

Die strahlenchemische Carbonylierung von Formaldehyd

Von

D. Seitner und N. Getoff

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr (BRD), und Institut für Radiumforschung und Kernphysik
der Österr. Akademie der Wissenschaften, A-1090 Wien, Boltzmannngasse 3.

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1969)

Zur Aufklärung der Reaktivität des CHO-Radikals und seiner hydratisierten Form, $\text{CH}(\text{OH})_2$, im Hinblick auf den Carbonylierungsprozeß wurde die Glyoxalbildung bei der Radiolyse von 0,01*m*-Formaldehyd in Gegenwart von Argon bzw. CO untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Bestrahlung von CO in wäßr. Lösung zunächst CHO-Radikal entsteht, während Formaldehyd sofort dessen hydratisierte Form liefert. Auf Grund der Abhängigkeit der Glyoxalausbeute von Strahlendosis, Dosisleistung, Konzentration des Formaldehydes und pH-Wert ergab sich, daß das CHO-Radikal die entscheidende Rolle bei der strahlenchemischen Carbonylierung spielt.

Radiation Induced Carbonylation of Formaldehyde

In order to study the reactivity of the CHO radical and of its hydrated form, $\text{CH}(\text{OH})_2$, in respect to the carbonylation process, the formation of glyoxal as a radiolytic product from 0.01*M*-formaldehyde in the presence of argon or carbon monoxide resp. was investigated. It was established that the irradiation of aqueous carbon monoxide primarily causes the formation of the CHO radical whereas formaldehyde immediately gives rise to its hydrated form. The different glyoxal yields obtained under various experimental conditions (dose, dose rate, concentration of formaldehyde, change of pH) provided evidence, that the CHO radical is the main carbonylating agent.

1. Einleitung

Organische Substanzen in wäßrigen kohlenmonoxidhaltigen Lösungen können unter dem Einfluß ionisierender Strahlung¹⁻⁵ sowie von UV-Licht^{6,7} carbonyliert werden. Die strahlenchemische Reduktion von Kohlenmonoxid⁸⁻¹⁰ sowie der Carbonylierungsprozeß¹⁻⁷ lassen sich durch die intermediäre Bildung von CHO bzw. dessen hydratisierter Form CH(OH)₂ erklären. Die Entstehung des CHO-Radikals wurde auch durch Elektronenspinresonanz-Messungen bei Bestrahlung von eingefrorenem Formaldehyd (77° K) mit Gamma- und Röntgenstrahlung¹¹ festgestellt. Die Ausbeuten bei der strahlenchemischen Carbonylierung organischer Verbindungen in wäßriger Lösung sind aber durch die geringe Sättigungskonzentration des Kohlenmonoxids im Wasser (10⁻³ Mol/l) und die sehr begrenzte Bildung von CHO- bzw. von CH(OH)₂-Radikalen sehr klein.

Es sollte nun untersucht werden, ob auch die durch die Bestrahlung von Formaldehyd gebildeten Radikale Carbonylierungsreaktionen eingehen können. Im zutreffenden Falle ließe sich der Nachteil einer zu geringen Löslichkeit der radikalliefernden Verbindung umgehen. Ferner sollte geklärt werden, welche der beiden Formen, CHO oder CH(OH)₂, für den strahlenchemischen Carbonylierungsprozeß in wäßriger Lösung von Bedeutung ist. Zu diesem Zweck wurde der Formaldehyd als Quelle für die CH(OH)₂-Radikale verwendet, Kohlenmonoxid dagegen für die primäre Bildung von CHO-Radikalen. Als Carbonylierungssubstrat diente dabei der Formaldehyd selbst. Die Rolle von CHO bzw. CH(OH)₂ bei der Carbonylierung von Formaldehyd wurde anhand der Glyoxalbildung unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Außerdem wurde zum Vergleich auch die Radiolyse von Glyoxal in Gegenwart von Argon bzw. von CO studiert.

¹ J. Holian, G. Scholes und J. J. Weiss, Nature [London] **191**, 1386 (1961).

² J. Holian, Dissertation, Radiation Chemistry of Aqueous Systems Containing Carbon Monoxide, Universität Durham, King's College, Newcastle upon Tyne, England (1965).

³ N. Getoff und D. Seitner, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **51**, 27 (1966).

⁴ D. Seitner, Dissertation, Die strahlenchemische Carbonylierung organischer Substanzen, Universität Wien (1967).

⁵ D. Seitner und N. Getoff, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **66**, 22 (1969).

⁶ N. Getoff und H. P. Lehmann, im Druck.

⁷ W. Zich und N. Getoff, Mh. Chem. **100**, 1745 (1969).

⁸ Y. Raef und A. Swallow, Trans. Farad. Soc. **59**, 1631 (1963).

⁹ Y. Raef und A. Swallow, J. Physic. Chem. **70**, 4072 (1966).

¹⁰ N. Getoff, Z. Naturforsch. **17b**, 87, 751 (1962).

¹¹ R. Marx und C. Chachaty, J. Chim. Physique **58**, 527 (1961).

2. Experimentelles

2.1. Bestrahlungsquelle und Dosimetrie

Die ^{60}Co - γ -Quelle besaß eine Aktivität von $2 \cdot 10^4$ Curie und eine Dosisleistung von $9,9 \cdot 10^4 \text{ rad} \cdot \text{min}^{-1}$ (bzw. $6,2 \cdot 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)¹². Die absorbierte Strahlendosis wurde sowohl unter Anwendung des Fricke-Dosimeters mit $G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$ als auch des Eisen/Kupfer-Dosimeters mit $G(\text{Fe}^{3+}) = 0,7$ wiederholt bestimmt. Die zeitliche Änderung der Dosisleistung wurde stets berücksichtigt.

2.2 Herstellung der Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen wurden dreifach destill. Wasser und p. a.-Reagentien verwendet. Das CO wurde einer Stahlflasche entnommen und durch 70proz. KOH von CO_2 befreit. Der Sauerstoff wurde durch eine alkal. Dithionitlösung¹³ sowie durch eine stabilisierte CrCl_2 -Lösung (Ruhchemie, Oberhausen) entfernt. Das so erhaltene CO war frei von CO_2 und enthielt nur mehr 0,05% O_2 ; N_2 (bis 0,4%) und H_2 (bis 0,5%) konnten nicht entfernt werden.

Die Proben wurden jeweils durch 40 Min. dauerndes Durchleiten von CO gesättigt. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurden H_2SO_4 bzw. NaOH verwendet. Die Bestrahlungsgefäße (50 ml) waren aus Pyrex-Glas und wurden vor der Verwendung durch Bestrahlung gebräunt.

2.3. Analyse der Produkte

Die quantitative Bestimmung von Glyoxal und Formaldehyd bereitet infolge des gleichartigen chemischen Charakters dieser Substanzen beträchtliche Schwierigkeiten. Die Glyoxalbestimmung nach *Wise* et al.¹⁴ ist zwar spezifisch, wird jedoch durch die relativ große Menge an Formaldehyd in der Lösung gestört, da dieser mit Dianilinoäthan ebenfalls reagiert. Die Absorptionsmaxima der Reaktionsprodukte vom Formaldehyd und Glyoxal liegen zwar genügend weit auseinander, doch tritt durch den großen Formaldehydüberschuß eine störende Überlagerung ein. Es wurde daher in Anlehnung an *Banks* et al.¹⁵ ein Verfahren ausgearbeitet, das die gleichzeitige quant. Bestimmung von Glyoxal und Formaldehyd auch unter den vorliegenden Bedingungen erlaubt. Es beruht auf der spektrophotometrischen Messung der Absorption der 2,4-Dinitrophenylhydrazone beider Aldehyde in alkohol. NaOH. Für diesen Zweck wurden 3 ml bestrahlter Probe mit 3 ml einer salzsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (1 g 2,4-DNPH, gelöst in 500 ml 1*n*-HCl) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach ca. 30 Min. mit 5 ml 1*n*-NaOH versetzt, mit 95proz. Äthanol auf 50 ml aufgefüllt und das gesamte Spektrum zwischen 4000—6000 Å gegen eine entsprechende Blindprobe aufgenommen. Zur Bestimmung von Glyoxal wurde die Extinktion des Maximums bei $\lambda = 5750 \text{ Å}$ ($\epsilon = 2160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und für die von Formaldehyd die Extinktion des Maximums bei $\lambda = 4300 \text{ Å}$

¹² H. Krönert und G. O. Schenck, Chem. Ing. Techn. **35**, 641 (1963).

¹³ O. Glemser, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 572; Stuttgart (1960).

¹⁴ C. Wise, C. Mehlretter und J. van Cleve, Analyt. Chem. **31**, 1241 (1959).

¹⁵ T. Banks, C. Vaughn und L. Marshall, Analyt. Chem. **27**, 1348 (1955).

($\epsilon = 390 M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) abgelesen. Die Konzentration der gebildeten Produkte wurde durch Vergleich der Extinktion der bestrahlten Proben mit Eichlösungen bestimmt. Bestrahlte Proben, die relativ viel Formaldehyd enthielten, wurden bei Parallelbestimmungen so weit verdünnt, daß ein teilweises Überlappen der Absorptionsspektren beider Dinitrophenylhydrazone vermieden wurde. Dies ist möglich, da das Maximum des Glyoxals einen weit größeren ϵ -Wert aufweist als das des Formaldehyds.

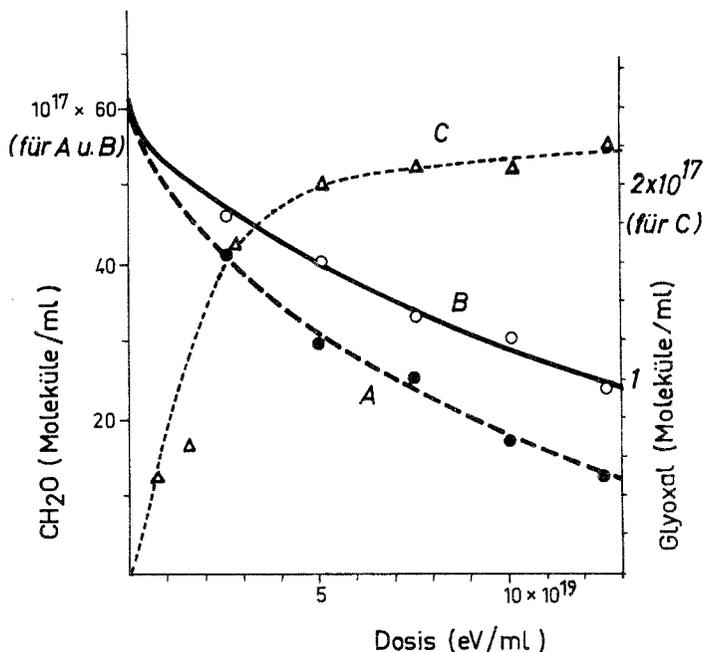


Abb. 1. Radiolyse von Formaldehyd (Kurve A und B) und Bildung von Glyoxal (Kurve C) als Funktion der Strahlendosis.

Ausgangslösung: $10^{-2}m$ -Formaldehyd

Kurve A: unter Argonsättigung

Kurve B und C: unter CO-Sättigung

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung von Glyoxal ist sowohl durch die Radiolyse von Formaldehyd als auch durch die Reduktion von Kohlenmonoxid möglich. Es wurde zunächst die Radiolyse von wäßrigen Formaldehydlösungen, die mit Argon bzw. CO gesättigt waren, untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 (Kurve A und B) gezeigt. Der Abbau des Formaldehyds erfolgte verhältnismäßig langsam und gibt damit einen Hinweis auf die strahlenchemische Stabilität dieser Verbindung. Bei der Radiolyse des mit Argon gesättigten Formaldehyds konnten nur sehr geringe Mengen an Glyoxal, z. B. $0,3 \cdot 10^{17}$ Moleküle/ml Lösung bei einer Dosis von $12,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml,

nachgewiesen werden. In Gegenwart von CO war die Glyoxalausbeute bedeutend höher (s. Abb. 1, Kurve C). Oberhalb der Dosis von $5 \cdot 10^{19}$ eV/ml herrscht für den Auf- und Abbau des Glyoxals ein strahlenchemisches Gleichgewicht. Aus der Kurve C, Abb. 1, wurde G_A (Glyoxal) = 0,8* berechnet. Dieser Wert ist mit G_A (Glykolaldehyd) = 0,7, das bei der

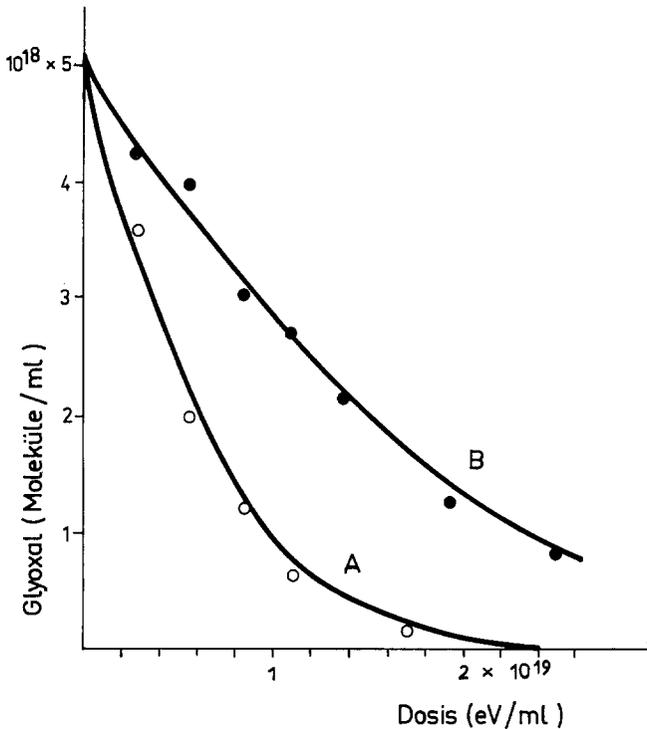


Abb. 2. Abbau von Glyoxal in Abhängigkeit von der Strahlendosis.

Kurve A: unter Argonsättigung

Kurve B: unter CO-Sättigung

Carbonylierung von $10^{-2}m$ -Methanol bei pH 5,4 erhalten wurde³, vergleichbar.

Um eine Information über den strahlenchemischen Abbau von Glyoxal zu erhalten, wurde eine $0,0085m$ -Glyoxallösung in Abwesenheit und in Gegenwart von CO bestrahlt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Radiolyse des wäßrigen Glyoxals verlief unter Argonsättigung (s. Kurve A, Abb. 2) viel schneller als unter Sättigung mit CO

* G -Wert = Anzahl der abgebauten bzw. der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie. G_A -Wert = Anfangs- G -Wert, wird aus dem linearen Teil der entsprechenden Kurve berechnet. Er zeigt die Ausbeute eines Produktes vor Beginn der Radiolyse.

(Kurve B). Aus dem Verlauf beider Kurven wurden die entsprechenden G_A -Werte der Glyoxalradiolyse berechnet. Im Fall A (Argonsättigung) ist $G_A(-\text{Glyoxal}) = 60$, während im Fall B (CO-Sättigung) der Abbauprozess mit einem Faktor von 2,4 geringer ist, nämlich $G_A(\text{Glyoxal}) = 25$. Aus dem Verlauf der Kurven in Abb. 2 sowie aus der Differenz der G_A -Werte der Glyoxalradiolyse ist klar, daß das Kohlenmonoxid im Wettbewerb um

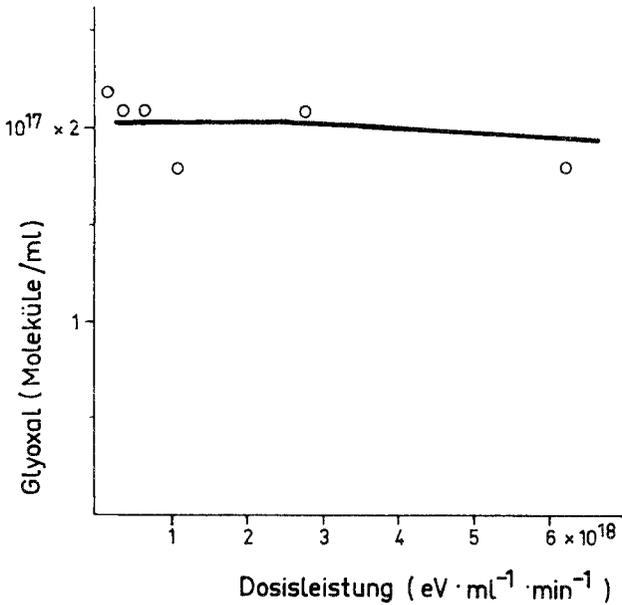


Abb. 3. Bildung von Glyoxal als Funktion der Dosisleistung.

Lösung: $10^{-2}m\text{-CH}_2\text{O}$

Dosis: $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml

die Primärprodukte der Wasserradiolyse gegen das Glyoxal — und trotz dessen Überschuß — konkurrenzfähig ist. Dies ist beim Glykolaldehyd, der als Produkt bei der Carbonylierung von Methanol entsteht, nicht der Fall³.

Weiters wurde noch untersucht, ob der strahlenchemische Aufbau von Glyoxal in wäbr. Lösung von der Dosisleistung abhängt. Abb. 3 zeigt die Glyoxalausbeute bei der Bestrahlung einer CO-gesättigten $10^{-2}m$ -Formaldehydlösung als Funktion der Dosisleistung bei einer Gesamtdosis von $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml. Wie aus dem Verlauf der Kurve ersichtlich ist, konnte im vorliegenden System kein Einfluß der Dosisleistung auf die Ausbeute an Carbonylierungsprodukt festgestellt werden.

Die Abhängigkeit der strahlenchemischen Glyoxalbildung von der Formaldehydkonzentration konnte nur bis zu einem Formaldehydgehalt von 10^{-2} Mol/l untersucht werden. Alle Lösungen waren mit CO gesättigt.

Die bis zu dieser Konzentration erhaltene Kurve ist in Abb. 4 wiedergegeben. Sie entspricht in ihrem Verlauf weitgehend der Kurve, die bei der Carbonylierung von Methanol unter gleichen Bedingungen erhalten wurde. Aus dem Verlauf der Kurve geht hervor, daß bei geringeren Formaldehydkonzentrationen die Primärprodukte der Wasserradiolyse vorzugsweise vom CO abgefangen werden. Erst bei höheren Konzentrationen ($> 10^{-3}m$ -

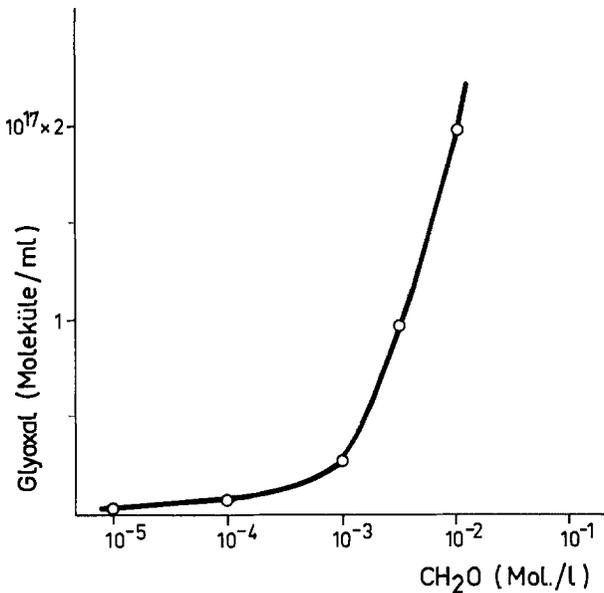


Abb. 4. Bildung von Glyoxal in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration.

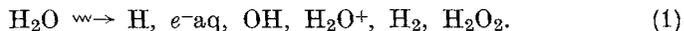
Dosis: $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml

Formaldehyd) steigt die Ausbeute an Glyoxal rapide an. Dieser Sachverhalt deutet auch auf die geringere Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds hin.

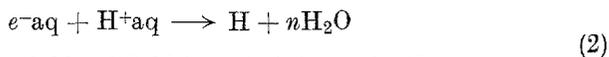
Schließlich wurde auch die Glyoxalbildung als Funktion des pH-Wertes bei der Bestrahlung (Dosis: $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml) von 0,01*m*-Formaldehyd, gesätt. mit CO, untersucht (s. Abb. 5). Die Kurve zeigt ein Maximum bei pH = 1,5; sie verläuft sehr ähnlich wie die entsprechende Kurve bei der Carbonylierung von Methanol³.

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß die Bildung von Glyoxal auf Grund von Wettbewerbsreaktionen zwischen CO und Formaldehyd um die Primärprodukte der Wasserradiolyse erfolgt.

Die Bruttoreaktion der Radiolyse des Wassers wird folgendermaßen formuliert:



In saurem Medium reagieren die „solvatisierten Elektronen“ (e^-_{aq}) mit den Hydroniumionen (H^+_{aq}) zu H-Atomen:



$$k_2 = 2,36 \cdot 10^{10} M^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (pH 4—5)}^{16}.$$

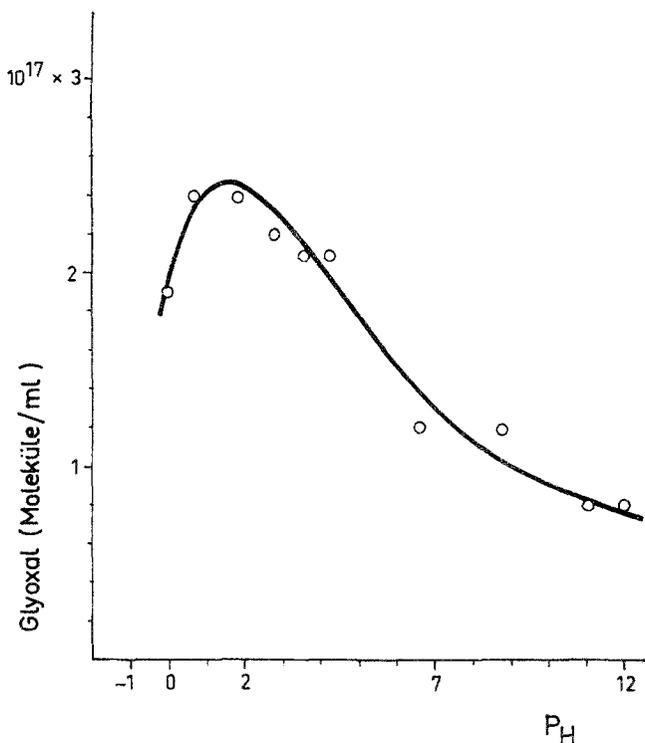


Abb. 5. Bildung von Glyoxal in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Lösung: $10^{-2}m$ - CH_2O , gesättigt mit CO

Dosis: $2,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml

Umgekehrt führen die H-Atome in alkalischer Lösung zur Bildung von e^-_{aq} :

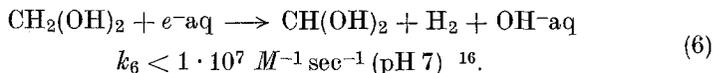
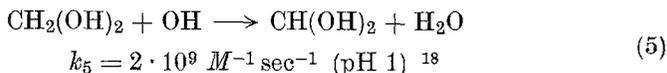
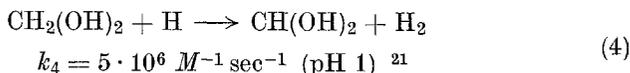


$$k_3 = 2,3 \cdot 10^7 M^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ (pH > 10)}^{17}.$$

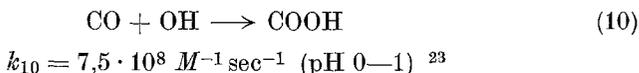
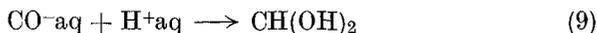
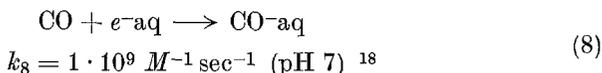
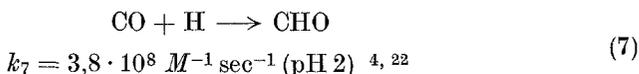
Der Formaldehyd liegt in wäbr. Lösung in hydratisierter Form vor¹⁸⁻²⁰. Er reagiert mit H, OH und e^-_{aq} unter H-Abspaltung:

¹⁶ S. Gordon, E. Hart, M. Matheson, J. Rabani und J. Thomas, Disc. Faraday Soc. **36**, 193 (1963).

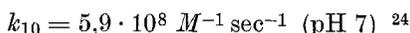
¹⁷ J. Rabani, in „Solvated Electron“, Adv. in Chem. Ser. **50**, 242 (1965).



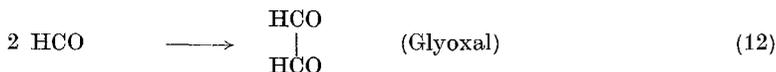
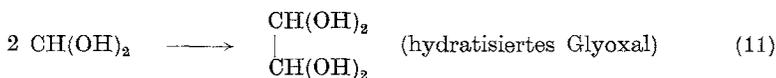
Kohlenmonoxid geht bei der Bestrahlung in wäßr. Lösung folgende Reaktionen ein:



bzw.



Das $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikal ist die hydratisierte Form des CHO -Radikals. Beide Radikalformen können zur Bildung von Glyoxal führen, nämlich:



Auf Grund der Ergebnisse in Abb. 1 und 2 kann angenommen werden, daß die Bildung von Glyoxal hauptsächlich in Gegenwart von Kohlenmonoxid nach Reaktion (7) und (12) erfolgt. Dies bedeutet, daß die

¹⁸ E. J. Hart, J. Thomas und S. Gordon, Rad. Research Suppl. **4**, 74 (1964).

¹⁹ R. Bieber und G. Trümpler, Helv. chim. Acta **30**, 1860 (1947).

²⁰ J. Walker, Formaldehyde, 3. Aufl., Reinhold Publ. Comp. New York (1964).

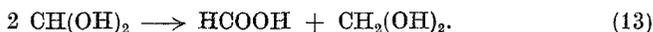
²¹ J. Baxendale und D. Smithies, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **7**, 242 (1956).

²² D. Seitner, F. Schwörer und N. Getoff, wird veröffentlicht.

²³ F. S. Dainton und T. Hardwick, Trans. Farad. Soc. **53**, 333 (1957).

²⁴ G. Buxton und W. Willmarth, J. Physic. Chem. **67**, 2835 (1963).

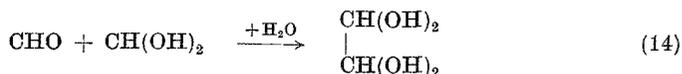
hydratisierten Formylradikale, außer nach Reaktion (11), auch noch durch Disproportionierung zu Ameisensäure und Rückbildung von Formaldehyd reagieren¹⁸:



Die geringe Radiolyse des Formaldehyds läßt sich daher durch den Ablauf der Reaktionen (8), (9) und (13) erklären (vgl. Kurve A und B, Abb. 1, sowie Abb. 2). Es ist dabei klar, daß die nach Reaktion (8) gebildeten Radikationen in hydratisierter Form, nämlich $\text{CO}^{\cdot-}\text{aq}$, vorliegen. Die daraus entstandenen hydratisierten Formylradikale (s. Reaktion 9) absorbieren im UV-Gebiet ($\epsilon_{240 \text{ nm}} \simeq 2 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und reagieren untereinander relativ schnell⁹, $k = 5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Aus den eben besprochenen Ergebnissen folgt, daß das CHO-Radikal für den Carbonylierungsprozeß maßgebender ist als seine hydratisierte Form, CH(OH)_2 . Die Tatsache, daß das Radikal, welches bei der Radiolyse von Formaldehyd erhalten wird, nur sehr schwach carbonylierend wirkt, während das aus CO gebildete Radikal ausgeprägte Carbonylierungstendenz aufweist, schien zunächst im Gegensatz zu den Arbeiten von Raef und Swallow^{8, 9} zu stehen. Nach diesen Autoren bewirkt die Bestrahlung von Formaldehyd bzw. von CO die Entstehung derselben hydratisierten CH(OH)_2 -Radikale, die sich also auch in ihrem Carbonylierungsverhalten nicht unterscheiden dürften. Andererseits läßt die große Diskrepanz in den Glyoxalausbeuten bei der Bestrahlung von Formaldehyd unter Argon- und CO-Sättigung nur den Schluß zu, daß die bei der Radiolyse von Formaldehyd und CO entstehenden Radikale nicht identisch sein können. Die Erklärung für diese Divergenzen liegt darin, daß das aus dem Formaldehyd entstehende Radikal von vornherein als Hydrat vorliegt, während das aus dem CO entstehende CHO-Radikal zunächst nicht hydratisiert ist und erst später in den hydratisierten Zustand übergeht. Liegen jedoch in der Lösung noch andere Radikale vor, dann wird das nicht hydratisierte CHO-Radikal mit größerer Wahrscheinlichkeit sofort eine Reaktion mit diesen Radikalen eingehen als mit Wasser unter Entstehung des Hydrates reagieren.

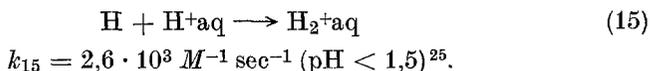
Die Entstehung von Glyoxal bzw. dessen hydratisierter Form bei der Radiolyse von Formaldehyd in Gegenwart von CO wird demnach außer nach Reaktion (11) und (12) wahrscheinlich hauptsächlich nach folgender Reaktion verlaufen:



Reaktion (14) kann auch zur Erklärung des Anstieges der Glyoxalausbeute als Funktion der Konzentration von Formaldehyd (s. Abb. 4) herangezogen werden. Da bei den geringeren Formaldehydkonzentrationen die Primär-

produkte der Wasserradiolyse (H , e^- -aq, OH) vom CO abgefangen werden, entstehen wenig $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikale. Erst bei einer Konzentration $> 10^{-3}$ Mole $\text{CH}_2\text{O}/\text{l}$ werden die OH -Radikale immer mehr mit Formaldehyd reagieren und wird das hydratisierte Formylradikal in ausreichender Menge gebildet (s. Reaktion 5), so daß hierauf Reaktion (14) allmählich an Bedeutung gewinnt.

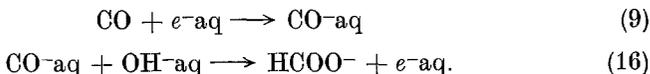
Wie bereits erwähnt, weist das CO^- -aq nur eine geringe Carbonylierungstendenz auf, wie dies auch der Verlauf der Kurve (s. Abb. 5) in alkalischem Medium zeigt. Wird das CO^- -aq gemäß Reaktion (9) in schwach saurem Medium (pH 4—6) neutralisiert, so entsteht das schwach carbonylierend wirkende $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikal. In stärker sauren Lösungen (pH 1,5—4) wird Reaktion (2) dominierend sein. Die dabei gebildeten H-Atome reagieren mit CO unter Bildung von CHO -Radikalen [Reaktion (7)]. In extrem stark saurem Gebiet wird jedoch ein Bruchteil der H-Atome von den H^+ -aq abgefangen:



Als Folge davon wird die Ausbeute von CHO -Radikalen und demnach auch die von Glyoxal vermindert (s. Abb. 5).

Das Maximum der Kurve bei pH 1,5 ist auf die erhöhte Ausbeute an H-Atomen [s. Reaktion (2)] und die damit verbundene stärkere Bildung von CHO -Radikalen [s. Reaktion (7)] zurückzuführen. Der Abfall gegen das alkalische Gebiet ist auf der rapiden Verminderung der H-Atome in diesem pH-Gebiet begründet.

Das Vorhandensein einer zwar geringen, aber doch deutlichen Glyoxalbildung auch in alkalischer Lösung kann nur mit dem Carbonylierungsbeitrag der $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikale erklärt werden. Im Methanol— CO -System⁸ konnten nämlich im alkalischen Medium keine Carbonylierungsprodukte nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist, daß das HCO -Radikal unter diesen Umständen dissoziiert⁴ und das CO^- -aq-Radikalion mit OH^- -aq in einer Kettenreaktion Formiat liefert⁸:



Bei pH = 12 liegt der G -Wert für die Glyoxalbildung bei 0,3. Dies zeigt, daß die Reaktion (11) doch bis zu einem gewissen Grad neben der Reaktion (13) abläuft. Schließt man andere Reaktionen aus und nimmt man an, daß die Reaktion (13) zutrifft, dann kann das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionsmöglichkeiten mit Hilfe

²⁵ *F. S. Dainton und S. A. Sills, Proc. Chem. Soc. [London] 1962, 223.*

der folgenden Überlegungen abgeschätzt werden. Bei $\text{pH} = 12$ kann für die Bildung der $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikale bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO im Formaldehydsystem in erster Linie die Reaktion (5) des Formaldehyds mit den OH-Radikalen verantwortlich gemacht werden. Die solvatisierten Elektronen reagieren fast ausschließlich mit CO (vgl. k_6 und k_8). Der Beitrag der H-Atome wird bei $\text{pH} = 12$ durch zwei Reaktionen begrenzt, nämlich durch ihre Reaktion mit CO und die mit den OH^- -aq-Ionen.

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit (W_4) der Reaktion (4) ein Wert von:

$$W_4 = \frac{k_4 [\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{k_4 [\text{CH}_2(\text{OH})_2] + k_7 [\text{CO}] + k_3 [\text{OH}^- \text{ aq}]} = 0,14. \quad (17)$$

Der Anteil der $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Bildung nach Reaktion (4) läßt sich durch Multiplikation von W_4 mit dem G_{H} -Wert erhalten:

$$G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (4)} = 0,14 \cdot 0,45 = 0,06 \quad (18)$$

und kann praktisch vernachlässigt werden.

Der G -Wert für die Bildung von $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikalen nach Reaktion (5) ergibt sich als Produkt der Wahrscheinlichkeit (W_5) für den Verlauf von Reaktion (5) mit G_{OH} wie folgt:

$$W_5 = \frac{k_5 [\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{k_5 [\text{CH}_2(\text{OH})_2] + k_{10} [\text{CO}]} = 0,97 \quad (19)$$

und

$$G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (5)} = W_5 \cdot G_{\text{OH}} = 0,97 \cdot 2,75 = 2,67. \quad (20)$$

Schließlich kann man den nach Reaktion (6) gebildeten Anteil der $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikale in analoger Weise aus der Wahrscheinlichkeit (W_6) der Reaktion (6) und $G_{e^- \text{ aq}}$ berechnen:

$$W_6 = \frac{k_6 [\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{k_6 [\text{CH}_2(\text{OH})_2] + k_8 [\text{CO}]} = 0,1 \quad (21)$$

und

$$G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (6)} = 0,1 \cdot 2,75 = 0,27. \quad (22)$$

Für den Gesamt- G -Wert der $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Bildung ergibt sich demnach:

$$G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (\text{ges.})} = G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (4)} + G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (5)} + G_{\text{CH}(\text{OH})_2 (6)} = 3. \quad (23)$$

Da bei $\text{pH} 12$ G (Glyoxal) = 0,3, ist Reaktion (11) mit einem Anteil von $G_{\text{CH}(\text{OH})_2} = 0,6$ an der Entstehung von Glyoxal beteiligt, da ja für jedes Glyoxalmolekül zwei $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikale erforderlich sind. Der Anteil der $\text{CH}(\text{OH})_2$ -Radikale, die sich unter Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd nach Reaktion (13) disproportionieren, ergibt sich aus der Differenz:

$$G_{\text{CH(OH)}_2} (13) = 3 - 0,6 = 2,4. \quad (24)$$

Das Verhältnis dieser beiden G -Werte (G_{11} und G_{13}) gibt auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden einander konkurrierenden Reaktionen (11) und (13) wieder:

$$\frac{G_{13}}{G_{11}} = \frac{k_{13}}{k_{11}} = \frac{2,4}{0,6} = 4. \quad (25)$$

Schließt man also andere Reaktionen von Bedeutung aus, dann reagieren demnach die CH(OH)_2 -Radikale 4mal schneller miteinander unter Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure als unter Entstehung von Glyoxal. Dies veranschaulicht die Tatsache, daß Formaldehyd zur Carbonylierung von organischen Substanzen weitaus weniger geeignet ist als das CO.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* möchten wir an dieser Stelle für die wertvollen Anregungen und Diskussionen herzlich danken. Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky* sind wir für Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu Dank verpflichtet.