

Studien über Herstellung und Konstitution synthetischer Gerbstoffe. IV¹⁾

Kinetische Untersuchungen der Umsetzung von Bis-phenolen unterschiedlicher Brückenglieder und Substituenten mit Formaldehyd

Von G. REICH und G. HEBESTREIT

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxyd und -sulfon werden im alkalischen pH-Bereich der Formaldehydcondensation unterworfen. Die ermittelten Reaktivitäten dieser Verbindungen verhalten sich in der Reihenfolge $-\text{CH}_2-:-\text{S}-:-\text{SO}-:-\text{SO}_2-$ wie 130:65:6,5:1. Der Einfluß von Substituenten auf die Kondensationsgeschwindigkeit wurde an Hand des nitro-, chlor-, carboxyl- und methylgruppensubstituierten 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons untersucht. Durch papierchromatographische Untersuchung der zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben konnten Art und Bildungsgeschwindigkeit entstehender Methylolverbindungen ermittelt werden.

Bei der Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Kondensation aromatischer Sulfonsäure (R_1), Hydroxyarylen oder Hydroxyarylsulfonen (R_2) mit Formaldehyd, einem als Mischkondensation bezeichneten Verfahren²⁾, entstehen Gemische der Verbindungsklassen $R_1-(\text{CH}_2-R_1)_n$, $R_1-(\text{CH}_2-R_2)_n$ und $R_2-(\text{CH}_2-R_2)_n$, in Abhängigkeit von der Reaktivität der Ausgangsmaterialien gegenüber Formaldehyd. Nachdem bereits in früheren orientierenden Untersuchungen gezeigt werden konnte³⁾, daß unter Berücksichtigung der Reaktivitäten ziemlich sichere Voraussagen über das Gelingen einer Gerbstoffsynthese bei Wahl der verschiedenartigsten Ausgangsverbindungen R_1 und R_2 im Sinne des Erhaltes wasserlöslicher, gerbfähiger Produkte möglich sind, schien es zweckmäßig und von allgemeinem Interesse, die Abhängigkeit der Reaktivität von der Konstitution zu ermitteln.

Dazu wurden zunächst 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxyd und -sulfon bei gleichen molaren Konzentrationen mit Formaldehyd im

1) III. Mitteilung: G. REICH u. L. MÜLLER, J. prakt. Chem. (4) **16**, 196 (1962).

2) G. REICH, Leder **7**, 289 (1956).

3) G. REICH, Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa., Heft **15**, 54 (1959).

alkalischen Medium zur Reaktion gebracht, um den Einfluß der Brücken-
gruppe auf die Kondensationsgeschwindigkeit zu ermitteln.

Die Reaktionen wurden quantitativ durch Bestimmung der Form-
aldehydkonzentration nach der Hydroxylaminmethode⁴⁾ und qualitativ
durch Papierchromatographie verfolgt.

Abb. 1 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit für die genannten Verbin-
dungen bei 50°C an Hand des Restformaldehydes in % der zur Reaktion
pro Mol Substanz ursprünglich eingesetzten 4 Mole Formaldehyd.

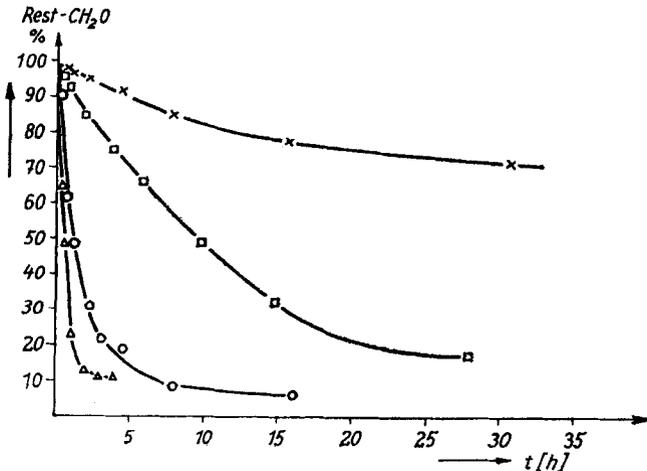


Abb. 1. Formaldehydabnahme bei Umsetzung des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons (x), -sulfoxydes (□), -sulfides (C) und methans (△) bei 50°C im alkalischen Medium

Aus dieser und entsprechenden Untersuchungen bei 20°, 70° und 100°C
wurden Halbwertszeiten ermittelt (Tab. 1).

Tabelle 1

Halbwertszeiten für die Umsetzung verschiedener Bis-phenole mit Form-
aldehyd im alkalischen Medium bei verschiedenen Temperaturen

Verbindung	$t_{\frac{1}{2}}$ [h]			
	20°C	50°C	70°C	100°C
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon	> 400	63	14	2
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfoxyd	360	9,5	1,2	—
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid	47	1	0,3	—
4,4'-Dihydroxydiphenylmethan	10,4	9,5	0,1	—

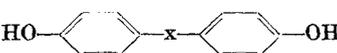
⁴⁾ G. F. D'ALELIO, Kunststoffpraktikum, C. Hauser-Verlag München 1952, S. 171.

Da die Reaktionen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, konnten die ermittelten Halbwertszeiten als Maß für den unterschiedlichen Einfluß der Brückengruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewertet werden. Setzt man die Reaktivität des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons gleich 1, so reagiert 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfoxyd 6,5mal, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid 65mal und 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan etwa 130mal schneller mit Formaldehyd*). Dieser Befund scheint durch die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der elektrophilen Substitution, die auch bei der Reaktion phenolischer Körper mit Formaldehyd vorliegt⁵⁾⁶⁾, erklärlich.

Außer der Reaktivität waren Zahl und Art der entstehenden Verbindungen von Interesse. Nach den allgemeinen Erfahrungen hinsichtlich der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole im alkalischen Medium kommen hierfür in erster Linie die Methylolverbindungen der untersuchten Phenole in Betracht. Tatsächlich ließen sich sämtliche Umsetzungsprodukte papierchromatographisch in mehrere Komponenten auftrennen, von denen 4 neben unveränderter Ausgangssubstanz und Kondensationsprodukten die entsprechenden Mono- bis Tetramethylolverbindungen darstellen. Diese Verbindungen, die an ihrer Farbreaktion mit FeCl_3 gut erkennbar sind, wurden, soweit sie sich vom Sulfon ableiten, direkt synthetisiert und papierchromatographisch mit den im Umsetzungsprodukt enthaltenen Verbindungen verglichen. Durch die sich dabei ergebende Gesetzmäßigkeit, wonach bei Verwendung von Butanol/ NH_3 als Laufmittel die R_f -Werte mit steigendem Methylolgruppengehalt abnehmen, war auch für die Methylolverbindungen der anderen Bis-phenole eine Zuordnung durch Analogiebetrachtung möglich (Tab. 2).

Tabelle 2

R_f -Werte von Methylolverbindungen des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons, -sulfoxydes, -sulfides und -methans

Verbindung	R_f -Werte ^{†)}			
	x = $-\text{CH}_2-$	x = $-\text{S}-$	x = $-\text{SO}-$	x = $-\text{SO}_2-$
HO—  —OH	Front	0,90	0,46	0,41
Monomethylolverbindung	0,90	0,70	0,38	0,28
Dimethylolverbindung	0,80	0,58	0,28	0,23
Trimethylolverbindung	0,64	0,44	0,23	0,20
Tetramethylolverbindung	0,50	0,36	0,14	0,14

†) Schleicher & Schüll Nr. 2043a, Horizontalstreifen Butanol/Ammoniak 3:1

*) bei 50°C.

5) K. HULTZSCH, Angew. Chem. A 60, 179 (1948).

6) E. ZIEGLER u. G. ZIEGNER, Mh. Chem. 79, 42 (1948).

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die papierchromatographische Untersuchung des zeitlichen Ablaufes der Reaktionen ergab erwartungsgemäß, daß zuerst die Mono- und Dimethylolverbindungen auftreten, denen die Tri- und Tetramethylolverbindungen mit um so größerer Verzögerung folgen, je geringer die oben erwähnten, aus den Halbwertszeiten ermittelten Reaktivitäten der einzelnen Bis-Phenole sind.

Das wird besonders deutlich, wenn 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon in 4fach verdünnter Lösung (0,1 Mol Sulfon/400 ml Wasser gegenüber 0,1 Mol/100 ml Wasser) mit Formaldehyd umgesetzt wird. Dabei beginnt der Aufbau der Tri- und Tetramethylolverbindung erst 63 Stunden nach dem ersten Auftreten der Mono- und Dimethylolverbindung. Weiterhin ist es im Falle des Sulfons trotz eines Überangebotes an Formaldehyd oder extrem langen Reaktionszeiten nicht möglich, vornehmlich eine Tetramethylolverbindung herzustellen.

An Hand einiger Substitutionsprodukte des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons, deren Darstellung Gegenstand früherer Untersuchungen⁷⁾ war, sollte schließlich der Zusammenhang zwischen Reaktivität und der Art des Substituenten geklärt werden. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten ergab, daß chlor-, nitro- oder carboxylsubstituiertes 4,4'-Dihydroxy-

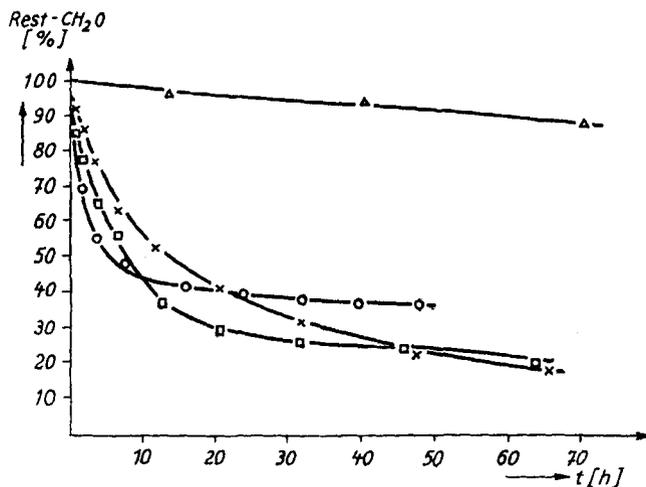


Abb. 2. Formaldehydabnahme bei Umsetzung von Substitutionsprodukten des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons im alkalischen Medium bei 70 °C.

- × : 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- : 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon,
- △ : 3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon,
- : 3-Methyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon

⁷⁾ G. REICH u. G. HEBESTREIT, J. prakt. Chem. (4) **13**, 39 (1961).

diphenylsulfone außerordentlich langsam mit Formaldehyd reagiert. Die Reaktivität dieser Verbindungen kann auf 0,2 geschätzt werden, wenn die des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons wiederum mit 1 angenommen wird. Dagegen reagieren methylgruppensubstituierte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfone rascher mit Formaldehyd als das nichtsubstituierte Sulfon (Abb. 2). Wiederum verglichen mit 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, können die Reaktivitäten des 3-Methyl- und des 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfons durch die Werte 1,5 und 3 ausgedrückt werden.

Die papierchromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte der Methylsulfone ergab, daß bei der Kondensation eines Monomethylsulfons mit Formaldehyd drei und bei der eines Dimethylsulfons zwei Methylolverbindungen auftreten (Tab. 3).

Tabelle 3
R_F-Werte von Methylolverbindungen des 3-Methyl- und 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfons

	R _F -Werte*)	
	3-Methyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon	3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon
Monomethylolverbindung	0,33	0,35
Dimethylolverbindung	0,24	0,29
Trimethylolverbindung	0,16	—

*) Schleicher & Schüll Nr. 2043a, Horizontalstreifen, Butanol/Ammoniak 3:1.

Im Gegensatz zu allen anderen in diesem Rahmen untersuchten Verbindungen, bei deren Reaktion mit Formaldehyd ein Gemisch aus mehreren Methylolverbindungen entstand, führte die Kondensation des 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxydiphenylsulfons mit Formaldehyd zur Dimethylolverbindung, die durch Umkristallisation des Kondensationsproduktes aus Wasser leicht rein erhalten werden konnte.

Experimenteller Teil

Zur Kondensation wurden 0,1 Mol des jeweiligen Bis-phenols mit 0,2 Mol NaOH in 100 ml Wasser gelöst, mit 0,4 Molen Formaldehyd (als 29,6proz. Lösung) versetzt und in einem elektrisch beheizten Wasserbad mit Kontaktthermometer zur Reaktion gebracht. Je nach der Reaktivität der untersuchten Substanz wurden in gewissen Zeitabständen Proben von etwa 1 g zur Formaldehydbestimmung⁴⁾ und etwa die gleiche Menge zur papierchromatographischen Analyse entnommen.

Die zur Chromatographie entnommenen Proben wurden mit verdünnter Essigsäure angesäuert, die ausgefallenen Kondensationsprodukte wurden von der wäßrigen Lösung durch Absaugen oder Dekantieren abgetrennt und zu einer 2proz. Lösung in Aceton oder Äthanol gelöst.

Die Chromatogramme wurden auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043a als Horizontalstreifen nach K. V. GIRI⁸⁾ angefertigt. Als Lösungsmittel verwenden wir das von J. H. FREEMAN⁹⁾ und J. REESE¹⁰⁾ zur Untersuchung von Resolen eingeführte Gemisch aus n-Butanol/conc. Ammoniak (3:1). Die Chromatogramme wurden geteilt und mit FeCl₃ und Millons Reagenz¹¹⁾ entwickelt. Die Verwendung beider Entwicklungsreagenzien nebeneinander empfahl sich, weil Methylolverbindungen mit niedrigem R_f-Wert (z. B. Tri- und Tetramethylolverbindung des Sulfons) nur mit FeCl₃, nicht oder nur schwer mit Millons Reagenz sichtbar gemacht werden konnten. Andererseits ließen sich die nichtkondensierten Verbindungen besser mit Millons Reagenz sichtbar machen.

⁸⁾ K. V. GIRI, *Nature (London)* **173**, 1194 (1954).

⁹⁾ J. H. FREEMAN, *Analytic. Chem.* **24**, 2001 (1952); J. H. FREEMAN u. C. W. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2080–2087 (1954).

¹⁰⁾ J. REESE, *Kunststoffe*, **45**, 139 (1955), *Angew. Chem.* **66**, 170 (1954).

¹¹⁾ J. A. DUBANT, *Nature (London)* **169**, 1062 (1952), vgl. F. CRAMER, *Papierchromatographie*, Verlag Chemie 4. Aufl. 1958, S. 149.

Freiberg/Sa., Deutsches Lederinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1962.