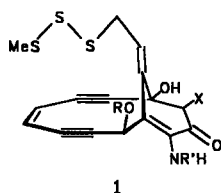


## Konjugierte Endiine – ein altes Thema in neuem Licht

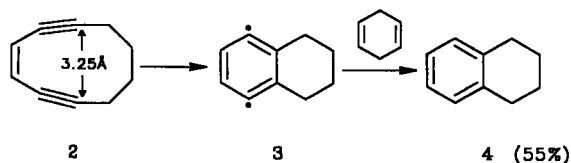
Von Rolf Gleiter\* und Detlef Kratz

Hätte es die Rubrik „Highlights“ in der *Angewandten Chemie* bereits vor 20 Jahren gegeben, so wäre mit Sicherheit das Thema dieses Beitrags schon damals aufgegriffen worden. Die jüngsten Arbeiten aus den Gruppen von Nicolaou<sup>[1]</sup>, Diederich<sup>[2]</sup>, Vollhardt<sup>[3]</sup> und Myers<sup>[4]</sup> belegen, daß die Chemie der Endiine weiterhin Konjunktur hat. Bemerkenswert ist jedoch die unterschiedliche Zielsetzung der Endiin-Forschung damals und heute: Während vor 20 Jahren die Synthesen neuer  $4n$ - und  $(4n + 2)$ - $\pi$ -Systeme oder von Tetraedranen im Vordergrund des Interesses standen, kommt die heutige Anregung, sich mit diesen Verbindungen zu beschäftigen, von der Naturstoffchemie und dem Wunsch, neue Kohlenstoffmodifikationen herzustellen.

**Biologisch wirksame Cytostatika:** Nicolaou et al. haben nicht nur als erste das präparative Meisterwerk vollbracht, das antitumorwirksame Antibiotikum Calicheamycin  $\gamma_1$  zu synthetisieren<sup>[1a, d]</sup>, sondern auch entscheidend zur Aufklärung der Wirkungsweise des für die DNA-Spaltung verantwortlich gemachten Aglycons **1** beigetragen<sup>[1b, e]</sup>. Die Einbettung der Endiin-Einheit in den zehngliedrigen Ring des Aglycons verstärkt die ohnehin schon große Reaktivität des planaren  $6\pi$ -Elektronensystems, so daß sich die Dreifachbindungen nach der Aktivierung durch den Angriff eines Nucleophils noch näher kommen, und ein Ringschluß zu einem 1,4-Diradikal (Bergman-Cyclisierung)<sup>[5]</sup> induziert wird. Um gezielt den Wirkungsmechanismus der DNA-Spaltung zu untersuchen, wurde Cyclodeca-3-en-1,5-diin **2** als gespanntestes Beispiel einer Reihe monocyclischer konjugierter Endiine synthetisiert, dessen kurzer transanularer Abstand zwischen den Dreifachbindungen (in **1** 3.25 Å) schon bei 50 °C die Cyclisierung unter Bildung von Tetralin **4** über das 1,4-Diradikal **3** bewirkt. Ob ein Endiin bei Raumtemperatur



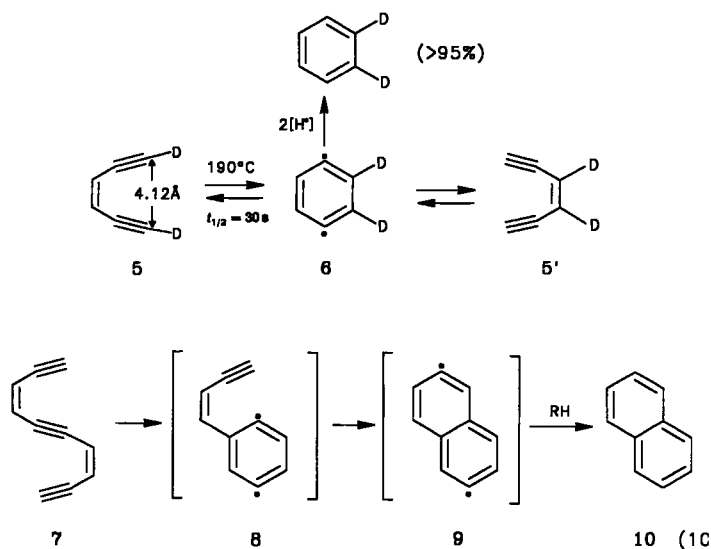
1



eine Bergman-Cyclisierung eingeht und somit auch als Cancerostaticum wirksam sein kann, wurde durch Nicolaou et al. abgeschätzt, in dem sie die Struktur einer Vielzahl von Modellverbindungen bestimmt haben. Als Maßstab kann

der transanulare Abstand der Dreifachbindungen gelten, wobei ab  $d < 3.2 - 3.31$  Å eine spontane Bergman-Cyclisierung zu erwarten ist.

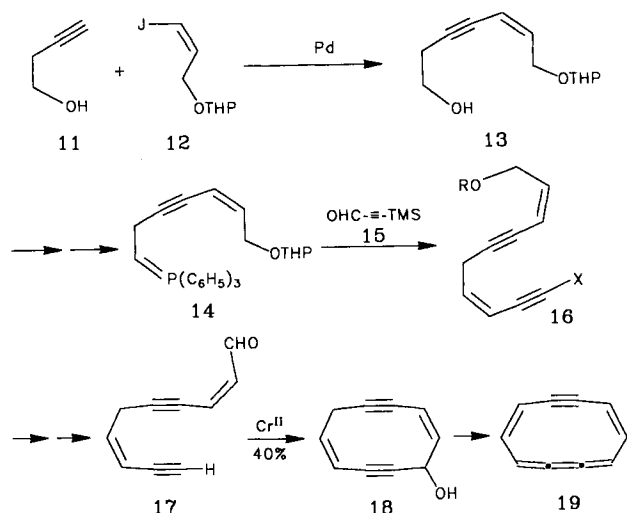
**Kinetik und Mechanismus:** Der erste Nachweis, daß die Cyclisierung von Endiinen über 1,4-Didehydrobenzol **6** verläuft, gelang Bergman et al. in einer eleganten Studie vor etwa 20 Jahren<sup>[5]</sup> durch Isotopenmarkierung des zweifach deuterierten Grundkörpers *cis*-Hexa-3-en-1,5-diin **5**. Vor kurzem konnte dieselbe Arbeitsgruppe durch Erweiterung des Systems zum (*Z,Z*)-Deca-3,7-dien-1,5,9-triin **7** zeigen, daß sich in einer zweifachen Cycloaromatisierung in analoger Weise das 2,6-Didehydronaphthalin **9** bildet<sup>[6]</sup>, das nach H-Abstraktion vom Lösungsmittel als Naphthalin **10** isoliert werden kann. Die Cyclisierungen von **5** und **7** sind Reaktionen erster Ordnung. Die Umlagerung von **5** zu deuteriertem Benzol verläuft bei 190 °C in verdünnter Lösung nahezu quantitativ und erfordert eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 32$  kcal mol<sup>-1</sup>, hingegen kann bei 190 °C aus **7** nur 10% Naphthalin isoliert werden.



**Neue aromatische und antiaromatische  $\pi$ -Systeme:** Hier schließt sich die kürzlich erschienene Arbeit von Myers und Finney an<sup>[4]</sup>, in der aus dem äußerst empfindlichen 1,2,6,7-Tetradehydro[10]annulen **19**, das nur bei Temperaturen unter -40 °C gehandhabt werden kann, ebenfalls das stabile Naphthalin als Endprodukt erhalten wird. Die Synthese dieses neuen [10]Annulens ist in Schema 1 kurz skizziert. Schlüsselschritte sind die Pd-katalysierte Heck-Kupplung von **11** und **12** zu **13**, die Kettenverlängerung durch Wittig-Reaktion zu **16** und der Cr<sup>II</sup>-katalysierte Ringschluß zu **18**. Letzterer gelingt mit 40% Ausbeute, was für einen Ringschluß, der zum Zehnring führt, bemerkenswert hoch ist.

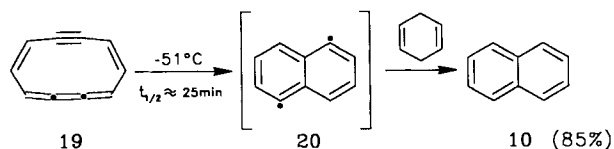
Im aromatischen Zehnring **19** erfolgt keine cisoide Ringbildung wie in **5** oder **7**, sondern eine diagonale Cyclisierung zum Diradikal 1,5-Dehydronaphthalin **20**, das unter H-Abstraktion zu Naphthalin abreagiert. Wenn man bedenkt, daß

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. D. Kratz  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/56-4205

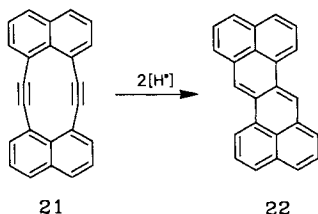


Schema 1. THP = Tetrahydropyran.

die „Reaktanten“ Alkin und Cummulen durch die allylische Brücke in **19** in einem Abstand von ca. 3 Å fixiert sind, ist es nicht verwunderlich, daß in **19** die bislang schnellste diradikalische Cycloaromatisierung mit einer Aktivierungsenergie  $E_a$  von nur  $\Delta G^\ddagger = 16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  erfolgt.

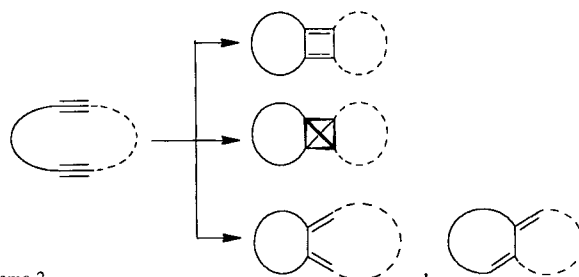


Interessanterweise ist  $E_a$  für die Bildung des Diradikals aus dem Cummulenvorläufer in Neocarcinostatin etwa gleich groß ( $\Delta G^\ddagger = 18 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wie die für **20** und stützt somit den für Neocarcinostatin angenommenen Mechanismus der DNA-Spaltung über ein *anti*-konfiguriertes Diradikal. Diese Form der Ringbildung entspricht der analogen Reaktion des nicht zu isolierenden Diins **21** zum polykondensierten Aren Zethren **22**<sup>[7]</sup> und kann als „diagonale“ Variante der Bergman-Cyclisierung angesehen werden.



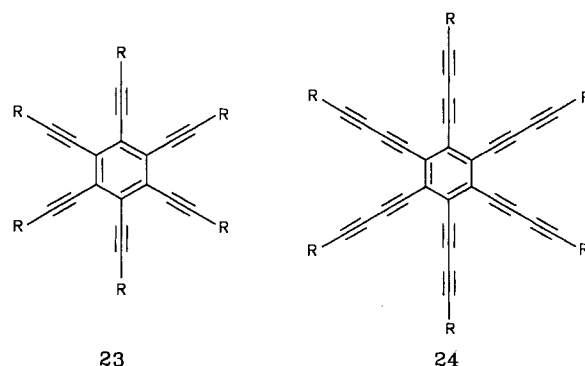
**Reaktion von Dreifachbindungen in Abhängigkeit von ihrer Orientierung:** An diesem Punkt soll kurz auf die Geschichte der konjugierten Diene und Endiine eingegangen werden, indem die über 24 Jahre zurückliegenden „Highlights“ gewürdigt werden. Schon Cram et al. versuchten, zwei parallel angeordnete Dreifachbindungen zu einem Cyclobutadienderivat zu cyclisieren<sup>[8]</sup>. Andere Verknüpfungsmöglichkeiten der Dreifachbindungen in Abhängigkeit von ihrer Orientierung (zur Tetraeder- oder zur linearen *cis*- oder *trans*-Bu-

tadienstruktur, siehe Schema 2) wurden später intensiv in Arbeiten von E. Müller et al., H. Staab et al. und H. W. Whitlock et al. untersucht<sup>[9–11]</sup>. Fortschritte wurden vor allem dadurch erzielt, daß die zwei  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen in ein starres Gerüst oder einen Cyclus eingebettet wurden, wodurch sie nicht nur sterisch fixiert waren, sondern auch einen geringen Abstand zueinander hatten. Dies erhöhte die Reaktivität der Verbindungen. Die Arbeiten von Sondheimer et al.<sup>[12]</sup> sowie Eglinton und Raphael et al.<sup>[13]</sup> beschäftigten sich vornehmlich mit der Frage der Aromatizität/Antiaromatizität in Abhängigkeit von der Zahl der im Cyclus vorhandenen  $\pi$ -Elektronen.



Schema 2.

**Neue acyclische  $\pi$ -Systeme und  $[n]$ Phenylene:** Vollhardt et al. haben zu den ursprünglich untersuchten offenkettigen Diinverbindungen persubstituierte Arene mit Diinylsubstituenten, Hexaethinylbenzol **23**<sup>[14]</sup> und jüngst Hexabutadiinylbenzolderivate **24**<sup>[3]</sup>, hinzugefügt. Die Synthese von diesen und

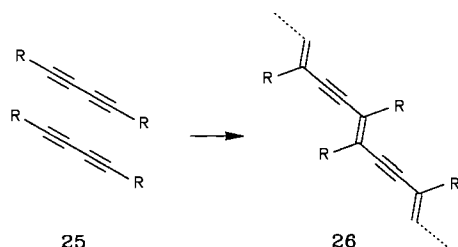


Schema 3. **23**:  $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$ ; R = H, SiMe<sub>3</sub>. **24**:  $\lambda_{\text{max}} = 375 \text{ nm}$ ; R = Si(iPr)<sub>3</sub>.

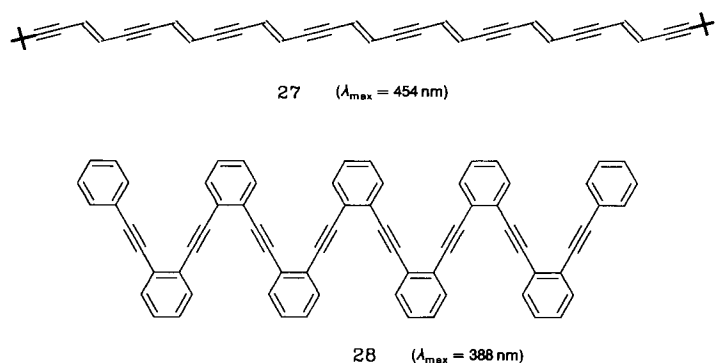
ähnlichen Verbindungen gelingt durch mehrfache Heck-Kupplung des entsprechenden terminalen Alkins mit Hexabrom- oder Hexaiodbenzol. Anzeichen, daß außer der Konjugation der  $\pi$ -Elektronen des Benzolrings mit den  $\pi$ -Elektronen der Substituenten zusätzlich eine Delokalisierung in der  $\sigma$ -Ebene stattfindet, konnten bislang nicht eindeutig nachgewiesen werden. Auffallend ist jedoch die langwellige Verschiebung ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 50 \text{ nm}$ ) aller UV-Banden beim Übergang vom  $30\pi$ -Elektronensystem in **23** zum  $54\pi$ -Elektronensystem in **24**. Durch Übergangsmetallkatalyse an weniger hochsubstituierten *o*-Ethinylarenen können schrittweise Polycyclen, beispielsweise [3]Phenylene<sup>[14b]</sup>, aufgebaut werden. Es bleibt zu hoffen, daß das von Vollhardt vorhergesagte [6]Phenylene (Antikekulen) aus **24** zugänglich ist. Im Gegen-

satz zum bereits erwähnten diradikalischen Ringschluß-Mechanismus entsprechen die Reaktionen zu  $[n]$ Phenylene mit Übergangsmetallkatalysatoren wie  $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$  typischen Trimerisierungsreaktionen von Dreifachbindungen.

**Diine und (Poly)endiine:** Auch polymere Endiinverbindungen bilden nach wie vor einen Forschungsschwerpunkt für Polymerchemiker auf der Suche nach neuen Materialien. In der Synthese nutzt man, daß Diine **25** im Festkörper intermolekular durch 1,4-Addition zu Polyendiinen **26** reagieren<sup>[15a]</sup>. Das konjugierte Rückgrat aus Doppel- und Drei-



fachbindungen in diesen Verbindungen ermöglicht eine ausgeprägte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen. Dies verleiht diesen Verbindungen interessante optische Eigenschaften und bedingt, daß sie im sichtbaren Bereich absorbieren<sup>[15b, c]</sup>. Um die spektroskopischen Eigenschaften dieser eindimensionalen Polyendiine genauer zu analysieren, wurden gezielt *cis*- und *trans*-verknüpfte Oligomere wie **28** bzw. **27** synthetisiert<sup>[16, 17]</sup>, die durch ihre verbesserte Löslichkeit im Vergleich zu den Polymeren charakterisiert werden können. Die Pd-katalysierte Heck-Kupplung von halogenierten Arenen mit terminalen Alkinen ist zur Synthese von **28** konsequent genutzt worden und führt aufgrund der hohen Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte zu ausreichenden Mengen der neuen Oligomere. **27** und **28** enthalten jeweils

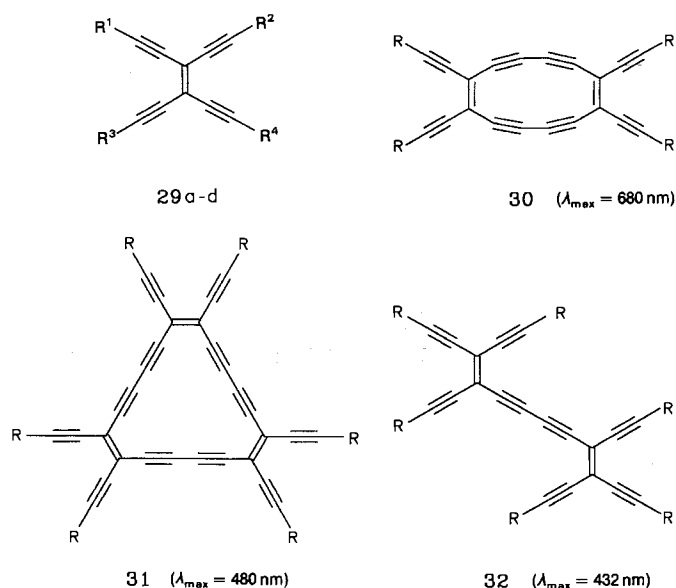


acht Dreifachbindungen, aber obwohl in **28** 70  $\pi$ -Elektronen konjugiert vorliegen, ist dieses Oligomer nur schwach gefärbt ( $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$ ), während das an der Doppelbindung *trans*-substituierte **27** mit 30  $\pi$ -Elektronen bereits gelb gefärbt ist ( $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ nm}$ ). Dies erklärt sich dadurch, daß Doppelbindungen besser Elektronen zur Delokalisierung beisteuern können als das  $\pi$ -System von Benzol. Beide Oligomere haben ähnliche thermische Eigenschaften; DSC-Untersuchungen (DSC = Differential Scanning Calorimetry) zeigen, daß bei höheren Temperaturen (**27**: 204 °C; **28**: 286 °C)<sup>[16, 17]</sup> schwarze Festkörper in einer stark exothermen Reaktion gebildet werden. Als potentielle Vorläufer ein- und

zweidimensionaler graphitähnlicher Bandstrukturen können entweder nach *intermolekularer* Reaktion (**27**) oder nach dominoartiger *intramolekularer* Cyclisierung (**28**) die bereits erwähnten  $[n]$ Phenylene oder aber (Poly)acene entstehen. In diesem Zusammenhang bildet das all-(*Z*)-verknüpfte Isomer zu **27** (7 ist bereits eine Teilstruktur) ein lohnenswertes Syntheseziel.

**Graphitanaloge Strukturen:** Erweitert man eindimensionale Endiin-Ketten zu einem zweidimensionalen oder auch dreidimensionalen Netzwerk, so erhält man die für Theoretiker interessanten graphitähnlichen Strukturen, die von Hoffmann, Kertesz et al. vorgeschlagen wurden<sup>[18]</sup>. Diese faszinierenden Modifikationen des Kohlenstoffs sind durch die Arbeiten von Diederich et al. ein Stück näher gerückt<sup>[19]</sup>. Durch geschickte Variation der Synthese ist der kreuzkonjugierte Endiin-Grundkörper, Tetraethinylethylen **29a**<sup>[19c]</sup> als durch Silylgruppen geschützte Derivate **29b–d** zugänglich. Die ungeschützte  $\text{C}_{10}\text{H}_4$ -Verbindung könnte wiederum Vorstufe von Naphthalin oder polymerem *peri*-Naphthalin sein, doch würde in diesem Falle eine zweifache Bergman-Cyclisierung über ein 1,4,5,8-Tetradehydronaphthalin nach vierfacher H-Abstraktion zu **10** führen. Der äußerst reaktive, kreuzkonjugierte Kohlenwasserstoff **29a** polymerisiert, wenn er in isolierter Form vorliegt. Dies gilt auch für die Verbindungen **2**, **5**, **7**, **19**, die sich nur in verdünnter Lösung bei tiefen Temperaturen handhaben lassen. Das hohe C/H-Verhältnis der Monomere läßt vermuten, daß die entstandenen schwarzen Polymere, die bislang nicht charakterisiert wurden, graphitähnliche Eigenschaften aufweisen.

Diederich hat sich zum Ziel gesetzt, aus den teilgeschützten Endiinen **29b–d** systematisch mono- und polycyclische Einheiten der erwünschten Kohlenstoffmodifikationen aufzubauen. Die oxidative Kupplung der ungeschützten Dreifachbindungen nach Hay kann je nach verwendetem Substrat zu den cyclischen Derivaten von [12]Annulen (**30**) und [18]Annulen (**31**)<sup>[2]</sup> führen oder zu offenkettigen Strukturen wie **32**<sup>[19b]</sup>. Durch Vergleich der UV-Absorptionen von **32** ( $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$ ) und denen von linearem **27** ( $\lambda_{\text{max}} = 454 \text{ nm}$ ) kann das Ausmaß der Konjugation abgeschätzt werden. Cy-



Schema 4. **29a**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ . **29b**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Si}(\text{iPr})_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ . **29c**:  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Si}(\text{iPr})_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ . **29d**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Si}(\text{iPr})_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ .

clische Verbindungen zeigen typischerweise langwelligere Verschiebungen, wie es auch schon für die entsprechenden unsubstituierten Annulene beobachtet worden war<sup>[12]</sup>. Es bleibt zu hoffen, daß durch Abspaltung der Schutzgruppen von **29** und erneute Kupplung der terminalen Dreifachbindungen ungewöhnliche Modifikationen des Kohlenstoffs aufgebaut werden können und daß die Synthese weiterer reizvoller Endinstrukturen vielleicht schon in naher Zukunft berichtet werden kann.

- [1] a) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, E. N. Pitsinos, M. Nakada, A. L. Smith, K. Shibayama, H. Saimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10083; b) K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-D. Dai, *ibid.* **1992**, *114*, 7360; c) K. C. Nicolaou, A. Liu, Z. Zeng, S. McComb, *ibid.* **1992**, *114*, 9276; d) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.  
[2] J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406.  
[3] R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1643.  
[4] A. G. Myers, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10986.  
[5] a) R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; b) R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25.

- [6] K. N. Bharucha, R. M. Marsh, R. E. Minto, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3120.  
[7] a) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141; b) H. A. Staab, J. Ipaktschi, A. Nissen, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1182.  
[8] D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2518.  
[9] E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss, R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1195.  
[10] a) H. A. Staab, H. Mack, E. Wehinger, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1465; b) J. Ipaktschi, H. A. Staab, *ibid.* **1967**, 4403.  
[11] H. W. Whitlock, J. K. Reed, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 875.  
[12] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5991.  
[13] O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraight, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1966**, 3614.  
[14] a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268; b) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1986**, *98*, 268 bzw. **1986**, *25*, 266.  
[15] a) G. Wenz, M. A. Miller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, *17*, 837; b) A. D. Nava, M. Thakur, A. E. Tonelli, *ibid.* **1990**, *23*, 3055; c) R. J. Butera, B. Simic-Glavaski, J. B. Lando, *ibid.* **1990**, *23*, 199.  
[16] R. H. Grubbs, D. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 149.  
[17] F. Wudl, S. P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4685.  
[18] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4831; R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687.  
[19] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; b) A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, *ibid.* **1992**, *104*, 1270 bzw. **1992**, *31*, 1240; c) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1991**, *103*, 708 bzw. **1992**, *30*, 695.

## Licht aus Silicium – Renaissance von Siloxen und Polysilan?\*

Von Christian Zybll\* und Vesselinka Petrova-Koch\*

In einkristallinem Silicium c-Si sind strahlende Rekombinationsprozesse bekanntlich aufgrund der indirekten Bandlücke  $E_{g, \text{ind.}}$  nur in eingeschränktem Maße möglich (Quantenausbeuten von ca.  $10^{-4}\%$ ). Da die Lumineszenz<sup>[1]</sup> wegen  $E_{g, \text{ind.}} = 1.11 \text{ eV}$  nicht im sichtbaren Spektralbereich liegt, ist dieser sonst in der Mikroelektronik so häufig verwendete Halbleiter nicht für optoelektronische Anwendungen geeignet. Eine Lösung in bezug auf die Anwendbarkeit bietet sich durch qualitative Veränderung der Si-Bandstruktur beim Übergang zu nanokristallinen Struktureinheiten im Quantenbereich (Quantum Size Regime), d. h. im Bereich, in dem die Größe der Partikel die physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen, oder durch Verwendung lumineszierender Silicium-Molekülverbindungen an. Die im folgenden diskutierte Lumineszenz von porösem Silicium wird im wesentlichen durch Emission aus quantisierten Zuständen im Kristallitinneren sowie aus energetisch tiefliegenden Zuständen an der Kristallitoberfläche verursacht.

Seit 1990 haben die wissenschaftlichen Aktivitäten zum Thema „Licht aus Silicium“ sehr stark zugenommen. Anlaß hierfür war die Beobachtung<sup>[2a]</sup> einer roten bis grünen Photolumineszenz von nanoporösem Silicium, die bei Raumtem-

peratur bereits mit bloßem Auge wahrgenommen werden kann und eine Quantenausbeute von mehreren % aufweist. Dies ist vergleichbar mit der Lumineszenz von GaAs, dem zur Zeit meistgebräuchlichsten Material für optoelektronische Anwendungen.

Die Lumineszenz-Quantenausbeute von porösem Silicium ist damit um fünf Zehnerpotenzen größer als diejenige von c-Si (Abb. 1, die Skala der Intensität der Photolumineszenz erstreckt sich über sechs Zehnerpotenzen). Darüber hinaus wurde gezeigt<sup>[2b–d]</sup>, daß die Lumineszenz aus dem ca. 0.3 eV breiten Band sich auch elektrisch anregen läßt. Zwar sind die Quantenausbeuten der Elektrolumineszenz mit  $10^{-3}\%$  noch relativ niedrig, doch kann dieses Ergebnis als erster Schritt in Richtung optoelektronischer Bauelemente auf Silicium-Basis betrachtet werden.

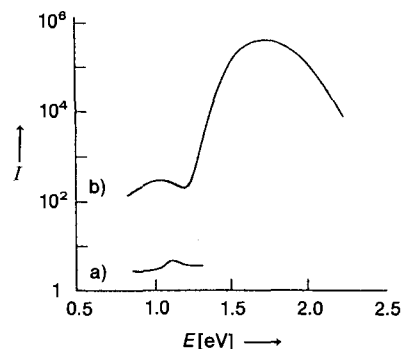


Abb. 1. Das Photolumineszenz-Spektrum von porösem Silicium bei 300 K (b) im Vergleich zu dem von c-Si (a) [12c]. Die Intensität  $I$  der Lumineszenz ( $I = h\nu = h\omega$  [eV]) erstreckt sich über sechs Zehnerpotenzen. EX:  $h\nu_{\text{EX}} = 2.6 \text{ eV}$ ,  $500 \text{ mW cm}^{-2}$ .

[\*] Dr. Christian Zybll  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching  
Dr. Vesselinka Petrova-Koch  
Physik-Department der Technischen Universität München, E16  
J.-Franck-Straße 1, W-8046 Garching

[\*\*] Wir danken Prof. H. Schmidbaur, Prof. S. Vepřek und Prof. F. Koch für wertvolle Hinweise. Dr. E. Hartmann und Dipl.-Phys. M. Enachescu fertigten die 3D-STM-Aufnahme von porösem Silicium an.