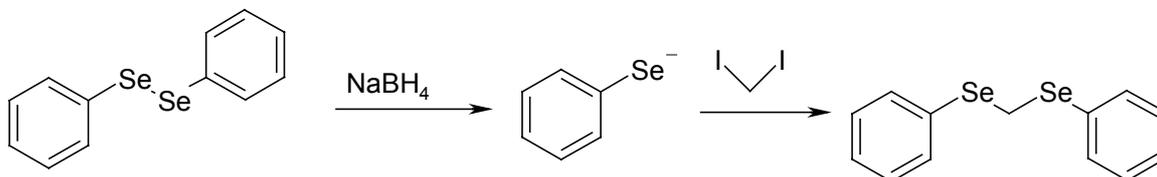


1,1 – Diphenylselenoethan

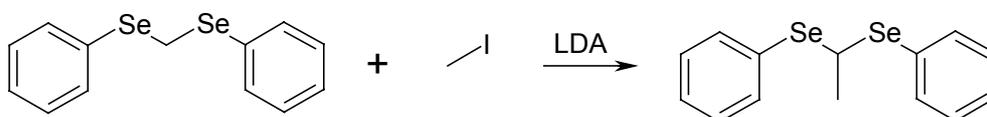
Name: Ondrej Burkacky

Auftraggeber: Hanna Rößler

1. Stufe



2. Stufe



Literatur:

Gabriel; Josef; Seebach; Dieter; Helv. Chim. Acta; GE; 67, 1984, S 1070-1082

Stufe 1

Ansatz:

Molmasse $(\text{PhSe})_2 = 325,92 \text{ g mol}^{-1}$

Molmasse $(\text{I}_2\text{CH}_2) = 267,84 \text{ g mol}^{-1}$

Molmasse $(\text{NaBH}_4) = 37,88 \text{ g mol}^{-1}$

$(\text{PhSe})_2$: 20 mmol, 6,24 g

CH_2I_2 : 21 mmol, 5,62 g

NaBH_4 : 60 mmol, 2,27 g

Durchführung

6,24 g $(\text{PhSe})_2$ werden unter Erwärmung und Stickstoff als Schutzgas in 100 mL abs. Ethanol in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler gelöst. Hierauf werden 3 Äquivalente NaBH_4 (2,27 g) langsam zugegeben. Die Lösung wird hierbei entfärbt. Danach erfolgt die Zugabe von 5,62 g Diiodmethan aus einer Spritze. Der Kolben wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Der Inhalt des Kolbens wird mit 2n HCl hydrolysiert und in einem Scheidetrichter wird das Produkt mit n-Pentan extrahiert. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an der Hochvakuumanlage getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 5,787 g (17,76 mmol) oder 88,8% an Diphenylselenomethan (fl.)

Stufe 2

Ansatz:

Molmasse ((PhSe)₂CH₂) = 325,92 g mol⁻¹

Molmasse (CH₃I) = 141,94 g mol⁻¹

Molmasse ((PhSe)₂CHCH₃) = 339,92 g mol⁻¹

(PhSe)₂CH₂: 149 mg, 0,46 mmol

MeI: 85 mg, 0,038 mL, 0,6 mmol

LDA: 250 µl aus 59 mg DIPA und 0,25 mL BuLi

Durchführung

149 g (PhSe)₂CH₂ werden in einem Kolben nach Zugabe von 1 ml abs. THF auf ca. -30°C gekühlt und unter Stickstoff gehalten. Nebenbei stellt man sich aus 59 mg (0,08 mL) über CaH₂ frisch destilliertem DIPA und 0,25 mL BuLi ca. 0,25 ml LDA her. Dieses gibt man dann langsam in den Dreihalskolben mittels einer Spritze zu. Die Lösung schlägt nach gelb um.

Es wird ca. 20 min gerührt und dann aus einer Spritze bei -30°C 1,255 Äquivalente, also 0,038 mL MeI zugegeben. Daraufhin wird weitere 45 min gerührt. Es entsteht ein rötlicher Stoff.

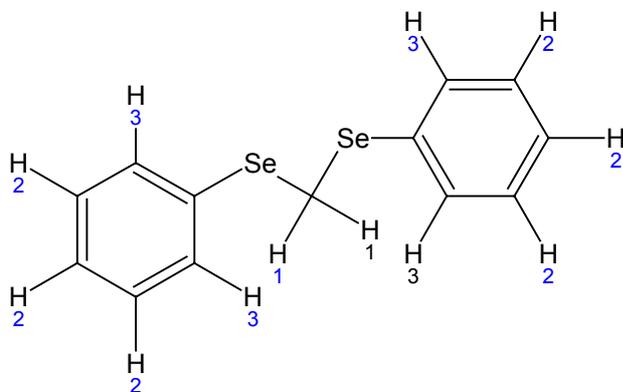
Der Kolbeninhalt wird mit 2n HCl hydrolysiert und das Produkt mit Pentan extrahiert. Die org. Phase wird über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird an der Hochvakuumanlage getrocknet.

Ausbeute: 152 mg, 0,45 mmol oder 96,87% an 1,1 – Diphenylselenoethan (fl., gelblich)

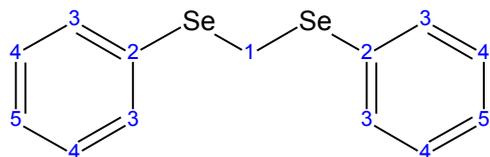
Auswertung

Diphenylselenomethan

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ= 0 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 4,22 (t, J= 5.4 Hz, 2 H, 1-H), 7,25 (t, J=4,3 Hz, 6 H, 2-H) , 7,55 (m, 4 H, 3-H)

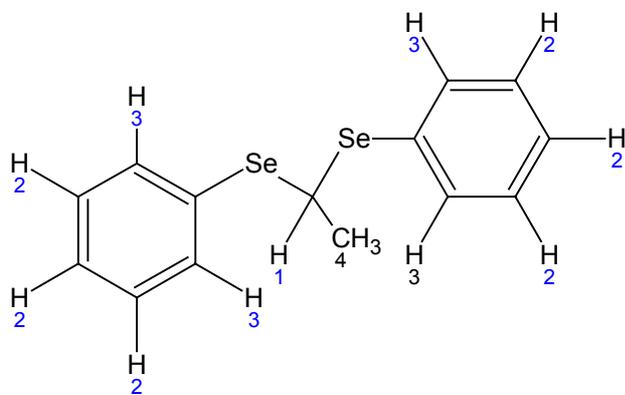


^{13}C NMR (CDCl_3 , 75,46 MHz): $\delta = 0$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 21 (1-C); 76,6, 77,0, 77,4 (CDCl_3); 127,6 (5-C); 129,1 (4-C); 130,8 (2-C); 133,0 (3-C)

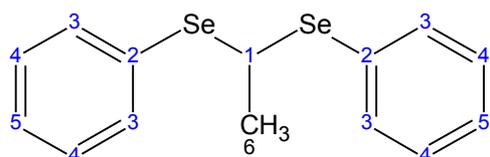


1,1 - Diphenylselenoethan

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1,82 (d, 3 H, $J=6$ Hz, 4-H), 4,59 (q, $J=7,2$ Hz, 1 H, 1-H), 7,3 (m, 6 H, 2-H), 7,6 (m, 4 H, 3-H)



^{13}C NMR (CDCl_3 , 75,46 MHz): $\delta = 0$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 24,7 (1-C); 76,6, 77,0, 77,4 (CDCl_3); 36,2 (6-C); 128,7 (5-C); 129,0 (4-C); 130,1 (2-C); 134,9 (3-C)



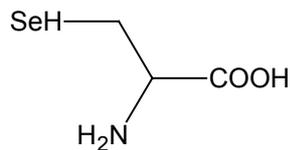
Toxikologie von Selen

Literatur

Holleman, Arnold F.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, DeGruyter Verlag, 101 Auflage, Seite 617

Prinzipien der Biochemie / Albert L. Lehninger; David L. Nelson; Michael M. Cox; 2. Auflage; Spektrum Akad. Verl., 1994, Seite 815

Selen und seine Verbindungen wirken stark toxisch (MAK-Wert $0,1 \text{ mg/m}^3$) und führen beim Menschen bei längerer Einwirkung von mehr als $1 \text{ } \mu\text{g Se pro g Nahrung}$ zu Se-Vergiftungserscheinungen (Entzündungen der Atmungs- und Verdauungsorgane sowie Schleim- und Außenhäute als Folge der Verdrängung von Schwefel in Proteinen durch Selen; Se-Ausscheidung als SeO_4^{2-} im Harn, als SeMe_2 im Schweiß (fauliger Geruch)). Andererseits treten beim Menschen Se-Mangelerscheinungen auf, wenn er weniger als $0,2 \text{ } \mu\text{g Se pro g Nahrung}$ aufnimmt (z.B. Vitamin E ohne Selen nicht wirksam oder Selenocystein (dient zur Entfernung toxischer Peroxide)).



Selenocystein