

MO-theoretische Untersuchung der Nucleophilen Substitution Einiger Silacycloalkane

Gernot FRENKING, Hiroshi KATO,* und Kenichi FUKUI

Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606

*College of General Education, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464

(Received March 13, 1976)

CNDO/2 calculations have been carried out for $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiMeH}$ and $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CMeH}$ with $n=3, 4, 5$, and 6. It is found that the electronic structure of the two classes of compounds shows principal differences in the ring-size dependence. It is suggested that this is the reason for the different ring dependence of the reactivity in the nucleophilic substitution reaction.

Die Ringgrößenabhängigkeit der cyclischen Organosilane $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiMeH}$ wurde für die Substitutionsreaktion mit wässrigalkoholischem Alkali experimentell mit $n=4 \gg 5 > 6$ ermittelt.^{1,2)} Die wesentlich höhere Reaktivität der viergliedrigen Verbindung gegenüber füngliedrigen steht im Kontrast zu den Cycloalkanen, bei denen die Ringabhängigkeit von $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CMeCl}$ in der S_N2 Reaktion mit $n=3 < 4 < 5 > 6$ gefunden wurde.³⁾ Dabei übernimmt wegen des relativ elektropositiven Charakters des Silizium der damit verbundene Wasserstoff die Rolle des elektronegativen Substituenten im analogen Cycloalkan, im angeführten Beispiel die des Chlor. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes wurden sterische Gründe angegeben, wonach für die Silacycloalkane in einem 'flank'-Angriff (Abb. 1a) der $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_2$ Winkel α im Übergangszustand, 90° , demjenigen der viergliedrigen Ringverbindung im Grundzustand am nächsten kommt. Danach muß für die viergliedrige Ringverbindung zur Bildung des Übergangszustandes die geringste Ringspannung aufgewendet werden.¹⁾ Unsere Berechnungen ergaben jedoch, daß der Wert für α in der füngliedrigen Verbindung näher an 90° liegt als der der viergliedrigen. Daher ist die genannte Erklärung fragwürdig.

Einzelheiten der Rechnungen

Die meisten Energieberechnungen wurden mit Hilfe der CNDO/2 Methode von Pople *et al.* durchgeführt.⁴⁾ Einige Berechnungen erfolgten im Rahmen von CNDO/2 unter Einschluß der d-Orbitale am Si.⁵⁾ Lokalisierte Orbitale wurden mit Hilfe der 'Energiminimierungsmethode' von Edmiston und Ruedenberg⁶⁾ erhalten, basierend auf INDO MOs.⁷⁾ Berechnet wurden die Verbindungen $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SiMeH}$ und $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CMeH}$ mit $n=3, 4, 5$, und 6, welche von nun an mit Si(3) C(3), Si(4), usw. bezeichnet werden. Si(3) wurde aus Vergleichsgründen miteingeschlossen obwohl es noch nicht synthetisiert werden konnte.⁸⁾

Für die Cycloalkane wurde die Geometrie der unsubstituierten Verbindungen übernommen,⁹⁾ und die CH_3 -Gruppe wurde mit Tetraederwinkel am Kohlenstoff und einer C-C Bindungslänge von 1.52 \AA plaziert.

Für die Geometrie der Silacycloalkane liegen keine experimentellen Daten vor. Für α wählten wir zunächst jene Werte, die entweder in der Literatur vorgeschlagen wurden,¹⁰⁾ oder an Hand von Analogbetrachtungen an Cycloalkanen am wahrscheinlichsten schienen. Fernerhin berechneten wir jedes Molekül mit einem abweichenden Wert. Tabelle 1 zeigt die

TABELLE 1. WERTE DES $\text{CH}_2\text{-Si-CH}_2$ WINKELS α

	Si(3)	Si(4)	Si(5)	Si(6)
'Normal'	$47^\circ 40'$	83°	90°	83°
'Deformiert'	$50^\circ 10'$	90°	100°	120°

Werte für α . Jene Geometrien die energetisch günstiger liegen sind mit 'normal', die anderen mit 'deformiert' bezeichnet. Bezüglich der Bindungslängen wurde der Si-C Abstand mit 1.85 \AA für Si(6) und Si(5), und mit 1.94 \AA für Si(4) als Wert für die Ringbindung eingegeben. Si(3) wurde mit beiden Werten berechnet. Die Bindungsabstände für die Si- CH_3 und Si-H Bindungen sind jeweils 1.85 \AA und 1.48 \AA . Si(4) wurde mit einer nichtplanaren Geometrie bei einem Biegungswinkel von 36° ¹¹⁾ berechnet; Si(5) wurde mit planarer Ringgeometrie berechnet, Si(6) in der Sesselform und einem Biegungswinkel von $54^\circ 45'$. Die übrigen Geometriedaten wurden von den analogen Cycloalkanen unter Berücksichtigung der obigen Werte übernommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die CNDO/2-Ergebnisse wurden auf Anhaltspunkte zur Erklärung des experimentellen Sachverhaltes untersucht. Tabelle 2 zeigt für die berechneten Verbindungen die Energielagen und wichtigsten AO-Koeffizienten der LUMOs (lowest unoccupied MO), die gemeinsam mit dem HOMO (highest occupied MO) des OH^- die dominierende Rolle in der Orbitalwechselwirkung spielen. Der antibindende Charakter in der X-H (X=Si, C) Bindung ist in den LUMOs der Si-Verbindungen wesentlich ausgeprägter als in denjenigen der C-Verbindungen. Fernerhin zeigt sich als wichtigster AO-Koeffizient des Si das isotrope s-AO, welches eine bedeutende Rolle in dieser Reaktion spielt, während dies im Falle der C-Verbindungen ein $p\sigma$ -AO ist. Abgesehen von diesen Unterschieden zeigt sich daß die Energielagen der LUMOs mit der Ausnahme von Si(6) völlig mit der o.g. Reihenfolge der Reaktivität übereinstimmen; außerdem lassen sie für das hypothetische Si(3) eine geringe Reaktivität erwarten. Die Tatsache daß die Energielagen der Si-LUMOs deutlich niedriger als die der C-LUMOs liegen kann als eine Begründung für die höhere Reaktivität der Si-Verbindungen angesehen werden.

In Tabelle 3 ist die Ladungsverteilung an den Angriffszentren (Si bzw. C) und dem damit verbundenen Wasserstoff verzeichnet, sowie die E_{AB} -Werte für die Si-H und C-H Bindungen die während der Reaktion

TABELLE 2. ENERGIELAGEN UND EINIGE AO-KOEFFIZIENTEN DER LUMO

n	Si(n)			C(n)		
	Koeffizient		Energielage [eV]	Koeffizient		Energielage [eV]
	s(Si)	s(H) ^{a)}		p(C) ^{b)}	s(H) ^{a)}	
3	0.693	-0.528	1.88	0.315(p _z) ^{c)}	-0.499 ^{c)}	7.27 ^{c)}
4	0.666	-0.508	1.73	0.243(p _z)	-0.420	6.80
5	0.657	-0.535	1.88	0.216(p _z)	-0.334	6.66
6	0.607	-0.534	1.69	0.286(p _y) ^{c)}	-0.388 ^{c)}	7.41

a) Wasserstoff der X-H (X=Si, C) Bindung. b) Attackierter Kohlenstoff. c) 2. LUMO.

TABELLE 3. LADUNG q UND E_{AB} WERTE DER ISOLIERTEN MOLEKÜLE

n	Si(n)			C(n)		
	q		E _{Si-H} [eV]	q		E _{C-H} [eV]
	q(Si)	q(H) ^{a)}		q(C) ^{b)}	q(H) ^{a)}	
3	+0.333	-0.114	-11.31	+0.026	-0.004	-20.26
4	+0.554	-0.156	-11.40	+0.037	-0.004	-20.21
5	+0.539	-0.154	-11.45	+0.039	-0.016	-19.70
6	+0.535	-0.147	-11.46	+0.050	-0.028	-18.34

a) Wasserstoff der X-H (X=Si, C) Bindung. b) Attackierter Kohlenstoff.

aufbrechen. Obwohl die CNDO/2 Resultate eine unvernünftige C⁺-H⁻ Polarisierung angeben—mit allerdings recht kleinen Absolutwerten—ist der Trend in Abhängigkeit von der Ringgröße deutlich von dem der Si-H Bindung verschieden, und mit der Ausnahme von C(6) stimmt die Größenfolge mit derjenigen der Reaktivität überein. Die E_{AB}-Werte zeigen mit steigender Ringgröße regelmäßig abnehmende Werte für die C-H Bindung und einen regelmäßigen Anstieg für die Si-H Bindung. Dies deutet einen prinzipiellen Unterschied in der Ringabhängigkeit der elektronischen Struktur für die Silacycloalkane zu den Cycloalkanen an, obwohl die unregelmäßige Ringabhängigkeit nicht reflektiert ist.

Bezüglich der lokalisierten MOs (LMOs) hatten wir in früheren Untersuchungen gefunden, daß in Cycloalkanen der %s Charakter der C-H Bindungen mit steigender Ringgröße abnimmt, während er in der C-C Bindung ansteigt, womit die Ringabhängigkeit der elektronischen Struktur wiedergegeben wird.¹²⁾ Obige Resultate lassen typische Unterschiede für silacycloalkane erwarten. In Tabelle 4 ist der %s Charakter am Si für die Si-H und Si-C Ringbindung der Silacycloalkane, sowie des attackierten Kohlenstoffs in der C-H und C-C Ringbindung verzeichnet. Es zeigen sich in der Tat deutliche Unterschiede im

Trend zur Ringgröße. Die Reihenfolge für die Si-H Bindung ist n=3>4<5<6, und ein umgekehrter Ablauf ergibt sich für die Si-C Bindung, was völlig mit der experimentellen Reihenfolge übereinstimmt. Besonders die extremen Werte des Si(3) sind zu beachten. Der recht geringe %s Wert für die Si-C Bindung deutet eine schwache Ringbindung an und erklärt die Tatsache, daß diese Verbindung bis jetzt nicht synthetisiert werden konnte.

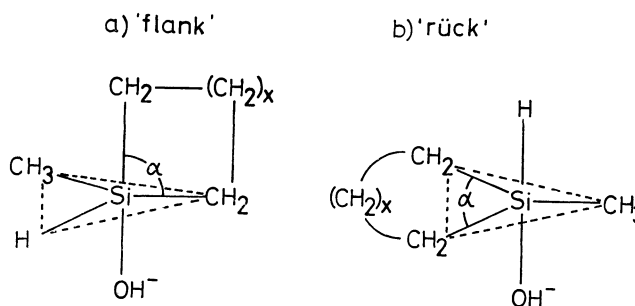
Die Übereinstimmung mit der experimentellen Ringgrößenabhängigkeit ist mit Ausnahme von C(6) auch für die Cycloalkane gegeben. Wie im Falle der Ergebnisse der Ladungsverteilung und der Energielagen der LUMOs ist es die sechsgliedrige Verbindung, bei der die berechneten Daten mit der experimentellen Reihenfolge nicht übereinstimmen und eine zu große Reaktivität angeben. Eine Erklärung liegt darin, daß der recht voluminöse sechsgliedrige Ring eine zusätzliche sterische Hinderung der Reaktion bedeutet und die normal erwartete Übereinstimmung mit den theoretischen Daten unterbricht.

Zur Illustrierung der Ringbindungen in den berechneten Verbindungen ist in den Abbildungen 2 und 3 die LMO-Elektronendichteverteilung für die drei- und fünfgliedrigen Moleküle graphisch dargestellt. Es zeigt

TABELLE 4. LMO ERGEBNISSE DES %s-CHARAKTERS EINIGER BINDUNGEN

n	Si(n)		C(n)	
	Si		C	
	Si(Si-H)	Si(Si-C) ^{a)}	C(C-H) ^{b)}	C(C-C) ^{c)}
3	39.2% _s	15.5% _s	28.6% _s	18.9% _s
4	31.8% _s	28.8% _s	27.5% _s	23.5% _s
5	32.5% _s	25.5% _s	22.2% _s	26.3% _s
6	34.6% _s	21.6% _s	21.5% _s	26.2% _s

a) Si-C Ringbindung. b) Attackierter Kohlenstoff. c) Ringbindung des attackierten Kohlenstoffs.

Abb. 1. Darstellung der beiden Angriffswege des OH⁻.

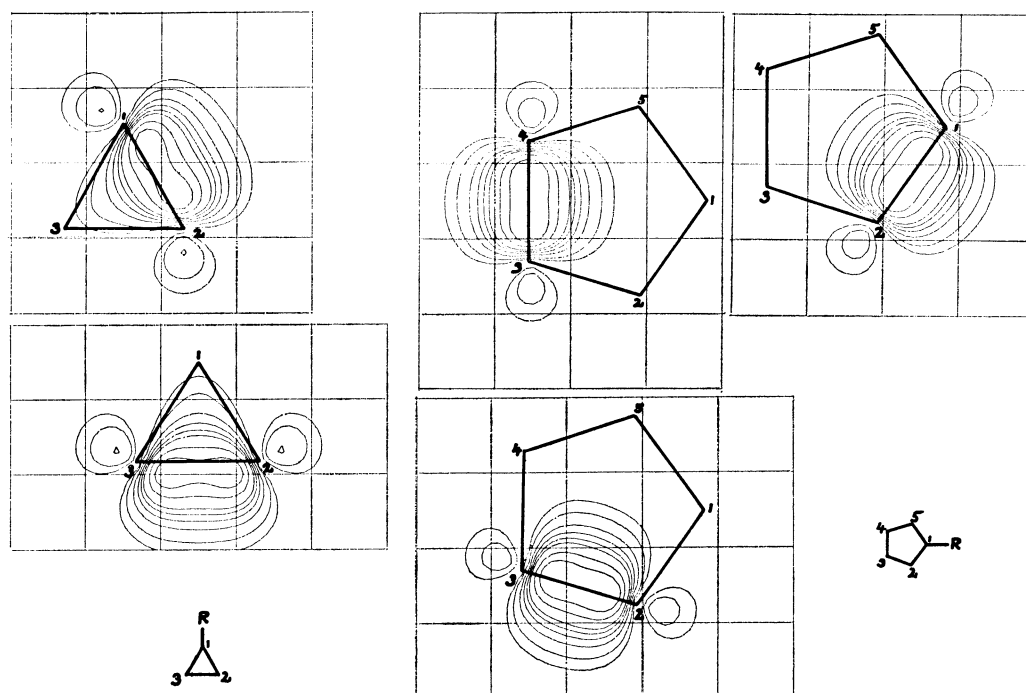


Abb. 2. Graphische Darstellung der Ringbindungs-LMOs von C(3) und C(5). Die Linien entsprechen Elektronendichten von 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0; 1.5; 2.0 \AA^{-3} .

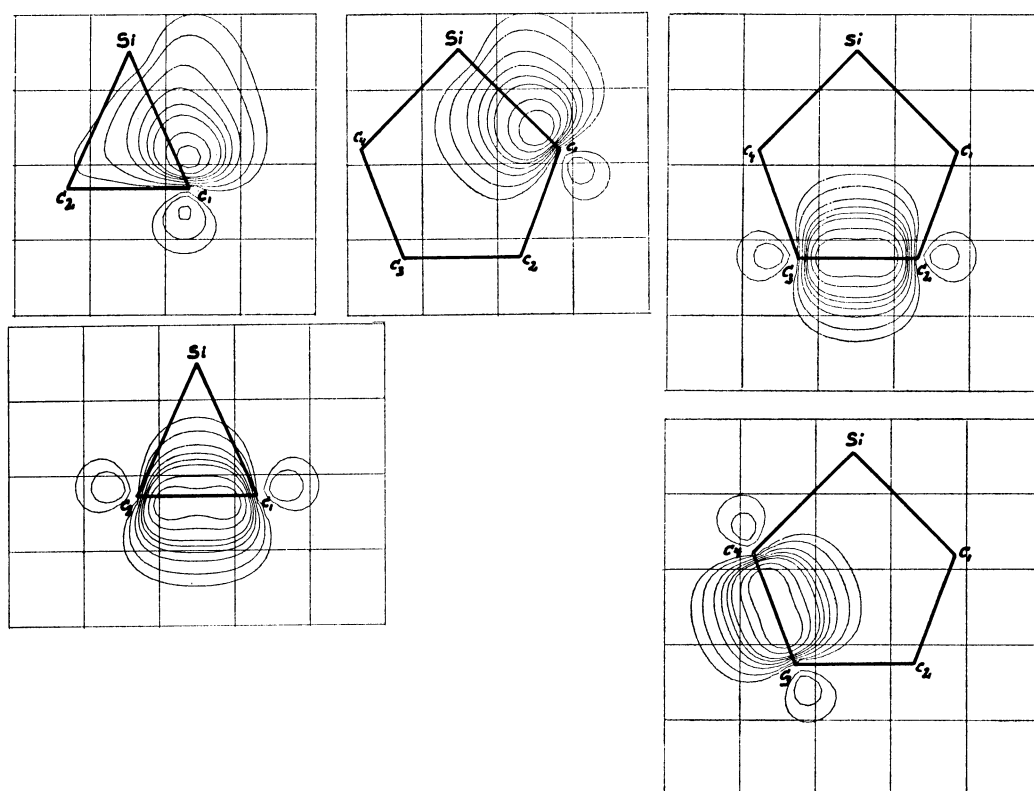


Abb. 3. Ringbindungs-LMOs von Si(3) und Si(5). Die Electronendichten sind die gleichen wie in Abb. 1.

sich daß die Ladungsverteilung in den C-C Bindungen durch den Methylsubstituenten bzw. das Siliziumatom kaum beeinflusst ist. Das Si-C LMO zeigt klar die größere Elektronegativität des Kohlenstoffs an. Fernerhin ist in den dreigliedrigen Verbindungen der Charakter der gebogenen Bindung ('bent bond')

demonstriert.

Mit Hilfe des CNDO/2 Verfahrens berechneten wir die Energie des kombinierten Systems einer Cyclischen Verbindung und eines angreifenden OH^- Ions, welches einem Übergangszustand entspricht. In der Literatur sind verschiedene Angriffswege bei der Substitution am

TABELLE 5. ENERGIEDIFFERENZ DES ÜBERGANGSZUSTANDES MIT VERSHIEDENER GEOMETRISCHER ANORDNUNG ZUR SUMME DER GRUNDZUSTÄNDE, IN eV

Konfig. ^{a)}	Si(n)			
	n=3	n=4	n=5	n=6
A	9.02 (0.04) ^{b)}	7.76 (1.34)	7.46 (0.96)	10.15 (1.87)
B	10.53 (1.64)	7.69 (2.39)	11.80 (1.92)	13.72 (3.33)
C	7.87 (1.68)	7.18 (1.10)	7.43 (1.01)	7.34 (1.26)
D	9.57 (3.17)	8.56 (2.67)	7.31 (0.85)	9.11 (2.19)

a) A: 'normal flank'; B: 'deformiert flank'; C: 'normal rück'; D: 'deformiert rück'. b) Der Zahlenwert in der Klammer zeigt die Energiedifferenz von Si(n) mit verschiedener Geometrie zum Grundzustand, in eV.

Silizium vorgeschlagen.^{1,13)} Wir berechneten Übergangszustände für Silacycloalkan+OH⁻, die einem 'flank' bzw. 'rück'-Angriff entsprechen; ihre Geometrie ist in Abb. 1 demonstriert. Die Übergangszustände von Cycloalkan+OH⁻ wurden lediglich mit 'rück'-Konfiguration berechnet, da dies dem normalen S_N2 Mechanismus entspricht. Der C—O Abstand wurde mit 2.00 Å, der Si—O Abstand mit der normalen Si—O Bindungslänge von 1.63 Å eingegeben. Der Grund für die Wahl der normalen Bindungslänge im Falle der Silacycloalkane liegt darin, daß die S_N2 Reaktion am Silizium unter Bildung eines relative stabilen Übergangskomplexes verläuft, dessen Bindungslängen nahe denen von normalen Werten liegen.¹⁴⁾ Die Berechnungen wurden mit linearer Anordnung des OH⁻ in Richtung auf das Angriffszentrum (Si bzw. C) durchgeführt. Die Energiewerte der Systeme mit dieser Geometrie lagen niedriger als bei einem X—O—H (X=Si, C) Winkel von 105°. Dieses physikalisch unsinnige Ergebnis dürfte auf die CNDO/2 Näherungen zurückzuführen sein.

Die Berechnungen der Si-Übergangszustände wurden mit beiden Werten für α , also 'normaler' und 'deformierter' Ringgeometrie durchgeführt. Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen zum einen, daß der 'rück'-Angriff in allen Fällen günstiger ist als der 'front'-Angriff.¹⁵⁾ Mit Ausnahme von Si(5) ist auch im Übergangszustand in allen Fällen die 'normale' Ringgeometrie günstiger als die 'deformierte'; im Fall von Si(5) ergibt ein Wechsel zur 'deformierten' Geometrie einen energetisch günstigeren Wert. Berechnungen im Rahmen von CNDO/2 unter Einschluß von d-Orbitalen am Silizium ergaben die gleiche Reihenfolge. Die Werte in Tabelle 5 zeigen jedoch auch daß die Energiedifferenz zwischen der jeweils günstigsten 'rück' und 'flank' Geometrie besonders im Fall von Si(4) und Si(5) nicht sehr groß ist. Dies deutet die Möglichkeit eines 'flank'-Attacks besonders für jene Fälle an, bei denen der 'rück'-Angriff sterisch behindert ist wie etwa bei Brückenkopf-Silacycloalkanen.³⁾

Auch die Energiedifferenz der Silacycloalkane in den verschiedenen Übergangsgeometrien zur Grundzustandsgeometrie ist in Tabelle 5 gezeigt. Die Werte ergeben eine geringere Bevorzugung für den 'rück'-Angriff als im Fall der kombinierten System (Tabelle 5); im Fall von Si(3) liegt der Wert für die 'normal flank' Geometrie sogar am günstigsten. Es ist also weniger die geometrische Veränderung des Silacycloalkans die auf Bevorzugung des 'rück'-Angriffs verursacht, als vielmehr die bessere Angriffsmöglichkeit für das OH⁻ Ion.

In Tabelle 6 sind die Energiedifferenzen der Übergangszustände mit der jeweils günstigsten Geometrie, sowie diejenigen der Cycloalkane zur Summe von (Grundzustand+OH⁻) angegeben in Relation zu den Werten für die viergliedrigen Verbindungen. Es zeigt sich daß die Berechnung der Gesamtenergie der kombinierten Systeme die Ringabhängigkeit der Substitutionsreaktion perfekt wiedergibt. Auch von diesen Werten läßt sich auf eine sehr geringe Reaktivität des Si(3) schließen.

Tabelle 7 führt die Ladungsverteilung am zentralen Si—bzw. C—Atom sowie dem damit verbundenen Wasserstoff im Übergangszustand auf. Weiterhin ist die Ladungsdifferenz ($\Delta q(H)$) des abgehenden Wasserstoffs verglichen zum Grundzustand sowie der Ladungsübergang (CT) vom OH⁻ zum attackierten Molekül verzeichnet. Aus den Werten geht hervor daß der Ladungsübergang fast ausschließlich vom OH⁻ Ion zum abgehenden Wasserstoff stattfindet; im Falle der Cycloalkane sind die $\Delta q(H)$ Werte in einigen Fällen sogar größer als die CT-Werte, was auf zusätzliche Ladungstrennung im cyclischen Molekül zurückzuführen ist.

TABELLE 6. ENERGIEDIFFERENZ DES ÜBERGANGSZUSTANDES MIT DER JEWEILS GÜNSTIGSTEN GEOMETRIE ZUM GRUNDZUSTAND, RELATIV ZU DEN WERTEN FÜR X(4) (X=Si, C), IN eV

	n=3	n=4	n=5	n=6
Si(n)	+0.68	0	+0.12	+0.17
C(n)	+0.59	0	-0.13	-0.05

Ein +(-) Zeichen kennzeichnet einen größeren (kleineren) Wert relativ zum jeweiligen X(4).

TABELLE 7. LADUNG q , LADUNGSDIFFERENZ DES ABGEHENDEN WASSERSTOFFS, $\Delta q(H)$, SOWIE LADUNGS-AUSTAUSCH CT VOM OH⁻ ZUM X(n) (X=Si, C) IM ÜBERGANGSZUSTAND

X	n	q(X)	q(H)	$\Delta q(H)$	CT
Si(n)	3	+0.903	-0.466	0.352	0.378
	4	+1.137	-0.531	0.375	0.360
	5	+1.156	-0.507	0.353	0.338
	6	+1.146	-0.512	0.365	0.361
C(n)	3	+0.176	-0.147	0.143	0.092
	4	+0.194	-0.141	0.137	0.089
	5	+0.190	-0.139	0.123	0.086
	6	+0.172	-0.137	0.109	0.128

TABELLE 8. LADUNGSBINDUNGSMOMENTE DER LMOs FÜR DIE X-H (X=Si, C) BINDUNG IM GRUND (G) UND ÜBERGANGSZUSTAND (T), IN D

n	Si(n)		C(n)	
	G	T	G	T
3	1.08	3.56	0.05	0.93
4	1.21	3.84	0.11	0.84
5	1.12	4.05	0.12	0.87
6	1.15	3.98	0.23	0.87

Eine Analyse der LMO-Ergebnisse der Übergangszustände mit linearer X-O-H (X=Si, C) Anordnung zeigt folgende Eigenschaften: Das X-H (X=Si, C) LMO ist im Vergleich zum Grundzustand stärker zum Wasserstoff hin polarisiert, was durch die Werte für die Ladungsbindungs Momente μ_{AB} in Tabelle 8 demonstriert ist. Sie wurden nach folgender Gleichung berechnet:¹²⁾

$$\mu_{AB} = 4.804R_m(Q_{Ai} - Q_{Bi})$$

$$Q_{Ai} = (2 \sum_t^{\text{on A}} C_{it}(A)^2) - 1$$

Dabei ist R_m der halbe AB Bindungsabstand in Einheiten von Å, wobei der Ursprungspunkt der Mittelpunkt der AB Bindung ist. Q_{Ai} ist die atomare Ladung des Atoms A im i -ten LMO, welches in der AB Bindung lokalisiert ist. C_{it} ist der Koeffizient des t -ten AO des Atoms A im i -ten LMO. Die Summierung t läuft über alle Valenz-AOs des Atoms A.

Fernerhin ergaben die LMO Resultate neben einem O-H LMO drei räumlich verschiedene, ansonsten gleichwertige LMOs welche nahezu lone-pair LMOs am Sauerstoff vom sp^3 -Typ darstellen, dabei jedoch deutliche Koeffizienten am X-Atom (X=Si, C) aufweisen.

Zusammenfassung

Die Ringgrößenabhängigkeit der elektronischen Struktur der untersuchten Silacycloalkane zeigt deutliche Unterschiede zu derjenigen von analogen Cycloalkanen. Dies wird als Grund für die unterschiedliche Ringgrößenabhängigkeit der Reaktivität dieser beiden Verbindungsklassen in der Substitutionsreaktion vorgeschlagen. Der Trend in den Energielagen der LUMOs, in der Ladungsverteilung am Reaktionszentrum, in

den E_{AB} -Werten der sich lösenden Si-H bzw. C-H Bindungen sowie im %s Charakter der Si-H, Si-C bzw. C-H und C-C Bindungen in Relation zur Ringgröße weist einen charakteristisch unterschiedlichen Verlauf auf der mit wenigen Ausnahmen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Lediglich die Werte für die dreigliedrigen Verbindungen weisen ähnlich extreme Daten auf die eine geringe Reaktivität auch für das hypothetische Si(3) andeuten.

Einer der Autoren (G.F.) ist Herrn Tsutomu Minato für die Beschaffung der Computerprogramme und auch Herrn Kazuyoshi Tanaka für die Beihilfe des Maschinenschreibens zu Dank verpflichtet. Er bedankt sich ebenfalls beim Japanischen Erziehungsministerium sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums. Alle drei Autoren möchten ihre Dankbarkeit gegenüber dem Rechenzentrum der Kyoto Universität für die Benutzung des FACOM 230-75 Computers ausdrücken.

Literatur

- 1) C. Eaborn, "Organosilicon Compounds," Butterworths, London (1960).
- 2) L. H. Sommer, U. F. Bennett, P. G. Campbell, and D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3295 (1957).
- 3) A. Streitwieser, Jr., *Chem. Rev.*, **66**, 571 (1966).
- 4) J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 129 (1965).
- 5) D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).
- 6) C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
- 7) J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- 8) Zur Stabilität von Silacyclopropanen vgl.: P. D. Mollere, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3680 (1975).
- 9) "Tables of Interatomic Distances", The Chemical Society, Spec. Publ. 11, London (1958).
- 10) L. H. Sommer and G. A. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5002 (1954).
- 11) J. Laane and R. D. Lord, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1508 (1968).
- 12) G. Frenking, H. Kato, K. Hirao, and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2769 (1975).
- 13) L. H. Sommer, "Stereochemistry, Mechanism and Silicon", McGraw-Hill, New York (1965).
- 14) P. Baybutt, *Mol. Phys.*, **29**, 389 (1975).
- 15) Hierzu vgl. MO-Untersuchungen an SiH_5^- : D. L. Wilheit and L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2100 (1973).