

Arbeitsvorschrift: sec-Butyl(phenyl)sulfid aus Diphenylpropylarsanoxid

Für die Überführung von Diphenylpropylarsanoxid mit Methyljodid in *sec*-Butyldiphenylarsanoxid (72 %; Fp = 84 °C, aus Ether/THF 95 : 5) sowie die Reduktion zur Arsan-Stufe (nicht isoliert) gilt analog ein kürzlich beschriebenes Verfahren^[2]. Einer Lösung von 50 mmol (15.0 g) dieses Arsans in 125 ml Chlorbenzol läßt man 100 mmol (16.0 g) Brom in 50 ml Chlorbenzol bei Raumtemperatur zutropfen. Nach Kochen unter Rückfluß (1.5 h) gibt man bei Raumtemperatur 16.5 g Thiophenol und 6.0 g NaOH (je 150 mmol) hinzu und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man durch fraktionierende Destillation ca. 5.9 g (71 %) *sec*-Butyl(phenyl)sulfid, Kp = 104–105 °C/25 Torr (90–91 °C/4 Torr^[4]).

Eingegangen am 6. Juli 1977 [Z 805 a]

CAS-Registry-Nummern:

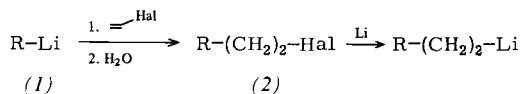
(1a), Alk = C₂H₅: 57831-41-1 / (1a), Alk = C₃H₇: 57831-42-2 /
 (1a), Alk = C₄H₉: 61025-00-1 / (1b), Alk = C₂H₅: 63866-91-1 /
 (1b), Alk = C₃H₇: 63866-92-2 / (1b), Alk = C₄H₉: 63866-93-3 /
 (2), Alk = C₂H₅, E = CH₃: 63866-84-2 /
 (2), Alk = C₃H₇, E = C(C₆H₅)₂OH: 63866-94-4 /
 (2), Alk = C₄H₉, E = (CH₂)₂CH₃: 63866-95-5 /
 (2), Alk = C₄H₉, E = C(C₆H₅)₂OH: 63866-96-6 /
 (2), Alk = C₄H₉, E = COOH: 63866-97-7 /
 Tabelle 2 (Verbindungen (3), von oben): 78-86-4 / 78-76-2 / 513-48-4 /
 616-05-7 / Tabelle 3 (Verbindungen (4), von oben): 78-92-2 / 14905-79-4 /
 (5): 63866-98-8 / (6): 63866-83-1 / Lithium-diisopropylamid: 4111-54-0 /
 I—CH₃: 74-88-4 / O=C(C₆H₅)₂: 119-61-9 / Br—(CH₂)₃—CH₃: 109-65-9 /
 CO₂: 124-38-9 / *sec*-Butyldiphenylsulfonoximid: 63866-84-2 /
 KOH: 1310-58-3 / NaSCaH₃: 930-69-8.

- [1] Der H/Li-Austausch gelingt bei sp^3 -hybridisierten C-Atomen mit mindestens zwei Chloratomen, führt aber zu thermisch sehr labilen Verbindungen: Vgl. G. Köbrich, *Angew. Chem.* 84, 557 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 473 (1972).
- [2] Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89, 52 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 53 (1977).
- [3] Die Produkte (3) und (4) sind literaturbekannt.
- [4] W. H. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2649 (1936).

2C-Kettenverlängerung von Lithioalkanen mit Diphenylvinylarsan und Phenylvinylselenid^[**]

Von *Thomas Kauffmann, Holger Ahlers, Hans-Joachim Tilhard*
und *Annegret Woltermann*^[*]

Wegen des nicht realisierbaren Schrittes (1) \rightarrow (2) sind Kettenverlängerungen von Organolithiumverbindungen nach folgendem Schema (Hal = Cl, Br) unmöglich:

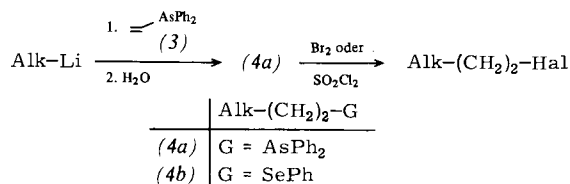


Ersatz für (1) → (2) bietet die Addition von Lithioalkanen an *Diphenylvinylarsan* (3)^[1], denn die Diphenylarsanyl-Gruppe der so erhaltenen *prim*-Alkyl(diphenyl)arsane (4a) kann bequem gegen Br- oder Cl-Atome ausgetauscht werden^[2], die ihrerseits wie im Formelschema angegeben gegen Lithium austauschbar sind^[3]. Bei dem als Testsubstanz gewählten Ad-

- [*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. H. Ahlers, Dipl.-Chem. H.-J. Tilhard, A. Woltermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [**] Neue Reagentien, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: *Th. Kauffmann, R. Joußen, A. Woltermann*, *Angew. Chem.* 89, 759 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 10 (1977).

dukt (4a), Alk = $n\text{C}_4\text{H}_9$, erfolgte der $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{Br}$ -Austausch zu 96 % (2.5 h Erwärmen mit 1 Moläquivalent Br_2 in Chlorbenzol auf 132°C) und der $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{Cl}$ -Austausch zu 90 % (Vereinigung der Reaktanden in CCl_4 bei Raumtemperatur, Abdestillieren des Lösungsmittels und 2.5 h Erwärmen auf 185°C).



Alkyl lithium-Verbindungen konnten wir auch an *Phenylvinylselenid* addieren. Wegen der schlechteren Ausbeuten sowohl bei der Addition (Tabelle 1) als auch beim Austausch der $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$ -Gruppe von *prim*-Alkyl(phenyl)seleniden gegen ein Br-Atom^[4] (bei $\text{Alk} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ zu 44 % durch 0.5 h Erwärmen mit 1 Moläquivalent Br_2 in Ethanol/ H_2O [5:1] auf 80°C)^[5] ist aber das Diphenylvinylarsan dem Phenylvinylselenid als elektrophiles Kettenverlängerungsreagens klar überlegen.

Tabelle 1. Addition von Lithioalkanen an (3) oder $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{SeC}_6\text{H}_5$.

Addukt	Alk	Bedin- gungen	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
(4a)	C ₂ H ₅	[a]	37	87/0.05
(4a)	nC ₄ H ₉	[a]	95	102/0.6
(4a)	sC ₄ H ₉	[b]	71	107/0.2
(4a)	tC ₄ H ₉	[b]	57	110/0.5
(4b)	nC ₄ H ₉	[c]	72	64/0.1
(4b)	sC ₄ H ₉	[c]	25	80/0.3
(4b)	tC ₄ H ₉	[c]	25	47/0.05

- [a] $\frac{1}{4}$ -2 h Umsetzung äquimolarer Mengen in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur.
 [b] Umsetzung äquimolarer Mengen in Ether bei 0°C und $\frac{1}{2}$ h Erwärmen auf Raumtemperatur.
 [c] $\frac{1}{2}$ -1 h Umsetzung in Ether bei Raumtemperatur.

Die Struktur der noch nicht beschriebenen Verbindungen (sämtliche Verbindungen in Tabelle 1) ergibt sich eindeutig aus Spektren (MS, ¹H-NMR, IR) und Elementaranalysen.

Arbeitsvorschrift

Zu 5 mmol *n*-Butyllithium in 75 ml Tetrahydrofuran (THF) läßt man bei Raumtemperatur 1.28 g (5 mmol) Diphenylvinylarsan in 75 ml THF tropfen. Nach 30 min hydrolysiert man mit 20 ml H₂O, extrahiert die wäßrige Phase mit 3mal 75 ml Chloroform und dampft die getrockneten organischen Phasen ein. Destillation des öligen Rückstandes ergibt 1.48 g (95 %) *n*-Hexyl(diphenyl)arsan, K_p = 102°C/0.6 Torr.

Eingegangen am 6. Juli 1977 [Z 805b]

CAS-Registry-Nummern:

(1), Alk = C₂H₅: 811-49.4 / (1), Alk = nC₄H₉: 109-72.8 /
 (1), Alk = sC₄H₉: 598-30.1 / (1), Alk = tC₄H₉: 594-19.4 / (3): 61193-58-6 /
 (4a), Alk = C₂H₅: 38563-45.0 / (4a), Alk = nC₄H₉: 63866-85-3 /
 (4a), Alk = sC₄H₉: 63866-86-4 / (4a), Alk = tC₄H₉: 63866-87-5 /
 (4b), Alk = nC₄H₉: 63866-88-6 / (4b), Alk = sC₄H₉: 63866-89-7 /
 (4b), Alk = tC₄H₉: 63866-90-0 / Phenylvinylselenid: 35167-28.3

- [1] Die als Zwischenstufen auftretenden Verbindungen $\text{Alk-CH}_2\text{-CHLi-As(C}_6\text{H}_5)_2$ erscheinen wegen geringer Nucleophilie als Reagentien wenig interessant.
- [2] Vgl. Th. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89, 52 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 53 (1977).

- [3] Vgl. z. B. B. J. Wakefield: The Chemistry of Organolithium Compounds. Pergamon, Oxford 1974. Bei Alkyljodiden führt die Einwirkung von Lithium zur Kupplung.
- [4] Der Austausch gegen ein Cl-Atom ist noch nicht gelungen.
- [5] M. Sevrin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, Tetrahedron Lett. 1976, 2647, erreichten bei prim-Alkyl(phenyl)seleniden ca. 20% C₆H₅Se/Br-Austausch.

Bindung von Urease an eloxierte Aluminiumbleche

Von Peter Grunwald, Walter Gunßer und Siegfried Scheer^[*]

Die Fixierung von Proteinen an wasserunlöslichen Materialien ist zu einem wichtigen, viele Bereiche der Chemie und deren Nachbardisziplinen berührenden Arbeitsgebiet geworden^[1]. In der Anwendung gibt man häufig anorganischen Trägern den Vorzug, da sie mikrobiell praktisch nicht abgebaut werden. Die Bindung eines Enzyms an den Träger kann kovalenter oder adsorptiver Natur sein und führt in der Regel zu Aktivitätsverlusten. Kriterien für die Güte eines solchen Präparates sind neben der Restaktivität vor allem seine Wiederverwendbarkeit und die thermische Stabilität.

Bei Versuchen zur Adsorption von Proteinen an inerten Metalloxiden fanden wir am Beispiel des Enzyms Urease, daß sich eloxierte Aluminiumbleche für diesen Zweck sehr gut eignen.

Abbildung 1 gibt die Abhängigkeit der Enzymaktivität von den Eloxierbedingungen wieder. Während unter den üblichen Bedingungen des bekannten G-S-Verfahrens (schraffierter Bereich) die Umsatzgeschwindigkeit noch relativ gering ist, steigt die Aktivität des Adsorbats nach Überschreiten einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration (Stromdichte) um beinahe zwei Zehnerpotenzen an. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 2) zeigen die Oberfläche eines Al-Blechs vor und nach der Belegung mit Urease. Die Strukturierung der Aluminiumhydroxidoberfläche läßt die Textur der verwendeten Bleche erkennen.

Bemerkenswert ist die aus Abbildung 3 ersichtliche thermische Beständigkeit der adsorptiv auf diesen Eloxalschichten fixierten Urease im Vergleich zum frei in Lösung befindlichen

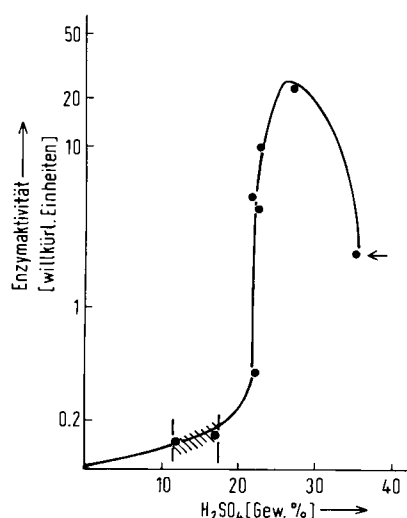


Abb. 1. Aktivität von mit Urease belegten eloxierten Al-Blechen als Funktion der Schwefelsäurekonzentration; die Aktivitäten wurden konduktometrisch ermittelt.

[*] Dr. P. Grunwald^[+], Prof. Dr. W. Gunßer, cand. HL S. Scheer
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Laufgraben 24, D-2000 Hamburg 13

[+] Korrespondenzautor.

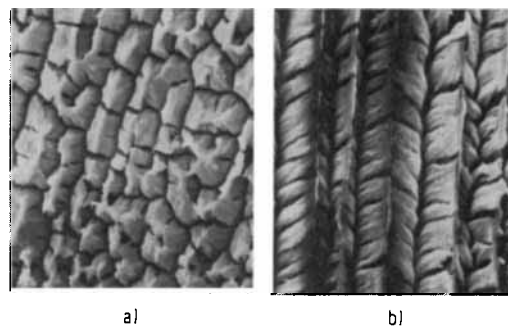


Abb. 2. REM-Bild (2000fache Vergrößerung) einer Eloxalschicht a) vor und b) nach der Belegung mit Urease aus dem Bereich jenseits des Aktivitätsoptimums (Pfeil in Abb. 1).

Enzym, dessen Temperaturoptimum bei ca. 65°C liegt. Spezifische Merkmale des Temperaturverhaltens von Urease bleiben beim Adsorbat offenbar erhalten, z. B. der von Talsky beschriebene^[2a] anomale Verlauf der ureasekatalysierten Harnstoffhydrolyse sowie unterschiedliche Aktivierungsenergien innerhalb verschiedener Temperaturbereiche [50.8 kJ·mol⁻¹ (5–20°C), 24 kJ·mol⁻¹ (20–41°C), 45.1 kJ·mol⁻¹ (41–96°C)]. Für die Harnstoffhydrolyse in Gegenwart von gelöster Urease betragen die Aktivierungsenergien 49 kJ·mol⁻¹ (0–22°C)^[3] und 36.5 kJ·mol⁻¹ (20–40°C)^[2b]; beide Werte konnten wir für das von uns zur Adsorption verwendete Enzym mit 49 kJ·mol⁻¹ (0–21°C) und 36.5 kJ·mol⁻¹ (20.5–50°C) bestätigen. Gegenüber dem freien Enzym hat danach das Adsorbat im mittleren Temperaturintervall eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie.

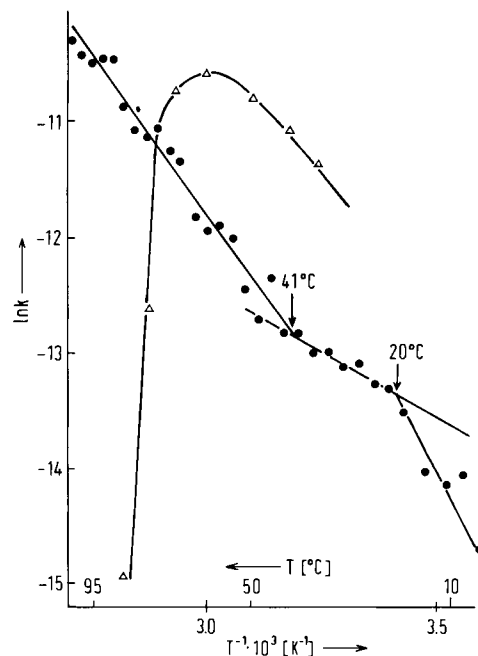


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Harnstoffhydrolyse für gelöste —△—△— und auf eloxiertem Aluminium adsorbierte —●—●— Urease.

Die Temperaturabhängigkeit der Harnstoffhydrolyse wurde über den gesamten Bereich von 2 bis 98°C (30 Messungen) am gleichen Präparat bestimmt, was die Wiederverwendbarkeit dieses trägergebundenen Enzyms hinreichend demonstriert. Bei nicht zu hohem Ureaseangebot zeigt das adsorbierte Enzym eine gegenüber dem freien Zustand erhöhte Aktivität. Ein Vergleich mit den herkömmlichen anorganischen Träger-