

# Aminoderivate hydrierter Oligosilane: Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften

H. Stüger\* und P. Lassacher

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, A-8010 Graz, Austria

## Amino Derivatives of Hydrooligosilanes: Synthesis, Characterization and Properties

**Summary.** Amino derivatives of linear and branched tri- und tetrasilanes  $R_2N-H_2Si(SiH_2)SiH_2-NR_2$ ,  $H_3SiSiHNR_2SiHNR_2SiH_3$ ,  $R_2N-H_2SiSiH_2SiH_2SiH_2-NR_2$  und  $(R_2N-H_2Si)_2SiHSiH(SiH_2-NR_2)_2$  with  $R = Et, SiMe_3$  are formed by the reaction of the corresponding bromooligosilanes with suitable amines or alkali metal amides. Product distribution and yields are strongly influenced by the nucleophilicity of the amino reagent and by the structure of the SiSi-backbone. The structures proposed for the aminopolysilanes thus prepared are proved by  $^{29}Si$ -,  $^1H$ -NMR- and MS-investigations.

**Keywords.** Aminosilanes, tetrasilane, trisilane, silazanes,  $^{29}Si$ -NMR

## Einleitung

Als alternative Ausgangsstoffe zur Abscheidung von  $Si_3N_4$ , das man üblicherweise aus  $SiH_4$  und  $NH_3/N_2$  erzeugt [1–3], könnten Polysilanylamine für spezielle Anwendungsbereiche vorteilhafte Eigenschaften besitzen. Tris(disilanyl)amin  $(H_5Si_2)_3N$  und Dimethylaminodisilan  $H_5Si_2N(CH_3)_2$  sind allerdings die einzigen bisher bekannten Vertreter dieser Substanzklasse. Sie entstehen in wechselnden Ausbeuten in Tieftemperaturreaktionen von Bromdisilan mit  $NH_3$  oder  $(CH_3)_2NH$  [4, 5]. Versuche, Aminoderivate des n-Tetrasilans durch Umsetzung von n- $Si_4H_{10}$  mit primären Aminen unter  $NaNH_2$ -Katalyse darzustellen, ergaben bei geringen Gesamtumsätzen durch SiSi- und SiH-Spaltungsreaktionen nicht trennbare Gemische verschiedenster Polysilanylamine [6]. Die Halogensubstituenten der von uns vor kurzem erstmalig dargestellten Halogentetrasilanderivate  $H_3SiSiXHSiXHSiH_3$ ,  $XH_2SiSiH_2SiH_2SiH_2X$  und  $(XH_2Si)_2SiHSiH(SiH_2X)_2$  ( $X = Cl, Br$ ) [7–9] sollten bei Umsetzung mit geeigneten Aminen oder Metallamiden nucleophilen Substitutionen besonders leicht zugänglich sein, wodurch sowohl Reaktanden als auch Reaktionsbedingungen so gewählt werden können, daß weder SiSi- noch SiH-Bindungen angegriffen werden.

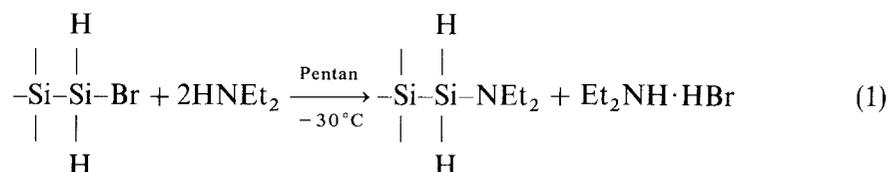
Unter Anwendung dieses Prinzips ist es uns in der vorliegenden Arbeit gelungen, einige Aminoderivate des Tri- und Tetrasilans erstmalig erfolgreich zu synthetisieren und spektroskopisch zu charakterisieren.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener Amine und Alkalimetallamide mit 1,3-Dibromtrisilan (**1**), 1,4-Dibromtetrasilan (**2**), 2,3-Dibromtetrasilan (**3**) und 2,3-Bis(bromsilyl)-1,4-dibromtetrasilan (**4**) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Aus den Resultaten ist klar ersichtlich, daß der Verlauf der durchgeführten Umsetzungen in ausgeprägter Weise sowohl von der Nucleophilie der N-Verbindungen als auch von der Struktur des eingesetzten Oligosilans abhängig ist: bei zunehmender Stärke des N-Nucleophils reagieren neben den SiBr- auch die SiSi- und die SiH-Bindungen.

**1**, **2**, **3** und **4** ergeben mit Diethylamin bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Pentan glatt die entsprechenden Diethylaminoderivate **5**, **6**, **7** und **8** nach dem allgemeinen Schema:



Die Verbindungen **5–8** fallen dabei in nahezu quantitativen Ausbeuten praktisch analysenrein an, Nebenreaktionen der SiSi- oder SiH-Bindungen sind nicht zu beobachten. Pyrrol und Bis(trimethylsilyl)amin reagieren im Gegensatz dazu unter den angewandten Bedingungen nicht mit **1**, **2**, **3** oder **4**. Selbst nach mehrstündigem Rühren der Reaktionslösungen in Heptan bei Raumtemperatur konnten nur die Ausgangsmaterialien nachgewiesen werden, eine Erhöhung der Reaktionstempe-

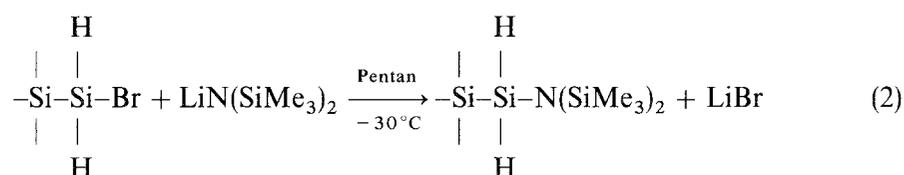
**Tabelle 1.** Reaktionsprodukte von Bromoligosilanen mit verschiedenen N-Nucleophilen

| Bromsilan  | N-Nucleophil  | Produkte (Ausbeute) <sup>a</sup>  |
|--|---|---|
| Br(SiH <sub>2</sub> ) <sub>3,4</sub> Br <b>1, 2</b>  | HNEt <sub>2</sub>   | Et <sub>2</sub> N(SiH <sub>2</sub> ) <sub>3,4</sub> NEt <sub>2</sub> (> 95%) <b>5, 6</b>  |
|  | HN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | keine Reaktion  |
|  |  | keine Reaktion  |
|  | LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | (Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N(SiH <sub>2</sub> ) <sub>3,4</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (> 95%) <b>9, 10</b>   |
| H <sub>3</sub> Si-SiH-SiH-SiH <sub>3</sub> <b>3</b><br>   <br>Br Br                                      | HNEt <sub>2</sub>   | H <sub>3</sub> Si-SiH-SiH-SiH <sub>3</sub> (> 95%) <b>7</b><br>   <br>Et <sub>2</sub> N NEt <sub>2</sub>  |
|  | LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | H <sub>3</sub> SiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Polymer   |
| BrH <sub>2</sub> Si-SiH-SiH <sub>2</sub> Br <b>4</b><br> <br>BrH <sub>2</sub> Si-SiH-SiH <sub>2</sub> Br | HNEt <sub>2</sub>   | (Et <sub>2</sub> N)H <sub>2</sub> Si-SiH-SiH <sub>2</sub> (NEt <sub>2</sub> ) (> 95%) <b>8</b><br> <br>(Et <sub>2</sub> N)H <sub>2</sub> Si-SiH-SiH <sub>2</sub> (NEt <sub>2</sub> )  |
|  | LiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N]H <sub>2</sub> Si-SiH-SiH <sub>2</sub> [N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (> 95%) <b>11</b><br> <br>[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N]H <sub>2</sub> Si-SiH-SiH <sub>2</sub> [N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] |

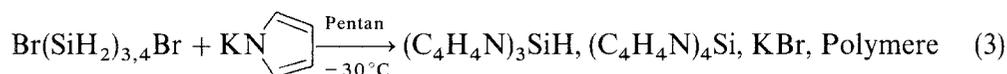
<sup>a</sup> Ausbeuten an isolierten Verbindungen. <sup>b</sup> Ausbeuten bestimmt durch Integrationsverhältnis der GC-Peaks

ratur bewirkt lediglich thermische Zersetzung der Bromoligosilane. Die Reaktivität dieser beiden Amine, deren nucleophiler Charakter durch Teilnahme des freien Elektronenpaares am aromatischen Ringsystem bzw. durch elektronische und sterische Effekte der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen im Vergleich zu aliphatischen Aminen besonders schwach ausgeprägt ist, reicht offenbar zur Substitution der  $\text{SiBr}$ -Bindungen in **1–4** nicht mehr aus.

Bis(trimethylsilyl)aminogruppen lassen sich allerdings unter Verwendung des stärker nucleophilen Lithium-bis(trimethylsilyl)amids nach dem allgemeinen Schema 2 in die Oligosilane **1**, **2** und **4** einführen:



Ähnlich wie die Reaktion von  $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$  mit Pyrrol/ $\text{NaNH}_2$  [6] liefern die Umsetzungen von **1** oder **2** mit Pyrrol-Kalium hingegen lediglich  $\text{KBr}$ ,  $\text{HSi}(\text{Pyrrol})_3$ ,  $\text{Si}(\text{Pyrrol})_4$  und unlösliche Polymere nicht näher definierter Struktur, die nach IR-spektroskopischen Untersuchungen vor allem  $\text{Si-H}$  Valenzen enthalten. Polysilanylamine entstehen nicht:



Terminale  $\text{SiH}_3$ -Gruppen werden wesentlich leichter substituiert als  $\text{SiH}_2\text{X}$ -Gruppen. Wie bereits in Lit. [6] für Umsetzungen von  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  mit  $\text{Me}_2\text{NH}/\text{NaNH}_2$  beobachtet, erweist sich besonders bei Anwesenheit von  $\text{SiH}_3$ -Gruppen die Spaltung terminaler  $\text{SiSi}$ -Bindungen als die bevorzugte Reaktion. So ergibt **3** im Gegensatz zu **1**, **2** oder **4** (vergleiche Schema 2) mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  neben  $\text{LiBr}$  und unlöslichen  $\text{SiH}$ -haltigen Polymeren als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ :

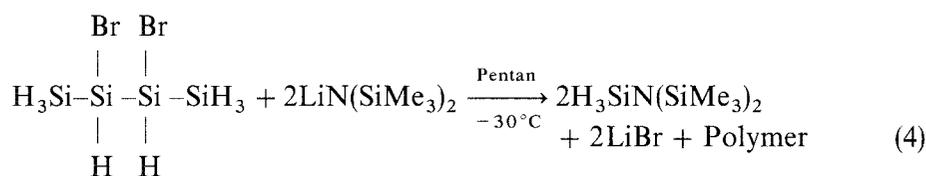


Tabelle 2 zeigt die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Aminopolysilane **5–11**.

Die chemischen Verschiebungswerte liegen in den zu erwartenden Bereichen (vergleiche  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ :  $\delta^{29}\text{Si} = -39.9$  ppm) [10]. Die Signale für  $\text{Si}(1)$  der  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Derivate **9–11** sind im Vergleich zu den entsprechenden  $\text{Et}_2\text{N}$ -Verbindungen **5–8** jeweils zu höherem Feld verschoben, was auf eine vergrößerte Elektronendichte an  $\text{Si}(1)$  durch die beiden  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten am Stickstoff hinweist. Bedingt durch  $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen ergeben sich in Abhängigkeit vom Aufbau des  $\text{SiSi}$ -Gerüsts komplexe Aufspaltungsmuster, die in jedem Fall einen klaren Strukturbeweis liefern. Man beobachtet jeweils mit den entsprechenden Halogenoligosilanen [7–9] identische Kopplungsmuster. Das Vorhandensein zweier Asymmetriezentren bedingt im Spektrum von **7** wie bei den 2,3-Dihalogenotetrasilanen eine Verdoppelung aller NMR-Signale (*D,L*- und meso-Form).

**Tabelle 2.**  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) gegen ext. TMS und SiH-Kopplungskonstante  $J$  (Hz) der Aminooligosilane **5–11**

|  | $\delta$ Si(1)      | $\delta$ Si(2)       | $\delta$ Si(3) | $^1J_{\text{Si1-H}}$ | $^1J_{\text{Si2-H}}$ | $^2J_{\text{Si2-H}}$ |
|--|---------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $(\text{Et}_2\text{N})\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}\text{H}_2-\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)$ <b>5</b>                   | -38.40              | -115.31              | -              | 200.3                | 177.6                | 14.5                 |
| $[(\text{TMS})_2\text{N}]\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}\text{H}_2-\text{SiH}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]$ <b>9</b>      | -48.05              | -99.87               | +6.22          | 200.7                | 178.4                | 14.2                 |
| $(\text{Et}_2\text{N})\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-(\overset{2}{\text{Si}}\text{H}_2)_2-\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)$ <b>6</b>               | -37.44              | -114.23              | -              | 200.7                | 183.2                | 15.0                 |
| $[(\text{TMS})_2\text{N}]\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-(\overset{2}{\text{Si}}\text{H}_2)_2-\text{SiH}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]$ <b>10</b> | -46.06              | -107.13              | +6.27          | 202.1                | 183.5                | 16.0                 |
| $\text{H}_3\overset{2}{\text{Si}}-\overset{1}{\text{Si}}\text{H}-\text{SiH}-\text{SiH}_3$ <b>7</b>   | -38.25 <sup>a</sup> | -102.61 <sup>a</sup> | -              | 189.0                | 188.3                | 8.5                  |
| $\text{Et}_2\text{N}-\overset{1}{\text{Si}}\text{H}-\text{SiH}-\text{SiH}_2$ <b>8</b>  | -38.10              | -102.47              | -              | -                    | -                    | -                    |
| $(\text{Et}_2\text{N})\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}\text{H}-\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)$ <b>8</b>                     | -34.79              | -128.36              | -              | 198.6                | 170.0                | 15.1                 |
| $(\text{Et}_2\text{N})\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-\text{SiH}-\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)$  |                     |                      |                |                      |                      |                      |
| $[(\text{TMS})_2\text{N}]\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-\overset{2}{\text{Si}}\text{H}-\text{SiH}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]$ <b>11</b>       | -44.56              | -112.78              | +6.22          | 201.1                | 171.9                | 15.4                 |
| $[(\text{TMS})_2\text{N}]\text{H}_2\overset{1}{\text{Si}}-\text{SiH}-\text{SiH}_2[\text{N}(\text{TMS})_2]$                                     |                     |                      |                |                      |                      |                      |

<sup>a</sup> Jeweils 2 Signale für jedes Si-Atom durch Diastereomere (*D,L*- und *meso*-Form)TMS =  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$

Erwartungsgemäß sind sowohl Hydrolyseempfindlichkeit als auch thermische Labilität bei den Bis(trimethylsilyl)aminoderivaten **9–11** wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Diethylaminopolysilanen **5–8**. So lassen sich **9–11** durchaus kurzzeitig an der Luft handhaben und unter Stickstoff bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt lagern. Das Arbeiten mit **5–8** hingegen erfordert strengen Luftausschluß, unter Inertgas tritt bereits bei  $-30^{\circ}\text{C}$  nach einigen Wochen langsame thermische Zersetzung ein. Die Stabilität von Aminen steigt generell durch den Austausch organischer Reste gegen Silylgruppen, da die Lewis-Basizität des N-Atoms entweder aus sterischen Gründen oder durch elektronische Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit geeigneten Orbitalen am Silicium deutlich verringert wird [11]. So ist z. B.  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$  unter Inertgas selbst bei  $300^{\circ}\text{C}$  thermisch beständig, während sich  $\text{H}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  unter denselben Bedingungen innerhalb von 20 h zersetzt.  $(\text{H}_5\text{Si}_2)_3\text{N}$  ist unter Stickstoff bis zu  $100^{\circ}\text{C}$  stabil, in Proben von  $(\text{H}_5\text{Si}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  lassen sich bereits nach 48 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  Zersetzungsprodukte nachweisen [4, 5]. Erwartungsgemäß tritt bei Destillationsversuchen der Verbindungen **5–10** bereits vor Erreichen des Siedepunktes irreversible Zersetzung zu komplexen Gemischen verschiedener Aminopolysilane ein. Über detaillierte Untersuchungen der dabei ablaufenden Reaktionen wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet werden.

## Experimenteller Teil

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Ausgangs- und Endprodukte wurden Synthesen und spektroskopische Untersuchungen fast ausschließlich unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die dabei benötigten Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Kochen mit Na/K-Legierung mit anschließender Destillation unter Stickstoff getrocknet. Die Synthese der Alkalimetallamide Lithiumbis(trimethylsilyl)amid [14] und Pyrrol-Kalium erfolgte durch Metallierung von Hexamethyldisilazan mit *n*-Butyllithium bzw. von Pyrrol mit der äquivalenten Menge Kalium in Heptan. Literaturbekannte Methoden wurden zur Darstellung der halogenierten Tetrasilanderivate **2**, **3** und **4** aus den phenylierten Vorstufen durch Umsetzung mit absoluten Halogenwasserstoffen [7–9] sowie zur Synthese von 1,3-Diphenyltrisilan [15] verwendet. Kommerziell erhältliches wasserfreies  $\text{Et}_2\text{NH}$  sowie Pyrrol wurden über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und vor der Verwendung destilliert. Die Aufnahme der NMR Spektren erfolgte auf einem BRUKER MSL 300 Spektrometer (300 MHz) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen gegen externes TMS. Infrarotspektren wurden mit einem PERKIN ELMER 883 Gerät als Nujolverreibungen gemessen. Für GC-Untersuchungen sowie für die Massenspektroskopie stand eine HP 5971/A/5890-II GC/MS Kombination mit einer HP 1 Kapillarsäule (Länge 12 m, Durchmesser 0.2 mm, Schichtdicke  $0.33\ \mu\text{m}$  Polydimethylsiloxan) zur Verfügung. Die Massenspektren thermisch empfindlicher Verbindungen wurden mit einem Kratos Profile Massenspektrometer mit Direkteinlaß aufgenommen.

### 1,3-Dibromtrisilan (**1**) [16]

Auf 2.44 g (10 mmol)  $\text{Ph}(\text{SiH}_2)_3\text{Ph}$  kondensiert man 16 g (0.2 mol, zehnfacher Überschuß) wasserfreie HBr. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  wird die überschüssige HBr bei 50 mbar abkondensiert, das dabei erhaltene Gemisch von **1** und Benzol, das destillativ nicht trennbar ist, kann ohne weitere Reinigung für nachfolgende Reaktionen eingesetzt werden.

### Darstellung der (Diethylamino)silane **5**, **6**, **7** und **8**

Zu einer Lösung von 10 mmol des entsprechenden Bromsilans **1**, **2**, **3** oder **4** in 30 ml Pentan werden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  40 mmol (**1**, **2**, **3**) bzw. 80 mmol (**4**)  $\text{Et}_2\text{NH}$  zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur

wird vom gebildeten  $\text{Et}_2\text{NH}\cdot\text{HBr}$  abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Man erhält **5**, **6**, **7** und **8** in nahezu quantitativen Ausbeuten analysenrein in Form äußerst hydrolyseempfindlicher Flüssigkeiten, die sich bei Destillationsversuchen bereits bei mäßigem Erhitzen zersetzen. Lediglich **5** und **7** können durch vorsichtiges Umkondensieren im Vakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe ( $10^{-4}$  mbar) bei etwa  $40^\circ\text{C}$  gereinigt werden.

#### 1,3-Bis(diethylamino)trisilan (**5**)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2127 vs, 1290 w, 1175 s, 1203 s, 1031 s, 1059 m, 929 s, 852 s, 788 m, 756 w, 722 w, 674 m, 651 w, 483 w, 357 w, 334 w.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.96 ( $-\text{CH}_3$ , Triplett, 12 H); 2.74 ( $=\text{CH}_2$ , Quartett, 8 H); 3.16 ( $=\text{SiH}_2$ , Quintett, 2H), 4.97 ( $=\text{SiH}_2$ , Triplett, 4 H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 234 (6.5;  $\text{M}^+$ ); 162 (39.3;  $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ); 130 (48.3;  $\text{M}^+ - \text{SiH}_2\text{NEt}_2$ ); 100 (100.0;  $\text{SiH}_2\text{NEt}_2$ ); 72 (91.4;  $\text{NEt}_2$ ). Molekulargew. (massenspektr.): gef.: 234;  $\text{Si}_3\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2$  ber.: 234.56. Analyse: gef.: Si 35.66; C 40.73; H 10.82. ber.: 35.92; C 40.96; H 11.17%.

#### 1,4-Bis(diethylamino)tetrasilan (**6**)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2124 vs, 1461 m, 1374 m, 1342 w, 1289 w, 1203 m, 1175 s, 1089 w, 1058 w, 1031 m, 928 s, 908 s, 840 vs, 788 w, 720 w, 677 m, 632 m, 474 w, 322 w.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.94 ( $-\text{CH}_3$ , Triplett, 12H); 2.73 ( $=\text{CH}_2$ , Quartett, 8H); 3.34 ( $=\text{SiH}_2$ , Triplett, b, 4H); 5.05 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 4H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 264 (16.7;  $\text{M}^+$ ); 192 (66.9;  $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ); 162 (100.0;  $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{SiNEt}_2$ ); 132 (22.8;  $\text{M}^+ - \text{H}_4\text{Si}_2\text{NEt}_2$ ); 102 (37.3;  $\text{H}_2\text{SiNEt}_2$ ). Molekulargew. (massenspektr.): gef. 264;  $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_2$  ber. 264.67.

#### 2,3-Bis(diethylamino)tetrasilan (**7**)

Kp.:  $35^\circ\text{C}$  ( $10^{-4}$  mbar). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2137 vs, 1288 w, 1200 m, 1172 s, 1097 w, 1058 w, 1026 s, 928 s, 873 s, 787 s, 722 m, 695 m, 646 m, 520 w, 475 w.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.94 ( $-\text{CH}_3$ ; Triplett, 12H); 2.76 ( $=\text{CH}_2$ ; Multiplett, 8H), 3.49 ( $-\text{SiH}_3$ ; Multiplett, b, 6H); 5.27 ( $=\text{SiH}$ ; Multiplett, b, 2H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 264 (1.4;  $\text{M}^+$ ); 192 (5.8;  $\text{M}^+ - \text{NEt}_2$ ); 160 (20.4;  $\text{Si}_3\text{H}_4\text{NEt}_2$ ); 132 (17.8;  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{NEt}_2$ ); 100 (52.9;  $\text{SiNEt}_2$ ); 72 (71.3;  $\text{NEt}_2$ ); 58 (100.0;  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Molekulargew. (massenspektr.): gef.: 264;  $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_2$  ber.: 264.67.

#### 1,4-Bis(diethylamino)-2,3-bis(diethylaminosilyl)tetrasilan (**8**)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2128 s, 1175 s, 1203 s, 1090 w, 1030 s, 927 s, 836 vs, 787 m, 723 w, 667 w, 648 w, 484 vw, 358 vw.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.97 ( $-\text{CH}_3$ , Triplett, 24H); 2.86 ( $=\text{CH}_2$ , Quartett, 16 H); 3.27 ( $=\text{SiH}$ , Multiplett, 2H); 5.29 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 8H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. Analyse: gef.: Si 35.79; C 40.90; H 9.98.  $\text{Si}_6\text{C}_{16}\text{H}_{50}\text{N}_4$  ber.: Si 36.08; C 41.14; H 10.79%.

#### Darstellung der [Bis(trimethylsilyl)amino]silane **9**, **10** und **11**

10 mmol der entsprechenden Bromsilane **1**, **2** oder **4** werden in 30 ml trockenem Pentan gelöst und tropfenweise bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer Lösung der entsprechenden Menge an  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  (20 mmol für **1**, **2**; 40 mmol für **4**) in 50 ml Heptan versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird vom gebildeten LiBr abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Derivate fallen dabei analysenrein in Form mäßig hydrolyseempfindlicher, öligler Flüssigkeiten (**9**, **10**) bzw. weißer Kristalle (**11**) an. Während bei Destillationsversuchen von **9** und **10** vor Erreichung des Siedepunktes Zersetzung eintritt, läßt sich **11** zur weiteren Reinigung aus n-Heptan umkristallisieren.

*1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]trisilan (9)*

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2131 s, 1264 m, 1252 vs, 944 vs, 880 w, 759 w, 667 w, 646 w, 483 vw, 357 w.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.23 ( $-\text{SiMe}_3$ , Singulett, 36H); 3.36 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 2H); 5.09 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 4H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 411 (0.61;  $\text{M}^+$ ); 265 (1.1;  $\text{M}^+-2\text{SiMe}_3$ ); 252 (2.5;  $\text{M}^+-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ ); 219 (50.0;  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSi}_2\text{H}_4$ ); 190 (100.0;  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiH}_2$ ). Molekulargewicht: gef.: (massenspektr.): 411;  $\text{Si}_7\text{C}_{12}\text{H}_{42}\text{N}_2$  ber.: 411.08. Analyse: gef.: Si 47.91; C 34.80; H 9.97. ber.: Si 47.82; C 35.08; H 10.30%.

*1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]tetrasilan (10)*

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2131 s, 1458 m, 1402 w, 1376 m, 1265 sh, 1253 s, 927 vs, 878 m, 842 vs, 759 m, 679 m, 614 m, 358 w.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.22 ( $-\text{SiMe}_3$ , Singulett, 36H); 3.35 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 4H); 5.02 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 4H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 440 (3.2;  $\text{M}^+$ ); 250 (81.0;  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSi}_3\text{H}_6$ ); 218 (22.8;  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSi}_2\text{H}_2$ ); 190 (100.0;  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiH}_2$ ); 176 (68.1;  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NSi}_3\text{H}_5$ ). Molekulargewicht (massenspektr.): gef.: 440;  $\text{Si}_8\text{C}_{12}\text{H}_{44}\text{N}_2$  ber.: 441.19. Analyse: gef.: Si 50.81; C 32.86; H 10.11; ber.: Si 50.93; C 32.67; H 10.10%.

*1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis[bis(trimethylsilyl)aminosilyl]tetrasilan (11)*

Fp. 58–60 °C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ , rel. Int.): 2130 m, 1264 m, 1252 vs, 921 vs, 879 m, 842 vs, 760 m, 680 m, 648 m, 617 w, 358 w, 247 s.  $^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.32 ( $-\text{SiMe}_3$ , Singulett, 72 H); 3.35 ( $=\text{SiH}$ , Multiplett, 2H); 5.28 ( $=\text{SiH}_2$ , Multiplett, 8H).  $^{29}\text{Si-NMR}$ : Tabelle 2. MS (70 eV) m/e (rel. Int.): 818 (0.3;  $\text{M}^+$ ); 803 (1.8;  $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ); 657 (8.9;  $\text{M}^+-\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ); 627 (17.4;  $\text{M}^+-\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ); 436 (100.0;  $\text{M}^+-2\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ); 407 (65.9;  $\text{Si}[\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ). Molekulargewicht (massenspektr.): gef.: 818;  $\text{Si}_{14}\text{C}_{24}\text{H}_{82}\text{N}_4$  ber.: 820.15. Analyse: gef.: Si 48.00; C 34.95; H 10.37. ber.: Si 47.94; C 35.15; H 10.08%.

*Umsetzung von 2,3-Dibromtetrasilan 3 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*

Analog zur Darstellung von **9** und **10** werden 10 mmol **3** mit 20 mmol  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  umgesetzt. Nach Abfiltrieren des gebildeten weißen Niederschlags und Abkondensieren des Lösungsmittels bei 50 mbar können durch Umkondensieren bei 0.1 mbar 1.6 g  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiH}_3$  (85%) als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt isoliert werden, das durch GC/MS Untersuchungen und mit Hilfe seiner  $^1\text{H}$  und  $^{29}\text{Si-NMR}$  Spektren identifiziert werden kann.

*Bis(trimethylsilyl)amino-silan [17]*

$^1\text{H-NMR}$  (ext. TMS, ppm, rel. Int.): 0.16 ( $-\text{SiMe}_3$ ; Singulett, 18H); 4.48 ( $-\text{SiH}_3$ , Singulett, 3H),  $^{29}\text{Si-NMR}$  (ext. TMS, ppm):  $-54.2$  ( $-\text{SiH}_3$ ; Quartett;  $^1\text{J}(\text{SiH}) = 207.3$  Hz);  $5.29$  ( $-\text{SiMe}_3$ ; Multiplett).

**Dank**

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für Personal- und Sachmittel im Rahmen des Projektes P 8426-MOB und der Fa. Wacker Chemie, Burghausen, Deutschland, für die kostenlose Überlassung von Silanderivaten.

**Literatur**

- [1] Kern W., Rosler R. S. (1977) J. Vac. Sci. Technol. **14**: 1082
- [2] Morimoto A., Tsujimura Y., Kumeda M., Shimizu T. (1985) Jpn. J. Appl. Phys. **24**: 1394
- [3] Parsons G. N., Lucovsky G. (1990) Phys. Rev. **B41**: 1664

- [4] Ward L. G. L., MacDiarmid A. G. (1961) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**: 287
- [5] Abedini M., Macdiarmid A. G. (1963) *Inorg. Chem.* **2**: 608
- [6] Schmidbaur H., Schuh H. (1990) *Z. Naturforsch.* **45b**: 1679
- [7] Stüger H. (1991) *J. Organomet. Chem.* **433**: 11
- [8] Stüger H. (1993) *J. Organomet. Chem.* **458**: 1
- [9] Stüger H., Lassacher P. (1993) *J. Organomet. Chem.* **450**: 79
- [10] Anderson D. W., Bentham J. E., Rankin D. W. H. (1973) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1215
- [11] Für eine Diskussion der Bindungsverhältnisse in Si–N-Verbindungen siehe: „Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry“, 8<sup>th</sup> edition, Springer, Berlin (1989), Silicon, Suppl. Vol. B4, und dort zitierte Arbeiten
- [12] Aylett B. J., Emsley J. (1967) *J. Chem. Soc. A* 279
- [13] Aylett B. J., Burnett G. M., Peterson L. K., Ross N. (1961) *Soc. Chem. Ind. (London) Monograph*. No. **13**: 5/11
- [14] Holtzclaw H. F. (Ed.) (1966) *Inorganic Syntheses* **8**: 20
- [15] Hassler K., Katzenbeisser U. (1991) *J. Organomet. Chem.* **421**: 151
- [16] Hassler K., Katzenbeisser U. (unveröffentlichte Resultate)
- [17] Wannagat U., Behmel K., Bürger H. (1964) *Chem. Ber.* **97**: 2029

*Received July 7, 1993. Accepted (revised) July 28, 1993*