

# Basekatalysierte Hydrierung von Methylchlortri- und -tetrasilanen mit Trialkylstannanen zu Methylchlorwasserstofftri- und -tetrasilanen

U. Herzog<sup>a</sup>, E. Brendler<sup>b</sup>, G. Roewer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 29, D-09596 Freiberg / Sa., Germany

<sup>b</sup> Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 29, D-09596 Freiberg / Sa., Germany

Eingegangen den 23. Juni 1995; in revidierter Form den 6. September 1995

## Abstract

The Lewis-base catalysed hydrogenation of methylchlorodisilanes with trialkylstannanes is also applicable to higher methylchlorooligosilanes without cleavage of the Si–Si bonds. In this way it was possible to prepare methylchlorohydrogentri- and tetrasilanes. Using trisilanes with a > SiClMe middle group the first hydrogenation takes place exclusively at this silicon atom under formation of a > SiHMe group.

By hydrogenation with trialkylstannanes it is possible to modify the methylchlorooligosilanes obtained by the disproportionation of methylchlorodisilanes into precursors for polymers. With Me<sub>3</sub>SnH as hydrogenation agent the Me<sub>3</sub>SnCl formed can easily be removed and re-used (E. Hengge, Ch. Grogger, F. Uhlig, G. Roewer, U. Herzog and U. Pätzold, *Monatsh. f. Ch.*, 126 (1995) 549).

## Zusammenfassung

Die Lewis-basekatalysierte Hydrierung von Methylchlorodisilanen mit Trialkylstannanen läßt sich auch auf höhere Methylchlorooligosilane übertragen, ohne daß dabei Si–Si-Bindungsspaltung auftritt. Auf diesem Wege gelang die Darstellung von Methylchlorwasserstofftri- und -tetrasilanen. Bei der Hydrierung von Trisilanen mit einer mittelständigen > SiClMe-Gruppierung wird zunächst ausschließlich diese zu einer > SiHMe-Gruppe hydriert.

Durch die Hydrierung mit Trialkylstannanen können aus den z. B. durch Disproportionierungen von Methylchlorodisilanen zugänglichen Methylchlorooligosilanen günstig Synthesebausteine für Polymere gewonnen werden. Bei Einsatz von Me<sub>3</sub>SnH läßt sich das gebildete Me<sub>3</sub>SnCl zurückgewinnen und ist damit wiederverwendbar (E. Hengge, Ch. Grogger, F. Uhlig, G. Roewer, U. Herzog and U. Pätzold, *Monatsh. f. Ch.*, 126 (1995) 549).

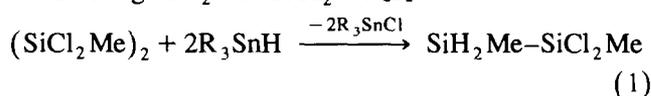
**Keywords:** Silicon; Trisilanen; Tetrasilanen; Lewis–base catalysed hydrogenation; Stannane

## 1. Einleitung

Tri- oder Tetrasilane, die neben der Si–CH<sub>3</sub>-Gruppierung simultan sowohl Si–H, als auch Si–Cl-Bindungen aufweisen, sind bisher nicht beschrieben. Durch Hydrierung der entsprechenden Methylchlorooligosilane mit LiAlH<sub>4</sub> in einem geeigneten Ether wurden bisher immer die vollständig hydrierten Methylwasserstoffoligosilane erhalten. So konnten auf diesem Wege z. B. SiHMe<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>–SiHMe<sub>2</sub>, SiMe(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und SiHMe<sub>2</sub>–SiHMe–SiHMe<sub>2</sub> aus den entsprechenden Methylchlortri- bzw. -tetrasilanen dargestellt werden [1,2].

Vor kurzem zeigten wir, daß durch Lewis-basekatalysierte Hydrierung von Methylchlorodisilanen mit Bu<sub>3</sub>SnH direkt Gemische partiell hydrierter Disilane erhalten werden können.

Bei der Hydrierung von SiCl<sub>2</sub>Me–SiCl<sub>2</sub>Me bildete sich, je nach gewähltem Katalysator, ausschließlich oder bevorzugt die unsymmetrisch zweifach hydrierte Verbindung SiH<sub>2</sub>Me–SiCl<sub>2</sub>Me [3]:



(neben SiHClMe–SiCl<sub>2</sub>Me, (SiHClMe)<sub>2</sub>,

SiHClMe–SiH<sub>2</sub>Me, (SiH<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>)

Neben der zweckmäßigen Wahl des Katalysators ergeben sich zusätzliche Chancen für die Erhöhung der Ausbeute an Verbindungen mit SiHClMe-Gruppen auch aus der Variation des Organostannans. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Hydrierungen mit Bu<sub>3</sub>SnH, Me<sub>3</sub>SnH,

Tabelle 1

Stannan	Katalysator	Anteil an SiHCiMe-Gruppen	Gehalt an SiHCiMe-SiHCiMe
Bu <sub>3</sub> SnH	Ph <sub>3</sub> P	—	—
	[Ph <sub>3</sub> MeP]I	16%	4%
Me <sub>3</sub> SnH	Ph <sub>3</sub> P	32%	12%
	[Ph <sub>3</sub> MeP]I	30%	10%
Ph <sub>3</sub> SnH	Ph <sub>3</sub> P	—	—
	[Ph <sub>3</sub> MeP]I	—	—
Bu <sub>2</sub> SnH <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> P	—	—
	[Ph <sub>3</sub> MeP]I	5%	—

Ph<sub>3</sub>SnH und Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> (jeweils für das Einsatz-Molverhältnis 2 Sn–H : 1 SiCl<sub>2</sub>Me–SiCl<sub>2</sub>Me).

Die besten Resultate konnten dabei mit Me<sub>3</sub>SnH erzielt werden. Die beiden verwendeten Katalysatoren lieferten mit Me<sub>3</sub>SnH ein sehr ähnliches Produktspektrum, so daß beide gleichermaßen geeignet sind.

Die Möglichkeiten zur regioselektiven Steuerung der Si–Cl-Gruppen-Hydrierung wurden am Beispiel einiger Methylchlorosilane untersucht.

Dabei läßt sich eine ganze Palette von Methylchlorwasserstoffosilanen darstellen. Das Mengenverhältnis der einzelnen Hydrierprodukte ist durch die

Wahl des Katalysators, des verwendeten Stannans sowie des Molverhältnisses Stannan : Methylchlorosilane gezielt beeinflussbar, zum Teil sind sogar bestimmte partiell hydrierte Produkte selektiv darstellbar.

Die so isolierbaren Methylchlorwasserstoffosilane, vor allem die Hydrierprodukte des durch Disproportionierung von (SiCl<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> leicht auch in größerer Menge isolierbaren Tetrasilans SiMe(SiCl<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub> stellen geeignete Synthesebausteine für Polymeraufbaureaktionen zu reaktiven Polymeren dar.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Für die Versuche wurden die Methylchlortrisilane SiCIME<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>–SiCIME<sub>2</sub> (1), SiCIME<sub>2</sub>–SiCIME–SiCIME<sub>2</sub> (2) und SiCl<sub>2</sub>Me–SiCIME–SiCl<sub>2</sub>Me (3) sowie die verzweigten Tetrasilane SiMe(SiCIME<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3–n</sub> (n = 1, 2, 3) (4) und SiMe(SiCl<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub> (5) eingesetzt.

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der gebildeten Hydrierprodukte erfolgte mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie, unterstützt durch die Auswertung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die gefundenen NMR-Daten sind in den Tabellen 2a–c zusammengestellt.

Tabelle 2a

NMR-Daten der Methylchlorwasserstofftrisilane (chemische Verschiebungen in ppm und Kopplungskonstanten in Hz)

Verbindunge	δ <sub>Si</sub>	δ <sub>H</sub> SiMe / <sup>3</sup> J <sub>HH</sub>	δ <sub>H</sub> SiH / <sup>1</sup> J <sub>SiH</sub>
Si <sup>A</sup> CIME <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> –Si <sup>A</sup> CIME <sub>2</sub>	A: 25,17 B: –43,79	0,440 0,193	
Si <sup>A</sup> HMe <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> –Si <sup>C</sup> CIME <sub>2</sub>	A: –37,32 B: –45,40 C: 26,34	0,159/4,58 0,171 0,422	3,92/–181 <sup>2</sup> J <sub>Si<sup>A</sup>H</sub> : 6,8 <sup>b</sup> <sup>3</sup> J <sub>Si<sup>A</sup>H</sub> : 3,4 <sup>b</sup>
Si <sup>A</sup> HMe <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> Me <sub>2</sub> –Si <sup>A</sup> HMe <sub>2</sub>	A: –36,72 B: –47,52	0,153/4,58 0,158	3,92/–174 <sup>2</sup> J <sub>Si<sup>B</sup>H</sub> : 6,2 <sup>b</sup> <sup>3</sup> J <sub>Si<sup>B</sup>H</sub> : 3,1 <sup>b</sup>
Si <sup>A</sup> CIME <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> CIME–Si <sup>A</sup> CIME <sub>2</sub>	A: 19,48 B: –0,68	0,498; 0,517 <sup>a</sup> 0,589	
Si <sup>A</sup> CIME <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>A</sup> CIME <sub>2</sub>	A: 24,97 B: –68,42	0,486; 0,494 <sup>a</sup> 0,223/5,25	3,52/–178
Si <sup>A</sup> HMe <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>C</sup> CIME <sub>2</sub>	A: –37,77 B: –70,73 C: 26,49	0,183/4,22 0,2 0,475	3,93/–185 3,37/–174
Si <sup>A</sup> HMe <sub>2</sub> –Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>A</sup> HMe <sub>2</sub>	A: –37,29 B: –73,48	0,147/4,47 0,2	3,93/–174 3,29/–164
Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me–Si <sup>B</sup> CIME–Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me	A: 24,12 B: –4,87	0,988 0,82	
Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me–Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>A</sup> Cl <sub>2</sub> Me	A: 31,26 B: –60,34		
Si <sup>A</sup> HCIME–Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>C</sup> Cl <sub>2</sub> Me	A: 0,53 B: –63,83 C: 33,44		
Si <sup>A</sup> H <sub>2</sub> Me–Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>C</sup> Cl <sub>2</sub> Me	A: –66,3 B: –66,3 C: 35,49		
Si <sup>A</sup> H <sub>2</sub> Me–Si <sup>B</sup> HMe–Si <sup>A</sup> H <sub>2</sub> Me	A: –64,83 B: –75,82	0,11 [6] 0,11 [6]	3,76/–186 [5] 3,58 [6]

<sup>a</sup> Die beiden Me-Gruppen an Si<sup>A</sup> sind diastereotop mit unterschiedlicher chem. Versch.

<sup>b</sup> <sup>2</sup>J<sub>SiH</sub> und <sup>3</sup>J<sub>SiH</sub> sind im Spektrum nur aufgelöst, wenn sie zufällig ganze Vielfache bilden.

Tabelle 2b  
NMR-Daten der Methylchlorwasserstofftetrasilane  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)_n\text{-(SiHMe}_2)_m(\text{SiMe}_3)_{3-n-m}$

Verbindung	$\delta_{\text{Si}} / ^1J_{\text{SiSi}}$
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_3)_2$	A: -83,56 B: 29,79 C: -12,66/63
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{HMe}_2)(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_3)_2$	A: -88,24 B: -34,8 C: -12,28
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_3)$	A: -79,78 B: 28,16/67 C: -12,56/63
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)(\text{Si}^{\text{C}}\text{HMe}_2)(\text{Si}^{\text{D}}\text{Me}_3)$	A: -83,75 B: 29,47 C: -35,41 D: -12,43
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{HMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{Me}_3)$	A: -88,38 B: -34,91/61 C: -12,16
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_3$	A: -76,25 B: 26,63/70 [2]
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{HMe}_2)$	A: -79,97 B: 27,80/69 C: -35,76
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{ClMe}_2)(\text{Si}^{\text{C}}\text{HMe}_2)_2$	A: -83,97 B: 29,09 C: -35,37
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{HMe}_2)_3$	A: -88,56 B: -34,8/62 [2]

## 2.1. Hydrierung von 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan (1)

Die Hydrierung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  im Molverhältnis 1:1 lieferte  $\text{SiHMe}_2\text{-SiMe}_2\text{-SiClMe}_2$  in 67%-iger Ausbeute neben unumgesetztem **1** und der zweifach hydrierten Verbindung  $(\text{SiHMe}_2)_2\text{SiMe}_2$ . Bei Versuchen mit einem eingestellten Molverhältnis 1:  $\text{Me}_3\text{SnH} = 1:2$  entstand ausschließlich  $(\text{SiHMe}_2)_2\text{SiMe}_2$ . Diese Ergebnisse decken sich mit den Resultaten der Hydrierung von  $\text{SiClMe}_2\text{-SiClMe}_2$ , welches analog bei Hydrierung mit Stannanen im Molverhältnis 1:1 in etwa 60–65%-iger Ausbeute  $\text{SiHMe}_2\text{-SiClMe}_2$  lieferte.

## 2.2. Hydrierung von 1,2,3-Trichlorpentamethyltrisilan (2)

Bei der Umsetzung von **2** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  im Molverhältnis 1:1 entstand ausschließlich das am mittleren Siliciumatom hydrierte Produkt  $\text{SiClMe}_2\text{-SiHMe-SiClMe}_2$  (**2a**). Es ist auf diesem Wege leicht rein erhältlich.

Da die Hydrierreaktion, wie bereits in [3] gezeigt, basekatalysiert abläuft, beweist dieses Hydrierergebnis, daß die Akzeptorstärke des mittleren Siliciumatoms deutlich größer als die der äußeren ist. Untersuchungen

Tabelle 2c  
NMR-Daten der Hydrierprodukte von **5**

Verbindung	Abk.	$\delta_{\text{Si}} / ^1J_{\text{SiSi}}$	$\delta_{\text{H}} \text{SiMe} / ^3J_{\text{HH}}$	$\delta_{\text{H}} \text{SiH}$	$^1J_{\text{SiH}}$
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})_3$	A000	A: -63,40 B: 31,04/86,4	0,455 0,904		
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{HCiMe})$	A100	A: -66,95 B: 32,84 C: 1,24	0,410 0,879 0,666/4,06	5,120	-225
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})(\text{Si}^{\text{C}}\text{HCiMe})_2$	A110	A: -71,50 B: 34,32 C: 2,39	0,383 0,86	5,1	-222
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{H}_2\text{Me})$	A200	A: -68,84 B: 34,66/82,2 C: -64,87	0,375 0,844 0,283/4,86	3,77	-194
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{HCiMe})_3$	A111	A: -77,1 B: 3,58	0,342		
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})(\text{Si}^{\text{C}}\text{HCiMe})(\text{Si}^{\text{D}}\text{H}_2\text{Me})$	A210	A: -74,45 B: 36,55 C: 3,85 D: -64,95	0,826 0,623/4,10 0,267	5,1 3,8	-219 -195
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{HCiMe})_2(\text{Si}^{\text{C}}\text{H}_2\text{Me})$	A211	A: -81,04 B: 5,10 C: -65,0			
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})(\text{Si}^{\text{C}}\text{H}_2\text{Me})_2$	A220	A: -78,41 B: 38,46 C: -63,78/61,8	0,314 0,798 0,202/4,8	3,8	-192
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{HCiMe})(\text{Si}^{\text{C}}\text{H}_2\text{Me})_2$	A221	A: -86,00 B: 6,70 C: -63,70			
$\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{H}_2\text{Me})_3$	A222	A: -91,50 B: -62,64/61,8			-184 [6]

von Kummer et al. [4] über die Stabilität von 2,2'-Bipyridyl-Addukten von Methylchlormono- und -disilanen zeigten, daß bereits eine  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe einen ähnlich stark elektronenziehenden Effekt bewirkt wie ein Chlorsubstituent. Die Kristallstruktur von  $\text{Si}_3\text{Cl}_8 \cdot \text{phen}$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$ ) [5], die die Koordination des Liganden an der mittleren  $-\text{SiCl}_2-$ -Gruppe offenbart, beweist somit deren höhere Akzeptorstärke im Vergleich zu den endständigen  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen.

Die Hydrierung von **2** mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  im Molverhältnis 1 : 2,5 lieferte schließlich ein etwa äquimolares Gemisch aus  $\text{SiHMe}_2\text{-SiHMe-SiClMe}_2$  und  $\text{SiHMe}_2\text{-SiHMe-SiHMe}_2$ .

### 2.3. Hydrierung von 1,1,2,3,3-Pentachlortrimethyltrisilan (**3**)

Analog zur Umsetzung von **2** mit Stannanen im Molverhältnis 1 : 1 ergab auch **3** zunächst ausschließlich das am mittleren Siliciumatom hydrierte Produkt  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiHMe-SiCl}_2\text{Me}$  **3a**. Beim Ansatz mit dem Molverhältnis 1 : 2 entstanden neben **3a** auch die zweifach und die dreifach hydrierten Verbindungen  $\text{SiHClMe-SiHMe-SiCl}_2\text{Me}$  und  $\text{SiH}_2\text{Me-SiHMe-SiCl}_2\text{Me}$ . Hydrierung im Molverhältnis 1 : 5 führte zum vollständig hydrierten Produkt  $\text{SiH}_2\text{Me-SiHMe-SiH}_2\text{Me}$ , welches Hengge et al. bereits bei der  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ -katalysierten Dehydropolymerisation von 1,2-Dimethyldisilan mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR nachweisen konnten [6].

### 2.4. Hydrierung von Bis-(chlordimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-methylsilan (**4**) im Gemisch mit (Chlordimethylsilyl)-bis-(trimethylsilyl)-methylsilan (**4a**) und Tris-(chlordimethylsilyl)-methylsilan (**4b**)

Bei der Chlorierung von  $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_3$  mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 2 : 2

entstand ein Produktgemisch. Es enthielt hauptsächlich  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$  (**4**) neben jeweils ca. 15 Mol%  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$  (**4a**) und dem bereits bekannten  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)_3$  (**4b**) [2].

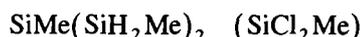
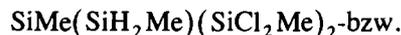
Die Hydrierung dieses Produktes mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  im Molverhältnis 1 : 1 führte zu  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)(\text{SiHMe}_2)(\text{SiMe}_3)$ . Das im Ausgangsstoff enthaltene **4b** wurde dabei zu  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)_2(\text{SiHMe}_2)$  und  $\text{SiMe}(\text{SiClMe}_2)(\text{SiHMe}_2)_2$  hydriert. **4a** war noch unverändert vorhanden.

Die Umsetzung mit einem geringen Überschuß an  $\text{Me}_3\text{SnH}$  lieferte schließlich ein Gemisch der vollständig hydrierten Tetrasilane  $\text{SiMe}(\text{SiHMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{SiMe}(\text{SiHMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)$  und  $\text{SiMe}(\text{SiHMe}_2)_3$ .

Aus dem Vergleich der relativen Reaktivitäten der drei Ausgangsstoffe resultiert, daß **4b** deutlich leichter hydriert wird als **4**, dieses wiederum aber reaktiver ist als **4a**. Die Abstufung läßt sich damit erklären, daß der Elektronenzug von Chlorsubstituenten auch über längere Silylketten wirksam ist.

### 2.5. Hydrierung von Tris-(dichlormethylsilyl)-methylsilan (**5**)

**5** wurde zunächst mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  als Hydriermittel umgesetzt. In Analogie zu den Ergebnissen der Hydrierung von  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  bildeten sich auch in diesem Fall bei den gewählten Einsatz-Molverhältnissen 5 :  $\text{Bu}_3\text{SnH} = 1 : 2$  bzw. 1 : 4 ganz überwiegend (jeweils bis etwa 60 Mol%) die Verbindungen:



(keine  $\text{SiHClMe}$ -Gruppen!)

Beim Molverhältnis 1 : 6 entstand das vollständig hydrierte  $\text{SiMe}(\text{SiH}_2\text{Me})_3$ , dessen  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen bereits veröffentlicht worden sind [6].

Mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$  ergab **5** dagegen Produktgemische, die

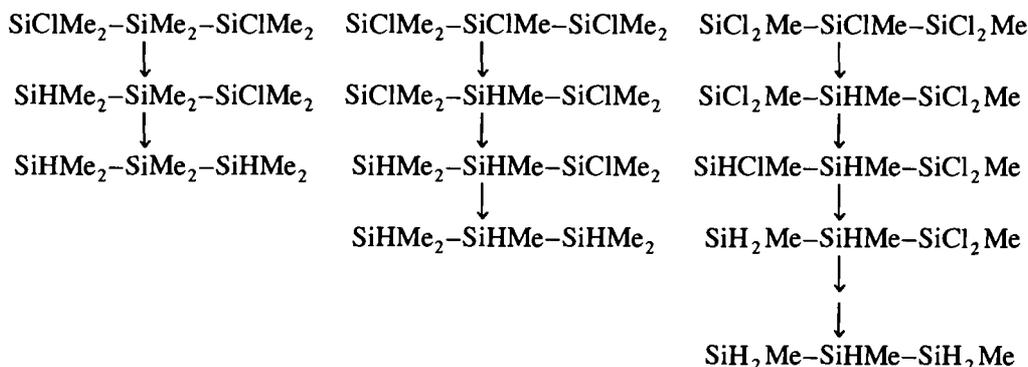


Abb. 1. Reaktionsschema der Hydrierung der Methylchlortrisilane **1**, **2** und **3** mit Trialkylstannanen.

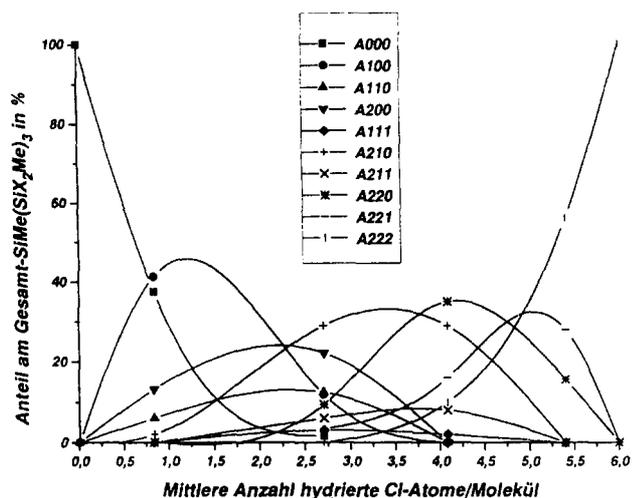
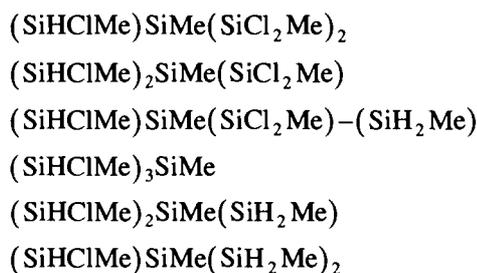


Abb. 2. Hydrierung von  $\text{SiMe}(\text{SiCl}_2\text{Me})_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SnH}$ : Verteilung des Gesamt- $\text{SiMe}(\text{SiX}_2\text{Me})_3$  auf die einzelnen Spezies bei verschiedenen Hydrierungsgraden (Bezeichnung siehe Tabelle 2c).

auch größere Anteile an Verbindungen mit einer oder mehreren  $\text{SiHClMe}$ -Gruppen enthielten:



Die Zusammensetzung der Produktgemische bei verschiedenen Molverhältnissen  $5:\text{Me}_3\text{SnH}$  gibt Abb. 2 wieder.

Das gebildete  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  ließ sich jeweils zusammen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Toluol leicht durch Abkondensieren im Vakuum entfernen.

Abb. 4a–d zeigt die Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen der einzelnen Silylgruppen des

verzweigten Tetrasilans in Korrelation zur Anzahl der Chloratome im Molekül. Dabei ergibt sich nur für die  $\text{SiCl}_2\text{Me}$ -Gruppen ein linearer Zusammenhang, in den sich auch die Verbindungen mit einer oder mehreren  $\text{SiHClMe}$ -Gruppen einreihen. Für alle anderen Silylgruppen ist eine mehr oder weniger große Trennung bei Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an  $\text{SiHClMe}$ -Gruppen zu registrieren.

Die gefundenen Abhängigkeiten der  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen ermöglichen auch genauere Abschätzungen der chemischen Verschiebungen für andere Methylchlorwasserstoffoligosilane.

### 3. Experimenteller Teil

#### 1,3-Dichlorhexamethyltrisilan (1)

**1** wurde durch basekatalysierte Disproportionierung von  $\text{SiClMe}_2-\text{SiClMe}_2$  entsprechend der Vorschrift in [7] synthetisiert.

#### 1,2,3-Trichlorpentamethyltrisilan (2)

Die Darstellung von **2** erfolgte durch Umsetzung von  $\text{Si}_3\text{Me}_8$  mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:3:3 [8].

#### 1,1,2,3,3-Pentachlortrimethyltrisilan (3)

**3** entstand bei der basekatalysierten Disproportionierung von  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  [7] und wurde aus dem Oligosilangemisch durch fraktionierte Destillation im Vakuum abgetrennt.

#### Bis-(chlordimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-methylsilan (4)

**4** entstand im Gemisch mit jeweils 15 Mol% Chlordimethylsilyl-bis-(trimethylsilyl)-methylsilan und Tris-(chlordimethylsilyl)-methylsilan durch Chlorierung von  $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_3$  mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:2:2 bei 20°C (2 h

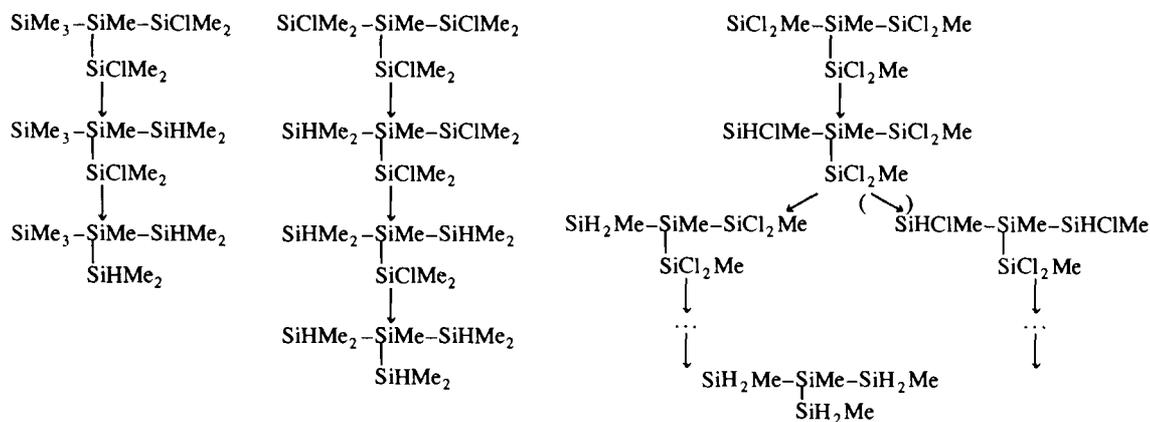


Abb. 3. Reaktionsschema der Hydrierung der Methylchlorotetrasilane **4**, **4b** und **5** mit Trialkylstannanen.

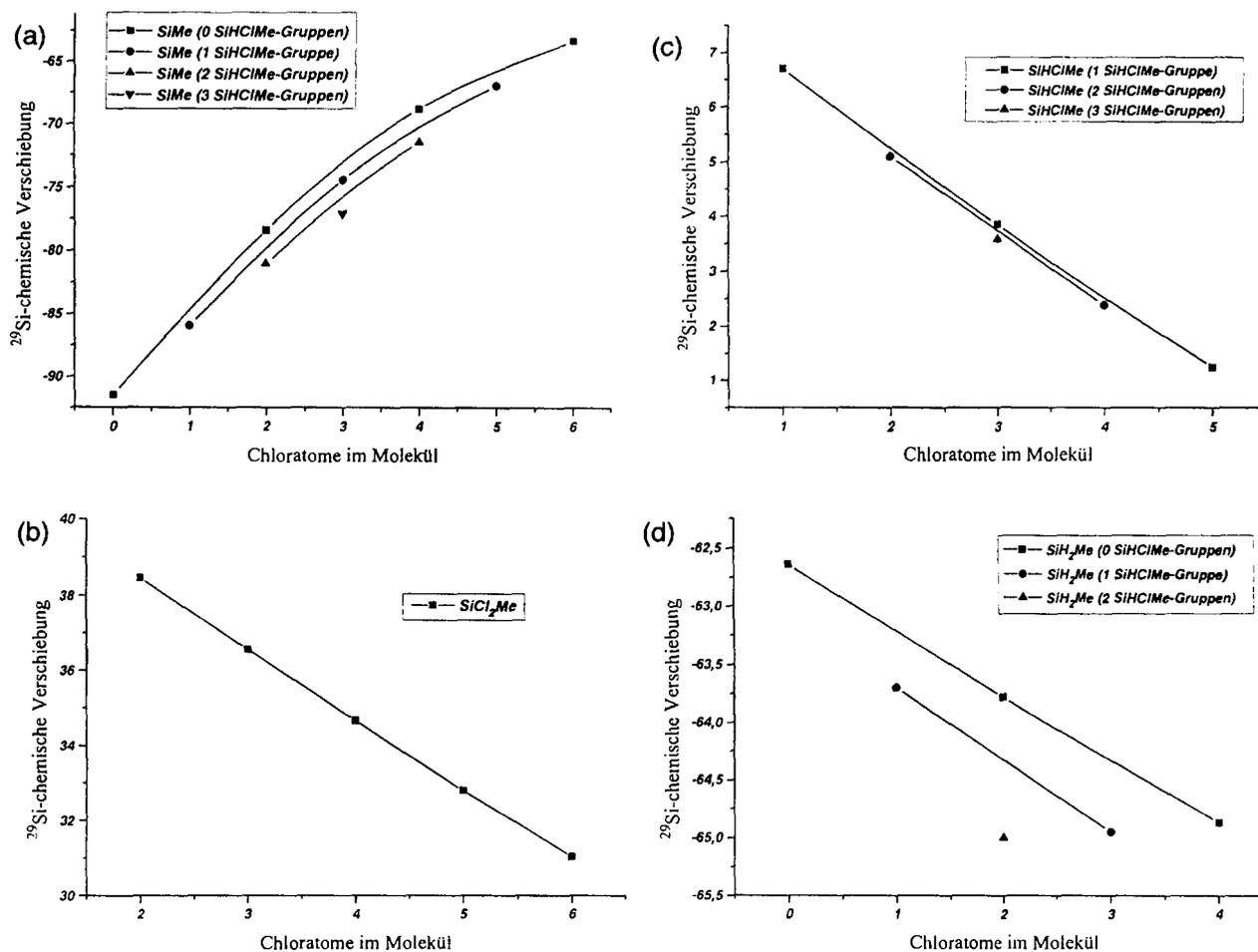


Abb. 4. (a), (b):  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen der tertiären SiMe-Gruppe und der SiCl<sub>2</sub>Me-Gruppe in Abhängigkeit von der Anzahl Chloratome im Molekül SiMe(SiX<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>, X = Cl, H. (c), (d):  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen der SiHCiMe- und der SiH<sub>2</sub>Me-Gruppen in Abhängigkeit von der Anzahl Chloratome im Molekül SiMe(SiX<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>, X = Cl, H.

Reaktionszeit). Die Isolierung des Produktes erfolgte durch Extraktion der Silane aus dem zähflüssigen Reaktionsgemisch mit Cyclohexan und anschließende fraktionierte Destillation. Das Produkt erstarrt in der Vorlage zu farblosen Kristallen. Kp.: 100–110°C bei 0,6 kPa.

GC-MS: Si<sub>4</sub>Me<sub>9</sub>Cl (*m/e*): 282 (M<sup>+</sup>, 2), 267 (Si<sub>4</sub>Me<sub>8</sub>Cl, 11), 247 (Si<sub>4</sub>Me<sub>9</sub>, 1), 209 (Si<sub>3</sub>Me<sub>6</sub>Cl, 4), 189 (Si<sub>3</sub>Me<sub>7</sub>, 5), 174 (Si<sub>3</sub>Me<sub>6</sub>, 100), 159 (Si<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>, 34), 131 (Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub>, 24), 129 (Si<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>, 18), 116 (Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, 12), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 95).

Si<sub>4</sub>Me<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (*m/e*): 302 (M<sup>+</sup>, 0,3), 287 (Si<sub>4</sub>Me<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>, 6), 267 (Si<sub>4</sub>Me<sub>8</sub>Cl, 5), 229 (Si<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, 1), 209 (Si<sub>3</sub>Me<sub>6</sub>Cl, 22), 194 (Si<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>Cl, 100), 131 (Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub>, 36), 116 (Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, 12), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 89).

Si<sub>4</sub>Me<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> (*m/e*): 324 (M<sup>+</sup>, 0,5), 309 (Si<sub>4</sub>Me<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, 2), 287 (Si<sub>4</sub>Me<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>, 6), 229 (Si<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, 78), 209 (Si<sub>3</sub>Me<sub>6</sub>Cl, 12), 194 (Si<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>Cl, 39), 151 (Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Cl, 26), 131 (Si<sub>2</sub>Me<sub>5</sub>, 58), 116 (Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>, 26), 93 (SiMe<sub>2</sub>Cl, 26), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100).

(Jeweils die Intensitäten der intensivsten Isotopenpeaks).

#### Tris-(dichlormethylsilyl)-methylsilan (5)

5 konnte ebenfalls durch basekatalysierte Disproportionierung von SiCl<sub>2</sub>Me-SiCl<sub>2</sub>Me erhalten werden. Es stellt dabei das Hauptprodukt der gebildeten Oligosilane dar und läßt sich durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum abtrennen [7].

#### Hydrierungen

Für alle Hydrierversuche mit den Verbindungen 1–5 wurden Ph<sub>3</sub>MePI als Katalysator und Toluol als Lösungsmittel benutzt. Die Reaktionszeit betrug 2 Tage bei Raumtemperatur, wobei das Stannan quantitativ in das Chlorstannan umgewandelt wurde. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegten dies. Me<sub>3</sub>SnH wurde vor den Umsetzungen mit 1–5 frisch aus Me<sub>3</sub>SnCl durch Hydrierung mit LiAlH<sub>4</sub> in Diglyme dargestellt. Bu<sub>3</sub>SnH war kommerziell erhältlich.

$\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  sowie  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  wurden nach Literaturvorschriften [9,10] aus den entsprechenden Chlorstannanen durch Hydrierung mit  $\text{LiAlH}_4$  synthetisiert. Ihre Reinheit wurde mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Spektroskopie überprüft.

#### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden an einem Gerät vom Typ BRUKER MSL 300 aufgenommen. Die Eichung erfolgte für  $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si}$  intern mit TMS, für  $^{119}\text{Sn}$  extern mit  $\text{Me}_4\text{Sn}$ .

#### GC-MS

GC-MS-Messungen wurden an einem HEWLETT PACKARD 5971 durchgeführt. Ionisierungsenergie: 70 eV. Säule:  $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$  gepackt mit Phenylmethylpolysiloxan. Temperatur: Injector, Detektor:  $280^\circ\text{C}$ , Säule:  $100 \rightarrow 280^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Fluß: He  $0,5\text{ ml min}^{-1}$ .

#### Literatur

- [1] K. Schenzel und K. Hassler, *Spectrochim. Acta*, 50A (1994) 127.
- [2] G. Kollegger und K. Hassler, *J. Organomet. Chem.*, 485 (1995) 233.
- [3] U. Herzog, G. Roewer und U. Pätzold, *J. Organomet. Chem.*, 494 (1995) 143.
- [4] D. Kummer, A. Balkir und H. Köster, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 29.
- [5] D. Kummer, S.C. Chaudhry, W. Depmeier und G. Mattern, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2241.
- [6] E. Hengge und M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 21.
- [7] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler und G. Roewer, *J. Organomet. Chem.*, 507 (1996) 221.
- [8] H. Sakurai, T. Watanabe und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) P15.
- [9] F. Greene und H.N. Lowry, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 882.
- [10] J. Dufermont und J.C. Maire, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 415.