

einer vollständigen Besetzung der Quecksilberpositionen). Sowohl der Besetzungsfaktor für die Punktlage 3b (Na1, Zentrum der Oktaederlücke) als auch die erwähnten, zur Simulation der delokalisierten Elektronendichte eingeführten Split-Positionen (Na1a–Na1d) konvergieren jedoch wegen starker Korrelationen in den Verfeinerungsrechnungen bei physikalisch sinnlosen Werten.

Eingegangen am 22. Mai 1993 [Z 6096]

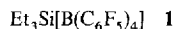
- [1] H. J. Deiseroth, D. Toelstede, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 43–48.
 [2] H. J. Deiseroth, M. Rochnia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 35–38.
 [3] H. J. Deiseroth, D. Toelstede, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 103–109.
 [4] Probenpräparation: Vorversuche mit Proben unterschiedlicher Bruttozusammensetzung ergaben, daß für röntgenographische Untersuchungen geeignete, silbermetallisch glänzende, luftempfindliche Einkristalle von β -Na₃Hg mit tetraedrischem Habitus ($\varnothing \approx 0.25$ mm) erhalten werden, wenn man Proben mit der Bruttozusammensetzung Na_{2.85}Hg bei $T = 50^\circ\text{C}$ 30 Tage temperiert und anschließend kurz in einer Methanol/Trockeneis-Kältemischung abschreckt. Der Schmelzregulus wird im Achatmörser unter Schutzgas mechanisch zerkleinert und die unter dem Mikroskop ausgelesenen Kristalle in den Markröhrchen mechanisch „verkeilt“. Aus Proben mit einer Zusammensetzung Na₃Hg ($x < 2.85$) bildet sich neben β -Na₃Hg die Verbindung Na₃Hg₃. Natriumreichere Proben ergeben von Schmelze umgebene β -Na₃Hg-Kristalle.
 [5] Kristallographische Daten für β -Na₃Hg: Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 5.404(1)$, $c = 13.420(4)$ Å, $\mu = 340.7\text{ cm}^{-1}$, (rhomboedrische Zelle: $a = 5.454(1)$ Å, $\alpha = 59.4^\circ$), CAD4-Einkristalldiffraktometer, $T = 42^\circ\text{C}$, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$, Kristallabmessungen: $0.21 \times 0.18 \times 0.25\text{ mm}^3$, 287 beobachtete symmetrieunabhängige Reflexe, davon 154 mit $I > 2.5\sigma(I)$, Gütefaktoren: $R_{\text{int}} = 0.055$ (nur Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.089$ (alle Reflexe), empirische Absorptionskorrektur: ψ -Scan, Fehlerbreite: $\pm 1.5\text{ e}^- \text{ Å}^{-3}$, Atomkoordinaten (bezogen auf die hexagonale Aufstellung von $R\bar{3}m$): Na1 (3b): 0,0,0,5 Idealposition im Zentrum der Oktaederlücke! Splitpositionen (siehe Text): Na1a (6c) 0,0,0,401; Na1b (18h) 0,032, –0,032, 0,071; Na1c (18h) 0,425, 0,575, 0,145; Na1d (18h) 0,103, –0,103, 0,059; Na2 (6c): 0,0,0,245(2), Idealposition im Zentrum der Tetraederlücke: $z = 1/4$, (siehe Text); Hg (3a): 0,0,0; alle Strukturrechnungen wurden mit dem Programmsystem NRCFAX [6] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57360, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 384–387.

Die Suche nach einem isolierbaren Silyl-Kation muß weitergehen**

Von Paul von Ragué Schleyer*, Peter Buzek, Thomas Müller, Yitzhak Apeloig* und Hans-Ulrich Siehl*

Die seit über vierzig Jahren andauernden Suche nach einem isolierbaren Kation R_3Si^+ [1, 2] schien kürzlich erfolg-

reich beendet zu sein: Lambert, Zhang, Stern und Huffman^[1a] berichten über die Struktur eines Salzes (**1**) im Kristall, dessen Silyl-Kation nicht durch das Anion koordiniert ist und das nur eine schwache Koordination zu Solvensmolekülen aufweist. Als Gegenion diente das sehr schwach nucleophile Anion Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.



Die Strukturanalyse ergab, daß pro Formeleinheit **1** ein Molekül des als Solvens verwendeten Toluols im Kristall vorhanden ist. Die Autoren behaupten, daß das Silyl-Kation und das Toluolmolekül keinen σ -Komplex bilden, da die Toluoleinheit nahezu planar und der Si-C_(Ring)-Abstand relativ groß (2.18 Å) ist. Zwei Eigenschaften der Struktur sprechen jedoch gegen diese Interpretation: Die R₃Si-Substruktur ist nicht planar – der mittlere C-Si-C-Bindungswinkel beträgt 114° –, und die gemessene ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung ($\delta = 81.8$, in Toluol)^[1b] weicht sehr stark von der für ein planares Me_3Si^+ -Ion mit der IGLO-Methode berechneten Verschiebung von $\delta = 355$ ab^[3]. Die Autoren führen diese Diskrepanz auf die Pyramidalisierung der R₃Si-Gruppe zurück, die eine Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -Signals zur Folge haben soll. Sie kommen zu dem Schluß: „This structure, albeit non-planar, is best termed a stable silyl cation because it entirely lacks coordination to the anion, the distance to the weakly coordinating toluene is unprecedented for bonding, and the toluene lacks any of the geometric characteristics of the σ -complex“^[4]. Wir bestreiten diese Interpretation und liefern im folgenden wichtige Belege dafür, daß im untersuchten Salz **1** · Toluol ein $[\text{R}_3\text{Si-Toluol}]^+\sigma$ -Komplex, also ein Arenium-Ion, vorliegt, in dem die positive Ladung zum erheblichen Teil in den aromatischen Ring delokalisiert ist.

Unsere Beweisführung gründet sich auf die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen^[5] für die $[\text{Me}_3\text{Si-Toluol}]^+$ -**2**, $[\text{Me}_3\text{Si-Benzol}]^+$ - und $[\text{H}_3\text{Si-Benzol}]^+$ -Komplexe **3** als strukturähnliche Modelle für den $[\text{Et}_3\text{Si-Toluol}]^+$ -Komplex in **1** · Toluol. Die Strukturen wurden auf dem HF/3-21G-, HF/3-21G(*)- und HF/6-31G*-Niveau und für die $[\text{H}_3\text{Si-Benzol}]^+$ -Struktur auch auf dem MP2(fc)/6-31G*-Niveau, d.h. unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelation, vollständig geometrieoptimiert^[6]. Alle Rechnungen führten nicht nur zu sehr ähnlichen Geometrien, sondern gaben auch die wesentlichen Merkmale der röntgenographisch ermittelten Struktur von **1** · Toluol sehr genau wieder. Abbildung 1 zeigt daher exemplarisch nur die HF/6-31G*-Geometrie von **2** sowie die MP2(fc)/6-31G*-Geometrie von **3**. Der Si-C_(Ring)-Abstand, der mittlere Bindungswinkel von 114° in der Silylgruppe und die fast perfekte Planarität des Sechsrings entsprechen recht genau den für **1** · Toluol berichteten Daten^[1a]. Carbokationen werden durch vicinale Silylgruppen stark stabilisiert^[6, 7]. Daher zeigte die *ipso*-Position in Silyl-substituierten Arenen eine erhöhte Protonenaffinität^[8, 9]. Durch Si-C-Hyperkonjugation werden die Si-C_(Ring)-Abstände in **2**, **3** und **1** · Toluol auf ca. 2.1 Å vergrößert^[6]. Die C-C⁺-Bindungen in solchen X-C-C⁺-Einheiten (X = R₃Si) sind dagegen verkürzt, wie ein Vergleich der C_{*ipso*}-C_{*ortho*}-Abstände in **2** (1.429 Å) und in **3** (1.428 Å) mit dem im Benzenium-Ion (1.464 Å) zeigt^[10]. In Arenium-Ionen mit stark hyperkonjugativ stabilisierenden Substituenten in der *ipso*-Position ist keine große Bindungslängenalternanz (chinoide Verzerrung) zu erwarten. Im Phenonium-Ion C₆H₅⁺ **4**, in dem die positive Ladung durch ausgeprägte hyperkonjugative Wechselwirkung mit den gespannten Bindungen des Dreirings

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, P. Buzek
 Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
 D-91054 Erlangen
 Telefax: Int. + 9131/85-9132
 Prof. Dr. Y. Apeloig, Dr. T. Müller
 Department of Chemistry
 Technion-Israel Institute of Technology
 32000 Haifa (Israel)
 Priv.-Doz. Dr. H.-U. Siehl
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
 Telefax: Int. + 7071/29-5244

[**] In Teilen vorgetragen auf dem Third World Congress, World Association of Theoretical Organic Chemists (WATOC), Toyohashi, Japan, 1993. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation, der Minerva-Stiftung, dem Wolf Fund for the Promotion of the Sciences and the Arts, verwaltet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, und dem Alexander Goldberg Memorial Fund (Technion) gefördert. Wir danken Prof. G. A. Olah für den Vorabdruck eines Manuskripts, in dem über ähnliche Ergebnisse berichtet wird.

[*] MP2 = Möller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung; fc = frozen core, d.h. die Nichtvalenzelektronen bleiben unkorreliert.

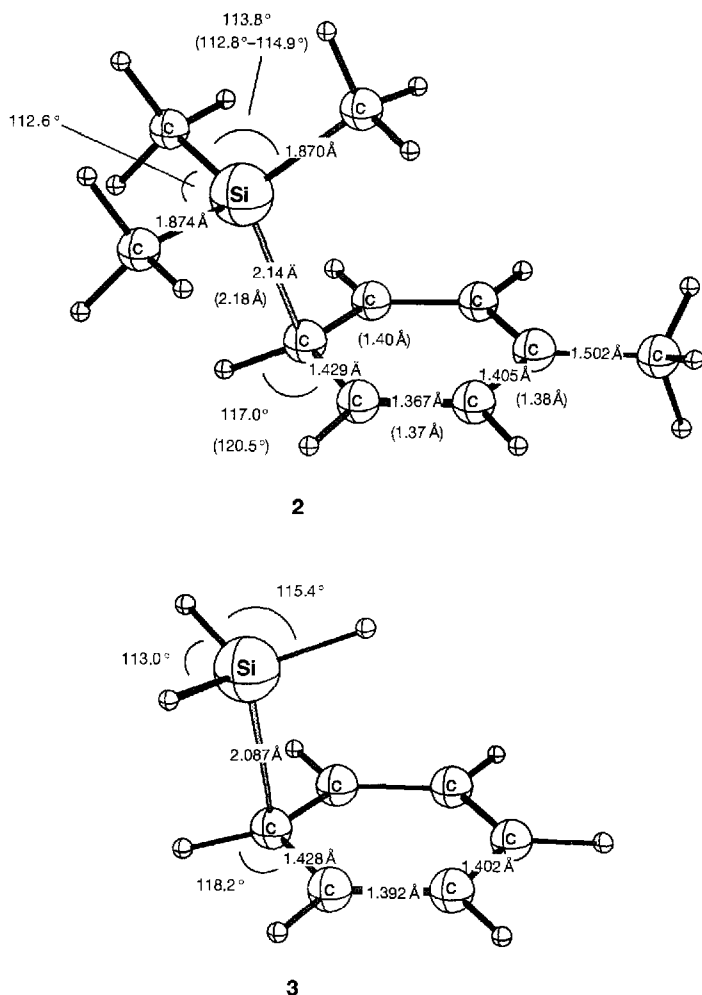
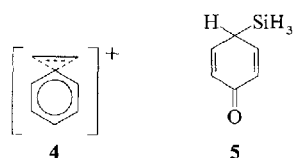


Abb. 1. Die mit ab-initio-Methoden bestimmten Geometrien des $[\text{Me}_3\text{Si-Toluol}]^+$ -Komplexes **2** (HF/6-31G*, $E = -677.31182$ Hartree) und des $[\text{H}_3\text{Si-Benzol}]^+$ -Komplexes **3** (MP2(fc)/6-31G*, $E = -521.94073$ Hartree). Die Werte bei **2** in Klammern zeigen zum Vergleich die experimentellen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von $1 \cdot \text{Toluol}$ [1 a]. Beachtenswert ist die große Ähnlichkeit der Struktur **2** mit der auf höherem Theorieniveau berechneten Struktur **3**.

stabilisiert wird, sind die berechneten C-C-Abstände (MP2(fc)/6-31G*) des Sechsrings alle sehr ähnlich ($1.401 \pm 0.018 \text{ \AA}$)^[10].



Untersuchungen von Komplexen aus Silyl-Kationen und Arenen durch Hochdruck-Massenspektrometrie haben gezeigt^[8,9], daß die Energien für die Bindung des Me_3Si -Kations an Benzol, Toluol (Tabelle 1) und andere Arene fast so groß sind wie die für die Bindung an Wasser ($30.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und schwächere Sauerstoffbasen (z. B. CH_3OH $39.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[11]. Auch für die direkte aromatische Substitution und für andere Reaktionen konnte gezeigt werden, daß σ -Komplexe als Zwischenstufen auftreten^[8,9b]. Die von uns berechneten Bindungsenergien (Tabelle 1), bezogen auf die isolierten R_3Si^+ - und Arenmoleküle, stimmen sehr gut mit den gemessenen Daten überein. Obwohl diese

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Assoziationsenergien [kcal mol^{-1}] für die Reaktion von Silyl- und *tert*-Butyl-Kationen mit Arenen.

Arenium-Ion	Methode	Assoziationsenergie [a]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3^+$	HF/3-21G(*)//3-21G(*)	-51.1
	HF/6-31G*//6-31G*	-47.1 [b]
3 (Abb. 1)	MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*	-54.8 [b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3^+$	HF/3-21G(*)//3-21G(*)	-25.2
	HF/6-31G*//6-31G*	-20.5
	MP2(fc)/6-31G*//HF/6-31G*	-31.1
	exp.	-23.9 ± 0.4 [c]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CMc}_3^+$ <i>ipso</i> (6)	MP2(fc)/6-31G*//HF/6-31G*	-14.9
<i>para</i> (8 , R = <i>t</i> Bu)	MP2(fc)/6-31G*//HF/6-31G*	-21.1
	exp.	$-(22 \pm 2)$ [d, e]
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3^+$	HF/3-21G(*)//3-21G(*)	-29.7
2 (Abb. 1)	HF/6-31G*//6-31G*	-25.1
	MP2(fc)/6-31G*//HF/6-31G*	-34.2
	exp.	-28.4 ± 0.4 [f]
$\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5\text{SiMe}_3^+$	exp.	-31.3 ± 0.3 [f]
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CMc}_3^+$	exp.	$-(29.1 \pm 0.3)$ [e, f]
$\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5\text{CMc}_3^+$	exp.	$-(28.6 \pm 0.8)$ [e, f]

[a] Nullpunktsenergie(ZPE)-Korrekturen, berechnet auf dem HF-Niveau und skaliert mit dem Faktor 0.89, sind enthalten. [b] Für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3^+$ ergibt die Counterpoise(CP)-Methode für den Fehler durch die Überlagerung der Basisätze auf dem HF/6-31G*//HF/6-31G*-Niveau 1.97 und auf dem MP2/6-31G*-Niveau mit gleicher Geometrie $4.72 \text{ kcal mol}^{-1}$. Für die anderen berechneten Assoziationsenergien sind ähnliche Korrekturen anzunehmen. Damit würden die MP2-Daten von **2** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3^+$ mit den angegebenen experimentellen Werten noch besser übereinstimmen. [c] Lit. [8a]. [d] Lit. [11]. [e] Diese experimentellen Werte gelten für umgelagerte Isomere mit niedrigerer Energie, d. h. für **8** anstelle von **7**; vergleiche Lit. [8 b, 9 d] und Text. [f] Lit. [8 b].

Daten nur für die Gasphase gültig sind, können die Assoziationsenergien der Komplexe in unpolaren Medien, wie sie bei den Experimenten von Lambert et al. verwendet wurden, als nahezu gleich groß angenommen werden.

Eine „Natural population analysis“^[(12)] der HF/6-31G*-Wellenfunktion ergibt für die Si-C-Bindung in **3** eine Bindungsordnung (nach Wiberg) von 0.44. Sie ist damit etwa halb so groß wie die der polaren kovalenten Si-C-Bindungen in den neutralen Modellverbindungen Methylsilan (0.82) und Phenylsilan (0.77). Ein erheblicher Teil der positiven Ladung in den Arenkomplexen ist in den Sechsring delokalisiert, +0.29 in **2** und +0.27 in dem weniger stark gebundenen $[\text{Me}_3\text{Si-Benzol}]^+$ -Komplex. Die komplementäre positive Ladung der kleineren H_3Si -Gruppe in **3** ist mit +0.62 nur ca. 36% größer als die in neutralen Modellverbindungen: Die Ladung der H_3Si -Gruppe in der neutralen, chinoiden Modellverbindung **5** ist +0.49, in Methylsilan +0.43 und in Phenylsilan +0.45.

Durch IGLO-Berechnungen^[13d] der ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung werden die Konsequenzen der Komplexbildung besonders deutlich. Eine Pyramidalisierung von Silyl-Kationen führt zu einer größeren Entschirmung, wie sie analog auch für das Carbokation CH_3^+ berechnet wurde^[13b], und nicht zum entgegengesetzten Effekt, wie von Lambert et al. postuliert wird: Die IGLO-Berechnung (Basis II/HF/6-31G*) für ein verzerrtes Me_3Si^+ -Ion mit einem mittleren C-Si-C-Winkel von 114° , wie er für $1 \cdot \text{Toluol}$ experimentell ermittelt wurde^[1a], ergibt eine ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 368$, weit entfernt von dem berichteten experimentellen Wert ($\delta = 83.6$ in Benzol)^[1b]. Im Gegensatz dazu führt eine IGLO-Rechnung für den $[\text{Me}_3\text{Si-Benzol}]^+$ -Komplex (DZ-Basis (C,H), Basis II (Si)//HF/6-31G*) zu einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 80.9$, der mit dem experimentellen Wert gut übereinstimmt. Eine IGLO-Rechnung mit den gleichen Basissätzen ergibt für den $[\text{Me}_3\text{Si-Toluol}]^+$ -Komplex **2** eine chemische Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 60$. Diese berechneten ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen entsprechen dem von Lambert und Zhang

berichteten Trend^[1b], da die Assoziationsenergie von R_3Si^+ bezüglich Toluol größer ist als bezüglich Benzol (vgl. Tabelle 1).

Carbokationen werden durch α -ständige Alkylgruppen besser als durch β -ständige stabilisiert. Im Gegensatz dazu führen Silylgruppen in β -Position zu einer besseren hyperkonjugativen Stabilisierung des Carbokations als solche in α -Position (vgl. Schema 1)^[6, 7, 13, 14]. Daher ist die Protonierung von Silylarenen in *ipso*-Position thermodynamisch bevorzugt (Schema 1), und die entstehenden Arenium-Ionen wie **2** und **3** zeigen keine Tendenz zur Umlagerung durch 1,2-H-Verschiebungen^[8, 9]. Die Bindungs- und Strukturparameter des aus Me_3Si^+ und Benzol gebildeten Arenium-Ions $C_6H_6SiMe_3^+$ (ähnlich **2** in Abb. 1) und des im ersten Schritt der Assoziation von Me_3C^+ an Benzol gebildeten Arenium-Ions $C_6H_6CMe_3^+$ **6** (Abb. 2) sind sehr unterschiedlich. Das *tert*-Butyl-substituierte Arenium-Ion **6** zeigt zwar

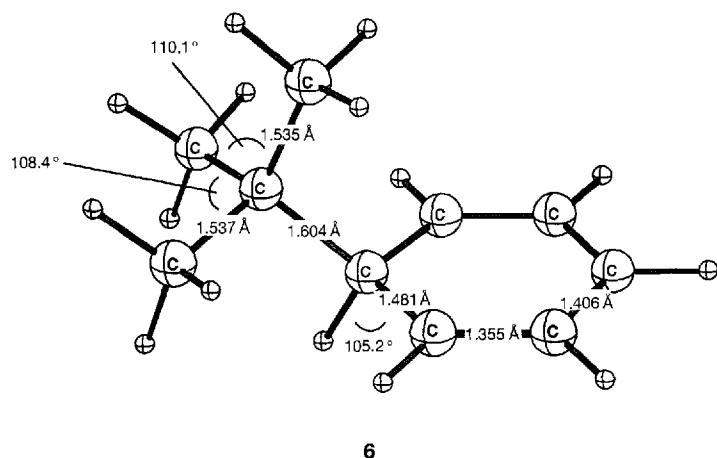
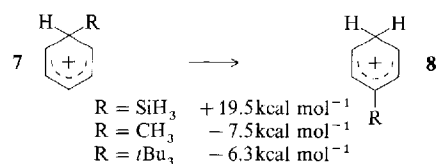


Abb. 2. Die mit ab-initio-Methoden bestimmte Geometrie des $[Me_3C-C_6H_5]^+$ -Komplexes **6** (HF/6-31G*, $E = -387.15397$ Hartree).

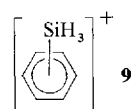
ebenfalls eine verlängerte Bindung zwischen dem Substituenten und dem *ipso*-C-Atom ($r_{C-C} = 1.604$ Å, HF/6-31G*), die Bindungswinkel innerhalb der *tert*-Butylgruppe entsprechen jedoch nahezu Tetraederwinkeln, und die C-C-Bindungslängen des Rings zeigen größere Alternanz. Der kovalente Anteil der C-SiR₃-Bindung von Silylgruppen ist wegen der effektiveren C-Si-Hyperkonjugation geringer als der von C-CR₃-Bindungen. Die Verlängerung der Si-C_{*ipso*}-Bindung, die geringe Verzerrung der Arenstruktur und die Aufweitung des R-Si-R-Winkels der R₃Si-Gruppe von 109.5 auf ca. 114° in **2** (und in **3**) sind alles Folgen der C-Si-Hyperkonjugation.

Die berechneten Daten (Tabelle 1) zeigen, daß Me_3C^+ sehr viel schwächer an Benzol bindet als Me_3Si^+ . Analoges gilt für die Assoziation an andere Arene. Die durch Hochdruck-Massenspektrometrie ermittelten Assoziationsenergien für Me_3Si^+ und Me_3C^+ dagegen sind ähnlich^[10] (Tabelle 1), beziehen sich aber auf unterschiedliche Gesamtreaktionen. Im Gegensatz zum Silylkomplex **2** lagert sich der im ersten Schritt der Reaktion von Me_3C^+ mit Arenen gebildete *ipso*-Komplex (für Benzol z.B. **6**) während der Messung in andere Isomere um, z.B. in die *para*-Verbindung **8** ($R = tBu$), in denen die Alkylgruppe das Cyclohexadienyl-Kation besser stabilisieren kann^[8, 9]. Für die Umwandlung **6** (\cong **7** ($R = tBu$)) \rightarrow **8** ($R = tBu$) (Schema 1) wird eine exotherme Isomerisierungsenergie von 6.3 kcal mol⁻¹ berechnet. Wird die *tert*-Butylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt, ist die *ipso* \rightarrow *para*-Isomerisierungsenergie (**7** \rightarrow **8** ($R = Me$)) nahezu unverändert (-7.5 kcal mol⁻¹). Im Ge-



Schema 1. Relative Energien isomerer $C_6H_6R^+$ -Strukturen. Theorieniveaus: MP2(fc)/6-31G*//HF/6-31G* + ZPE für $R = tBu$ und MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G* + ZPE für $R = SiH_3$ und $R = CH_3$.

gensatz dazu ist die *ipso*-Silylverbindung **3** (\cong **7** ($R = SiH_3$)) nach unseren Berechnungen 19.5 kcal mol⁻¹ stabiler als ihr *para*-Isomer **8** ($R = SiH_3$) (Schema 1). Der π -Komplex $[H_3Si-Benzol]^+$ **9** mit C_{3v} -Symmetrie, der früher^[8a] als eine mögliche Struktur vorgeschlagen wurde, liegt energetisch sehr viel höher, 28.2 kcal mol⁻¹ relativ zu **3** (MP2(fc)/6-31G*//MP2(fc)/6-31G*), zeigt ein Paar entartete imaginäre Frequenzen und entspricht somit keinem Minimum.



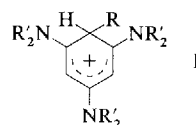
Die hier vorgelegten Ergebnisse sprechen dafür, daß die Verbindung **1** · Toluol, von der Lambert et al. die Struktur im Kristall bestimmt haben, das Arenium-Ion $[Et_3Si-Toluol]^+$, also einen gebundenen σ -Komplex enthält, der den von uns berechneten Modellverbindungen (Abb. 1 und Tabelle 1) ähnelt. Benzol und Toluol sind keine schwachen Basen gegenüber Silyl-Kationen. Vielmehr entstehen Silylarenium-Ionen, die mit den heteroatomgebundenen Silyl-komplexen von Reed et al.^[4] und den von McClelland et al.^[15] durch Flash-Photolyse erzeugten β -silylsubstituierten Cyclohexadienyl-Kationen vergleichbar sind. In keinem Falle wurden freie Silyl-Kationen nachgewiesen. Selbst eine geringe Pyramidalisierung am Siliciumatom ist ein überzeugender Beweis für eine Komplexierung, da Silyl-Kationen an sich planar sind^[13]. Die Suche nach dieser schwer faßbaren Spezies muß also weitergehen.

Eingegangen am 15. Juli,
ergänzte Fassung am 23. August 1993 [Z 6216]

- [1] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, 260, 1917; siehe auch J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1993**, 71 (26), 7; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383; c) F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1967; F. R. Price, *ibid.* **1948**, 70, 871; C. G. Swain, R. M. Esteve, Jr., R. H. Jones, *ibid.* **1949**, 71, 65.
- [2] a) Übersicht: siehe Lit. [3c, 4, 10, 13] und J. B. Lambert, W. J. Schultz, Jr. in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Part 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 16, S. 1007; b) P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333; c) C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 405, 173; d) G. A. Olah, L. Heiliger, X. Y. Li, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5991.
- [3] a) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, 23, 165; b) Tabelle 24 in [3a]; c) G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, J. Bausch, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7737. d) Die berechneten chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS (Basis II/6-31G*).
- [4] Einem iPr_3Si -Komplex mit dem nichtnucleophilen Anion $Br_3CB_3H_5$ mit ähnlichen Röntgenstrukturdaten wie Komplex **1** · Toluol, z.B. einer langen Si-Br-Bindung und einem mittleren C-Si-C-Winkel von 115.8(2.0)°, sowie einer NMR-Verschiebung $\delta(^{29}Si)$ von 97.9 (in Toluol), wurde etwa ein Drittel Silyl-Kationen-Charakter zugeschrieben: Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelínek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 384.
- [5] a) GAUSSIAN 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, G. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schle-

- gel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992; b) W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [6] Cf. a) M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 819; b) H. Vančik, K. Percac, P. Buzek, P. von R. Schleyer, *ibid.* eingereicht.
- [7] a) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479; b) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4937; c) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, *ibid.* **1992**, *114*, 9343.
- [8] a) A. C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *74*, 59 (siehe dort insbesondere Tab. 6); b) J. M. Stone, J. A. Stone, *ibid.* **1991**, *109*, 247.
- [9] a) F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215; b) S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1314; c) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, R. Gabrielli, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *84*, 17; d) F. Cacace, M. E. Crestoni, G. De Petris, S. Fornarini, F. Grandinetti, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3099. In dieser Arbeit wird über STO-3G-Rechnungen an $C_6H_6SiMe_3^+$ und anderen Arenium-Ionen mit partieller Geometrieoptimierung berichtet. e) M. Attina, F. Cacace, A. Ricci, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5937; f) M. Attina, F. Cacace, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *120*, R1; g) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776.
- [10] S. Sieber, P. von R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987.

Im unsubstituierten Benzenium-Ion ($C_6H_7^+$, protoniertes Benzol) mit C_{2v} -Geometrie (MP2/6-31G*) sind die C-C-Bindungen zum Methylen-C-Atom deutlich länger (1.464 Å) als die analogen Bindungen in 3, da diese in 3 durch starke C-Si-Hyperkonjugation verkürzt werden. Wir halten es für völlig unangemessen, daß Lambert et al. den durch drei Aminosubstituenten mit π -Donorwirkung in den *ortho*- und *para*-Positionen stark stabilisierten σ -Komplex I, $NR'_2 =$ Pyrrolidinio, R = Me (F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 882) als kristallographisches Modell für einen $[R_3Si-Toluol]^+ - \sigma$ -Komplex verwenden.



- [11] D. K. Sen Sharma, S. Ikuta, P. Kebab, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2325.
- [12] A. R. Reed, L. A. Curtiss, F. H. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [13] Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 184.
- [14] Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2806; Y. Apeloig, R. Biton, A. Abu-Freih, *ibid.* **1993**, *115*, 2522.
- [15] C. S. Q. Lew, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, im Druck.

BÜCHER

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Buchbesprechungen

Praktikum in Allgemeiner Chemie. Ein umweltschonendes Programm für Studienanfänger mit Versuchen zur Chemikalien-Rückgewinnung. Teil 1. Herausgegeben von H. Fischer. Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. IV, 322 S., Spiralbindung 48.00 DM. – ISBN 3-906 390-05-5/3-527-29034-6

Hanns Fischer hat mit seinem „abfallarmen Zürcher Anfängerpraktikum“ nicht nur in der chemischen Fachliteratur (*Chimia* **1991**, *45*, 77; *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 249), sondern auch in der allgemeinen Presse (z.B. *Neue Zürcher Zeitung* vom 21. November 1990, *Die Zeit* vom 30. November 1990) Furore gemacht. Mit dem „Praktikum in Allgemeiner Chemie“ werden nun die einzelnen Arbeitsvorschriften, bisher als Skripten außerhalb der Universität Zürich eher unter dem Tisch gehandelt, einer breiten Öffentlichkeit zugänglich.

Das vorliegende Buch enthält die Versuchsanleitungen des Anfängerpraktikums in Chemie, das als Semesterkurs mit ca. acht Stunden pro Woche von Studenten der Naturwissenschaften absolviert wird. Das Praktikum und damit auch das Buch gliedert sich in Laboratoriumstechnik (sechs Versu-

che), Allgemeine Chemie und Anorganische Chemie. In der Allgemeinen Chemie wird dem Gleichgewichtsbegriff breiter Raum eingeräumt, dabei werden mehr physikalisch-chemische Gleichgewichte (Lösung/Festkörper, Festkörper/Gas, Verteilungsgleichgewichte) in insgesamt 13 Versuchen abgehandelt. Den eigentlichen chemischen Gleichgewichten (Säure/Base-, Komplexbildungs- und Redoxgleichgewichte) sind 15 Versuche gewidmet. Eigenartigerweise werden übrigen Redoxreaktionen nicht explizit als Gleichgewichte bezeichnet, obwohl speziell darauf hingewiesen wird, daß Lösungen der nur oxidierten oder nur reduzierten Spezies nicht existieren. Im anorganisch-chemischen Teil werden als Beispiele für Trennungsgänge unter anderem die H_2S -Gruppe, die Ammonsulfidgruppe sowie eine Trennung von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen behandelt. Es sind zunächst jeweils zwei bekannte aus bis zu acht möglichen Kationen oder sechs möglichen Anionen zu trennen (fünf Versuche). In zwei „echten“ Trennungen müssen dann zwei bzw. vier unbekannte Kationen und ein bzw. ein bis drei unbekannte Anionen getrennt und nachgewiesen werden. Zwei weitere Versuche sind der qualitativen Analyse einer ausländischen(!) Münze und den Anionen in einem Erfrischungsgetränk gewidmet. Der Bereich der quantitativen Analyse wird mit einer Säure-Base-Titration, einer komplexometrischen Wasserhärtebestimmung, einer Redoxtitration sowie mit einer gravimetrischen Bestimmung abgedeckt. Es folgen im Praktikumsprogramm drei einfache Präparate (SnO , $CuCl$ in fünf Stufen aus Cu , CrO_3). Das CrO_3 wird dann sinnvoll zur Oxidation von Isoborneol eingesetzt. Der letzte Praktikumssteil beschäftigt sich mit Phasengleichgewichten (fraktionierende und azeotrope Destillation, Schmelzdiagramm). Auf den folgenden ca. 30 Seiten wird in 20 Versuchen die Aufarbeitung der während des Praktikums anfallenden „Reste“ beschrieben (Reste mit Ba, Pb, Ce, Cr, $Fe(CN)_6$, Co, Cu, Mn, Ni, Ag, Sr, Zn und Sn sowie Hilfsstoffe $[Na_2SO_4]$, SiO_2 und organische Lösungsmittel). Einige Tabellen und 24 perforierte Arbeitsblätter, auf denen der Student seine Versuche protokolliert und vom Assistenten testieren läßt, runden das Buch ab.

Über den Sinn oder Unsinn eines kursmäßig durchgeführten Anfängerpraktikums in Allgemeiner und Anorganischer Chemie anstelle der herkömmlichen „freien“ qualita-