

satoren wie MeALPO-36 ermöglicht einen weit besseren Einblick in die Eigenschaften des Katalysators als es für nichtuniforme Multikomponenten-Katalysatoren wie einen typischen, auf einen Träger aufgebrachten Fischer-Tropsch-Katalysator der Fall ist.

Nach Abschluß unserer hier beschriebenen Untersuchungen erfuhren wir von einem bisher noch unveröffentlichten Bericht über die Struktur von MeALPO-36, Me = Mg¹²⁵¹ mit Details der mittleren ungeordneten Struktur in der Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 13.1$, $b = 21.6$, $c = 5.2$, $\beta = 92.0^\circ$.

Experimentelles

Proben von MgALPO-36, MgALPSO-36 und ZnALPO-36 (unter Einsatz von MgALPO-36-Impfkrystallen) wurden aus Gelen mit Tripropylamin als Base [10] durch Erhitzen der Gele in einem Teflon-ausgekleideten Autoklaven 24 h auf 110 °C und 22 h auf 150 °C erhalten. Die Verhältnisse Mg:Al:P, Mg:Al:P:Si und Zn:Mg:Al:P wurden durch ICP-AE-Spektrometrie zu 0.14:0.86:1.00, 0.04:0.91:0.90:0.15 bzw. 0.04:0.03:0.91:1.01 bestimmt. Das organische Templat wurde durch 12 h Calcinieren an Luft bei 550 °C entfernt. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Philips-CM30-Mikroskop bei einer Arbeitsspannung von 300 keV durchgeführt. Für die DLS-Rechnungen, die Stimulations der Röntgenpulverdiagramme und das Ausdrucken wurde Software von Biosym Technologies Catalysis an einer Silicon Graphics Personal Iris Workstation und für die Energieminimierungen das METAPCS Programm auf einem CONVEX-C210-Computer verwendet. Die Röntgenbeugungsdiagramme wurden mit einem Flachpräparatenträger an dehydratisierten Proben in einer geschlossenen GTP-Zelle im Heliumgasstrom an einem Siemens-D500-Diffraktometer unter Verwendung einer Cu-Röhre (6 kW) mit rotierender Anode (STOE) und eines Nickel-Filters aufgenommen.

Die Pulverdiagrammverfeinerung wurde über den Bereich $2\theta = 11 - 63^\circ$ mit dem Programm GSAS von Larson und von Dreele [26] vorgenommen.

Eingegangen am 17. Juni 1992 [Z 5409]

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, T. R. Gajeh, T. R. Cannon, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
- [3] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: P. A. Jacobs), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 103.
- [4] J. M. Thomas, Y. Xu, C. R. A. Catlow, J. W. Couves, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 667.
- [5] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* 1988, *100*, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1673.
- [6] J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1990**, *333*, 173.
- [7] J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* **1982**, *8*, 13.
- [8] J. M. Thomas in *Zeolites: facts, figures, future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 3.
- [9] C. R. A. Catlow, A. N. Cormack, F. Theobald, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 195.
- [10] S. T. Wilson, E. M. Flanigen in *Zeolite Synthesis* (ACS Symp. Ser. **1989**, *398*), S. 329.
- [11] K. Stahl, A. Kvick, S. Ghose, *Zeolites* **1989**, *9*, 303.
- [12] Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev, I. K. Butikova, I. B. Kobyakov, *Kristallografiya* **1981**, *26*, 63.
- [13] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, *Nature* **1985**, *312*, 533.
- [14] P. A. Wright, G. R. Millward, J. M. Thomas, S. A. I. Barri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1117.
- [15] J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Zeolites* **1992**, *12*, 338.
- [16] C. Baerlocher, A. Heppe, W. M. Meier, DLS-76, Handbuch, Institut für Kristallographie und Petrologie, ETH, Zürich, Schweiz, **1977**.
- [17] R. G. Bell, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 782.
- [18] R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, *Mol. Simul.* **1989**, *1*, 207.
- [19] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1955.
- [20] P. J. Maddox, J. Stachurski, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 191.
- [21] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [22] J. W. Couves, R. H. Jones, J. M. Thomas, B. J. Smith, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 181.
- [23] J. M. Bennett, J. P. Cohen, E. M. Flanigen, J. J. Pluth, J. V. Smith in *Intra-zeolite Chemistry* (ACS Symp. Ser. **1983**, *218*), S. 109.
- [24] J. W. Richardson, Jr., J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta. Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1469.
- [25] J. V. Smith, J. J. Pluth, K. J. Andries, *Zeolites*, eingereicht (zitiert in *Atlas of Zeolite Structure Types* (Hrsg. W. M. Meier, D. H. Olson), Butterworth-Heinemann, London, **1992**, S. 50).
- [26] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *Generalized Crystal Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, USA **1988**.

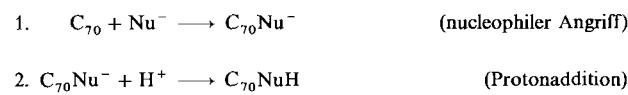
Produktvoraussagen bei nucleophilen Additionen an C_{70}

Von Heinrich R. Karfunkel* und Andreas Hirsch

Versieht man Fullerene mit funktionellen Gruppen, so führt dies zu dreidimensionalen Anordnungen, die bei planaren Arenen oder Heteroarenen nicht möglich sind. Voraussetzung zur Nutzung dieser neuen Möglichkeiten ist eine Kontrolle über den Verlauf der Additionen dieser Gruppen. Neben der Addition von Radikalen^[1], Dienen und 1,3-Dipolen^[2, 3] ist die nucleophile Addition mit Alkylolithium- oder Grignard-Verbindungen eine weitere Möglichkeit zur Derivatisierung von Fullerenen^[3, 4].

Kürzlich haben wir eine neue Methode zur gezielten nucleophilen Addition an eine einzelne 6-6-„Doppelbindung“ in C_{60} entwickelt (die Bindung, die annellierte Sechsringen gemeinsam ist, wird als 6-6-Bindung bezeichnet)^[5]. Semi-empirische quantenmechanische Rechnungen (MOPAC/AM1^[6, 7]) stimmten mit den experimentellen Befunden überein: Die 1,2-Addition an die 6-6-Bindung von C_{60} ist, unabhängig vom Nucleophil, energetisch günstiger als jede andere mögliche Addition. Diese Synthesemethode kann auf C_{70} oder andere Fullerene übertragen werden. Bei C_{70} ist die Situation allerdings bereits wesentlich komplexer als bei C_{60} . Die Zahl der prinzipiell möglichen Reaktionsprodukte ist zu groß, um mit chemischer Intuition allein eine sinnvolle Voraussage über die zu erwartenden Reaktionsprodukte zu machen; wir setzen zu diesem Zweck nun auch MO-Berechnungen ein.

Die nucleophile Addition an C_{70} vollzieht sich in zwei Schritten (Schema 1). Dabei lauten die zu beantwortenden Fragen: a) Was sind die wahrscheinlichsten Isomere von $C_{70}\text{NuH}$? b) Ist das Ergebnis in a) von der Natur des Nucleophils abhängig? c) Wie zuverlässig sind diese auf Rechnungen basierenden Voraussagen?



Schema 1.

Wählt man eine vernünftige Fehlertoleranz für die Rechnungen und nimmt man an, daß bei der Protonaddition keine Umlagerungen stattfinden, so lautet die Antwort: Nur zwei (im Falle von $C_{70}\text{tBuH}$ drei) Isomere sind als Additionsprodukt möglich. Diese Isomere sind weitgehend von der Natur des Nucleophils unabhängig. Bei Umlagerungen während der Protonaddition kommt noch eine kleine Zahl von zusätzlich möglichen Isomeren hinzu.

Ein Nomenklatursystem zur Bezeichnung der verschiedenen Isomere von $C_{70}\text{XY}$, wobei X, Y zwei addierte Gruppen sind, gibt es noch nicht. Aus diesem Grunde führen wir neue Bezeichnungen ein. C_{70} in D_{5h} -Symmetrie hat fünf Sätze äquivalenter Atome, die radial um die Symmetrieachse angeordnet sind. Diese Sätze sind in Abbildung 1 mit e (für äquatorial), 1, 2, 3 und N (für Nordpol) bezeichnet. Für die andere Hemisphäre werden die entsprechenden Sätze äquivalenter Atome mit dem Minuszeichen versehen.

Der erste nucleophile Angriff kann an jedem dieser Sätze stattfinden und führt zu fünf möglichen Isomeren von

[*] Priv.-Doz. Dr. H. R. Karfunkel
Ciba-Geigy AG
R-1008.823, CH-4002 Basel (Schweiz)
Dr. A. Hirsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

$C_{70}Nu^-$. Die nachfolgende Protonaddition kann an jeder der 69 freien Positionen des Anions stattfinden. Die Zahl der prinzipiell möglichen Produkte geht also in die Hunderte.

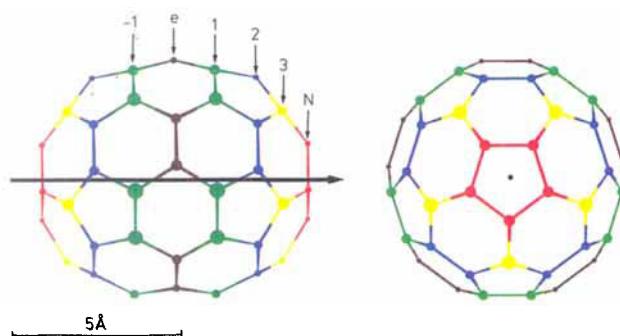


Abb. 1. Äquatorial- (links) und Polansicht (rechts) von C_{70} in D_{5h} -Symmetrie. Die fünfzählige Symmetriechse ist mit dem dicken Pfeil (links) und dem Punkt (rechts) gekennzeichnet. Die Sätze äquivalenter Atome sind mit Farben gekennzeichnet (Pol in rot etc.) und ihre Bezeichnung mit Pfeilen angedeutet (e, 1, 2, 3, N für die eine Hemisphäre, -1, etc. für die andere Hemisphäre).

Ein Isomer von $C_{70}NuH$ wird durch die Position des nucleophilen Angriffs, gefolgt durch einen Schrägstreich und den kürzesten Pfad zur Position des addierten Protons charakterisiert; so bedeutet 2/2 (siehe auch Abb. 2 für weitere Beispiele): Nucleophiler Angriff auf Satz 2 und Protonaddition am direkt benachbarten Atom desselben Satzes. 2/2,3,N entspricht einer 1,4-Addition, wobei der nucleophile Angriff auf Satz 2 stattfindet und das Proton am Endatom des Pfades von Satz 2 nach Satz 2 (nur eine Möglichkeit) nach Satz 3 (nur eine Möglichkeit) nach N (nur eine Möglichkeit) addiert wird. Schließlich entspricht 1/e,-1,-1 einer 1,4-Addition über den Äquator. In manchen Fällen müssen noch die Suffixe „r“ oder „c“ (für *trans* oder *cis*) für eine eindeutige Beschreibung des Pfades verwendet werden.

Ausgangsgeometrien wurden mit dem Programm MACROMODEL^[8] erstellt. Diese wurden dann mit MOPAC 6.0^[16] unter Verwendung der AM1-Parametrisierung^[7] optimiert (Optionen: EF, PRECISE und XYZ). Sämtliche AM1-Rechnungen wurden auf RS-6000-Workstations durchgeführt.

AM1-Rechnungen für die fünf $C_{70}Nu^-$ -Isomere wurden jeweils für die drei Nucleophile H^- , Me^- und tBu^- durchgeführt. Die resultierenden Energien (AM1-Standardbildungsenthalpien (AM1-HOF)) für die geometrieeoptimierten Strukturen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. AM1-Standardbildungsenthalpien (AM1-HOF) [kcal mol⁻¹] für die fünf Isomere von $C_{70}H^-$, $C_{70}Me^-$ und $C_{70}tBu^-$. In Klammern ist die Nummerierung der Isomere gemäß ihrer relativen Energie gegeben.

C_{70} -Position	Mulliken-Ladung	H^-	Me^-	tBu^-
N	+0.0045	961.33 (3)	959.03 (3)	950.44 (3)
3	-0.0098	965.23 (4)	962.94 (4)	954.33 (4)
2	+0.0051	958.07 (2)	955.94 (1)	947.46 (1)
1	-0.0146	957.61 (1)	955.94 (1)	948.25 (2)
e	+0.0243	979.07 (5)	977.31 (5)	969.64 (5)

Aus diesen Ergebnissen lassen sich drei Schlußfolgerungen für den ersten Schritt der nucleophilen Addition an C_{70} ziehen: 1) Ein nucleophiler Angriff am Äquator findet nicht

statt (obwohl dort die größte positive Ladung lokalisiert ist). 2) Die wahrscheinlichsten Angriffsorte für ein Nucleophil sind die Positionen (oder Sätze) 1 und 2 gefolgt vom Pol N. 3) Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der drei verschiedenen Nucleophile. Diese gute Korrelation der $C_{70}Nu^-$ -Energien und unsere Erfahrungen mit C_{60} ^[5] (die experimentell bestätigt sind) ermöglichen eine effiziente globale Suche nach den stabilsten Isomeren von $C_{70}NuH$.

Aus Gründen des Rechenaufwandes ist die Berechnung sämtlicher Isomere von $C_{70}H_2$, $C_{70}MeH$ und $C_{70}tBuH$ unmöglich. Die Ergebnisse aus Tabelle 1 erlauben es uns dennoch, mit geringerem Aufwand eine zuverlässige Suche durchzuführen. Es wurden sämtliche $C_{70}H_2$ -Isomere (insgesamt 130), die sich aus den vier stabilsten Isomeren von $C_{70}H^-$ aus Tabelle 1 erzeugen lassen, ermittelt und berechnet (sicherheitshalber wurden auch die Produkte aus dem unwahrscheinlichen 3...-Isomer von $C_{70}H^-$ berücksichtigt). Lediglich aus den stabilsten Isomeren von $C_{70}H_2$ (siehe Tabelle 2) wurden dann, durch Substitution eines H durch Me oder tBu , eine niedrige Anzahl von $C_{70}MeH$ - und $C_{70}tBuH$ -Isomeren erzeugt und berechnet. Es sei noch erwähnt, daß sich diese Suchmethodik auch auf andere höhere Fullere anwenden läßt.

Tabelle 2. Die relative Stabilität (AM1-HOF in kcal mol⁻¹) der sieben stabilsten $C_{70}H_2$ -Isomere. Die relative AM1-HOF des anionischen Zwischenproduktes $C_{70}H^-$ ist aus Vollständigkeitsgründen in der letzten Spalte angegeben.

Nr. (Rang)	Isomer	Mulliken-Ladung [a]	Relative AM1-HOF (Isomer)	Relative AM1-HOF (Intermediate)
1	2/2	-0.25	0.00	0.46
2	N/3 (3/N)	-0.28 (-0.31)	1.05 (7.62)	
3	1/e, -1, -1	-0.18	1.74	0.00
4	2/2,3,N (N/3,2,2)	-0.06 (-0.14)	3.17 (7.62)	
5	1/1	-0.19	6.80	0.00
6	3/2,2,3	-0.13	6.85	7.62
7	1/1,2,2 (2/2,1,1)	-0.12 (-0.16)	9.81 (0.46)	

[a] Position des addierten Protons.

Die Ergebnisse, sowohl für die Endprodukte als auch für die anionischen Zwischenprodukte, sind in den Tabellen 2-4 zusammengefaßt. Die Energien sind in den Tabellen als relative Werte angegeben, da für Vergleichszwecke nur Energiedifferenzen relevant sind.

Zwei Aspekte der Zuverlässigkeit der Rechnungen müssen berücksichtigt werden. Die Zuverlässigkeit der AM1-Rech-

Tabelle 3. Die relative Stabilität (AM1-HOF in kcal mol⁻¹) der acht stabilsten $C_{70}MeH$ -Isomere.

Nr. (Rang)	Isomer	Mulliken-Ladung [a]	Relative AM1-HOF (Isomer)	Relative AM1-HOF (Intermediate)
1	2/2	-0.25	0.00	0.00
2	N/3	-0.28	0.84	3.09
3	3/N	-0.30	0.91	7.00
4	1/e, -1, -1	-0.18	1.66	0.00
5	N/3,2,2	-0.14	2.56	3.09
6	2/2,3,N	-0.06	2.70	0.00
7	3/2,2,3	-0.13	6.27	7.00
8	1/1	-0.19	6.84	0.00

[a] Position des addierten Protons.

nungen und die Zuverlässigkeit des Suchprozesses nach den stabilsten Isomeren von $C_{70}MeH$ und $C_{70}tBuH$.

Statistische Untersuchungen^[9] haben ergeben, daß der Fehler (RMS-Fehler) der AM1-Standardbildungsenthalpien bei ca. 10 kcal mol^{-1} liegt. Werden jedoch Energievergleiche innerhalb einer generischen Familie von Substanzen durchgeführt (z.B. der Vergleich von strukturell ähnlichen Isomeren), so sind die Fehler dieser $\Delta\Delta H$ -Werte um fast eine Größenordnung geringer^[10]. Berücksichtigt man noch, daß die Rechnungen sich auf idealisierte Verhältnisse beziehen, d.h. Gasphasenrechnungen ohne die Berücksichtigung von Entropie-Effekten, scheint eine Fehlertoleranz von 2.5 kcal mol^{-1} vernünftig. Den später abgeleiteten Folgerungen liegt die Annahme zugrunde, daß Isomere, deren errechnete AM1-Energie sich um mehr als 2.5 kcal mol^{-1} vom stabilsten Isomer unterscheidet, vernachlässigt werden können.

Tabelle 4. Die relative Stabilität (AM1-HOF in kcal mol^{-1}) der acht stabilsten $C_{70}tBuH$ -Isomere.

Nr.	Isomer (Rang)	Mulliken-Ladung [a]	Relative AM1-HOF (Isomer)	Relative AM1-HOF (Intermediat)
1	2/2	-0.24	0.00	0.00
2	1/e,-1,-1	-0.19	0.61	0.79
3	N/3	-0.27	0.66	2.98
4	N/3,2,2	-0.14	0.66	2.98
5	3/N	-0.30	0.78	6.87
6	2/2,3,N	-0.06	1.01	0.00
7	3/2,2,3	-0.13	4.4	6.87
8	1/1	-0.19	6.89	0.79

[a] Position des addierten Protons.

Bei der guten Korrelation zwischen den Energien der analogen Isomere der drei Nucleophile ist es kaum vorstellbar, daß es weitere $C_{70}MeH$ - oder $C_{70}tBuH$ -Isomere gibt, deren AM1-Energiedifferenzen zum 2/2-Isomer geringer als 2.5 kcal mol^{-1} sind.

Folgerungen aus den AM1-Rechnungen: Unabhängig davon, ob die Reaktion 1 der nucleophilen Addition (nucleophiler Angriff) oder die Reaktion 2 (Protonaddition) geschwindigkeitsbestimmend ist, das wahrscheinlichste Produkt für sämtliche Nucleophile ist das 2/2-Isomer. Es sei noch vermerkt, daß die Sätze 1 und 2 doppelt so viele Atome wie die Sätze 3 und N enthalten, was bei Wahrscheinlichkeitsüberlegungen berücksichtigt werden sollte. Die sechs stabilsten Isomere (Abb. 2) sind in allen Fällen identisch, und obwohl es in der Reihenfolge der Stabilität geringfügige Verschiebungen beim Übergang von einem Nucleophil zum anderen gibt, ist die Korrelation zwischen den Energien sehr gut. Mit anderen Worten: Die nucleophile Addition ist weitgehend unabhängig von der Natur des Nucleophils. Wie bei C_{60} findet auch bei C_{70} eine 1,2-Addition ausschließlich an einer 6-6-„Doppelbindung“ statt. Ein überraschendes Ergebnis dieser Rechnungen ist, daß im Gegensatz zu C_{60} bei C_{70} die 1,4-Additionsprodukte zu erwarten sind und zwar in erster Linie das 1/e,-1,-1-transäquatoriale Isomer. Unter Berücksichtigung der oben genannten Fehlertoleranzen kann man voraussagen:

1. Verläuft die Reaktion ohne Umlagerungen bei der Protonaddition, so sind für $C_{70}H_2$ und $C_{70}MeH$ die 2/2- und 1/e,-1,-1-Isomere, für $C_{70}tBuH$ die 2/2-, 1/e,-1,-1- und 2/2,3,N-Isomere möglich.

2. Verläuft die Reaktion mit einer Umlagerung bei der Protonaddition, so sind für $C_{70}H_2$ die 2/2-, N/3- und 1/e,-1,-1-Isomere, für $C_{70}MeH$ die 2/2-, N/3-, 3/N- und 1/e,-1,-1-Isomere und für $C_{70}tBuH$ die 2/2-, 1/e,-1,-1-,

N/3-, N/3,2,2-, 3/N- und 2/2,3,N-Isomere möglich (Abb. 2). Abschließend sei noch die Arbeit von Balch et al.^[11] erwähnt, in der die Additionen von $[(Ph_3P)_2Pt]$ und $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ an C_{70} behandelt werden, die auf eine N/3-Addition hindeuten. Die Reaktionsmechanismen sind jedoch kaum vergleichbar.

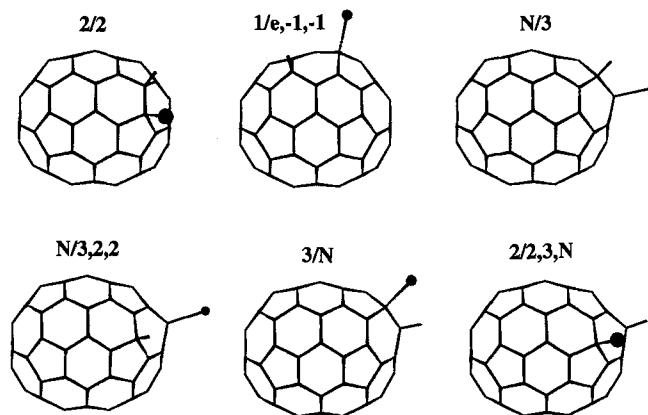


Abb. 2. Die sechs energetisch günstigsten Isomere von $C_{70}NuH$ (Seitenansicht). Das Nucleophil (H, Me oder tBu) ist durch eine Kugel gekennzeichnet und perspektivisch dargestellt. Das addierte Proton ist durch einen Strich gekennzeichnet. Die Bezeichnung der Isomere wird von der Position des Nucleophils (erste Schriftzeichen) und dem Pfad zur Position des addierten Protons abgeleitet (siehe Text).

Die eindeutige Identifizierung der Isomere (ohne Röntgenbeugungsmethoden) dürfte recht schwierig sein. Für den Einsatz von 2D-NMR-Methoden (2D-NOE-Studien) sind Proton-Proton-Abstände von großem Interesse. Aus den geometrieeoptimierten AM1-Strukturen folgt für $C_{70}MeH$ (wobei H_{Nu} das nächste Proton zum addierten H^+ ist): Der $H-H_{Nu}$ -Abstand ist bei den möglichen 1,2-Additionsprodukten (d.h. dem 2/2-, N/3- und 3/N-Isomer) identisch und beträgt 2.4 Å. Der $H-H_{Nu}$ -Abstand für das 1/e,-1,-1-Isomer beträgt 2.93 Å. Für $C_{70}tBuH$ gilt: Die $H-H_{Nu}$ -Abstände der 1,2-Additionsprodukte sind identisch und betragen 2.01 Å. Bei den 1,4-Additionsprodukten ist der $H-H_{Nu}$ -Abstand des transäquatorialen 1/e,-1,-1-Isomers um 0.5–0.6 Å geringer als bei den N/3,2,2- oder 2/2,3,N-Isomeren.

Eingegangen am 20. Juli 1992 [Z 5473]

- [1] P. J. Krusic, E. Wassermann, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, 254, 1183.
- [2] T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarson, *Science* **1991**, 254, 1186.
- [3] F. Wudl, A. Hirsch, K. Khemani, T. Susuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb in *Fullerenes* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 481, 161).
- [4] A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1309.
- [5] A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 766.
- [6] J. J. P. Stewart, QCPE 455, MOPAC Version 6.0, **1990**.
- [7] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [8] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 440.
- [9] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221.
- [10] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3704.
- [11] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8953.