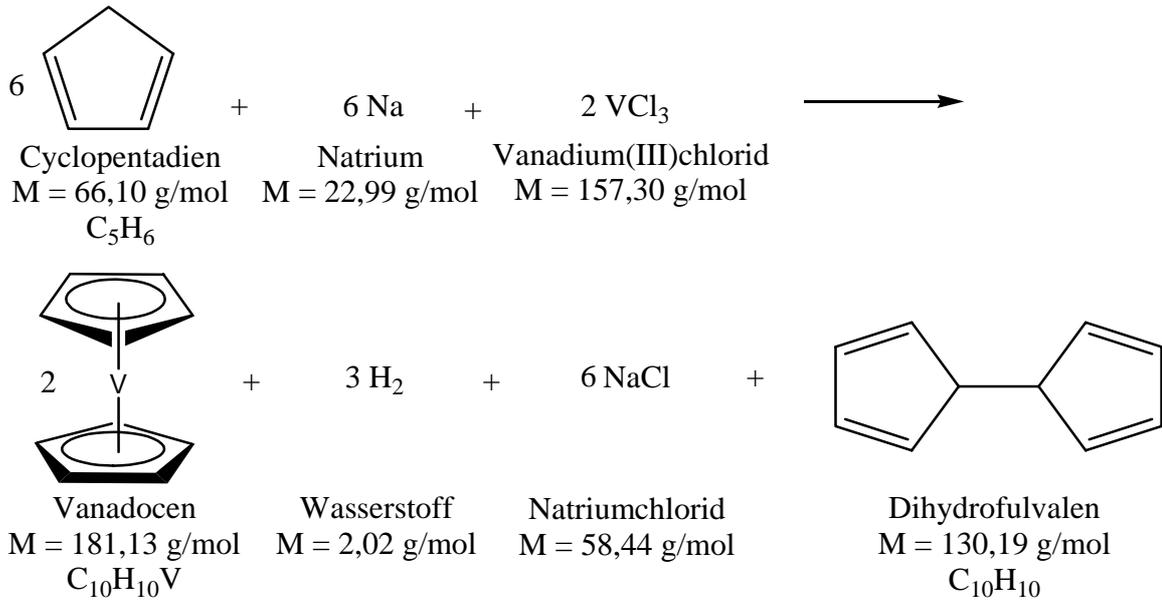


Darstellung von Vanadocen

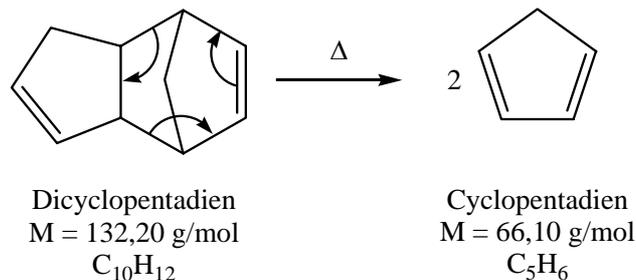


1. Reaktionsgleichungen/ Mechanismen

Der eigentlichen Darstellung des Vanadocens gehen zwei Schritte voraus:

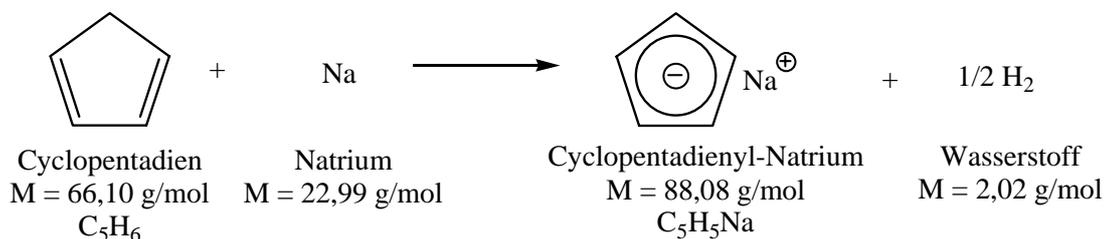
1.1 Thermisches Cracken von Dicyclopentadien, eine Retro-Diels-Alder Reaktion:

Cyclopentadien liegt normalerweise als Dimeres vor. Die Dimerisierung, welche schon bei Raumtemperatur stattfindet ist eine Diels-Alder-Reaktion, wobei das Cyclopentadien sowohl Dien als auch Dienophil ist. Die Reaktion ist reversibel, wodurch das Monomer zurückgewonnen werden kann. .

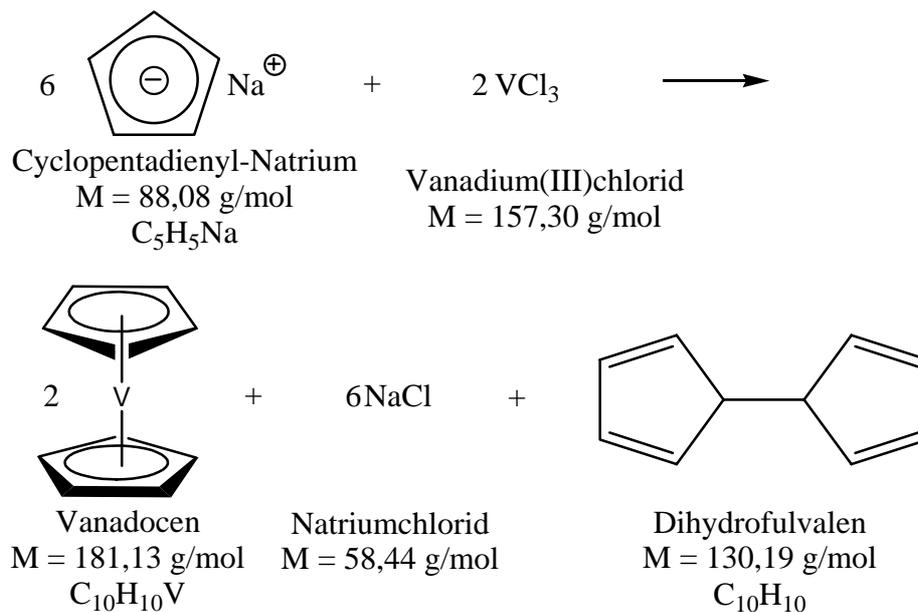


1.2 Darstellung von Cyclopentadienylnatrium:

Es handelt sich um eine Redox-Reaktion. Vom Cyclopentadien wird Wasserstoff abgespalten, wodurch sich eine stabile aromatische Struktur, das Cyclopentadienyl-Anion ergibt. Das metallische Natrium wird zu Na^+ oxidiert.



1.3 Darstellung des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium(II) (Vanadocen):



Vanadium(III) wird zu Vanadium(II) reduziert, die Elektronen werden vom Cyclopentadienyl-Anion geliefert, welches oxidiert wird und als Nebenprodukt Dihydrofulvalen bildet. Natriumchlorid fällt als festes Nebenprodukt aus.

2. Durchführung

Sämtliche Arbeitsgänge bzw. Reaktionen wurden wegen der hohen Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlichkeit der Präparate in Schlenk-Technik unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

[2.01 Trocknen von Tetrahydrofuran (*nicht durchgeführt, wurde gestellt*):

In einen ausgeheizten 2 L-Stickstoff-Kolben wurden unter Stickstoffgegenstrom jeweils 15 g von Krusten befreites und in kleine Stücke geteiltes Natrium und Kalium gegeben und durch einen Heißluftfön geschmolzen, wodurch sich eine bei Raumtemperatur flüssige Legierung bildete. Der Kolben wurde mit 1,2 L über Kaliumhydroxid vorgetrocknetem Tetrahydrofuran gefüllt, mit 3 g Benzophenon als Feuchtigkeitsindikator versetzt und an eine ausgeheizte Umlaufdestillationsapparatur angeschlossen. Er wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung blauschwarz gefärbt war. Dann wurde die benötigte Menge Tetrahydrofuran abdestilliert und weiter verwendet.]

2.1 Thermisches Cracken von Dicyclopentadien:

In einem 250 ml-Stickstoffkolben wurden 150 ml Dicyclopentadien über eine mit verspiegeltem evakuiertem Glasmantel umhüllte 25 cm lange Vigreux-Kolonne in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Das Monomer siedete bei 41-43 °C, die Temperatur des Heizbades betrug ca. 200 °C.

2.1 Darstellung von Cyclopentadienylnatrium:

In einen 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Circulus, Rückflußkühler und Stickstoffkappe wurden 60 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) gegeben, 2,1 g (91 mmol) metallisches Natrium in kleinen Stücken hinzugefügt und 6,3 ml (95 mmol) Cyclopentadien (Cp) langsam hinzugegeben. Zur Sicherheit wurde eine Eiskühlung bereitgehalten. Nach einigen Tropfen Cp war das Einsetzen der Reaktion durch beginnende Gasentwicklung zu beobachten, kurze Zeit später begann die Reaktionsmischung leicht zu sieden. Nach vollständiger Zugabe des Cp wurde die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung war am nächsten Morgen leicht rosa gefärbt. Um ein verbliebenes Stückchen Natrium umzusetzen wurden nochmals 1,2 ml (18 mmol) Cp hinzugegeben und die Lösung mit einem Heißluftfön zum Sieden erhitzt.

2.3 Darstellung des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium(II) (Vanadocen):

Im Stickstoffgegenstrom wurden unter Rühren zur Reaktionslösung langsam 4,9 g (31 mmol) trockenes Vanadium(III)chlorid hinzugegeben, wobei die Lösung zunächst leicht, später heftiger siedete, was durch Eiskühlung reduziert wurde. Während der Zugabe trübte sich die Reaktionsmischung und färbte sich dunkelbraun. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 2 Stunden zum Sieden erhitzt (Heizbadtemperatur 60-65 °C).

Nach dem Abkühlen wurde das THF im Ölpumpenvakuum aus der Reaktionsmischung entfernt. Hierbei wurde die Abkühlung des Reaktionskolbens durch ein warmes Wasserbad ausgeglichen.

Im Reaktionskolben blieb ein dunkler, grünlich-brauner Feststoff zurück.

2.4 Reinigung des Vanadocen:

Der Reaktionskolben wurde im Stickstoffgegenstrom mit einer ausgeheizten, wassergekühlten Rohrsublime versehen und das Vanadocen bei einer Heizbadtemperatur von 80-85 °C im Ölpumpenvakuum aus der Reaktionsmischung sublimiert und aufgefangen. Nach kurzer Zeit schieden sich in der Sublime violett

glänzende, fast schwarze Kristalle ab. Die Sublimation wurde nach 3 Stunden abgebrochen und das Vanadocen unter Stickstoffgegenstrom in ein Schlenkrohr überführt. Weiteres Erhitzen der Reaktionsmischung erhöhte die Ausbeute nicht.

2.5 Entsorgung der Reaktionsmischung:

Da Vanadocen und einige Zwischen- und Nebenprodukte pyrophor sind, wurde die Reaktionsmischung nach beendeter Sublimation unter Stickstoff und Eiskühlung vorsichtig tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis keine Reaktion (Wärme- und Gasentwicklung) mehr zu beobachten war.

3. Ausbeute

Es wurden 3,4 g (19 mmol) Vanadocen erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 61%, die Literatursausbeute beträgt 50-55%.

4. Charakterisierung

Violett glänzende, fast schwarze, rhomboedrische Kristalle, Schmelzpunkt 170 °C (Lit.: 166-168 °C).

IR (KBr-Preßling): 3078m (arom. C-H-Valenzschw.), 1424m (C-C-Valenzschw.), 1107s (C-C-Valenzschw.), 1006s (C-H-Deformationsschw.), 774s (C-H- π -Valenzschw.), 423m (Metall-Ring-Streckschw.)

Weitere Schwingungen konnten nicht eindeutig zugeordnet werden

5. Gefahrenpotentiale / Entsorgung

Substanz	Gef.-Symb.	MAK-Wert	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Cyclopentadien / Dicyclopentadien	F, Xn, N	0,5 mL/m ³	11-20/22-36/37/38-51/53	36/37:	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
Tetrahydrofuran	F, Xn	50 mL/m ³	11-19-36/37	16-29-33	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
Natrium	F, C	-	14/15-34	5.3-8-43.6-45	zuerst in Isopropanol, dann vors. in Wasser umsetzen, bis keine weitere H ₂ -Entw., dann in Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
VCl ₃	Xn	-	22-36/37/38	26	in Wasser lösen Behälter für schwermetallhaltige Salzlösungen
Vanadocen	F, T, Xi		1-23/24/25-36/37/38	16-26-28-36/37/39-45	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel
Dihydrofulvalen	(*)	(*)	(*)	(*)	Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel

(*) keine Sicherheitsdaten verfügbar

6.Literatur

- Arbeitsvorschrift Schlenkkurs ISP, Dr. A. Terfort.
- Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, **1993**.
- Merck ChemDAT Datenbank Chemische Stoffe, Sicherheitsdaten, Stand Jan. **2003**.
- Sigma-Aldrich Chemical Safety Data, www.sigmaaldrich.com.

Anlage: - IR-Spektrum