteration experiments. Both the *s-cis* (**4a**) and the *s-trans* conformer (**4b**) of methoxysilylene could be observed and interconverted into each other photochemically.

Keywords. Matrix isolation; *ab initio* Calculations; Photoisomerizations.

Einleitung

Im Jahr 1945 berichtete *Rochow* über die Direktsynthese von Methylchlorsilanen durch die kupferkatalysierte Reaktion von Silicium mit Methylchlorid [2a]. Sie ist von enormer wirtschaftlicher Bedeutung, da Chlormethylsilane die Ausgangsstoffe für die Kunststoffklasse der Silicone wie auch für eine Vielzahl anderer Organosiliciumverbindungen sind. Eine entsprechende Reaktion ist mit Methanol als Substrat möglich, die je nach Reaktionsführung zu Tri- bzw. Tetramethoxysilan führt [2b]. Beide Silane sind ebenfalls wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese vieler siliciumorganischer Verbindungen. Die große technische Bedeutung der *Rochow*-Synthesen findet ihren Ausdruck in einer Vielzahl an Studien, die sich mit den mechanistischen Grundlagen der Reaktion befassen [4–6]. Dabei konnten intermediär silylenische Funktionen auf der Siliciumoberfläche nachgewiesen werden, die eine Chemisorption von Methoxyspezies ermöglichen, mit der die beobachtete Reaktivität erklärt werden kann.

Auch für Photoelektroden wird das System Si/Methanol häufig verwendet, da sich Halbleiter-Flüssigkeits-Kontakte durch eine höhere Quantenausbeute im Hinblick auf die zu erzielende Ladungstrennung auszeichnen [7–10].

* Corresponding author

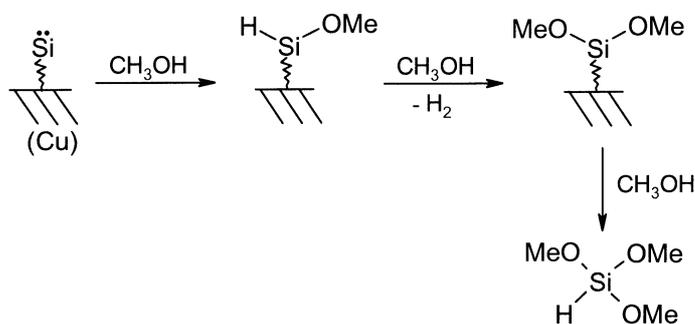


Abb. 1. Mechanismus der Cu-katalysierten Bildung von Trimethoxysilan aus Methanol und Silicium

Experimentelle Informationen über CH₄OSi-Isomere sind jedoch sehr rar. Ein hochsubstituiertes Formylsilan, das nur unter Inertgas haltbar ist, konnte von *Tilley et al.* synthetisiert werden [11]. Mit Methoxysilylen (4) [12] bzw. Methylsilanon (1) und Hydroxy(methyl)silylen (2) [13] werden drei unsubstituierte CH₄OSi-Spezies als Intermediate bei Pyrolyse- bzw. Photolysereaktionen postuliert. Eine zweifelsfreie Identifikation von CH₄OSi-Isomeren stand allerdings noch aus. Einen möglichen Zugang zu solchen Spezies bietet die Reaktion von Siliciumatomen mit Methanol. Die Kenntnis prinzipieller Reaktionsmöglichkeiten atomaren Siliciums [14–17], die vor dem Hintergrund der CVD-Prozesse von Silicium bzw. darauf basierender Materialien auch von großer technischer Bedeutung ist, wird durch den Einsatz einer zusätzlichen Verbindungsklasse (Alkohole) als Substrat erweitert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Geometrien sowie IR-Spektren verschiedener Repräsentanten der CH₄OSi-Energiehyperfläche wurde mit der DFT-Methode BLYP/6-31G** [18] untersucht (Abb. 2). Die in einer SCF- bzw. MP3-Studie von *Gordon und George* [19] ermittelte Stabilitätsreihenfolge wird dabei, abgesehen von der energetischen Abfolge von Formylsilan (5) und 1-Hydroxysilylen (3), reproduziert. Der hohe Energieinhalt von Formylsilan (5) findet seinen Ausdruck darin, daß sich auch dessen substituierte Derivate dem Experiment bisher weitgehend entzogen haben. Mit Methylsilanon (1) als globalem Minimum geben die Rechnungen die hohe Oxophilie des Siliciums wieder. Diese wirkt sich auch im (Hydroxymethyl)silylen (8) aus, das eine stark verzerrte Geometrie aufweist ($\angle_{\text{SiCO}} = 72.9^\circ$, $d_{\text{SiO}} = 209.3$ pm), die eine intramolekulare Stabilisierung des silylenischen Zentrums durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms ermöglicht.

Matrixspektren, die nach der Abscheidung von Siliciumatomen und einer Methanol/Argon-Gasmischung (1:80) erhalten werden, zeigen neben den IR-Banden des Substrats und denen der auch in anderen Experimenten [14–17] beobachteten Nebenprodukte eine große Zahl weiterer Absorptionen. Vor allem fallen vier intensive Banden im Bereich um 1900 cm^{-1} auf, die offensichtlich von silylenischen Si–H-Streckschwingungen herrühren. Bei abwechselnder Bestrahlung mit $\lambda = 366$ bzw. 405 nm verschwinden innerhalb weniger Minuten jeweils zwei dieser Banden, während die beiden anderen an Intensität gewinnen. Auch in

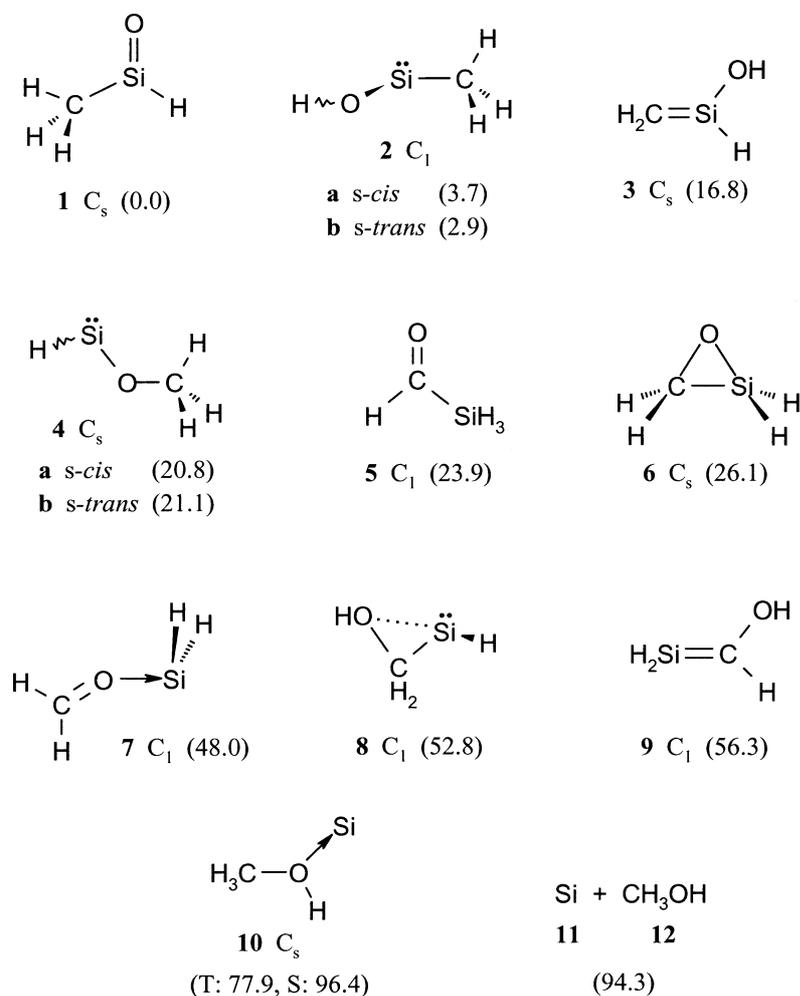


Abb. 2. Relative Energien (BLYP/6–31G**, kcal · mol⁻¹) verschiedener CH₄OSi-Spezies; alle Werte sind um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert

anderen Bereichen des Spektrums fallen Paare von Banden mit sehr ähnlicher Lage und Intensität auf, von denen jeweils eine bei der Belichtung mit einer bestimmten Wellenlänge wächst, während ihr Gegenstück verschwindet. Wechselt man die Wellenlänge von 366 auf 405 nm, so lassen sich die beobachteten Veränderungen vollständig umkehren. Es muß sich also dabei um die reversible Photoisomerisierung zweier strukturell sehr ähnlicher Moleküle handeln. Nach einem Vergleich mit den berechneten Spektren lassen sich die Bandengruppen dem *s-cis*- (**4a**) und dem *s-trans*-Konformer (**4b**) von Methoxysilylen zuordnen (Abb. 3, Tabellen 1, 2).

Die Beobachtung der beiden Methoxysilylene nach der Codeposition von atomarem Silicium mit Methanol zeigt, daß die Siliciumatome bevorzugt in die O–H-Bindung statt in die C–H- bzw. die C–O-Bindung insertieren.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Spektren der Silylene **4a** und **4b** ist zwar sehr gut, dennoch wurden, auch im

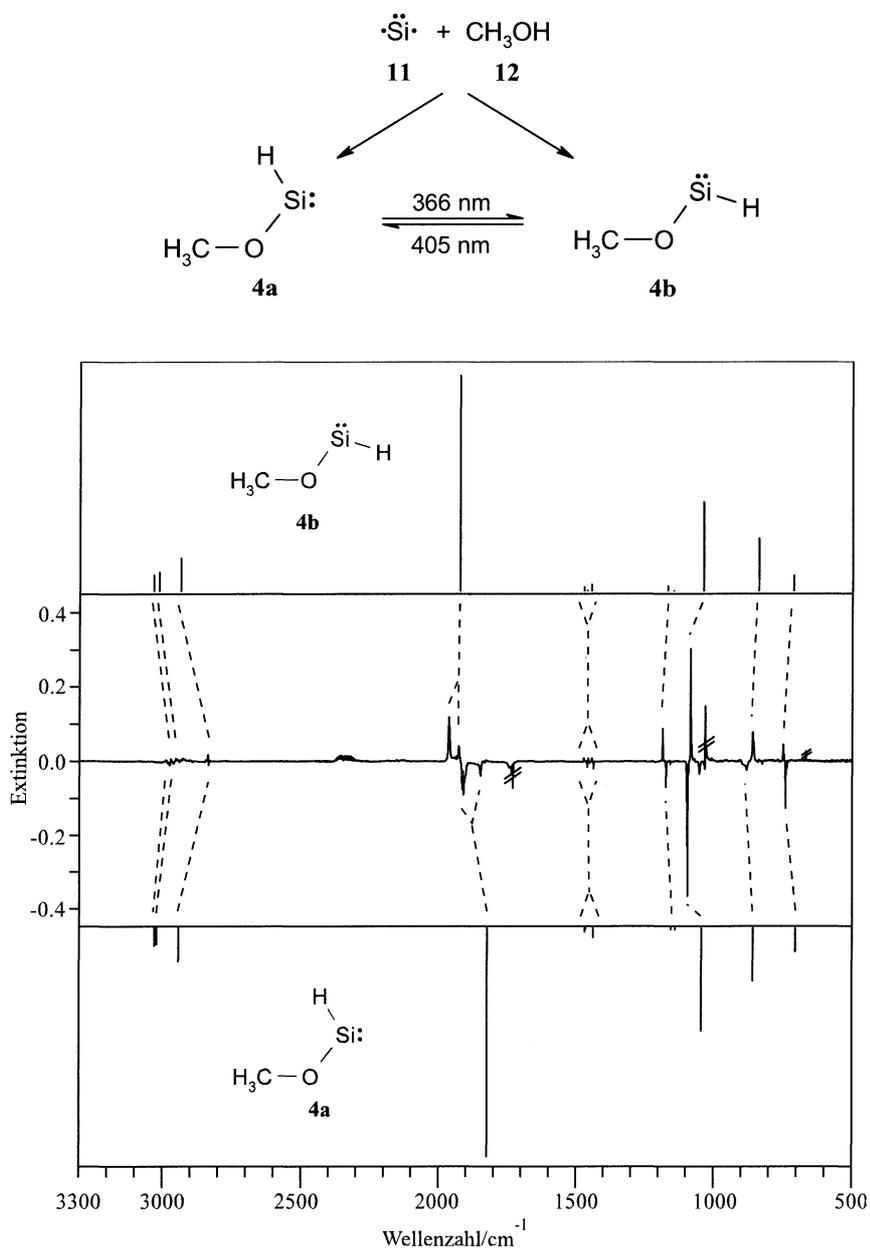


Abb. 3. Oben: berechnetes IR-Spektrum von *s-trans*-Methoxysilylen (**4b**) (BLYP/6–31G^{**}); Mitte: experimentelles IR-Differenzspektrum der Photoreaktion **4a** → **4b** (Ar-Matrix, 12 K, $\lambda = 366$ nm, 15 min); von Methanol, CO₂ bzw. SiNN herrührende Banden sind durchgestrichen; unten: berechnetes IR-Spektrum von *s-cis*-Methoxysilylen (**4a**) (BLYP/6–31G^{**})

Hinblick auf die mögliche Identifizierung weiterer CH₄OSi-Isomerer, Codepositionsversuche auch mit trideutiertem Methanol (CD₃OH) unternommen. Die Si–H-Banden sind dabei gegenüber den für die Grundkörper **4a** und **4b** beobachteten Werten leicht verschoben, sie können daher den D₃-Isotopomeren der Methoxysilylene (CD₃O–Si–H) zugeordnet werden. Auch die Lagen der übrigen Banden dieser Isotopomere weichen leicht von den für die H₄-Stammverbindungen

Tabelle 1. Experimentelles (Ar-Matrix, 12 K, Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (BLYP/6-31G**, C_s -Symmetrie, absolute Intensitäten ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) in Klammern) und korrigiertes $\tilde{\nu}_{\text{corr.}} = \tilde{\nu}_{\text{calc.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp}} (^1\text{H}_4\text{-4b}) / \tilde{\nu}_{\text{calc.}} (^1\text{H}_4\text{-4b})$ IR-Spektrum von *s-trans*-Methoxysilylen (**4b**)

	Mode	Isotop ^a	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{corr}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$
ν_{15}	a''	CH ₃ def/ COSi def	152.8 (1)		–
		D ₃	119.0 (1)		–
ν_{10}	a'	COSi def ip	277.1 (4)		–
		D ₃	255.5 (3)		–
ν_{14}	a''	SiH def oop/ CH ₃ def	389.9 (1)		–
		D ₃	380.9 (1)		–
ν_9	a'	SiO str	711.4 (27)	749.3	749.3 (16)
		D ₃	681.5 (26)	717.8	716.0 (8)
ν_8	a'	SiH def	837.7 (91)	859.4	859.4 (52)
		D ₃	826.4 (68)	847.8	846.4 (15)
ν_7	a'	CO str/ SiH def	1038.5 (155)	1084.8	1084.8 (84)
		D ₃	1033.3 (103)	1079.4	1065.6/1077.9 ^b (30)
ν_{13}	a''	CH ₂ def	1145.7 (<1)		–
		D ₃	887.9 (1)		–
ν_6	a'	CH ₃ def	1168.5 (8)	1186.2	1186.2 (16)
		D ₃	915.4 (24)	929.3	933.0 (9)
ν_5	a'	CH ₃ def	1445.4 (11)	1443.9	1443.9 (2)
		D ₃	1099.6 (57)	1098.5	1116.8 (33)
ν_{12}	a''	CH ₂ def	1461.3 (1)	1457.6	1457.6 (7)
		D ₃	1057.5 (<1)	1054.8	–
ν_4	a'	CH ₂ def	1472.9 (7)	1473.6	1473.6 (1)
		D ₃	1066.7 (7)	1067.2	–
ν_3	a'	SiH str	1924.3 (376)		1929.1/1964.7 ^b (100)
		D ₃	1924.2 (377)		1930.6/1965.4 ^b (100)
ν_2	a'	CH ₃ str s	2936.6 (57)		– ^c
		D ₃	2105.0 (42)		– ^c
ν_1	a'	CH ₃ str as	3014.7 (33)		– ^c
		D ₃	2234.0 (18)		– ^c
ν_{11}	a''	CH ₂ str as	3034.4 (28)		– ^c
		D ₃	2252.0 (17)		– ^c

^a CD₃O–Si–H; ^b zu möglichen Gründen für die Aufspaltung der Banden vgl. Text; ^c verdeckt von den C–H-Valenzschwingungsbanden von Methanol bzw. dessen Oligomeren

beobachteten Positionen ab (Tabellen 1, 2). Wie beim Grundkörper sind auch hier die Banden der silylenischen Si–H-Streckschwingungen aufgespalten. Die Ursache für das Auftreten von Bandenpaaren ist allerdings unklar. In Frage kommen neben möglichen anharmonischen Resonanzen auch Matrixeffekte, wie sie schon bei anderen H-substituierten Silylenen beobachtet wurden. So findet man beispielsweise auch für die Si–H-Streckschwingung von Methylsilylen [20] zwei Banden, die in Argon um 69 cm^{-1} , in Stickstoff dagegen nur um 12 cm^{-1} gegeneinander verschoben sind. Offensichtlich sind genaue Lage und Anzahl der Banden solcher Schwingungen sehr sensitiv gegen äußere Einflüsse.

Tabelle 2. Experimentelles (Ar-Matrix, 12 K, Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten relativ zur stärksten Bande in Klammern), berechnetes (BLYP/6–31G^{**}, C_s-Symmetrie, absolute Intensitäten ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) in Klammern) und korrigiertes ($\tilde{\nu}_{\text{corr.}} = \tilde{\nu}_{\text{calc.}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{exp}}$) (¹H₄-**4a**)/ $\tilde{\nu}_{\text{calc.}}$ (¹H₄-**4a**) IR-Spektrum von *s-cis*-Methoxysilylen (**4a**)

	Mode	Isotop ^a	$\tilde{\nu}_{\text{calc}}$	$\tilde{\nu}_{\text{corr}}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$
ν_{15}	a''	CH ₃ def/ COSi def	149.4 (3)		–
		D ₃	117.5 (2)		–
ν_{10}	a'	COSi def ip	303.0 (5)		–
		D ₃	280.0 (3)		–
ν_{14}	a''	SiH def oop/ CH ₃ def	387.2 (4)		–
		D ₃	378.5 (3)		–
ν_9	a'	SiO str	704.6 (40)	741.8	741.8 (31)
		D ₃	674.5 (36)	710.1	708.2 (12)
ν_8	a'	SiH def	858.0 (89)	881.4	881.4 (13)
		D ₃	851.8 (67)	875.0	873.5 (4)
ν_7	a'	CO str/ SiH def	1043.9 (172)	1096.2	1096.2 (85)
		D ₃	1039.6 (120)	1091.7	1086.8 (20)
ν_{13}	a''	CH ₂ def	1139.7 (3)		–
		D ₃	881.8 (4)		901.4 (2)
ν_6	a'	CH ₃ def	1154.9 (3)	1174.7	1174.7 (11)
		D ₃	901.8 (36)	917.3	924.1 (10)
ν_5	a'	CH ₃ def	1439.4 (16)	1438.7	1438.7 (3)
		D ₃	1089.8 (35)	1089.3	1109.6 (33)
ν_{12}	a''	CH ₂ def	1465.1 (2)	1452.6	1452.6 (1)
		D ₃	1060.7 (<1)	1051.7	–
ν_4	a'	CH ₂ def	1468.3 (7)	1461.3	1461.3 (3)
		D ₃	1063.8 (16)	1058.7	–
ν_3	a'	SiH str	1823.8 (384)		1849.6/1910.7 ^b (100)
		D ₃	1823.1 (385)		1848.3/1913.1 ^b (100)
ν_2	a'	CH ₃ str s	2943.6 (56)		– ^c
		D ₃	2107.2 (40)		– ^c
ν_1	a'	CH ₃ str as	3021.6 (27)		– ^c
		D ₃	2242.2 (15)		– ^c
ν_{11}	a''	CH ₂ str as	3029.4 (30)		– ^c
		D ₃	2247.9 (20)		– ^c

^a CD₃O–Si–H; ^b zu möglichen Gründen für die Aufspaltung der Banden vgl. Text; ^c verdeckt von den C–H-Valenzschwingungsbanden von Methanol bzw. dessen Oligomeren

Die Suche nach weiteren CH₄OSi-Isomeren führte bisher zu keinem eindeutigen Erfolg. Bei der Belichtung einer Matrix, die eines der beiden Methoxysilylenkonformere **4** enthält, mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ verändern sich die Intensitäten der zugehörigen Absorptionen nicht. Dafür verschwindet eine Gruppe anderer Banden (702.2, 844.5, 972.6, 1083.8, 1183.1, 1381.4, 3619.8 cm^{-1}), deren Herkunft nicht eindeutig festgestellt werden kann. Die recht intensive Bande bei 3619.8 cm^{-1} muß dabei wohl einer O–H-Valenzschwingung zugeschrieben werden. In Frage kommende CH₄OSi-Isomere, die ein solches Strukturelement enthalten, sind beispielsweise der Silicium-Methanol-Komplex (**10**) sowie Hydroxy(methyl)-

silylen (**2**). Die Bildung von Komplex **10** wäre dabei eine Analogie zur Reaktion von atomarem Silicium mit Wasser, bei der eine entsprechende Anlagerung des Si-Atoms an das Sauerstoffatom des Substrats beobachtet wird [21]. Auch die Bildung von Hydroxy(methyl)silylen (**2**) durch Insertion des Siliciumatoms in die C–O-Bindung des Methanols ist aufgrund dessen günstiger energetischer Lage durchaus denkbar.

Andere CH₄OSi-Spezies, die eine OH-Gruppe enthalten, sind Hydroxysilylen (**3**) sowie (Hydroxymethyl)silylen (**8**). Das Vorliegen von **3** kann aber mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden, da es sich bei der fraglichen Spezies um ein Primärprodukt der Atomreaktion handelt (die Bande bei 3620 cm⁻¹ ist unmittelbar nach der Codeposition zu sehen). Denkbare Primärreaktionen von atomarem Silicium mit Methanol sollten sich jedoch auf die Insertion in σ -Bindungen des Substrats beschränken. Die Bildung von **3** ist aber nicht durch eine solche Reaktion möglich, sondern eher durch einen 1,2-H-shift aus Hydroxy(methyl)silylen (**2**). Solche Isomerisierungen werden jedoch in der Regel photochemisch initiiert [20, 22–24].

Die Bildung von (Hydroxymethyl)silylen (**8**) erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da die hierfür erforderliche Insertion in die C–H-Bindung ungünstiger sein sollte als die Einschreibungen in die C–O- bzw. O–H-Bindung. Als Indiz dafür mag gelten, daß mit den Methoxysilylenen **4** die Insertionsprodukte in die O–H-Bindung in großen Mengen gebildet werden, während die Reaktion von atomarem Silicium mit Methan, die nur unter Insertion in eine C–H-Bindung verlaufen kann, ausbleibt [25].

Die berechneten Schwingungsspektren zusätzlicher CH₄OSi-Isomerer (Tabelle 3) lassen sich allesamt nicht besonders gut mit den oben aufgeführten experimentellen Banden in Einklang bringen. Das berechnete IR-Spektrum des Silicium-Methanol-Komplexes (**10**) hat zwar eine recht große Ähnlichkeit mit der

Tabelle 3. Berechnete IR-Spektren verschiedener CH₄OSi-Isomerer (BLYP/6–31G**, Wellenzahlen (cm⁻¹), absolute Intensität (km · mol⁻¹) in Klammern)

2b	6	8	9	10
43.8 (<1)	473.0 (2)	303.5 (36)	277.7 (6)	146.1 (2)
267.7 (4)	558.9 (1)	458.6 (26)	337.2 (107)	178.8 (<1)
505.3 (43)	631.5 (27)	598.9 (27)	377.4 (90)	283.0 (55)
608.4 (42)	695.2 (27)	639.1 (22)	441.9 (37)	495.7 (119)
668.3 (34)	728.1 (92)	692.9 (42)	620.6 (35)	934.6 (99)
726.6 (45)	765.9 (32)	802.9 (38)	748.3 (18)	1037.2 (36)
800.9 (52)	916.6 (32)	874.4 (76)	801.8 (30)	1135.3 (1)
903.5 (165)	1005.9 (85)	1010.5 (38)	912.2 (59)	1310.3 (14)
1243.0 (22)	1075.3 (1)	1137.1 (11)	1168.3 (299)	1435.7 (3)
1418.7 (9)	1091.7 (2)	1238.5 (27)	1209.2 (4)	1460.9 (11)
1428.4 (8)	1447.3 (6)	1443.1 (2)	1432.7 (40)	1470.9 (6)
2937.9 (4)	2194.4 (66)	1959.2 (313)	2175.0 (43)	2973.0 (49)
3009.8 (13)	2215.3 (147)	3026.2 (25)	2207.6 (117)	3050.8 (22)
3046.7 (12)	3004.6 (26)	3115.6 (11)	3019.7 (20)	3099.7 (8)
3683.0 (60)	3082.8 (17)	3653.1 (73)	3633.4 (58)	3649.4 (60)

beobachteten Bandengruppe, jedoch sollte man erwarten, daß dieser Komplex schon bei extrem langwelliger Bestrahlung umlagert, wie dies für den analogen Silicium-Wasser-Komplex beobachtet wird [21].

Von Komplex **10** könnte ebenso eine recht breite Bande bei 979.0 cm^{-1} stammen, die bei der Bestrahlung der nach der Codeposition erhaltenen Matrix mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 385\text{ nm}$ verschwindet und auch nach mehrfachem Wechsel der Wellenlängen nicht wieder beobachtet wird. Diese Bande stimmt ebenfalls recht gut mit der für den Komplex **10** errechneten Lage der O–H-Deformationsschwingung (934.6 cm^{-1}) überein, und die beobachtete Differenz zur entsprechenden Schwingung des freien Methanols liegt mit 54 cm^{-1} in der gleichen Größenordnung wie die nach der DFT-Methode errechnete Differenz (73 cm^{-1}). Allerdings kann dieser Befund – auf der Grundlage dieser einzigen Absorption – nur als Indiz gelten.

Bei der oben erwähnten Belichtung bei 313 nm entstehen neue Banden bei 696.8 , 830.3 , 925.6 , 1074.5 , 1191.5 , 1259.2 , 2186.6 , 2204.8 und 3708.0 cm^{-1} . Auch deren Herkunft bleibt unklar. Die Bande bei 3708 cm^{-1} dürfte ebenfalls von einer O–H-Streckschwingung herrühren, während die Absorptionen bei 926 , 2187 und 2205 cm^{-1} in typischen Bereichen für die Deformations- bzw. Streckschwingungen von H_2Si -Gruppen liegen. Das einzige CH_4OSi -Isomere, das beide funktionelle Gruppen aufweist, ist Silen **9**, das auch als das Tautomere von Formylsilan (**5**) betrachtet werden kann. Aufgrund ihres recht hohen Energieinhalts ist das Vorliegen dieser Spezies aber nicht unbedingt zu erwarten. Schon eher könnte man mit der Bildung von Oxasiliran (**6**) rechnen, das aus Methoxysilylen (**4**) durch eine Insertion des silylenischen Zentrums in eine C–H-Bindung entstehen könnte. Da die Banden der Silylene **4** jedoch bei der Belichtung nicht abnehmen, kann dieser Reaktionsweg ausgeschlossen werden. Wie schon im Falle der bei der 313 nm -Belichtung verschwindenden Bandengruppe kann auch für die entstehenden Absorptionen keine definitive Zuordnung getroffen werden.

Experimentelles

Die für die Matrixisolation und Photolysen benutzten Apparaturen sowie der verwendete Ofen zur Verdampfung von Silicium wurden bereits beschrieben [15].

Dank

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Literatur

- [1] 29. Mitteilung über Hetero- π -Systeme; 28. Mitteilung: Lit. [17]
- [2] a) Rochow EG (1945) *J Am Chem Soc* **67**: 963; b) Rochow EG (1948) *J Am Chem Soc* **70**: 2170
- [3] Okamoto M, Osaka M, Yamamoto K, Suzuki E, Ono Y (1993) *J Cat* **143**: 64 und dort zitierte Lit.
- [4] Suzuki E, Ono Y (1990) *J Cat* **125**: 390
- [5] Bateman JE, Horrocks BR, Houlton A (1997) *J Chem Soc Faraday Trans* **93**: 2427
- [6] Okamoto M, Onodera S, Okano T, Suzuki E, Ono Y (1997) *J Organomet Chem* **531**: 67
- [7] Tan MX, Kenyon CN, Krüger O, Lewis NS (1997) *J Phys Chem B* **101**: 2830

- [8] Krüger O, Kenyon CN, Tan MX, Lewis NS (1997) *J Phys Chem B* **101**: 2840
[9] Kenyon CN, Tan MX, Krüger O, Lewis NS (1997) *J Phys Chem B* **101**: 2850
[10] Fajardo AM, Lewis NS (1997) *J Phys Chem B* **101**: 11136
[11] Elsner FH, Woo HG, Tilley TD (1988) *J Am Chem Soc* **110**: 313
[12] Kwak YW, Lee KK (1997) *J Organomet Chem* **542**: 219
[13] Pola J, Cuknová D, Ponec R, Stanczyk W (1994) *J Organomet Chem* **468**: 49
[14] Maier G, Reisenauer HP, Egenolf H (1998) In: Auner N, Weis J (Hrsg) *Organosilicon Chemistry III – From Molecules to Materials*. VCH, Weinheim, S 31
[15] Maier G, Reisenauer HP, Meudt A, Egenolf H (1997) *Chem Ber/Recueil* **130**: 1043
[16] Maier G, Reisenauer HP, Egenolf H, Glatthaar J (1998) *Eur J Org Chem* 1307
[17] Maier G, Reisenauer HP, Egenolf H (1998) *Eur J Org Chem* 1313
[18] GAUSSIAN 94 (1995) Revision B. I, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Gill PMW, Johnson BG, Robb MA, Cheeseman JR, Keith T, Petersson GA, Montgomery JA, Raghavachari K, Al-Laham MA, Zakrzewski VG, Ortiz JV, Foresman JB, Cioslowski J, Stefanov BB, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng CY, Ayala PY, Chen W, Wong MW, Andres JL, Replogle ES, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Binkley JS, Defrees DJ, Baker J, Stewart JP, Head-Gordon M, Gonzales C, Pople JA, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA
[19] Gordon MS, George C (1984) *J Am Chem Soc* **106**: 609
[20] Maier G, Mihm G, Reisenauer HP, Littmann D (1984) *Chem Ber* **117**: 2369
[21] Ismail ZK, Fredin L, Hauge RH, Margrave JL (1982) *J Chem Phys* **77**: 1626
[22] Maier G, Mihm G, Reisenauer HP (1981) *Angew Chem* **93**: 615; (1981) *Angew Chem Int Ed Engl* **20**: 597
[23] Reisenauer HP, Mihm G, Maier G (1982) *Angew Chem* **94**: 864; (1982) *Angew Chem Suppl* 1785; (1982) *Angew Chem Int Ed Engl* **21**: 854
[24] Maier G, Reisenauer HP, Jung J, Pacl H, Egenolf H (1998) *Eur J Org Chem* 1297
[25] Egenolf H (1998) Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen

Received June 13, 1998. Accepted July 24, 1998