

Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz  
von Phosphorverbindungen XXIII<sup>1</sup>

Löslichkeit und chemische Verschiebung der  
<sup>31</sup>P-Kernresonanz des weißen Phosphors  
in einigen Lösungsmitteln

Solubility and Chemical Shift of <sup>31</sup>P Nuclear  
Resonance of white Phosphorus in Certain Solvents

GERNOT HECKMANN und EKKEHARD FLUCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 b, 63–64 [1971]; eingegangen am 4. November 1970)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Verhalten des weißen Phosphors in gelöstem Zustand mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz wurden Löslichkeit und chemische Verschiebung des Phosphors in einigen organischen und anorganischen Lösungsmitteln bestimmt. Kürzlich wurde berichtet<sup>2</sup>, daß 94,4 Gew.-% weißer Phosphor in Schwefelkohlenstoff bei 30 °C eine gesättigte Lösung ohne Bodenkörper bilden; in Phosphortribromid lösen sich bei derselben Temperatur maximal 88,9 Gew.-% Phosphor<sup>1</sup>. Da sich die chemischen Verschiebungen der Kernresonanz des weißen Phosphors als stark konzentrationsabhängig herausstellten<sup>1–4</sup>, kann also bei Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz der unbekannte Phosphorgehalt in Systemen weißer Phosphor-Lösungsmittel sehr genau bestimmt werden. Weitere Angaben über die Löslichkeit von weißem Phosphor sind bei HILDEBRAND und SCOTT<sup>5</sup> sowie in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie<sup>6</sup> zu finden.

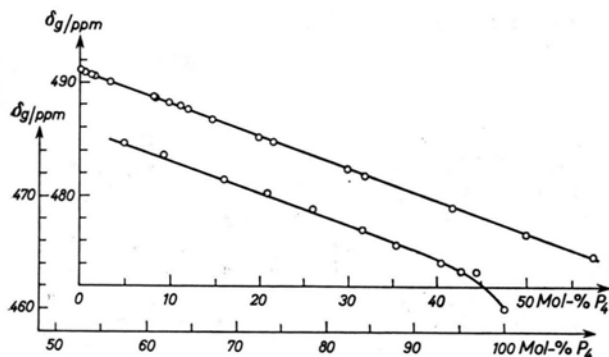


Abb. 1. Verschiebung des <sup>31</sup>P-Kernresonanzsignals von Phosphor-Methylenjodid-Lösungen als Funktion der Konzentration bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure.

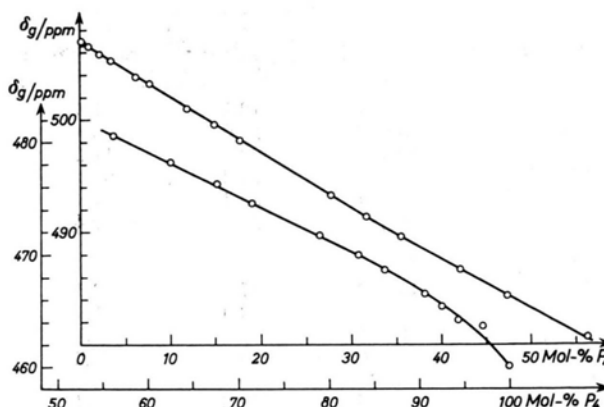


Abb. 2. Konzentrations-Abhängigkeit der <sup>31</sup>P-Kernresonanzlinie des weißen Phosphors in Dischwefeldichlorid.

In Abb. 1 und Abb. 2 sind die gemessenen (nicht suszeptibilitätskorrigierten) chemischen Verschiebungen  $\delta_g$  der Resonanzlinie des in Methylenjodid und Dischwefeldichlorid gelösten weißen Phosphors als Funktion der Konzentration aufgetragen. Im Falle des Methylenjodids zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\delta_g$  und der Konzentration  $c$  im Bereich von 0,1 Mol-%  $P_4$  bis etwa 90 Mol-%  $P_4$ . Es gilt

$$\delta_g/\text{ppm} = -0,289 c + 491,1$$

$c$  in Mol-%  $P_4$ .

Bei den Lösungen von  $P_4$  in  $S_2Cl_2$  wurde nach der Messung des  $P_4$ -Signals im Bereich um  $-30$  ppm und  $-65$  ppm bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure nach Resonanzlinien gesucht. Verschiebungen dieser Größe müßte man erwarten, wenn der Phosphor mit  $S_2Cl_2$  reagieren würde. Unmittelbar nach der Messung des  $P_4$ -Signals waren keine weiteren Linien zu finden. Etwa 20 bis 30 Min. nach Herstellung insbesondere der Lösungen mit geringerem Phosphorgehalt konnten jedoch bei empfindlichster Spektrometereinstellung Signale geringer Intensität in den beiden Bereichen registriert werden. 60 Stdn. nach der Herstellung hatten sich die Intensitäten dieser Linien nur unwesentlich erhöht; die  $P_4$ -Resonanz einer Lösung mit 26,0 Gew.-% Phosphor war um 5 Hz nach höherem Feld verschoben. Das bedeutet, daß etwa 1% der Phosphoratome dieser Lösung mit  $S_2Cl_2$  reagiert haben dürfte.

In Tab. 1 sind weitere Lösungsmittel für den weißen Phosphor aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta_g$  der  $P_4$ -Resonanz hängen in diesen Lösungsmitteln alle – mit Ausnahme von  $CH_2J_2$  und  $S_2Cl_2$ <sup>7</sup> – linear

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Schellingstr. 26.

<sup>1</sup> XXII. Mitt.: G. HECKMANN u. E. FLUCK, Z. Naturforsch. 25 b, 1226 [1970].

<sup>2</sup> G. HECKMANN u. E. FLUCK, Z. Naturforsch. 24 b, 1092 [1969].

<sup>3</sup> H. S. GUTOWSKY u. D. W. MCCALL, J. chem. Physics 22, 162 [1954].

<sup>4</sup> Brother SIMON PETER, Physic. Rev. 93, 940 [1954].

<sup>5</sup> J. H. HILDEBRAND u. R. L. SCOTT, The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Corporation, 3. Auflage, New York 1950.

<sup>6</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 16, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1964/65.

<sup>7</sup> Bei  $CH_2J_2$  sind die chemischen Verschiebungen als Funktion der Konzentration in Gew.-% linear bis ungefähr 10 Gew.-%, bei  $S_2Cl_2$  bis etwa 20 Gew.-Prozent.

| Lösungsmittel   | $[\delta_g^0/\text{Hz}]$ | $\left[ \frac{\Delta\delta_g}{\text{Hz}} / \text{Gew.}\% \right]$ | $[c_{\text{max}}/\text{Gew.}\%]$ |
|---|--------------------------|---|----------------------------------|
| <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                      | 19 349                   | 12,1  | 1,3                              |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J                               | 18 610                   | 27,0  | 6,9                              |
| CH <sub>3</sub> J   | 18 526                   | 29,2  | 11,2                             |
| CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub> <sup>7</sup>                   | 17 900                   | 21,3  | 90,1                             |
| CHBr <sub>3</sub>   | 18 519                   | 38,4  | 7,1                              |
| Cyclohexan  | 19 256                   | 20,3  | 3,4                              |
| 1,3-Cyclohexadien <sup>8</sup>                                | 19 048                   |   |                                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                 | 19 070                   | 17,5  | 3,3                              |
| S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>7</sup>                   | 18 478                   | 19,8  | 93,9                             |
| SOCl <sub>2</sub>   | 18 757                   | 30,5  | 2,7                              |
| PCl <sub>3</sub>  | 18 706                   | 25,3  | 5,2                              |
| (C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>9</sup> | 19 000                   |   |                                  |
| ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> P    | 18 976                   | 15,0  | 3,4                              |

Tab. 1. Chemische Verschiebung und maximale Konzentration des weißen Phosphors in einigen Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 30 °C.

bis zur gesättigten Lösung von der Phosphorkonzentration in Gew.-% ab.  $c_{\text{max}}$  ist die Konzentration der gesättigten Lösung ohne Bodenkörper bei (30,0 ± 0,5) °C in Gew.-%;  $\Delta\delta_g$  gibt die Änderung von  $\delta_g$  pro 1 Gew.-% Konzentrationsänderung an. Die Abweichungen der einzelnen  $\delta_g$ -Messpunkte von den Geraden im  $\delta_g$ -Gew.-%-Diagramm sind  $\leq 2$  Hz; die Zahl der Messpunkte liegt etwa bei 8 pro 5 Gew.-% Konzentrationsänderung. Mit  $\delta_g^0$  werden die gegen den Phosphorgehalt Null extrapolierten chemischen Verschiebungen des weißen Phosphors bezeichnet. Zu beachten ist der große  $\delta_g^0$ -Wert von *n*-Pentan; darauf bezogen findet man die Resonanz des festen weißen Phosphors um 70,9 ppm nach tieferem Feld verschoben. Die Verbin-

<sup>8</sup> Gemessen bei einer Phosphorkonzentration von 0,17 Gew.-%.

dungen der Tab. 1 zeigten mit Ausnahme des Dischwefeldichlorids keine mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz nachweisbaren chemischen Reaktionen mit dem gelösten Phosphor. Eine Veränderung der Verschiebungen  $\delta_g$  wurde auch Tage nach der Herstellung der Lösungen nicht beobachtet.

#### Experimentelles

Die <sup>31</sup>P-Resonanzlinien wurden mit einem HFX-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker Physik AG durch Änderung der Einstrahlungsfrequenz bei konstantem äußerem Magnetfeld (21,14 KG; ohne Kernresonanzstabilisierung; Felldrift  $\leq 0,1$  ppm) in rotierenden 10 mm  $\phi$  NMR-Röhrchen jeweils zusammen mit einer 3 mm  $\phi$  Referenzkapillare aufgenommen. Als Referenzsubstanz diente 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure, deren Signal stets bei einer Frequenz von 36,4473 MHz registriert wurde; mit diesem Frequenzwert sind die chemischen Verschiebungen von Frequenzeinheiten in die ppm-Skala umzurechnen. Die Meßtemperatur betrug (30,0 ± 0,5) °C; der Fehler der Verschiebungen, die Mittelwerte aus jeweils 8 bis 10 Messungen sind, ist  $\leq 0,06$  ppm bzw.  $\leq 2$  Hz.

Zur Herstellung der Lösungen wurde der weiße Phosphor im Lösungsmittel auf 60 °C erwärmt und nach Umschütteln auf (30,0 ± 0,5) °C im Wasserbad abgekühlt. Die Lösungsmittel sind handelsübliche „pro analysi“-Substanzen. Das Dischwefeldichlorid der Firma Riedel de Haen wurde unmittelbar nach zweimaliger Destillation (unter Zusatz von Schwefel) für die Messungen verwendet; reines Thionylchlorid erhielt man durch Destillation über Leinöl. Der weiße Phosphor wurde von der Firma Merck AG in Stangen von 3 mm  $\phi$  bezogen.

<sup>9</sup> Gemessen bei einer Phosphorkonzentration von 0,05 Gew.-%.

### Darstellung und IR-Spektrum von Trisphosphito-yttriumsäure, H<sub>3</sub>[Y(HPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Preparation and IR-Spectra of Trisphosphito-yttrium Acid H<sub>3</sub>[Y(HPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

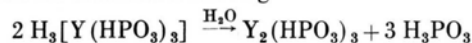
A. MUCK und F. PETRŮ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie, Prag

(Z. Naturforsch. 26 b, 64–65 [1971]; eingegangen am 11. November 1970)

Die Darstellung dieser komplexen Säure erfolgte aus 2,2 g Y<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·<sup>3</sup>/<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O durch Umsetzung mit einer Lösung von 12,5 g H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> in 50 ml H<sub>2</sub>O (Molverhältnis 1 : 30). Nach 12-stg. Stehen ging das Yttriumphosphit in Lösung und nach weiterem eintägigen Stehen schieden sich aus der klaren Lösung farblose Kristalle ab, welche abgenutscht und mit Äther gewaschen wurden. Deren Analyse entsprach der Formel H<sub>3</sub>[Y(HPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; berechnet 26,79% Y und 28,00% P, gefunden 26,12% Y und 28,08% P, Y : P = 1 : 3,08.

Die Verbindung ist kaum in Wasser löslich, wobei die flüssige Phase jedoch eine starke saure Reaktion (pH ~ 1) zeigt und der Rückstand nach dem Entfernen der wäßrigen Flüssigkeit unter dem Mikroskop dem hydratisierten Yttriumphosphit ähnlich ist. Diese komplexe Säure bildet sich nur in Gegenwart von überschüssiger phosphoriger Säure und stellt eine inkongruent lösliche Verbindung dar, deren Zersetzung mit Wasser nach der Gleichung



verläuft.

Elektrophoretisch wurde festgestellt, daß das yttriumhaltige Ion zur Anode wandert und daß seine Beweglichkeit  $7,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  betrug, beim Potentialgradienten  $18,8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  (ohne Berücksichtigung des elektroosmotischen Effekts).

Die Eigensymmetrie C<sub>3v</sub> des Anions HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sollte sich bei der Anwesenheit eines zweibindigen Liganden

Sonderdruckanforderungen an Prof. Ing. Dr. F. PETRŮ, Dr. Sc., Praha 6, Technicka 1905, CSR.

auf  $C_s$  erniedrigen. Im IR-Spektrum der festen Säure wurden die zweifach-entarteten Schwingungen  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  und  $\nu_6$  jeweils aufgespalten (1150 und 1200, 420 und 540, 1000 und 1090  $\text{cm}^{-1}$ ), was für eine Erniedrigung der Symmetrie von  $C_{3v}$  auf  $C_s$  bzw.  $C_1$  hindeutete. Auf Grund des IR-Spektrums läßt sich jedoch zwischen den zwei letzten Gruppen nicht entscheiden und für eine Lage-Symmetrie kommt die sonst mögliche Gruppe  $C_3$  nicht in Betracht, sondern nur entweder  $C_s$  oder  $C_1$ .

Die Valenzschwingung  $\nu_{\text{PH}}$  absorbiert bei 2440  $\text{cm}^{-1}$ , also bei fast derselben Wellenzahl wie das hydratisierte Yttriumphosphit. Diese Absorption ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein eines Anions mit den Liganden  $\text{HPO}_3^{2-}$ , da im Falle des Anions  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  die  $\nu_{\text{PH}}$  höher liegen müßte.

Ein weiteres Studium dieser Verbindungen (auch von Sc und La) ist im Hinblick auf die Möglichkeit der optischen Isomerie vorgesehen.

## N-Halogen-imidoschwefeloxidifluoride, X-NSOF<sub>2</sub>

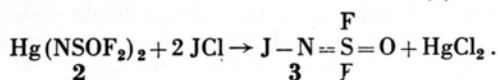
N-Halogen-imidosulphuroxidifluorides, X-NSOF<sub>2</sub>

KONRAD SEPPELT und WOLFGANG SUNDERMEYER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
(Z. Naturforsch. 26 b, 65–66 [1971]; eingegangen am 11. November 1970)

Mit den kürzlich von uns dargestellten Verbindungen Trimethylsilyl-imidoschwefeloxidifluorid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSOF}_2$  (1) und Quecksilber-bis(imidoschwefeloxidifluorid),  $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$  (2)<sup>1</sup> erhielten wir Schlüsselsubstanzen, um präparativ günstig unter anderem zu den N-Halogenimidoschwefeloxidifluoriden, X-NSOF<sub>2</sub>, zu gelangen, von welcher Reihe die N-Br- und N-J-Verbindung mit den bisher bekannten Methoden<sup>2,3</sup> vergeblich darzustellen versucht worden waren.

Läßt man auf eine Lösung von 2 in Methylchlorid Jodchlorid im Molverhältnis 1 : 2 bei Zimmertemperatur einwirken, filtriert die Lösung und destilliert das Lösungsmittel ab, so erhält man mit fast quantitativer Ausbeute N-Jod-imidoschwefeloxidifluorid (3).



3 bildet tiefgelbe Kristalle, die nach einer Sublimation bei 25 °C einen Schmelzpunkt von 55 °C haben (Dampfdruck 5 Torr/25 °C). Neben der Elementaranalyse wurde das Massenspektrum zur Identifizierung herangezogen [ $m/e = 227$  (JNSOF<sub>2</sub> 20%), 189 (JNSO 4%), 141 (JN 16%), 127 (J 100%), 100 (NSOF<sub>2</sub> 2%), 81 (NSOF 4%), 67 (SOF 70%) und 62 (NSO 10%); 70 eV]<sup>4</sup>. Sowohl das IR-Spektrum [Schmelze, 1370 (sst,  $\nu_{\text{SO}}$ ), 1180 (sst,  $\nu_{\text{SN}}$ ) und 790  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu_{\text{SF}}$ )], als auch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ( $\delta = -50,0$  ppm in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CFCl}_3$  als internem Standard bei 20 °C)<sup>4</sup> deuten auf die angenommene Struktur hin. Die UV-Absorption liegt bei 3150 Å in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

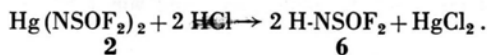
N-Brom-imidoschwefeloxidifluorid, Br-NSOF<sub>2</sub> (4), wird durch Reaktion von 2 mit Brom bei Raumtemperatur und unter Rühren im Autoklaven (ca. 12 Stdn.)

mit quantitativer Ausbeute erhalten. Durch einen geringen Überschuß an 2 und das Weglassen eines Lösungsmittels kann 4 sofort rein und bromfrei erhalten werden. Es ist eine rote Flüssigkeit: Schmp. -43 °C, Sdp. 50 °C (extrapoliert aus der Dampfdruckkurve). Das Massenspektrum zeigt Peaks bei  $m/e = 179$ , 181 (BrNSOF<sub>2</sub> 69%), 141, 143 (BrNSO 19%), 100 (NSOF<sub>2</sub> 32%), 93, 95 (BrN 100%), 79, 81 (Br 35%) und 67 (SOF 63%); 70 eV. Während die UV-Absorption bei 2750 Å liegt, findet man im IR-Spektrum (gasförmig) Banden bei 1404 (sst,  $\nu_{\text{SO}}$ ), 1163 (sst,  $\nu_{\text{SN}}$ ) und 817  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu_{\text{SF}}$ ). <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum:  $\delta = -44,3$  ppm gegen  $\text{CFCl}_3$ , intern bei 20 °C.

Völlig analog zur Darstellung von 4 erhält man das N-Chlorimidoschwefeloxidifluorid, Cl-NSOF<sub>2</sub> (5), aus 2 und Chlor in präparativ günstiger Weise als bisher beschrieben<sup>2</sup>. Die Substanz wurde an Hand der bekannten Massen-, IR- und UV-Spektren identifiziert. Der Schmelzpunkt wurde bei -89 °C gefunden; Sdp. 19,8 °C. Abweichend von l. c.<sup>2</sup> zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum einen  $\delta$ -Wert von -40,4 ppm gegen  $\text{CFCl}_3$ , intern bei 20 °C. Die Absorption im UV liegt bei 2230 Å in Cyclohexan.

Mit Fluor reagiert 2 im Autoklaven bei -193 °C unter Bildung geringster Mengen von N-Fluor-imidoschwefeloxidifluorid, F-NSOF<sub>2</sub>, einer hochexplosiven Substanz (vgl. l. c.<sup>2</sup>), deren Siedepunkt bei ca. -10 °C (extrapoliert aus mehreren Dampfdrücken) und deren IR-Absorptionen (gasförmig) bei 1409 (sst,  $\nu_{\text{SO}}$ ), 1122 (sst,  $\nu_{\text{SN}}$ ) und 848  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu_{\text{SF}}$ ) liegen. Bei Darstellungsversuchen bei Raumtemperatur erhält man nur  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SOF}_2$  und wenig  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ; bei -78 °C zusätzlich viel  $\text{SOF}_4$ .

Präparativen Vorteil bietet der hier beschriebene Weg auch zur Darstellung des Imidoschwefesoxidifluorids, H-NSOF<sub>2</sub> (6) (vgl. l. c.<sup>5</sup>). 2 reagiert mit Chlorwasserstoff ohne Lösungsmittel im Autoklaven bei Raumtemperatur gemäß



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. SUNDERMEYER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7.

<sup>1</sup> K. SEPPELT u. W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. 82, 931 [1970]; Angew. Chem. Int. Ed. 9, 905 [1970].

<sup>2</sup> J. K. RUFF, Inorg. Chem. 5, 1787 [1966].

<sup>3</sup> K. SEPPELT, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.

<sup>4</sup> Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. H. SEIDL, Badische Anilin- und Sodafabrik, für die Aufnahme der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren den Herren Prof. Dr. E. FLUCK, Stuttgart, und Doz. Dr. H. P. LATSCHA, Heidelberg, sehr herzlich.

<sup>5</sup> G. W. PARSHALL, R. CRAMER u. R. E. FOSTER, Inorg. Chem. 1, 677 [1962].

6 ist eine wasserklare Flüssigkeit: Schmp.  $-33^{\circ}\text{C}$ , Sdp.  $43^{\circ}\text{C}$ <sup>5</sup>. Die Identifizierung erfolgte durch das Massenspektrum [ $m/e = 101$  (HNSOF<sub>2</sub> 58%), 86 (SOF<sub>2</sub> 22%), 85 (HNSF<sub>2</sub> 36%), 82 (HNSOF 32%), 81 (NSOF 34%), 67 (SOF 99%), 63 (HNSO 100%), 48 (SO 90%) und 46 (SN 84%); 70 eV], durch das IR-Spektrum [gasförmig, 3418 (st,  $\nu\text{NH}$ ), 1448 (sst,  $\nu\text{SO}$ ), 1408 (sst,  $\delta\text{NH}$ ), 1210 (sst,  $\nu\text{SN}$ ), 931 (m,  $\gamma\text{NH}$ ), 848 (sst,  $\nu_{\text{as}}\text{SF}$ ) und  $818\text{ cm}^{-1}$  (sst,  $\nu_{\text{s}}\text{SF}$ )] und durch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum:  $\delta = -55,5$  ppm gegen  $\text{CFCl}_3$ , intern bei  $20^{\circ}\text{C}$ . – Analog wurde auch aus 2 und Deuteriumchlorid das N-Deuterium-imidoschwefeloxidifluorid, D-NSOF<sub>2</sub>, dargestellt und zum Vergleich mit

6 das Massenspektrum und das IR-Spektrum aufgenommen [gasförmig, 2544 (st,  $\nu\text{ND}$ ), 1433 (sst,  $\nu\text{SO}$ ), 1182 (st,  $\nu\text{SN}$ ), 1173 (st,  $\delta\text{ND}$ ), 848 (st,  $\nu_{\text{as}}\text{SF}$ ), 818 (st,  $\nu_{\text{s}}\text{SF}$ ) und  $718\text{ cm}^{-1}$  (m,  $\gamma\text{ND}$ )].

Während polare Verbindungen wie Jodchlorid und Chlorwasserstoff auch die Si–N-Bindung in 1 zu spalten vermögen, reagieren Chlor und Brom nur unter Halogenierung der Methylgruppen. Der entstehende Halogenwasserstoff zersetzt 1 zu 6.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den Farbenfabriken Bayer AG. und der der Badischen Anilin- und Sodafabrik danken wir für Sachmittel bzw. Chemikalien.

### Photochemische Darstellung von Butadien-eisentricarbonyl und dessen Überführung in Bis-butadien-eisenmonocarbonyl

Photochemical Preparation of Butadiene Iron Tricarbonyl and its Transformation to bis-Butadiene Iron Monocarbonyl

E. KOERNER VON GUSTORF, Z. PFAJFER  
und F.-W. GREVELS

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Z. Naturforsch. 26 b, 66–67 [1971]; eingegangen am 5. November 1970)

Kaum ein Olefin-Metallkomplex ist so eingehend untersucht worden wie das Butadien-eisentricarbonyl (1). Für seine Darstellung wird jedoch bislang nur ein Verfahren empfohlen<sup>1</sup>, das in der Umsetzung von Butadien mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei  $140^{\circ}\text{C}$  im Autoklaven besteht und auf die ursprüngliche Verfahrensweise der Entdecker von 1 zurückgeht<sup>2</sup>. Die Ausbeute dieses Verfahrens liegt bei 42% [bezogen auf umgesetztes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ] bzw. 17% [bezogen auf eingesetztes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ].

Im Zusammenhang mit einer systematischen Untersuchung der Photochemie von Olefin-Metallcarbonylen<sup>3</sup> haben wir die photochemische Darstellung von 1 ausgearbeitet. Da dieses Verfahren recht einfach und ergiebiger [65% bezogen auf eingesetztes  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ] als das thermische<sup>1</sup> ist, teilen wir die experimentellen Einzelheiten nachstehend mit.

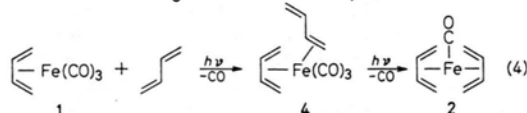
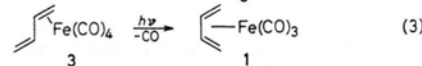
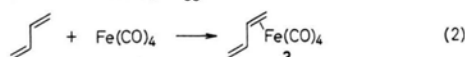
Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion haben wir das Bis-butadien-eisenmonocarbonyl (2) entdeckt<sup>4</sup>, das im Verlauf einer Photoreaktion von 1 mit Butadien entsteht. 2 läßt sich unter geeigneten Bedingungen auch direkt aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ohne Isolierung von 1 gewinnen<sup>4</sup>.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. A. KOERNER VON GUSTORF, MPI f. Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstr. 34–36.

<sup>1</sup> R. B. KING, Organometallic Syntheses I, 128 [1965], Academic Press, New York.

<sup>2</sup> H. REIHLEN, A. GRUHL, G. VON HESSLING u. O. PFRENGLE, Liebigs Ann. Chem. 482, 161 [1930].

<sup>3</sup> E. KOERNER VON GUSTORF u. F.-W. GREVELS, Fortschr. chem. Forsch. 13, 366 [1969].



2 ist der erste Vertreter der Olefin-Eisenmonocarbonyle. Die einzelnen Schritte der Bildung von 1 und 2 sind in Gl. (1)–(4) wiedergegeben.

Reaktion (1) haben wir blitzspektroskopisch nachgewiesen<sup>3,5</sup>, (2) und (3) sind durch eine Vielzahl von Beispielen belegt<sup>3,6</sup>. Butadien-eisentetracarbonyl (3) wandelt sich thermisch unter unseren Reaktionsbedingungen nur langsam in 1 um<sup>7</sup>, (3) ist demnach eine photochemische Reaktion. 4 haben wir noch nicht isoliert.

#### Arbeitsvorschriften

**Butadien-eisentricarbonyl (1):** 49 g (0,25 Mol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und 54 g (1 Mol) flüssiges Butadien in 150 ml Benzol werden unter Argon in einer Tauchlampenapparatur aus Solidex-Glas bei  $20^{\circ}\text{C}$  bis zur Entwicklung von 0,5 Mol CO mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W bestrahlt. Durchschnittlich braucht man dazu zwei Tage. Aus der Lösung austretendes Butadien wird an einem mit festem  $\text{CO}_2$ /Aceton beschickten Kühlfinger kondensiert und fließt zurück. Die belichtete Lösung wird schnell durch ein Faltenfilter filtriert, Benzol und Reste von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  werden im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand

<sup>4</sup> E. KOERNER VON GUSTORF, J. BUCHKREMER, Z. PFAJFER u. F.-W. GREVELS, Angew. Chem., im Druck.

<sup>5</sup> E. KOERNER VON GUSTORF, N. HARRIT u. H. HERMANN, noch unveröffentlicht.

<sup>6</sup> E. KOERNER VON GUSTORF u. J. HOGAN, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3191.

<sup>7</sup> H. D. MURDOCH u. E. WEISS, Helv. chim. Acta 45, 1156 [1962].

bei  $10^{-2}$  Torr und ca.  $40^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur (Kondensation mit flüssigem  $\text{N}_2$ ) destilliert. Das Destillat (Sdp.  $32^{\circ}$ ) wird in 120 ml Pentan gelöst und ca. drei Stdn. auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. **1** scheidet sich in Form orangefarbener Kristalle ab, die durch inverse Filtration von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend im Wasserstrahlvakuum von Pentanresten befreit werden. Ausbeute: 30–33 g (0,155–0,17 Mol) **1**, entsprechend  $65 \pm 3\%$  der Theorie. Schmp.  $16-17^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  (194,0)

Ber. C 43,33 H 3,12 Fe 28,78,

Gef. C 43,19 H 3,44 Fe 28,69.

Mol.-Gew. gef. (kryoskopisch in Benzol): 193.

*Bis-butadien-eisenmonocarbonyl* (**2**): 20,8 g (0,11 Mol) **1** und 40 g (0,74 Mol) flüssiges Butadien in 500 ml Pentan werden unter Argon bei  $-50^{\circ}\text{C}$  114 Stdn. in einer Tauchlampenapparatur aus Solidex-Glas mit einer HPK 125 W bestrahlt. In dieser Zeit

entwickeln sich ca. 1,5 l (0,067 Mol) Gas. **2** scheidet sich an der Wandung des Reaktionsgefäßes in Form von orangefarbenen Kristallen ab. Die belichtete Lösung wird kalt abgelassen, durch inverse Filtration von einer kleinen Menge braunem Zersetzungsprodukt befreit und nach Einengen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dabei kristallisiert weiteres **2** aus. Das bereits während der Belichtung auskristallisierte **2** wird aus der Apparatur herausgelöst und nach Filtration aus Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Insgesamt erhält man 4,5 g (0,023 Mol) **2**, entsprechend 21% der Theorie (bezogen auf eingesetztes **1**), Schmp.  $130-135^{\circ}\text{C}$  unter Zersetzung.

$(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{FeCO}$  (192,0)

Ber. C 56,29 H 6,30 Fe 29,08,

Gef. C 56,20 H 6,20 Fe 28,99.

Mol.-Gew. gef. (kryoskopisch in Benzol): 189. IR:  $\nu_{\text{CO}}$   $1984\text{ cm}^{-1}$  (in *n*-Hexan).

### Beiträge zur Chemie des Schwefels, 103<sup>1</sup>

#### Synthese der Bis-(chlormercapto)-benzole

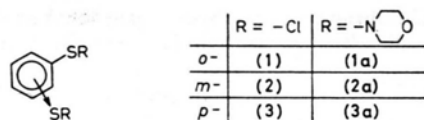
Synthesis of Bis(chlormercapto)-benzoles

F. FEHÉR, F. MALCHAREK und K. GLINKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **26 b**, 67–68 [1971]; eingegangen am 24. Oktober 1970)

Um die Reihe der von uns synthetisierten Schwefel-Heterocyclen<sup>2</sup> um Glieder mit eingebautem aromatischem Kern zu erweitern, haben wir als mögliche Ausgangssubstanzen folgende bislang unbekannt Verbindungen dargestellt:



Die isomeren bifunktionellen Chlorsulfane **1**, **2** und **3** werden durch Chlorierung der entsprechenden Dimercaptobenzole als gelbrote, hydrolyseempfindliche Körper erhalten und konnten bis auf **2**, das als nicht unzersetztes destillierbares Öl anfällt, in kristalliner Form isoliert werden.

Die drei Isomeren zeigen im Massenspektrum<sup>3</sup> die Molekülpeakgruppe bei  $m/e$  210; die nächst intensiven Linien lassen sich den durch stufenweise Eliminierung

von zwei Cl-Atomen entstehenden Fragmentationen zuordnen. Die Stellung der Substituenten am Kern wurde mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren gesichert. Die übliche Bestimmungsmethode des Chlorgehalts von Chlorsulfanen nach BÖHME und SCHNEIDER<sup>4</sup> brachte keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die Charakterisierung der SCl-Funktionen gelang durch Umsetzung von **1**, **2** und **3** zu den Dimorpholiden **1a**, **2a** und **3a**, deren elementaranalytische und spektroskopische Untersuchung die erwarteten Ergebnisse lieferte.

#### Arbeitsvorschrift

##### a) Bis-(chlormercapto)-benzole

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren wird in die Lösung von 2 g 1.2-(1.3-; 1.4-)Dimercaptobenzol in etwa 100 ml  $\text{CCl}_4$  so lange Chlor eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch wieder homogen ist<sup>5</sup>. Die Temperatur wird dabei auf  $0^{\circ}\text{C}$  gehalten, während beim 1.3-Isomeren wegen der Gefahr von Kernsubstitution Kühlung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  notwendig ist<sup>6</sup>. Das Bis-(chlormercapto)-benzol verbleibt nach dem Abziehen von Lösungsmittel sowie gelöstem Chlor und Chlorwasserstoff in praktisch quantitativer Ausbeute.

Schmp. **1**:  $35-36^{\circ}\text{C}$ ; Schmp. **3**:  $41-42^{\circ}\text{C}$ .

##### b) Bis-(morpholinylmercapto)-benzole

Bei Raumtemperatur wird in eine verdünnte Lösung von 1.2-(1.3-; 1.4-)Bis-(chlormercapto)-benzol in Te-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. FEHER, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47.

<sup>1</sup> 102. Mitt.: F. FEHÉR, A. KLAEREN u. K.-H. LINKE, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>2</sup> F. FEHÉR u. B. DEGEN, *Angew. Chem.* **79**, 689 [1967]; F. FEHÉR, J. LEX u. K.-H. LINKE, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 1485 [1969].

<sup>3</sup> Atlas CH 4; Ionenquelle TO 4; 70 eV.

<sup>4</sup> H. BÖHME u. E. SCHNEIDER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 483 [1943].

<sup>5</sup> H. LECHER u. F. HOLSCHNEIDER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 755 [1924] diskutieren anlässlich der Erstsynthese von Chlormercaptobenzol die beim Chlorieren von SH-Verbindungen eintretenden Einzelprozesse.

<sup>6</sup> TH. ZINCKE u. O. KRÜGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 3468 [1912] erhielten ohne Kühlung das 1.3-Dichlor-4.6-bis-(chlormercapto)-benzol.

trachlorkohlenstoff unter Rühren ein Morpholin/ $\text{CCl}_4$ -Gemisch solange eingetropt, bis die Eigenfarbe des Chlorsulfans verschwunden ist. Vom Morpholin-hydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat neutral gewa-

schen. Die getrocknete organische Phase wird abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp. **1 a**: 116 °C; Schmp. **2 a**: 70 °C; Schmp. **3 a**: 102 °C.

### Über die Substituenten-Abhängigkeit der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen in alkyl-substituierten Cyclobutadien-Eisentricarbonylen

About the Dependence of Substituents on Carbonyl-Vibrational-Frequencies in Alkyl-substituted Iron-tricarbonyls

HANS ALBERT BRUNE und HANS PETER WOLFF

Abteilung für Organische Chemie der Universität Ulm \*

(Z. Naturforsch. 26 b, 68–69 [1971]; eingegangen am 8. Oktober 1970)

Die chemische Beständigkeit des Systems Cyclobutadien-eisentricarbonyl wird durch die Einführung von Alkylgruppen in den Vierring wesentlich herabgesetzt<sup>1–4</sup>. So ist das unsubstituierte Cyclobutadien-eisentricarbonyl eine – selbst in Lösung – über Monate hinweg unverändert haltbare Verbindung; Tetramethylcyclobutadien-eisentricarbonyl – ebenso die geringer methylierten Komplexe – beginnt sich unter vergleichbaren Bedingungen bereits nach kurzer Zeit zu zersetzen.

Um die Art des Einflusses der Methylgruppen auf die Bindungsverhältnisse des Cyclobutadien-eisentricarbonyl zu analysieren, haben wir zwei Reihen von alkylsubstituierten Cyclobutadien-eisentricarbonylen mit steigendem Volumen der Alkylgruppen dargestellt und die durch die Substituenten verursachte Änderung der Bindungsverhältnisse durch Vermessung der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet.

In der folgenden Tab. 1 sind die am System Cyclobutadien-eisentricarbonyl gemessenen Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen als Funktion der Zahl und Größe der Alkyl-Substituenten zusammengestellt.

Man erkennt aus der Tab. 1, daß die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen – vom Cyclobutadien-eisentricarbonyl ausgehend – mit steigender Zahl von Methylgruppen monoton abfallen. Das Ausmaß des Abfalls ist dabei angenähert der Zahl der eingeführten Substituenten proportional. Der Ersatz von Methylgruppen durch Äthyl- oder gar Isopropylreste erzeugt jedoch – weder in der trialkylierten (Verbindungen 3, 4 und 5) noch in der tetraalkylierten Reihe (6 bis

| Eisentricarbonyl-Komplex von                  | Zahl der Substit. | $\nu_{\text{as}}$ [1/cm] | $\nu_{\text{s}}$ [1/cm] |
|---|-------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1. Cyclobutadien                              | 0                 | 2055                     | 1985                    |
| 2. 1.2-Dimethylcyclobutadien                  | 2                 | 2045                     | 0261                    |
| 3. Trimethylcyclobutadien                     | 3                 | 2040                     | 1963                    |
| 4. 1.2-Dimethyl-3-äthylcyclobutadien          | 3                 | 2040                     | 1962                    |
| 5. 1.2-Dimethyl-3-isopropylcyclobutadien      | 3                 | 2041                     | 1962                    |
| 6. Tetramethylcyclobutadien                   | 4                 | 2036                     | 1958                    |
| 7. Trimethyl-äthylcyclobutadien               | 4                 | 2038                     | 1953                    |
| 8. 1.2-Dimethyl-3.4-diäthylcyclobutadien      | 4                 | 2037                     | 1957                    |
| 9. Trimethyl-isopropylcyclobutadien           | 4                 | 2037                     | 1957                    |
| 10. 1.2-Dimethyl-3.4-diisopropylcyclobutadien | 4                 | 2034                     | 1958                    |

Tab. 1. Gemessene Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen.

10) – keine weitere erkennbare Änderung der Schwingungsfrequenzen mehr.

Wir ziehen aus diesen Beobachtungen folgende Schlußfolgerungen:

Die Einführung von Methylgruppen am Vierring beeinflusst die Bindungsverhältnisse am Zentralmetall. Das Ausmaß der Änderung – gemessen durch die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen – ist in grober Näherung additiv.

Höhere Alkylgruppen verändern die Bindungsverhältnisse in gleicher Weise wie Methylgruppen; zwischen der Wirkung der voluminösen Isopropyl- und der Methylgruppe ist selbst bei der gedrängten Substituentenanordnung in den tetra-alkylierten Komplexen kein grundlegender Unterschied erkennbar. Das Ausmaß der Änderung der Bindungsverhältnisse ist damit in erster Näherung nur von der Zahl der eingeführten Alkylgruppen abhängig, aber weitgehend unabhängig von ihrer Größe \*\*.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. rer. nat. H. A. BRUNE, Universität Ulm, Abteilung für Organ. Chemie, D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Weg.

\* Gegenwärtige Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe/Germany.

<sup>1</sup> H. A. BRUNE, W. EBERIUS u. H. P. WOLFF, J. organometallic Chem. 12, 485 [1968].

<sup>2</sup> H. A. BRUNE u. H. P. WOLFF, Tetrahedron [London] 24, 4861 [1968].

<sup>3</sup> H. A. BRUNE u. H. P. WOLFF, Tetrahedron [London] 25, 1089 [1969].

<sup>4</sup> H. A. BRUNE u. H. P. WOLFF, Tetrahedron [London] 26, [1970], im Druck.

\*\* Diese Aussage gilt zunächst nur bis herauf zur Isopropylgruppe. Sie kann zweifellos auf längere unverzweigte Alkylgruppen übertragen werden. Ob sie auch noch für größere sek.-Alkylgruppen und für den tert.-Butylrest gilt, soll geprüft werden.

Durch die Einführung von Alkylgruppen am Vier-ring steigt die — am Abfall der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen erkennbare — Elektronendichte am Eisen-Atom an. Der starke Abfall der Beständigkeiten der Cyclobutadien-eisentricarbonyl-Komplexe mit steigender Alkylsubstitution am Vierring<sup>1-4</sup> ist offenbar eine Folge der oben nachgewiesenen elektro-

nen-spendenden Wirkung der Alkylgruppen. Sterische Einflüsse auf die Beständigkeit sind — wie die Carbonyl-Schwingungsfrequenzen zeigen — sicher nur (wenn überhaupt vorhanden) von untergeordneter Bedeutung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

### Appearance and Disappearance of Phosphorylases in Potatoes

K. N. SHIVARAM, H. STEGEMANN, R. SIEPMANN,  
and H. BOSER

Institut für Biochemie der Biologischen Bundesanstalt,  
D 33 Braunschweig

(Z. Naturforsch. 26 b, 69—70 [1971]; eingegangen am 11. November 1970)

Phosphorylase ( $\alpha$ -1,4-glucan: orthophosphate glucosyltransferase, EC 2.4.1.1.) exist as different types in plant tissues<sup>1-6</sup>. We have observed up to six "isoenzymes" in different tissues of the potato plant, beans, corns and wheat<sup>7</sup> by using our primer-technique after electrophoresis in polyacrylamide<sup>8</sup>. Especially interesting is the vanishing of one phosphorylase in potato tuber during sprouting and the concomitant appearance of a phosphorylase faster migrating in gel electrophoresis<sup>4</sup>. Changes in the amount of phosphorylase and other enzymes in connection with cell and organ development and with season have been shown to occur in plants<sup>9, 10</sup>.

However, interconversion of phosphorylases has not been reported yet nor a synthesis linked with degradation of a corresponding enzyme.

The direct relationship between a metabolic state and a) two (or three) interconvertible forms of one enzyme or b) synthesis linked with the degradation of enzymes is shown including the change brought about by slow freezing and storage at different temperature.

In a dorming tuber (variety ROSA) we observe mainly the slower of the two phosphorylases (Fig. 1 at the left). As sprouting proceeds this enzyme disappears and the faster component appears. The slow enzyme is seen within 10—15 days after the incubation of intact tubers in glucose and phosphate or a mixture of the two with citric acid. The opposite is true, if the tuber is kept at least for 45 days in distilled water. Addition

of 0,1 M potassium fluoride or 5 mM coffein had no effect. Identical changes take place after incubation of the respective tuber slices (3 mm) in a third of the time (Fig. 2).

The storage of potatoes in a coldroom ( $-20^{\circ}$ ) changes the gel-electrophoretic pattern of the phosphorylases. However, the changes are not uniform and are variety dependent (Fig. 3). — The storage at  $25^{\circ}$  causes no alteration at all, whereas tubers kept at  $4^{\circ}$  for 20 days or for 10 days each at  $4^{\circ}$  followed by  $25^{\circ}$  yield one (or two, depending on the variety) of the faster zones additional to the already existing slow one.

FREDRICK<sup>11</sup> correlates enzymes in algae separated by electrophoretic methods with synthesis, breakdown and branching. DE FEKETE<sup>12</sup> has looked into the mechanism of starch metabolism in beans, she assumes

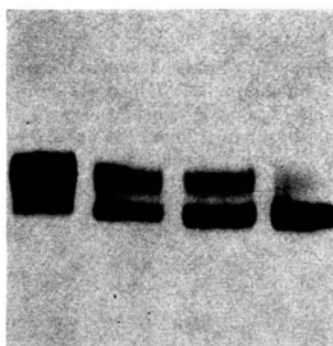


Fig. 1. Phosphorylase in sprouting tubers, variety "Rosa", from March (left) till June (right) in intervals of 30 days. Electrophoretic conditions: 5% Cyanogum®, polymerized with 0.1% glycogen in 0.25 M Tris-borate, pH 8.9, 300 V, 125 mA,  $10^{\circ}$  for 3 hr. in a new apparatus for vertical electrophoresis (H. STEGEMANN, Z. analyt. Chem. 252, 165 [1970]). Sample: Freshly prepared sap from healthy tubers.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. STEGEMANN, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut f. Biochemie, D-3300 Braunschweig, Messeweg 11/13.

<sup>1</sup> C. Y. TSAI and O. E. NELSON, Plant Physiol. 43, 103 [1968]; 44, 159 [1969].

<sup>2</sup> H. STEGEMANN, Z. analyt. Chem. 243, 573 [1968].

<sup>3</sup> R. AIMI and T. MURAKAMI, Kagaku [Science] 24, 632 [1954], cited in C. A. 49, 6337e [1955].

<sup>4</sup> H. STEGEMANN, Symposium on Biochemical Regulation in Diseased Plants, The Phytopathological Society of Japan, p. 137 (1968), Jahresberichte Biol. Bundesanstalt A, 63 [1967], and unpublished results.

<sup>5</sup> J. F. FREDRICK, Phytochemistry 1, 153 [1955]; 2, 413 [1956]; 6, 1041 [1967].

<sup>6</sup> M. A. R. DE FEKETE, Planta 79, 208 [1968].

<sup>7</sup> H. STEGEMANN and V. MACKO, unpublished data.

<sup>8</sup> R. SIEPMANN and H. STEGEMANN, Z. Naturforsch. 22b, 949 [1967]; Naturwissenschaften 54, 116 [1967].

<sup>9</sup> R. AIMI, Nippon Sakumotsu Gakkai Kiji 25, 124 [1956] cited in C. A. 54, 13275h [1960].

<sup>10</sup> T. YOSHIDA and J. TAKAHASHI, Nippon Dojo Hirayoguka Zasshi 29, 341 [1958] cited in C. A. 55, 1816f [1961].

<sup>11</sup> J. F. FREDRICK, Phytochemistry 7, 931 [1968].

<sup>12</sup> M. A. R. DE FEKETE, Planta 87, 311 [1969].

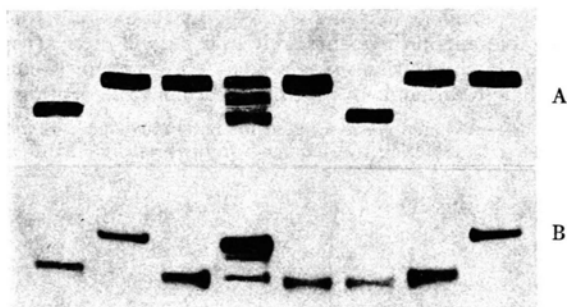


Fig. 2. Electrophoresis of phosphorylases before (2, 4, 6) and after (3, 5, 7) incubation. A: Glucose 2.5 mM, same results with phosphate 17 mM and 33 mM, and with the mixture of glucose 50 mM, phosphate 200 mM, and citric acid 10 mM. B: Distilled water. Propylene oxide added to the incubation media as a preservative. Phosphorylases from "Rosa" (1, 6, 7), "Lori" (2, 3, 8) and "Ackersegen" (4, 5). Columns 1 and 8 are references for fast and slow enzymes.

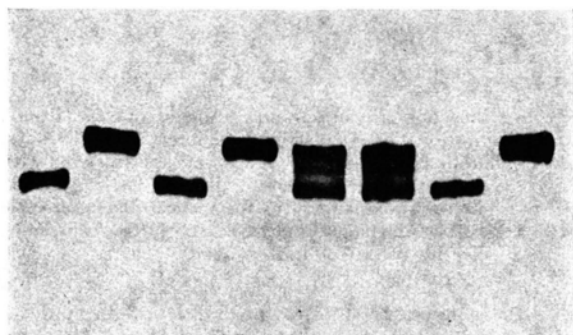


Fig. 3. Effect of freezing potatoes in a cold room ( $-20^{\circ}$ ). Columns 2, 4, 6 before and 3, 5, 7 after freezing. Other conditions see Fig. 1, varieties see Fig. 2.

a 2-step-synthesis, first catalyzed by a transferase using ADPG or UDPG, followed by a phosphorylase using G-1-P.

<sup>13</sup> W. STALMANS, H. DE WULF, B. LEDERER, and H.-G. HERS, *European J. Biochem.* **15**, 9 [1970].

It is also possible that two very similar enzymes play a role in a concerted action. Yet we cannot decide whether this formation of an electrophoretically slow- or fast-moving enzyme can be attributed to an induction of a synthesis linked with the breakdown of a corresponding enzyme, to a conversion (for instance by splitting off or attaching a longer peptide) or to a loss or gain of a strongly charged group respectively. Because the results do not differ in the presence of potassium fluoride or caffeine, a phosphorylase-phosphatase (E.C. 3.1.3.17) should not play any role in the conversion process. The fluoride inhibits and caffeine enhances the phosphatase activity<sup>13</sup>.

We assume that the metabolic state of tubers incubated in the aforesaid incubation media are similar to the state of tubers before sprouting and soaking in water corresponds to the state after.

Unlike the changes in the incubation media the changes after freezing are not uniform and not complete in all varieties. The physical properties of the enzymes are effected by interaction with other constituents, the nature and quantity of which vary with the type of the potato<sup>14</sup>. Removal of water by freezing often leads to denaturation due to the oxidation of SH-groups<sup>15</sup>. However, potato phosphorylase is one of the exception to this rule although it contains SH-groups<sup>14</sup>. Sometimes one can detect an intermediate form of a phosphorylase between the fast and the slow moving enzyme, which is never seen after incubation (Fig. 2).

The electrophoretic behaviour cannot be explained by different amount of phosphate groups of the phosphorylase unless the phosphorylase-phosphatase in potatoes is not inhibited by fluoride. It shows that the enzyme in potato is quite different from the counterpart in muscle and liver, including in its metabolic properties.

We thank Mrs. U. SUNDER-PLOSSMANN and I. MÜLLER, Miss R. KAERGER and R. FRICKE for their skilled assistance, the Deutsche Forschungsgemeinschaft for a grant.

<sup>14</sup> H. BAUM and G. A. GILBERT, *Nature* [London] **171**, 983 [1953].

<sup>15</sup> J. LEVITT, *Cryobiology* **3**, 243 [1966].