



Title	Die gerbenden Eigenschaften der Methylendinaphthole
Author(s)	Grasser, G.; HIROSE, K.
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 24(1), 17-24
Issue Date	1928-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12638
Type	departmental bulletin paper
File Information	24(1)_p17-24.pdf

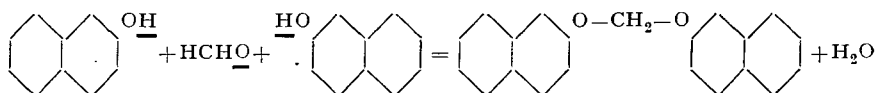


Die gerbenden Eigenschaften der Methylendinaphthole

Von

Prof. Dr. G. GRASSER und Dr. K. HIROSE

Weinschenk¹⁾ hatte als erster die Wahrnehmung gemacht, dass Mischungen aus Naphtholen und Formaldehyd Blösse auszugerben im Stande sind. Bringt man diese beiden Stoffe in wässriger Lösung zusammen, so reagieren sie unter Bildung des wasserunlöslichen Methylendinaphthols:



Ist nun in dieser Flüssigkeit Blösse zugegen oder behandelt man letztere mit Formaldehyd und dann mit einer Naphthollösung bezw. umgekehrt, so tritt die Bildung des Methylendinaphthols innerhalb der Blösse ein und wirkt dort echt gerbend. Das durch diese Gerbung erhaltene Leder hat eine rein weisse Farbe, wenn α -Naphthol benutzt worden ist; beim Lagern des α -Naphthollethers tritt dann allmählich Braunfärbung desselben ein. Benutzt man aber β -Naphthol, so erhält man ein cremefarbiges Leder, das selbst dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt nur unmerklich gelbstichiger wird.

Nach einem Verfahren der Deutsch-Kolonialen Gerb- u. Farbstoff-Gesellschaft²⁾ gelangt man zu ähnlichen gerbenden Wirkungen, wenn man die Blössen in getrennten Bädern erst mit Formaldehyd und dann mit Lösungen solcher aromatischer Stoffe oder deren Salze behandelt, welche bei der Kondensation mit Formaldehyd wasserlösliche Verbindungen bilden, z.B. salzsaures α -Naphthylamin, Resorcin, Phenolnatrium in neutraler oder schwach angesäuerter Lösung.

In der vorliegenden Untersuchung sollte nun der Verlauf der Kondensation der beiden Naphthole mit Formaldehyd in verschiedenen

1) DRP 184449 }

2) DRP 305516 }

Vergl. GRASSER: Synthetische Gerbstoffe (Berlin 1920).

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 1, Nov., 1928.]

Lösungsmitteln näher betrachtet werden. Zu diesem Zwecke wurden je 2 g α - bzw. β -Naphthol in je 25 ccm Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton gelöst und durch 30 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler zur Kondensation gebracht. Das Kondensationsprodukt ist in Wasser unlöslich und konnte daher ohneweiters aus der Reaktionsflüssigkeit zur Abscheidung gebracht werden. Es ist aber in den anderen genannten Lösungsmitteln gut löslich und konnte daraus nur durch abdampfen des Lösungsmittels und des überschüssigen Formaldehyds am Wasserbade und durch mehrstündiges Trocknen bei 105° C im Trockenschrank für sich erhalten werden.

Die durch wässrige Kondensation erzielten wasserunlöslichen Kondensationsprodukte wurden dann in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton zur Lösung gebracht und diese Lösungen weiter untersucht. Wurde dagegen die Kondensation in den drei anderen genannten Lösungsmitteln vorgenommen, so wurde das Kondensationsprodukt nach erfolgtem Trocknen in den gleichartigen Lösungsmitteln zur Lösung gebracht und derart weiter untersucht.

Die weitere Untersuchung aller dieser auf zwölf Arten erzielten Kondensationsprodukte wurde derart ausgeführt, dass kleine ca. 5 g schwere, mit Alkohol vollständig entwässerte Blössenstücke 3 Tage den Lösungen ausgesetzt wurden und der Gerbeffekt hernach durch Hydrolyse im kochenden Wasser unter Rückflusskühlung festgestellt wurde. Diese Hydrolyse wurde solange fortgesetzt, bis das Blössenstück mit Ausnahme der Narbenschicht hydrolysiert worden war.

In allen Fällen blieb die Narbenschicht nach mehrstündiger wässriger Hydrolyse ziemlich unverändert zurück; sie wurde nun der weiteren Hydrolyse mit einer Lösung von 20 ccm $\frac{1}{2}$ n-HCl in 50 ccm Wasser unterworfen. Falls auch diese saure Hydrolyse noch keine völlige Auflösung der Narbenschicht mit sich brachten wurde sie schliesslich noch mit einer Na_2S -Lösung derart hydrolysiert, dass 10 ccm 10% ige Na_2S -Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und diese Lösung zur weiteren Hydrolyse herangezogen wurde.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit den Lösungen dieser Kondensations-Produkte derart ausgeführt, dass je 0,5 g Gelatine in Wasser drei Stunden lang gequollen lassen und nun den genannten Lösungen zwei Tage lang ausgesetzt wurden. Nach beendeter Einwirkung wurde der Gerbeffekt durch eine Schmelzpunkt-Bestimmung ermittelt. Letzteres wurde in einem gläsernen Wasserbad, versehen mit elektrischem Rührwerk und eingelassener breiter Epruvette, in der Thermometer

und Gelatinestück sich befanden, durchgeführt. Die zur Verwendung kommende Gelatine zeigte einen Schmelzpunkt von $32\frac{1}{2}$ - 34° C.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren folgende:

1) Kondensation von α -Naphthol in wässriger Lösung mit Formaldehyd; zum Gerben der Blösse und Gelatine fand eine Lösung des Kondensations-Produktes in Methylalkohol Verwendung; diese Lösung bildete eine klare, braune Flüssigkeit.

a) Die gegerbte Blösse zeigte eine braune Farbe und war mässig weich; sie wies nach neunstündiger wässriger Hydrolyse nur mehr eine dicke Narbenschicht auf, die Flüssigkeit war schmutzig-milchig gefärbt und stark getrübt. Eine darauffolgende 13-stündige saure Hydrolyse liess diese Narbenschicht unverändert. Die endlich folgende Hydrolyse mit Natriumsulfid ergab nach 13 stündiger Wirkung eine Zerteilung der Narbenschicht in grobe Teilchen.

b) Die gegerbte Gelatine stellte eine ungleichmässig, schmutzig-braune, kaum durchsichtige Masse vor, deren Schmelzpunkt 44° betrug; stärkere Teile derselben erweichten aber selbst bei 100° nur, ohne zu schmelzen.

2) Kondensation von β -Naphthol in wässriger Lösung mit Formaldehyd; zum Gerben der Blösse und Gelatine fand eine Lösung des Kondensations-Produktes in Methylalkohol Verwendung. Das Kondensationsprodukt war in Methylalkohol schwerer löslich und gab eine blassgelbe Lösung mit viel ungelösten Teilen.

a) Die gegerbte Blösse war weiss mit ebensolchem Schnitt und mässig weich und sah dem alaugaren Leder ähnlich. Nach 14 stündiger wässriger Hydrolyse blieb nur mehr eine dünne Narbenschicht, die Lösung war blassbräunlich und wenig kolloidal getrübt. Eine nachfolgende 8 stündige saure Hydrolyse liess diese Narbenschicht unverändert. Die darauffolgende Behandlung mit Natriumsulfid bewirkte bereits nach einer Stunde ein beginnendes Auflösen, nach 6 Stunden hatte sich alles zur trüben, kolloidalen Flüssigkeit gelöst.

b) Die gegerbte Gelatine bildete eine weisse, opake Masse, deren Schmelzpunkt bei 40° C lag.

3) Kondensation von α -Naphthol in wässriger Lösung mit Formaldehyd; zum Gerben der Blösse und Gelatine fand eine Lösung des Kondensations-Produktes in Äthylalkohol Verwendung. Das Kondensationsprodukt war in Äthylalkohol leicht löslich und gab damit eine klare, braune Flüssigkeit.

a) Die gegerbte Blösse war hellbraun mit gleichem Schnitt und

weich, die nach 17 stündiger wässriger Hydrolyse nur mehr die Narbenschicht aufwies, an der noch voluminöse Cutisteile anhafteten, die aber ohneweiters entfernenbar waren. Die nachfolgende saure Hydrolyse änderte nach 7 Stunden nichts. Die Behandlung mit Natriumsulfid hatte dagegen nach 10 Stunden eine vollständige Zerteilung in kleine Stückchen zur Folge.

b) Die gegerbte Gelatine war schmutzighellbraun, durchscheinend und betrug der Schmelzpunkt 84° C.

4) Kondensation von β -Naphthol mit Formaldehyd in wässriger Lösung; das Kondensationsprodukt war in Äthylalkohol schwer löslich und bildete damit eine blassgelbe, teilweise getrübe Flüssigkeit.

a) Die gegerbte Blösse war hellbraun mit ebensolchem Schnitt und weich; nach 24 stündiger wässriger Hydrolyse blieb nur mehr die Narbenschicht mit angehafterter, voluminöser Cutisschicht, die sich aber leicht abtrennen liess. Die nachfolgende 14 stündige saure Hydrolyse liess die Narbenschicht vollständig unverändert, dagegen vermochte eine zweistündige Behandlung mit Natriumsulfid eine Zerteilung in kleinste Stückchen bewirken.

b) Die gegerbte Gelatine wies milchigweisse Farbe auf und war durchscheinend, sie zeigte einen Schmelzpunkt von 38° C.

5) Kondensation von α -Naphthol mit Formaldehyd in wässriger Lösung gibt ein Kondensationsprodukt, das in Aceton klar zur braunen Flüssigkeit löslich ist.

a) Die gegerbte Blösse war dunkelbraun, weich mit gleichgefärbtem Schnitt; die wässrige Hydrolyse hatte nach 20 Stunden nichts geändert und nur eine rötlichbraune Hydrolysenflüssigkeit ergeben. Die nachfolgende saure Hydrolyse konnte nach 12 Stunden ebenfalls nichts ändern und ergab auch nur eine trübe, braune Flüssigkeit. Erst die Behandlung mit Natriumsulfid bewirkte nach 6 Stunden eine vollständige Auflösung zur trüben, braunen Flüssigkeit.

b) Die behandelte Gelatine war äusserlich kaum verändert und zeigte einen Schmelzpunkt von $39\frac{1}{2}^{\circ}$ C.

6) Kondensation von β -Naphthol mit Formaldehyd in wässriger Lösung gibt ein in Aceton farblos lösliches Kondensation-Produkt.

a) Die gegerbte Blösse war schmutzigweiss, mässig weich mit gleichem Schnitt. Die nachfolgende Hydrolyse mit Wasser und Säure verlief ganz gleich wie bei Versuch 5 mit α -Naphthol, die nachfolgende Behandlung mit Schwefelnatrium ergab aber bereits nach 4 Stunden eine vollständige Auflösung zur blassbräunlichen Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine war äusserlich kaum verändert und zeigte einen Schmelzpunkt von $37\frac{1}{2}^{\circ}$.

7) Kondensation von α -Naphthol mit Formaldehyd in Methylalkohollösung; das Kondensationsprodukt stellt eine braune, stark aufgeblähte Masse vor, die in Methylalkohol aber schwer löslich blieb.

a) Die gegerbte Blösse zeigte grünlichgelbe Farbe, ebensolchen Schnitt und war weich; ihre wässrige Hydrolyse ergab nach 15 stündigem Kochen nur mehr die Narbenschicht neben klarer Flüssigkeit. Eine 15 stündige saure Hydrolyse änderte nichts, sondern gab nur eine braune, leicht getrübt Flüssigkeit. Natriumsulfid bewirkte schliesslich nach $8\frac{1}{2}$ Stunden eine vollständige Auflösung zur trüben Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine stellte eine kaffeebraune, durchsichtige und wenig spröde Masse vor, deren Schmelzpunkt bei 41° lag; starke Teile der Gelatine schmolzen aber nicht, sondern erweichten selbst bei 100° nur.

8) Kondensation von β -Naphthol mit Formaldehyd in Methylalkohollösung; das Kondensationsprodukt bildete eine dunkelbraune, feste Masse, die in Methylalkohol leicht löslich war.

a) Die gegerbte Blösse zeigte schmutzig weisse Farbe mit ebensolchem Schnitt; sie war weich und ergab ihre wässrige Hydrolyse nach 16 Stunden nur mehr die Narbenschicht neben grauer, kolloidalgetrübt Flüssigkeit. Die nachfolgende saure Hydrolyse brachte ebenfalls nach 15 Stunden keine Veränderung, dagegen löste Natriumsulfid nach 3 Stunden zur fast klaren, gelben Flüssigkeit auf.

b) Die gegerbte Gelatine war gelblichweiss, opak und spröde und zeigte einen Schmelzpunkt von 38° .

9) Kondensation von α -Naphthol mit Formaldehyd in Äthylalkohollösung; ergab eine braune Lösung und nach dem Eindampfen eine braune, stark aufgeblähte Masse, die in Äthylalkohol schwerer löslich war.

a) Die gegerbte Blösse zeigte hellbraune Farbe mit ebensolchem Schnitt und war weich. Ihre wässrige Hydrolyse gab nach 24 Stunden nur mehr die Narbenschicht neben kaffeebrauner, kolloidalgetrübt Flüssigkeit; die saure Hydrolyse veränderte nichts und gab eine rotgelbe Lösung. Natriumsulfid bewirkte nach 7 stündigem Kochen eine Auflösung in kleinsten Stückchen.

b) Die gegerbte Gelatine war äusserlich wenig verändert und nur teilweise etwas getrübt; ihr Schmelzpunkt lag bei 36° .

10) Kondensation von β -Naphthol mit Formaldehyd in Äthylalko-

hollösung ergab eine klare, farblose Lösung und nach dem Eindampfen eine dunkelbraune, feste Masse, die in Äthylalkohol leicht löslich war.

a) Die gegerbte Blösse war blassbraun, ebenso der Schnitt und weich; die 24 stündige wässrige Hydrolyse brachte nur eine noch ziemlich resistente Cutisschicht, die aber von der Narbenschicht leicht abtrennbar war; die Flüssigkeit blieb klar und farblos. Die saure Hydrolyse veränderte nichts und gab aber eine schmutziggelbe, getrübbte Flüssigkeit. Natriumsulfid löste aber nach 4 stündigem Kochen vollständig auf.

b) Die gegerbte Gelatine war ungleichmässig milchigweiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 35° .

11) Kondensation von α -Naphthol mit Formaldehyd in Acetonlösung ergab ein rotbraunes, sprödes, stark aufgeblähtes Kondensationsprodukt, das in Aceton leicht zur klaren, braunen Flüssigkeit löslich war.

a) Die gegerbte Blösse war hell braun, weich mit ebensolchem Schnitt. Die wässrige Hydrolyse hatte nach 21 stündiger Dauer nichts geändert und nur eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit ergeben. Die nachfolgende saure Hydrolyse zeigte nach 13 Stunden keine Einwirkung und gab nur eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit. Natriumsulfid bewirkte dagegen nach 3 Stunden eine vollständige Auflösung zur braunen, trüben Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine war blassbraun, nahezu unverändert und zeigte einen Schmelzpunkt von $36\frac{1}{2}^{\circ}$.

12) Kondensation von β -Naphthol mit Formaldehyd in Acetonlösung ergab eine schwarzbraunes, hartes, nicht aufgeblähtes Kondensationsprodukt, das in Aceton zur rotbraunen klaren Flüssigkeit löslich war.

a) Die gegerbte Blösse war gelblichbraun, weich mit ebensolchem Schnitt, die nach 21 stündiger wässriger Hydrolyse nichts änderte und nur eine gelblichbraune, kolloidal-getrübbte Flüssigkeit gab. Die nachfolgende saure Hydrolyse änderte ebenfalls nach 13 Stunden nichts und ergab eine blassbraune, kolloidal-getrübbte Flüssigkeit. Natriumsulfid löste aber nach 3 stündigem Kochen vollständig zur gelben, fast klaren Flüssigkeit.

b) Die gegerbte Gelatine war blassbraun, nahezu unverändert und zeigte einen Schmelzpunkt von 37° .

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich übersichtlich in der nachfolgenden Tabelle (S. 24) übersehen. Aus dieser kann folgendes ersehen werden:

Erfolgte die Kondensation in wässriger Lösung, so ist das α -Kondensationsprodukt in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton leicht löslich, das β -Kondensationsprodukt nur in Aceton. In den beiden Alkoholen gelöst, zeigen die Kondensationsprodukte nur eine gute Gerbwirkung, in Aceton gelöst aber beide eine mässige Gerbwirkung gegenüber Blösse. Erfolgte die Kondensation in Methylalkohol-, Äthylalkohol- oder Aceton-Lösung, so war jedesmal das α -Kondensationsprodukt schwerer löslich als das β -Kondensationsprodukt in Methylalkohol oder Äthylalkohol; in Aceton waren aber alle leicht löslich. Diese drei Lösungsmittel ergaben wieder Kondensationsprodukte, die gegenüber Blösse eine gute Gerbwirkung zeigten. Aceton scheint daher nicht nur ein geeignetes Mittel bei der Kondensation zu sein, es zeigt auch ein gutes Lösevermögen für die Kondensationsprodukte und die Lösungen der letzteren in Aceton eine gute Gerbwirkung.

Gelatine wurde bei allen Versuchen nur mässig gegerbt, eine Ausnahme trat nur bei α -Naphthol in wässriger und Methylalkohol-Kondensation und beim Auflösen des Kondensationsproduktes in Methylalkohol, ferner bei wässriger Kondensation und Auflösung des Kondensationsproduktes in Äthylalkohol ein. In allen Fällen zeigte aber die mit den α -Produkten gegerbte Gelatine einen höheren Schmelzpunkt als die mit den β -Produkten gegerbte Gelatine. Die Schmelzpunkte der Gelatine nahmen wieder in der Reihe: Wasser > Methylalkohol > Aceton > Äthylalkohol als Kondensationslösemittel ab.

Die gegerbten Blössenstücke wurden bei der wässrigen Hydrolyse allseits sehr wenig angegriffen, ebenso bei der sauren Hydrolyse, Natriumsulfid verursachte auch bei den meisten Proben nur eine Aufteilung und nur bei den β -Kondensationsprodukten in wässriger Lösung kondensiert und in Aceton gelöst, ferner in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton kondensiert wurde bei 3-4 stündigem Kochen mit Natriumsulfid eine vollständige Lösung bewirkt.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass die α -Kondensationsprodukte alle dunkelbraun gefärbt, von den β -Kondensationsprodukten einige farblos bzw. hell gefärbte sind und auch eine solche Farbe der gegerbten Blösse erteilen.

Bei allen Versuchen konnte aber eine volle Kondensation und eine mittlere bzw. gute Gerbwirkung erzielt werden, die sich bei den Gerbversuchen mit Blösse und bei den Hydrolyse-Versuchen mit Natriumsulfid deutlich zeigte.

TABELLE

Der mit HCHO zu kondensierende Stoff :	Die Kondensation erfolgt in :	Eigenschaften der Kondensations-Produkte :	Verhalten zur Blösse :	Verhalten der gegerbten Blösse gegenüber Na ₂ S-Lösung	Schmelzpunkt der behandelten Gelatine: °C
α-Naphthol	wässriger Lösung	braune Masse, in Methylalkohol leicht löslich	mässige Gerbwirkung (spröder Narben, d. braun)	nach 13 stündig. Kochen Aufteilung	44°—>100°
β-Naphthol	„ „	gelbe Masse, in Methylalkohol schwer löslich	mässige Gerbwirkung (hartes, weisses Leder)	nach 6 stündig. Kochen trübe Lösung	40°
α-Naphthol	„ „	braune Masse, in Äthylalkohol leicht löslich	gute Gerbwirkung	teilt nach 10 Stunden auf	84°
β-Naphthol	„ „	weisse Masse, in Äthylalkohol schwer zur farb. Lösg. löslich	gute Gerbwirkung (etwas härter, blassbraun)	teilt nach 2 Stunden auf	38°
α-Naphthol	„ „	braune Masse, in Aceton leicht löslich	mässige Gerbwirkung (spröder Narben, d. braun)	teilt nach 6 Stunden auf	39½°
β-Naphthol	„ „	weisse Masse, in Aceton leicht zur farblosen Lösg. löslich	mässige Gerbwirkung (hartes, weisses Leder)	löst nach 4 Stunden vollständig auf	37½°
α-Naphthol	Methylalkohol	braune Masse, in Methylalkohol schwerer löslich	gute Gerbwirkung	teilt nach 8½ Stunden auf	41—>100°
β-Naphthol	„	hell braune Masse, in Methylalkohol leicht löslich	mässige Gerbwirkung (weich, schmutzigweiss)	löst nach 3 Stunden fast vollständig	38°
α-Naphthol	Äthylalkohol	braune Masse, in Äthylalkohol schwer lösl. (in Aceton leicht lösl.)	gute Gerbwirkung	teilt nach 7 Stunden auf	36°
β-Naphthol	„	weisse Masse, beim Eindampfen braun werdend, in Äthylalkoh. leicht lösl.	gute Gerbwirkung (weich, blassbraun)	löst nach 4 Stunden vollständig	35°
α-Naphthol	Aceton	braune Masse, in Aceton leicht löslich	gute Gerbwirkung	teilt nach 3 Stunden vollst. auf	36½°
β-Naphthol	„	Braune Masse, in Aceton leicht löslich	gute Gerbwirkung (weich, hell braun)	löst nach 3 Stunden vollständig auf	37°