

Katalytische Hydrierung von Halogenmonosilanen mit Tributylzinnhydrid

U. Pätzold, G. Roewer*, U. Herzog

Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Physik, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 29, D-09596 Freiberg / Sa., Deutschland

Eingegangen den 18. Mai 1995

Abstract

Bu_3SnH is an effective reagent for partial conversion of Si–Cl into Si–H groups. The presented hydrogenation mechanism postulates the coordination of the catalyst (Lewis bases) or the solvent to silicon, giving an intermediate with higher coordinated silicon atom in the first step, followed by the attack of tributyltin hydride by a single electron transfer. This mechanism implies that the intermediate having a hypervalent silicon atom reacts more rapidly than the starting tetracoordinated silane.

Zusammenfassung

Bu_3SnH ist effektives Hydriermittel zur partiellen Umwandlung von Si–Cl- in Si–H-Gruppen. Der vorgestellte Hydriermechanismus erfordert die Koordination eines Katalysators (Lewis-Base) oder des Lösungsmittels unter Bildung eines Intermediates mit höher koordiniertem Siliciumatom in einem ersten Schritt. Dieser wird gefolgt von dem Angriff des Tributylzinnhydrids über einen Einelektronen-Transfer-Schritt. Der Mechanismus setzt voraus, daß das Intermediat mit hypervalentem Si-Atom schneller als das Ausgangssilan mit tetravalentem Si-Atom reagiert.

Keywords: Silicon; Halogenosilanes; Catalysis; Hydrogenation; Tributylstannane

1. Einleitung

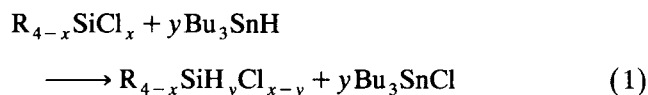
Die Umsetzung von Halogenosilanen $\text{R}_{4-x}\text{SiCl}_x$ ($x = 1-4$; R = Alkyl oder Vinyl) mit salzartigen oder komplexen Hydriden führt in der Regel zu vollständig hydrierten Verbindungen $\text{R}_{4-x}\text{SiH}_x$. So entsteht bei der Hydrierung von SiCl_4 mit LiAlH_4 in polaren Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran (THF) oder Diglyme, ausschließlich SiH_4 als Reaktionsprodukt. Auch bei Verwendung eines Unterschusses an Hydriermittel werden keine partiell hydrierten Produkte erhalten.

Eine solche Zielstellung sollte sich durch die Anwendung milderer Reduktionsmittel, wie Organozinnhydride, die seit langem als effektive Hydriermittel in der organischen Chemie bekannt sind, verwirklichen lassen.

D'Errico und Sharp [1–3] beschrieben die Möglichkeiten zur selektiven und schrittweisen Hydrierung von

Halogenosilanen mit Trimethylstannan in der Gasphase. In den untersuchten Halogenosilanen und -disilanen wurden Si–Cl- und Si–Br-Bindungen in Si–H-Funktionen umgewandelt, die Si–Si- und Si–F-Bindungen in den untersuchten Halogendisilanen wurden dagegen nicht angegriffen. Für diese Reaktionen wurde ein unpolarer Vierzentren-Übergangszustand postuliert. Ein Radikalkettenmechanismus wurde ausgeschlossen, da der Reaktionsverlauf nicht durch zugesetzte Radikalfänger beeinflusst wird.

Eigene Untersuchungen an Halogenmono- und -disilanen ergaben, daß deren Hydrierung mit Tributylstannan durch Lewis-Basen katalysiert werden kann [4,5]. In einer einstufigen Synthese sind auf diesem Weg auch partiell hydrierte Silane erhältlich. Effektivität und Selektivität der Hydrierreaktion



* Corresponding author.

lassen sich durch Auswahl von Lösungsmittel und Katalysator (Lewis-Base) gezielt beeinflussen. Im folgenden sollen charakteristische Hydrierergebnisse und aufgefundene Zusammenhänge zu den gewählten Reaktionsbedingungen vorgestellt werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Hydrierung von Siliciumtetrachlorid

2.1.1. Einfluß des Lösungsmittels.

Bei der lösungsmittelfreien Reaktion von SiCl_4 mit Bu_3SnH ist eine mit geringer Effektivität ablaufende Trichlorsilanbildung zu beobachten. Sie verläuft offensichtlich auf einem radikalischen Reaktionsweg, der durch aus dem homolytischen Zerfall von Bu_3SnH resultierende Radikale initiiert wird.

In unpolaren Lösungsmitteln, wie Aromaten und Kohlenwasserstoffen, findet keine Hydrierreaktion statt beziehungsweise sie springt nicht an. Wahrscheinlich werden Käfigeffekte wirksam und/oder Startradikale abgefangen. Der Hydrierprozeß läßt sich in den genannten Lösungsmitteln aber mit Radikalstartern (AIBN oder Dibenzoylperoxid) initiieren. Hauptsächlich entsteht jeweils das monohydrierte Produkt SiHCl_3 . Die Menge der erhaltenen Hydrierprodukte ist von der Reaktionstemperatur und von der Art und der Konzentration der Startradikale abhängig. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf war in wenig polaren Ethern, z.B. 1,4-Dioxan, Anisol und Dibenzylether, die aber im Vergleich zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Toluol leichter mit Radikalen unter H-Abstraktion reagieren sollten, zu registrieren.

Im Gegensatz zu den ionischen oder komplexen Hydriden sind Organozinnhydride in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich beziehungsweise mit ihnen vollständig mischbar. Dies ermöglicht die Untersuchung des Einflusses von Solventien, die sich in ihren Eigenschaften sehr stark voneinander unterscheiden. Bezüglich ihrer Wirkung auf die Hydrierung von SiCl_4 mit Bu_3SnH lassen sich die untersuchten Lösungsmittel in vier Gruppen einteilen (Tabelle 1). Unpolare Lösungsmittel mit geringen H-Donor-Eigenschaften sind grundsätzlich inaktiv. Radikalisch verlaufende Prozesse, die bei der SiCl_4 -Hydrierung Trichlorsilan als Hauptprodukt liefern, sollten in einer Gruppe wenig polarer Ether zu finden sein.

Einen grundsätzlich anderen Verlauf nimmt die Hydrierung in polaren Lösungsmitteln, z.B. THF, Polyether, Nitrile oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Der Reaktionsmechanismus sollte in diesen Fällen durch die Beteiligung ionischer Species und/oder Elektronenübertragungsschritte bestimmt sein, da der zeitliche Reaktionsverlauf dem der Hydrierung

Tabelle 1
Lösungsmittelinfluß auf die Hydrierung von SiCl_4 mit Bu_3SnH

LM-Gruppe	DN ^a	AN ^b	μ (D)	DK
keine Hydrierung	0–3 ^c	0–3	0–1.2	1.9–3.1
bevorzugt SiHCl_3	3–15	8–11	0.4–1.6	2.2–5.6
alle Hydrierprodukte	12–39	8–19	1.7–5.6	5.8–35.9
alle Hydrierprodukte, Addukte	≈ 30	2–19	1.0–4.0	2.4–23.6

^a Donorzahl nach Gutmann [6] und Reichhardt [7].

^b Akzeptorzahl nach Gutmann [6] und Reichhardt [7].

^c Ausnahmen sind die Lösungsmittel Dibutyl- und Dibenzylether (DN, 18 beziehungsweise 19), für die die Donorzahlen allerdings nicht kalorimetrisch bestimmt, sondern berechnet wurden.

mit LiAlH_4 (in THF oder Diglyme) analog ist. Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln führt zu einem Gemisch von Hydrierprodukten. Mit steigender Polarität und Donorstärke des Lösungsmittels wird SiH_4 immer mehr zum bevorzugten Hydrierprodukt. Durch einen Überschuß an Bu_3SnH kann SiH_4 selektiv erhalten werden.

Lösungsmittel mit großer Donorstärke, aber geringerer Polarität (z.B. tert-Amine), bilden feste Addukte mit SiCl_4 , woraus aber keine nachteiligen Wirkungen auf den Hydrierprozeß resultieren.

Im Falle der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel entsteht ein zweiphasiges System ($\text{Bu}_3\text{SnH}-\text{MeCN} + \text{SiCl}_4$), in dem die Hydrierreaktion an der Phasengrenze stattfindet. Als bevorzugtes Hydrierprodukt wurde Trichlorsilan (neben Dichlorsilan) erhalten.

2.1.2. Lewis-Basen als Katalysatoren der Hydrierung von Chlorsilanen.

Der Zusatz von quaternären Ammonium- und Phosphoniumhalogeniden als Katalysatoren zu einer SiCl_4 -Tributylstannan-Lösung in einem inaktiven Lösungsmittel, wie Toluol, führt zur bevorzugten Bildung von SiH_4 . Die katalytische Aktivität dieser Salze hängt generell nicht von der Art der organischen Reste am N- oder P-Atom ab. Die Verbindung $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+\text{Cl}^-$ erbrachte beispielsweise die gleichen katalytischen Effekte wie Tetraalkylammoniumhalogenide. Dies bestätigte die Vermutung, daß die Halogenidionen die eigentlich katalytisch wirksamen Species sind. Die Ergebnisse korrelieren mit den bekannten Donorzahlen für die Halogenidionen [8]. Die angegebenen Werte für Cl^- , Br^- und I^- (DN, 36.2, 33.7 und 28.9) liegen in der selben Größenordnung wie für starke Donorlösungsmittel, in denen die Hydrierung bevorzugt zum vollständig hydrierten Produkt SiH_4 verläuft.

Verschiedene Stickstoff- und Phosphorverbindungen, wie Amine, Stickstoffheterocyclen, 1,4-Diaza-but-1,3-diene (DAD), Phosphane und Phosphite, zeigen in Korrelation zu ihren elektronischen Strukturen eine abgestufte Katalysatorwirkung.

2.2. Stickstoff-Verbindungen

Mit steigender Basizität der Liganden erhöht sich prinzipiell die Reaktionsgeschwindigkeit, und SiH_4 wird immer mehr zum bevorzugten Hydrierprodukt. Die Basizität der Liganden kann zum Abschätzen der katalytischen Wirksamkeit dieser Verbindungen herangezogen werden. Allerdings läßt sich der Vergleich der Katalysatoren nicht durchgängig über die verschiedenen Verbindungsklassen hinweg führen. Beispielsweise zeigen Pyrazin und Diphenylamin, trotz ähnlicher Basizität ($\text{p}K_a = 0.61$ und 0.79), eine unterschiedliche katalytische Aktivität (Tabelle 2). Neben der Basizität müssen deshalb weitere elektronische und sterische Eigenschaften der Katalysatoren zur Beschreibung ihrer Effekte herangezogen werden.

Die Hydrierung von SiCl_4 wird auch durch DAD katalysiert. In allen Fällen wurde ein Gemisch von Hydrierprodukten erhalten. Über die Variation der organischen Reste (R_1 und R_2) gelingt die Veränderung der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen. Gruppen mit einem +I-Effekt (Cyclohexyl oder tert-Butyl), die eine hohe Elektronendichte an den Stickstoffatomen erzeugen, ergeben auch einen hocheffektiven Katalysator für die SiH_4 -Bildung (Abb. 1). Dagegen entsteht beim Einsatz der phenylsubstituierten Verbindung selektiv SiHCl_3 .

Interessant erscheint auch ein Vergleich ein- und zweizähliger Stickstoffliganden. Gemessen an den Basizitätskonstanten von α, α' -Bipyridyl (bipy) und 1.10-Phenanthrolin (phen) ($\text{p}K_a = 4.50$ und 4.98 [9]) wäre eine mit Chinolin vergleichbare katalytische Aktivität

1.4-Diaza-but-1.3-diene

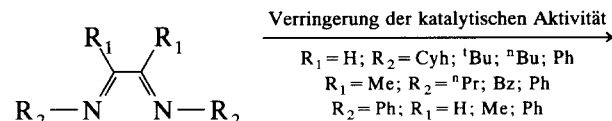


Abb. 1. Katalytische Aktivität der DAD.

zu erwarten. Die beobachtete Aktivität ist im Falle der zweizähligen Liganden aber wesentlich niedriger. Diese Effekte können durch die Bildung der oktaedrischen Komplexe SiCl_4 bipy und SiCl_4 phen hervorgerufen werden. Während Verbindungen mit pentakoordiniertem Si-Atom in jedem Falle sehr viel reaktiver als die entsprechenden tetrakoordinierten sind, ist das Verhalten von Species, in denen das Si-Atom die Koordinationszahl 6 aufweist, uneinheitlich [10]. Generell sollten für nukleophile S_N2 -Reaktionen, die über Übergangszustände mit einem heptakoordinierten Si-Atom verlaufen, die sterischen Verhältnisse eine wichtige Rolle spielen.

2.3. Phosphor-Verbindungen

Für Phosphor(III)-liganden erweist sich der von Tolman [11] für die Charakterisierung der Donor- und Akzeptoreigenschaften eingeführte elektronische Parameter χ als eine geeignete Leitgröße zur Abschätzung der katalytischen Aktivität der Phosphorliganden [12,13]. Eine eindeutige Korrelation der Donoreigenschaften mit den katalytischen Effekten wurde beobachtet, d.h. mit

Tabelle 2
Wirkung von N-Lewis-Basen auf die SiCl_4 -Hydrierung in Toluol

Amine	$\text{p}K_a$	N-Heterocyclen	$\text{p}K_a$	Hydrierergebnis
Tributylamin	10.89			bevorzugt SiH_4 und SiHCl_3 , Adduktbildung
TMEDA	9.14			bevorzugt SiH_4 und SiHCl_3 , Adduktbildung
DABCO	8.77	N-Methylimidazol	7.13	bevorzugt SiH_4 und SiHCl_3 , Adduktbildung
N,N-Dimethylanilin	5.10	Pyridin	5.25	bevorzugt SiH_4 und SiHCl_3 , Adduktbildung
		Chinolin	4.94	bevorzugt SiH_4 und SiHCl_3 , Adduktbildung
		Pyrimidin	2.33	SiHCl_3 und SiH_2Cl_2 (15%)
		Pyridazin	1.55	selektiv SiHCl_3
		Pyrazin	0.61	selektiv SiHCl_3
Diphenylamin	0.79			keine Hydrierung
Triphenylamin	< 0			keine Hydrierung

Tabelle 3
Wirkung von P-Lewis-Basen auf die SiCl_4 -Hydrierung

P-Ligand	elektronische Parameter χ nach Tolman	Basizität ($\text{p}K_a$)	Hydrierprodukte (in Toluol, $\text{Bu}_3\text{SnH} : \text{SiCl}_4 = 1 : 1$)
PCy ₃	1.40	9.70	Hauptprodukt SiH_4 , wenig SiHCl_3
PBu ₃	5.25	8.43	Hauptprodukt SiH_4 , wenig SiHCl_3
P(O ^t Pr) ₃	6.35	4.10	Hauptprodukte SiH_4 und SiHCl_3 , wenig SiH_2Cl_2
PMe ₂ Ph	10.60	6.50	Hauptprodukte SiH_4 und SiHCl_3 , wenig SiH_2Cl_2
PPh ₃	13.25	2.73	Hauptprodukt SiHCl_3 , wenig SiH_4 und SiH_2Cl_2
P(OMe) ₃	24.10	2.60	Hauptprodukt SiHCl_3 , wenig SiH_2Cl_2 , Spur SiH_3Cl
P(OPh) ₃	30.20	-2.0	Hauptprodukt SiHCl_3 , wenig SiH_2Cl_2

Erhöhung der Donorstärke der Katalysatoren wird SiH_4 immer mehr zum Hauptprodukt (Tabelle 3). Die Darstellung partiell hydrierter Silane gelingt nur bei Verwendung schwach basischer Phosphane oder von Phosphiten.

2.4. Hydrierung von Methylchlorsilanen

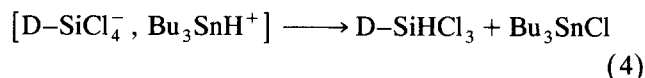
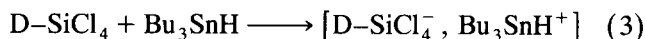
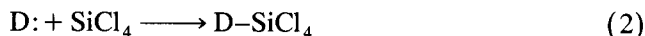
Neben der Basizität der Katalysatoren bestimmt die Akzeptorstärke der Chlorsilane den Verlauf der Hydrierung. Die Reaktivität der Chlorsilane gegenüber Tributylstannan nimmt in der Reihe $\text{SiCl}_4 > \text{MeSiCl}_3 > \text{Me}_2\text{SiCl}_2 > \text{Me}_3\text{SiCl}$ ab. Diese Tendenz steht in Übereinstimmung mit der abnehmenden Akzeptorstärke der Methylchlorsilane. Nur starke Lewis-Basen, wie *N*-Methylimidazol (NMI), HMPT oder die Halogenidionen katalysieren beispielsweise die Hydrierung von Me_3SiCl . Die schwächeren Wechselwirkungen der Methylchlorsilane mit den Katalysatorbasen im Vergleich zu SiCl_4 werden auch dadurch dokumentiert, daß nur selten feste Addukte Methylchlorsilan–Katalysator entstehen. Die Tabelle 4 zeigt einen Vergleich der Hydrierergebnisse der Methylchlorsilane sowie des SiCl_4 bei Einsatz verschiedener Katalysatoren. Die gefundene Abstufung der Aktivität der Lewis-Basen als Hydrierkatalysatoren ist vergleichbar mit der Effektivität als Silylierungsreagenzien (Me_3SiCl –Lewis-Base) [14].

Auch Vinyltrichlorsilan ließ sich nach Zugabe von Lewis-Basen leicht hydrieren. Dabei wurden die gewünschten Produkte $\text{ViSiH}_x\text{Cl}_{3-x}$ erhalten. Nebenreaktionen, wie die Hydrierung der Vinylgruppe oder eine Polymerisation, wurden nicht beobachtet.

2.5. Reaktionsmechanismus

Durch Radikalstarter kann prinzipiell eine SiCl_4 -Hydrierreaktion zu SiHCl_3 initiiert werden, wie die eigenen Untersuchungen mit AIBN- oder DBPO-Zusatz gezeigt haben. Die Lewis-Base-katalysierte Reaktion der Chlorsilane mit Bu_3SnH sollte aber weder über den von D'Errico und Sharp [1] postulierten unpolaren Vierzentrenübergangszustand noch über radikalische Schritte verlaufen.

Die eigenen Ergebnisse stehen im Einklang mit einem Hydriermechanismus, der durch folgende wesentliche Schritte geprägt wird:



Die Katalysator–Lewis-Base koordiniert zunächst am Si-Atom im Chlorsilan über eine Donor–Akzeptor-Wechselwirkung, denn das Tributylzinnhydrid hat im Vergleich mit den Chlorsilanen wesentlich schwächer ausgeprägte Elektronenpaar-Akzeptor-Eigenschaften (Gl. (2)). Das heißt eine primäre Aktivierung der Sn–H-Bindung, die eine Verstärkung des hydridischen Charakters des Wasserstoffatoms zur Folge hätte, kann unter den eingestellten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen dem Chlorsilan und der Lewis-Base variiert in Abhängigkeit von der Donorstärke der Katalysatoren und der Akzeptorstärke der Chlorsilane über einen weiten Bereich. Die Base-Addukte können in Lösung entweder weitgehend dissoziiert oder molekular vorliegen. In den Addukten sind die Si–Cl-Bindungen gegenüber den freien Chlorsilanen aufgeweitet. Die Neigung zur Bildung des Donor–Akzeptor-Komplexes ist in erster Linie von der σ -Donizität der Lewis-Basen, deren sterischen Eigenschaften, unter anderem der Möglichkeit zur Chelatbildung, sowie von der Akzeptorstärke des Chlorsilans abhängig. Im Einklang damit können der elektronische Ligandenparameter χ für Phosphor(III)-Verbindungen, die Basenstärke von *N*-Donor-Verbindungen und die Donorzahl der Lösungsmittel als Kriterien für die Abschätzung der katalytischen Aktivität verwendet werden. Die Koordination der Liganden führt zur Bildung von Verbindungen, in denen das Si-Atom penta- oder hexakoordiniert vorliegt. Eine wesentliche Voraussetzung für die Hydrierung besteht damit in der Aktivierung der Si–Cl-Bindung durch die Donor–Akzeptor-Wechselwirkung des Katalysators mit dem Chlorsilan, in die auch das Lösungsmittel einbezogen werden kann.

Tabelle 4
Ausgewählte Hydrierergebnisse an Methylchlorsilanen

Katalysator	SiCl_4	MeSiCl_3	Me_2SiCl_2	Me_3SiCl
PPh_3	Hauptprodukt SiHCl_3	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
PCy_3	Hauptprodukt SiH_4	alle Hydrierprodukte	alle Hydrierprodukte	keine Hydrierung
$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	Hauptprodukt SiH_4 , Adduktbildung	alle Hydrierprodukte, Adduktbildung	alle Hydrierprodukte, Adduktbildung	keine Hydrierung, Adduktbildung
Ph_4PBr	Hauptprodukt SiH_4	Hauptprodukt MeSiH_3	Hauptprodukt Me_2SiH_2	Me_3SiH (Spur)
HMPT	Hauptprodukt SiH_4	Hauptprodukt MeSiH_3	Hauptprodukt Me_2SiH_2	Me_3SiH
NMI	Hauptprodukt SiH_4 , Adduktbildung	Hauptprodukt MeSiH_3 , Adduktbildung	Hauptprodukt Me_2SiH_2 , Adduktbildung	Me_3SiH , Adduktbildung

Die eigentliche Hydrierreaktion erfolgt an den Species mit hypervalentem Si-Atom (Gl. (3)). Für den Cl–H-Austausch kann generell sowohl ein Elektronentransfer als auch ein Hydridtransfer-Mechanismus diskutiert werden. Da aber die Hydrierung auch in unpolaren Medien durch bestimmte Katalysatoren zur Bildung der vollständig hydrierten Produkte stimuliert wird, müssen Prozesse, die über die Bildung von freien Ionen verlaufen, als wenig wahrscheinlich angesehen werden. Damit in Übereinstimmung sind auch die für die Hydrierung von Me_3SiCl und $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$ [5] mit Bu_3SnH – Bu_3SnD ermittelten kinetische Isotopieeffekte $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ mit einem Wert von ungefähr 1. Bei einem direkten Hydridtransfer sollte ein stark von 1 abweichender Wert auftreten.

Kochi hat an einer Reihe von Substitutionsreaktionen die Möglichkeit eines von Organozinnhydriden ausgehenden Elektronentransfers aufgezeigt [15]. Die Fähigkeit zur Aufnahme eines Elektrons wird wesentlich durch das Reduktionspotential bzw. die energetische Lage des "lowest unoccupied molecular orbital" (LUMO) im Donor–Akzeptor-Komplex bestimmt. Von Bedeutung ist weiterhin, wie stark das vom Stannan übertragenen Elektron im entstandenen Anionenradikal D-SiCl_4^- delokalisiert werden kann. Wie *ab-initio*-Berechnungen zeigten [16], wird durch die Komplexbildung die Energie des LUMO gegenüber dem freien Chlorsilan deutlich abgesenkt ($E_{\text{LUMO}}(\text{SiCl}_4) = 3.55 \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{LUMO}}(\text{SiCl}_4^* \text{DAD}) = -0.46 \text{ eV}$). Als Ligand wurde für die Berechnungen Glyoxaldiimin $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$ ausgewählt.

Außerdem ist das Anionenradikal $\text{SiCl}_4^* \text{DAD}^-$ stabiler also SiCl_4^- , d.h. die Species mit höher koordiniertem Si-atom dürften leichter reduzierbar sein als die Moleküle mit tetravalentem Si-Atom. Die katalytische Wirkung der Lewis-Base dokumentiert sich außer der Aktivierung der Si–Cl-Bindung in einer Begünstigung der Elektronenaufnahme und in der Stabilisierung der Anionenradikale.

Im, durch den Elektronentransfer vom Alkylstannan zum Katalysator–Silan-Komplex, gebildeten Radikalionenpaar ist das Radikalanion vermutlich durch die Katalysator–Lewis-Base stabilisiert (Gl. (4)). Das Radikalionenpaar reagiert in einem Lösungsmittelkäfig weiter zum Hydrierprodukt und Bu_3SnCl . Die Art der entstehenden Hydrierprodukte wird sowohl von der Donorstärke des Katalysators als auch der Akzeptorstärke des Chlorsilans bestimmt. Da die Akzeptorstärke in der Reihe $\text{SiCl}_4 \cdots \text{SiH}_4$ abnimmt, sind die Wechselwirkungen der Lewis-Base mit den Hydrierprodukten jeweils schwächer, als mit dem Start-Chlorsilan. Mit stark basischen Katalysatoren sind auch die Addukte bzw. Übergangszustände wasserstoffhaltiger Chlorsilane lange genug stabil. Da der Angriff des Alkylstannans bevorzugt an den Species mit hypervalentem Si-Atom erfolgt, können in einer schnellen Folge von Reaktionen

mit Bu_3SnH mehrfach hydrierte Produkte entstehen. Die Addukte mit schwächeren Katalysator–Lewis-Basen zerfallen dagegen schon nach dem ersten Hydrierschritt. So wird beispielsweise SiHCl_3 zum bevorzugten Produkt der SiCl_4 -Hydrierung.

Die Hydrierung mit Bu_3SnH läßt sich auch an Si_2Cl_6 und Methylchlorsilanen durchführen. Dabei ist zu beachten, daß Silylsubstituenten die Akzeptorstärke von Si-Atomen beträchtlich erhöhen. Dies ermöglicht die Katalyse der Hydrierung auch mit schwachen Lewis-Basen. Mit den katalytisch am stärksten wirksamen Basen tritt hier in Konkurrenz zur Hydrierung eine Disproportionierung des Disilans auf [17].

Die Hydrierung von Chlorsilanen mit Bu_3SnH erwies sich als ein flexibler Zugangsweg zu teilhydrierten Produkten. Durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel oder Katalysatoren kann die Reaktion auf die gewünschten Produkte hin optimiert werden. Verbindungen, die mehrere funktionelle Gruppen enthalten (ViSiCl_3), können selektiv mit Bu_3SnH hydriert werden. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß Bu_3SnH durch komplexe Hydride (LiAlH_4), aber unter bestimmten Bedingungen auch durch NaH , und katalytische Mengen Bu_3SnCl ersetzt werden kann. Solche Systeme führen prinzipiell zu den gleichen Hydrierergebnissen. Das bei der Hydrierung gebildete Bu_3SnCl ist auch über eine Umsetzung mit NaH in Polyethern wieder in Bu_3SnH überführbar, so daß prinzipiell das Stannan im Kreislauf geführt werden kann [18].

3. Experimentelles

Chemikalien und Lösungsmittel waren handelsübliche Produkte meist der Fa. Merck. Bu_3SnH wurde ohne vorherige Reinigung verwendet (das enthaltene Bu_6Sn_2 hatte keinen Einfluß auf die Reaktion). Die Lösungsmittel und Katalysatoren wurden vor dem Einsatz gereinigt und getrocknet. Die Diazadiene wurden durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit α -Dicarbonyl-Verbindungen synthetisiert.

3.1. Hydrierversuche

Die Versuche wurden unter anaeroben Bindungen durchgeführt. Jeweils 6.6 mmol Bu_3SnH wurden im betreffenden Lösungsmittel vorgelegt (ungefähr 25%ige Lösung). Das Molverhältnis Stannan: Chlorsilan betrug, wenn nicht anders angegeben, immer 1:1. Im Falle der SiCl_4 -Hydrierung entspricht dies einem H:Cl-Verhältnis von 1:4. Die eingesetzte Katalysatormenge betrug gewöhnlich 1/50 der Molzahl des eingesetzten Chlorsilans. Durch die Reaktionsmischung wurde ein konstanter Wasserstoffstrom geleitet, der die entstandenen Reaktionsprodukte zum on-line gekoppelten Gaschromatografen (Chromatron GCFH 18.3, gepackte Säule,

Porolith mit 15% FS16 (Trifluorpropylsilicon) spülte. Über eine Gasprobenschleife wurde in zeitlichen Intervallen von 3–5 min die Zusammensetzung der Gasphase über der Reaktionsmischung bestimmt. Auf diese Weise war es möglich, den zeitlichen Verlauf der Hydrierreaktion zu erfassen.

3.2. Analytik

Die Produktanalyse erfolgte weiterhin mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si , ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR an einem Bruker MSL 300. Entstandene feste Addukte wurden mittels IR-Spektroskopie an einem Nicolet-FT-IR-Spektrometer oder Röntgendiffraktometrie an einem TuR M62-Gerät der Fa. Philips charakterisiert.

Literatur

- [1] J.J. D'Errico und K.G. Sharp, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2177.
 [2] J.J. D'Errico und K.G. Sharp, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2886.
 [3] J.J. D'Errico und K.G. Sharp, *US Pat.* 4798713, 1989.
 [4] U. Pätzold, *BA Dissertation*, Freiberg 1995.
 [5] U. Herzog, G. Roewer und U. Pätzold, *J. Organomet. Chem.*, 494 (1995) 143.
 [6] V. Gutmann, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 858.
 [7] C. Reichhardt, *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim 1990, 17ff.
 [8] W. Linert, R.F. Jameson und A. Taha, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 3181.
 [9] P. Thomas, M. Benedix und H. Hennig, *Z. Chem.*, 17 (1977) 115.
 [10] C. Chuit, R.J.P. Corriu, C. Reye und J.C. Young, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 1371.
 [11] C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
 [12] M. Kahman, H. Liu, K. Eriks, A. Prock und W.P. Giering, *Organometallics*, 8 (1989) 1.
 [13] T. Bartik und T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 343.
 [14] A.R. Bassindale und T. Stout, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3403.
 [15] R.J. Klingler, K. Mochida und J.J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6626.
 [16] U. Boehme, Programm GAMESS, Basissatz: 3-21G(*), vollständige Geometrieoptimierung, *unveröffentlichte Mitteilung*.
 [17] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler und G. Roewer, *J. Organomet. Chem.*, (1995) im Druck.
 [18] E. Hengge, F. Uhlig, C. Grogger, G. Roewer, U. Herzog und U. Pätzold, *Monatsh. Chem.*, 126 (1995) 549.