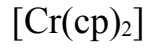
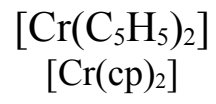


# Chromocen



Zürich, 18.12.2008

Marcel Ottiger  
ETH, OACP II

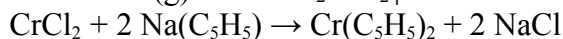
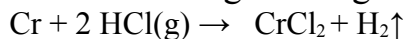
# 1 Synthese

## 1.1 Methode<sup>[1]</sup>

Chrom(0) reagiert mit gasförmigem Chlorwasserstoff in THF zu Chrom(II)chlorid.

Chrom(II)chlorid reagiert mit Natriumcyclopentadienyl zu Di(cyclopentadienyl)chrom(II).

## 1.2 Reaktionsgleichung



## 1.3 Ausführung

*Synthese von CrCl<sub>2</sub>:* In einen Dreihalskolben mit Tropftrichter wurde Natriumchlorid vorgelegt. Dieser Kolben ist verbunden mit drei Gaswaschflaschen und einem weiteren Dreihalskolben. In diesen wurde Chrom (9.54 g, 0.183 mol) eingewogen und mit einem Stopfen und einem Rückflusskühler bestückt. Das System wurde ausgeheizt und unter Stickstoff gesetzt. In die ersten zwei Gaswaschflaschen und in den Tropftrichter wurde im Gegenstrom konzentrierte Schwefelsäure hineingefüllt und das Chrom mit THF (100 ml, destilliert) versetzt. Das System wurde nun während 10 Minuten mit Stickstoff durchspült.

Durch langsames Zutropfen der Schwefelsäure zum Natriumchlorid entstand gasförmige Salzsäure, die die Chrom-THF-Lösung blau färbte. Als die Farbe auf violett umschlug, wurde die Salzsäurezufuhr gestoppt und das System geschlossen. Die nun violette Lösung wurde über Nacht refluxiert, was zu einer türkisen Lösung mit einem grauen Feststoff führte. Das Lösungsmittel wurde mit einem Kanülenfilter abgezogen und der Feststoff am Hochvakuum getrocknet.

Dieser wurde anschliessend in der Glovebox in einen Heissdampfextraktor überführt und in THF extrahiert.

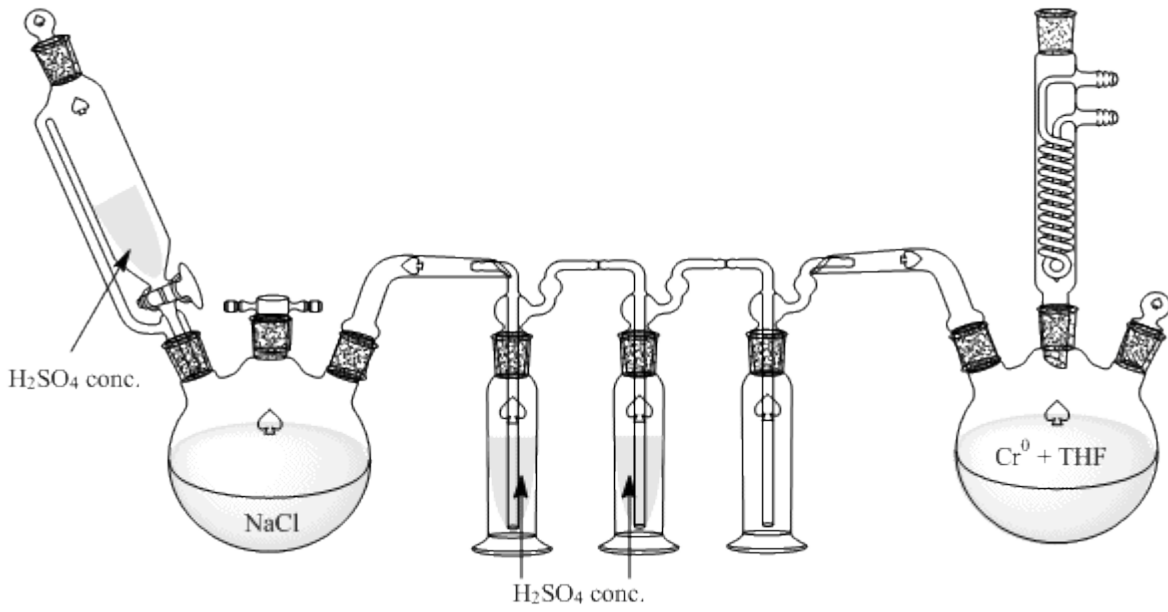
Die THF-Lösung wurde in einem Eis-Salz-Bad während einer Stunde gekühlt und anschliessend das Lösungsmittel abgezogen. Der türkise Feststoff wurde mehrmals mit Diethylether (insgesamt 80 ml) gewaschen und wurde somit grau.

*Synthese von Chromocen:* In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurde Cyclopentadien (0.65 ml, 7.92 mmol, 1.96 Equiv.) in THF (10 ml, destilliert) mit Natrium (0.28 g, 8.72 mmol, 2.2 Equiv.) versetzt und gerührt. Die Lösung verfärbte sich leicht pink. Über Nacht verdampfte das Lösungsmittel und es entstand ein pinker Feststoff, der wieder in THF (15 ml, destilliert) gelöst werden konnte.

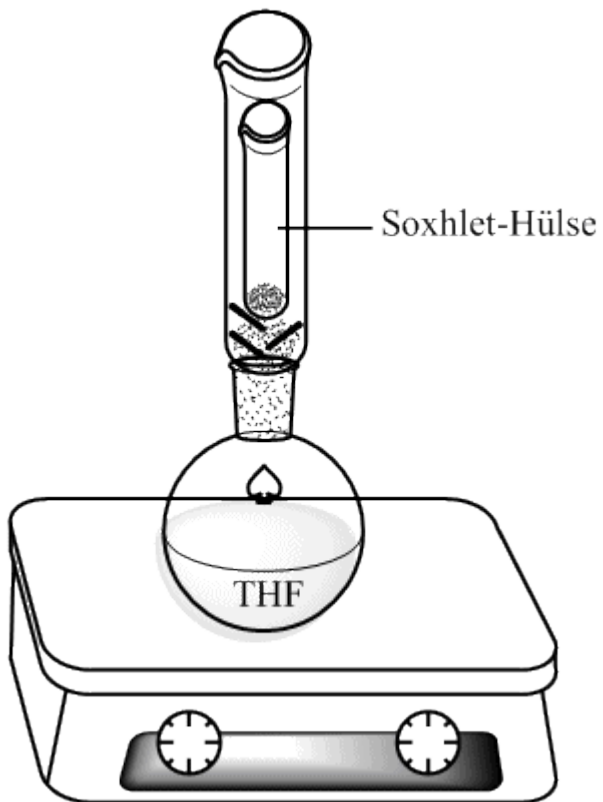
In einem Schlenk wurde CrCl<sub>2</sub> (0.79 g, 4.04 mmol, 1 Equiv.) in THF (10 ml, destilliert) gelöst und die Cyclopentadienyl-Lösung mit einem Teflonschlauch langsam dazugetropft, was zu einer blauen Lösung führte, die sich während der Zugabe immer mehr grün verfärbte. Das THF wurde mittels einer externen Kühlfalle am Hochvakuum abgezogen. Es bildeten sich Feststoffe die hauptsächlich grün und braun waren und einige Anteile rot. Der Feststoff wurde sublimiert und es gab nur sehr wenig Ausbeute an rotem Chromocen. Dieses oxidierte weiter und verfärbte sich grün.

<i>Ausbeute:</i> CrCl <sub>2</sub> :	2.02 g (6 %)	<i>Lit.</i> <sup>[1]</sup> : 121 – 125 g (94 – 97 %)
CrCp <sub>2</sub> :	-	<i>Lit.</i> <sup>[1]</sup> : 13 – 14 g (79 – 85 %)

Apparaturen:



Apparatur zur Synthese von  $\text{CrCl}_2$



Heissdampfextraktor

## 2 Charakterisierung

### 2.1 Experimentell bestimmte Werte

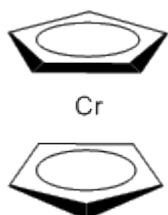
Aussehen  $\text{CrCl}_2$ : grauer Feststoff  
Aussehen  $\text{CrCp}_2$ : roter Feststoff

### 2.2 Nicht experimentell bestimmte Werte

Bruttoformel:  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Molmasse:  $182.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Struktur:  $\text{CrCp}_2$ :



## 3 Diskussion

Die Synthese verlief nicht nach Plan. Die Ausbeute von Chrom(II)chlorid stimmt überhaupt nicht mit der Literatur überein und Chromocen konnte nur in Spuren gesehen werden.

Bei der Synthese von  $\text{CrCl}_2$  ist zu beachten, dass eine leere Gaswaschflasche vor- und nachgeschaltet wird. Da immerzu Gas entsteht, kann die konzentrierte Schwefelsäure von der Gaswaschflasche in den Kolben mit Natriumchlorid gedrückt werden, was dann zu einer extremen Gasentwicklung führt. Es ist auch darauf zu achten, dass entweder immer Schutzgas durch fließt oder immer Salzsäure entsteht, da sonst die Chrom-THF-Lösung zurückfließt.

Bei der Behandlung von Cyclopentadien mit Natrium traten Probleme auf, da sich die Lösung mehrmals gelb verfärbte anstatt pink. Dies stellte aber kein Problem dar, da die Cyclopentadienyl-Lösung separat hergestellt wurde und erst dann mit  $\text{CrCl}_2$  reagierte.

## 4 Sicherheit und Ökologie

Substanz	Bemerkung
Chrom	leichtentzündlich, cancerogen, Behälter dicht verschliessen, Schutzkleidung tragen, Produkt und Behälter als gefährlicher Abfall entsorgen
Natriumchlorid	keine Besonderheiten
Schwefelsäure	verursacht schwere Verätzungen, kein Wasser hingiessen
THF	leichtentzündlich, kann explosive Peroxide bilden, reizt Augen und Atmungsorgane, nicht in die Kanalisation gelangen lassen

## 5 Literaturverzeichnis

[1] Köhler, F.H.; In *Organometallic Syntheses*, 4, 52ff.

## 6 Anhang

Laborjournal