

Die Reaktion ist auch bei veränderten Ausgangskonzentrationen von Q und OH^\ominus untersucht worden. Eine wesentliche Erhöhung von [Q] hätte zu einer zu starken Erhöhung der konstanten „Untergrund“-Absorption geführt; eine Erhöhung von $[\text{OH}^\ominus]$ zu Komplikationen durch die erhöhte Ionenstärke. Daher sind nur Messungen bei geringeren Konzentrationen an Q und OH^\ominus ausgeführt worden, und zwar bei

$$\begin{aligned} & [\text{Q}] = 0.01 \text{ Mol/l, } [\text{OH}^\ominus] = 0.05 \text{ und } 0.025 \text{ Mol/l} \\ \text{ sowie bei } & [\text{OH}^\ominus] = 0.1 \text{ Mol/l, } [\text{Q}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ und } 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.} \end{aligned}$$

Fast durchweg ergaben sich dabei Abweichungen von dem Wert $V = 3.7$, und zwar immer nach höheren Werten hin. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß $\text{R}^{2\ominus}$ unter diesen Bedingungen in merklichen Konzentrationen auftritt, so daß nur noch qualitative Schlüsse gezogen werden können.

Das oben angegebene Reaktionsschema (2) ist für den anfänglichen Reaktionsverlauf bei der alkalischen Zersetzung von *p*-Benzochinon maßgebend. Weitere Reaktionsschritte, bei denen Ringspaltungen und Polymerisationen bis zu den huminsäureähnlichen Verbindungen hin erfolgen, werden erst nach Ablauf einiger Minuten (abhängig vom pH-Wert) dominierend. Unter solchen Folgeschritten sind Dimerisationen (unter Beteiligung der nach dem oben angegebenen Schema gebildeten Hydroxychinone) mit Hilfe von Messungen der paramagnetischen Resonanz⁹⁾ nachgewiesen worden.

⁹⁾ D. H. ANDERSON, P. J. FRANK und H. S. GUTOWSKY, J. chem. Physics 32, 196 [1960].

PHILLIP SKELL und HARALD SUHR*)

Untersuchungen an wässrigen Formaldehydlösungen**)

Aus dem Department of Chemistry, Pennsylvania State University,
University Park, Pennsylvania
(Eingegangen am 2. Juni 1961)

Die kernmagnetische Resonanz von Formaldehydlösungen in schwerem Wasser wurde gemessen. Aus den Spektren ergibt sich die Konzentration von monomeren Formaldehyd und von End- und Mittelgruppen in den polymeren Molekülen. Die Gleichgewichtskonstanten für die Polymerisation der niedrigen Kettenglieder wurden näherungsweise berechnet.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von wässrigen Formaldehydlösungen sind vielfach untersucht worden. Nach verschiedenen Methoden wurde übereinstimmend

*) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Tübingen, Wilhelmstr. 33.

**) Vorgetragen auf der Jahresversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Stuttgart, 27. April 1960.

gefunden, daß Formaldehyd in wässriger Lösung fast vollkommen hydratisiert ist¹⁻⁶⁾. Die genauesten Messungen über die Lage des Gleichgewichts zwischen hydratisierter und nicht-hydratisierter Form wurden aus der Ultraviolettabsorption von Formaldehydlösungen gewonnen⁷⁻¹⁰⁾ (Gleichgewichtskonstante $0.5 \cdot 10^{-3}$ bei 30° und $1-3 \cdot 10^{-3}$ bei 60°).

Der hydratisierte Formaldehyd (Methylenglykol) liegt in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit polymeren Molekülen vor¹¹⁻¹⁴⁾. Aus den wässrigen Lösungen sind unverzweigte Kettenpolymere^{15,16)}, jedoch niemals cyclische Verbindungen isoliert worden^{17,18)}. Das Gleichgewicht zwischen Methylenglykol und den Polymeren stellt sich nicht momentan ein. Die Depolymerisation wird durch Säuren und Basen katalysiert und folgt bei konstantem pH einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeit hat ein Minimum bei pH 3-4 (*RG*-Konstante bei 25° $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$)¹⁹⁻²²⁾.

Mehrere Untersuchungen erstrebten Aufschluß über die Lage des Gleichgewichtes zwischen Methylenglykol und den verschiedenen Polymeren. Eine Gruppe dieser Arbeiten beschäftigt sich mit dem Anteil von monomerem Formaldehyd an der Gesamtkonzentration. E. BLAIR und W. LEDBURY²³⁾ vermuteten, daß der Partialdruck von Formaldehyd über wässrigen Lösungen nicht der Gesamtkonzentration, sondern dem Monomeregehalt proportional sei.

Nach anderen Methoden wurde versucht, die Konzentration des monomeren Formaldehyds direkt zu bestimmen. Da die Depolymerisierung bei pH 3-4 langsam verläuft, kann man in diesem Bereich durch rasch und vollständig verlaufende Reaktionen die Menge des Monomeren bestimmen, bevor sich das Gleichgewicht zwischen Monomerem und Polymeren wesentlich verschoben hat. Solche Methoden sind ausgearbeitet worden für die Reaktion mit Sulfit von ILICETO²⁴⁻²⁵⁾ und für die Reaktion mit Jod von SAUTERY²⁶⁾.

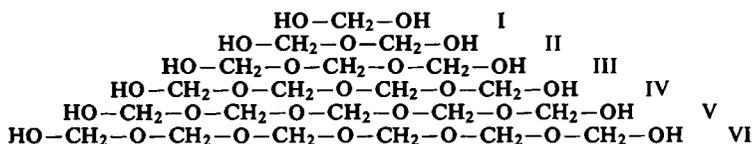
Es gibt keine Methode, nach der Eigenschaften oder Konzentration irgendeines der verschiedenen Polymeren im Gleichgewichtsgemisch bestimmt werden könnten. Aus den verschiedenen Untersuchungen erhält man nur Aufschluß über ein durchschnittliches Verhalten

- 1) K. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem., Abt. B 24, 370 [1934].
- 2) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics 6, 314 [1931].
- 3) J. H. HIBBEN, J. Amer. chem. Soc. 53, 2418 [1931].
- 4) M. BACCAREDDA, Gazz. chim. ital. 78, 735 [1948].
- 5) R. BIEBER und G. TRÜMPLER, Helv. chim. Acta 30, 706 [1947].
- 6) N. LANDQUIST, Acta chem. scand. 9, 867 [1955].
- 7) S. A. SCHOU, J. Chim. physique 26, 69 [1929].
- 8) R. BIEBER und G. TRÜMPLER, Helv. chim. Acta 30, 1806 [1947].
- 9) A. F. CHADWICK, unveröffentlicht; vgl. J. F. WALKER, Formaldehyde, S. 64, Verlag Reinhold, New York 1953.
- 10) A. ILICETO, Gazz. chim. ital. 84, 536 [1954].
- 11) G. LEMME, Chemiker-Ztg. 27, 896 [1903].
- 12) A. SEYEWETZ, und GIBELLO, Bull. Soc. chim. France 3, 31, 691 [1904].
- 13) S. S. SADLER, Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health 76, 84 [1904].
- 14) Vgl. J. F. WALKER, Formaldehyde, S. 51, Verlag Reinhold, New York 1953.
- 15) H. STAUDINGER, R. SIGMER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsh. chem. Ges. 64 B, 398 [1931]; H. STAUDINGER, Liebigs Ann. Chem. 474, 238 und 249 [1929].
- 16) J. LÖBERING und V. RANK, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2331 [1937].
- 17) A. SCRABAL, W. STOCKMAIR und H. SCHREINER, Z. physik. Chem., Abt. A 169, 177 [1934].
- 18) M. DELÉPINE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 124, 816 [1897].
- 19) M. WADANO, C. TROYUS und K. HESS, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 174 [1934].
- 20) A. SCRABAL und R. LEUTNER, Österr. Chemiker-Ztg. 40, 235 [1937].
- 21) A. ILICETO, Gazz. chim. ital. 81, 786 [1951].
- 22) J. LÖBERING, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1844 [1936] und 70, 665 [1937]; J. LÖBERING und K. P. JUNG, ebenda 70, 2415 [1937], und Mh. Chem. 70, 281 [1937].
- 23) J. chem. Soc. [London] 127, 26 [1925].
- 24) A. ILICETO, Chim. e Ind. [Milano] 33, 212 [1951], und Ann. Chim. applicata 39, 703 [1949].
- 25) A. ILICETO, Ann. Chimica 40, 711 [1950].
- 26) R. SAUTERY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 884 [1949], und Ann. Chimie 7, 5 [1952].

der jeweiligen Verbindungen. Aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen erhält man das mittlere Mol.-Gew. und kann daraus die durchschnittliche Kettenlänge der gelösten Moleküle berechnen²⁷⁻³⁰.

UNTERSUCHUNGEN DER KERNMAGNETISCHEN RESONANZ

Prinzipiell schien es möglich, die Zusammensetzung des Polymerengemisches durch Messungen der kernmagnetischen Resonanz (NMR) zu ermitteln. Die CH₂-Gruppen in den verschiedenen Kettenmolekülen (I–VI) sind nicht gleich. Die CH₂-Gruppe der monomeren Verbindung I ist die eines Glykols, im Dimeren II sind zwei CH₂-Gruppen eines Halbacetals, im Trimeren III eine Vollacetal- und zwei Halbacetalgruppen vorhanden usw. Die Halbacetalgruppen in den verschiedenen Molekülen sind wieder nicht vollkommen gleichartig, weil sie mit verschiedenen langen Ketten verbunden sind; ebenso unterscheiden sich auch die Vollacetalgruppen, z. B. die Mittelgruppe im Trimeren und im Pentameren.



Die Unterschiede der CH₂-Gruppen wurden an den leicht rein erhältlichen Polymethylenglykoldiacetaten³¹) untersucht. Das Ergebnis zeigt Tab. 1. Neben der Protonenresonanz der Acetylgruppen findet man drei verschiedene Signale, nämlich eines für die monomere Verbindung, eines für die endständigen Halbacetal- und eines für mittelständige Vollacetalgruppierungen. Ein Unterschied zwischen den verschiedenen Halbacetalgruppen oder den verschiedenen Vollacetalgruppen untereinander ist nicht erkennbar. Weiter zeigen die Ergebnisse, daß die Intensität der Signale der Anzahl der CH₂-Gruppen proportional ist. Es läßt sich also in einem Gemisch der Diacetate der Gehalt an monomerer Verbindung und der Anteil end- und mittelständiger CH₂-Gruppen angeben.

Tab. 1. Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz an Polymethylenglykoldiacetaten

n	Anzahl d. Signale	Lage d. Signale in Hz *)		rel. Intensität
1	2	144		3:1
2	2	129		3:2
3	3	129	113	3:2:1
4	3	130	113	3:2:2
5	3	130	113	3:2:3
6	3	130	113	3:2:4

*) Bez. auf die Protonen der Acetylgruppen

27) B. TOLLENS und F. MAYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1566 [1888], und B. TOLLENS, F. MAYER und H. WHEELER, ebenda 21, 3508 [1888].

28) W. ESCHWEILER und G. GROSSMANN, Liebigs Ann. Chem. 258, 95 [1890].

29) F. AUERBACH und H. BARSCHALL, Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 22, 584 [1905].

30) S. BEZZI und A. ILCETO, Chim. e Ind. [Milano] 33, 213 [1951].

31) H. STAUDINGER und M. LÜTHY, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925].

Die Messung der kernmagnetischen Resonanz in wässrigen Lösungen wird durch die starke Absorption des Hydroxylwasserstoffs sehr erschwert. Da dieses Signal selbst in den konzentriertesten Formaldehydlösungen immer wesentlich intensiver ist als die Protonenresonanz der CH_2 -Gruppen, wird die letztere teilweise überdeckt. Durch Abkühlen oder Zugabe von Säure kann man die Signale zwar trennen, aber nicht genügend, um eine saubere quantitative Ausmessung zu ermöglichen. Diese Schwierigkeiten wurden überwunden durch NMR-Messung von Formaldehydlösungen *in schwerem Wasser*. In dem benutzten Lösungsmittel (99.7–99.9% D_2O) ist das OH-Signal so schwach, daß die Messung der CH_2 -Gruppen nicht gestört wird. Die so gewonnenen Spektren zeigen je nach Konzentration ein verschiedenes Aussehen. Im allgemeinen werden drei Signale mit wechselnder relativer Intensität und einem innerhalb der Fehlergrenze konstanten Abstand von 2.9 Hz gefunden. Die Banden sind sehr scharf und schmal, weshalb für die quantitative Auswertung im allgemeinen die Bandenhöhen gemessen wurden. In einigen Fällen wurden auch die Flächen unter den Kurven bestimmt. Die Ergebnisse aus den beiden Methoden sind praktisch gleich; nur bei geringeren Konzentrationen streuen die aus den Flächenmessungen gewonnenen Werte etwas weniger als die aus den Bandenhöhen.

In der ersten Versuchsreihe wurde der Apparat so eingestellt, daß für die konzentrierteste Probe die beste Auflösung erzielt wurde; mit dieser Einstellung wurden dann alle Proben 5–10mal gemessen. Die mittleren Bandenhöhen gibt Tab. 2 wieder. Das Ergebnis zeigt, daß das dem monomeren Methylenglykoldiacetat entsprechende Signal (H^1) in den meisten Fällen am intensivsten ist. Das den Endgruppen entsprechende Signal (H^2) ist in den konzentriertesten Proben intensiver als das Monomeren-signal, fällt aber mit sinkender Konzentration stärker ab. Das den Mittelgruppen der Diacetate entsprechende Signal (H^3) tritt nur bei höheren Konzentrationen auf. Aus den gefundenen Ergebnissen und der Gesamtkonzentration kann man daher für jede Probe den Gehalt an Monomerem, an End- und Mittelgruppen bestimmen.

Tab. 2. Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz von Formaldehydlösungen in schwerem Wasser bei konstanter Apparateinstellung (Methode 1)

	% Formaldehyd	mittlere rel. Signalintensität		
		H^1	H^2	H^3
1	22.22	74	88	15
2	20.22	70	76	10.8
3	17.60	65	57	7.0
4	14.81	68	52	6.0
5	10.44	43	21	2.2
6	7.45	47	16	1
7	6.78	42	12	0.5
8	4.51	28	5.5	—
9	2.86	20	2.5	—
10	2.24	9	1	—

Die gefundenen Werte streuen stark. Hierfür sind im wesentlichen zwei Gründe verantwortlich. Einmal ist es sehr schwer, die Apparateinstellung über mehrere Stunden hinweg konstant zu halten. Ferner war der Apparat auf die beste Wiedergabe der stärksten Bande eingestellt. Die kleineren Banden lassen sich unter solchen Bedingungen nur mit geringerer Genauigkeit messen.

Diese beiden Schwierigkeiten wurden in einer zweiten Versuchsreihe vermieden. Hier wurde für jede Probe auf das beste Auflösungsvermögen eingestellt, dann wurden etwa 20–40 Spektren aufgenommen und die relativen Signalintensitäten gemessen. Für einige Proben wurden für Messungen des Verhältnisses H^1/H^2 und H^2/H^3 verschiedene Empfindlichkeiten benutzt. Aus den relativen Signalintensitäten und der Gesamtkonzentration wurden die Gleichgewichtskonzentrationen von Methylenglykol, von End- und Mittelgruppen berechnet. Tab. 3 gibt die Durchschnittswerte der relativen Signalintensitäten und die daraus berechneten Konzentrationen wieder. Die angegebenen Fehler sind die mittleren Abweichungen der Einzelmessungen.

Tab. 3. Messung der kernmagnetischen Resonanz von Formaldehydlösungen in schwerem Wasser (Methode 2). Die angegebenen Fehler sind die mittleren Fehler aus 20–40 Bestimmungen

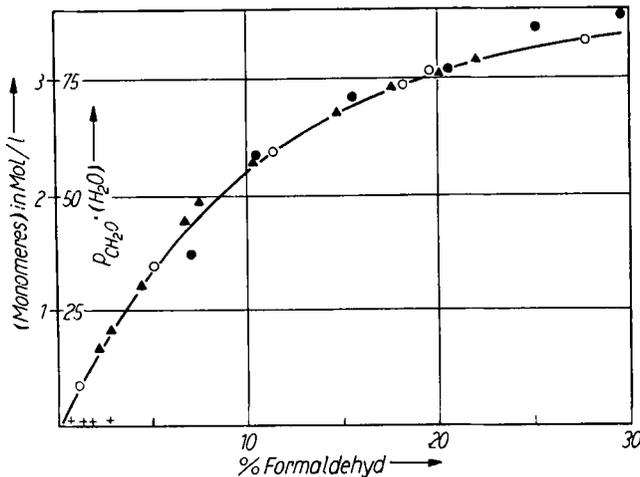
% Form- aldehyd	Relative Intensitäten der Signale			Ber. Konz. in Mol/l		
	H^2/H^1	H^3/H^1	H^3/H^2	Monom.	Endgr.	Mittelgr.
22.21	1.15 ± 0.09	0.202 ± 0.029	—	3.15	3.62	0.636
20.22	1.08 ± 0.06	0.153 ± 0.012	—	3.02	3.26	0.462
17.60	0.905 ± 0.068	0.111 ± 0.013	—	2.91	2.63	0.323
14.81	0.737 ± 0.026	0.0933 ± 0.0086	—	2.70	1.99	0.251
10.44	0.466 ± 0.026	0.0436 ± 0.0065	0.126 ± 0.014	2.28	1.06	0.134
7.46	0.271 ± 0.041	0.021 ± 0.003	0.0826 ± 0.0089	1.92	0.521	0.0430
6.78	0.269 ± 0.025	0.020 ± 0.006	0.0789 ± 0.005	1.75	0.471	0.0372
4.51	0.219 ± 0.020	—	0.0662 ± 0.0014	1.22	0.267	0.0177
2.86	0.165 ± 0.013	—	—	0.818	0.135	0.0033
2.24	0.122 ± 0.024	—	—	0.665	0.012	0.0015

Die Konzentration des Monomeren läßt sich mit der größten Genauigkeit bestimmen, weil die Konzentration der größeren Moleküle meist geringer ist und der Fehler bei ihrer Bestimmung nur wenig Einfluß auf das Ergebnis der Monomerenbestimmung hat. Für die Bestimmung des Monomerengehaltes ist außer der relativen Signalintensität die Bestimmung der Gesamtkonzentration des Formaldehydes nötig, die leicht und mit großer Genauigkeit ausgeführt werden kann. Die NMR-Messung liefert somit eine neue und unabhängige Methode zur Bestimmung des Monomeren im Gemisch. Da bei dieser Methode keine Veränderungen im System vorgenommen werden, wie z. B. bei der Dampfdruckmessung (Durchblasen von Stickstoff), und da keine Extrapolation nötig ist, wie bei der Titration, sondern im echten Gleichgewichtszustand gemessen wird, ist sie prinzipiell allen bisherigen Methoden überlegen.

Einen Vergleich der nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse der Monomerenbestimmungen zeigt Abbild. 1. Die Werte der Sulfit-Titration von ILICETO und die NMR-Werte fallen praktisch zusammen. Trägt man die Partialdrucke des Formaldehyds gegen die Gesamtkonzentration auf, so bekommt man ähnliche Kurven, die jedoch weniger gekrümmt sind. In die Dampfdruckkurven geht aber die Konzentration des Wassers mit ein³²⁾; um Kurven zu bekommen, die sich mit den

³²⁾ Der Partialdruck des Formaldehyds über den wässrigen Lösungen ist der Konz. der unhydratisierten Form proportional: $p_{CH_2O} \sim (CH_2(OH)_2)/(H_2O)$. Die Konzentration des Wassers ändert sich in einem Bereich von 0–30% Formaldehyd von 55 auf 35 Mol/l.

Titrationenwerten und den NMR-Messungen vergleichen lassen, muß man $p_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ gegen die Gesamtkonzentration auftragen. Solche Kurven zeigen genau den gleichen Verlauf wie die NMR- und Titrationskurven³³⁾.



Abbild. 1. Bestimmung von monomerem Formaldehyd in wässrigen Lösungen nach verschiedenen Verfahren: ● Sulfittitration; ○ Dampfdruck bei 35°; ▲ NMR und + Jodometrie

Völlig abweichend sind die Ergebnisse der Jodtitration von SAUTERY²⁶⁾. Da dieser jedoch bei konstantem pH und verschiedenen Konzentrationen einen konstanten Prozentsatz an Monomerem, bei konstanter Konzentration und steigendem pH einen stark steigenden Anteil von Monomerem gefunden hat, ist anzunehmen, daß die Jodtitration unter den gewählten Bedingungen unvollständig verläuft und je nach dem pH verschiedene Mengen des Monomeren erfaßt.

Neben der Monomerenbestimmung liefern die NMR-Messungen die bisher nur indirekt zugänglichen Konzentrationen der End- und Mittelgruppen. Wie zu erwarten, kommen in wässriger Lösung alle Glieder der Polymerenreihe vor, die längeren Ketten jedoch in geringerer Konzentration als die niedrigen Glieder der Reihe.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen findet ein Austausch der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome mit den Deuteriumatomen des Lösungsmittels nicht statt³⁴⁾. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Polymeren in schwerem Wasser unterscheidet sich wahrscheinlich nur unwesentlich von der in normalem Wasser. Da bei der Hydratisierung und Polymerisation gleich viele Wasserstoffbindungen gelöst wie gebildet werden, ist der durch die verschiedenen Energien der OH- bzw. OD- und C-OH- bzw. C-OD-

³³⁾ In Abbild. 1 sind die von BLAIR und LEDBURY²³⁾ gemessenen Partialdrücke angegeben. Die von diesen Autoren bei 20° gemessenen Partialdrücke sind etwa doppelt so groß wie die von AUERBACH und BARSCHALL²⁹⁾ bei 18° gemessenen Werte. Die Partialdrücke zeigen jedoch etwa die gleiche Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration. Einen ähnlichen Verlauf haben auch die von KORZHEV und ROSSINSKAYA (J. chem. Ind. (UdSSR) 12, 610 [1935]) und PIRET und HALL (Ind. Engng. Chem. 40, 661 [1948]) beim Siedepunkt gemessenen Drucke, während die von Auerbach und Barschall bei 100° gemessenen Partialdrücke bis zu einer Gesamtkonzentration von 29% ansteigen, dann abfallen und ab 32% wieder ansteigen.

³⁴⁾ W. D. WATERS, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 275 [1938].

Bindung verursachte Einfluß sicher gering. Der reine Lösungsmiteleinfluß läßt sich nur schwer abschätzen, weil wenig Vergleichsmaterial vorliegt. In Systemen, die unter Protonabspaltung dissoziieren, findet man in schwerem Wasser eine um den Faktor 3 kleinere Gleichgewichtskonstante³⁵⁾. Der Einfluß auf ein Gleichgewicht zwischen ungeladenen Molekülen ist wahrscheinlich viel geringer. Bei der Messung der Mutarotation in normalem und schwerem Wasser wurde keine Veränderung der Gleichgewichtslage festgestellt³⁶⁾.

Aus der Tatsache, daß die Monomerenbestimmungen nach der Sulfitmethode in Wasser und die Monomerenbestimmungen mit Hilfe der Kernresonanz in schwerem Wasser zum gleichen Ergebnis führen, kann man schließen, daß auch die Gleichgewichtskonstanten in beiden Lösungsmitteln gleich sind.

NÄHERUNGSVERFAHREN FÜR DIE POLYMERISATIONSGLEICHGEWICHTE

Aus den verschiedenen Untersuchungen über die Eigenschaften von wässrigen Formaldehydlösungen wurden eine Reihe von experimentellen Befunden gewonnen, die Rückschlüsse auf die Zusammensetzung solcher Lösungen erlauben. In Tab. 4 sind die verschiedenen Ergebnisse und die Untersuchungsmethoden zusammengefaßt.

Tab. 4. Verschiedene Eigenschaften von wässrigen Formaldehydlösungen und Methoden zu ihrer Untersuchung

Eigenschaft	Methode
Gesamtkonzentration Mol.-Gew., Zahl der Moleküle, mittl. Polymerisationsgrad Monomerenkonzentration	Titration Gefrierp.-Erniedrigung
Endgruppen Mittelgruppen	Titration extrapoliert, Dampfdruck, NMR NMR NMR

Die Ergebnisse der Mol.-Gew.-Bestimmungen stimmen nur annähernd überein. Abbild. 2 gibt die beiden zuverlässigsten Bestimmungen, nämlich die von Auerbach und Barschall sowie die von Illiceto wieder. Die ersteren liegen mit nur geringen Abweichungen auf einer Geraden.

Das Mol.-Gew. der monomeren Verbindung wird jedoch schon bei einer Formaldehydkonzentration von 2% erreicht. Es ist wahrscheinlich, daß die von diesen Autoren gemessenen Formaldehydlösungen noch etwas Methanol enthielten. Illicetos Werte streuen stark und liegen im allgemeinen etwa 10% über den Werten von Auerbach und Barschall. Berechnet man aus den NMR-Daten das zu erwartende Mol.-Gew., so bekommt man eine Kurve, die zwischen den Werten der beiden Autoren liegt.

Seit den ersten Mol.-Gew.-Bestimmungen an wässrigen Formaldehydlösungen hat es verschiedene Versuche gegeben, das anomale Verhalten dieser Lösungen zu erklären. Die erste Deutung stammt von F. AUERBACH und H. BARSCHALL^{29,37)}, die die Gleichgewichte

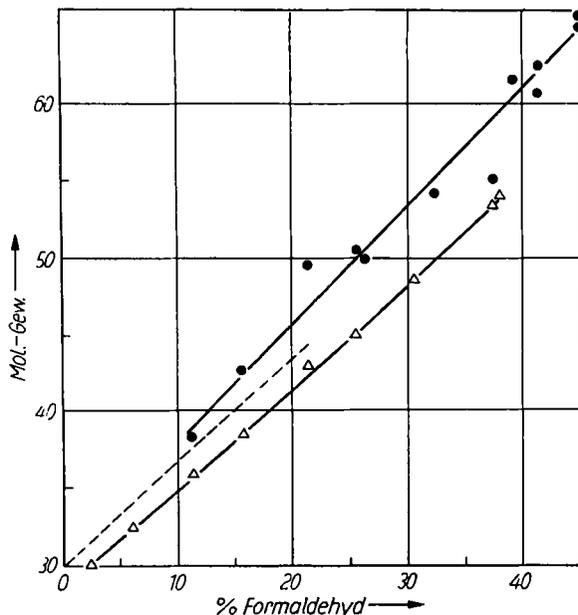
$$K_2 = \frac{(\text{Mon})^2}{(\text{Dim})(\text{H}_2\text{O})} \quad K_3 = \frac{(\text{Mon})^3}{(\text{Tri})(\text{H}_2\text{O})} \quad K_4 = \frac{(\text{Mon})^4}{(\text{Tet})(\text{H}_2\text{O})}$$

³⁵⁾ G. BRIGLEB, Z. Naturforsch. **4a**, 171 [1949]; H. TAUBE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 524 [1960]; G. DAHLGREN und F. A. LONG, ebenda **82**, 1303 [1960].

³⁶⁾ J. NICOLLE und F. WEISBUCH, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **240**, 1340 [1955] und **243**, 842 [1956].

³⁷⁾ Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **27**, 183 [1901].

untersuchten und fanden, daß der zweite Ausdruck mit dem Wert 2.4 bis 37.7% Gesamtkonzentration recht gut erfüllt wird. Die Werte streuen zwar, zeigen aber keinen Gang. Daraus schlossen Auerbach und Barschall, daß im Gleichgewicht nur, oder im wesentlichen nur, Monomeres und Trimeres vorhanden sind. Demgegenüber konnte STAUDINGER aus Formaldehydlösungen Kettenpolymere verschiedener Länge isolieren³⁸⁾ und fand kein Anzeichen



Abbild. 2. Mol.-Gew.-Bestimmungen von Formaldehyd in wässrigen Lösungen. Ergebnisse von Auerbach und Barschall $\Delta\Delta\Delta$; Illiceto $\bullet\bullet\bullet$; ber. aus NMR Daten ---

für eine besondere Begünstigung der Dreierkette. SCRABAL kritisierte die Deutung aus kinetischer Sicht³⁹⁾. Da der Aufbau und Abbau vermutlich nur an den Kettenenden erfolgt, müssen im Gleichgewicht auch die Zwischenstufen, d. h. das Dimere und vermutlich auch das Tetramere vorhanden sein. F. WALKER⁴⁰⁾ faßt alle Ergebnisse der Dampfdruck- und Mol.-Gew.-Bestimmungen zusammen und findet sie mit dem System von Auerbach und Barschall im Einklang stehend, wenn man annimmt, daß das Polymere, das mit dem Monomeren im Gleichgewicht vorliegt, nicht das Trimere selbst ist, sondern ein Gemisch, dessen durchschnittliches Verhalten am besten durch das Trimere repräsentiert wird.

Auf Grund ihrer Mol.-Gew.-Bestimmungen und der Konzentration des nach der Sulfitmethode bestimmten monomeren Formaldehyds nehmen ILICETO und Mitarbb.^{24,41)} an, daß in Lösung verschiedene, lange Kettenpolymere vorliegen und daß in erster Näherung alle Gleichgewichtskonstanten gleich sind, daß also der Ausdruck

$$\frac{(\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_n + m\text{H})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_m\text{H})(\text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H})}$$

³⁸⁾ H. STAUDINGER, Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, S. 248, Springer Verlag, Berlin 1932.

³⁹⁾ A. SCRABAL, Österr. Chemiker-Ztg. 41, 32 [1938]; vgl. A. SCRABAL und Mitarbb., Z. physik. Chem. 99, 290 [1921]; 103, 451 [1923]; 111, 98 und 109 [1924]; 119, 305 [1926]; 122, 349 und 357 [1926].

⁴⁰⁾ J. physik. Chem. 35, 1104 [1931].

⁴¹⁾ S. BEZZI, N. DALLAPORTE, G. GIACOMETTI und A. ILICETO, Gazz. chim. ital. 81, 915 [1951].

von der Kettenlänge unabhängig ist. Da die Einzelgleichgewichte der Messung nicht zugänglich sind, wird über alle Gleichgewichte summiert. Der so gefundene Wert

$$\frac{\Sigma(\text{Acetalbindgn.})(\text{H}_2\text{O})}{\Sigma(\text{Endgr.})^2}$$

hat einen annähernd konstanten Wert von 1.1.

Als nächsten Schritt nahmen Iliceto und Mitarbb. an, daß für die Bildung einer Halbacetalbindung (aus zwei monomeren Molekülen) und einer Vollacetalbindung (aus einem höheren Polymeren und Monomerem) verschiedene Gleichgewichte bestehen, daß also

$$\frac{(\text{Dim})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Mon})^2} = K_D \neq K_P = \frac{(\text{Polym}_{n+1})(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Polym}_n)(\text{Mon})}$$

ist. Da die Konzentration des Dimeren unbekannt ist, wurde eine statistische Methode entwickelt, die aus dem Monomerengehalt und dem mittleren Polymerisationsgrad das Verhältnis K_P/K_D berechnet. Dieser Wert wurde im Mittel zu 1.6 gefunden. Die Ergebnisse für K_D und K_P sind nicht unabhängig von der Konzentration, sondern steigen um 20% über den untersuchten Bereich von 5 bis 45% Gesamtkonzentration. Da die experimentellen Ergebnisse sich bereits durch so grobe Annäherungen wie die von Auerbach und Barschall gut deuten lassen, und eine Gleichgewichtskonstante ohne Gang geben, sollte hier die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nicht übersehen werden.

Mit den neu hinzugekommenen Daten, nämlich der Konzentration von End- und Mittelgruppen haben wir ebenfalls einige Näherungsrechnungen versucht. Wir haben dabei angenommen, daß in Lösung Kettenpolymere verschiedener Länge vorkommen und daß die Gleichgewichtskonstanten verschieden sein können. Die gemessenen Werte entsprechen

$$(\text{Endgr}) = 2 (\text{Dim}) + 2 (\text{Tr}) + 2 (\text{Te}) + 2 (\text{Pe}) + \dots \quad (\text{a})$$

$$(\text{Mittelgr}) = (\text{Tr}) + 2 (\text{Te}) + 3 (\text{Pe}) + \dots \quad (\text{b})$$

Der Ausdruck $(\text{Endgr})(\text{H}_2\text{O})/(\text{Mon})^2$ erreicht mit abnehmender Gesamtkonzentration einen konstanten Wert, nämlich K_D . Mit diesem Wert kann man rückwärts die Dimerenkonzentration in den verschiedenen Lösungen berechnen. Die Differenz zu den gefundenen Endgruppenwerten wird durch höhere Polymere verursacht. Das gleiche Verfahren kann man weiterführen und so die Konstanten für Trimeres, Tetrameres usw. berechnen. Die Ergebnisse sind $K_D = 4.60 \pm 0.05$, $K_{\text{Tr}} = 6 \pm 2$, $K_{\text{Te}} \sim 8$, $K_P \sim 2$. Bei den Gleichgewichtskonstanten für die höheren Glieder wird die Methode sehr ungenau. Mit den Konzentrationen des Monomeren und der Mittelgruppen kann man eine entsprechende Näherungsrechnung durchführen. Der Ausdruck $(\text{Mittelgr})(\text{H}_2\text{O})^2/(\text{Mon})^3$ nähert sich mit abnehmender Konzentration dem Wert $K_D \cdot K_{\text{Tr}}$. Aus der Differenz zwischen den rückwärts berechneten Werten der Konzentration an Trimerem und den gefundenen Werten für die Konzentration der Mittelgruppen kann man wieder die Konzentration an Tetramererem, Pentamerem usw. bestimmen und die Gleichgewichtskonstanten für diese Kettenglieder berechnen. Das Ergebnis ist: $K_D \cdot K_{\text{Tr}} = 27.5 \pm 0.5$, $K_{\text{Te}} \sim 1.5$, $K_P \sim 5$. Auch hier sind die Werte für K_{Te} und K_P sehr unsicher.

Aus den Ausdrücken (a) und (b) findet man

$$(\text{Endgr}) - (\text{Mittelgr}) = 2 (\text{Dim}) + (\text{Tr}) - (\text{Pe}) - 2 (\text{Hex}) - \dots$$

Für geringe Konzentrationen ergibt dieser Ausdruck wieder einen Wert für K_D und aus der Differenz zwischen den berechneten Dimerenkonzentrationen und dem ex-

perimentellen Wert (Endgr) —(Mittelgr) findet man die Konzentration an Trimerem, Pentamerem usw. Die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten sind: $K_D = 4.3 \pm 0.2$, $K_{Tr} \sim 8$. K_P kann wegen der großen Ungenauigkeit nicht mehr bestimmt werden.

Aus den drei Werten für Monomeren-, Endgruppen- und Mittelgruppenkonzentration findet man den Ausdruck $(\text{Mittelgr})(\text{H}_2\text{O})/(\text{Endgr})(\text{Mon})$, der sich mit fallender Gesamtkonzentration dem konstanten Wert von K_{Tr} nähert. Der auf diese Weise gefundene Wert ist $K_{Tr} = 6.5 \pm 0.1$.

Die Ergebnisse der verschiedenen Näherungsrechnungen gibt Tab. 5. Die Extrapolationen auf die Gesamtkonzentration Null wurden graphisch ausgeführt. Die in der Tabelle angegebenen Fehler sollen anzeigen, mit welcher Genauigkeit man aus den Kurven die Gleichgewichtskonstanten bei dieser Konzentration bestimmen kann.

Tab. 5. Ergebnis der Näherungsrechnungen

	K_D	K_{Tr}	K_{Te}	K_P
1	4.60 ± 0.05	6 ± 2	~ 8	~ 2
2		6.3 ± 0.5	~ 2	~ 5
3	4.3 ± 0.2	~ 8		
4		6.5 ± 0.1		

Unsere Untersuchungen, deren Hauptzweck die Bestimmung der Monomerenkonzentration war, erstreckten sich über einen Konzentrationsbereich von 2–22% Formaldehyd. Die höheren Glieder der Polymerenreihe sind in solchen Lösungen nur in geringer Konzentration vorhanden und die berechneten Gleichgewichtskonstanten sind entsprechend unsicher. Mit guter Annäherung lassen sich nur die Werte von K_D und K_{Tr} angeben. Von den Konstanten für die höheren Glieder kann man nur sagen, daß sie von der gleichen Größenordnung sind.

Wir sind dem NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Lösungen von Formaldehyd in schwerem Wasser wurden wie folgt hergestellt. Käufliche Formaldehydlösung wurde unter Normaldruck destilliert, bis etwa ein Drittel übergegangen war. Aus der verbleibenden Lösung, die nur noch wenig Methanol enthält, wurde durch Zusatz von Natronlauge das β -Polyoxymethylenglykol gefällt, wie von AUERBACH und BARSCHALL beschrieben. Das gewaschene und i. Vak. über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt wurde zur Herstellung von wasserfreiem Formaldehyd benutzt. Die Apparatur bestand aus 4 aneinandergeschmolzenen Kühlfällen, deren inneres Rohr einige cm über dem Boden aufhörte. Die erste Kühlfalle wurde mit etwa 50 g β -Polyoxymethylenglykol, die zweite mit 10 g Phosphorpentoxyd und die vierte mit 10 ccm D_2O gefüllt. Durch Erhitzen der ersten Falle im Ölbad wurde Formaldehyd in die zweite, auf -40° gekühlte Falle übergetrieben. Nachdem sich in der zweiten Falle etwa 20 ccm Formaldehyd kondensiert hatten, wurde nicht weiter erhitzt. Nun wurde die Falle 3 auf -40° gekühlt und die Falle 2 in Eiswasser gestellt, wobei der Formaldehyd in die Falle 3 überdestillierte. Die in ihr aufgefangene klare Flüssigkeit ließ man anschließend auf -6° kommen und leitete das langsam entweichende Gas über das schwere Wasser. Das dabei entstehende Gemisch, viel ungelösten Paraformaldehyd

enthaltend, wurde nach Zusatz von einigen ccm schwerem Wasser in einem zugeschmolzenen Kolben mehrere Stdn. auf 75° erhitzt, wobei sich alles löste. Der Formaldehydgehalt dieser Stammlösung wurde jodometrisch bestimmt. Durch Verdünnen der Stammlösung wurden die Proben hergestellt.

Zur Messung der NMR-Spektren diente ein Varian 40-MHZ-Gerät.

RUDOLF TSCHESCHE, KOICHI KOMETANI, FRIEDRICH KOWITZ und GÜNTHER SNATZKE

Über die Alkaloide aus *Lobelia syphilitica* L., I

Aus der Biochemischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts
der Universität Hamburg und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. Juni 1961)

In *Lobelia syphilitica* L. wurde mit Hilfe der Dünnschicht- und Papierchromatographie eine Vielzahl von Alkaloiden nachgewiesen. Sieben der petrolätherlöslichen Basen konnten durch Verteilungs- und Adsorptionschromatographie rein isoliert und als Salze kristallisiert erhalten werden. Fünf dieser Alkaloide ließen sich in ihrer Konstitution aufklären.

Während die Alkaloide aus *Lobelia inflata* L. von H. WIELAND und CL. SCHÖFF¹⁾ ausführlich untersucht worden sind, konnte aus *Lobelia syphilitica* L. bisher erst eine Base, das Lophilin, von E. STEINEGGER und F. EGGER²⁾ als kristallines Hydrochlorid rein isoliert werden. Daneben hatten dieselben Autoren noch ein weiteres Kristallinat erhalten, das aber nach späteren Untersuchungen ein Gemisch von mindestens drei Alkaloiden war³⁾.

Vor einigen Jahren erhielten wir nun größere Mengen⁴⁾ eines Rohbasen-Auszugs dieser pharmakologisch nicht uninteressanten Droge⁵⁾; über die Untersuchung der petrolätherlöslichen Alkaloide wird im folgenden berichtet.

Um einen Überblick über die Anzahl und die Mengenverteilung der petrolätherlöslichen Basen zu gewinnen, wurde zunächst nach einem geeigneten System für die Papierchromatographie gesucht. Die guten Erfolge, die an unserem Institut mit der „reversed phase-Chromatographie“ zu erzielen waren⁶⁾, veranlaßten uns, auch hier Alkohol/Wasser/Formamid-Gemische anzuwenden, nur wurde wegen der Basennatur der zu trennenden Stoffe eine Säure

¹⁾ a) Vgl. die Zusammenfassung von L. MARION in R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, *The Alkaloids*, Bd. I, S. 189, Academic Press Inc., New York 1949; b) C. SCHÖFF und TH. KAUFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **608**, 88 [1957].

²⁾ *Pharmac. Acta Helvetiae* **27**, 113, 207 [1952].

³⁾ H. SCHMID und E. STEINEGGER, *Pharmac. Acta Helvetiae* **32**, 205 [1957].

⁴⁾ Herrn Dr. WADEL von der CHEMISCHEN FABRIK PROMONTA GMBH, Hamburg, danken wir auch hier sehr für die freundliche Überlassung des Ausgangsmaterials.

⁵⁾ M. CARON und M. MASCRÉ, *Bull. Sci. pharmacol.* **40**, 519 [1933].

⁶⁾ R. TSCHESCHE, G. GRIMMER und F. SEEHOFER, *Chem. Ber.* **86**, 1235 [1953].