

Abb. 2. Elektronen-Absorptionsspektrum (Bereich der $1(\delta \rightarrow \delta^*)$ -Bande) von Verbindungen des Typs $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ bei 77 K in 2-Methylpentan, normiert auf die Energien ihrer vibronischen 0-0-Übergänge. a) $\text{R} = \text{H}$, b) $\text{R} = \text{Me}$, c) $\text{R} = \text{tBu}$, d) $\text{R} = \text{SiMe}_3$. A = Absorptionsmaß.

ausschließlich auf der $\nu(\text{Mo-C})$ -Schwingung basiert. Da die $\delta(\text{M}_2)$ - und die $\delta^*(\text{M}_2)$ -Orbitale in bezug auf die $\delta(\text{CCR})$ -Orbitale nichtbindend sind, scheinen die voneinander abweichenenden relativen vibronischen Aktivitäten der $\nu(\text{Mo-C})$ - und $\nu(\text{Mo-Mo})$ -Schwingungen von **1** grundlegende Unterschiede in der M-C- π -Bindung in Grund- und/oder angeregtem $1(\delta\delta^*)$ -Zustand – verglichen mit anderen $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ -Verbindungen – widerzuspiegeln. Daß **1** sich elektronisch von anderen Dimetallpolyinen unterscheidet, kommt auch in seiner Reaktivität im angeregten Zustand zum Ausdruck: Während sich **2** in Lösungen bei Einstrahlung in die $1(\delta \rightarrow \delta^*)$ -Bande nicht zersetzt, ist **1** unter ähnlichen Bedingungen nur begrenzt haltbar. Ob diese Unterschiede zwischen **1** und substituierten Derivaten $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ von σ - oder π -Effekten der Gruppen R herführen, wird gegenwärtig untersucht.

Zum Abschluß ist es auch interessant, Struktur, spektroskopische und Bindungseigenschaften von **1** mit dem kürzlich beschriebenen Tetraethinylethen **3**^[15] zu vergleichen, dem organischen Analogon, das **1** am nächsten kommt und das der Archetyp der Tetraalkinylethene ist^[16]. Abgesehen von der Tatsache, daß die Ethinylgruppen in **1** nicht in einer Ebene liegen, unterscheiden sich diese kreuzkonjugierten Tetraethinylverbindungen stark in der Zusammensetzung und den Grenzorbitalen ihrer zweikernigen zentralen Einheiten ($\delta(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ -Einheit in **1**^[17] ersetzt durch eine $\pi(\text{C}\equiv\text{C})$ -Einheit in **3**). Zu den spektroskopischen Ähnlichkeiten zwischen **1** und **3** gehören sowohl der Befund, daß das Resonanzsignal des Protons der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Einheit die gleiche chemische Verschiebung aufweist ($\delta = 4.38$) – bei deutlich tieferem Feld als die Protonen von Acetylen ($\delta = 1.80$) – als auch die Tatsache, daß die Energien für die tiefstliegenden elektronischen Übergänge in der Reihenfolge $\text{H} > \text{SiMe}_3 > \text{Ph}$ ^[1, 15, 16] abnehmen. Letzteres gilt für die Verbindungsklassen $[\text{Mo}_2(\text{CCR})_4(\text{PMe}_3)_4]$ und $[\text{C}_2(\text{CCR})_4]$. Darüber hinaus zeigen die entsprechenden Molekülstrukturen deutlich, daß die Bindungsordnungen entlang des „Rückgrats“ der Moleküle alternieren. Diese Ähnlichkeiten stützen unsere Vorschläge^[1–3], wonach die elektronischen Strukturen konjugierter organischer Verbindungen und Übergangsmetallkomplexe Parallelen aufweisen.

Experimentelles

1: Bei 25 °C wurde eine Dimethoxyethan-Lösung von $[\text{nBu}_4\text{N}]^{+}[\text{HF}_2]^{-}$ [8] im Überschuß zu einer Lösung von **2** (5.08 g, 5.73 mmol) [1] im gleichen Lösungsmittel gegeben. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich während des Zutropfens nur wenig; UV/VIS-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab, daß diese nach ca. 30 min abgeschlossen war. Alle leicht flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum entfernt, worauf eine viskose Flüssigkeit zurückblieb; diese wurde mit Pentan extrahiert, der Extrakt filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Das zurückbleibende blaue Pulver wurde durch langsames Zugeben von Acetonitril zu einer Etherlösung dieser Substanz umkristallisiert, worauf man 3.19 g (93 %) **1** als blaue Nadeln erhielt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** bilden sich beim langsamem Abkühlen einer Hexamethyldisiloxan-Lösung von **1** auf –35 °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4.38$ (m, CCH), 1.72 (virtuelles t, $^2J(\text{H}, \text{P}) + ^4J(\text{H}, \text{P}) = 7.65$ Hz, PMe₃); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz): $\delta = 4.38$ (s, 4H, CCH), 1.72 (s, 36H, PMe₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz): $\delta = 133.8$ (d, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 219$ Hz, CCH), 133.4 (br, CCH), 15.3 (q, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 129$ Hz, PMe₃); $^{31}\text{P}\{^{1}\text{H}\}$ -NMR (202 MHz): $\delta = –4.39$ (s). UV/VIS (n-Hexan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 660 (4550), 520 (290), 362 (5140). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 17. Juni 1992 [Z 5397]

- [1] T. C. Stoner, R. F. Dallinger, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5651.
- [2] T. C. Stoner, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4201.
- [3] a) T. P. Pollagi, T. C. Stoner, R. F. Dallinger, T. M. Gilbert, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 703; b) J. Manna, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *ibid.* **1992**, *114*, 9199.
- [4] T. C. Stoner, M. D. Hopkins, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B*, eingereicht.
- [5] E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1988.
- [6] Protodesilylierungen anderer CSiMe₃-Liganden sind bekannt: A. Wong, P. C. W. Kang, C. D. Tagge, D. R. Leon, *Organometallics* **1990**, *9*, 1992; G. M. Janison, A. E. Bruce, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5057.
- [7] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, 1982.
- [8] R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2122.
- [9] Röntgenstrukturanalysendaten von **1**: $P4_32_12$; $a = 12.013(2)$, $c = 20.623(4)$ Å, $V = 2976.1(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.331$ g cm^{–3}, $T = –55$ °C. Alle 2639 unabhängigen Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$) wurden zur Strukturlösung und -verfeinerung benutzt. Semiempirische Absorptionskorrektur (XABS) aller Daten ($\mu\text{Mo}_{\text{K}\alpha} = 10.61$ cm^{–1}). Strukturlösung mit Direkten Methoden, mit denen die Mo- und zwei P-Atome lokalisiert werden konnten; die verbleibenden Nichtwasserstoffatome wurden in sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. $R_F = 0.0319$ und $R_{\text{WF}} = 0.0199$; $A/\rho = 0.46$ e Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] F. A. Cotton, K. J. Wiesinger, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2594, zit. Lit.
- [11] M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1990**, *9*, 816.
- [12] G. J. H. van Nes, F. van Bolhuis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2580.
- [13] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**, S. 176.
- [14] S. K. Dunn, G. E. Ewing, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5294, zit. Lit.
- [15] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698.
- [16] a) Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3563; b) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 498; c) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471.
- [17] Siehe auch Fußnote 19 in Lit. [1].

Silylamine mit pyramidal umgebenem Stickstoff**

Von Karin Ruhland-Senge, Ruth A. Bartlett,
Marilyn M. Olmstead und Philip P. Power*

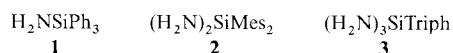
Das erhebliche Interesse an der Natur der Si-N-Bindung in Silylaminen^[1] wurde ausgelöst, als im Jahre 1951 erstmals gezeigt wurde, daß $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ planar gebaut ist^[2]. Über Jahre hinweg konnten Charakteristika wie die kurzen Si-N-Bindungen, die planare Umgebung des Stickstoffs und die relativ geringe Basizität dieser Amine mit einem N-Si-p-d-Bin-

[*] Prof. P. P. Power, Dr. K. Ruhland-Senge, R. A. Bartlett,
Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.

dungsmodell überzeugend erklärt werden. Die Bedeutung einer derartigen Wechselwirkung wurde jedoch besonders aus bindungstheoretischer Sicht lange Zeit in Frage gestellt^[3–5]. Heutzutage ist man der Überzeugung, daß an N-Si-Mehrachbindungen, falls sie in Silylaminen auftreten, eher eine p- σ^* - als eine p-d-Wechselwirkung beteiligt ist^[4–6].

Was nun die Planarität von Molekülen des Typs EX₃ (E = Element der 5. Hauptgruppe, X = Substituent) anbetrifft, so konnte sowohl experimentell^[7b,c] als auch theoretisch gezeigt werden^[7d], daß mit einem Anwachsen des elektropositiven Charakters der Substituenten X (z.B. Ersatz von C durch Si) eine Erniedrigung der Inversionsbarriere an E verbunden ist, die Wahrscheinlichkeit für eine planare Umgebung von E also steigt. So beträgt die Inversionsbarriere in NH₃ 5.8 kcal mol⁻¹, für H₃SiNH₂ wurde dagegen ein Wert berechnet, der nahe 1 kcal mol⁻¹^[8] liegt. Geht man davon aus, daß die Einführung einer Silylgruppe in Ammoniak die Inversionsbarriere auf ca. 1 kcal mol⁻¹ herabsetzt, so würde eine pyramidale Geometrie am Stickstoff nahelegen, daß die Si-N- π -Bindung – bei der planaren Geometrie bevorzugt ist, um die maximale Überlappung der beteiligten Orbitale zu gewährleisten – verhältnismäßig schwach ist. Wir beschreiben nun Synthese und strukturelle Charakterisierung der Silylamine **1–3**.



Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Triph = 2,4,6-Ph₃C₆H₂

Die Wahl fiel auf diese Verbindungen, da in ihnen sterische Effekte am Stickstoff durch zwei Wasserstoffatome als Substituenten minimiert sind. Darüber hinaus wurden auch die elektronischen Einflüsse auf ein Minimum reduziert, da nur ein elektropositiver Substituent verwendet wird. All dies bietet die größtmögliche Gewähr dafür, eine nicht planare Geometrie auch tatsächlich beobachten zu können. Daß dies die richtige Strategie war, zeigen die Strukturen von **1–3**, in denen die Pyramidalisierung am Stickstoff unterschiedlich stark ist.

H₂NSiPh₃ **1** wurde nach einem bekannten Verfahren^[9] hergestellt. Die Synthese der neuen Verbindungen **2** und **3** ist unter *Experimentelles* beschrieben.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **1–3**^[10] sind in den Abbildungen 1–3 gezeigt, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ist klar zu erkennen, daß die Stickstoffzentren in **1–3** pyramidal umgeben sind, mit beträchtlichen Abknickwinkeln ϕ . Die Si-N-Abstände in den drei Verbindungen unterscheiden sich weder drastisch, noch sind sie außerhalb des zu erwartenden Bereichs^[11]. Auch die weiteren Strukturparameter wie Si-C- und C-C-Abstände sind nicht besonders erwähnenswert. Es

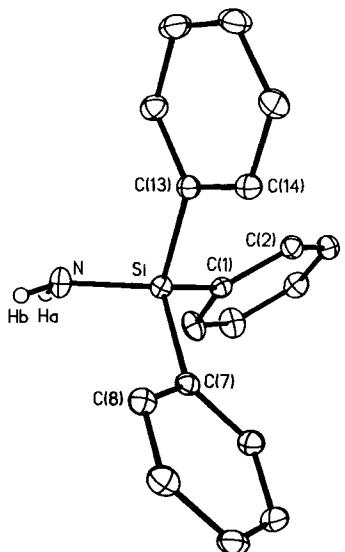


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome weggelassen).

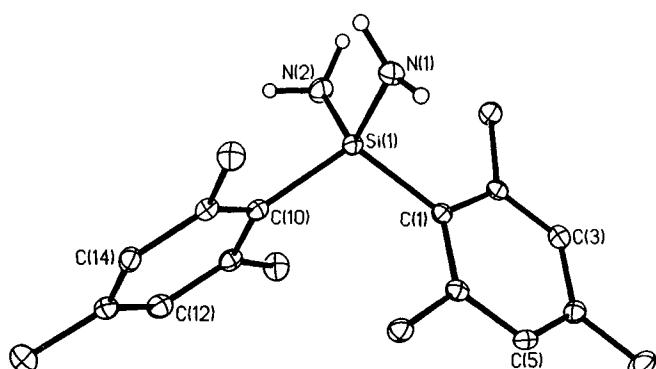


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome weggelassen).

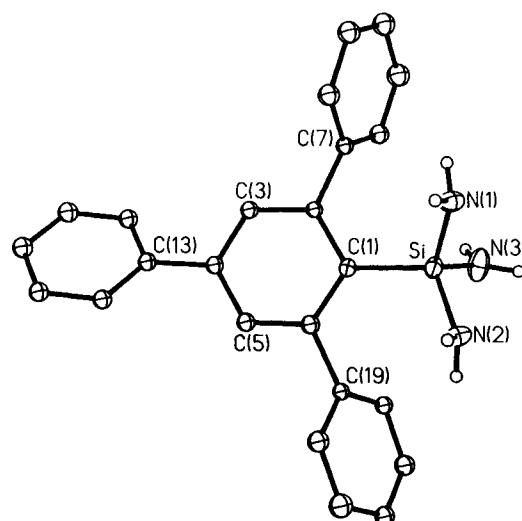
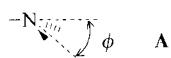


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome weggelassen).

Tabelle 1. Wichtige Strukturdaten von **1–3**.

Parameter	1	2	3
Si-N [Å]	1.711(2)	1.713(2), N(1) 1.717(2), N(2)	1.710(6), N(1) 1.710(7), N(2) 1.708(7), N(3)
$\Sigma \times N^\circ$ [a]	351.9	350.2, N(1) 344.8, N(2)	344.1, N(1) 349.2, N(2) 358.1, N(3)
ϕ [b]	25.5	30.5, N(1) 33.9, N(2)	37.0, N(1) 29.9, N(2) 14.6, N(3)

[a] Winkelsumme am N. [b] ϕ = Abknickwinkel am N, siehe Formel A.



liegen keine ungewöhnlichen Bindungswinkel vor, und es gibt keine Hinweise auf größere sterische Hinderung oder Wechselwirkungen mit den N-H-Gruppen, was die Pyramidalisierung an den Stickstoffatomen sofort erklären würde.

Die Strukturen von **1–3** sind die ersten röntgendiffraktionsanalytisch charakterisierten acyclischen^[12] Silylamine, bei denen eine beträchtliche Pyramidalisierung am Stickstoff vorliegt. Verbindung **3** ist als erste stabile Verbindung mit drei NH₂-Gruppen an einem Siliciumatom ebenfalls präzedenzlos. Pyramidal umgebener Stickstoff in Silylaminen folgte auch aus Elektronenbeugungsuntersuchungen an H₃SiNMe₂ und verwandten Verbindungen^[13]. Die Struktur von H₃SiNMe₂ wurde später in Frage gestellt und es wurde behauptet, die Meßdaten schließen eine planare Umgebung am Stickstoff nicht aus^[14]. Weitere Studien ergaben ein planares Gerüst in der Gasphase und schwach pyramidal umgebenden Stickstoff (Winkelsumme am N ca. 358°) im Kristall^[15]. Ein wichtiges Charakteristikum der Daten in Tabelle 1 ist die Übereinstimmung der Si-N-Abstände in allen drei Verbindungen. Alles in allem deutet die Pyramidalisierung am Stickstoff und die gleichbleibenden Si-N-Abstände darauf hin, daß der π-Anteil der Si-N-Bindung in Silylaminen, sei er nun vom p-σ*- oder p-d-Typ, nur einen äußerst geringen, wenn nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Struktur hat. Wenn man von π-Bindung in Si-N-Verbindungen sprach, so wurde der Planarität am Stickstoff und der Kürze der N-Si-Bindungen stets große Bedeutung beigegeben. Wie zuvor bemerkt, ist jedoch die Inversionsbarriere in Silylaminen recht gering (ca. 1 kcal mol⁻¹)^[8]. Auch ist bei allen Stickstoffzentren in **1–3** eine planare Umgebung möglich, um die maximale π-Überlappung zu gewährleisten. Die Beschränkung der N-Si-Abstände auf den engen Bereich von 1.708(7)–1.717(2) Å legt nahe, daß eine N → Si-Elektronenpaardonor-Wechselwirkung ebenfalls keine große Rolle spielt^[11]. Hier hätte man eine größere Variabilität erwarten können, da das Ausmaß der dative Bindung über das von jedem einzelnen Stickstoffatom zur Verfügung gestellte freie Elektronenpaar (und somit die π-Bindung) in dem Maße abnehmen sollte, wie die Zahl der Stickstoffatome wächst, was in der Anhäufung negativer Ladung am Silicium begründet ist.

Die Si-N-Abstände in **1–3** sind etwas geringer als der vorgesagte Wert von 1.75 Å, bei dem auch ein ionischer Beitrag berücksichtigt wird^[11]. Sie sind jedoch näher an der Si-N-Bindungslänge der sterisch nicht gespannten Verbindung N(SiH₂Ph)₃^[16]. Es ist unwahrscheinlich, daß die Pyramidalisierung am Stickstoff in den Verbindungen **1–3** lediglich von äußeren Faktoren wie Packungseffekten herrührt, da diese Pyramidalisierung in allen drei Molekülen auftritt. Eine zutreffendere Erklärung für die Tatsache, daß sogar bei einer sehr niedrigen Inversionsbarriere ein pyramidal umgebener Stickstoffatom beobachtet werden kann, ist im verminderten sterischen Zwang (Wasserstoffsubstituenten)^[16] und in der größtmöglichen Verringerung induktiver Effekte zu suchen (lediglich ein Silylsubstituent).

Experimentelles

2: Unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wurde Mes₂SiCl₂^[17] (3.37 g, 10 mmol) in flüssigem Ammoniak (100 mL) gelöst und 4 h unter Rückfluß erwärmt (Trockeneiskühlert). Der Ammoniak wurde verdampft und der weiße Rückstand in warmem Diethylether (100 mL) aufgenommen. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat auf 20 mL eingeeignet. Lagern bei -40°C ergab farblose Kristalle von **2** in quantitativer Ausbeute. Fp = 125–126 °C (NH₃-Entwicklung bei > 200 °C). IR: vN-H = 3495, 3455, 3449, 3430, 3370, 3350 cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.831 (s, 4H, NH), 2.137 (s, 6H, p-CH₃), 2.392 (s, 12H, o-CH₃), 6.738 (s, 4H, m-H).

3: Li(OEt₂)₂ Triph (5.71 g, 10 mmol)^[18] wurde in einer Mischung aus *n*-Hexan (100 mL) und Diethylether (100 mL) gelöst und diese mit einem Eisbad gekühlt. Frisch destilliertes SiCl₄ (1.7 g, 10 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde zugeropft, wobei sich augenblicklich ein weißer Niederschlag bildete. Die Reak-

tionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde filtriert und die Lösungsmittel entfernt, worauf rohes TriphSiCl₃ als weißer Feststoff zurückblieb. Dieser wurde mit einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt und Ammoniak (150 mL) zugegeben. Die Reaktion setzte unmittelbar nach Zugabe ein, wie an der Bildung eines voluminösen weißen Niederschlags zu erkennen war. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluß erwärmt (Trockeneisküller). Der Ammoniak wurde verdampft, der Rückstand mit 100 mL warmem Diethylether extrahiert und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde auf 30 mL eingeeignet und auf -20 °C gekühlt, wobei sich farblose Kristalle von **3** bildeten. Ausbeute 2.72 g, 71%. Fp = 118–120 °C (NH₃-Entwicklung). IR: vN-H = 3465, 3460, 3440, 3378, 3345, 3335 cm⁻¹. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.284 (s, 6H, NH), 6.9 (m, 17H, Triph).

Eingegangen am 15. Oktober 1992 [Z 5630]

- [1] a) H. Kwart, K. King, *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*, Springer, Berlin, 1977; b) Y. Apeloig, *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, Kap. 2.
- [2] K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6491. Die Struktur von N(SiH₃)₃ wurde auf dem XII International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York, September 1951 und auf dem International Congress of Crystallography, Stockholm, Juli 1951, bekanntgegeben.
- [3] J. M. Lehn, B. Munsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 994.
- [4] C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, 49.
- [5] B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, Y. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 260.
- [6] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985.
- [7] a) J. D. Andose, J. M. Lehn, K. Mislow, J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4050; b) J. Stockhouse, R. D. Baehler, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3437, 3441; c) S. J. Brois, *Trans. NY Acad. Sci.* **1969**, 31, 931; d) K. Mislow, *ibid.* **1973**, 34, 227; d) C. C. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5649.
- [8] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 45. Nach diesen Berechnungen (6–31 G*) hat H₂NSiH₃ eine Si-N-Bindungslänge von 1.729 Å und ΣN beträgt 350.8° (vgl. die entsprechenden Werte für H₂NSiPh₃ in Tabelle 1). Darüber hinaus weist die Si-N-Bindung keinen Mehrfachbindungscharakter auf.
- [9] C. A. Kraus, R. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 2739.
- [10] Kristalldaten für **1–3** bei 130 K; Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). **1:** $a = 8.912(1)$, $b = 9.302(2)$, $c = 10.798(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.58(1)$, $\beta = 82.27(1)$, $\gamma = 65.99(1)^\circ$, Raumgruppe, *P1*, 2719 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.037$. **2:** $a = 10.113(1)$, $b = 16.908(4)$, $c = 19.545(4) \text{ \AA}$, Raumgruppe *Pbca*, 2612 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.040$. **3:** $a = 10.394(3)$, $b = 6.190(5)$, $c = 31.599(11) \text{ \AA}$, $\beta = 99.65(2)^\circ$, Raumgruppe *P2₁/c*, 964 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.055$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56886, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] a) E. Lukevics, O. Pudova, R. Sturkovich, *Molecular Structure of Organosilicon Compounds*, Ellis-Horwood, Chichester, 1989; b) W. S. Sheldrick, *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, Kap. 3. Die Si-N-Abstände in fast allen neutralen Silylaminen liegen zwischen 1.70 und 1.76 Å. Dies ist beträchtlich kürzer als die Summe der Radien von Silicium (1.17 Å) und sp²-hybridisiertem Stickstoff (0.7 Å), also 1.87 Å. Korrigiert man diesen Wert um ionische Beiträge, indem man Allred-Rochow-Elektronegativitäten und die Schomaker-Stevenson-Gleichung, $r_{AB} = r_A + r_B - 0.09 |EN_A - EN_B|$, benutzt, so berechnet sich der Si-N-Abstand zu 1.75 Å. Wendet man die modifizierte Gleichung $r_{AB} = r_A + r_B - 0.085 |EN_A - EN_B|^{1.4}$ von Haaland und Blom an (R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 129, 21), so ergibt sich ebenfalls ein Si-N-Abstand von 1.75 Å.
- [12] Ein pyramidal umgebenes Stickstoffatom (Winkelsumme am N = 346.8°) im bicyclischen Silylamin N[Si(Bu2Si2CHCMe2SCHiPr)Bu2] gefunden. In diesem Falle können die der Umgebung des Stickstoffatoms auferlegten geometrischen Beschränkungen die Inversionsbarriere beträchtlich erhöhen [7]; M. Weidenbruch, B. Flintzer, S. Pohl, D. Haase, J. Martens, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, C1.
- [13] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1970**, 6, 231.
- [14] P. Livant, M. L. McKee, D. Worley, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 895.
- [15] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robinson, D. E. Smith, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 91.
- [16] Es ist auch möglich, allein durch sterische Überfüllung eine planare Umgebung des Stickstoff's zu erreichen, wie das Beispiel NiPr₃ zeigt: H. Bock, I. Göbel, Z. Haylas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 187. Im Gegensatz dazu liegt trotz der Aufhebung des sterischen Zwanges in Trisilylaminen wie N(SiH₂Ph)₃ im Kristall immer noch ein planar umgebener Stickstoffatom vor: N. Mitzel, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2711.
- [17] N. Wiberg, B. Neruda, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 740.
- [18] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 1.