

Studien über Herstellung und Konstitution synthetischer Gerbstoffe. I

## **Formaldehydkondensationsprodukte der 2-Naphthol-6-sulfonsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure**

VON G. REICH, L. MÜLLER UND W. BARTHEL

### **Inhaltsübersicht**

Bei der Kondensation des Natriumsalzes der 2-Naphthol-6-sulfonsäure in neutralem Medium entsteht das Dinatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsäure. Durch Ringschluß bildet sich hieraus das Dinatriumsalz der entsprechenden Dinaphthopyrandisulfonsäure, das durch Oxydation in das innere Pyryliumsalz überführt wird. Die beiden pyranoiden Verbindungen sind Bestandteile des synthetischen „Gerbstoffes QE“. Bei der Kondensation des Dinatriumsalzes der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure entsteht das Tetranatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-3,3',-6,6'-tetrasulfonsäure.

Synthetische aromatische Gerbstoffe besitzen als Austauschprodukte für vegetabilische Gerbstoffe große wirtschaftliche Bedeutung. Für die dementsprechend seit E. STIASNY<sup>1)</sup> erschlossenen zahlreichen Herstellungsmöglichkeiten wurde kürzlich ein systematisches Einteilungsprinzip vorgeschlagen<sup>2)</sup>.

Während das anwendungstechnische Verhalten der Syntane gut untersucht ist<sup>3)</sup>, liegen erst wenige Arbeiten über den Chemismus ihrer Darstellung und die Konstitution ihrer Bestandteile vor<sup>4)</sup>. Daher soll dieses Arbeitsgebiet wegen seiner wissenschaftlichen und technischen Bedeutung ausgebaut und über die Ergebnisse an dieser Stelle fortlaufend berichtet werden.

Bei allen Syntanen, die durch Mischkondensation sulfonierter und unsulfonierter Aromaten mit Formaldehyd hergestellt werden, ist mit

---

<sup>1)</sup> E. STIASNY, DRP 262558 (1913).

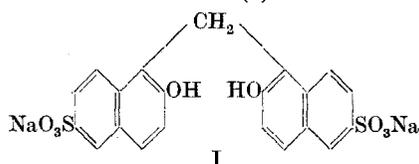
<sup>2)</sup> G. REICH, Das Leder 8, 229 (1957); 9, 6 (1958).

<sup>3)</sup> F. STATHER, H. HERFELD, R. SCHUBERT u. R. BELLMANN, Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstituts Freiberg, Heft 5, 3 (1950); F. STATHER u. H. HERFELD, Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstituts Freiberg, Heft 8, 21 (1952).

<sup>4)</sup> G. REICH, Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstituts Freiberg, Heft 15, 54 (1959).

dem Auftreten von Eigenkondensationsprodukten der sulfonierten Anteile zu rechnen<sup>5)</sup>, bei dem Spezialfall des „Gerbstoffes QE“<sup>6)</sup>, der aus sulfiertem 2-Naphthol, Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd technisch erzeugt wird, entsprechend mit Eigenkondensationsprodukten der im Sulfiergemisch nachgewiesenen<sup>7)</sup> 2-Naphthol-6-sulfonsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Die Reindarstellung derartiger Kondensationsprodukte von 2-Naphtholsulfonsäuren war Gegenstand vorliegender Arbeit.

### 1. Dinatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsäure (I)



Die Existenz von I ist bereits von mehreren Autoren postuliert worden<sup>5) 8)</sup>, die Reindarstellung bzw. Isolierung aus technischen Kondensationsprodukten von SCHÄFFERSÄURE<sup>9)</sup> erfolgte jedoch noch nicht. Vielmehr ist eines dieser Kondensate, das, wie wir feststellen mußten, aus einem Gemisch mehrerer Verbindungen besteht, als einheitliche Substanz der diskutierten Konstitution angesprochen worden<sup>10)</sup>.

Da uns die Isolierung von I aus dem „Gerbstoff QE“ nicht gelang, wurden Kondensationsversuche mit reiner 2-Naphthol-6-sulfonsäure unter variierten Bedingungen durchgeführt. Dabei ergibt sich, daß nur die neutrale Kondensation zu einem im wesentlichen einheitlichen Reaktionsprodukt führt, aus dem I in Form weißer, wasserhaltiger Kristalle erhalten werden kann, die in Wasser verhältnismäßig leicht, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen schwer löslich sind.

Nach Arbeiten von E. ZIEGLER und G. ZIGEUNER<sup>11)</sup> über die Spaltung von Methylenbrücken in Phenolharzen durch Diazoniumverbindungen war anzunehmen, daß I durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure an der kernverknüpfenden Methylenbrücke gespalten wird und Diazo-

<sup>5)</sup> G. REICH, *Das Leder* 7, 289 (1956).

<sup>6)</sup> M. P. BALFE, T. REDFERN, C. G. TURNER u. S. G. A. WISE, Die Herstellung und praktische Anwendung deutscher synthetischer Gerbmittel und verwandter Stoffe, BIOS Trip No. 1763.

<sup>7)</sup> G. REICH, *Das Leder* 10, 261 (1959).

<sup>8)</sup> V. KUBELKA u. J. BINKO, *Synthetische Gerbstoffe*, 131, Gizlegprom Moskau (1959).

<sup>9)</sup> V. CASABURI, *Ind. chimica* 7, 1630 (1932), ref. C. 1933, I, 1340; A. B. CRAVEN u. G. J. PRITCHARD, USP. 2539728 (30. Jan. 1951).

<sup>10)</sup> C. FELZMANN, *Coll.* 1933, 373.

<sup>11)</sup> E. ZIEGLER u. G. ZIGEUNER, *Mh. Chem.* 79, 363 (1948).<sup>1)</sup>

farbstoffe der Spaltprodukte erhalten werden. Tatsächlich bildet I mit diazotierter Sulfanilsäure einen einheitlichen Farbstoff (Tab. 1), der mit dem Diazofarbstoff der 2-Naphthol-6-sulfonsäure identisch ist, wodurch die Richtigkeit der angenommenen Formel bestätigt wird.

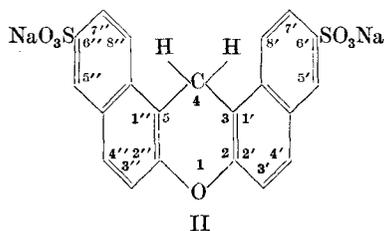
Tabelle 1  
Chromatographisches Verhalten

Substanz	Rf-Wert	Entwickler	Farbe	Rf-Wert des Diazofarbstoffs
2-Naphthol-6-sulfonsäure	0,77	diaz. Sulfanilsäure	orange	0,63
I	0,63	diaz. Sulfanilsäure	orange	0,63
II	0,64	verd. Salzsäure	rot (nach ausreichender Belichtung)	—
III	0,70	verd. Salzsäure	rot	—
Dimethyläther von I	0,69	Methylviolett	violett	—
2-Methoxynaphthalin-6-sulfonsäuremethylester	1,00	Millons Reagenz	gelb	—
2-Naphthol-3,6-disulfonsäure	0,52	diaz. Sulfanilsäure	rot	0,40
IV	0,45	diaz. Sulfanilsäure	rot	0,40

Die Verätherung der Hydroxygruppen von I gelingt mit Dimethylsulfat.

Versuche, die Sulfonsäuregruppe in wasserfreiem Medium mit Dimethylsulfat zu verestern, gelangen nicht, vielmehr wurde unter energischen Versuchsbedingungen die Substanz III erhalten. Hingegen gelang es in Vergleichsversuchen, den bisher nicht beschriebenen Ester der 2-Methoxynaphthalin-6-sulfonsäure herzustellen.

## 2. Dinatriumsalz der Dinaphtho-2',1':2,3; 1'',2'':5,6-pyran-6',6''-disulfonsäure (II)



Bei Einwirkung von Mineralsäuren auf I sowie bei sauer katalysierter Kondensation von SCHÄFFERSÄURE entstehen rote Reaktionsprodukte,

die sich als ein Gemisch der Verbindungen II und III erwiesen. Durch mehrmalige Fällung mit Natronlauge kann daraus II in reiner Form erhalten werden, in gleicher Weise gelingt die Isolierung von II aus dem „Gerbstoff QE“.

Aus Methanol-Wasser-Gemisch scheidet sich II in blaßgelben wasserhaltigen Kristallen ab, die sich bei Belichtung oder längerem Lagern oberflächlich rötten. Die Einwirkung von Mineralsäuren führt beim Erwärmen alsbald zu einer tiefroten Lösung, in der III nachgewiesen werden kann. Auch die beim Besprühen von Chromatogrammen mit HCl auftretende Rotfärbung des Substanzringes vom Rf-Wert 0,63 (Tab. 1) ist die Folge einer Umwandlung von II in III. Wird nämlich ein nicht besprühtes Chromatogramm von II mit der Quarzlampe belichtet und der Substanzring, der durch seine kräftige blaue Fluoreszenz gut sichtbar ist, ausgeschnitten, eluiert, eingedampft und erneut chromatographiert, so kann neben unverändertem Ausgangsprodukt III nachgewiesen werden.

Zum Konstitutionsbeweis wurde einerseits I in Toluol suspendiert und mit  $\text{POCl}_3$  als Ringschlußreagenz zur Reaktion gebracht, andererseits  $\beta$ -Dinaphthopyran<sup>12)</sup> schonend sulfoniert. In beiden Fällen waren chromatographisch neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial die Verbindungen II und III nachweisbar, wovon II wiederum mit Natronlauge ausgefällt und chromatographisch rein dargestellt werden konnte.

Die aus dem „Gerbstoff QE“, aus I durch Säureeinwirkung, aus der Reaktion von I mit  $\text{POCl}_3$ , aus dem Sulfonierungsgemisch von  $\beta$ -Dinaphthopyran und aus der sauer katalysierten Umsetzung von SCHÄFFER-Säure mit Formaldehyd isolierten Substanzen waren chromatographisch identisch und auch ihre UV-Absorptionsmaxima, die bei 221 und 257  $\mu\text{m}$  liegen, deckten sich vollständig.

Da einerseits im  $\beta$ -Dinaphthopyran das sauerstoffheterocyclische System, andererseits in I die 6-Stellung der Sulfonsäuregruppen als feststehend vorausgesetzt werden kann, ist damit die für II angenommene Konstitution als gesichert anzusehen. Darüber hinaus ergibt sich aus der Konstitution von II der Beweis für die 1,1'-Stellung der Methylenbrücke in I, denn die aus I durch Ringschluß zu II führende Reaktion ist nur bei dieser Stellung der kernverknüpfenden Methylengruppe möglich.

### 3. Das innere Piryliumsalz der Dinaphtho-2',1':2,3; 1'',2'':5,6-pyran-6',6''-disulfonsäure (III)

Präparativ kann III durch Einwirkung von Salpetersäure auf II, ferner durch Sulfonierung von  $\beta$ -Dinaphthopyran mit großem Schwefel-

<sup>12)</sup> K. WOLFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, I, 83 (1893).

säureüberschuß erhalten werden. Das während letztgenannter Reaktion entweichende Schwefeldioxyd läßt auf eine Oxydation von zunächst gebildetem II zu III schließen.

Die rote, wasserhaltige Substanz färbt sich beim Trocknen unterschiedlich stark grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich III intensiv grün fluoreszierend. Charakteristisch ist der reversible Farbumschlag von rot im sauren, nach farblos im alkalischen Medium. Die Löslichkeit in Wasser ist nur mäßig, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln gering, hingegen löst sich das Alkalisalz gut in Wasser. Reduktionsversuche führten mit naszierendem Wasserstoff und mit Alkoholen zum Ziel. Bei letzteren erhöhte sich die Reduktionswirkung von Methanol zu Butanol. Aus dem Reduktionsprodukt konnte II isoliert und erneut zu III oxydiert werden.

All diese Befunde sprechen eindeutig für das Vorliegen eines Pyryliumsalzes von II. Aus der älteren Literatur sind bereits rote Pyryliumsalze des  $\beta$ -Dinaphthopyrans bekannt<sup>13)</sup>, die mit Alkalien zu farblosen Leukobasen hydrolysieren können. In jüngster Zeit ist von R. WIZINGER-AUST auch über Pyryliumsalze aus 1-Naphtholsulfonsäuren berichtet worden<sup>14)</sup>.

Als Angriffsstelle für die Oxydation muß das einzige nichtaromatische Kohlenstoffatom, das C-4-Atom, angenommen werden. Dafür sprechen die schon bekannten Oxydationsprodukte des  $\beta$ -Dinaphthopyrans, das  $\beta$ -Dinaphthopyranol-4<sup>15)</sup> und das  $\beta$ -Dinaphthopyranon-4<sup>16)</sup>, ferner die Oxydation von Verbindungen ähnlicher Konstitution wie z. B. Diphenylmethan, Xanthen, Fluoren und Phenolnovolaken<sup>17)</sup>.

Das C-4-Atom von II kann sowohl zum Alkohol als auch zum Keton oxydiert werden. Da das Oxydationsprodukt weder mit Semicarbazid noch mit Hydroxylamin typische Ketonreaktionen zeigt, ist anzunehmen, daß die Oxydation nur bis zum Alkohol führt, der gleichzeitig die im sauren Medium unbeständige Leukobase des Pyryliumsalzes darstellt (IIIa).

Das negative Ergebnis der Chlorid- und Sulfatprüfung und die im Vergleich zu II wesentlich geringere Wasserlöslichkeit weisen bei dem vorliegenden Pyryliumsalz auf einen inneren Ladungsausgleich hin, der durch Wasserabspaltung aus der Leukobase erreicht werden kann. Das

---

<sup>13)</sup> H. GOMBERG u. L. H. CONE, Liebigs Ann. Chem. **376**, 183 (1910); R. FOSSE u. P. BERTRAND, Compt. rend. **139**, 600 (1904).

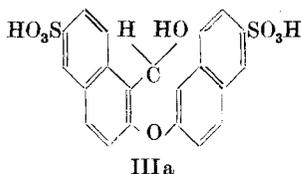
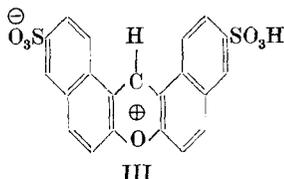
<sup>14)</sup> R. WIZINGER-AUST, Angewandte Chemie **72**, 270 (1960).

<sup>15)</sup> R. FOSSE, Compt. rend. **133**, 880 (1901).

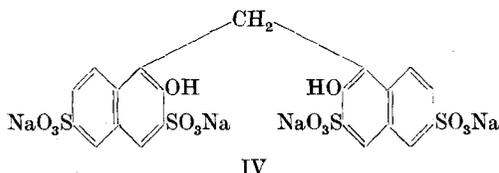
<sup>16)</sup> R. FOSSE, Compt. rend. **138**, 1053 (1904).

<sup>17)</sup> F. SEEBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1501 (1941).

dadurch entstehende chinoides System macht die rote Farbe ebenso verständlich wie das Verschwinden dieser Färbung durch Zugabe von Lauge, weil dadurch die chinoides Form wieder in die Leukoform überführt wird.



#### 4. Tetranatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-3,3',6,6'-tetrasulfonsäure (IV)



Die Isolierung der auf Grund papierchromatographischer Untersuchungen vorausgesagten<sup>7)</sup> Verbindung IV aus dem „Gerbstoff QE“ gelang mit einfachen Mitteln nicht, doch konnte die Verbindung aus reinem R-Salz durch sauer katalysierte Formaldehydkondensation erhalten werden.

IV stellt eine weiße kristalline wasserhaltige Substanz dar. Ein Ringschluß zu dem entsprechenden Dinaphthopyranderivat wurde nicht festgestellt. Das chromatographische Verhalten von IV (Tab. 1) beweist durch den niedrigeren Rf-Wert und die Bildung des gleichen Diazofarbstoffs wie R-Säure, daß es sich um ein Eigenkondensat dieser Säure handelt. Obwohl die 1,1'-Stellung der Methylenbrücke durch Ringschluß nicht direkt zu beweisen war, darf aus Analogiegründen zu I die Konstitution von IV als gesichert angesehen werden. Außerdem erscheint es einleuchtend, daß die in 3- und 3'-Stellung befindlichen Sulfonsäuregruppen die Ringschlußreaktion sterisch hindern.

### Beschreibung der Versuche

#### 1. Dinatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsäure (I)

1 Mol reines Natriumsalz der 2-Naphthol-6-sulfonsäure wurde mit 0,5 Mol Formaldehyd in 800 ml Wasser bei 75 °C 40 Stunden unter Rühren kondensiert. Der Bodenkörper wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Propanol gefällt und aus Wasser umkristallisiert.

Die Ausbeute, die sich auch bei den folgenden Verbindungen auf chromatographisch einheitliche Substanzen bezieht, betrug 45%.

Analysenwerte:

C	H	S	H <sub>2</sub> O
ber.: 43,0%;	3,9%;	10,9%;	14,0%;
gef.: 43,2%;	3,9%;	10,8%;	13,7%.

Für den theoretischen Wert wurden 14,0% Wasser berücksichtigt. Die Wasserbestimmung erfolgte mit KARL-FISCHER-Lösung in Methanol. Der Schmelzpunkt des p-Toluidinderivates beträgt 222 °C.

## 2. Dinatriumsalz der 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsäure

20 g von I wurden in 150 ml 2 n Natronlauge so gut wie möglich gelöst und mit Dimethylsulfat in großem Überschuß methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Methanol neutral gewaschen, anschließend mit Wasser aufgeschlämmt, erneut filtriert und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 80%.

Analysenwerte

C	H	S
ber.: 45,7%;	4,3%;	10,6%;
gef.: 45,5%;	4,1%;	10,4%.

Für die Berechnung der theoretischen Werte wurden 12% Wasser berücksichtigt. Der Schmelzpunkt des p-Toluidinderivates beträgt 237 °C.

## 3. 2-Methoxynaphthalin-6-sulfonsäuremethylester

2 g trockenes Natriumsalz der 2-Methoxynaphthalin-6-sulfonsäure wurden mit 10 g frischdestilliertem Dimethylsulfat unter Rühren 6 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit 60 ml Wasser-Methanol-Gemisch (1:1) aufgenommen. Dabei scheidet sich der Ester als ölige, nach längerer Zeit erstarrende Phase ab. Umkristallisieren aus Wasser-Methanol-Mischungen liefert den Ester als weißes kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 106 °C in einer Ausbeute von 32%.

Analysenwerte:

C	H	S	OCH <sub>3</sub>	Molekulargewicht
ber.: 57,2%;	4,8%;	12,7%;	24,6%;	252;
gef.: 57,2%;	4,8%;	12,6%;	24,2%;	254.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt.

## 4. Dinatriumsalz der Dinaphtho-2',1':2,3; 1'',2'':5,6-pyran-6',6''-disulfonsäure (II)

### 4.1 Aus dem technischen Kondensationsprodukt der 2-Naphthol-6-sulfonsäure

1 Mol  $\beta$ -Naphthol wurde mit 1,25 Mol konz. Schwefelsäure bei 125° innerhalb 2 Stunden sulfoniert. Nach Zugabe von 250 ml Wasser und 0,5 Mol Formaldehyd erfolgte 5stündige Kondensation bei 100 °C.

Das Kondensat wurde mit der 2fachen Menge Wasser verdünnt und mit 30proz. Natronlauge versetzt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser-Methanol (1:1) ge-

waschen. Das Rohprodukt wurde in heißem Wasser gelöst und erneut mit Natronlauge gefällt, abgesaugt und gewaschen. Zur vollständigen Reinigung wurde das isolierte Kondensat nochmals aus Wasser umgefällt und aus Wasser-Methanol (40:60) kristallisiert; die Ausbeute betrug 15%.

#### 4.2 Aus dem Dinatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsäure

10 g der genannten Substanz wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit 50 ml konz. HCl 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Die überschüssige Salzsäure wurde durch Eindampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad beseitigt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und wie unter 4.1 beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 20%.

#### 4.3 Aus Dinaphtho-2',1':2,3; 1'',2'':5,6-pyran

10 g des Dinaphthopyrans wurden mit 10 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. 10 Minuten auf 100 °C erhitzt, das rote Reaktionsprodukt so gut wie möglich in heißem Wasser gelöst, filtriert und ebenfalls wie unter 4.1 beschrieben mittels Natronlauge isoliert. Die Ausbeute betrug 30%.

Analysenwerte der auf verschiedenen Wegen hergestellten Verbindung:

C	H	S
ber.: 51,9%;	2,5%;	13,2%;
gef.: 51,7%;	2,6%;	12,9%.

### 5. Inneres Pyryliumsalz der Dinaphtho-2',1':2,3; 1'',2'':5,6-pyran-6',6''-disulfonsäure

5 g Dinaphthopyran wurden mit 50 ml konz. Schwefelsäure 5 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man das tiefrote Reaktionsprodukt in Wasser und saugt den Niederschlag ab. Danach löst man den Filterkuchen mit viel Wasser, filtriert, fällt mit Salzsäure, filtriert abermals und wäscht mit verdünnter Salzsäure sulfatfrei. Das Fällungsmittel wird beim anschließenden Trocknen völlig entfernt. Man erhält ein rotes, oberflächlich grün gefärbtes Produkt.

Analysenwerte:

C	H	S
ber.: 56,1%;	2,9%;	14,3%;
gef.: 56,0%;	3,0%;	14,2%.

Es wurde ein Restwassergehalt von 2,5% berücksichtigt, der sich nur unter beginnender Zersetzung entfernen läßt.

### 6. Tetranatriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-3,3',6,6''-tetrasulfonsäure

1 Mol Dinatriumsalz der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure wurde in 1000 ml Wasser gelöst, 10 ml konz. Salzsäure zugesetzt, mit 0,5 Mol Formaldehyd bei 100 °C 40 Stunden unter Rühren kondensiert und anschließend neutralisiert. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich das Kondensat nach mehreren Tagen in weißen bis blaßroten Kristallen aus. Durch Umfällen mit Alkohol erhält man eine rein weiße Substanz. Die Ausbeute betrug 65%.

## Analysenwerte:

	C	H	S
ber.:	32,0%	2,6%	16,3%
gef.:	31,9%	2,6%	16,4%

Für die theoretischen Werte wurde ein Restwassergehalt von 10% berücksichtigt. Der Schmelzpunkt des p-Toluidinsalzes beträgt 229 °C.

### 7. Papierchromatographie

Die chromatographischen Untersuchungen wurden nach der Rundfiltermethode mit Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2040a durchgeführt. Als Lösungsmittel diente die organische Phase einer Mischung aus n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), zu der noch 10% Äthylenglykol zugesetzt wurden.

Die Zufuhr des Lösungsmittels erfolgte durch ein im Zentrum des Papierbogens befindliches Saugröllchen, das in eine Schale mit Lösungsmittel eintaucht. Als Entwickler wurden verwendet:

- a) diazierte Sulfanilsäure, 0,5proz. Lösung in 5proz. Sodalösung,
- b) Millons-Reagenz, ein Teil Quecksilber wird in zwei Teilen rauchender Salpetersäure gelöst. Die Gesamtlösung wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt,
- c) verdünnte Salzsäure (5proz.),
- d) Methylviolett, 0,1proz. äthanolische Lösung.

*Freiberg, Deutsches Lederinstitut.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1960.