

Studien über Herstellung und Konstitution synthetischer Gerbstoffe. III¹⁾

Formaldehydkondensationsprodukte von 2-Naphthol mit 2-Naphthol-6-sulfonsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure

Von G. REICH und L. MÜLLER

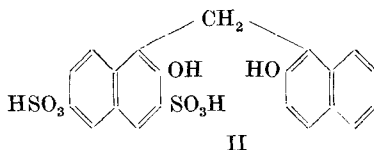
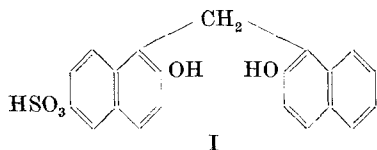
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Reindarstellung von Formaldehydkondensationsprodukten des 2-Naphthols mit 2-Naphthol-6-sulfonsäure bzw. 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure wird beschrieben. Es wird die für das Gerbvermögen wichtige Feststellung getroffen, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu Eigenkondensationsprodukten der Sulfonsäuren in wäßriger Lösung aggregieren.

In einer früheren Mitteilung²⁾ waren Formaldehydkondensationsprodukte von Sulfonsäuren des 2-Naphthols beschrieben worden, welche typische Bestandteile durch Mischkondensation hergestellter synthetischer Gerbstoffe sind. Sofern bei der Herstellung derartiger Syntane 2-Naphthol als unsulfonierte Komponente eingesetzt wird oder sich infolge unvollständiger Sulfonierung in geringen Mengen im Reaktionsgut befindet, kann das Auftreten von Formaldehydkondensationsprodukten zwischen 2-Naphthol und 2-Naphtholsulfonsäuren beobachtet werden. Über Isolierung und Reindarstellung sowie Eigenschaften dieser Substanzen soll nachfolgend kurz berichtet werden.

2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-6-sulfonsäure (I) und 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-3,6-disulfonsäure (II)



¹⁾ II. Mitteilung: G. REICH u. G. HEBESTREIT, J. prakt. Chem. 4, **14**, 39 (1961).

²⁾ G. REICH, L. MÜLLER u. W. BARTHEL, J. prakt. Chem. 4, **13**, 30 (1961).

Bei Einwirkung von Formaldehyd auf 2-Naphthol und 2-Naphthol-6-sulfonsäure bzw. 2-Naphthol und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure entstehen im wäßrigen Medium bei neutralem p_H neben Eigenkondensaten der Ausgangssubstanzen die Verbindungen I bzw. II, die als Natriumsalze aus dem jeweiligen Reaktionsgemisch in chromatographisch reiner Form als fast farblose, kristalline, wasserhaltige Substanzen isoliert werden konnten.

Durch Ionenaustausch wurden wäßrige Lösungen der freien Säuren dargestellt, die sich rasch rot färbten, ohne daß chromatographisch eine Veränderung nachweisbar war. Als Ursache der Farbvertiefung, die auch durch direktes Ansäuern und bei Konzentrierung der wäßrigen Lösung entsteht, sind tautomere Gleichgewichte von I bzw. II mit chinoiden Strukturen anzunehmen. Beide Substanzen sind gegen Erhitzen in saurer wäßriger Lösung unbeständig. Als Zersetzungsprodukte treten hauptsächlich die Ausgangsprodukte sowie deren Eigenkondensate auf. Die Verätherung der Hydroxylgruppen von I gelingt mit Dimethylsulfat.

Als Beweis für die angegebene Konstitution diene neben der Elementaranalyse vor allem die von G. REICH, W. BARTHEL und L. MÜLLER³⁾ beschriebene Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung von Hydroxyaryl-Formaldehyd-Kondensaten. So entstanden bei der Behandlung von I bzw. II mit diazotierter Sulfanilsäure Farbstoffe, die mit den Diazoverbindungen von 2-Naphthol und 2-Naphthol-6-sulfonsäure bzw. 2-Naphthol und 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure identisch waren (Tabelle). Die unsymmetrische Konstitution von I und II konnte

Tabelle
Chromatographisches Verhalten

Verbindung	R_f -Wert	Farbe	Azofarbstoffe	
			R_f -Wert	Farbe
2-Naphthol	1,00	rotorange ¹⁾	0,85	rotorange
2-Naphthol-6-sulfonsäure	0,77	orange ¹⁾	0,63	orange
2-Naphthol-3,6-disulfonsäure	0,52	rot ¹⁾	0,40	rot
I	0,84	orange ¹⁾	0,63	orange
			0,85	rotorange
II	0,72	rotorange ¹⁾	0,40	rot
			0,85	rotorange
IV	0,84	rot ²⁾	—	—
Dimethyläther von I	0,84	violett ³⁾	—	—

Entwickler: ¹⁾ diazotierte Sulfanilsäure; ²⁾ verd. Salzsäure; ³⁾ Methylviolett, 0,1 proz. äthanolische Lösung.

³⁾ G. REICH, W. BARTHEL u. L. MÜLLER, Z. analyt. Chem. **177**, 274 (1960).

ferner durch deren Oberflächenaktivität nachgewiesen werden; bei symmetrisch gebauten Eigenkondensaten dieser Sulfonsäuren tritt diese Oberflächenaktivität nicht auf (Abb. 1). I und II bilden wiederum im Gegensatz zu den Eigenkondensationsprodukten der Sulfonsäuren in wäßriger Lösung Assoziate, wie durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurde (Abb. 2).

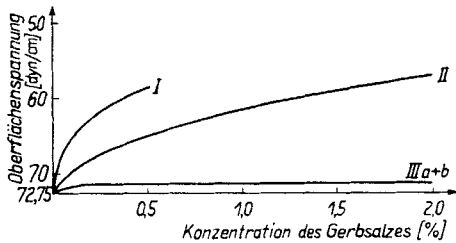


Abb. 1. Oberflächenspannung von I und II im Vergleich zu Eigenkondensationsprodukten der 2-Naphtholsulfonsäure (III)

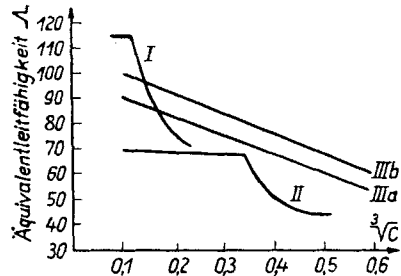
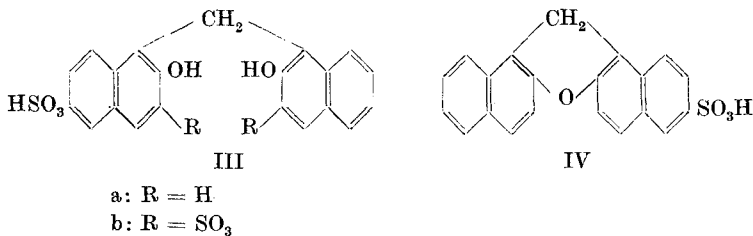


Abb. 2. Äquivalentleitfähigkeit der Natriumsalze — Vergleich von I und II mit den Eigenkondensationsprodukten der 2-Naphtholsulfonsäuren (IIIa und b)

Wie der eine von uns⁴⁾ zeigen konnte, ist das gute Gerbvermögen von I und II im Gegensatz zu dem mäßigen von Eigenkondensationsprodukten der 2-Naphtholsulfonsäuren (IIIa und b) wesentlich in diesem unterschiedlichen Lösungs- bzw. Aggregationsverhalten begründet.

Beim Erhitzen von I in saurer Lösung konnte unter den Zersetzungsprodukten chromatographisch eine neue Substanz nachgewiesen werden, die aus Analogiegründen zu den bereits beschriebenen Folgeprodukten des Eigenkondensats der 2-Naphthol-6-sulfonsäure (IIIa)⁴⁾ als Dinaphthopyranmonosulfonsäure (IV) angesehen werden muß.



Das Ausbleiben einer entsprechenden Ringschlußreaktion bei II wird analog zum Verhalten des Eigenkondensationsproduktes der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (IIIb) auf sterische Hinderung oder In-

⁴⁾ G. REICH, Das Leder **12**, 241 (1961).

aktivierung der Hydroxylgruppe durch die benachbarte Sulfonsäuregruppe zurückgeführt.

Versuche

1. Natriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-6-sulfonsäure

1 Mol Natriumsalz der 2-Naphthol-6-sulfonsäure, 1 Mol 2-Naphthol und 1 Mol Formaldehyd wurden in 1600 ml Wasser suspendiert und 6 Stunden unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierte die gesuchte Verbindung aus. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Wasser. Die Ausbeute an chromatographisch reiner Substanz betrug etwa 15%.

Analysenwerte:

	C	H	S
ber.:	60,0%	4,1%	7,6%;
gef.:	59,8%	4,2%	7,3%.

Das Toluidinsalz hat einen Schmelzpunkt von 223 °C.

2. Natriumsalz der 2,2'-Dimethoxy-1,1'-dinaphthylmethan-6-sulfonsäure

10 g des Natriumsalzes von I wurden in 2 n Natronlauge annähernd gelöst und mit Dimethylsulfat in großem Überschuß methyliert. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser-Methanol (1:1) neutral gewaschen, mit Wasser aufgeschlämmt erneut filtriert und gewaschen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 90%.

Analysenwerte:

	C	H	S	OCH ₃
ber.:	61,5%	4,7%	7,1%	13,8%;
gef.:	61,1%	4,9%	7,3%	13,2%.

Beide Analysensubstanzen waren bei 100 °C im Vakuum getrocknet worden. Sie besaßen jedoch noch einen Restwassergehalt von 4,3% (1) bzw. 4,0% (2), der mit KARL-FISCHER-Lösung bestimmt und für die berechneten Werte berücksichtigt wurde.

3. Natriumsalz der 2,2'-Dihydroxy-1,1'-dinaphthylmethan-3,6-disulfonsäure

1 Mol 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1 Mol 2-Naphthol und 1 Mol Formaldehyd wurden in 1600 ml Wasser suspendiert und 6 Stunden unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Das erhaltene filtrierte Rohprodukt wurde zur Trockne eingedampft in etwa 2 l Methanol gelöst und soviel Essigsäureäthylester zugegeben, bis der sich bildende Niederschlag frei von 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure und dessen Eigenkondensat war. Der Trennungsvorgang wurde chromatographisch verfolgt. Nach Einengung der Lösung kristallisierte die gesuchte Verbindung aus. Die Ausbeute betrug etwa 10%.

Analysenwerte:

	C	H	S
ber.:	43,0%	4,0%	10,9%;
gef.:	43,1%	4,0%	10,8%.

Bei der Elementaranalyse berücksichtigter Wassergehalt betrug 14%. Das p-Toluidinsalz hat einen Schmelzpunkt von 191 °C.

4. Die Oberflächenspannung wurde mittels Stalagmometer, die Leitfähigkeit mittels WHEATSTONEScher Brücke gemessen.

5. Die Papierchromatographie wurde 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.

Freiberg (Sachsen), Deutsches Lederinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1961.