Die unterschiedliche Reaktivität von 1,4-Disilabutan und *n*-Tetrasilan gegenüber sekundären Aminen

Differences in Reactivity of 1,4-Disilabutane and *n*-Tetrasilane towards Secondary Amines

Hubert Schmidbaur* und Heinz Schuh

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Prof. Dr. I. Ugi zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1679–1683 (1990); eingegangen am 8. Juni 1990

Silylamine Reactivity, Polysilylamines, Polysilanes, Silicon Nitride Precursors

1,4-Disilabutane $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ (**1**) und *n*-tetrasilane $\text{H}_3\text{SiSiH}_2\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ were employed as model systems for the preparation of silicon-rich aminosilanes potentially useful for the deposition of silicon nitride Si_3N_4 . **1** reacts with the appropriate equivalents of diethylamine in an alkane solvent and in the presence of the two-phase catalyst $\text{NaNH}_2/18\text{-crown-6}$ to give the products $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiHCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$, $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiHCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2(\text{NET}_2)$, and $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{SiHCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}(\text{NET}_2)_2$. By contrast, *n*- Si_4H_{10} undergoes a cleavage reaction under similar conditions to yield H_3SiNEt_2 and $\text{H}_2\text{Si}(\text{NET}_2)_2$ together with a mixture of polysilanes $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, the composition of which is depending on the reaction conditions and the nature of the catalyst (NaH and NaNH_2). Diethylaminopolysilanes are also formed, but only in trace quantities. Treatment of *n*- Si_4H_{10} with pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) leads to the formation of trisilane accompanied by the pyrrolylsilanes $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2$, $\text{HSi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_3$, and $\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_4$. The differences in reactivity suggest excellent leaving group properties of silyl anions in the reaction with amines.

Amorphes Siliciumnitrid spielt als elektrisch nichtleitende Schicht mit hoher mechanischer und chemischer Resistenz in der Mikroelektronik eine immer wichtigere Rolle. Filme aus Si_3N_4 -Dielektrika werden im allgemeinen mit Hilfe von PECVD- (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) oder GD (Glow Discharge)-Techniken aus Monosilan und Ammoniak bzw. Stickstoff abgeschieden [1–3]. Die Passivierung von Oberflächen mit Si_3N_4 hat einige erhebliche prozeßtechnische Vorteile. So fordert die hohe Anzahl von Prozeßcyclen bei der Fertigung mikroelektronischer Bauteile sowohl einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, um die schon vorhandenen tieferliegenden Schichten des Bauteils nicht nachträglich zu schädigen [4]. Ein weiterer Aspekt ist die Barrierewirkung gegen die Diffusion von Fremdatomen. Die Diffusionsrate von Na-, Zn-, Ga- und O-Atomen ist in Plasma- Si_3N_4 bis zu 300mal niedriger als in SiO_2 -Schichten [1, 5]. Verunreinigungen durch Eindiffusion aus der Umgebung, durch die es u. a. zu Änderungen von Zustandsdichten in der Beweg-

lichkeitslücke bzw. in der Dunkel- und Photoleitfähigkeit käme, werden dadurch wirkungsvoll verhindert [6, 7].

Wie erwähnt wurde bisher in der herkömmlichen Prozeßführung Si_3N_4 vorwiegend aus SiH_4 und NH_3/N_2 erzeugt. Wie bei der Abscheidung von Siliciumcarbid [8] lag es jedoch nahe, als Prozeßgase oder flüssige Ausgangsstoffe, speziell für photolithographische Zwecke, auch andere Si–N-Verbindungen bereitzustellen und zu erproben. Solche Variationen könnten sowohl bei der Abscheidung als auch bei den Eigenschaften der Produkte Vorteile bringen. So besitzt das Si–Si–N-Strukturelement z. B. in der Silicium-Silicium-Bindung einen UV-Chromophor [9]. Deshalb erscheinen Polysilanylamine, $\text{H}_3\text{Si}(\text{SiH}_2)_n\text{NR}_2$, für einen entsprechenden Einsatz prädestiniert.

Da über Polysilanylamine mit Ausnahme einiger Disilanylamine [10–12] keine Angaben vorliegen, wurden die Arbeiten zunächst mit 1,4-Disilabutan, $\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiH}_3$, begonnen, einer C-homologen Modellschubstanz des *n*-Tetrasilans, $\text{H}_3\text{Si}(\text{SiH}_2)_2\text{SiH}_3$. Abgesehen von dieser Analogie war $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ auch deshalb ein plausibles Substrat, weil bei der Zersetzung mit einer leichten C_2H_4 -Eliminierung gerechnet werden kann. Dadurch sollte sich die Abscheidung von C-freiem Si_3N_4 bewerkstelligen lassen. Eine direkte Mono-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

halogenierung von *n*-Tetrasilan zu Halogentetrasilanen als Vorstufen zur Si–N-Bindungsknüpfung war erfahrungsgemäß wenig erfolgversprechend [13]. Viel attraktiver erschien dagegen die direkte katalytische Substitution der hydridischen Wasserstoffatome an Silanen durch Umsetzung mit Aminen.

Wir berichten zunächst über Ergebnisse der basenkatalysierten Umsetzungen von Aminen mit $\text{H}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiH}_3$ und $\text{H}_3\text{Si}(\text{SiH}_2)_2\text{SiH}_3$.

Umsetzung von 1,4-Disilabutan mit Aminen

1,2-Bis(trichlorsilyl)ethan wird durch Hydrosilylierung von Trichlorvinylsilan mit Silicochloroform gewonnen. Die anschließende Reduktion mit LiAlH_4 ergibt nahezu quantitativ 1,4-Disilabutan, **1** [14]. Von den vielfältigen Katalysemöglichkeiten zur Hydridsubstitution an Silicium (Übergangsmetalle [15], Alkalimetalle [16, 17], Alkalimetallhydride [18]) erschien zunächst letztere nach den Literaturangaben als die am wenigsten problematische.

Setzt man 1,4-Disilabutan (**1**) in einem aliphatischen Lösungsmittel unter Zugabe von NaH mit Diethylamin um, so könnte man erwarten, daß das in erster Stufe unter H_2 -Abspaltung entstehende Metallamid mit dem Silan unter Bildung eines Aminosilans und Rückbildung des verbrauchten Hydrids abreagiert [18]. Dieser Reaktionsverlauf läßt sich jedoch auch mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators nicht verifizieren.

Verwendet man dagegen NaNH_2 als Hilfsbase, so kommt es in Verbindung mit einem Phasentransferkatalysator (18-Krone-6) tatsächlich unter Wasserstoffabspaltung zur gewünschten Reaktion.

Je nach vorgegebener Stöchiometrie entstehen 1,1-Bis-, 1,1,4-Tris- und 1,1,4,4-Tetrakis(diethylamino)-1,4-disilabutan (**2–4**). Bemerkenswerterweise bildet sich kein zu **2** isomeres 1,4-Bis(diethylamino)-1,4-disilabutan (**5**). Durch den aktivieren-

den Einfluß der in der Erstsitution entstehenden Si–N-Bindung steigt der nucleofuge Charakter der geminalen H-Atome, so daß die Bildung von **5** unterdrückt wird [19]. Eine Persubstitution aller hydridischen H-Atome an einem Si-Atom findet aus sterischen Gründen nicht statt.

Bei sämtlichen Verbindungen handelt es sich um gut darstellbare, farblose, wenig luftempfindliche Flüssigkeiten, deren Kondensationspunkt mit steigendem Substitutionsgrad zunimmt (s. Experimentalteil).

Umsetzungen von *n*-Tetrasilan mit Diethylamin

Die mit **1** teilweise erfolgreich erprobten NaH/ NaNH_2 -katalysierten Umsetzungen sollten im Anschluß auf *n*-Tetrasilan übertragen werden. Die entsprechenden Reaktionen verliefen jedoch gänzlich anders.

Wie eine GC-MS-Untersuchung zeigte, ist der Umsatz – trotz Rückflußbedingungen – für die mit NaH katalysierte Reaktion sehr gering. Neben den eingesetzten Reaktanden, *n*-Tetrasilan und Diethylamin, findet man 2% Bis(diethylamino)silan (**6**) sowie beträchtliche Mengen an höheren Siliciumhydriden (in summa *ca.* 30%).

Ersetzt man NaH durch NaNH_2 /18-Krone-6 als Katalysatorsystem, so steigt der Anteil von $\text{H}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ auf 5% bei immer noch geringem Gesamtumsatz. Als einziges höheres Silan ist nur Si_5H_{12} mit 8% nachweisbar.

In verdünnten Lösungen in Pentan oder Hexan (0,1 bis 0,5 mol Silan/l) ist somit NaNH_2 der wirkungsvollere Katalysator, der auch die Polymerisation der Silananteile deutlich reduziert, ohne jedoch den Tetrasilanylamin-Zerfall gänzlich zu unterdrücken.

Werden obige Versuche ohne Lösungsmittel wiederholt, so tritt nur in Anwesenheit von NaNH_2 eine Umsetzung ein.

Es entstehen drei Diethyl(polysilanyl)amine ($\text{H}_3\text{Si}_2\text{NEt}_2$ (**8**), $\text{H}_7\text{Si}_3\text{NEt}_2$ (**9**), $\text{H}_9\text{Si}_4\text{NEt}_2$ (**10**)) mit

einem Gesamtanteil von 5%. Als Hauptprodukt tritt neben Trisilan Diethyl(silyl)amin (**7**) (61%, Kp = 78 °C) auf, das destillativ gereinigt werden kann.

Die Produktverteilung der entstandenen monosubstituierten Silane $\text{H}(\text{SiH}_2)_n\text{NEt}_2$, $n = 1, 2, 3, 4$, ist somit hier sehr stark zugunsten von H_3SiNEt_2 verschoben. Das bedeutet, daß Silanylanionen unter den gegebenen Konditionen bessere Abgangsgruppen sind als Hydridionen. Daraus erklärt sich auch der hohe Trisilananteil und das Fehlen der zweifachsubstituierten Spezies $\text{H}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$.

Um den Einfluß der Nucleophilie des verwendeten Amins auf den Verlauf der S_N -Reaktion zu überprüfen, wurde auch Pyrrol, dessen freies Elektronenpaar am aromatischen Ringsystem partizipiert, als weitere Aminkomponente überprüft [20].

Umsetzung von *n*-Tetrasilan mit Pyrrol

Die Reaktionen von *n*- Si_4H_{10} mit Pyrrol führen auch bei Raumtemperatur und in großer Verdünnung (0,1 mol/l) unter terminaler Si–Si-Spaltung nur zu Poly(1-pyrrolyl)silanen (**11–13**) und Trisilan.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Diethylamin kommt es hier unter Si_3H_8 -Bildung zur vollständigen Substitution des abstrahierten Si-Atoms, so daß Tetrakis(1-pyrrolyl)silan (**13**) das Hauptprodukt bildet. Polysilanylamine entstehen nicht. Der geringe Raumanspruch des Anions läßt offenbar leicht eine weitere Substitution zu.

Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß Tetrasilan im Gegensatz zu 1,4-Disilabutan beim nucleophilen Angriff von Alkyl- und Arylaminanionen einer Spaltung unterliegt. Polysilanylamine sind deshalb aus den zugehörigen Siliciumhydriden, wenn überhaupt, nur in mäßigen Ausbeuten darstellbar. Die Ursache für die Fragmentierung des Polysilangerüsts ist der ausgeprägte Abgangsgruppencharakter der Silanylanionen $(\text{H}(\text{SiH}_2)_n)^-$. Daraus erklärt sich das Auftreten von Trisilan sowie der beobachteten höheren Silane. Eine SiH_4 -Freisetzung bleibt aus.

Das entsprechende Carbanion $(\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2^-)$ ist bei der S_N -Reaktion dagegen eine vergleichsweise schlechte Abgangsgruppe.

n-Tetrasilan eignet sich deshalb unter den genannten Bedingungen nicht zur Synthese von Polysilanylaminen. Dies gilt vermutlich sogar noch in höherem Maße für verzweigt-kettige Silane.

Die leichte Si–Si-Spaltung erlaubte aber immerhin die erstmalige Darstellung von H_3SiNEt_2 unter Normalbedingungen ohne den Umweg über eine funktionalisierte Vorstufe. Das hier für die basenkatalysierte Synthese von Si–N-Bindungen neu vorgestellte System $\text{NaNH}_2/18\text{-Krone-6}$ zeigt dabei eine wesentlich höhere Aktivität als das früher verwendete NaH.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter reiner, getrockneter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren gereinigt, getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden in C_6D_6 durchgeführt (Jeol GX 270 und GX 400 Spektrometer). TMS diente als interner Standard, die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Kopplungen in Hz. Die GC-IR/MS-Analysen wurden an einer Hewlett-Packard-Meßstation aufgenommen (HP GC 5890 A, IR 5965, MS 5970 B).

1,1-Bis(diethylamino)-1,4-disilabutan (**2**) und 1,1,4-Tris(diethylamino)-1,4-disilabutan (**3**)

1,4-Disilabutan (**1**) [14] (10,0 ml = 75,5 mmol) wird mit katalytischen Mengen an NaNH_2 und 18-Krone-6 (je 2 mol-% bezogen auf 1,4-Disilabutan) in 150 ml Pentan gelöst. Nach langsamem Zutropfen von Diethylamin (15,6 ml = 151 mmol) wird bei R.T. über 60 h gerührt.

Das entstehende H_2 -Gas entweicht über ein Hg-Ventil. Die filtrierte Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Hilfe einer Spaltrohrkolonne fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: 7,6 g **2** (43,5% bez. auf **1**), $d = 0,846 \text{ g/ml}$, K.p. = 49 °C/0,5 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,67$ [m, SiCH_2], 0,95 [tr, CH_3 , $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7 \text{ Hz}$], 2,78 [qu, NCH_2 , $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7$], 3,70 [m, SiH_3 , $^1J(\text{Si}, \text{H}) = 192$], 4,46 [s, SiH]. – $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0,98$ [CSiH_3 , $^1J(\text{C}, \text{Si}) = 53$], 9,72 [CSiH , $^1J(\text{C}, \text{Si}) = 66$], 15,75 [H_3C], 40,39 [CH_2N]. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -54,82$ [qu, SiH_3 , $^1J(\text{Si}, \text{H}) = 192$], $-11,08$ [d, SiH , $^1J(\text{Si}, \text{H}) = 210$]. – $^{15}\text{N-NMR}$ (Relaxationsreagens: $\text{Cr}(\text{acac})_3$, externer

Standard: CH_3NO_2): $\delta = -343$. – IR (Gasphase): 2972 s, 2873 m, 2152 s (νSiH_3), 2108 m (νSiH), 1465 w, 1378 m, 1174 m, 1027 m, 935 s (δSiH_3), 872 m, 791 w. – MS (EI, 70 eV): $m/z = 232$ [M], 217 [M-CH₃], 173 [M-C₂H₄SiH₃], 160 [M-NEt₂], 130 [160-SiH₂], 100 [SiNEt₂], 72 [NEt₂].

2. *Fraktion*: 3,4 g (**3**) (14,7% bez. auf **1**), K.p. = 65 °C/0,5 Torr. – ¹H-NMR: $\delta = 0,64$ [m, SiCH₂], 0,95 [tr, CH₃], 2,80 [qu, NCH₂], 4,44 [m, SiH, ¹J(H, Si) = 210], 4,49 [m, SiH₂, ¹J(H, Si) = 196]. – {¹H}¹³C-NMR: $\delta = 6,15$ [CSiH, ¹J(Si, C) = 66], 6,23 [CSiH₂, ¹J(Si, C) = 58], 15,76 [NCH₂], 40,40 [CH₃]. – ²⁹Si-NMR: $\delta = -16,71$ [tr, SiH₂, ¹J(Si, H) = 196], -9,71 [d, SiH, ¹J(Si, H) = 209]. – IR (Gasphase): 2971 s, 2872 m, 2130 m (νSiH), 1464 w, 1377 m, 1175 s, 1028 s, 925 s (δSiH_2), 792 m. – MS (CI): $m/z = 302$ [M-H], 231 [M-NEt₂]. (EI, 70 eV): $m/z = 231$ [M-NEt₂], 201 [231-SiH₂], 160 [Et₂NSiH₂(CH₂)₂SiH₂], 130 [160-SiH₂], 100 [SiNEt₂], 72 [NEt₂].

1,1,4,4-Tetrakis(diethylamino)-1,4-disilabutan (**4**)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu obigem Ansatz, jedoch mit veränderter Stöchiometrie. 1,4-Disilabutan (5,5 ml = 42 mmol), Diethylamin (18 ml = 170 mmol); Ausbeute 5,7 g (**4**) (36,5% bez. auf **1**), K.p. = 93 °C/0,5 Torr. – ¹H-NMR: $\delta = 0,65$ [m, SiCH₂], 0,94 [tr, CH₃, ³J(H, H) = 7], 2,79 [qu, NCH₂, ³J(H, H) = 7], 4,47 [s, SiH]. – ¹³C-NMR: $\delta = 5,91$ [tr, SiCH₂, ¹J(C, H) = 117], 15,66 [qu, CH₃, ¹J(C, H) = 124], 40,15 [tr, NCH₂, ¹J(C, H) = 131]. – ²⁹Si-NMR: $\delta = -8,91$ [d, SiH, ¹J(Si, H) = 208]. – IR (Gasphase): 2970 s, 2870 s, 2097 m (νSiH), 1465 w, 1377 m, 1174 s, 1027 s, 827 m. – MS (CI): $m/z = 373$ [M-H], 302 [M-NEt₂]. (EI, 70 eV): $m/z = 301$ [M-HNEt₂], 272 [301-NEt₂], 231 [301-NC₂H₈], 201 [231-SiH₂], 187 [M/2], 160 [Et₂NSiH₂(CH₂)₂SiH₂], 130 [160-SiH₂], 100 [SiNEt₂], 72 [NEt].

Umsetzung von *n*-Tetrasilan mit Diethylamin

Sämtliche Arbeiten mit Siliciumhydriden (Si_{*n*}H_{2*n*+2}) wurden nach der von Föhér entwickelten Arbeitstechnik durchgeführt [21].

1. *Ansatz*: In einem mit Durchstichkappenaufsatz und Hg-Ventil versehenen Kolben werden 1,0 ml frisch destilliertes Diethylamin (10 mmol) und NaH (2 mol-%) in 20 ml Hexan vorgelegt. Aus einer Kunststoffspritze (Nylon), deren Kolben mit einem elastischen Dichtungsring versehen ist, werden langsam bei R.T. 1,4 ml *n*-Si₄H₁₀ (0,45 mmol) zugespritzt. Es ist weder eine Wasserstoffentwicklung noch eine Selbsterwärmung des Kolbens zu beobachten. Nach dem Rühren unter Rückflußbe-

dingungen über 16 h wird die Lösung gaschromatographisch getrennt und an Hand der IR- und Massenspektren analysiert. Neben den Ausgangsstoffen findet man eine beträchtliche Menge an höheren Silanen (Penta-, Hexa- und Heptasilane; ca. 30% bez. auf *n*-Si₄H₁₀), sowie H₂Si(NEt₂)₂ als einziges N-substituiertes Produkt.

Bis(diethylamino)silan (6) (2% bez. auf *n*-Si₄H₁₀): IR (Gasphase): 2971 m (νCH), 2866 m, 2128 m (νSiH), 1467 w ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1377 m ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1178 m (νSiN_2), 1032 m (νSiN), 931 s ($\delta_{\text{bend}}\text{SiH}_2$), 790 w. – MS (EI, 70 eV): $m/z = 174$ [M], 159 [M-CH₃], 145 [M-C₂H₅], 102 [M-NEt₂], 100 [SiNEt₂], 72 [NEt₂].

2. *Ansatz*: Diethylamin (0,25 ml = 2,5 mmol) wird in 4 ml Hexan zusammen mit 18-Krone-6 und NaNH₂ (je 3 mol-%) vorgelegt und mit 0,4 ml *n*-Si₄H₁₀ (2,6 mmol) versetzt. Anschließend wird 18 h unter Rückflußbedingungen erhitzt. Nach der GC-IR/MS-Analyse findet man wiederum hauptsächlich die Ausgangsstoffe, neben dem gebildeten Bis(diethylamino)silan (5%) jedoch nur 8% Penta-silan unter völliger Abwesenheit von Hexa- und Heptasilanen.

3. *Ansatz*: In einem Kolben mit Durchstichkappenaufsatz wird *n*-Si₄H₁₀ (2,0 ml = 13 mmol) vorgelegt und unter Rühren bei R.T. mit Diethylamin (1,3 ml = 13 mmol) versetzt. Es ist keine Reaktion erkennbar. Nach dem Einfrieren bei -196 °C wird unter N₂-Atmosphäre NaH (ca. 5 mol-%) hinzugefügt und langsam auf R.T. erwärmt. Wiederum läßt sich keine Reaktion beobachten. Die Lösung wird ein zweites Mal eingefroren (-196 °C), mit NaNH₂ (ca. 5 mol-%) versetzt und erneut aufgetaut, wobei eine Orangefärbung des Feststoffes auftritt. Nach 17 h Rühren bei R.T. wird fraktioniert destilliert.

Diethyl(silyl)amin (7): 0,8 g (61% bez. auf Diethylamin), K.p. = 75–80 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 4,38$ [s, SiH₃, ¹J(Si, H) = 207], 2,82 [qu, CH₂, ³J(H, H) = 7], 1,03 [tr, CH₃, ³J(H, H) = 7] [22]. – ¹³C-NMR: $\delta = 15,1$ [qu, CH₃, ¹J(C, H) = 124], 43,9 [tr, CH₂, ¹J(C, H) = 132]. – ²⁹Si-NMR: $\delta = -40,5$ [quin SiH₃, ¹J(Si, H) = 205, ³J(Si, H) = 4]. – IR (Gasphase): 2970 s, 2870 s, 2150 s (νSiH), 1459 m, 1380 m, 1170 s, 1040 m, 970 s ($\delta_{\text{bend}}\text{SiH}_2$), 790 w. – MS (EI, 70 eV): $m/z = 103$ [M], 102 [M-H], 88 [M-CH₃], 72 [M-SiH₃], 58 [NC₃H₈], 42 [NC₂H₄], 31 [SiH₃].

Diethyl(disilanyl)amin (8): IR (Gasphase): 2972 m (νCH), 2145 m (νSiH), 1460 w, 1377 w, 1173 w, 1035 w, 934 m ($\delta_{\text{bend}}\text{SiH}_2$), 822 s. – MS (EI, 70 eV): 133 [M], 118 [M-CH₃], 102 [M-SiH₃], 86 [118-SiH₄], 72 [NEt₂].

Diethyl(trisilanyl)amin (9): IR (Gasphase): 2973 m (νCH), 2145 s (SiH), 1462 w, 1377 w, 1173 m, 1028 m, 920 m (δ_{bend}SiH₂), 878 s. – MS (EI, 70 eV): 163 [M], 148 [M–CH₃], 132 [M–SiH₃], 102 [132–SiH₂], 72 [NEt₂].

Diethyl(tetrasilanyl)amin (10): IR (Gasphase): 2972 m (νCH), 2134 s (νSiH), 1460 w, 1378 w, 1174 w, 1033 w, 911 m (δ_{bend}SiH₂), 877 s, 848 s. – MS (EI, 70 eV): 193 [M], 178 [M–CH₃], 162 [M–SiH₃], 132 [162–SiH₂], 102 [132–SiH₂], 72 [NEt₂].

Umsetzung von *n*-Si₄H₁₀ mit Pyrrol

In einem Kolben mit Durchstichkappenaufsatz wird frisch destilliertes Pyrrol (0,7 ml = 10 mmol) mit NaNH₂ und 18-K-6 (ca. 3 mol-%) vorgelegt und in 15 ml Hexan gelöst. Anschließend wird *n*-Si₄H₁₀ (1,5 ml = 9,7 mmol) bei R.T. unter Rühren langsam zugespritzt. Eine GC-IR/MS-Analyse zeigt Bis-, Tris- und Tetrakis(1-pyrrolyl)silan sowie Spuren an Penta- und Hexasilanen.

Bis(1-pyrrolyl)silan (11): IR (Gasphase): 3130 w, 2205 m (νSiH), 1568 w, 1464 m, 1202 m, 1077 m, 951 m (δ_{bend}SiH₂), 882 s, 733 m. – MS (EI, 70 eV): 162 [M], 96 [M–NC₄H₄], 67 [HNC₄H₄].

Tris(1-pyrrolyl)silan (12): IR (Gasphase): 3128 w, 2226 m (νSiH), 1575 w, 1462 m, 1201 s, 1077 s, 829 m, 735 m. – MS (EI, 70 eV): 227 [M], 161 [M–NC₄H₄], 94 [161–HNC₄H₄], 67 [HNC₄H₄].

Tetrakis(1-pyrrolyl)silan (13) (60% bez. auf Pyrrol): MS (EI, 70 eV): 292 [M], 226 [M–NC₄H₄], 158 [M–2 HNC₄H₄], 94 [SiNC₄H₄], 67 [HNC₄H₄].

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft [EN 3 S-0059-D(B)] und von der Firma Wacker-Chemie (Burghausen). Wir danken Frau Professor Dr. M. Baudler und Herrn Professor Dr. F. Féhér (Universität Köln) für die Überlassung von *n*-Tetrasilan, Herrn Dr. W. Wagner und Frau U. Volkhardt für die GC-MS/IR-Untersuchungen.

- [1] W. Kern und R. S. Rosler, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1082 (1977).
- [2] A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda und T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 1394 (1985).
- [3] G. N. Parsons und G. Lucovsky, *Phys. Rev.* **B 41**, 1664 (1990).
- [4] D. W. McCall, *Angew. Chem. Adv. Mat.* **101**, 656 (1989).
- [5] M. Saga und K. Matsuzaki, in J. Dielemann, R. G. Frieser und G. S. Mathad (eds.): *Plasma Processing*, p. 486, Electrochemical Society, Pennington N. J. (1982).
- [6] C. E. Michelson und J. D. Cohen, *Phys. Rev.* **B 41**, 1529 (1990).
- [7] R. W. Griffith, F. J. Kampas, P. E. Vanier und M. D. Hirsch, *J. Non-Cryst. Solids* **35/36**, 279 (1980).
- [8] a) J. Zech und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, im Druck;
b) R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **122**, 2115 (1989);
c) W. Beyer, R. Hager, H. Schmidbaur und G. Winterling, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1666 (1989);
d) H. Schmidbaur und J. Ebenhöch, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1527 (1986).
- [9] C. W. Carlson und R. West, *Organometallics* **2**, 1793 (1983).
- [10] M. Abedini und A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **2**, 608 (1963).
- [11] L. G. L. Ward und A. G. MacDiarmid, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **21**, 287 (1961).
- [12] M. Abedini, *Diss. Univ. Pennsylvania* (1963).
- [13] B. Enders, *Diss. Univ. Köln* (1985).
- [14] H. Schmidbaur und C. Dörzbach, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1088 (1987).
- [15] L. H. Sommer und J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7061 (1969).
- [16] C. A. Kraus und W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 195 (1934).
- [17] A. Viste und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1691 (1964).
- [18] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1408 (1966).
- [19] V. O. Reikhsfel'd und V. A. Prokhorova, *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 1830 (1965).
- [20] R. J. P. Corriu und C. Guerin, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 265 (1982).
- [21] F. Féhér, G. Kuhlbörsch und H. Lühleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 294 (1960).
- [22] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 279.