

Neue mono- und spirobicyclische Aminosilane: Synthese, Struktur und Eigenschaften

New Mono- and Spirobicyclic Aminosilanes: Synthesis, Structure and Properties

Th. Schlosser, A. Sladek, W. Hiller, H. Schmidbaur*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Z. Naturforsch. **49b**, 1247–1255 (1994); eingegangen am 21. April 1994

Spirobicyclic Silicon-Nitrogen Compounds, Aminosilanes, Aminochlorosilanes,
PECVD-Precursor, Silicon Nitride

The reactions of the N,N'-dialkyl/aryl-ethylenediamines **1a–e** with equimolar amounts of tetrachlorosilane give the monocyclic aminosilanes **2a–e** in good yields. With two equivalents of the diamines **1** only one spirobicyclic compound, 1,4,6,9-tetraethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-sila-spiro[4.4]nonane, **4e**, can be prepared. It is only *via* an independent double deprotonation of the diamines that the spirobicyclic ethyl- and isopropyl derivatives **4a** and **4b** are also becoming available. All compounds have been characterized by multi-NMR and mass spectrometry. In three cases (**2d**, **2e** and **4e**), the crystal and molecular structures have been determined by X-ray diffraction analysis. A planar silaimidazolidine ring system has been confirmed for the phenyl substituted species **2d**, while in the corresponding benzyl substituted homologue **2e** both nitrogen atoms are pyramidal and lead to ring puckering. The silicon atom in **4e** shows a strongly distorted tetrahedral coordination. The endocyclic angle N1–Si–N2 = 92.8(1) $^{\circ}$ is nearly orthogonal, and the angle between the planes defined by the silicon and the two nitrogen atoms of the five-membered rings is 81.4(1) $^{\circ}$.

1. Einleitung

Dünne Schichten von Siliciumnitrid finden in der Mikroelektronik auf Grund ihrer hervorragenden passivierenden und dielektrischen Eigenschaften immer neue Einsatzmöglichkeiten [1–6]. Die Abscheidung von Si₃N₄ erfolgt weitgehend durch PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) bei relativ niedrigen Temperaturen aus einem Distickstoff- oder Ammoniak/Monosilan-Gemisch [7, 8]. Abgesehen von den wegen der unangenehmen Eigenschaften des Silans einschneidenden Sicherheitsauflagen hinsichtlich Lagerung, Produktion und Entsorgung liefert eine Plasmanitridabscheidung mit den eben zitierten Precursoren Schichten mit schlechter Kantenbedeckungscharakteristik [9]. Es besteht deshalb Interesse an der Synthese neuer, einfacher und sicherer zu handhabender Precursor-Verbindungen. Im Rahmen unserer einschlägigen Untersuchungen über leicht flüchtige Silicium-Stickstoff-Verbindungen erschien uns nach den ersten Erfolgen mit Amino-

disilanen [10] die Synthese neuer Silanderivate mit einem bzw. zwei Ethylenaminliganden vielversprechend. Angesichts der potentiellen anwendungsorientierten Bedeutung verwundert der begrenzte Kenntnisstand über mono- und poly(spiro)cyclische Aminosilane geringer Molmasse. Die ersten Synthesen und strukturrelevanten Untersuchungen an 2,2-Dichlor-1,3-diaza-2-silacyclopentanen **2**, den Vorstufen zu den entsprechenden SiH-Verbindungen [11], sowie an 1,4,6,9-Tetraaza-5-silaspiro[4.4]nonanen **4** gehen auf Arbeiten von Rochow [12], Zuckerman [13–15] und Abel [16] zurück. Die Charakterisierung dieser frühen Prototypen blieb naturgemäß unvollständig. Wir haben deshalb die Arbeiten ergänzt und auf geeignet modifizierte Homologe ausgedehnt.

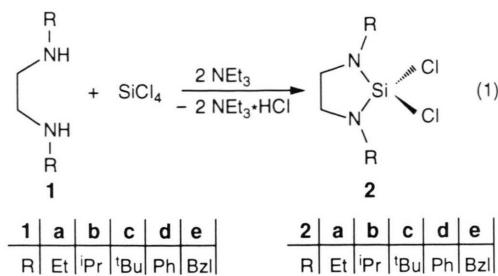
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung der Aminochlorsilane **2**

Die Synthese der monocyclischen Verbindungen **2a–e** gelingt durch einfache Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit stöchiometrischen Mengen des jeweiligen N,N'-Dialkyl/aryl-substituierten

* Sonderdruckanforderung an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

Ethyldiamins **1a–e** unter Verwendung der Hilfsbase Triethylamin (Gl. (1)).

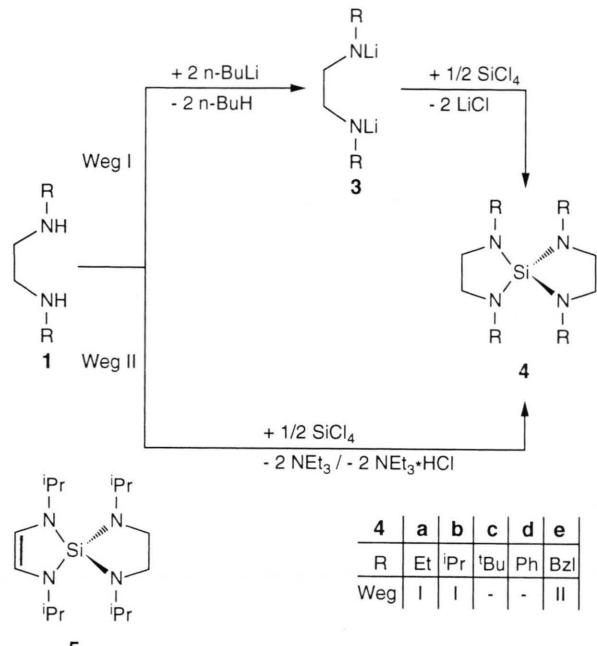


Im Gegensatz zu den Reaktionen mit sekundären, einzähnigen Aminen (z.B. Diethylamin), bei denen häufig ein Gemisch mehrfachsubstituierter (mono-, di- und tri-) Amino-/Chlorsilane auftritt [17], verläuft die Reaktion zum Silaimidazolidin **2** selektiv. Die Bildung des Fünfringgerüstes ist offenbar thermodynamisch favorisiert, da es für das Auftreten oligomerer oder gar polymerer Spezies auch bei langen Reaktions- und Lagerungszeiten keine Anzeichen gibt. Nach der Abtrennung des sehr voluminösen Hydrochlorid-Niederschlags erfolgt die Isolierung entweder durch Destillation (**2a** und **2b**) oder durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentan- (**2c** und **2e**) bzw. Toluollösung (**2d**). Die Größe des Restes R an den beiden Stickstoffatomen beeinflusst die Stabilität der Verbindungen gegen Oxidation und Hydrolyse. **2a** und **2b** sind farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die sich an Licht schnell gelb verfärbten und deshalb am besten in kühler und dunkler Umgebung aufzubewahren sind. Durch Absättigung mit Phenyl- bzw. Benzylresten erhältliche Substanzen stellen hellbraune, ebenfalls hydrolyseempfindliche, aber kristalline Verbindungen dar. Die raumerfüllenden t-Butylgruppen erschweren jeden weiteren nucleophilen Angriff am Silicium, was **2c** eine für Aminochlorsilane außergewöhnliche Stabilität selbst an feuchter Luft verleiht.

2.2. Synthese der spirobicyclischen Verbindungen **4**

Für eine gezielte Darstellung der Spiroamide **4** wurden zwei alternative Synthesewege (Schema 1) eingeschlagen. In Anlehnung an frühere Arbeiten [12] wird das Diamin gemäß Route I bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit n-BuLi zweifach metalliert und das dilithierte Zwischenprodukt **3** ohne weitere Reinigung *in situ*

mit einem geringen Unterschuss an SiCl_4 versetzt. Die Dilithiumamide **3** sind extrem luftempfindlich und erfahren beim geringsten Kontakt mit Sauerstoff eine Verfärbung nach rot.



Schema 1: Alternative Synthesewege zur Darstellung der Spiroamide **4**.

4a und **4b** sind destillierbare, klare Flüssigkeiten, die im Vergleich zu den entsprechenden Silaimidazolidinen **2a** und **2b** deutlich weniger hydrolyseanfällig sind. Im Falle des Isopropyl-Derivates ergibt eine nachfolgende Destillation ein Gemisch aus **4b** und dem Nebenprodukt **5** im Verhältnis 7:1, da die Siedepunkte nah beieinander liegen (Sdp.-Bereich: $88\text{--}93\text{ }^{\circ}\text{C}/0,3$ Torr). Der genaue Bildungsmechanismus von **5** ist noch nicht geklärt. Eine thermische Wasserstoffeliminierung ist der einfachste denkbare Vorgang.

Das Benzyl-Spiroamid **4e** kann *via* Syntheseweg II durch vollständige Aminolyse von Siliciumtetrachlorid dargestellt werden. Aus ökonomischen Gründen fungiert nicht das freie Diamin als HCl-Fänger [13], sondern das viel billigere NEt_3 . Die beiden bicyclischen Vertreter **4c** und **4d** konnten bis jetzt nach keiner der beiden Routen dargestellt werden. Die Versuche blieben auf der Stufe der Monocyclen stehen (GC/MS-Analyse und ^{13}C -NMR). Auch bei großem Überschuss der Amin-

komponente sind die Versuche negativ verlaufen, was insbesondere für die Phenylverbindung sehr überrascht, da **2d** hydrolyseempfindlich ist und eine sterische Hinderung durch die beiden Phenylgruppen eher unwahrscheinlich ist. Vertreter der Verbindungsklasse **2** und **4** mit R=H sind bis heute unbekannt. Darstellungsversuche nach Gl. (1) bzw. Schema 1 führen zu polymeren Strukturen [12].

Mit **4a** sind derzeit Abscheideversuche mit einer neuen CVD-Technik im Gange, bei denen die Eignung als Plasmanitrid-Precursor überprüft werden soll.

2.3. Die Molekülstrukturen von **2d**, **2e** und **4e**

Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen Darstellungen der Strukturen von **2d**, **2e** und **4e**. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. I zusammengefaßt, während in Tab. II einige kristallographische Daten aufgeführt sind; Atomkoordinaten (außer H-Atome) sind in den Tab. III–V wiedergegeben.

Die beiden monocyclischen Aminochlorsilane **2d** und **2e** unterscheiden sich in ihren Kristallstrukturen überraschend stark. Für das Phenylde-

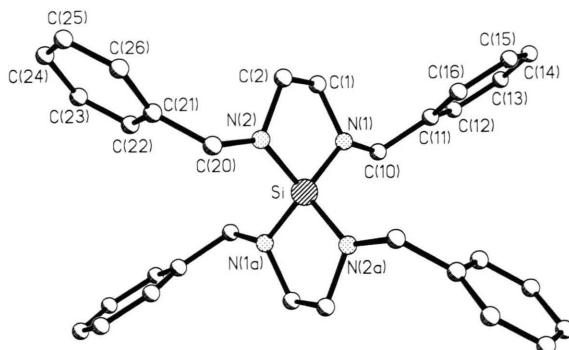


Abb. 3. Molekülstruktur der Verbindung **4e**; das Molekül besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum.

rivat **2d** wird ein planarer Silaimidazolidin-Ring gefunden, der für einen gesättigten Fünfring recht ungewöhnlich ist. Die beiden Phenylringe sind bezogen auf den Heterocyclus um lediglich $10,4^\circ$ verdreht. Die symmetriäquivalenten N-Atome sind weitgehend planar konfiguriert (Winkelsumme $359,9^\circ$). In der Benzylverbindung **2e** liegen dagegen die beiden Ringkohlenstoffatome 0,168(6)

Tab. I. Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Verbindungen **2d**, **2e** und **4e**.

	2d	2e	4e
Si–N1	1,679(2)	1,683(2)	1,705(2)
Si–N2	–	1,675(2)	1,700(1)
Si–Cl1	2,025(1)	2,043(1)	–
Si–Cl2	2,019(2)	2,046(1)	–
N1–C1	1,442(4)	1,465(3)	1,463(2)
N1–C11	1,426(4)	–	–
N1–C10	–	1,457(3)	1,458(3)
N2–C2	–	1,467(3)	1,464(3)
N2–C20	–	1,450(3)	1,450(3)
C1–C2 (C1a)	1,534(4)	1,526(3)	1,522(3)
Si–N1–C1	112,4(2)	108,9(1)	111,8(1)
Si–N1–C11	128,8(3)	–	–
Si–N1–C10	–	126,6(2)	126,9(1)
C1–N1–C11	118,7(2)	–	–
C1–N1–C10	–	116,7(2)	115,2(2)
Si–N2–C2	–	109,8(1)	112,8(1)
Si–N2–C20	–	129,8(1)	129,4(1)
C2–N2–C20	–	117,6(2)	116,1(2)
Cl1–Si–Cl2	104,7(1)	102,7(1)	–
Cl1–Si–N1	114,3(2)	112,0(1)	–
Cl2–Si–N1	113,9(1)	115,4(1)	–
Cl1–Si–N2	–	116,9(1)	–
Cl2–Si–N2	–	113,3(1)	–
N1–Si–N1a (N2)	96,1(1)	97,2(1)	92,8(1)
N1–C1–C2 (C1a)	109,5(3)	107,2(2)	106,1(2)
N2–C2–C1	–	107,1(2)	106,0(2)

Abb. 1. Seitenansicht der Molekülstruktur von Verbindung **2d**; das Molekül besitzt eine kristallographische Spiegelebene.

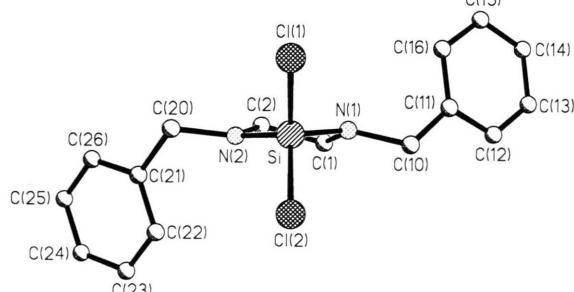


Abb. 2. Seitenansicht der Molekülstruktur von Verbindung **2e**; das Molekül hat angenähert C_2 -Symmetrie.

	2d	2e	4e
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ Si	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ Si	C ₃₂ H ₃₆ N ₄ Si
Molekülmasse [g/mol]	309,27	337,31	504,76
Krist.-Dimens. [mm ³]	0,40×0,45×0,40	0,35×0,40×0,45	0,25×0,35×0,45
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	Pmn 2 ₁ (31)	P 2 ₁ /c(14)	C 2/c(15)
a[Å]	15,126(1)	14,685(2)	11,001(1)
b[Å]	7,563(1)	9,904(1)	11,526(1)
c[Å]	6,555(1)	11,767(1)	16,710(1)
α[°]	90	90	90
β[°]	90	94,58(1)	93,45(1)
γ[°]	90	90	90
V[Å ³]	749,8	1705,9	2802,3
Z	2	4	4
d _{ber} [g/cm ⁻³]	1,370	1,313	1,196
μ(Mo-K _α) [cm ⁻¹]	4,99	4,46	1,06
Meßtemperatur [°C]	+22	-62	-70
Scan-Technik	ω-Scan	ω-Scan	ω/θ-Scan
hkl-Bereich	±19/8/8	±18/-12/14	41/18/ ± 12
Gemessene Reflexe	3331	3891	5038
Unabh. Reflexe	1826	3720	4949
Beob. Reflexe	(Friedel-Paare)		
R _{int}	0,015	0,035	0,017
σ-Kriterium	I>3σ(I)	F>4σ(F)	I>3σ(I)
R	0,037(0,038*)	0,038	0,050
R _w	0,037(0,038*)	—	0,046
wR ₂ [24]	—	0,099	—
ρ _{fin} (max/min)[eÅ ⁻³]	0,48/-0,42	0,32/-0,30	0,36/-0,32

Tab. II. Ausgewählte kristallographische Daten von **2d**, **2e** und **4e**.

* Wert für das inverse Modell.

und 0,314(7) Å ober- bzw. unterhalb der durch die Heteroatome N1, Si und N2 definierten Ebene. Die beiden hier kristallographisch unabhängigen Stickstoffatome N1 und N2 sind nicht mehr völlig planar konfiguriert, was sich in den deutlich verschiedenen Winkelsummen niederschlägt (357,2° bzw. 352,2°). Das Molekül **2e** besitzt angenähert C₂-Symmetrie, während das Molekül **2d** fast sogar C_{2v}-Symmetrie aufweist (kristallographisch: C_s).

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter B_{eq} [pm²] von **2d**.

Atom	x	y	z	B _{eq}
Si	0,000	0,2034(2)	0,000	3,70(2)
Cl1	0,000	0,2000(2)	-0,3089(2)	6,20(3)
Cl2	0,000	-0,0541(2)	0,0816(3)	5,67(3)
N1	0,0826(2)	0,3215(3)	0,1036(4)	4,22(5)
C1	0,0507(2)	0,4654(5)	0,2277(5)	4,84(7)
C11	0,1753(2)	0,2880(4)	0,0971(5)	4,12(6)
C12	0,2079(2)	0,1594(5)	-0,0305(6)	5,79(8)
C13	0,2979(2)	0,1221(5)	-0,0367(7)	6,32(9)
C14	0,3547(2)	0,2155(5)	0,0873(7)	5,99(8)
C15	0,3240(2)	0,3455(6)	0,2079(6)	6,00(9)
C16	0,2335(2)	0,3824(5)	0,2156(5)	5,07(7)

Tab. IV. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} [pm²·10⁻¹] von **2e**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Si	0,2484(1)	0,1900(1)	0,3557(1)	37(1)
Cl(1)	0,2831(1)	0,3888(1)	0,3758(1)	58(1)
Cl(2)	0,3067(1)	0,1385(1)	0,2096(1)	53(1)
N(1)	0,1348(1)	0,1663(2)	0,3528(2)	48(1)
N(2)	0,2779(1)	0,0868(2)	0,4653(2)	41(1)
C(1)	0,1166(2)	0,0493(2)	0,4238(2)	54(1)
C(2)	0,1956(2)	0,0387(2)	0,5158(2)	50(1)
C(10)	0,0679(2)	0,1948(3)	0,2577(2)	57(1)
C(11)	-0,0240(1)	0,2362(2)	0,2948(2)	44(1)
C(12)	-0,1028(2)	0,1846(3)	0,2377(2)	62(1)
C(13)	-0,1875(2)	0,2235(3)	0,2642(3)	75(1)
C(14)	-0,1969(2)	0,3135(3)	0,3467(3)	73(1)
C(15)	-0,1209(2)	0,3664(3)	0,4078(3)	77(1)
C(16)	-0,0331(2)	0,3256(3)	0,3812(2)	61(1)
C(20)	0,3646(1)	0,0720(2)	0,5320(2)	41(1)
C(21)	0,3936(1)	-0,0740(2)	0,5479(2)	33(1)
C(22)	0,3823(1)	-0,1658(2)	0,4590(2)	40(1)
C(23)	0,4103(2)	-0,2984(2)	0,4740(2)	45(1)
C(24)	0,4504(1)	-0,3413(2)	0,5786(2)	44(1)
C(25)	0,4624(1)	-0,2511(2)	0,6668(2)	44(1)
C(26)	0,4342(1)	-0,1179(2)	0,6517(2)	39(1)

Tab. V. Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter B_{eq} [pm^2] von **4e**.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Si	0,500	0,2823(1)	0,250	2,64(1)
N1	0,52632(6)	0,2153(2)	0,1202(2)	3,12(3)
N2	0,45725(6)	0,3470(1)	0,0974(2)	3,08(3)
C1	0,49487(8)	0,2219(2)	-0,0467(2)	3,89(4)
C2	0,46634(7)	0,3296(2)	-0,0601(2)	3,55(4)
C10	0,55966(8)	0,1207(2)	0,1569(2)	3,27(4)
C11	0,60103(7)	0,1220(2)	0,0737(2)	2,77(3)
C12	0,62499(8)	0,0251(2)	0,0513(2)	3,42(4)
C13	0,66304(9)	0,0262(2)	-0,0231(3)	4,11(5)
C14	0,67834(8)	0,1228(2)	-0,0782(3)	4,29(5)
C15	0,65498(8)	0,2194(2)	-0,0572(3)	4,23(5)
C16	0,61676(8)	0,2185(2)	0,0183(3)	3,54(4)
C20	0,42202(8)	0,4332(2)	0,1052(3)	3,72(4)
C21	0,36906(7)	0,4097(2)	0,0026(2)	2,93(4)
C22	0,34632(8)	0,3105(2)	0,0161(3)	3,75(4)
C23	0,29810(8)	0,2883(2)	-0,0769(3)	4,21(5)
C24	0,27156(8)	0,3644(2)	-0,1851(3)	4,11(5)
C25	0,29382(8)	0,4625(2)	-0,2020(3)	4,17(5)
C26	0,34228(8)	0,4851(2)	-0,1080(3)	3,63(4)

Der centrosymmetrische Spirobicyclus **4e** zeigt gewellte Fünfringe, nicht unähnlich dem im Monoclylus **2e**, mit Winkelsummen an N1/N2 von $353,9^\circ/358,2^\circ$ und kleinen endocyclischen NSiN-Winkeln von nur $92,8(1)^\circ$. Die beiden Fünfringe stehen nicht ideal orthogonal zueinander, sondern weisen einen Interplanarwinkel von $81,4(1)^\circ$ auf. Der Vergleichswert für ein SiMe_3 -substituiertes Homologes beträgt $88,6^\circ$ [18], während der Winkel in $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Si}$ mit 72° einen deutlich kleineren Wert einnimmt [19]. Die Si–N-Bindungslängen haben Werte von 1,679, 1,680 und 1,702 Å (für **2d**, **2e** bzw. **4e**) gegenüber dem bekannten Einfachbindungsabstand von 1,741 Å [20], was eine deutliche Verkürzung bedeutet hervorgerufen durch die kleinen NSiN-Winkel und Mehrfachbindungsanteile vom Typ $\text{N}=\text{Si}$.

2.4. Die NMR-Daten von **2a–e**, **4a**, **4b**, **4e** und **5**

Tab. VI zeigt die Resonanzen für die jeweiligen Atome der mono- bzw. bicyclischen Grundstruktur in einer Zusammenstellung. Die Signale der Methylenprotonen am Heterocyclus erscheinen bei Raumtemperatur stets als Singuletts, was den Schluß zuläßt, daß es sich entweder um ein planares Ringsystem oder aber um eine sehr schnelle (auf der NMR-Zeitskala) Inversionsumkehr am pyramidalen Stickstoff handelt. Der Einfluß der verschiedenen Reste R am Stickstoff auf die steri-

Tab. VI. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–e**, **4a**, **4b**, **4e** und **5**; δ in [ppm], J in [Hz].

	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$ (${}^1\text{J}(\text{CH})$)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{15}\text{N}$ (${}^1\text{J}(\text{SiN})$)
2a	2,72	46,50 (140,2)	-28,81	-349,03 (38,0)
2b	2,72	43,21 (140,2)	-32,35	-338,52 (41,0)
2c	2,71	41,67 (140,2)	-34,62	-350,10 (37,8)
2d	2,87	43,24 (143,4)	-33,30	-319,80 *
2e	2,52	45,76 (140,9)	-28,08	-350,32 *
4a	2,93	47,00 (136,1)	-32,60	-360,62 (33,0)
4b	2,88	42,29 (136,1)	-37,92	-351,60 (33,9)
4e	2,75	46,63 (137,4)	-30,12	-361,64 *
5	2,87 5,70	42,72 (136,5) 110,24 (177,6)	-39,57 -310,15 *	-344,17 (34,6)

* Es konnten keine ${}^{29}\text{Si}$ -Satelliten detektiert werden.

sche und elektronische Beschaffenheit des Fünfrings ist aber nicht sehr ausgeprägt, ein einheitlicher Trend beim Gang von kleinen zu sperrigen Resten am Stickstoff nicht zu registrieren. Die Sonderstellung von **2d** offenbart sich am augenfälligsten im ${}^{15}\text{N}$ -NMR, wo das Signal mit -319,8 ppm zu vergleichsweise tiefem Feld verschoben ist und bereits am Randbereich für ungesättigte Systeme (Silaimidazole) erscheint (vgl. Verbindung **5** und [21]). Die Wasserstoffkerne erfahren beim Übergang von der mono- zur spirobicyclischen Form einen Tieffeldshift von ca. 0,2 ppm, während die ${}^{29}\text{Si}$ - [22] und ${}^{15}\text{N}$ -Signale erwartungsgemäß zu höherem Feld erscheinen bei gleichzeitiger Verkleinerung der ${}^1\text{J}(\text{SiN})$ -Kopplung. Die Verschiebungen im Silicium-NMR sind dabei im Gegensatz zu aminosubstituierten Silyl triflaten [23] nahezu konzentrationsunabhängig.

Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden mit ausgeheizten Glasgeräten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Reinstickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Diamine **1a–e** waren käuflich zu erwerben und in ihrer vorgegebenen Reinheit einsetzbar. Siliciumtetrachlorid wurde jeweils vor der

Umsetzung über K_2CO_3 frisch destilliert. Die Hilfsbase Triethylamin wie auch die Lösungsmittel kamen erst nach Trocknung mit gängigen Methoden zum Einsatz.

Verwendete Analysengeräte: NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL GX 270 und 400. – MS: Varian Modell MAT 311 A, EI, 70 eV. – GC/MS: Hewlett-Packard Gaschromatograph 5890 Series II mit massenselektivem Detektor 5971 A (EI, 70 eV). – Schmelzpunkt: Tottoli-Apparatur der Firma Büchi, unkorrigiert. – Kristallstrukturanalyse: CAD4-Diffraktometer (ENRAF–NO–NIUS). – Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der TU München (Leitung: M. Barth).

Die NMR-Spektren wurden mit ca. 30-proz. Lösungen in C_6D_6 bei 25 °C aufgenommen. Für die 1H , ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen wurde TMS, für die ^{15}N -NMR-Messungen Nitromethan als interne bzw. externe Standards verwendet. Sämtliche ^{29}Si - und ^{15}N -NMR-Untersuchungen wurden mit Hilfe von DEPT-Experimenten, jeweils protonenentkoppelt, durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen verstehen sich nach der δ -Konvention, die Kopplungskonstanten J in Hz. Im Anschluß an die präparativen Vorschriften sind die NMR-Daten der jeweiligen Verbindungen mit Ausnahme der bereits in Tab. III aufgelisteten Daten angegeben. Die Angaben zu den Massenpeaks der Aminochlorsilane **2a–e** beziehen sich jeweils auf den intensivsten Peak mit dem ^{35}Cl -Isotop.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Darstellung der Verbindungen **2a–e**

Zu einer Lösung von 75 mmol $SiCl_4$ in 750 ml n-Pentan wird unter Eiskühlung ein Gemisch aus 75 mmol Diamin **1a–e** und 150 mmol NEt_3 in 50 ml Pentan unter kräftigem Rühren langsam zugeropft. Nach erfolgter Zugabe wird die weiße Suspension auf R.T. erwärmt und mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, um den sehr zähen und voluminösen Hydrochlorid-Niederschlag zur Agglomeration zu bringen, da andernfalls im folgenden Filtrationsschritt große Einbußen bei der Ausbeute in Kauf genommen werden müssen. Der Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Pentan nachgewaschen und das Filtrat zur weiteren Aufarbeitung herangezogen.

2a: 2,2-Dichlor-1,3-diethyl-1,3-diaza-2-silacyclopantan

Ansatzgröße: 8,71 g **1a** (75 mmol), 12,74 g $SiCl_4$ (75 mmol) und 15,18 g NEt_3 (150 mmol). Aufarbeitung: Das gesamte Lösungsmittel sowie nicht

umgesetzte Edukte werden unter reduziertem Druck abgezogen und die verbleibende, hellgelbe Flüssigkeit im Vakuum destillativ gereinigt.

Ausbeute: 13,2 g (83% d. Th.) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 38–39 °C/0,3 Torr. – 1H -NMR (270 MHz): δ = 1,02 (tr, J = 7,3 Hz, 3H, CH_3); 2,70 (qu, J = 7,3 Hz, 2H, CH_2). – ^{13}C -NMR (100,4 MHz): δ = 14,67 (qu·m, J = 125,9 Hz, CH_3); 40,95 (tr·qu, J = 134,4 Hz u. 4,6 Hz, CH_2). – MS: m/z (%) = 212 (19) [M]; 197 (100) [M– CH_3]; 177 (12) [M–Cl]; 156 (28) [M–2 C_2H_4]; 142 (8) [M–2 Cl].

Elementaranalyse: $C_6H_{14}Cl_2N_2Si$ (213,18)

Ber. C 33,8 H 6,6 N 13,1%,
Gef. C 33,9 H 6,7 N 13,5%.

2b: 2,2-Dichlor-1,3-diisopropyl-1,3-diaza-2-silacyclopantan

Ansatzgröße: 13,72 g **1b** (95 mmol), 16,13 g $SiCl_4$ (95 mmol) und 19,32 g NEt_3 (190 mmol). Aufarbeitung: wie bei **2a**, Destillation der rosafarbenen Rohlösung ergibt 16,2 g **2b** (72% d. Th.) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 53–54 °C/0,3 Torr. 1H -NMR (400 MHz): δ = 1,08 (d, J = 6,8 Hz, 6H, CH_3); 3,07 (sep, J = 6,8 Hz, 1H, CH). – ^{13}C -NMR (100,4 MHz): δ = 21,98 und 22,00 (jeweils qu·d der beiden diastereotopen CH_3 -Gruppen, J = 125,4 Hz und 4,9 Hz); 47,16 (d·sep., J = 135,1 Hz und 4,1 Hz, CH). – MS: m/z (%) = 240 (8) [M]; 225 (100) [M– CH_3]; 205 (4) [M–Cl]; 183 (3) [M–(CH_3)₂C = NH]; 168 (4) [225–(CH_3)₂C = NH]; 142 (10) [Cl_2Si – NHC_2H_5]; 140 (7) [Cl_2Si –NHCH = CH_2].

2c: 1,3-Di-tert-butyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-silacyclopantan

Ansatzgröße: 13,70 g **1c** (80 mmol), 13,60 g $SiCl_4$ (80 mmol) und 16,20 g NEt_3 (160 mmol). Aufarbeitung: Vom Filtrat werden 90% des Lösungsmittels abdestilliert und der Rückstand auf 3–5 °C abgekühlt. **2c** fällt als farbloser, kristalliner Feststoff aus und wird durch Vakuumsublimation gereinigt (Sublimationspunkt: 50 °C/0,3 Torr). – Ausbeute: 17,0 g **2c** (79% d. Th.) mit Schmp. 63 °C. – 1H -NMR (400 MHz): δ = 1,20 (s, CH_3). – ^{13}C -NMR (100,4 MHz): δ = 28,95 (qu·m, J = 125,5 Hz, CH_3); 51,84 (m, $C(CH_3)_3$). – MS: m/z (%) = 268 (6) [M]; 253 (100) [M– CH_3]; 233 (3) [M–Cl]; 197 (15) [M–(CH_3)₂C = CH₂]; 154 (11) [197–Isobutan].

Elementaranalyse: $C_{10}H_{22}Cl_2N_2Si$ (269,29)

Ber. C 44,60 H 8,23 Cl 26,33 N 10,40%,
Gef. C 44,92 H 8,42 Cl 26,35 N 10,63%.

2d: 2,2-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan

Wegen der schlechten Löslichkeit von **1d** in Pentan wird für die Darstellung von **2d** Toluol als Lösungsmittel verwendet.

Ansatzgröße: 21,20 g **1d** (100 mmol), 17,00 g SiCl₄ (100 mmol) und 20,24 g NEt₃ (200 mmol). – Aufarbeitung: Nach dem Abdestillieren von ca. 3/4 des Lösungsmittels fällt **2d** als bräunlicher, kristalliner Feststoff aus, der nicht sublimierbar ist. – Ausbeute: 21,80 g (71% d. Th.) mit Schmp. 142 °C. – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 6,77–7,26 (m, 5 H, Ph). – ¹³C-NMR (100,4 MHz): δ = 116,15 (d·m, J = 158,6 Hz, C_{ortho}); 121,09 (d·tr, J = 159,9 Hz und 7,4 Hz, C_{para}); 129,67 (d·d, J = 159,0 Hz und 7,4 Hz, C_{meta}); 144,15 (tr, J = 9,2 Hz; C_{ipso}). – MS: m/z (%) = 308 (100) [M]; 216 (4) [M–PhNCH₃]; 202 (22) [M–PhNC₂H₅]; 91 (19) [PhN]; 77 (26) [Ph].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₄Cl₂N₂Si (309,27)

Ber. C 54,37 H 4,56 Cl 22,93 N 9,06%,
Gef. C 54,74 H 4,76 Cl 22,31 N 9,50%.

2e: 1,3-Dibenzyl-2,2-dichlor-1,3-diaza-2-sila-cyclopentan

Ansatzgröße: 26,44 g **1e** (110 mmol), 18,68 g SiCl₄ (110 mmol) und 22,26 g NEt₃ (220 mmol). – Aufarbeitung: Das Filtrat wird stark eingeengt und abgekühlt. Kristallisation aus der gesättigten Pentanlösung ergibt **2e** als rot-braune, hydrolyseempfindliche Kristalle. – Ausbeute: 32,6 g (88% d. Th.) mit Schmp. 53 °C. – ¹H-NMR (270 MHz): δ = 3,82 (s, 2 H, CH₂Ph); 7,05–7,27 (m, 5 H, Ph). – ¹³C-NMR (100,4 MHz): δ = 49,97 (tr·tr, J = 134,9 Hz und 4,6 Hz, CH₂Ph); 127,38 (d·tr, J = 152,6 Hz und 7,8 Hz, C_{para}); 128,35 (d·m, J = 157,2 Hz, C_{ortho}); 128,66 (d·d, J = 159,5 Hz u. 7,8 Hz, C_{meta}); 139,02 (m, C_{ipso}). – MS: m/z (%) = 336 (12) [M]; 301 (1) [M–Cl]; 259 (7) [M–Ph]; 245 (24) [M–BzI]; 91 (100) [BzI].

4a: 1,4,6,9-Tetraethyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspido-[4,4]nonan

Zu einer Lösung von 9,60 g **1a** (82,6 mmol) in 200 ml Pentan werden bei –78 °C 85,0 ml einer 2 M n-BuLi-Lösung in Pentan langsam zugetropft. Nach dem Entfernen der Kühlvorrichtung wird vorsichtig auf R.T. erwärmt und die heterogene Lösung 4 h unter Rückfluß gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Eiskühlung werden nun 7,03 g SiCl₄ (41,3 mmol) zugetropft und die hellgelbe Suspension nochmals 3 h erhitzt. Man trennt ausgefallenes LiCl ab, ent-

fernt das Lösungsmittel und unterwirft den Rückstand einer fraktionierten Destillation i. V.

Ausbeute: 7,40 g (70% d. Th.) klare, leichtbewegliche Flüssigkeit mit Sdp. 90 °C/0,3 Torr [13]. ¹H-NMR (270 MHz): δ = 1,11 (tr, J = 7,2 Hz, 3 H, CH₃); 2,83 (qu, J = 7,2 Hz, 2 H, CH₂). – ¹³C-NMR (67,8 MHz): δ = 15,68 (qu·tr, J = 124,9 Hz und 2,8 Hz, CH₃); 41,88 (tr·qu, J = 131,9 Hz und 4,2 Hz, CH₂). – MS: m/z (%) = 256 (44) [M]; 241 (100) [M–CH₃]; 226 (3) [M–2 CH₃]; 212 (10) [241–C₂H₅].

Elementaranalyse: C₁₂H₂₈N₄Si (256,47)

Ber. C 56,20 H 11,00 N 21,85 Si 10,95%,
Gef. C 56,47 H 10,96 N 22,02 Si 10,70%.

4b: 1,4,6,9-Tetraisopropyl-1,4,6,9-tetraaza-5-sila-spiro[4,4]nonan und**5:** 1,4,6,9-Tetraisopropyl-1,4,6,9-tetraaza-5-sila-spiro[4,4]-2-nonan

13,70 g **1b** (95 mmol) in 300 ml Pentan werden analog **4a** mit 100 ml der BuLi-Lösung zur Reaktion gebracht. Da die komplette Deprotonierung viel langsamer erfolgt, wird 7 h erhitzt. Nach Zusatz von 7,40 g SiCl₄ (43,5 mmol) wird wie oben fortgefahren. Abschließende fraktionierte Destillation der rotbraunen Rohlösung liefert eine farblose, viskose Flüssigkeit, die laut ¹H-NMR und GC/MS-Analyse ein 7:1-Gemisch aus **4b** und **5** darstellt (Sdp.-Bereich: 88–93 °C/0,3 Torr). Es verbleiben 3,50 g eines orange-roten, unlöslichen Polymers. – Ausbeute: 6,90 g **4b** (52% bzg. auf SiCl₄) und 1,00 g **5** (7,5% bzg. auf SiCl₄).

¹H-NMR (400 MHz): **4b:** δ = 1,16 (d, J = 6,4 Hz, 6 H, CH₃); 3,13 (sep, J = 6,4 Hz, 1 H, CH). –

5: δ = 1,09 (d, J = 6,7 Hz, 6 H, CH₃-Gruppe am gesättigten Ring); 1,22 (d, J = 6,7 Hz, 6 H, CH₃-Gruppe am ungesättigten Ring); 3,07 (sep, J = 6,7 Hz, 1 H, Methin-Proton am gesättigten Ring); 3,38 (sep, J = 6,7 Hz, 1 H, Methin-Proton am ungesättigten Ring). – ¹³C-NMR (100,4 MHz): **4b:** δ = 22,66 und 22,68 (jeweils qu·d der beiden diastereotopen Methylgruppen, J = 124,6 Hz, 5,1 Hz, CH₃); 46,49 (d, J = 131,9 Hz, CH). – **5:** δ = 22,50 (s, aus dem protonenentkoppelten ¹³C-NMR entnommen, da das Signal im protonengekoppelten ¹³C-NMR unter dem CH₃-Signal von **4b** liegt);

24,21 (d, J = 125,0 Hz, CH₃-Gruppe am ungesättigten Ring); 46,08 (d, J = 129,8 Hz, CH am gesättigten Ring); 46,94 (d, J = 132,1 Hz, CH am ungesättigten Ring). – MS (GC-gekoppelt): **4b** (t_R = 9,58 min.): m/z (%) = 312 (16) [M]; 297 (100) [M–CH₃]; 269 (2) [M–C₃H₇]; 239 (4) [M–C₃H₇NHCH₃]. – **5** (t_R = 9,45 min.): m/z

(%) = 310 (100) [M]; 295 (91) [M-CH₃]; 267 (11) [M-C₃H₇]; 252 (8) [295-C₃H₇].

4e: 1,4,6,9-Tetrabenzyl-1,4,6,9-tetraaza-5-silaspiro-[4,4]nonan

46,88 g **1e** (95 mmol), 16,14 g SiCl₄ (195 mmol) und 46,88 g NEt₃ (390 mmol) in 1 l Pentan werden analog **2a** zur Reaktion gebracht. Nach 10stdg. Erhitzen unter Rückflußbedingungen wird das Nebenprodukt abfiltriert, gewaschen und das Filtrat auf 1/10 des ursprünglichen Volumens eingeengt. Aus der übersättigten Pentanlösung fällt **4e** sukzessive in Form farbloser Kristallplättchen aus.

Ausbeute: 34,4 g (72% d. Th.) mit Schmp. 72 °C.
¹H-NMR (270 MHz): δ = 4,02 (s, 2H, CH₂Ph); 7,11–7,35 (m, 5H, Ph). – ¹³C-NMR (67,8 MHz): δ = 51,52 (tr, J = 132,6 Hz, CH₂Ph); 126,83 (d·tr, J = 151,7 Hz und 7,4 Hz, C_{para}); 128,20 (d·m, J = 156,3 Hz, C_{ortho}); 128,51 (d·d, J = 159,5 Hz und 7,4 Hz, C_{meta}); 141,53 (m, C_{ipso}). – MS: m/z (%) = 504 (50) [M]; 413 (41) [M-Bzl]; 370 (6) [M-BzlNHCH = CH₂]; 91 (49) [Bzl]; 86 (100) [(CH₂NHCH₂)₂].

Elementaranalyse: C₃₂H₃₆N₄Si (504,75)

Ber. C 76,15 H 7,19 N 11,10 Si 5,56%,
Gef. C 75,77 H 7,03 N 10,80 Si 5,68%.

Röntgenstrukturanalysen von **2d, **2e** und **4e****

Die Fixierung der Einkristalle erfolgte bei Trockenestehtemperatur unter Argonatmosphäre in Glaskapillaren. Zur Datensammlung diente ein Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Fa. ENRAF-NONIUS) mit Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Die Strukturlösung gelang jeweils mit Direkten Methoden (SHELXTL [25]). Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert (Verbindung **2d**: SHELXTL-PLUS [25], Verbindung **2e**: SHELXL-93 [24], Verbindung **4e**: MolEN [26]). H-Atome, die nicht lokalisierbar waren, wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet (XA-NADU [27])*.

Diese Arbeiten wurden gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der chemischen Industrie. Herrn J. Riede sind die Autoren zu Dank verpflichtet für die Erstellung der röntgenographischen Datensätze.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56838, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] H. Frey, G. Kienel, *Dünnsschichttechnologie*, S. 263, VDI, Düsseldorf (1987).
- [2] D. W. McCall, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **101**, 656 (1989). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **28**, 640 (1989).
- [3] J. Mort, F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Insulating Films*, S. 129, CRC, Boca Raton, Florida (1986).
- [4] G. J. Valco, V. J. Kapoor, in V. J. Kapoor, H. J. Stein (Herausgl.): *Silicon Nitride Thin Insulating Films*, S. 128, Electrochemical Society, Pennington, NJ (1983).
- [5] C. R. M. Grosvenor, *Microelectronic Materials*, Adam Hilger, Bristol (1989).
- [6] M. Gupta, V. K. Rathi, R. Thangaraj, O. P. Agnihotri, K. S. Chari, *Thin Solid Films* **204**, 77 (1991).
- [7] D. W. Hess, D. B. Graves, in M. L. Hitchman, K. F. Jensen (Herausgl.): *Chemical Vapour Deposition – Principle and Applications*, Chap. 7, Academic Press London (1993).
- [8] E. Unger, *Chem. unserer Zeit* **25**, 148 (1991).
- [9] M. Maeda, H. Nakamura, *Thin Solid Films* **112**, 279 (1984).
- [10] H. Schuh, Th. Schlosser, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1347 (1993).
- [11] S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, S. 29–34, Walter de Gruyter, Berlin (1986).
- [12] D. Kummer, E. G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 21 (1963).
- [13] C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **3**, 1329 (1964).
- [14] C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **5**, 2055 (1967).
- [15] E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **6**, 744 (1967).
- [16] E. W. Abel, R. P. Bush, *J. Organomet. Chem.* **3**, 245 (1965).
- [17] H. Breederveld, H. I. Waterman, *Research (London)* **5**, 537–539 (1952).
- [18] M. Denk, Dissertation, Technische Universität München (1992).
- [19] R. Moranco, P. Poivreau, G. Constant, J. Jaud, J. Galy, *J. Organomet. Chem.* **166**, 329 (1979).
- [20] G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* **293**, 147 (1985).
- [21] H. tom Dieck, M. Zettlitz, *Chem. Ber.* **120**, 795 (1987).
- [22] H. Marsmann, ²⁹Si-NMR Spectroscopic Results, in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Herausgl.): *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer, New York (1979).
- [23] W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **463**, 73 (1993).
- [24] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-93, Universität Göttingen; G. M. Sheldrick, *J. Appl. Cryst.* (1993), im Druck.
- [25] SHELXTL-PLUS, Release 4.1 for Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin (1990).
- [26] Programmpaket MolEN, ENRAF-NONIUS, Delft.
- [27] P. Roberts, G. M. Sheldrick, XANADU, University of Cambridge (1978).