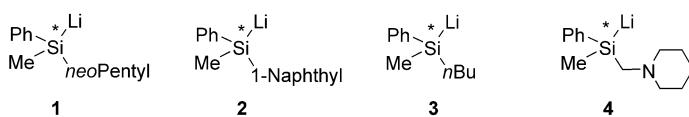


Enantiodivergenz bei Umsetzungen einer hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung mit Benzylhalogeniden: Steuerung von Inversion und Retention durch Wahl des Halogenids**

Carsten Strohmann, Martin Bindl,
Verena C. Fraaß und Jan Hörmig*

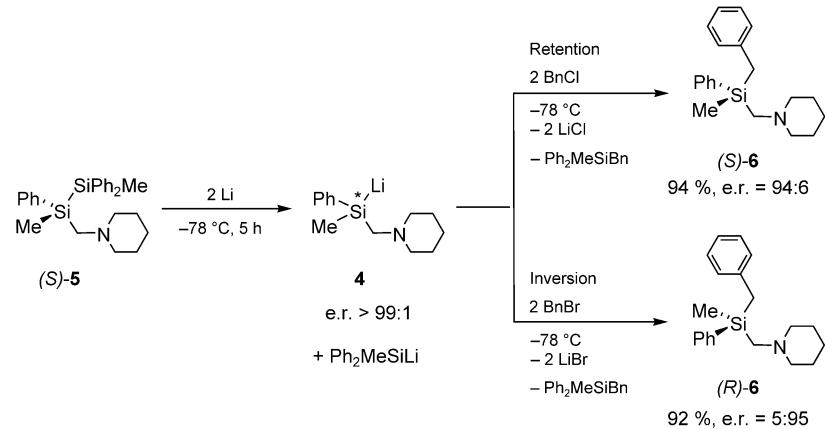
Optisch aktive Silyllithium-Verbindungen wurden erstmals von Sommer et al.^[1], später von Corriu et al.^[2] und Kawakami et al.^[3] hergestellt und hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens grundlegend studiert. Die absoluten Konfigurationen der untersuchten Verbindungen **1** und **2** waren bei Raumtemperatur stabil. Ihre Umsetzungen mit H_2O oder $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ zu den entsprechenden Hydridosilanen verliefen unter Retention am Silicium-Zentrum. Aus diesen Arbeiten wurde abgeleitet, dass „Silylalionen“ mit Elektrophilen unter Retention reagieren.^[4]

Für die Verbindung **2** wurde kürzlich ein alternativer Syntheseweg über einen Zinn-Lithium-Austausch und für **2** und **3** eine Racemisierung in Lösung



beschrieben.^[3] Die einzigen Umsetzungen enantiomerenangereicherter Silyllithium-Verbindungen mit Chlorsilanen wurden von Kawakami et al. und unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.^{[3], [5]} Kawakami et al. beschrieben Retention der Konfiguration, jedoch wird aus diesen Arbeiten durch die Autoren nicht deutlich, wie die absoluten Konfigurationen eindeutig zugeordnet und diese Aussagen getroffen wurden. Durch unsere Arbeiten ist die hoch enantiomerenangereichte Silyllithium-Verbindung **4** (Schema 1) zugänglich geworden, die über einige Stunden bei Raumtemperatur in THF-Lösung racemisiert, jedoch bei tiefen Temperaturen selektiv unter Retention, bezogen auf (*R*)-**5** oder (*S*)-**5**, mit Chlorsilanen reagiert.^[5] Der Aminomethyl-Substituent

ermöglicht eine Racematspaltung des Disilans (*S*)-5 und vereinfacht die Analytik der untersuchten Silane. Über die unerwarteten stereochemischen Reaktionsverläufe der hoch enantiomerenangereicherten Silyllithium-Verbindung 4 mit Benzylhalogeniden – die ersten Umsetzungen einer optisch aktiven Silyllithium-Verbindung mit organischen Elektrophilen – soll im Folgenden berichtet werden.



Schema 1. Produkte der Umsetzungen der hoch enantiomerenangereicherten Verbindung 4 mit Benzylchlorid (Retention) bzw. Benzylbromid (Inversion). Die Zuordnungen der stereochemischen Verläufe beziehen sich auf das eingesetzte Disilan (S)-5.

Racemische Silyllithium-Verbindungen reagieren mit Chlorsilanen in guten Ausbeuten unter Bildung von Disilananen. Umsetzungen mit Alkylhalogeniden liefern hingegen oft nur mäßige Ausbeuten, weshalb diese Reaktionen bisher nur wenig Interesse weckten.^[6]

Dies ist zum Teil auf beobachtbare Kupplungsprodukte (Disilane und Produkte von C-C-Knüpfungen) zurückzuführen, die die Folge von Halogen-Lithium-Austauschreaktionen sein können.^[7] Durch einen Lithium-Kupfer-Austausch lassen sich diese Nebenreaktionen zum Teil unterdrücken, jedoch zeigen entsprechende Silylcuprate meist auch eine veränderte Regioselektivität.^[8] Wir fragten uns daher, wie die hoch enantiomerenangereicherte Silyllithium-Verbindung **4** mit Benzylhalogeniden reagiert und ob die stereochemische Sonde am Silicium-Zentrum Informationen zum Reaktionsablauf liefern kann.

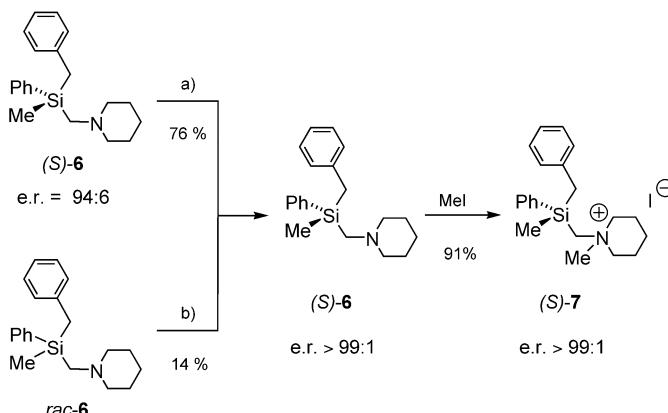
Eine Lösung von **4** wurde durch Spaltung des unsymmetrischen Disilans (*S*)-**5** mit Lithium bei -78°C frisch hergestellt (sie enthielt ein Stoffmengenäquivalent Ph_2MeSiLi , siehe Schema 1). Eine Lösung von **4** in THF^[5] wurde bei unterschiedlichen Temperaturen zum jeweiligen Benzylhalogenid in THF (2.6 Äquivalente bzgl. (*S*)-**5**) gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden vor und nach der Aufarbeitung des jeweiligen Reaktionsgemisches die Produktzusammensetzungen mittels GC-MS und NMR-Spektroskopie sowie die Enantiomerenverhältnisse mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in Gegenwart von (*S*)-Mandelsäure bestimmt. Unter der Annahme, dass die Si-Si-Bindung von (*S*)-**5** unter Retention gespalten wird (siehe Lit. [5]), führt die Umsetzung von **4** mit Benzylchlorid unter Retention zum Benzylsilan (*S*)-**6**. Die analoge Umsetzung mit Benzylbromid ergibt hingegen unter Inversion das Benzylsilan (*R*)-**6**.

[*] Priv.-Doz. Dr. C. Strohmann, M. Bindl, V. C. Fraaß, J. Hörnig
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: mail@carsten-strohmann.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Graduiertenkolleg 690 und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.anwendang.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

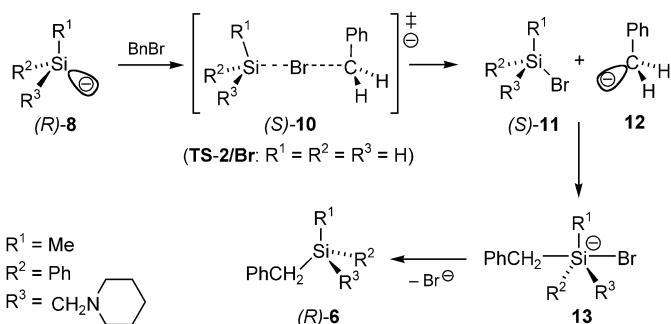
Die Zuordnungen der absoluten Konfigurationen von *(S)*-6 und *(R)*-6 erfolgten über eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Ammoniumiodids *(S)*-7 (Schema 2).^[9] *(S)*-7 wurde einerseits aus einer enantiomerenreinen Probe von



Schema 2. Synthese von enantiomerenreinem *(S)*-6 und Methylierung zu *(S)*-7: a) Umkristallisation als Hydrochlorid, Freisetzung mit NaOH; b) Racematspaltung mit Di-O-4-toluoyl-D-weinsäure, Umkristallisation als Hydrochlorid, Freisetzung mit NaOH.

(S)-6, erhalten durch mehrmaliges Umkristallisieren als Hydrochlorid [Schema 2, Weg (a)], und andererseits aus einer enantiomerenreinen Probe von *(S)*-6, hergestellt durch Racematspaltung, synthetisiert [Schema 2, Weg (b)]. Aus röntgenstrukturanalytisch vermessenen Einkristallen hergestellte Lösungen wiesen den gleichen Drehsinn für linear polarisiertes Licht auf wie die Lösungen der jeweiligen enantiomerenreinen Gesamtmengen.

Mit der Annahme der Spaltung des Disilans *(S)*-5 unter Retention zu *4* und Bildung des Anions *(R)*-8 können als Erklärung für die ungewöhnlichen stereochemischen Verläufe zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen werden: Die Knüpfung der Si-C-Bindung bei der Umsetzung von *4* oder *(R)*-8 mit Benzylchlorid verläuft nach einem S_N2 -Mechanismus durch Substitution des Chlorids am benzylischen Kohlenstoffzentrum unter Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum (Schema 3). Bei der Reaktion von *4* oder *(R)*-8 mit Benzylbromid kommt es jedoch zunächst zu einem Brom-Lithium-Austausch, der unter Retention der Konfiguration am Silicium-Zentrum abläuft (Schema 4). Das enantiomerenreine Bromsilan *(S)*-11 reagiert anschließend mit Benzyllithium unter Inversion der Konfiguration am Silicium-Zentrum, sodass die gesamte

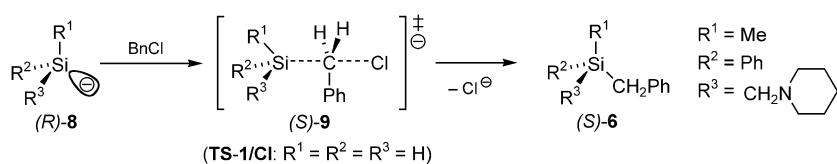


Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus für den beobachteten stereochemischen Reaktionsverlauf der Inversion mit Benzylbromid.

Reaktionsabfolge unter Inversion abläuft.^[10] Ist der erste Reaktionsschritt ausreichend schnell, sollten sich – wie im Experiment beobachtet – wenig oder keine weiteren Kupplungsprodukte der Halogensilane, Silyllithium- und Alkyllithium-Verbindungen bilden.^[11]

Während für Umsetzungen mit anderen Nucleophilen der S_N2 -Mechanismus bereits etabliert ist,^[12] wird der Mechanismus von Halogen-Lithium-Austauschreaktionen immer noch kontrovers diskutiert.^[13] Die beiden Extremfälle für letztere Reaktion sind ein radikalischer Mechanismus mit SET-Schritten und ein Mechanismus über intermedial gebildete at-Komplexe. Für beide Mechanismen sind experimentelle Hinweise beschrieben. Mehrere Berichte deuten darauf hin, dass die Reaktionsverläufe stark mit der Art des Elektrophils verknüpft sind, was ein Studium dieser Mechanismen deutlich erschwert. Quantenchemische Studien von Boche et al. über Methyl-at-Komplexe deuten darauf hin, dass at-Komplexe bei Halogen-Lithium-Austausch-Reaktionen mit Alkyllithium-Verbindungen entscheidende Intermediates sind.^[13e] Experimentelle und theoretische Studien von Hoffmann et al. im Rahmen der Synthese von optisch aktiven Alkylmagnesium-Verbindungen zeigen, dass auch beim Iod-Magnesium-Austausch mit Alkylmagnesium-Verbindungen at-Komplexe beteiligt sind.^[13a-c]

Um die vorgeschlagenen Mechanismen (S_N2 -Mechanismus und Halogen-Lithium-Austausch über einen at-Komplex) für unsere experimentellen Beobachtungen zu stützen, wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+G(d)) an den Modellsystemen $H_3Si^-/ClCH_2Ph$ und $H_3Si^-/BrCH_2Ph$ durchgeführt (Abbildung 1).^[14] In einer kürzlich publizierten quantenchemischen Studie zum S_N2 -Mechanismus werden die Methoden zur Beschreibung der relevanten stationären Punkte ausführlich diskutiert.^[12] Da sich S_N2 -Reaktionen in der Gasphase und in Lösung durch Solvenseffekte unterscheiden, sind Rechnungen mit Solvensmodellen erforderlich. Die stationären Punkte wurden mittels der Self-Consistent-Reaction-Field(SCRF)-Methode, basierend auf dem Onsager-Modell, im Solvens THF energieoptimiert und für die erhaltenen Strukturen die Energien zusätzlich mit dem Polarizable-Conductor-Calculation-Modell (CPCM) berechnet.^[12,15] Für die studierten Modellsysteme erhielten wir für Berechnungen mit dem CPC-Solvans-Modell folgende Trends (siehe



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für den beobachteten stereochemischen Reaktionsverlauf der Retention mit Benzylchlorid. (Durch Änderung der Substituenten kehren sich hier und in Schema 4 die Prioritäten der CIP-Nomenklatur und damit die absoluten Konfigurationen um.)

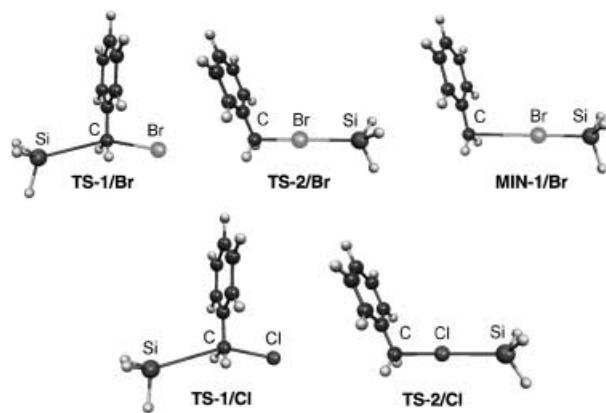


Abbildung 1. Molekelp-Plots^[16] der berechneten stationären Punkte für die studierten Modell-Systeme $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{ClCH}_2\text{Ph}$ und $\text{H}_3\text{Si}^-/\text{BrCH}_2\text{Ph}$.^[1-5]

Tabelle 1): Im Falle von Benzylchlorid liegt der Übergangszustand **TS-2/Cl** für einen Chlor-Lithium-Austausch um 12.9 kJ mol^{-1} höher als der alternative Reaktionsweg über

Tabelle 1: Relative Energien E_{rel} der berechneten stationären Punkte aus Abbildung 1.

Methode	Relative Energien E_{rel} [+ Nullpunktskorrektur (ZPVE)] [kJ mol^{-1}]				
	TS-1/Br	TS-2/Br	MIN-1/Br	TS-1/Cl	TS-2/Cl
Onsager	19.3	0	-27.2	0	1.0
CPCM ^[a]	9.5	0	-38.4	0	12.9

[a] Die Energiewerte für die Nullpunktskorrektur (ZPVE) resultieren aus den Frequenzberechnungen mit dem Onsager-Modell.

eine direkte Substitution des Halogenids (**TS-1/Cl**). Für Benzylbromid kehren sich diese energetischen Verhältnisse jedoch um, und der Brom-Lithium-Austausch (**TS-2/Br**) wird um 9.5 kJ mol^{-1} gegenüber der Substitution (**TS-1/Br**) begünstigt. Ebenfalls kann der at-Komplex **MIN-1/Br** als ein Minimum charakterisiert werden. Einen analogen at-Komplex für Benzylchlorid konnten wir nicht lokalisieren. Die DFT-Berechnungen an den Modellsystemen zeigen somit die im Experiment beobachteten Trends (Tabelle 1).

Die geringe Energiedifferenz zwischen den jeweiligen stationären Punkten lässt eine deutliche Temperaturabhängigkeit für die Reaktionen von **4** mit Benzylchlorid und Benzylbromid erwarten. Im Experiment zeigte sich tatsächlich, dass bei diesen Umsetzungen die resultierenden Enantiomerenverhältnisse entscheidend von der Reaktionstemperatur abhängen (siehe Tabelle 2), wobei für Benzylbromid diese Temperaturabhängigkeit weniger ausgeprägt ist. Mit der Erhöhung der Abfangtemperatur wird jedoch keine Erniedrigung der Ausbeute durch Bildung von Kupplungsprodukten der beteiligten Lithium- und Halogen-Verbindungen beobachtet.^[11]

Ungewöhnlich ist, dass zwei konkurrierende Reaktionsmechanismen, verbunden mit einem gegensätzlichen stereochemischen Verlauf, so hohe Ausbeuten liefern. In ersten Experimenten zeigte sich, dass auch andere Alkylhalogenide, wie Butylhalogenide oder Cyclopentylhalogenide, einen ana-

Tabelle 2: Enantiomerenverhältnisse für die Reaktion von **4** mit Benzylchlorid bzw. Benzylbromid in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Abfangreagens	$T [\text{ }^\circ\text{C}]$	(S):(R)
Benzylchlorid	0	55:45
	-40	83:17
	-78	94:6
Benzylbromid	0	18:82
	-40	8:92
	-78	5:95

logen Trend in ihrem Reaktionsverhalten aufweisen. Die Art des Halogens hat auch hier einen entscheidenden Einfluss auf den stereochemischen Reaktionsverlauf von Umsetzungen mit der Silyllithium-Verbindung **4**. Es ist somit nicht immer notwendig, eine Silyllithium-Verbindung in das entsprechende Cuprat zu überführen, um die entsprechenden Selektivitäten zu erhöhen.^[8] Abgangsgruppe und Temperatur sind darüber hinaus entscheidend für selektive Reaktionen mit der Silyllithium-Verbindung **4**. Erst die stereochemische Sonde am Silicium-Zentrum erlaubt uns, einen Einblick in die beschriebenen Prozesse zu gewinnen, da sich die Produkte beider Reaktionsverläufe nur in ihrer absoluten Konfiguration am Silicium-Zentrum unterscheiden. Wir stellen uns zurzeit die Frage, wie gezielt weiter auf den Reaktionsverlauf Einfluss genommen werden kann, z.B. durch die Wahl des Lösungsmittels.

Methoden

Die Rechnungen wurden mit Gaussian 98^[14], die Energieminimierung und -berechnung auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau mit C_s -Symmetrie durchgeführt. Es wurde die SCRF-Methode, basierend auf dem Onsager-Modell, ($\varepsilon = 7.58$ für THF) zur Strukturoptimierung und Energieberechnung verwendet. Single-Point-Energieberechnungen wurden mittels CPCM für die mit dem Onsager-Modell minimierten stationären Punkte durchgeführt. Nullpunktskorrekturen wurden aus den Frequenzberechnungen mit dem Onsager-Modell erhalten. Die Übergangszustände wiesen jeweils genau eine imaginäre Frequenz in Richtung der zu erwartenden Reaktionskoordinate auf. Aufgrund der geringen Rotationsbarriere der SiH_3 -Gruppen wurde für **TS-1/Cl**, **TS-1/Br** und **TS-2/Cl** jeweils eine weitere schwache imaginäre Frequenz gefunden, die diesem Prozess zuzuordnen ist (siehe auch Lit. [13e] für verwandte Systeme). Absolute elektronische Energien sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Absolute elektronische Energien der quantenchemischen Rechnungen in atomaren Einheiten.

Struktur	E nach Onsager ^[a]	E nach CPCM
TS-1/Br	-3134.00838976 (0.138686)	-3134.06740722
TS-2/Br	-3134.01539512 (0.138354)	-3134.07068775
MIN-1/Br	-3134.02585360 (0.138438)	-3134.08538291
TS-1/Cl	-1022.47347412 (0.138720)	-1022.53251263
TS-2/Cl	-1022.47250767 (0.138126)	-1022.52701893

[a] Die ZPVE-Werte (in Klammern) für die Nullpunktskorrektur resultieren aus den Frequenzberechnungen mit dem Onsager-Modell.

Eingegangen am 22. August 2003 [Z52700]

Stichwörter: Benzylhalogenide · Dichtefunktionalrechnungen · Organosilane · Silyllithium-Verbindungen · Stereochemie

- [1] L. H. Sommer, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1619–1620.
- [2] a) E. Colomer, R. Corriu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 176–177; b) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159–168.
- [3] a) M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 20–25; b) H. Oh, M. Omote, K. Suzuki, I. Imae, Y. Kawakami, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **2001**, *42*, 194–195.
- [4] a) J. L. Brefort, R. Corriu, C. Guerin, B. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 9–15; b) L. H. Sommer, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, *7*, 1–44; c) R. J. P. Corriu, C. Guerin, J. J. E. Moreau in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 305–370; d) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *96*, 79–107.
- [5] C. Strohmann, J. Hörnig, D. Auer, *Chem. Commun.* **2002**, 766–767.
- [6] I. Fleming, R. S. Robert, S. C. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1209–1214.
- [7] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630–2632.
- [8] I. Fleming in *Organocupper Reagents* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford University Press, Oxford (England), **1994**, S. 257–292.
- [9] Kristallstrukturdaten von (S)-7 ($C_{21}H_{30}INSi$): $M_r = 451.45$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 9.877(5)$, $b = 9.917(3)$, $c = 22.001(8)$ Å, $V = 2154.8(15)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.392$ Mg m $^{-3}$, Mo $_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 173$ K; eine farblose Tafel ($0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm 3) wurde in einem Inertöl bei -60°C im Stickstoffstrom (X-TEMP 2) $^{[17]}$ auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden im 2θ -Bereich $5–52^\circ$ gesammelt. Von insgesamt 17272 Reflexen waren 4233 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0586$). Die Struktur wurde gegen F^2 anisotrop verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**): $R_1 = 0.0459$, $wR_2 = 0.1231$ (alle Daten). Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinerung des Flack-Parameters auf $-0.03(3)$ bestimmt. CCDC-217658 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Die bisher untersuchten optisch aktiven Halogensilane reagierten unter Inversion mit Organolithiumverbindungen; speziell für das Benzylanion als Nucleophil wurde immer unabhängig von der Abgangsgruppe Inversion an Silicium-Zentren beobachtet (siehe Lit. [4b] und [4c]).
- [11] Kupplungsprodukte der in den Reaktionslösungen vorhandenen Verbindungen MePh_2SiX , PhCH_2X und $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Li, Cl, Br}$ wurden nur in geringen Mengen ($< 1\%$) bei Reaktionstemperaturen zwischen -78 und 0°C beobachtet. Der Anteil dieser Kupplungsprodukte steigt jedoch deutlich an, wenn bei der Reaktionsführung nicht für eine sofortige, gute Durchmischung der Reaktionslösung gesorgt wird (besonders ausgeprägt bei der Umsetzung mit Benzylchlorid bei 0°C).
- [12] Y. Fang, Y. Gao, P. Ryberg, J. Eriksson, M. Kolodziejska-Huben, A. Dybala-Defratyka, S. Madhavan, R. Danielsson, P. Paneth, O. Matsson, K. C. Westaway, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2696–2709, zit. Lit.
- [13] a) R. W. Hoffmann, M. Brönstrup, M. Müller, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 313–316; b) M. Müller, M. Brönstrup, O. Knopff, V. Schulze, R. W. Hoffmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2931–2937; c) V. P. W. Böhm, V. Schulze, M. Brönstrup, M. Müller, R. W. Hoffmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2925–2930; d) K. B. Wiberg, S. Sklenak, W. F. Bailey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2014–2021; e) G. Boche, M. Schimeczek, J. Ciosowski, P. Piskorz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1851–1860; f) P. Beak, D. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3420–3425; g) W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 1–46; h) H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 608–611; i) K.-W. Lee, J. S. Filippo, Jr., *Organometallics* **1983**, *2*, 906–908; j) J. S. Filippo, Jr., J. Silbermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2831–2836, zit. Lit.
- [14] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [15] T. Mineva, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 290–299.
- [16] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, MOLEKEL4.0, Manno (Schweiz), **2000**.
- [17] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465–468; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.