

Gruppe 10: Metallorganische Verbindungen
Präparat: ((CH₃)₃Si)₂NH

Theorie:

1.1 Allgemeines

Metallorganyle sind durch mehr oder weniger polare direkte Bindungen $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ zwischen Metall und Kohlenstoff gekennzeichnet; dabei ist zu beachten, daß bei der Kohlenstoff-Metallbindung der Kohlenstoff elektronegativer ist als sein Bindungspartner. Die organische Chemie der Elemente B, Si, P und As ähnelt der Chemie ihrer metallischen Homologen, so daß man auch häufig von „Elementorganischer Chemie“ spricht, um diese Nicht- bzw. Halbmetalle in die Betrachtung einzubeziehen.

Man kann die Elementorganyle nach ihrem Bindungstyp einordnen: Während die Alkalimetalle vorwiegend ionogene Bindungen eingehen, so sind bei den Erdalkali-, den Übergangsmetallen und den Metallen bzw. Halbmetallen der III. – VI. Hauptgruppe kovalente Metallorganische Bindungen zu beobachten. Bei den letzteren handelt es sich dabei meist um E-C σ -Bindungen und nur selten um E-C π -Bindungen.

Den ähnlichen Elektronegativitäten $EN(C)$ und $EN(H)$ entsprechend erinnert die Klassifizierung ionogen/kovalent der Elementorganyle stark an die Einteilung der Elementhydride; allerdings muß zusätzlich beachtet werden, daß $EN(C)$ vom Hybridisierungsgrad des C-Atoms abhängt. Je größer der s-Charakter im Hybrid, desto höher ist $EN(C)$.

Da im Vergleich zu M-N, M-O und M-Hal Bindungen die M-C Bindungen schwach sind, sind metallorganische Reagenzien in der Synthese sehr nützlich.

z.B.: $Pb(CH_3)_4(g) \rightarrow Pb(s) + 2 C_2H_6(g) \quad \Delta H = -307 \text{ kJ/mol}$

Zur Triebkraft dieser Reaktion trägt die Standardbildungsenthalpie $2 \Delta H_f^0(C_2H_6)$ des Produktes und ein positiver Entropiebeitrag $\Delta S > 0$ bei.

1.2 Beispiele für metallorganische Verbindungen

1. Zinkorganische Verbindungen

Im Jahr 1850 wurde Zink-diethyl von Frankland als erste metallorganische Verbindung hergestellt als Reaktionsprodukt von Ethyliodid und Zink:



Zinkorganische Verbindungen fangen an der Luft spontan Feuer und verbrennen mit weißem Rauch; außerdem reagieren sie heftig mit Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen.

2. Magnesiumorganische Verbindungen

Grignard entdeckte um die Jahrhundertwende die magnesiumorganischen Verbindungen; diese sind besser zu handhaben, da sie sich nicht spontan an Luft entzünden.

Darstellung:



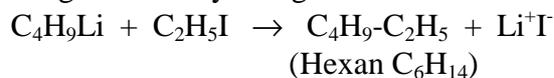
Grignard-Verbindungen werden gewöhnlich gleich nach der Herstellung weiter umgesetzt, allerdings kann man sie auch in Lösung kaufen.

Mit aktivem Wasserstoff reagieren sie unter Bildung von Alkanen (Zerewitinoff). Bei Umsetzung mit Aldehyden entstehen primäre oder sekundäre Alkohole, während mit Ketonen und Carbonsäuren tertiäre Alkohole gebildet werden.

3. Lithiumorganische Verbindungen

In den dreißiger Jahren wurden von Ziegler erstmals lithiumorganische Verbindungen hergestellt, die sich als sehr wertvolle Reagenzien erwiesen haben. Dies liegt an der relativ niedrigen Atommasse von Li und auch an der guten Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen. Diese Verbindungen sind stärkere Basen und reaktiver als Grignard-Verbindungen.

Bei der der Wurtz-Reaktion ähnlichen Kupplungsreaktion von lithiumorganischen Verbindungen mit Alkylhalogeniden können auch ungleiche Alkylreste verknüpft werden:



4. Bleiorganische Verbindungen

Diese spielen vor allem als Antiklopfmittel im Autobenzin eine Rolle. Sie finden allerdings heutzutage kaum noch Verwendung, da einerseits die entstehenden flüchtigen Bleihalogenide in die Atmosphäre gelangen und andererseits die in Abgasfiltern eingebauten Katalysatoren durch Blei zerstört werden.

Außerdem spielen Metallorganyle bei Esterkondensationen eine zentrale Rolle.

Versuchsaufbau:

Durchführung:

Vor Versuchsbeginn muß das Lösungsmittel, Diethylether (über CaCl_2 getrocknet) unter Luft-ausschluß (Reaktion mit O_2 führt zur Peroxidbildung) destilliert werden; um ihn zu reinigen (App. 1).

Die Apparatur 2 wird mit Stickstoff gespült und mit dem Fön ausgeheizt. Man befüllt den Dreihalskolben unter Schutzgas mit 20 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und ca. 500 ml Ether. Nach der Befüllung wird nochmals kurz mit N_2 gespült. Nun leitet man unter Rückflußkühlung 2 - 3 h NH_3 ein. Die Reaktion findet sofort und heftig statt. Es entstehen große Mengen NH_4Cl und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$. Wenn man allerdings nicht absolut wasserfrei arbeitet, kann es zur Bildung von $[\text{Si}(\text{Me})_3]_2\text{O}$ kommen ($2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{Me})_3\text{Si}]_2\text{O} + 2\text{HCl}$). Deshalb ist es auch so wichtig, den Ether vorher zu destillieren und die Apparatur gut auszuheizen.



Nach Beendigung der Reaktion spült man wieder mit Stickstoff, nimmt den Dreihalskolben ab und filtriert das Ammoniumchlorid über Apparatur 3 von dem Produkt ab. Mehrmaliges nachwaschen mit Ether löst die letzten Reste des Produkts von dem Ammoniumchlorid ab. Im nächsten Schritt trennt man das Produkt durch Destillation (App. 1) von überschüssigem Ether (Sdp. 36°C). Durch erneute Destillation bei einer Temperatur zwischen 140°C und 170°C (Sdp. von Hexamethyldisilazan 126°C) erhält man das Produkt frei von Schliffett und sonstigen Verunreinigungen. Das Produkt wird in der letzten Destillation in einem vorher abgewogenen Kolben aufgefangen und unter Stickstoff abgenommen.

Ausbeute

Eingesetzte Mengen:

$$V [(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}] = 20 \text{ ml} = 20 \text{ cm}^3$$

$$\rho [(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}] = 0,854 \text{ g/cm}^3$$

$$M [(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}] = 108,64 \text{ g/mol}$$

$$M [((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}] = 161,39 \text{ g/mol}$$

$$\Rightarrow n [(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}] = \rho * V / M = 0,157 \text{ mol}$$

$$n [((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}] = 0,157 \text{ mol} / 2 = 0,0785 \text{ mol}$$

theoretische Ausbeute:

$$m_{\text{theor.}} [((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}] = n * M = 12,67 \text{ g}$$

$$m (\text{Kolben, leer}) = 35,11 \text{ g}$$

$$m (\text{Kolben, voll}) = 44,79 \text{ g}$$

$$\Rightarrow m [((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}] = 9,68 \text{ g}$$

$$9,68 \text{ g} / 12,67 \text{ g} * 100 \% = 76,4 \%$$

Auswertung:

Die Spektren des NMR's sind beigelegt. Die Auswertung ist auf diesen Spektren zu finden. Allgemein lässt sich sagen, daß etwa 83% $[(\text{Me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$ und 17% $[(\text{Me})_3\text{Si}]_2\text{O}$ hergestellt wurden.

Substanz	29Si-NMR[ppm]	Referenz (29Si)	1H-NMR [ppm]	13C-NMR [ppm]
$[(\text{Me})_3\text{Si}]_2\text{NH}$	2,866	2,20	0,054	2,534
$[(\text{Me})_3\text{Si}]_2\text{O}$	7,642	7,49	0,064	1,983

Toxikologie:

NH_3	R: 34, 23, 44 giftig, ätzend	S: 45, 26, 27, 36/37/39, 28
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	R: 11, 34 ätzend, leichtentzündlich	S: 1/2, 16, 26, 45
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	R: 20/21/22, 36/37/38, 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden, reizend, gesundheitsschädlich	S: 16, 3/7, 29, 33, 37/39
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$	R: 11, 20/21 gesundheitsschädlich, leichtentzündlich	S: 2, 9, 16, 33

Literatur:

- Brauer, Lehrbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 2, S.711, 3. Auflage, F. Euke Verlag Stuttgart 1962
- H.R.Christen; Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie; Zweite Auflage; Sauerländer - Salle 1969
- Holleman - Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 57. - 70. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1964