

stabiler, molekularer Käfige aus präorganisierten Vorläuferverbindungen in quantitativer Ausbeute. Gegenwärtig untersuchen wir die Erweiterung dieser Methode auf weitere Käfigmoleküle unter Verwendung anderer Komponenten.

Experimentelles

Die Tetracyanoliganden **1a–b** wurden nach Lit. [9] ausgehend von den Tetrabromcavitanen [10] hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von **3a–c**: $[M(dppp)(OTf)_2] \cdot \mathbf{2}$ [11] (0.048 mmol) wurden zu einer Lösung von **1** (0.024 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gegeben und die erhaltene Lösung einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man **3a–c** in quantitativer Ausbeute. **3a**: M = Pd, R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, grünes Pulver, Schmp. 187 °C (Zers.); **3b**: M = Pt, R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, weißes Pulver, Schmp. 250 °C (Zers.); **3c**: M = Pd, R = C_6H_{13} , grünes Pulver, Schmp. 180 °C (Zers.).

Die relative Molekulmasse von **3a** wurde durch VPO bei 35 °C in hochreinem Dichlormethan (Konzentrationen 2, 4 und 8 mM) bestimmt. Bei jeder Konzentration wurden 3 bis 4 Messungen durchgeführt. Eine Eichkurve wurde mit einem langketigen, dodecasubstituierten Cavitand ($M_r = 3237$ Da) als Standardverbindung durchgeführt.

Eingegangen am 27. September 1996 [Z 9600]

Stichworte: Käfigmoleküle · Cavitanden · Selbstorganisation

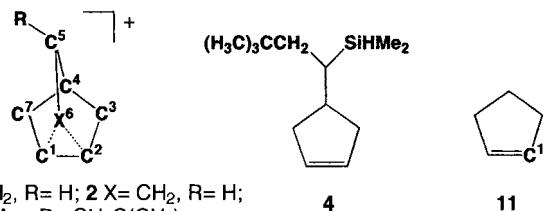
- [1] D. J. Cram, J. M. Cram in *Container Molecules and their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [2] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [3] P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345–2348.
- [4] A. J. Parola, F. Pina, M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 659–661; F. Pina, A. J. Parola, E. Ferreira, M. Maestri, N. Armaroli, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12701–12703; A. Farrán, K. Deshayes, C. Matthews, I. Balanescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9614–9615.
- [5] Für eine Übersicht über dreidimensionale käfigartige Verbindungen siehe: F. Vögtle, C. Seel, P.-M. Windscheif in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Vögtle), Pergamon, Oxford, 1996, S. 211.
- [6] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699–1701; B. C. Hammann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, *108*, 1425–1427 bzw. **1993**, *35*, 1326–1329.
- [7] P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, 1996, S. 165.
- [8] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72; K. Fujimoto, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2915–2918; M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471.
- [9] C. D. Gutsche, P. F. Pagoria, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5795–5802.
- [10] P. Timmermann, H. Boerriger, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *19*, 167–191.
- [11] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.

Das 2-Silanorbornylkation – ein intramolekular π -stabilisiertes Silylkation**

Hans-Uwe Steinberger, Thomas Müller, Norbert Auner,* Christoph Maerker und Paul von Ragué Schleyer*

Professor Günter Szejmies zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir beschreiben hier die Synthese des theoretisch vorhergesagten Silanorbornylkations **1**,^[1] eines Silicium-Analogons des nichtklassischen 2-Norbornylkations **2**.^[2] Das intramolekular π -stabilisierte Silylkation **3**, das bei Raumtemperatur auf dem π -Syntheseweg^[3] durch Hydridtransfer^[4] aus **4**^[5] hergestellt wurde, wird weder vom Solvens noch vom Gegenion koordiniert (Schema 1).^[6, 7]



Schema 1.

Das ^{29}Si -NMR-Signal von **3** in Toluollösung liegt mit $\delta = 87.7$ (INEPT; keine kinetische Linienverbreiterung bis -20°C),^[8] im Bereich für Aren-Silylkationenkomplexe (siehe z. B. Lit.^[9, 10] für experimentelle und Lit.^[7] für berechnete Strukturen). C^1 und C^2 in **3** ($\delta = 153.74$ mit ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 174$ Hz und $\delta = 150.52$ mit ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 174$ Hz) sind bezogen auf das Silan **4** ($\delta = 130.57$ mit ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 156$ Hz und $\delta = 130.41$ mit ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 156$ Hz) entschirmt; dies ist ein Hinweis auf eine intramolekulare π -Komplexierung des positiv geladenen Siliciumatoms.^[11]

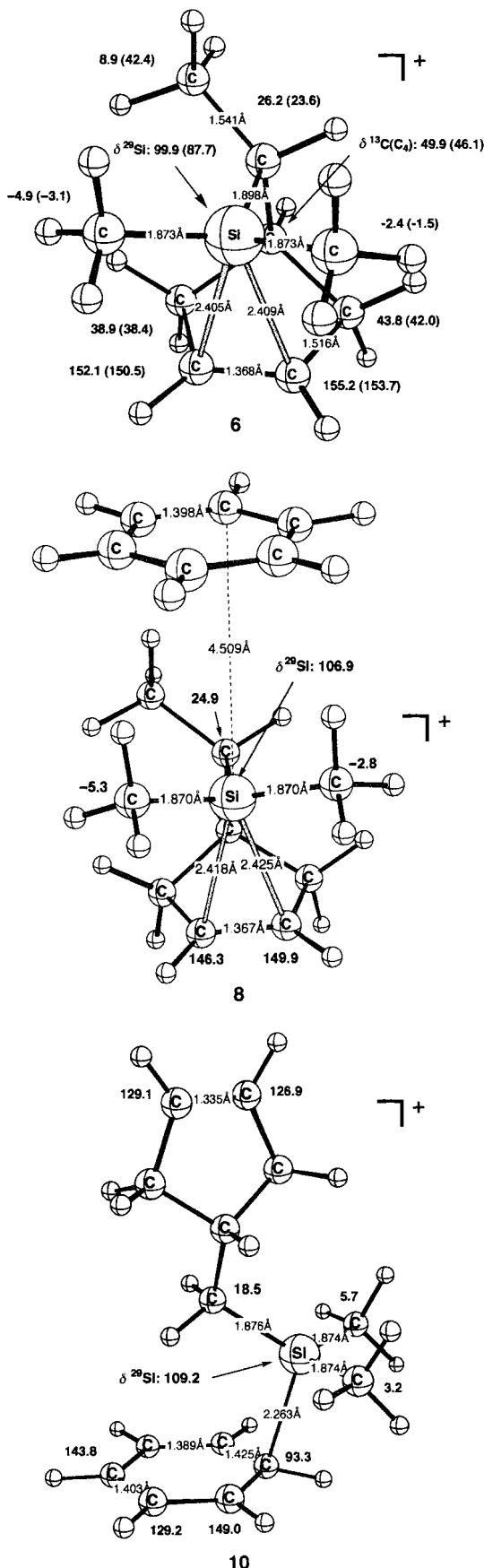
Ab-initio-Rechnungen^[12] für Modellverbindungen und deren Benzolkomplexe (**5–10**), optimiert auf dem Dichtefunktional-B3LYP/6-31G*-Niveau,^[13, 14] stützen unsere experimentellen Befunde. Die Kationen **5** (C_s) und **6** bilden lokale Minima, und selbst in der unsymmetrischen Verbindung **6** (C_1) sind die $\text{C}^1\text{-Si}^6$ - und $\text{C}^2\text{-Si}^6$ -Bindungen nahezu gleich lang (Abb. 1).

Die NLMO/NPA-Bindungsordnungen^[15] der Si-Me- (0.58) und $\text{Si}^6\text{-C}^5$ -Bindungen (0.56) sind in **6** wegen polarer Beiträge zur Bindung zwischen dem Siliciumatom und den direkt gebundenen Kohlenstoffatomen signifikant kleiner als 1.0. Die langen $\text{Si}^6\text{-C}^1/\text{Si}^6\text{-C}^2$ -Bindungen haben mit Bindungsordnungen von 0.28 größeren ionischen Charakter. Die hohe positive Ladung

[*] Prof. Dr. N. Auner, Dipl.-Chem. H.-U. Steinberger, Dr. T. Müller
Fachinstitut für Allgemeine und Anorganische Chemie der
Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Telefax: Int. +30/20936966

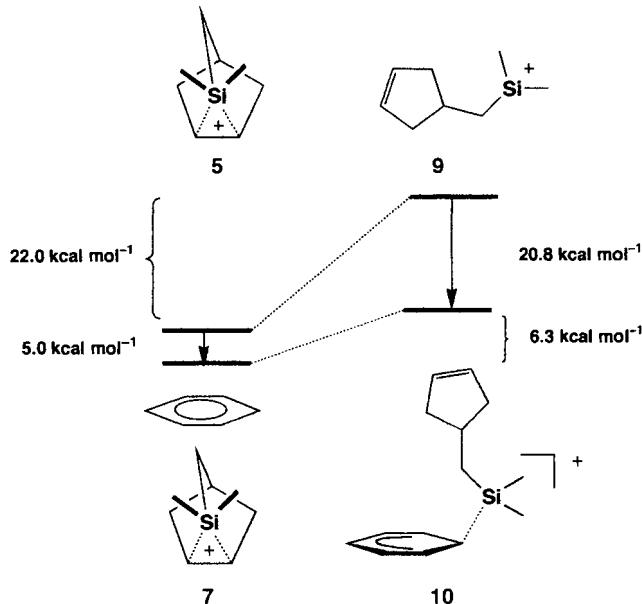
Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Maerker
Computer-Chemie-Centrum, Institut für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der German-Israelian Foundation (GIF), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für T. M. und Kekulé-Stipendium für C. M.). Wir danken Dow Corning Ltd. (Barry, Großbritannien) für finanzielle Unterstützung und Prof. J. Lambert (Evanston) für einen Vorabdruck von Lit. [22a].



am Siliciumzentrum (z. B. ca. +1.9 in **6**) wird zum Teil durch die negativ geladenen Methylgruppen (**6**: Nettoladung pro Methyl ca. -0.39) ausgeglichen. Die positive Ladung an der C-C-Doppelbindung ist mit +0.06 pro CH-Einheit sehr gering. Die Summen der Bindungswinkel (Σ) an den Siliciumatomen von **5** und **6** sind mit 351 bis 353° ein Hinweis auf eine nur geringe Abweichung von der Planarität. Dagegen weist das Siliciumatom im „offenen“ Isomer **9**, das mit einem lokalen Minimum von 22.0 kcal mol $^{-1}$ energiereicher ist als **5**, eine planare Si-Umgebung auf ($\Sigma = 360^\circ$).

Die Koordination von **5** und **6** an Benzol (berechnet für **7** bzw. **8**) hat nur geringe Auswirkungen auf die Struktur der kationischen Untereinheiten. So werden die Si 6 -C 1 /Si 6 -C 2 -Bindungen nur um 0.1 Å verlängert. Auch die Beiträge der Komplexbildungsenergien für **5** und **6** sind mit jeweils 5 kcal mol $^{-1}$ sehr klein, während der für den Benzolkomplex **10** des offenen Isomers **9** mit 20.8 kcal mol $^{-1}$ sehr viel größer ist (Schema 2). Dem-



Schema 2.

zufolge ist der Benzolkomplex **10** nur um 6.3 kcal mol $^{-1}$ weniger stabil als **7** (alle Rechnungen auf B3LYP/6-31G* + 0.89 · ZPE(SCF/6-31G*); Tabelle 1). Im Experiment liegt **10** wahrscheinlich nicht vor, da seine Bildung aus Gründen der Entropie nicht begünstigt wird.

Aussagekräftigster Beweis für die Existenz des geschlossenen Silanorbornylkations ist die Übereinstimmung von experimentell ermittelten und berechneten Werten für die chemischen Verschiebungen^[16a] und für die Spin-Spin-Kopplungskonstan-

Tabelle 1. Absolute Energien (au) der Silanorbornylkationen **5–10** und verwandter Verbindungen. Nichtskalierte Nullpunktsenergien (HF/6-31G*) in kcal mol $^{-1}$.

Verb.	Symmetrie	SCF/6-31G*	ZPE[i] [a]	B3LYP/6-31G*
Benzol	D_{6h}	-230.70314	67.6[0]	-232.24870
5	C_s	-600.38371	142.0[0(0)]	-603.14913
6	C_1	-639.41467	160.9[0]	-642.46058
7	C_s	-831.09550	210.0[2] [b]	-835.40659
8	C_1	-870.12589	229.0[0]	-874.71793
9	C_1	-600.34794	140.1[0]	-603.11133
10	C_1	-831.08268	210.1[0]	-835.39650

[a] Zahl der imaginären Frequenzen auf SCF/6-31G* (B3LYP/6-31G*). [b] Die imaginären Frequenzen sind sehr klein ($i15$ und $i2$ cm $^{-1}$).

Tabelle 2. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von verbrückten Norbornylkationen und verwandten Verbindungen ($^1J(X,H)$ in Hz).

Verb.	$\delta(^{13}C(C^1,C^2))$	$^1J(C^1,C^2-H)$	$\delta(X(6))$	$\delta(^{13}C(CH_3))$
11, exp. [a]	130.8	161.6		
11, ber. [b,c]	131.2	155.8		
4, exp.	130.4, 130.6	156.0	-10.3	-3.8, -4.3
3, exp.	150.5, 153.7	174	87.7	-1.5, -3.1
6, ber. [b,c]	152.1, 155.2	167.4	99.9	-2.4, -4.9
6, ber. [d]	147.8, 151.0		103.4	-3.0, -5.4
8, ber. [d]	146.3, 149.9	-	106.9	-2.8, -5.3
10, ber. [d]	126.9, 129.1	-	109.2	3.2, 5.7
2, exp. [e]	124.5	187.7	21.2	
2, ber. [c,d]	126.5	178.0	34.7	

[a] Lit. [17]. [b] $\delta(^{13}C)$ und $\delta(^{29}Si)$ gegen $\sigma(^{13}C(TMS)) = 179.3$ und $\sigma(^{29}Si(TMS)) = 345.3$. Alle Ergebnisse auf IGLO-DFPT/BIII//B3LYP/6-31G* unter Verwendung der Perdew-Wang-Austausch-Korrelationsfunktionale [19]. [c] $^1J(H,C)$ (Störung am H) berechnet auf IGLO-DFPT/BIII//B3LYP/6-31G* unter Verwendung der Perdew-Austausch-Korrelationsfunktionale [20]; hohe Gitterauflösung durch Radial = 64. [d] $\delta(^{13}C)$ und $\delta(^{29}Si)$ gegen $\sigma(^{13}C(TMS)) = 184.3$ und $\sigma(^{29}Si(TMS)) = 364.4$. Alle Resultate auf IGLO-DFPT/BIII//B3LYP/6-31G* unter Verwendung der Perdew-Wang-Austausch-Korrelationsfunktionale [19]. [e] Lit. [4f].

ten^[16b] (Tabelle 2). Anhand dieser Daten wird die Entschirrmung von C^1 und C^2 (bezogen auf **4**) deutlich. Hingegen sind die Si-Methylgruppen in **9** und **10** entschirmt und die $\delta(^{13}C)$ -Werte für die olefinischen Gruppen sind denen im Cyclopenten **11** ($\delta = 130$) sehr ähnlich. Auch die $^1J(C,H)$ -Spin-Spin-Kopplungskonstanten liefern einen Hinweis auf die Existenz eines geschlossenen Silanorbornylkations. Die experimentell ermittelte Kopplungskonstante $^1J(C^1,H) = 174$ Hz von **3** liegt zwischen der von **11** (161.6 Hz)^[17] und der des sekundären 2-Norbornylkations **2** (187.7 Hz).^[4f] Obwohl die auf IGLO-DFPT/BIII-Niveau^[16, 18] berechneten $^1J(C,H)$ -Werte nicht quantitativ mit den experimentellen übereinstimmen, wird der experimentelle Trend, $^1J(C^1,H)(\mathbf{2}) > ^1J(C^1,H)(\mathbf{3}) > ^1J(C^1,H)(\mathbf{11})$, gut wiedergegeben (Tabelle 2).^[19, 20]

Durch Vergleich zwischen experimentellen Befunden und Ergebnissen von Rechnungen wird die Existenz eines intramolekularen π -stabilisierten Silanorbornylkations **3**^[21, 22] in Lösung bestätigt. Eine Koordination zum Gegenion oder zum Lösungsmittel wurde unter den gegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen. Alternativ kann **3** auch als ein nahezu symmetrisch verbrücktes β -silylsubstituiertes Carbokation mit R_5Si^+ -Charakter angesehen werden.^[23]

Experimentelles

3: In ein evakuiertes, ausgeheiztes NMR-Röhrchen (10 mm) werden unter Argon 2.46 g (2.62 mmol) Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat gegeben. Nach Zugabe von 2.5 mL $[D_8]Toluol$ und 551 mg (2.62 mmol) **4** wird die Mischung heftig gerüttelt. Es bilden sich zwei Schichten, von denen die obere entfernt wird. Die untere Schicht, die **3** und Triphenylmethan enthält, wird NMR-spektroskopisch untersucht.

1H -NMR (300.133 MHz, $[D_8]Toluol$, 25 °C, $\delta(H_3CC_6H_5) = 7.16$): $\delta = 0.29$ (s, 3H, H_3CSi), 0.36 (s, 3H, H_3CSi), 0.79 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.83–1.26 (m, 2H, $CH_2C(CH_3)_3$), 1.72–2.12 (m, 4H, $2CH_2$, Cyclopenten), 2.33 (s, br, 1H, CH, Cyclopenten), 6.28 (d, $J(H,H) = 5$ Hz, 1H, =CH, Cyclopenten), 6.35 (d, $J(H,H) = 5$ Hz, 1H, =CH, Cyclopenten); ^{13}C -NMR (75.403 MHz, $[D_8]Toluol$, 25 °C, $\delta(D_8CC_6D_8) = 20.42$): $\delta = -3.07$ (H_3CSi), $^1J(C,H) = 126$ Hz, -1.50 (H_3CSi), $^1J(C,H) = 126$ Hz, 23.64 ($CHSi$), $^1J(C,H) = 129$ Hz), 28.87 ($C(CH_3)_3$), $^1J(C,H) = 126$ Hz, 29.66 ($C(CH_3)_3$), 38.44, 42.02 (2 CH_2 , Cyclopenten), $^1J(C,H) = 136$ Hz, 42.39 ($CH_2C(CH_3)_3$), $^1J(C,H) = 126$ Hz), 46.11 (CH, Cyclopenten), $^1J(C,H) = 150$ Hz, 150.52 (=CH, Cyclopenten), $^1J(C,H) = 174$ Hz), 153.74 (=CH, Cyclopenten), $^1J(C,H) = 174$ Hz); ^{29}Si -NMR (282.2 MHz, $[D_8]Toluol$, $\delta_{ext.} CFCl_3 = 0$): $\delta = -133.1$ (*ortho*), -163.0 (*meta*), -167.2 (*para*); ^{29}Si -NMR (59.25 MHz, $[D_8]Toluol$, 25 °C, $\delta_{ext.} TMS = 0$): $\delta = 87.7$; $[D_6]Benzol$, 25 °C, $\delta_{ext.} TMS = 0$): $\delta = 87.3$.

Eingegangen am 5. Oktober 1996,
veränderte Fassung am 12. Dezember 1996 [Z9631]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Dichtefunktionalrechnungen · NMR-Spektroskopie · Kationen · Silicium

- [1] C. Maerker, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials, Vol. II* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, 1995, S. 329.
- [2] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393, zit. Lit.; b) P. von R. Schleyer, S. Sieber, *ibid.* **1993**, *105*, 1676 bzw. **1993**, *32*, 1606.
- [3] a) R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2399; b) P. D. Bartlett, S. Bank, *ibid.* **1961**, *83*, 2591; c) P. D. Bartlett, S. Bank, R. J. Crawford, G. H. Schmid, *ibid.* **1965**, *88*, 1288; d) S. Winstein, P. Carter, *ibid.* **1961**, *83*, 4485; e) M. Saunders, P. von R. Schleyer, G. A. Olah, *ibid.* **1964**, *86*, 5680; f) G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras, C. Y. Lui, *ibid.* **1970**, *92*, 4627; g) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanagh, F. A. L. Anet, *ibid.* **1982**, *104*, 7105.
- [4] a) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237; b) J. Y. Corey, D. Gast, K. Mislow, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C7–C8.
- [5] N. Auner, H.-U. Steinberger, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1743.
- [6] Für neuere Übersichten über das Silylkation-Problem siehe: a) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191; b) P. D. Lickiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1333.
- [7] a) P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471; b) M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottoson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5120; c) G. A. Olah, G. Rasul, H. A. Buchholz, X.-Y. Li, G. K. S. Prakash, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 569; d) G. A. Olah, G. Rasul, X.-Y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983.
- [8] a) $\delta(^{29}Si)$ in $[D_6]Benzol = 87.3$; b) die Reaktionsmischung wird bei Temperaturen unter $-20^\circ C$ fest.
- [9] a) Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2922; b) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933; c) Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2519; d) C. A. Reed, Z. Xie, *Science* **1994**, *263*, 985; e) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *ibid.* **1993**, *262*, 402; f) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 384.
- [10] a) J. B. Lambert, S. Zhang, *Science* **1994**, *263*, 984; b) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *ibid.* **1993**, *260*, 1917; c) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383; d) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430.
- [11] 3 ist in Toluollösung bei $25^\circ C$ persistent. Die Zersetzung von 3 in $[D_8]Toluol$ wurde ^{29}Si -NMR-spektroskopisch verfolgt: Die Toluollösung von 3 ist bei Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit über drei Wochen stabil. Nach drei Wochen bei Raumtemperatur konnte eine neue Verbindung mit $\delta(^{29}Si) = 67.5$ nachgewiesen werden. Nach acht Wochen war das ^{29}Si -NMR-Signal von 3 verschwunden, und nur das Signal bei $\delta(^{29}Si) = 67.5$ trat noch auf.
- [12] Alle Geometrien wurden optimiert mit: Gaussian 94; Revision B.1; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Otiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Repogle, R. Goemerts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1995.
- [13] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *ibid.* **1993**, *98*, 5612.
- [14] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [15] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [16] a) Die chemischen Verschiebungen wurden mit der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnet (DFPT): V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898; b) V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 91.
- [17] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, New York, 1984, $\delta(^{13}C)$ (11): S. 112; $^1J(C,H)$ (11): S. 451.
- [18] Für eine Beschreibung der IGLO-Methode und der Basissätze siehe: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1991**, *23*, 165.
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [20] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; b) J. P. Perdew, Y. Wang, *ibid.* **1986**, *33*, 8800.
- [21] Für durch Stickstoffdonoren intramolekular stabilisierte, pentakoordinierte Silylkationen siehe: a) C. Breliere, F. Carre, R. Corriu, M. C. W. Man, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2333; b) M. Chauhan, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 845; c) J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
- [22] Nach dem Einreichen dieser Arbeit wurden wir auf folgende Studien zu Silyl- und Germylkationen aufmerksam: a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 400; b) A. Sekiguchi, M. Tsukamoto, M. Ichinohe, *Science* **1997**, *275*, 60; c) P. von R. Schleyer, *ibid.* **1997**, *275*, 39.
- [23] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7867; b) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *ibid.* **1992**, *114*, 4937; c) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, *ibid.* **1992**, *114*, 9343; d) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479.