

Kurze Mitteilung

Hydrierung von Silicium-Halogen-Verbindungen mittels Trialkylstannylchlorid/Natriumhydrid

E. Hengge^{1,*}, C. Grogger¹, F. Uhlig¹, G. Roewer², U. Herzog² und U. Pätzold²

¹ Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, A-8010 Graz, Österreich

² Institut für Anorganische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sachsen, Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung. Organostannylchloride vom Typ R_3SnCl und R_2SnCl_2 ($R = Me, n\text{-}Bu, Ph$) können in einfacher Weise mit NaH zu den entsprechenden Hydriden R_3SnH und R_2SnH_2 umgesetzt werden, wenn als Lösungsmittel Diethylenglykoldialkylether verwendet werden. Trialkylzinnhydrid wie Bu_3SnH können zur Hydrierung von Si–Cl-Bindungen in Mono- und Disilanen eingesetzt werden, wobei in Abhängigkeit vom notwendigen Katalysator (tertiäre Amine, N-Heterocyclen, λ^3 -Phosphorverbindungen, Ammonium- und Phosphoniumsalze) nur hydriert oder (mit stark nucleophilen Katalysatoren) auch die Si–Si-Bindung gespalten werden kann. Durch Verwendung eines Unterschusses an Bu_3SnH können auch gezielt teilhydrierte Produkte erhalten werden. Das Verfahren kann als Kreislaufprozeß geführt werden.

Hydration of Silicium-Halogen-Compounds with Trialkylstannyly Chloride/Sodium Hydride (Short Commun.)

Summary. Organotinchlorides of the general formula R_3SnCl and R_2SnCl_2 ($R = Me, n\text{-}Bu, Ph$) can easily be converted into the corresponding hydrides R_3SiH and R_2SiH_2 employing NaH in diethylene glycol dialkyl ethers. Using trialkyltinhydrides like Bu_3SnH in combination with a catalyst (tertiary amines, N-heterocycles, phosphonium or ammonium salts), Si–Cl bonds in mono- and disilanes are hydrogenated. In the case of disilanes, Si–Si bond cleavage and concurrent hydrogenation can be afforded with strongly nucleophilic catalysts. Partial hydrogenation is also possible. The whole process can be run cyclically.

Keywords. Alkylstannylhydrid; Hydrierung; Organochlorsilane.

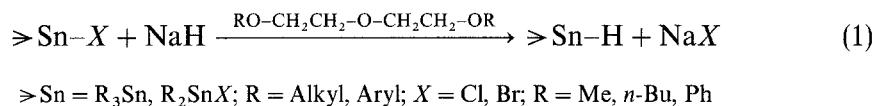
Einleitung

Organozinnhydride sind seit vielen Jahren als Reduktionsmittel in der organischen und anorganischen Synthesekemie bekannt [1]. Besondere Bedeutung besitzt ihre Verwendung als Hydrierungsmittel, um Element-Halogen-Bindungen in die entsprechenden Wasserstoffderivate zu überführen. Die Darstellung von solchen zur Hydrierung nutzbaren Zinn-Wasserstoffderivaten ist sowohl im Laboratoriums-

maßstab als auch in der industriellen Anwendung eine wichtige Reaktion. Im kleineren Maßstab wird sie meist problemlos mit LiAlH_4 [1] durchgeführt. Für den technischen Einsatz ist LiAlH_4 jedoch zu teuer und durch die gebildeten Nebenprodukte nicht besonders umweltfreundlich. Das als Nebenprodukt erhaltene AlCl_3 bewirkt außerdem unerwünschte Äquilibrierungsreaktionen und Umlagerungen. Das einfachste und billigste Hydrierungsmittel ist in diesem Zusammenhang NaH . Es löst sich jedoch nicht in den in Frage kommenden Lösungsmitteln. Aus der Literatur war bislang nur ein Beispiel für Umsetzungen mit Natriumhydrid bekannt, wobei Boralkyle zugesetzt werden müssen, das eigentliche reaktive Agens also nicht Natriumhydrid, sondern Natriumtrialkylborat ist [2]. Wir haben daher nach einer Methode gesucht, Sn–Cl-Bindungen auf einfache Art mit billigen Hydrierungsmitteln und weniger problematischen Nebenprodukten zu hydrieren.

Ergebnisse und Diskussion

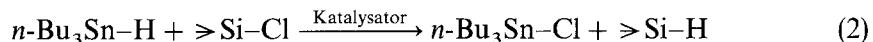
Organozinnhalogenide sind mit Natriumhydrid in einfacher Weise hydrierbar, wenn als Lösungsmittel Diethylenglykoldialkylether verwendet werden (Gl. 1).



Die Umsetzungen gemäß Gl. 1 erfolgen dabei mit relativ hoher Geschwindigkeit und nahezu quantitativ. Als Zinnkomponente können sowohl Triorganozinnmonochloride und Dialkylzinn dichloride als auch die entsprechenden Bromide eingesetzt werden.

Aus verschiedenen Untersuchungen [3] war bekannt, daß Organozinnhydride in der Lage sind, die Si-Halogen-Bindungen zu Si–H-Bindungen zu hydrieren. Aus unseren Untersuchungen [4] ergibt sich, daß diese Hydrierungen quantitativ in homogener Phase durchführbar sind, wenn als Katalysator geringe Mengen an tertiären Aminen, N-Heterocyclen, λ^3 -Phosphorverbindungen oder Ammonium- bzw. Phosphoniumsalzen zugesetzt werden. Ohne Zusatz eines Katalysators tritt in homogener Phase keine Reaktion zwischen dem Zinnhydrid und dem Chlorsilan ein. Die Wirksamkeit verschiedener Lösungsmittel-Katalysator-Gemische wird ausführlich in Lit. [4] diskutiert.

Im weiteren sollte daher die Möglichkeit überprüft werden, die auf dem oben beschriebenen Weg dargestellten Trialkylzinnhydride im Gemisch mit Diethylenglykoldialkylethern als Hydrierungsmittel für Si-Halogen-Derivate einzusetzen (Gl. 2).



Katalysator = tert. Amine, N-Heterocyclen, λ^3 -Phosphorverbindungen, Amonium- und Phosphoniumsalze

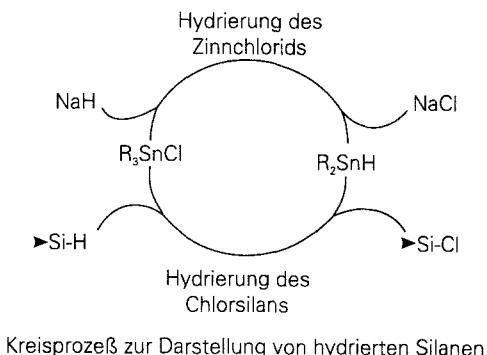
Dieses Verfahren ist aber nur dann sinnvoll, wenn das entstehende Triorganozinnchlorid wieder einfach in das entsprechende Hydrid rückzuführen ist.

Zunächst wurde versucht, mit einem Trialkylzinnchlorid/Natriumhydrid-Gemisch zu arbeiten. Das Trialkylzinnchlorid wurde dabei im Unterschub (1/10 bis

1/20 mol der zu hydrierenden Si-Chlor-Funktionen) zugesetzt. Man erhält dabei ähnliche Ergebnisse wie bei den direkten Umsetzungen von Chlorsilanen mit Natriumhydrid ohne Zusatz des Chlorstannans. Die Reaktion mit Monosilanderivaten bleibt wegen der eintretenden Passivierung des Natriumhydrids meist unvollständig. Bei Disilanderivaten oder komplizierteren Silanen mit Si-Si-Bindungen spaltet Natriumhydrid diese teilweise durch seine hohe Basizität [5].



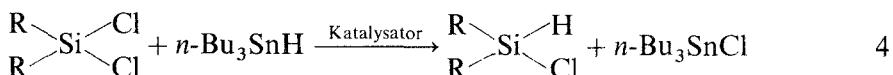
Völlig problemlos läßt sich die Reaktion gemäß Gl. 2 dagegen durchführen, wenn mit stöchiometrischen Mengen Chlorstannan/Natriumhydrid gearbeitet wird, das entstehende Natriumchlorid abfiltriert und dann erst die Chlorsilankomponente zugegeben wird. Die Aufarbeitung ist durch Destillation bzw. Kondensation der siliciumhaltigen Reaktionsprodukte möglich. Damit eröffnet sich für die nachfolgende Hydrierung eines Halogensilanes der folgende Kreislaufprozeß:



In diesem Kreisprozeß wird das eingesetzte Trialkylzinnchlorid immer wieder regeneriert, sodaß für die Hydrierung nur NaH erforderlich ist und NaCl als umweltfreundliches Nebenprodukt anfällt. Nach dreimaliger Wiederholung blieb die Aktivität der Zinnverbindung voll erhalten, ein Verlust trat nicht ein. Da die Reaktionen bei Raumtemperatur ablaufen, sind sie auch von der energetischen Seite sehr günstig.

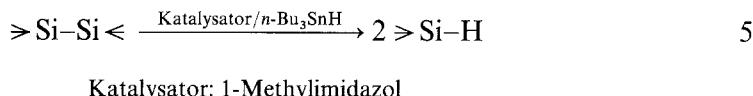
Ein Einfluß der als Katalysator verwendeten tertiären Amine, N-Heterocyclen, λ^3 -Phosphorverbindungen oder Ammonium- bzw. Phosphoniumsalze auf die Hydrierung des Chlorstannans konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Verwendung von Ammonium- und Phosphoniumsalzen muß zuvor ihre Verträglichkeit mit Natriumhydrid überprüft werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Kreislaufmethode liegt darin, daß es nun möglich ist, durch den Einsatz eines Unterschusses an Organozinnhydrid gezielt teilhydrierte Chlorsilane darzustellen (Gl. 4). Bei direkten Hydrierungen mit Lithiumalanat (LiAlH_4) waren solche Umsetzungen bisher nur begrenzt möglich. Als Katalysator können hier z.B. Bipyridil oder λ^3 -Phosphorverbindungen genutzt werden.



R = Methyl, Silanyl

In manchen Fällen mag es von Interesse sein, die eingesetzten Disilanderivate (z.B. Tetrachlordinmethyldisilan, 1,1,2-Trimethyltrichlordin oder ähnliche) hydrierend zu spalten. Wir konnten zeigen, daß bei Anwendung eines geeigneten, stark nucleophilen Katalysators (wie z.B. 1-Methylimidazol) eine derartige Spaltung eintritt und in guter Ausbeute die entsprechenden hydrierten Monosilane erhältlich sind (Gl. 5).



In noch nicht geklarten Nebenreaktionen treten geringe Mengen oligomerer Silane, wie z.B. Tetrasilane, auf.

Experimentelles

Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Reaktionsprodukte wurden alle Reaktionen unter Schutzgas durchgeführt. Dazu wurde Stickstoff verwendet, der mit BTS-Katalysator (BASF) von Restsauerstoff befreit und anschließend mit P_4O_{10} getrocknet wurde.

Diethylenglykoldimethylether (Aldrich 98%) und Diethylenglykoldiethylether (Aldrich 98%) wurden mit KOH vorgetrocknet und abdestilliert. Durch Kochen unter Rückfluß mit Natrium wurde restliche Feuchtigkeit entfernt.

Die Organozinnchloride, insbesondere Tri-*n*-butylzinnchlorid (Fa. Fluka), wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, ebenso die verwendeten Katalysatoren.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker MSL 300-Spektrometer aufgenommen (Resonanzfrequenz ^{29}Si : 59.627 MHz, ^{119}Sn : 111.817 MHz). Für die Verfolgung des Reaktionverlaufes und die Identifikation der Produkte stand ein Gaschromatograph vom Typ HP 5890 II/HP 3396 zur Verfügung. Die Detektion der Verbindungen erfolgte mittels Massenspektrometer (HP 5971/5890 II). Die verwendete Trennsäule (Polydimethylsiloxan) hatte ein Länge von 25 m bei einem Innendurchmesser von 0.2 mm (Schichtdicke 0.32 μm).

Die erhaltenen Produkte wurden sämtlich mittels GC-MS- und NMR-Spektroskopie sowie anhand ihrer physikalischen Daten identifiziert. Die physikalischen und spektroskopischen Daten entsprechen den in Lit. [4–9] angegebenen und werden nicht nach jedem Beispiel angeführt. Die ^{119}Sn -NMR-Daten entsprechen den in Lit. [10] angegebenen Werten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Zinnhydriden

Zu 20 ml Diethylenglykoldiethyl- oder-dimethylether (*Diglyme*) werden bei Raumtemperatur 35.3 mmol eines Zinnhalogenids zugesetzt. Nach der Zugabe von 0.84 g (35.3 mmol) NaH für Triorganochlorstannane bzw. 1.68 g (70.6 mmol) für Dialkyldichlorstannane erwärmt sich die Suspension geringfügig. Nach 2 bis 6 Stunden wird das unlösliche NaCl abfiltriert und man erhält eine farblose oder leicht gelbe Lösung. Eine ^{119}Sn -NMR-Kontrolle zeigt, daß die Reaktion quantitativ verlaufen ist. Die erhaltenen Zinnhydride können isoliert oder direkt in der Lösung weiter umgesetzt werden.

Tri-n-butylzinnhydrid: Ansatz: 11.5 g (35.3 mmol) *n*-Bu₃SnCl; Reaktionszeit: ~3 h; ¹¹⁹Sn-NMR (*C*₆D₆/Diglyme, externer Standard: D₂O): -91.36 ppm; die Reinigung erfolgt durch mehrmalige fraktionierte Destillation (K_p = 90 °C/0.6 torr); Ausbeute: 6.7 g (65% d. Th.). Wird die Reaktionslösung zur Hydrierung von Chlorsilanen eingesetzt, so muß vor oder nach der Hydrierung des Chlorstannans ein Katalysator zugegeben werden.

In analoger Weise können Trimethylzinnhydrid (Reaktionszeit: 2 h; ^{119}Sn -NMR (*Diglyme*, D_2O -extern): –105.3 ppm), Triphenylzinnhydrid (Reaktionszeit: 2 h; ^{119}Sn -NMR (*Diglyme*, D_2O -extern):

extern): – 152.6 ppm) und *Dimethylzinndihydrid* (Reaktionszeit: 6 h; ^{119}Sn -NMR (*Diglyme*, D_2O -extern): – 228.1 ppm) hergestellt werden.

Umsetzungen von Tri-n-butylzinnhydrid mit Chlorsilanen

Mit stöchiometrischen Mengen Sn–H zu Si–Cl

a) Disilanderivate

- 1) Zu einer Lösung von 8.0 g (27.5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid (hergestellt aus 0.7 g NaH und 7.4 ml (27.5 mmol) Tri-n-butylzinnchlorid) und 0.1 g Triphenylphosphan in 50 ml Diethylenglykoldiethylether werden 1.9 g (9.2 mmol) 1,1,2-Trimethyltrichlorsilan ($\text{Me}_2\text{ClSi}=\text{SiMeCl}_2$) gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur werden die entstehenden Produkte abdestilliert. Ausbeute: 0.76 g (7.4 mmol) $\text{Me}_2\text{HSi}=\text{SiMeH}_2$ (80% d. Theorie).
- 2) Zu einer Lösung von 15.0 g (51.5 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid (hergestellt aus 1.3 g NaH und 13.8 ml (51.5 mmol) Tri-n-butylzinnchlorid) und 0.25 g Triphenylphosphan in 50 ml Diethylenglykoldiethylether werden 3.1 g 3:1-Gemisch $\text{MeSiCl}_2=\text{SiMeCl}_2/\text{Me}_2\text{SiCl}=\text{SiMeCl}_2$ ("Wackeröl-Hochsieder" gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend destilliert. Ausbeute: 0.9 g (5.8 mmol) 3:5:1-Gemisch $\text{MeH}_2\text{Si}=\text{SiH}_2\text{Me}$ zu $\text{Me}_2\text{HSi}=\text{SiH}_2\text{Me}$ (70% d. Theorie).
- 3) Umsetzungen mit 1,2-Dimethyltetrachlorsilan – Kreislaufprozeß

Wenn alle Silanreste aus der Reaktionslösung abkondensiert sind, kann das entstandene Bu_3SnCl durch erneute Zugabe einer stöchiometrischen Menge NaH wieder vollständig hydriert werden; nach Abfiltrieren des gebildeten NaCl kann die Bu_3SnH -Lösung wiederum sofort zur Hydrierung eingesetzt werden.

1. Umlauf der Zinnkomponente: Zu einer Lösung von 23.2 g (80 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid (hergestellt aus 1.9 g NaH und 21.5 ml (80 mmol) Tri-n-butylzinnchlorid) und 1.0 g (4.0 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml Diethylenglykoldiethylether werden 4.57 g (20 mmol) 1,2-Dimethyltetrachlorsilan (MeSiCl_2) gegeben. Die anfangs leicht gelb gefärbte Lösung entfärbt sich dabei vollständig. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur kann in der Lösung kein Ausgangsstoff mehr nachgewiesen werden (NMR-, GC-MS-Kontrolle). Im Anschluß wird die Lösung destillativ aufgearbeitet; man erhält 1.35 g (75% d. Theorie) $\text{MeSiH}_2=\text{MeSiH}_2$. Das entstandene Tri-n-butylzinnchlorid wird gemäß der oben angegebenen Vorschrift erneut in Tri-n-butylzinnhydrid überführt und zur Hydrierung eingesetzt.
2. Umlauf der Zinnkomponente: Ansatzgröße analog 1; man erhält 1.30 g (72% d. Theorie) $\text{MeSiH}_2=\text{MeSiH}_2$. Das entstandene Tri-n-butylzinnchlorid wird gemäß der oben angegebenen Vorschrift in Tri-n-butylzinnhydrid überführt und erneut zur Hydrierung eingesetzt.
3. Umlauf der Zinnkomponente: Ansatzgröße analog zu 1; man erhält 1.4 g (78% d. Theorie) $\text{MeSiH}_2=\text{MeSiH}_2$.

b) Monosilanderivate

- 4) Zu einer Lösung von 3.85 g (13.2 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid (hergestellt aus 0.34 g NaH und 3.55 ml (13.2 mmol) Tri-n-butylzinnchlorid) und 0.05 g N-Methylimidazol in 50 ml Diethylenglykoldimethylether werden 1.7 ml (13.2 mmol) Trimethylchlorsilan (Me_3SiCl) gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt; die flüchtigen Produkte werden kondensiert. Ausbeute: 0.75 g (10.5 mmol) Trimethylsilan (80% d. Theorie).
- 5) Zu einer Lösung von 3.85 g (13.2 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid (hergestellt aus 0.34 g NaH und 3.55 ml (13.2 mmol) Tri-n-butylzinnchlorid) und 0.05 g N-Methylimidazol in 50 ml Diethylenglykoldimethylether werden 0.8 ml (6.6 mmol) Dimethyldichlorsilan (Me_2SiCl_2) gegeben. Es wird 1 h bei

Raumtemperatur gerührt; die flüchtigen Produkte werden kondensiert. Ausbeute: 0.32 g (5.3 mmol) Dimethylsilan (80% d. Theorie).

Teilhydrierte Silane (Reaktionen mit einem Unterschub an Tri-*n*-butylzinnhydrid)

- 6) Zu einer Lösung von 7.7 g (26.5 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid (hergestellt aus 0.7 g NaH und 7.1 ml (26.4 mmol) Tri-*n*-butylzinnchlorid) und 0.1 g Bipyridyl in 50 ml Diethylenglykoldimethylether werden 1.55 ml (13.2 mmol) Methyltrichlorsilan (MeSiCl_3) gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluß destilliert. Ausbeute: 0.58 g (7.2 mmol) Methylchlorsilan (55% d. Theorie). Die restlichen Produkte sind Methylsilan und Methyldichlorsilan (etwa im Molverhältnis 1:1).
- 7) Zu einer Lösung von 11.6 g (40 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid (hergestellt aus 1.0 g NaH und 10.75 ml (40 mmol) Tri-*n*-butylzinnchlorid) und 1.05 g (4.1 mmol) Triphenylphosphoran in 50 ml Diethylenglykoldiethylether werden 4.57 g (20 mmol) 1,2-Dimethyltetrachlorsilan ($\text{MeSiCl}_2)_2$ gegeben. Die anfangs leicht gelb gefärbte Lösung entfärbt sich dabei vollständig. Nach zwei Stunden Röhren bei Raumtemperatur kann in der Lösung kein Ausgangsstoff mehr nachgewiesen werden (NMR-, GC-MS-Kontrolle). Im Anschluß wird die Lösung destillativ aufgearbeitet; man erhält 2.2 g (70% d. Theorie) $\text{MeSiH}_2\text{--MeSiCl}_2$. Durch Variation des Molverhältnisses Stannan/Chlorsilan und der verwendeten Katalysatoren können auch andere teilhydrierte Produkte erhalten werden (s. Lit. [4]).

Spaltungsreaktionen von Disilanen

Mit starken nucleophilen Katalysatoren ist eine hydrierende Spaltung von Disilanen möglich.

- 8) Zu einer Lösung von 22.5 g (76.25 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid (hergestellt aus 2.0 g NaH und 20.75 ml (76.25 mmol) Tri-*n*-butylzinnchlorid) und 0.7 g 1-Methylimidazol in 50 ml Diethylenglykoldiethylether werden 2.95 g (12.9 mmol) 1,2-Dimethyltetrachlorsilan ($\text{MeSiCl}_2)_2$ hinzugegeben. Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte werden kondensiert. Man erhält ein Gemisch aus $\text{MeSi}(\text{H})\text{Cl}_2$ (20%), $\text{MeSi}(\text{Cl})\text{H}_2$ (40%) und MeSiH_3 (10%) mit einem Anteil von 70 bis 80% der eingesetzten Gesamtsiliciummenge. In der Reaktionslösung finden sich noch Reste des Ausgangsstoffes sowie hydrierte Di- und Oligosilane.

Dank

Die Arbeit wurde dankenswerterweise vom *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Österreich) durch ein Stipendium und vom *Fonds der Chemischen Industrie Deutschlands* unterstützt. Die Autoren danken weiterhin der Fa. *Wacker Chemie GmbH* für die Überlassung von Silanderivaten.

Literatur

- [1] Schumann H, Schumann I (1976) In: Gmelin-Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry – Organotin compounds, part 4. Springer, Berlin Heidelberg New York (New Suppl Ser Vol 35)
- [2] Berger A (1965/68) US-Pat. 3 401 183
- [3] a) D'Errico JJ, Sharp KG (1989) Inorg Chem **28**: 2177; b) ebenda p. 2886; c) D'Errico JJ, Sharp KG (1989) J Chem Soc Dalton Trans: 1879; d) Bürger H, Moritz G (1992) J Organomet Chem **427**: 293
- [4] a) Pätzold U (1994) Dissertation, TU Bergakademie Freiberg; b) Pätzold U, Roewer G, Herzog U (1994) J Organomet Chem (in Druck); c) Herzog U (1994) Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg
- [5] Weinberger M (1989) Diplomarbeit, TU Graz

- [6] Jensen MA (1968) J Organomet Chem **11**: 423
- [7] De Cooker MGRT, De Bruyn JHN, Van Den Berg PJ (1975) J Organomet Chem **99**: 371
- [8] Ebsworth, EAV, Frankiss SG (1963) J Chem Soc Trans Farad Soc **59**: 1518
- [9] Malinowski ER, Vladimiroff T (1964) J Am Chem Soc **86**: 3375
- [10] Wrackmeyer B (1985) Annual reports on NMR spectroscopy **16**: 73ff

Received February 9, 1995. Accepted February 13, 1995