

# Katalytische Hydrierung chlorhaltiger Disilane mit Tributylstannan

U. Herzog, G. Roewer<sup>\*</sup>, U. Pätzold

*Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Physik der TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 29,  
D-09596 Freiberg / Sa, Deutschland*

Eingegangen den 17. Oktober 1994; in revidierter Form den 12. Dezember 1994

## Abstract

Partial hydrogenation of methylchlorosilanes and hexachlorosilane to methylchlorohydrogensilanes and chlorohydrogensilanes respectively, is possible by the use of tri-*n*-butylstannane. Electron-pair donors catalyse the hydrogenation reaction. The <sup>29</sup>Si NMR chemical shifts and coupling constants <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> of some new methylchlorohydrogensilanes are reported.

## Zusammenfassung

Mit Tri-*n*-butylstannan ist es möglich, Methylchlorosilane und Hexachlorosilan zu teilweise hydrierten Methylchlorwasserstoffdisilanen bzw. Chlorwasserstoffdisilanen zu hydrieren. Elektronenpaar-Donatoren katalysieren die Hydrierungsreaktion. Die <sup>29</sup>Si-NMR-chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> einiger neuer Methylchlorwasserstoffdisilane werden mitgeteilt.

*Keywords:* Silicon; Catalysis; Partial hydrogenation

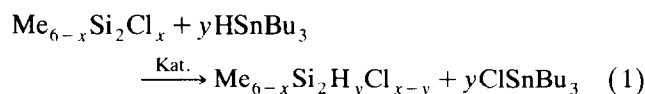
## 1. Einführung

Methylchlorwasserstoffdisilane bzw. Chlorwasserstoffdisilane sind durch direkte Hydrierung von Methylchlorosilanen bzw. Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit dem gewöhnlich verwendeten LiAlH<sub>4</sub> in Diethyl- oder Dibutyl-ether nicht zugänglich. Es entstehen hier ausschließlich die vollständig hydrierten Disilane. Im Fall von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> tritt außerdem eine weitgehende Spaltung in Monosilane auf. Zur Synthese von Methylchlorwasserstoffdisilanen bzw. Chlorwasserstoffdisilanen mußte bisher der Umweg über die vollständige Hydrierung zu Si<sub>2</sub>H<sub>x</sub>-Me<sub>6-x</sub> und anschließende schrittweise Wiedereinführung von Cl-Substituenten durch Chlorierung mittels AgCl [1], BCl<sub>3</sub> [2] oder durch Äquilibrierungsreaktionen zwischen Methylchlorosilanen und Methylwasserstoffdisilanen [3,4] gegangen werden.

Chancen für den direkten Zugang auch zu teilweise hydrierten Chlorosilanen und Methylchlorosilanen aus Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> bzw. Si<sub>2</sub>Cl<sub>x</sub>Me<sub>6-x</sub> eröffnet der Einsatz von Tributylstannan als Hydrierungsmittel. Eigene Unter-

suchungen an chlorhaltigen Monosilanen haben gezeigt, daß die Hydrierung von SiCl<sub>4</sub> und SiCl<sub>x</sub>Me<sub>4-x</sub> in Gegenwart von Lewis-Basen als Katalysatoren erzwungen und stimuliert werden kann [5].

Si-Cl-Bindungen in den chlorhaltigen Disilanen lassen sich prinzipiell auf gleichem Wege hydrieren:



## 2. Ergebnisse und Diskussion

Alle Hydrierungen erfolgten in Toluol als Lösungsmittel. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wurde das Gemisch der teilweise hydrierten Disilane zusammen mit dem Toluol durch Umkondensieren im Vakuum bei Raumtemperatur von Bu<sub>3</sub>SnCl und dem in geringer Menge zugegebenen Katalysator abgetrennt. Zur Analyse des Produktgemisches dienten die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren, die eine eindeutige Identifizierung der einzelnen Disilane bzw. Monosilane erlaubten. Die NMR-Daten aller entstehenden Disilane SiX<sub>2</sub>Me-SiX<sub>2</sub>Me

<sup>\*</sup> Corresponding author.

(Hydrierung von  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ ) und  $\text{SiX}_3-\text{SiX}_3$  (Hydrierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) sowie der Monosilane  $\text{SiX}_4$  und  $\text{SiX}_3\text{Me}$  mit  $\text{X} = \text{H}$  oder  $\text{Cl}$  sind bereits aus der Literatur bekannt [3,6] und stimmen mit den gemessenen Werten überein.

### 2.1. Hydrierung von $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$ (1)

Zur Hydrierung von **1** wurde eine Reihe von Katalysatoren unterschiedlicher Lewis-Basestärke getestet, um Zusammenhänge zwischen dem Verlauf der Reaktion und den Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren zu erkennen.

Um eine optimale Ausbeute an teilhydrierten Disilanen zu erzielen, wurde das eingesetzte Molverhältnis  $\text{Bu}_3\text{SnH} : \mathbf{1} = 2 : 1$  gewählt.

Die Hydrierung des  $\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  läßt sich durch die Auswahl des Katalysators sehr stark beeinflussen:

(a) Ohne Katalysator läuft überhaupt keine Hydrierung ab.

(b) Mit  $\text{Ph}_3\text{N}$  war die Ausbeute an hydrierten Disilanen geringer, als aus dem eingesetzten Molverhältnis  $\text{Bu}_3\text{SnH} : \text{Disilan}$  zu erwarten war. Dies ist eine Konsequenz der geringen Basestärke des  $\text{Ph}_3\text{N}$ . Als Produkte entstanden ausschließlich  $\text{SiH}_2\text{Me}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  (**2**) und  $\text{SiH}_2\text{Me}-\text{SiH}_2\text{Me}$  (**3**).

(c) Mit Benzildianil als Katalysator bilden sich ebenfalls nur geringe Mengen an teilweise hydrierten Disilanen, neben **2** und **3** war auch  $\text{SiHCiMe}-\text{SiCl}_2\text{Me}$  (**4**) nachweisbar.

Aus Proben, die größere Mengen Benzildianil enthielten, kristallisierte ein farbloser Feststoff mit der Zusammensetzung  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$  aus. Nach den Aussagen aus dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum handelt es sich um das Additionsprodukt des Disilans an das Benzildianil  $[\text{SiCl}_2\text{Me}-\text{N}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=]_2$ . Eine Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Vorbereitung. Die Bildung dieser Verbindung machte den Katalysator nach kurzer Zeit unwirksam.

(d) Mit  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $(\text{PhO})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})\text{P}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde das eingesetzte  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  vollständig zu  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  umgesetzt. Auch die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren bestätigten dies.

Als Hydrierprodukte entstanden hier ausschließlich **2** (ca. 60–90 Mol-%) und **3** (10–20 Mol-%).

(e) Bei 1.10-Phenanthrolin und Pyrazin als Katalysatoren entstanden neben **2** (60–80 Mol-%) und **3** auch kleine Mengen (2–5 Mol-%) **4** und  $\text{SiH}_2\text{Me}-\text{SiHCiMe}$  (**5**). Im Falle des Einsatzes von 1.10-Phenanthrolin fiel sofort nach Zugabe des Disilans das orange Disilanaddukt  $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2 \cdot \text{phen}$  aus.

(f) 2.2'-Bipyridyl, Pyridazin, Chinolin und die Phosphonium- bzw. Ammoniumhalogenide  $\text{Bu}_4\text{PI}$ ,  $\text{Ph}_3\text{MePI}$ ,  $\text{Bu}_4\text{PBr}$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  als Katalysatoren lieferten neben ca. 50–65 Mol-% **2** und 2–3 Mol-% **3** auch jeweils 10–20 Mol-% **4** und **5** sowie 2–5 Mol-%

$\text{SiHCiMe}-\text{SiHCiMe}$  (**6**). Neben diesen Disilanen fanden sich noch geringe Mengen (1–2 Mol-%) Monosilane  $\text{SiCl}_3\text{Me}$ ,  $\text{SiHCl}_2\text{Me}$  und  $\text{SiH}_2\text{ClMe}$ . Durch Veränderung des eingesetzten Molverhältnisses  $\text{Bu}_3\text{SnH} : \mathbf{1}$  auf 1:1 oder 3:1 waren die Verbindungen **4** bzw. **5** in jeweils 30–35%-iger Ausbeute erhältlich. Bei Verwendung von 2.2'-Bipyridyl als Katalysator entstand primär ein gelber kristalliner Niederschlag von  $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2 \cdot \text{bipy}$ . Nach einigen Minuten wurde die Reaktionslösung aber tiefgrün ( $\lambda_{\text{max}}$ : 388 und 820 nm sowie eine Schulter bei 470 nm). Sie zeigte ein intensives, mehrfach aufgespaltenes ESR-Signal. Die Hyperfeinstrukturaufspaltung wird vermutlich durch  $^{14}\text{N}$ -Kerne hervorgerufen. In Anlehnung an die Untersuchungen von Kummer et al. [7,8] könnte es sich um  $\text{bipy}_2\text{SiClMe}$  als Biradikal handeln oder die tiefgrüne paramagnetische Spezies stellt ein Intermediat dar, das infolge einer Elektronenübertragung vom  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  zum Addukt Donor-Disilan ( $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{Me}_2 \cdot \text{bipy}$ ) entstanden ist.

(g) In der Reihe  $(\text{NMe}_2)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$ , Pyridin, 1-Methylimidazol (**7**) stieg der Anteil an Monosilanen im Kondensat auf 13, 34 bzw. 71 Mol-% des Gesamtsiliciumgehaltes. Mit der starken Base DBN (1.5-Diazabicyclo-[4.3.0]-non-5-en) fanden sich schließlich im Kondensat nur noch Monosilane  $\text{SiH}_x\text{Cl}_{3-x}\text{Me}$ ,  $x = 0, 1, 2$ . Im Falle des 1-Methylimidazols ließ sich mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR zeigen, daß bei Zugabe von **7** zu **1** das Disilan zu  $\text{SiCl}_3\text{Me}$  ( $\delta_{\text{Si}}$ : 12,8) und  $\text{Si}^{\text{A}}\text{Me}(\text{Si}^{\text{B}}\text{Cl}_2\text{Me})_3$  ( $\delta_{\text{Si}}$  A: -63,42, B: 31,06) disproportioniert. Daneben fiel ein weißes, festes Produkt der Zusammensetzung  $\text{SiCl}_3\text{Me} \cdot 2\text{NMI}$  (NMI = 1-Methylimidazol) aus.

Die Basestärken der verwendeten Katalysatoren ( $\text{pK}_s$ -Werte  $\text{BH}^+$  in wässriger Lösung) korrelieren mit dem gefundenen Produktspektrum. Mit zunehmender Stärke der Base verändert sich das Produktspektrum von (b) über (c), (d), (e) und (f) bis (g). Tabelle 1 demonstriert diesen Befund:

Abweichungen treten bei  $\text{Ph}_3\text{P}$  und 1.10-Phenanthrolin auf, was auf sterische Effekte zurückgeführt werden kann.

Tabelle 1  
Klassifizierung des Reaktionsverlaufes im Vergleich zur Basestärke der einzelnen Hydrierkatalysatoren in wässriger Lösung

Katalysator	Reaktionsverlauf	$\text{pK}_s$ ( $\text{BH}^+$ ) bei 25°C
$\text{Ph}_3\text{N}$	(b)	< 0
$(\text{PhO})_2(i\text{-PrO})\text{P}$	(d)	0
$\text{Ph}_3\text{P}$	(d)	2,73
Pyrazin	(e)	0,63
1.10-Phenanthrolin	(e)	4,84
Pyridazin	(f)	2,39
2.2'-Bipyridyl	(f)	4,37 <sup>a</sup>
Chinolin	(f)	4,92 <sup>a</sup>
Pyridin	(g)	7,13
1-Methylimidazol	(g)	8,77

<sup>a</sup> Bei 20°C.

Diese Korrelation demonstriert, daß der erste Schritt der Hydrierreaktion die Bildung eines Säure-Base-Adduktes zwischen dem Disilan und dem verwendeten Katalysator ist. Bei hoher Basenstärke tritt konkurrierend zur Hydrierungsreaktion eine Spaltung der Si-Si-Bindung ein. Ein Teil des dabei gebildeten  $\text{SiCl}_3\text{Me}$  wird durch das vorhandene Stannan ebenfalls hydriert.

## 2.2. Hydrierung von $\text{Si}_2\text{Cl}_6$

Zur Hydrierung von Hexachlordisilan wurden 2,2'-Bipyridyl,  $\text{Bu}_4\text{PI}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$  und  $\text{Ph}_3\text{N}$  als Katalysatoren verwendet. Das Molverhältnis  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ :Disilan betrug 2:1. Mit den beiden erstgenannten Katalysatoren konnten ausschließlich Monosilane  $\text{SiX}_4$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$  im Kondensat nachgewiesen werden.  $\text{SiHCl}_3$  war das Hauptprodukt. Mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  als Katalysator entstanden neben 50 Mol-% Monosilanen auch die Disilane  $\text{SiHCl}_2\text{-SiCl}_3$  (18 Mol-%),  $\text{SiH}_3\text{-SiCl}_3$  (5 Mol-%),  $\text{SiHCl}_2\text{-SiHCl}_2$  (17 Mol-%) und  $\text{SiH}_3\text{-SiHCl}_2$  (8 Mol-%). Verbindungen mit einer  $\text{SiH}_2\text{Cl}$ -Gruppe wurden nicht gefunden. Mit  $\text{Ph}_3\text{N}$  als Katalysator stieg der Gehalt an Disilanen im Kondensat auf 72 Mol-%, wobei die gleichen Disilane auftraten.

## 2.3. Hydrierung von $\text{SiCl}_2\text{Me-SiClMe}_2$ (8)

Zur Untersuchung der Hydrierung von **8** wurde ein Gemisch aus 45 Mol-% **8** und 55 Mol-% **1** verwendet. Als Katalysator diente  $\text{Bu}_4\text{PI}$ . Es wurden die Molverhältnisse  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ :Disilangemisch = 1:1, 2:1 und 3:1 gewählt. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Kondensate zeigten, daß **1** bevorzugt hydriert wird. Die Hydrierung von **8** beginnt praktisch erst, wenn das gesamte **1** zu **4** und **2** hydriert worden ist. Alle Verbindungen  $\text{SiX}_2\text{Me-SiXMe}_2$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$  waren in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren eindeutig identifizierbar. Bevorzugt wurden  $\text{SiH}_2\text{Me-SiClMe}_2$  (bis 45 Mol-% des Gesamt- $\text{SiX}_2\text{Me-SiXMe}_2$ ) und  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiHMe}_2$  (bis 30 Mol-%) gebildet. Bemerkenswert war, daß von den beiden Verbindungen mit einer  $\text{SiHClMe}$ -Gruppe die Verbindung  $\text{SiHClMe-SiClMe}_2$  deutlich leichter gebildet wurde (bis 12 Mol-%) als  $\text{SiHClMe-SiHMe}_2$

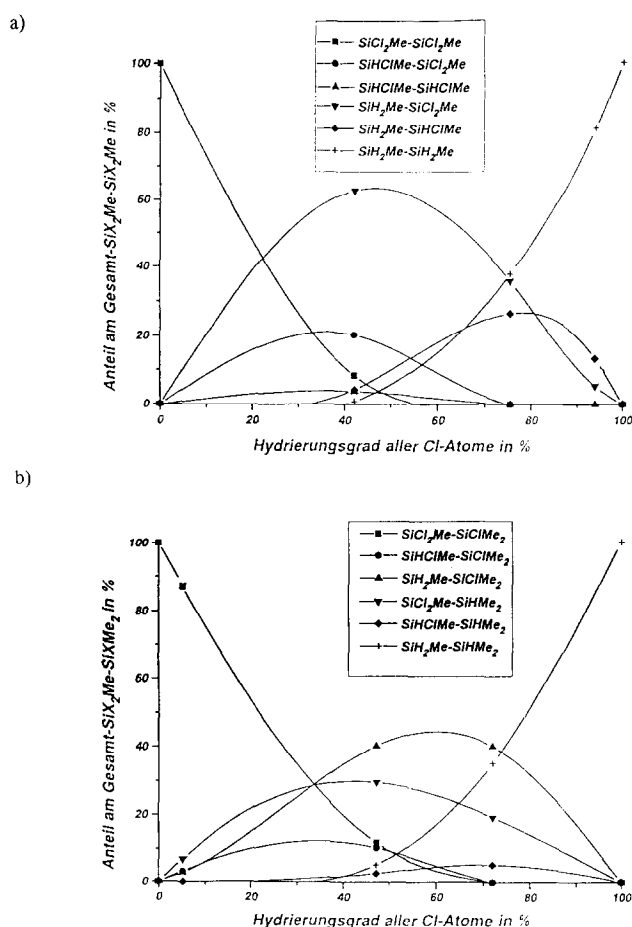


Abb. 1. Hydrierung eines Gemisches aus 55 Mol-%  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  und 45 Mol-%  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiClMe}_2$  mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (Kat.:  $\text{Bu}_4\text{PI}$ ): Verteilung des Gesamt- $\text{SiX}_2\text{Me-SiX}_2\text{Me}$  (a) und Gesamt- $\text{SiX}_2\text{Me-SiXMe}_2$  (b) auf die einzelnen Spezies bei verschiedenen Hydrierungsgraden. Bei Einsatz von reinem  $\text{SiCl}_2\text{Me-SiCl}_2\text{Me}$  resultiert das gleiche Konzentrationsprofil an hydrierten Disilanen wie in Abb. 1(a).

(bis 5 Mol-%), dagegen entstehen die beiden Verbindungen **4** und **5** bei der Hydrierung von **1** in etwa gleichen Mengen (bei Hydrierung in den Molverhältnissen  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ :**1** = 1:1 bzw. 3:1). Mit überschüssigem  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  entstehen ausschließlich  $\text{SiH}_2\text{Me-SiHMe}_2$  bzw.  $\text{SiH}_2\text{Me-SiH}_2\text{Me}$ , siehe auch Abb. 1.

Tabelle 2  
 $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der neuen Methylchlorwasserstoffdisilane

Verbindung	$\delta_A/\text{ppm}$	$^1J_{\text{SiH}}/\text{Hz}$	$\delta_B/\text{ppm}$	$^1J_{\text{SiH}}/\text{Hz}$
$\text{Si}^A\text{HMe}_2\text{-Si}^B\text{ClMe}_2$	-38,73	-186	22,90	-
$\text{SiHMe}_2\text{-SiHMe}_2$	-39,02	-172	-	-
$\text{Si}^A\text{HClMe-Si}^B\text{Me}_3$	2,07	-199	-17,17	-
$\text{Si}^A\text{H}_2\text{Me-Si}^B\text{Me}_3$	-65,61	-177	-17,89	-
$\text{Si}^A\text{HClMe-Si}^B\text{ClMe}_2$	-3,74	-218	17,24	-
$\text{Si}^A\text{H}_2\text{Me-Si}^B\text{ClMe}_2$	-64,62	-190	22,56	-
$\text{Si}^A\text{Cl}_2\text{Me-Si}^B\text{HMe}_2$	33,77	-	-34,98	-190
$\text{Si}^A\text{HClMe-Si}^B\text{HMe}_2$	1,83	-218	-38,16	-180
$\text{Si}^A\text{H}_2\text{Me-Si}^B\text{HMe}_2$	-65,84	-179	-39,46	-179

#### 2.4. Hydrierung von $\text{SiClMe}_2\text{-SiClMe}_2$ (**9**)

Zur Hydrierung von **9** wurden die Katalysatoren  $\text{Bu}_4\text{PI}$ , 2,2'-Bipyridyl und 1-Methylimidazol ausgewählt. Das Ausgangsmolverhältnis  $\text{Bu}_3\text{SnH}:\mathbf{9}$  betrug 1:1. In allen Fällen konnte im Kondensat  $\text{SiHMe}_2\text{-SiClMe}_2$  (ca. 60 Mol-%) neben **9** und  $\text{SiHMe}_2\text{-SiHMe}_2$  mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR nachgewiesen werden.

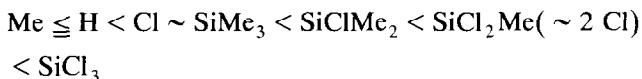
#### 2.5. Hydrierung von $\text{SiCl}_2\text{Me-SiMe}_3$ (**10**)

Die Verbindung **10** wurde im Gemisch mit 23 Mol-% **9**, 15 Mol-% **8** und 10 Mol-%  $\text{SiClMe}_2\text{-SiMe}_3$  eingesetzt. Die Hydrierung mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  bei einem Startmolverhältnis Stannan:Disilangemisch = 1:1 lieferte mit  $\text{Bu}_4\text{PI}$  als Katalysator lediglich  $\text{SiH}_2\text{Me-SiMe}_3$  neben **10**. Geringe Mengen (4 Mol-% des Gesamt- $\text{SiX}_2\text{Me-SiMe}_3$ )  $\text{SiHClMe-SiMe}_2$  bildeten sich aber bei Verwendung von 1-Methylimidazol als Katalysator. Allerdings resultierten neben den Hydrierprodukten der eingesetzten Disilane auch  $\text{SiClMe}_3$  (über 30 Mol-% des eingesetzten **10**) und Spuren  $\text{SiHMe}_3$ .

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der bisher nicht charakterisierten Methylchlorwasserstoffdisilane sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

### 3. Reaktionsmechanismus

Die erhaltenen Ergebnisse machen deutlich, daß primär zwischen Katalysatorbase und zu hydrierendem Disilanmolekül eine Elektronenpaar-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung eintritt. Die nachfolgende Hydrierung setzt bevorzugt an dem Si-Atom ein, das die höhere lokale Akzeptorstärke im Disilanmolekül aufweist. Die Akzeptorstärke läßt sich ungefähr durch die experimentell ermittelte Abstufung der Stabilität der 2,2'-Bipyridyl-Addukte verschiedener Disilane abschätzen [9]. Für die relevanten Substituenten ergibt sich der Einfluß auf die Akzeptorstärke des jeweiligen Si-Atoms zu:



So wird im Gemisch von **1** und **8** die Verbindung **1** bevorzugt hydriert. Bei der Hydrierung von **8** überwiegen die Produkte, bei denen zuerst die  $\text{SiCl}_2\text{Me}$ -Gruppe hydriert wird.

Bei geringen Basestärken des Katalysators bzw. geringen Akzeptorstärken des Disilans wird eine  $\text{SiCl}_2\text{Me}$ -Gruppe stets vollständig hydriert, mit stärkeren Basen tritt auch partielle Hydrierung zu  $\text{SiHClMe}$ -Gruppen ein.

Das Nichtauftreten von Verbindungen mit  $\text{SiH}_2\text{Cl}$ -Gruppen bei der Hydrierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  läßt sich so erklären, daß im ersten Schritt  $-\text{SiCl}_3$  entweder zu  $-\text{SiHCl}_2$  oder direkt zu  $-\text{SiH}_3$  hydriert wird. Die Akzep-

torstärke einer  $\text{SiHCl}_2$ -Gruppe ist der der  $\text{SiCl}_2\text{Me}$ -Gruppe vergleichbar. Demzufolge resultiert mit schwachen Basen, wie  $\text{Ph}_3\text{P}$  oder  $\text{Ph}_3\text{N}$  nur vollständige Hydrierung zu  $-\text{SiH}_3$ .

Das freie Elektronenpaar der Katalysatorbase besetzt bei der Wechselwirkung mit dem Disilanmolekül dessen niedrigsten unbesetztes MO, welches den Charakter eines  $\sigma^*$ -Orbitals der Si-Si-Bindung hat, wie unsere ab initio-MO-Rechnungen für **1** zeigten [10]. Die Si-Si-Bindung wird geschwächt bzw. kann auch gespalten werden. So findet man mit starken Basen als Katalysatoren Disproportionierungsprodukte des Disilans, wie unter 2.1 g gezeigt. Für den weiteren Reaktionsverlauf wird die Bildung eines CT-Komplexes mit einer sich anschließenden Elektronenübertragungsreaktion zwischen  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und dem Katalysator-Disilan-Addukt angenommen. Unsere ab initio-Rechnungen mit  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{NH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$  als Modellbase zeigten, daß das Baseaddukt viel leichter ein Elektron aufnehmen kann, als  $\text{SiCl}_4$  allein. Das erzeugte Radikalkation des  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  fragmentiert sehr schnell in  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$  und  $\text{H}^\cdot$ , während das Radikalanion des Komplexes leicht ein  $\text{Cl}^-$ -Ion abgibt. Als Produkte entstehen so das Baseaddukt des einfach hydrierten Disilans und  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ . Dieser Mechanismus könnte auch eine Erklärung für die Bildung der tiefgrünen paramagnetischen Reaktionslösung **1**/ $\text{Bu}_3\text{SnH}$  mit 2,2'-Bipyridyl als Katalysator geben. Die Alternative zur Elektronenübertragungsreaktion wäre eine direkte Hydridübertragung vom Stannan zum Disilan. Bei einer Hydridübertragungsreaktion sollte ein stark von **1** abweichender primärer kinetischer Isotopeneffekt  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  auftreten. Für die Hydrierung von **9** mit einem Gemisch aus  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  und  $\text{Bu}_3\text{SnD}$  zu  $\text{SiXMe}_2\text{-SiXMe}_2$ ,  $\text{X} = \text{H, D}$  wurde ein kinetischer Isotopeneffekt von 1,04 gemessen. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der auch für andere Elektronenübertragungsreaktionen typisch ist [11].

### 4. Experimenteller Teil

#### 4.1. 1.1.2.2-Tetrachlordimethyldisilan (**1**)

**1** wurde entsprechend der Vorschrift von Lehnert [12] aus der Disilanfraktion der Müller-Rochow-Synthese dargestellt.

Ausbeute: 75% (bezogen auf das eingesetzte Disilan), F.:  $9^\circ\text{C}$ , Kp.:  $153^\circ\text{C}$ .

#### 4.2. 1.1.2-Trichlortrimethyldisilan (**8**)

Das Gemisch aus 45 Mol-% **8** und 55 Mol-% **1** wurde durch Chlorierung von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  mit Acetylchlorid und  $\text{AlCl}_3$  im Molverhältnis 1:3:3 nach [13] gewonnen.

Ausbeute: 70%, Kp.:  $145 \dots 150^\circ\text{C}$ .

#### 4.3. 1,2-Dichlortetramethyldisilan (9)

**9** wurde durch Chlorierung von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1:2:2 entsprechend der Vorschrift von Sakurai et al. [14] erhalten.

Ausbeute: 50%, Kp.: 146...148°C.

#### 4.4. 1,1-Dichlortetramethyldisilan (10)

Ein Disilangemisch mit 50 Mol-% **10** wurde durch Methylierung von **1** mit der doppelt molaren Menge  $\text{CH}_3\text{MgI}$ -Grignard-Lösung in Diethylether dargestellt.

Ausbeute: 35%, Kp.: 148...152°C.

#### 4.5. Hydrierung der Disilane

Alle Hydrierungen wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt: Ca. 5 mg Katalysator, 0,75 getrocknetes Toluol und 8 mmol  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (für einen Ansatz im Molverhältnis  $\text{Bu}_3\text{SnH}:\text{Disilan} = 2:1$ , sonst entsprechend mehr oder weniger) wurden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Nach der Zugabe von 4 mmol des Disilans wurde das Reaktionsgemisch zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend die Silane zusammen mit dem Toluol in eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Falle umkondensiert. Die Analyse des Produktgemisches erfolgte mittels  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR an einem BRUKER MSL 300.

#### Literatur

- [1] A.J. Vanderwielen und M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 246.
- [2] J.E. Drake und N. Goddard, *J. Chem. Soc.*, (1970) 2587.
- [3] H. Schmölzer und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, **260** (1984) 31.
- [4] G.A. Rasuwaev, T.N. Brewnowa, W.W. Semenov, E.I. Sewastjanowa und S.J. Chorschev, *Zhurnal obsh. Chim.*, **50** (1980) 2267.
- [5] U. Pätzold, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1994 [Publ. in Vorbereitung].
- [6] H. Söllradl und E. Hengge, *J. Organomet. Chem.*, **243** (1983) 257.
- [7] D. Kummer, H. Köster und M. Speck, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 574.
- [8] D. Kummer und H. Köster, *Angew. Chem.*, **81** (1969) 897.
- [9] D. Kummer, A. Balkir und H. Köster, *J. Organomet. Chem.*, **178** (1979) 29.
- [10] U. Böhme, Fakultät für Chemie und Physik der TU Bergakademie Freiberg, bisher unveröff. Ergebnisse; die Berechnungen erfolgten mit dem Programm GAMESS, Basissatz: 3-21G(\*), vollständige Geometrieoptimierung, globales Minimum mit Schwingungsanalyse nachgewiesen.
- [11] R.J. Klingler, K. Mochida und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 6626.
- [12] R. Lehnert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **591** (1990) 209.
- [13] H. Sakurai, T. Watanabe und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **7** (1967) P15.
- [14] H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, *Tetrahedron*, **45** (1966) 5493.