Strukturchemie ungesättigter Siliciumverbindungen: Kristall- und Molekülstrukturen des stabilen Silanimins $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ und von Silanimin-Donoraddukten (Donor = Tetrahydrofuran, Benzophenon)

Structural Chemistry of Unsaturated Silicon Compounds: Crystal and Molecular Structures of the Stable Silaneimine $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ and of Silaneimine Donor Adducts (Donor = Tetrahydrofuran, Benzophenone)

Gabriele Reber^a, Jürgen Riede^a, Nils Wiberg^{*b}, Klaus Schurz^b und Gerhard Müller^{*a}

^a Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, und

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **44b**, 786–795 (1989); eingegangen am 20. Februar 1989

Crystal Structure, Silaneimines, Unsaturated Silicon

The structure of the first stable silaneimine $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (**1**) (*i.e.* a compound containing a silicon nitrogen double bond) has been determined by X-ray crystallography (monoclinic, space group $\text{P}2_1/n$, $a = 8.962(1)$, $b = 18.361(1)$, $c = 14.658(1)$ Å, $\beta = 90.98(1)^\circ$, $V = 2411.6$ Å³, $Z = 4$, $wR = 0.043$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ for 208 refined parameters and 2610 observed structure factors. It is monomeric in the solid state and has a nearly linear Si=N–Si skeleton (Si–N–Si $177.8(2)^\circ$) with drastically different Si=N and Si–N bond lengths (1.568(3) and 1.695(3) Å, respectively). The benzophenone adduct of $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ and the tetrahydrofuran (THF) adduct of the closely related silaneimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ contain the donor molecules being coordinated exclusively to the unsaturated silicon atoms, which adopt a distorted tetrahedral coordination geometry upon coordination with characteristically elongated Si=N double bonds. The solid state structure of the benzophenone adduct strongly suggests that [2+2] cycloadditions of Si=N double bonds with aldehydes or ketones proceed in a non-concerted manner *via* prior formation of donor-Si bonds.

((THF)· $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (**2**): $\text{P}2_1/n$, $a = 18.480(4)$, $b = 14.209(2)$, $c = 18.683(5)$ Å, $\beta = 115.11(2)^\circ$, $V = 4442.2$ Å³, $Z = 8$, $wR = 0.094$ for 397 parameters and 3432 observables; $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})\cdot\text{tBu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (**3**): $\text{P}2_1/n$, $a = 13.247(2)$, $b = 15.689(2)$, $c = 17.073(2)$ Å, $\beta = 110.53(1)^\circ$, $V = 3323.0$ Å³, $Z = 4$, $wR = 0.039$ for 379 refined parameters and 3789 observables.)

Kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Liganden erwies sich als außerordentlich erfolgreiche Methode für die Darstellung von Mehrfachbindungssystemen mit Elementen höherer Perioden, vor allem dem Phosphor [1]. Bei Normalbedingungen und in kondensierter Phase isolierbare, ungesättigte Siliciumverbindungen sind dagegen immer noch relativ selten [2,3]. Hervorzuheben sind besonders Verbindungen mit Silicium-Silicium-Doppelbindungen **A** (Disilene) [4], Verbindungen mit Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindungen **B** (Silene, Silaethene) [5] und Verbindungen mit Silicium-Stickstoff-Doppelbindungen **C** (Silanimine, Silaketimine) [6]. Strukturell und bindungstheoretisch besonders interessant sind die kürzlich erstmals dargestellten Donor-Addukte ungesättigter Siliciumverbindungen

D [6a, b, 7]. Auch Silandiyl (Silylen)-Übergangsmetallkomplexe **E**, die Siliciumanaloga der Carbenkomplexe, konnten vor kurzem erstmals in Form von Donoraddukten erhalten werden [8], ebenso Metallkomplexe des formal nullwertigen Siliciums [9]. Über ein in Lösung stabiles Silanphosphimin (mit Si=P-Doppelbindung) wurde ebenfalls berichtet [10].

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Gerhard Müller.

Die Erarbeitung zuverlässiger Strukturparameter ungesättigter Siliciumverbindungen war besonders dringlich, da sie die Frage beantworten sollten, ob

und wieweit sich die bei den schwereren Elementen zu erwartende geringere Überlappung der *p*-Orbitale auf die Grundzustandsstrukturen der Si-Mehrfachbindungen auswirkt. Über die einfachen Grundglieder existieren zudem umfangreiche theoretische Untersuchungen von zum Teil hohem *ab-initio*-Niveau, die detaillierte quantitative Aussagen über die Molekülgeometrien machen [11], so daß ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment besonders aufschlußreich und wünschenswert schien.

In eigenen Arbeiten konnten wir zeigen, daß die Molekülstruktur von sterisch weitgehend ungehinderten Silenen tatsächlich das Vorliegen starker π -Bindungen impliziert, was die enge Verwandtschaft zu den Kohlenstoffanaloga unmittelbar deutlich macht [5g, h]. Für den Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindungsabstand in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}'\text{Bu}_2)$ wurden in glänzender Übereinstimmung mit der Theorie 1,702(5) Å gefunden, was als Standardwert für einfache, ungehinderte Silene gelten muß.

Wir berichten hier über die Kristall- und Molekülstrukturen des ersten stabilen Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ (**1**) sowie über das THF-Addukt des eng verwandten Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ ((THF)· $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ (**2**)) und das Benzophenonaddukt an **1** ((Ph₂C=O)· $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ (**3**)). Vorläufige Mitteilungen sind erschienen [6b, 12].

Kristall- und Molekülstruktur von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ (**1**)

Das Silanimin **1** [6a–c] weist einen N-ständigen Tri-*t*-butylsilylsubstituenten auf. Für Silylamine charakteristisch sind verkürzte Si–N-Bindungen und planarisierte N-Atome [13]. Die Frage nach vergleichbaren Effekten bei **1** ist daher besonders nahelegend.

1 hat ein annähernd linear koordiniertes Stickstoffatom (Si1–N–Si2 177,8(2)°) mit drastisch unterschiedlichen Si–N-Bindungslängen (Abb. 1, Tabn. I, II). Si1–N ist mit 1,568(3) Å die bisher kürzeste Si–N-Bindung. Ein Vergleich mit ‚Standardwerten‘ aus Doppelbindungsradien ist allerdings wegen der erwähnten generellen Verkürzung der Si–N-Bindungen und der nicht unproblematischen Angabe

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP; die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

eines Doppelbindungsradius für Stickstoff [14] nicht angeraten. Si–N-Einfachbindungen liegen zwischen 1,64 und 1,81 Å [13b]. Si2–N (1,695(3) Å) ist damit vergleichbar, Si1–N deutlich kürzer. In Anbetracht des Valenzwinkels von praktisch 180° am N-Atom wird die Bindungssituation in **1** vermutlich am besten als starke Doppelbindung zwischen Si1 und N beschrieben, wobei das freie Elektronenpaar an N stereochemisch nicht aktiv ist. Das ungesättigte Si-Atom Si1 ist wie auch bei anderen ungesättigten Siliciumverbindungen in sehr guter Näherung trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme: 359,9°).

In der Kristallstruktur von **1** werden keine ausgeprägt kurzen intermolekularen Abstände beobachtet. Assoziation von **1** zu Di- oder Oligomeren durch intermolekulare Si1...N-Kontakte spielt also trotz des Elektronenmangelcharakters von Si1, dem freien Elektronenpaar an N und der sicherlich beträchtlichen Polarität der Si=N-Bindung keine Rolle (Abb. 2).

Lewis-Basen-Addukte an Silanimine: Molekülstruktur von (THF)· $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ (**2**)

Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen einem Silanimin und seinen Donoraddukten zu ermöglichen, wäre eine Molekülstrukturbestimmung des THF-Addukts von **1** besonders wünschenswert.

	1	2	3
Formel	C ₂₀ H ₄₅ NSi ₂	C ₁₈ H ₄₁ NOSi ₂	C ₃₃ H ₅₅ NOSi ₂
M _r	355,76	343,71	537,98
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	8,962(1)	18,480(4)	13,247(2)
<i>b</i> [Å]	18,361(2)	14,209(2)	15,689(2)
<i>c</i> [Å]	14,658(1)	18,683(5)	17,073(2)
β [°]	90,98(1)	115,11(2)	110,53(1)
<i>V</i> [Å ³]	2411,6	4442,2	3323,0
<i>Z</i>	4	8	4
D _{ber} [g/cm ³]	0,980	1,028	1,075
μ(Mo–K _α) [cm ^{−1}]	1,44	1,6	1,3
F(000) [e]	800	1536	1184
T [°C]	22	−35	−45
Diffraktometer	CAD4	Syntex-P2 ₁	CAD4
Scan	θ/2θ	ω	θ/2θ
Scan-Breite [°]	1,1+0,35 tan θ	1,1	0,85+0,35 tan θ
(sin θ/λ) _{max}	0,572	0,573	0,571
<i>hkl</i> -Bereich	±10, +21, +16	+21, +16, ±21	+16, +18, ±20
Refl. gem.	4074	7530	5658
Refl. unabh.	3763	6972	5179
R _{int}	0,018	0,058	0,017
Refl. beob.	2610	3432	3789
	[F _o ≥ 4,0 σ(F _o)]		[F _o ≥ 2,0 σ(F _o)]
H-Atome gef.	39	26	51
H-Atome ber.	6	56	4
Param. verf.	208	397	379
<i>R</i>	0,049	0,113	0,050
<i>wR</i>	0,043	0,094	0,039
Δ <i>Q</i> _{fin} [e/Å ³]	±0,20	0,51	±0,27

Tab. I. Kristallstrukturdaten von **1**, **2** und **3**. Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von **1** in Aufsicht auf die *bc*-Ebene.Tab. II. Wichtige Abstände [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°] in der Struktur von **1** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern).

Bindungsabstände			
Si1–N	1,568(3)	Si2–N	1,695(3)
Si1–C1	1,899(3)	Si1–C2	1,894(3)
Si2–C3	1,949(4)	Si2–C4	1,941(3)
Si2–C5	1,943(4)		
C1–C11	1,530(5)	C1–C12	1,528(5)
C1–C13	1,519(6)	C2–C21	1,521(5)
C2–C22	1,522(5)	C2–C23	1,518(5)
C3–C31	1,549(5)	C3–C32	1,521(5)
C3–C33	1,534(5)	C4–C41	1,532(5)
C4–C42	1,550(5)	C4–C43	1,548(5)
C5–C51	1,531(5)	C5–C52	1,526(5)
C5–C53	1,527(5)		
Bindungswinkel			
Si1–N–Si2	177,8(2)	N–Si1–C1	119,9(2)
N–Si1–C2	122,8(1)	C1–Si1–C2	117,2(2)
N–Si2–C3	108,7(1)	N–Si2–C4	108,3(1)
N–Si2–C5	106,8(1)	C3–Si2–C4	110,3(2)
C3–Si2–C5	111,1(2)	C4–Si2–C5	111,5(2)
Torsionswinkel			
C1–Si1–Si2–C3	−11,4		

Die Struktur konnte allerdings wegen starker Fehlorderungen der THF- und 'Bu-Atome nicht befriedigend verfeinert werden, so daß keine verlässlichen Angaben möglich sind [15]. Die Molekülstruktur des THF-Addukts des Methyl-substituierten Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^i\text{Bu}_3$ ließ sich dagegen bestimmen (Verbindung **2**).

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 und den Tabn. I und III wiedergegeben. Da sie wegen mangelnder Kristallqualität mit einem relativ großen Fehler behaftet sind, soll hier nur hervorgehoben werden, daß in **2** die Geometrie an Si1/3 mit der in $(\text{THF}) \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^i\text{Bu}_2)$ [7] unmittelbar vergleichbar ist. Als Folge der THF-Koordination an das ungesättigte Siliciumatom kommt es zu einer verzerrt tetraedrischen Substituentengeometrie an Si1/3. Dabei fällt vor allem der lange Si–O(THF)-Abstand auf, der die THF-Komplexierung als nur schwach ausweist. An Si1/3 ist besonders bemerkenswert, daß die Winkel N–Si–C(Methyl) noch relativ nahe am sp^2 -Wert von 120° liegen, während der von den Methylgruppen eingeschlossene Winkel auf annähernd den Tetraederwert komprimiert ist. Die Winkel O–Si–C(Methyl) sind überraschenderweise allesamt kleiner als 100° . Si1/3–N1/2 ist etwas länger

Tab. III. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$] für **2**.

Molekül 1		Molekül 2	
Bindungsabstände			
Si1–N1	1,588(9)	Si3–N2	1,57(1)
Si2–N1	1,654(9)	Si4–N2	1,67(1)
Si1–O1	1,888(8)	Si3–O2	1,866(8)
Si1–C1	1,88(1)	Si3–C7	1,82(1)
Si1–C2	1,84(1)	Si3–C6	1,83(1)
Si2–C3	1,94(1)	Si4–C10	1,90(1)
Si2–C4	1,94(1)	Si4–C8	1,94(1)
Si2–C5	1,92(1)	Si4–C9	1,94(1)
C3–C31	1,48(2)	C10–C13	1,51(2)
C3–C32	1,43(2)	C10–C11	1,51(2)
C3–C33	1,50(2)	C10–C12	1,49(2)
C4–C41	1,54(3)	C8–C81	1,54(2)
C4–C42	1,52(2)	C8–C83	1,49(2)
C4–C43	1,47(2)	C8–C82	1,51(2)
C5–C51	1,51(2)	C9–C93	1,50(2)
C5–C52	1,52(2)	C9–C91	1,50(2)
C5–C53	1,50(2)	C9–C92	1,52(2)
Bindungswinkel			
Si1–N1–Si2	161,5(5)	Si3–N2–Si4	161,0(6)
N1–Si1–O1	106,4(4)	N2–Si3–O2	106,3(2)
N1–Si1–C1	119,9(6)	N2–Si3–C7	120,4(6)
N1–Si1–C2	121,5(5)	N2–Si3–C6	122,5(6)
O1–Si1–C1	97,4(5)	O2–Si3–C7	97,3(5)
O1–Si1–C2	98,1(5)	O2–Si3–C6	98,4(5)
C1–Si1–C2	108,1(6)	C7–Si3–C6	106,3(7)
N1–Si2–C3	109,1(5)	N2–Si4–C10	109,0(5)
N1–Si2–C4	108,7(5)	N2–Si4–C8	109,8(5)
N1–Si2–C5	108,4(5)	N2–Si4–C9	109,1(5)
C3–Si2–C4	110,2(6)	C10–Si4–C8	108,0(6)
C3–Si2–C5	109,5(6)	C10–Si4–C9	110,5(6)
C4–Si2–C5	110,9(5)	C8–Si4–C9	110,4(5)
Si1–O1–C01	116,6(7)	Si3–O2–C05	116,6(7)
Si1–O1–C04	115,9(7)	Si3–O2–C08	116,6(7)
C01–O1–C04	109,1(8)	C05–O2–C08	108,4(9)

Abb. 3. Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **2** (ohne H-Atome).

als im unkomplexierten **1**, Si 2/4–N 1/2 dagegen etwas kürzer. Die bei der Adduktbildung an Silene gemachten Beobachtungen finden sich also offenbar auch bei Silaniminen wieder [7]. Sie waren derart interpretiert worden, daß der Bindungszustand in den Donoraddukten offenbar zwischen dem eines festen Addukts (mit tetraedrischem Si-Atom) und dem der noch nicht wechselwirkenden Ausgangskomponenten liegt [2, 7]. Anders ausgedrückt erweckt die Geometrie an Si 1/3 den Eindruck, wie wenn die Annäherung des Donors auf der Reaktionskoordinate vor dem Erreichen der tetraedrischen Endkonfiguration zum Stillstand gekommen wäre. Ob der mit *ca.* 161° stark von der Linearität abweichende Si–N–Si-Valenzwinkel mehr auf elektronische oder auf sterische Effekte zurückzuführen ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Die ungewöhnliche THF-Koordination mit deutlich nichtplanarem O-Atom spricht allerdings für einen nicht unerheblichen sterischen Einfluß.

An dieser Stelle ist auch ein Vergleich von **2** (und vom ‚freien‘ Silanimin **1**) mit dem Disilylamid-Anion **F** aufschlußreich, das von Power *et al.* nach Komplexierung des Li⁺-Gegenions mit 12-Krone-4 erstmalig *ohne* Kontakte mit einem Gegenion strukturell charakterisiert werden konnte [16]. Es weist Si–N-Bindungslängen von 1,633(4)/1,634(4) Å und einen Si–N–Si-Winkel von 154,9(3)° auf. Seine Si–N-Bindungen stimmen damit erstaunlich gut mit dem Mittel aus beiden Si–N-Abständen sowohl in **1** als auch in **2** überein.

Molekülstruktur des Addukts
(Ph₂C=O) · 'Bu₂Si=N–Si'Bu₃ (3) –
Produkt einer auf halbem Weg stehengebliebenen
[2+2]-Cycloaddition von Ketonen an Silanimine

Si=C- oder Si=N-Doppelbindungen lassen sich mit nicht-enolisierbaren Aldehyden und Ketonen in ungesättigte Kohlenstoffverbindungen (Olefine bzw. Ketimine) und Oligo- bzw. Polysiloxane umwandeln (Gl. (1)). Die als Zwischenprodukte postulierten [2+2]-Cycloaddukte, die neuartigen Heterocyclobutane **G** und **H**, sind in der Regel instabil, konnten in zwei Fällen aber auch isoliert werden [12].

Das Produkt der Reaktion des Silanimins **1** mit Benzophenon erwies sich nach der Röntgenstrukturanalyse überraschenderweise als einfaches Donor-Addukt **3**, bei dem das Carbonyl-Sauerstoffatom des Benzophenons an das ungesättigte Siliciumatom von **1** koordiniert ist (Abb. 4, Tabn. I, IV). Ein zweistu-

Abb. 4. Struktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome; der Silylrest Si2 ist nach hinten aus der Bildebene versetzt, so daß das Si1–N–Si2-Gerüst in der Projektion linear erscheint).

Tab. IV. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] für **3**.

Bindungsabstände			
Si1–N	1,601(2)	Si2–N	1,678(2)
Si1–O	1,927(2)	Si2–C3	1,950(3)
Si1–C1	1,930(3)	Si2–C4	1,961(3)
Si1–C2	1,923(3)	Si2–C5	1,961(3)
C1–C11	1,533(4)	C1–C12	1,551(4)
C1–C13	1,549(4)	C2–C21	1,541(4)
C2–C22	1,537(4)	C2–C23	1,521(4)
C3–C31	1,527(4)	C3–C32	1,531(4)
C3–C33	1,527(4)	C4–C41	1,557(4)
C4–C42	1,536(4)	C4–C43	1,543(4)
C5–C51	1,545(4)	C5–C52	1,549(4)
C5–C53	1,546(4)	C6–O	1,254(3)
C6–C71	1,474(4)	C6–C81	1,467(4)
Bindungswinkel			
Si1–N–Si2	169,3(2)		
N–Si1–O	106,9(1)	N–Si2–C3	109,6(1)
N–Si1–C1	120,4(1)	N–Si2–C4	110,7(1)
N–Si1–C2	117,5(1)	N–Si2–C5	109,4(1)
O–Si1–C1	91,3(1)	C3–Si2–C4	109,0(1)
O–Si1–C2	102,5(1)	C3–Si2–C5	110,0(1)
C1–Si1–C2	112,4(1)	C4–Si2–C5	108,2(1)

figer Mechanismus der Cycloaddition, eingeleitet durch Adduktbildung unter Knüpfung der Si–O-Bindung, erscheint daher naheliegend.

3 reagiert auch unter drastischen Reaktionsbedingungen nicht weiter. Vielmehr zerfällt das dunkelrote **3** beim Erwärmen auf 60–80 °C in benzolischer Lösung wieder in die Ausgangsprodukte, wie aus dem Aufhellen der Lösung unmittelbar ersichtlich ist [17,18]. Das Stehenbleiben auf der Stufe des lockeren Addukts hat offensichtlich sterische Gründe. Die Si–O-Bindung ist mit 1,927(2) Å in **3** sogar noch um 0,049 Å länger als die Donor-Akzeptor-Bindung im THF-Addukt (THF)·Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂) [7]. Bemerkenswerterweise spiegelt sich die Adduktbildung aber noch in einer geringfügigen Verlängerung der C=O-Bindung des Benzophenons wider (1,254(3) Å gegenüber 1,231 Å im freien Benzophenon [19]). Die angenäherte Tetraedergeometrie von Si1 ist wieder in charakteristischer Weise verzerrt (vgl. die Struktur von **2**).

Die Addition von Benzophenon ist mit einer Aufweitung der Si1=N-Doppelbindung verbunden (von

1,568(3) Å in **1** auf 1,601(2) Å in **3**), die N–Si2-Einfachbindung ist dementsprechend etwas verkürzt (von 1,695(3) Å auf 1,678(2) Å). Der ebenfalls besonders interessierende Valenzwinkel Si1–N–Si2 ist gegenüber **1** (177,8(2)°) auf 169,3(2)° verkleinert.

Als weiterer Hinweis darauf, daß **3** tatsächlich als Produkt einer stehengebliebenen [2+2]-Cycloaddition angesehen werden kann, mag gelten, daß die komplexierte C=O-Doppelbindung in **3** auch im Kristall genauso gegen die Si=N-Doppelbindung geneigt ist, wie man es bei einer Weiterreaktion erwarten würde (Abb. 4). Der Winkel Si1–O–C6 beträgt 153,7(2)°.

Diskussion

Die Molekülstrukturen von **1**, **2** und **3** erlauben weitreichende Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse des ungesättigten Siliciums.

Die Molekülstruktur des Silanimins **1** steht mit erheblicher *p*-Orbitalüberlappung im Einklang. Auf die überraschende Linearität des Si=N–Si-Gerüsts soll hier noch näher eingegangen werden. Silyl-substituierte O- und N-Atome (z. B. in Disiloxanen oder Silazanen) sind für ihre Winkelflexibilität bekannt. Es liegt daher nahe, daß auch der große Valenzwinkel am N-Atom in **1** entscheidend durch den Si^tBu₃-Substituenten bedingt ist. *Ab-initio*-Berechnungen von Gordon *et al.* an H₂Si=NH (HF/6–31 G^{**}) ergeben eine planare Molekülgeometrie (Si=N 1,576 Å) mit einem Si=N–H-Winkel von 125,2° [11 h]. Die *syn/anti*-Isomerisierung durch Inversion erfordert allerdings nur 5,6 kcal/mol, die Rotation um die Si=N-Bindung dagegen 37,9 kcal/mol. Im linearen Übergangszustand ist die Si=N-Bindung mit 1,532 Å sogar noch kürzer. Schleyer *et al.* kommen zu ähnlichen Ergebnissen. Für H₂Si=N–SiH₃ finden sie einen Si=N–Si-Winkel von 175,6° und eine Si=N-Bindungslänge von 1,549 Å (6–31 G^{*}) [11 i]. Die Theorie erklärt den elektronischen Einfluß des Silylsubstituenten über eine elektrostatische Stabilisierung der Ladung am N-Atom durch das benachbarte elektropositive Si-Atom, die durch Polarisierung verstärkt wird. Delokalisierung des freien Elektronenpaares am N-Atom in Si-d-Orbitale sollte keine nennenswerte Rolle spielen, wohl aber negative Hyperkonjugation (no-bond-Resonanz) mit antibindenden Orbitalen der Si–C-Bindungen [20]. Für Silanimine mit Kohlenstoffsubstituenten am N-Atom, z. B. für Klingebiels ^tPr₂Si=N–C₆H₂/Bu₃ [6 d] kann man also einen deutlich kleineren Valenzwinkel am

Stickstoff und eine etwas längere Si=N-Doppelbindung erwarten.

Besonders bedeutungsvoll für die Diskussion von Struktur und Bindung ungesättigter Siliciumverbindungen sind sicher die Basenaddukte von Silenen und Silaniminen wie **2** und **3**. Adduktbildung stellt ein Novum heteronuklearer Si-Doppelbindungen dar und wird weder bei den bisher beschriebenen Disilenen, noch bei unpolaren Alkenen beobachtet [7]. Bemerkenswerterweise wird auch von deutlich polaren Germanen (Verbindungen mit Ge=C-Doppelbindungen) Adduktbildung berichtet [21]. Es liegt also nahe, daß die Polarität der Doppelbindungssysteme eine unmittelbare Voraussetzung der Komplexbildung ist. Neue präparative [22] und theoretische Arbeiten [23] ergeben, daß die Adduktbildungstendenz von Germanen allerdings weniger ausgeprägt ist als die von vergleichbaren Silenen.

Von besonderem Interesse ist die ungewöhnliche Bindungssituation in den Addukten. Die hier vorgestellten Strukturuntersuchungen am THF-Addukt des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^i\text{Bu}_3$ und am Benzophenon-Addukt von **1** bilden eine wichtige Grundlage für die Bindungsbeschreibung. Sie ergeben, daß die Basenaddukte Zwischenstufen zwischen trigonal-planarer Dreifach- und tetraedrischer Vierfachkoordination darstellen, und belegen damit eindeutig eine nur schwache Wechselwirkung der Lewis-Basen mit den Lewis-aciden ungesättigten Siliciumatomen [24]. Bemerkenswerterweise läßt sich zudem das Ausmaß der Wechselwirkung aus der Koordinationsgeometrie des ungesättigten Si-Atoms unmittelbar ablesen. Delokalisierung der negativen Ladung am ungesättigten N-Atom in **2** und **3** durch negative Hyperkonjugation in geeignete antibindende Orbitale, vor allem der (auffallend langen) Si–Donor-Bindungen, dürften eine nicht unerhebliche zusätzliche Stabilisierung bringen.

Selbst in den schwachen THF-Addukten führt die Komplexbildung zu erheblichen Reorganisationen in der Elektronenstruktur der ungesättigten Siliciumverbindungen, was erhebliche Konsequenzen für Eigenschaften und chemisches Verhalten der Verbindungen hat. Da Adduktbildung ein offenbar weitaus häufigeres Phänomen als anfänglich vermutet ist, muß eine Reihe von Studien an ungesättigten Siliciumverbindungen nun sicherlich unter diesem Gesichtspunkt neu gesehen werden [25]. Dies gilt natürlich besonders für die Untersuchungen in Donorsolventien. Auf jeden Fall sind aber weitere Struktur-

untersuchungen an Donoraddukten von ungesättigten Siliciumverbindungen und vor allem theoretische Untersuchungen ihres Bindungszustandes nötig, um zu einem genauen Verständnis dieser unerwarteten und ungewöhnlichen Verbindungen zu kommen.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte wie anderweitig beschrieben: Verbindung **1**: Zit. [6c]; **2**: Zit. [6b]; **3**: Zit. [12].

Röntgenstrukturanalysen: Enraf-Nonius CAD4- und Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo–K α -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator. Geeignete Einkristalle der Verbindungen wurden bei Trockeneisttemperatur unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht. Die Kristalldaten und wichtige Zahlenwerte zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tab. I zusammengestellt. Reduzierte Zellen-Berechnungen (DELOS [26], LEPAGE [27]) ergaben keine Anzeichen für höhere Laue-Symmetrie. Genaue Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate an den Setzwinkeln von 15–25 zentrierten Reflexen aus allen Bereichen des reziproken Raums bestimmt.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (**1**, **2**: MULTAN-80 [28], **3**: SHELXS-86 [29])

Tab. V. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **1** ($U_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> (eq.)
Si1	0,8783(1)	0,1196(1)	0,8520(1)	0,042
Si2	0,9936(1)	0,2746(1)	0,9362(1)	0,040
N	0,9305(3)	0,1947(1)	0,8922(2)	0,042
C1	0,6798(4)	0,0870(2)	0,8698(3)	0,053
C2	1,0081(4)	0,0559(2)	0,7898(3)	0,049
C3	0,8229(4)	0,3329(2)	0,9726(3)	0,056
C4	1,1047(4)	0,3247(2)	0,8427(3)	0,053
C5	1,1200(4)	0,2503(2)	1,0409(3)	0,056
C11	0,5742(4)	0,1482(2)	0,8396(3)	0,076
C12	0,6289(5)	0,0190(3)	0,8179(4)	0,101
C13	0,6616(5)	0,0755(3)	0,9717(4)	0,094
C21	0,9573(5)	0,0420(2)	0,6918(3)	0,086
C22	1,0167(5)	–0,0172(3)	0,8384(4)	0,094
C23	1,1640(4)	0,0880(2)	0,7863(3)	0,080
C31	0,8624(5)	0,4011(2)	1,0302(3)	0,080
C32	0,7372(5)	0,3585(2)	0,8881(3)	0,081
C33	0,7118(4)	0,2877(2)	1,0274(3)	0,068
C41	1,2604(4)	0,2920(2)	0,8310(3)	0,069
C42	1,1263(5)	0,4072(2)	0,8614(3)	0,073
C43	1,0230(5)	0,3163(2)	0,7494(3)	0,076
C51	1,0259(5)	0,2248(2)	1,1210(3)	0,075
C52	1,2218(5)	0,1863(2)	1,0189(3)	0,078
C53	1,2158(5)	0,3139(2)	1,0747(3)	0,080

und durch Fouriersynthesen vervollständigt. H-Atome, die nicht in Differenzsynthesen lokalisiert werden konnten, wurden nach idealisierter Geometrie berechnet (XANADU [30]). Alle Nicht-H-Atome der Strukturen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die H-Atome wurden in konstanten Positionen in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen (**1**: $U_{iso} = 0,10 \text{ \AA}^2$; **2**: $U_{iso} = 0,08 \text{ \AA}^2$). Die Methylgruppen in **3** wurden als starre Gruppen behandelt ($U_{iso} = 0,05 \text{ \AA}^2$). Die große Zahl schwacher Reflexe, die schlechten R -Werte und großen Standardabweichungen bei **2** resultierten aus der

mangelnden Kristallqualität der Verbindung. Die minimierte Funktion war $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Die R -Werte sind definiert als $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ und $wR = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$. Die Restelektronendichten zeigten keine Besonderheiten. Verwendete Verfeinerungsprogramme: SHELX-76 [31] (**1**, **3**); GFMLX [32] (**2**). Moleküldarstellungen: ORTEP [33]. Die Tabn. II–IV enthalten wichtige Bindungsparameter, die Tabn. V–VII die Atomkoordinaten. Vollständige Listen der Atomparameter und beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wurden hinterlegt [34].

Tab. VI. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **2**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq.})$
Si1	0,5653(2)	0,2891(2)	0,7012(1)	0,035
Si2	0,4106(1)	0,2564(2)	0,5388(1)	0,030
N1	0,4963(4)	0,2584(5)	0,6187(4)	0,030
C1	0,6270(7)	0,3963(8)	0,7072(7)	0,059
C2	0,5527(6)	0,2810(8)	0,7936(6)	0,052
C3	0,4319(6)	0,2619(9)	0,4458(6)	0,043
C31	0,3608(9)	0,271(2)	0,3699(8)	0,089
C32	0,4763(9)	0,182(1)	0,4397(8)	0,074
C33	0,490(1)	0,340(1)	0,455(1)	0,107
C4	0,3471(6)	0,3642(7)	0,5414(7)	0,038
C41	0,337(1)	0,365(1)	0,619(1)	0,096
C42	0,2620(7)	0,3645(9)	0,4775(9)	0,061
C43	0,3860(9)	0,4545(9)	0,541(1)	0,077
C5	0,3568(6)	0,1410(8)	0,5384(7)	0,039
C51	0,336(1)	0,141(1)	0,609(1)	0,075
C52	0,2806(8)	0,1228(8)	0,464(1)	0,069
C53	0,4103(7)	0,0577(9)	0,5484(9)	0,070
O1	0,6476(3)	0,1993(5)	0,7257(3)	0,036
C01	0,6310(7)	0,1052(8)	0,7457(6)	0,039
C02	0,670(1)	0,040(1)	0,713(1)	0,095
C03	0,693(1)	0,090(1)	0,660(1)	0,084
C04	0,6834(6)	0,1917(8)	0,6688(7)	0,041
Si3	0,8021(1)	0,2034(2)	0,4294(2)	0,037
Si4	0,9591(1)	0,2434(2)	0,5877(1)	0,029
N2	0,8827(4)	0,2361(5)	0,4987(4)	0,033
C6	0,7064(6)	0,2065(9)	0,4369(6)	0,055
C7	0,7995(8)	0,0990(9)	0,3716(7)	0,074
C8	0,9662(7)	0,1289(7)	0,6467(7)	0,036
C81	0,888(1)	0,116(1)	0,657(1)	0,087
C82	0,964(1)	0,045(1)	0,597(1)	0,092
C83	1,0342(9)	0,123(1)	0,7263(9)	0,067
C9	0,9436(7)	0,3511(8)	0,6431(6)	0,042
C91	0,999(1)	0,3647(9)	0,7287(7)	0,068
C92	0,938(1)	0,4418(9)	0,5983(8)	0,070
C93	0,864(1)	0,346(1)	0,648(1)	0,106
C10	1,0556(6)	0,2561(9)	0,5752(6)	0,047
C11	1,0493(8)	0,339(1)	0,522(1)	0,087
C12	1,070(1)	0,177(1)	0,531(1)	0,108
C13	1,1315(7)	0,273(1)	0,6491(8)	0,074
O2	0,7787(3)	0,2914(4)	0,3486(3)	0,033
C05	0,7595(7)	0,3873(8)	0,3647(7)	0,049
C06	0,793(1)	0,448(1)	0,327(1)	0,090
C07	0,845(1)	0,402(1)	0,3035(9)	0,069
C08	0,8362(7)	0,2982(9)	0,3124(6)	0,056

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. M. dankt Prof. C. Krüger (Mülheim) für eine VAX-Version von GFMLX.

Tab. VII. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **3**.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq.})$
Si1	0,1080(1)	0,6066(1)	0,3369(1)	0,023
Si2	0,0531(1)	0,7960(1)	0,3904(1)	0,023
O	0,2180(2)	0,6177(1)	0,2879(1)	0,026
N	0,0749(2)	0,7011(2)	0,3539(1)	0,024
C1	0,2022(3)	0,5388(2)	0,4274(2)	0,027
C11	0,3043(3)	0,5901(2)	0,4735(2)	0,033
C12	0,1486(3)	0,5177(2)	0,4926(2)	0,038
C13	0,2361(3)	0,4531(2)	0,3988(2)	0,038
C2	0,0006(3)	0,5389(2)	0,2554(2)	0,032
C21	−0,0902(3)	0,5963(2)	0,1988(2)	0,042
C22	0,0439(3)	0,4844(2)	0,1993(2)	0,047
C23	−0,0515(3)	0,4797(2)	0,3008(3)	0,049
C3	0,1757(2)	0,8708(2)	0,4042(2)	0,028
C31	0,2815(3)	0,8217(2)	0,4406(2)	0,040
C32	0,1740(3)	0,9053(2)	0,3199(2)	0,043
C33	0,1829(3)	0,9488(2)	0,4595(2)	0,042
C4	−0,0775(2)	0,8493(2)	0,3126(2)	0,028
C41	−0,0824(3)	0,8410(2)	0,2204(2)	0,036
C42	−0,1786(3)	0,8029(2)	0,3147(2)	0,037
C43	−0,0913(3)	0,9446(2)	0,3287(2)	0,038
C5	0,0332(3)	0,7801(2)	0,4980(2)	0,030
C51	−0,0417(3)	0,7033(2)	0,4932(2)	0,040
C52	0,1429(3)	0,7592(2)	0,5667(2)	0,042
C53	−0,0144(3)	0,8580(2)	0,5283(2)	0,042
C6	0,2594(3)	0,6508(2)	0,2394(2)	0,025
C71	0,3779(2)	0,6526(2)	0,2654(2)	0,024
C72	0,4390(3)	0,5864(2)	0,3134(2)	0,029
C73	0,5507(3)	0,5884(2)	0,3364(2)	0,036
C74	0,6008(3)	0,6577(3)	0,3156(2)	0,038
C75	0,5403(3)	0,7249(2)	0,2704(2)	0,039
C76	0,4293(3)	0,7222(2)	0,2442(2)	0,035
C81	0,1935(2)	0,6874(2)	0,1585(2)	0,027
C82	0,2255(3)	0,6788(2)	0,0891(2)	0,035
C83	0,1605(3)	0,7109(3)	0,0128(2)	0,043
C84	0,0654(3)	0,7528(2)	0,0048(2)	0,043
C85	0,0340(3)	0,7617(2)	0,0736(2)	0,039
C86	0,0974(3)	0,7277(2)	0,1506(2)	0,033

- [1] A. H. Cowley, Acc. Chem. Res. **17**, 386 (1984); Polyhedron **3**, 389 (1984); A. H. Cowley und R. A. Kemp, Chem. Rev. **85**, 367 (1985); A. H. Cowley und N. C. Norman, Prog. Inorg. Chem. **34**, 1 (1986); S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, Phosphorus Sulfur **29**, 73 (1986); A. H. Cowley und A. R. Barron, Acc. Chem. Res. **21**, 81 (1988).
- [2] G. Raabe und J. Michl, Chem. Rev. **85**, 419 (1985); G. Müller, Nachr. Chem. Tech. Lab. **34**, 778 (1986).
- [3] Neueste *ab-initio*-Berechnungen von Schleyer zeigen eindrucksvoll, daß Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen mit ähnlicher Summe der Elektronegativitäten auch vergleichbare π -Bindungsenergie haben: P. v. R. Schleyer und D. Kost, J. Am. Chem. Soc. **110**, 2105 (1988). Danach sollten z. B. ungesättigte Si-Verbindungen thermodynamisch weniger stabil als die entsprechenden P- oder S-Verbindungen sein. Auf den Zusammenhang zwischen Doppelbindungsstärke und Summe der Elektronegativitäten der beteiligten Elemente hat Goubeau bereits 1956 hingewiesen: J. Goubeau, Angew. Chem. **69**, 77 (1957); Angew. Chem. **78**, 565 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 567 (1966); Angew. Chem. **98**, 944 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 1038 (1986).
- [4] a) R. West, Science (Washington, D.C.) **225**, 1109 (1984);
b) R. West, M. J. Fink, M. J. Michalczyk, D. J. De Young und J. Michl, in H. Sakurai (Herausg.): Organosilicon und Bioorganosilicon Chemistry, S. 3, Ellis Horwood, Chichester, England (1985);
c) R. West, Angew. Chem. **99**, 1231 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 1201 (1987);
d) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita und D. J. Williams, Organometallics **3**, 333 (1984);
e) S. Masamune, Y. Eriyama und T. Kawase, Angew. Chem. **99**, 601 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 584 (1987).
- [5] a) N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984);
b) A. G. Brook und K. M. Baines, Adv. Organomet. Chem. **25**, 1 (1986);
c) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang und W. Wong-Ng, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5667 (1982);
d) S. C. Nyburg, A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst und W. Wong-Ng, Acta Crystallogr. **C41**, 1632 (1985);
e) N. Wiberg und G. Wagner, Angew. Chem. **95**, 1027 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1005 (1983);
f) N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber. **119**, 1467 (1986);
g) N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller, Angew. Chem. **97**, 220 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 229 (1985);
h) N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede und G. Müller, Organometallics **6**, 32 (1987).
- [6] a) N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, Angew. Chem. **97**, 1058 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 1053 (1985);
b) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 591;
c) N. Wiberg und K. Schurz, Chem. Ber. **121**, 581 (1988);
d) M. Hesse und U. Klingebiel, Angew. Chem. **98**, 638 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 649 (1986).
- [7] a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, J. Organomet. Chem. **271**, 381 (1984);
b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, Organometallics **6**, 35 (1987).
- [8] a) C. Zybill und G. Müller, Angew. Chem. **99**, 683 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 669 (1987);
b) C. Zybill und G. Müller, Organometallics **7**, 1368 (1988);
c) D. A. Straus, T. Don Tilley, A. L. Rheingold und S. J. Geib, J. Am. Chem. Soc. **109**, 5872 (1987);
d) K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoi und H. Ogino, J. Am. Chem. Soc. **110**, 4092 (1988);
e) W. Malisch, P. Lorz und G. Thum, Chemiedozententagung (1988), Mainz, Abstract B36.
- [9] C. Zybill, D. L. Wilkinson und G. Müller, Angew. Chem. **100**, 574 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 583 (1988).
- [10] C. N. Smit, F. M. Lock und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. **25**, 3011 (1984); C. N. Smit und F. Bickelhaupt, Organometallics **6**, 1156 (1987).
- [11] a) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **108**, 260 (1986);
b) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *ibid.* **108**, 270 (1986), zit. Lit.; $>\text{Si}=\text{Si}<$;
c) G. Olbrich, P. Potzinger, B. Reimann und R. Walsh, Organometallics **3**, 1267 (1984);
d) K. Krogh-Jespersen, J. Am. Chem. Soc. **107**, 537 (1985); $>\text{Si}=\text{C}<$;
e) H. F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. **15**, 283 (1982), zit. Lit.;
f) Y. Apeloig und M. Karni, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6676 (1984);
g) M. W. Schmidt, M. S. Gordon und M. Dupuis, J. Am. Chem. Soc. **107**, 2585 (1985); $>\text{Si}=\text{N}-$;
h) T. N. Truong und M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. **108**, 1775 (1986);
i) P. v. R. Schleyer und P. D. Stout, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 1373; $>\text{Si}=\text{P}-$;
j) K. J. Dykema, T. N. Truong und M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. **107**, 4535 (1985).
- [12] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller und J. Riede, Angew. Chem. **100**, 979 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 935 (1988); eine ausführliche Beschreibung der präparativen Ergebnisse findet sich in: N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz und G. Fischer, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- [13] a) H. Bürger, Angew. Chem. **85**, 519 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 474 (1973), zit. Lit.;
b) M. Veith und H. Bärnighausen, Acta Crystallogr. **B30**, 1806 (1974), zit. Lit.
- [14] Die $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungslängen in Diazenen sind stark von der Hybridisierung der N-Atome, der Abstoßung der freien Elektronenpaare und der Elektronegativität der Substituenten beeinflusst: N. Wiberg, Adv. Organomet. Chem. **24**, 179 (1985), zit. Lit.
- [15] G. Müller, B. Huber und G. Reber, unveröffentlicht (1986).
- [16] R. A. Bartlett und P. P. Power, J. Am. Chem. Soc. **109**, 6509 (1987).

- [17] Die thermische Dissoziation ist reversibel. In Benzophenon als Solvens wird sie zurückgedrängt und es kommt zu Folgereaktionen mit noch nicht identifizierten Produkten.
- [18] Noch ungeklärt ist die starke Farbvertiefung von blaßgelb (Verbindung **1**) nach dunkelrot (**2**), die auf charge-transfer Prozesse im Addukt deutet.
- [19] E. B. Fleischer, N. Sung und S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* **72**, 4311 (1968).
- [20] A. E. Reed, C. Schade, P. v. R. Schleyer, P. Vishnu Kamath und J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 67, zit. Lit.
- [21] Eine Strukturanalyse steht allerdings noch aus: C. Couret, J. Escudié, J. Satgé und M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4411 (1987).
- [22] N. Wiberg und Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119**, 2980 (1986); N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim und K. Schurz, *Chem. Ber.* **120**, 1357 (1987).
- [23] C. Glidewell, persönliche Mitteilung (1988).
- [24] SiR_3^+ ist isovalenzelektronisch mit BR_3 .
- [25] Nach Strukturuntersuchungen ist z.B. bei einigen lithiierten Aminofluorsilanen das Li^+ -Ion nicht N- sondern F-gebunden, wodurch das N-Atom zweifach koordiniert ist. Diese Verbindungen sind somit als LiF-Addukte an Silanimine aufzufassen: R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **315**, C17 (1986); K. Dippel, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick und D. Stalke, *Chem. Ber.* **120**, 611 (1987).
- [26] H. Zimmermann und H. Burzlaff, *Z. Kristallogr.* **170**, 241 (1985).
- [27] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 255 (1982).
- [28] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, *MULTAN-80*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, University of York, England, und Louvain, Belgien (1980).
- [29] G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Herausg.): *Crystallographic Computing 3*, S. 175, Oxford University Press, Oxford, England (1985).
- [30] P. Roberts, G. M. Sheldrick, *XANADU*, University of Cambridge, Cambridge, England (1978).
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- [32] GFMLX, eine stark modifizierte Version von ORFLSD, von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich.
- [33] C. K. Johnson, *ORTEP-II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1976).
- [34] Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53744, der Autoren und des Zeitschriftentitels erfolgen.