

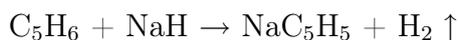
Darstellung von Natriumcyclopentadienid (Sodocen) NaC_5H_5

A. J. WAGNER, S. SCHEUTZOW, P. V. D. HOFF

19. Juli 2004

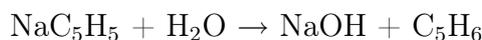
1 Theorie

Wie sämtliche Übergangsmetalle bildet auch das Natrium Komplexe mit dem Cyclopentadienid-Anion C_5H_5^- . Letzteres entsteht leicht durch Deprotonierung von Cyclopentadien C_5H_6 , welches eine schwache Säure ist ($\text{p}K_{\text{S}}=15.5$), da es durch Abgabe von H^+ den aromatischen 6π -Zustand erreicht. Die Deprotonierung kann durch direkte Umsetzung von Cyclopentadien mit Na-Metall, alternativ auch durch Reaktion mit Natriumhydrid durchgeführt werden; sie geht mit der sofortigen Komplexbildung einher gemäß den Gleichungen:



Im beschriebenen Versuch wird die erste von beiden Methoden gewählt, zum einen, da die Wasserstoffentwicklung geringer ist, zum anderen, da metallisches Na ein billigeres Edukt darstellt als NaH. Die Struktur des Komplexes NaCp ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) besteht aus Ketten von alternierenden Na^+ -Ionen und planaren Cp^- -Ringen, welche ekliptisch zueinander liegen. Neben dieser η^5 -Struktur können die Ketten auch über eine η^2 -Anordnung querverknüpft sein.

Das Produkt NaCp ist sehr hygroskopisch und muss daher unter wasserfreier N_2 -Atmosphäre synthetisiert werden; bei Anwesenheit von Wasser wird der Komplex zerstört:



Da Cyclopentadien bereits bei Raumtemperatur eine DIELS-ALDER-Reaktion mit sich selbst eingeht, ist es nur als Polymer käuflich. Es muss daher vor der Reaktion thermisch in das Monomere überführt werden.

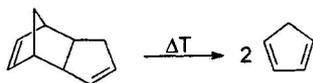


Abbildung 1: Retro-DIELS-ALDER-Reaktion

2 Durchführung

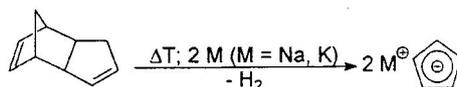


Abbildung 2: Kombinierte Retro-DIELS-ALDER-Reaktion und Komplexbildung.

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Vakuum-Schutzgas-Apparatur mit Kühlfalle, die Kühlung erfolgt mittels flüssigem N_2 . Die Reaktion selbst erfolgt in einem Schlenkkolben, welcher mit einem Rückflußkühler ausgestattet ist und mit der Vakuum-Schutzgas-Apparatur verbunden ist. Vorab werden 100 ml Polycyclopentadien, welche einen halbkristallinen Brei darstellen, bei $200^\circ C$ unter N_2 destilliert, man erhält eine farblose Flüssigkeit, welche aus Mono- und Dimeren des CpH besteht. Das Destillationsprotokoll liefert Tabelle 1.

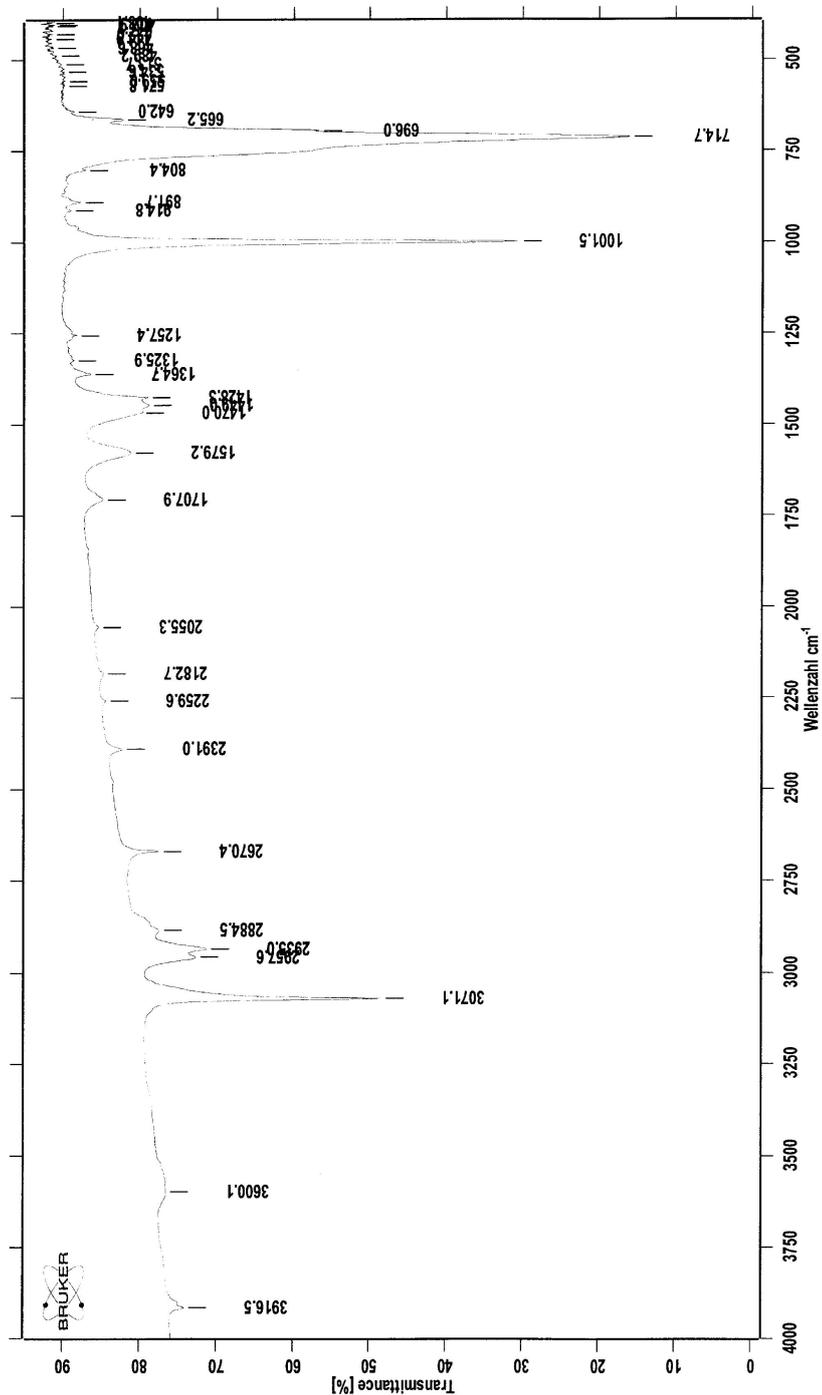
Ölbad-Temp. [$^\circ C$]	Übergangstemp. [$^\circ C$]	Tropfen pro Sekunde
160	32	0.1
181	50	0.3
182	66	0.5
183	82	1
185	110	2
205	150	2-3

Tabelle 1: Destillationsdaten.

5,3 g metallisches Na (entsprechend 0,23 mol) werden aus Paraffin entnommen und in erbsengroße Stücke geschnitten. Das Paraffin wird mit wasserfreiem, unter N₂ gelagerten n-Pentan vom Paraffin befreit und in den Reaktionskolben gegeben, welcher zügig danach mit dem CpH-Destillat beschickt wird. An dieser Stelle zeigt sich noch keine Gasentwicklung; das Eduktgemisch wird unter Rückfluß auf 160°C im Ölbad erhitzt, was ein Schmelzen der Na-Stücke bewirkt. Die Lösung färbt sich schwach rötlich, später zeigt sie dunkelbraune Farbe. Es setzt eine zu Beginn mäßige, nach 5 min. starke H₂-Entwicklung ein. Im Falle einer zu starken Gasentwicklung wird ein Überlaufen des Reaktionsgemisches durch Regelung der N₂-Zufuhr in den Kolben verhindert. Nachdem sich eine konstant mäßige Gasentwicklung eingestellt hat, wird der Kolben über Nacht bei 160°C belassen; am Folgetag ist die Reaktion beendet. Es hat sich unter der braunen Lösung ein Niederschlag aus weißem bis schwach bräunlichem NaCp gebildet, welcher ebenfalls unter Schutzgas in einer Schlenkfritte abgesaugt und 3 Mal mit n-Pentan möglichst weiß gewaschen wird. Anschließend wird das weiß bis hellbraune körnige, trockene Produkt in ausgeheizte, mit N₂ gefüllte Glasampullen überführt. Während des Abfüllens ist die Schlenkfritte zerbrochen, was in erheblichem Substanzverlust resultierte. Wägung der Ampulle vor und nach dem Befüllen ergab eine Produktmasse von **12,72 g**; mit einer Molekularmasse von 88 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ entspricht dies einer Stoffmenge von 0,145 mol. Die Ausbeute beläuft sich demzufolge auf **62 %**.

3 Analytik

Nach Abfüllen des Produktes wurde durch den Assistenten ein IR-Vibrationsspektrum aufgenommen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 3 gezeigt:



SAMPLE : acl_NaCp
TECHNIQUE : pellet
USER : Kieseew

SPECTRUM : UB113.0
DATE : 16/7/2004
TIME : 10: 9:19

Abbildung 3: Infrarotspektrum des Produktes.

Das Spektrum zeigt Absorptionsmaxima bei den Wellenzahlen 3071,1 (charakteristisch für aromatische C-H Valenzschwingungen), 1001,5 (aromatische C=C Valenzschwingungen) und 714.7 cm^{-1} (C-H *out-of-plane* Deformationsschwingungen). Der aromatische Charakter des Produktes scheint somit bewiesen. Ein Referenzspektrum von NaCp war unauffindbar, jedoch kann ein Vergleich mit einem IR-Spektrum von Thallium[I]cyclopentadienid TlC_5H_5 angestellt werden. Dieses weist ähnlich liegende Maxima auf, wie in Tabelle 2 zu sehen ist.

Art des Signals	NaCp-Spektrum Wellenzahl [cm^{-1}]	TlCp-Spektrum Wellenzahl [cm^{-1}]
aromat. C-H Valenz	3071.1	3071.0
aromat. C=C Valenz	1001.5	1000.0
out-of-plane C-H	714.7	729.0

Tabelle 2: Spektrenvergleich.

Bei dem von der Firma SCHUCHARDT zur Aufnahme des Spektrums verwendeten TlCp handelt es sich um analysenreines Thallogen. Da nun die Übereinstimmung zum experimentellen NaCp-Spektrum sehr gut ist (die mittlere Abweichung der Signale beträgt nur **0,7 %**), ist die Reinheit des Präparates nachgewiesen, was angesichts des Glasgerätebruchs gegen Ende des Versuches überrascht, da anzunehmen war, dass signifikante Mengen an der Luftfeuchtigkeit hydrolysiert hätten.

4 Toxikologie

4.1 Natrium Na

Gefahrensymbole: F - Leichtentzündlich, C - Ätzend

- reagiert heftig mit Wasser, Hautkontakt vermeiden !
- R14/15-34
- S 5.3-8-43.7-45

4.2 Dicyclopentadien $C_{10}H_{12}$

Gefahrensymbole: F, Xn, N

- R 11-20/22-36/37/38-51/53
- S 36/37-61

4.3 n-Pentan C_5H_{12}

Gefahrensymbole: F⁺, Xn, N

- R 12-51/53-65-66-67
- S 9-16-29-33-61-62

Literatur

- [1] C.ELSCHENBROICH:
Organometallchemie [2003] 32, 40/52, 450/451
- [2] A.F.HOLLEMAN, E.WIBERG:
Lehrbuch der anorganischen Chemie [1995] 1697/1701
- [3] G.JANDER, E.BLASIUS:
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie **14. Aufl.** 33
- [4] PACHLER, MATLOK, GREMLICH:
Merck FT-IR Atlas [1988] 218