HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthese gerbender Stoffe. I. Mitteilung : Oxybenzol=Reihe.
Author(s)	Grasser, G.
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 24(3), 73-92
Issue Date	1929-03-18
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/12642
Type	departmental bulletin paper
File Information	24(3)_p73-92.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Synthese gerbender Stoffe.

I. Mitteilung: Oxybenzol-Reihe.

Von

Prof. Dr. **G. Grasser.**

Die Konstitution der natürlichen Pflanzengerbstoffe ist uns noch nahezu unbekannt und gelang es erst *Nierenstein* einerseits, E. FISCHER und seinen Schülern andererseits, den Bau einen der einfachsten Gerbstoffe, des Galläpfeltannin aufzuklären. Aus diesen Untersuchungen erkennen wir, dass es sich um Abkömmlinge der Digallussäure handelt, die nach *Nierenstein* zuckerfrei, nach E. FISCHER aber zuckerhaltig sein sollen. Im letzteren Falle nimmt man eine Pentadigalloylglukose an und bleibt es noch fraglich, ob die Gerbstoffe der anderen Gerbstoffmaterialien einen ähnlichen oder anderen Molekülbau aufweisen.

Gänzlich verschieden von dieser Klasse chemischer Verbindungen ist jene, welche durch ihre ausgesprochene Fähigkeit, tierische Haut in Leder zu verwandeln bezw. Gelatinelösung unlöslich auszufällen charakterisiert ist. Es handelt sich hierbei um Kondensationsprodukte aromatischer Sulfosäuren, welche wasserlöslich sind und durch ihre einfache Darstellungsweise grosses technisches Interesse gewonnen haben.

Währen A. v. BAEYER[1] vorwiegend wasserunlösliche Produkte darstellte und später WEINSCHENK[2] erfolgreich den Formaldehyd als Kondensationsmittel heranzog, verbesserte STIASNY[3] das letztgenannte Verfahren dadurch, dass er an Stelle der Naphthole Phenolsulfosäure heranzog und dadurch zu einem billigeren und vor allem zu einen wasserlöslischen Produkt gelang, das ausgesprochene Gerbfähigkeit

1) B. B. 5 (1872).
2) D. R. P. 184449.
3) D. R. P. 262558.

[Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIV, Pt. 3. March, 1929.]

gegenüber der tierischen Haut aufwies. Der Badischen Anilin-& Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rhein kam das Verdienst zu, dieses Verfahren fabrikatorisch auszubauen und brachte sie derart unter den Namen NERADOL D den ersten künstlichen Gerbstoff auf den Markt. Bald gelang es genanntem Unternehmen, weitere noch billiger darstellbare und wirksame Kunstgerbstoffe zu erzeugen und gibt es heute ausser diesen noch zahlreiche ausländische Nachahmungen des Neradols, welche sich nun alle in der Lederindustrie bestens bewähren.[1]

Bei der Syntnese gerbender Stoffe handelt es sich somit vor allem um eine Kondensation, um jenen synthetischen Vorgang, welcher bei der künstlichen Darstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln, Riechstoffen und Süsstoffen wohl die grösste Bedeutung erlangt hat und der bereits nach A. v. BAEYER[2] als eine der universellsten Synthesen bezeichnet wurde.

Das fast unübersehbare Gebiet der Kondensations-Reaktionen kann man nach KEMPF[3] dadurch in Gruppen teilen, dass man die gebräuchlichsten Kondensationsmittel in Bezug auf ihre verschiedene Wirkung zusammenfasst. Vor allem kann man die Kondensationen als solche ohne oder mit Anwendung besonderer Zusatzstoffe einteilen; die ersteren (Autokondensation) sind im allgemeinen sehr einfach, häufig genügt blosses Erhitzen. Meistens bedarf die Kondensation aber eines sog. Kondensationsmittels, d. h. eines Stoffes, der die Umsetzung erleichtert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach der Kondensation ist in vielen Fällen insofern sehr einfach, als die Isolierung des Kondensationsproduktes sich durch seine geringere Löslichkeit erleichtert. Gerade bei der Synthese gerbender Stoffe werden durch die Kondensation fast immer in Wasser schwer-oder unlösliche Stoffe erhalten und diese erst durch eine passende chemische Behandlung (z. B. Sulfurieren) in wasserlösliche und damit gerbende Stoffe übergeführt.

Die heute üblichen Kondensationsmittel kann man vor allem nach der Art der bei der Kondensation sich abspaltenden Stoffe in verschiedene Gruppen einteilen; unter diesen seien z. B. genannt die Abspaltung von Wasserstoff, Sauerstoff, Halogen, Stickstoff, Schwefel, Metall, Halogenwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Alkohol. Eine

---

1) Vergl. Grasser: Synthetische Gerbstoffe (Berlin 1920).
2) B. B. 12,642 (1879).
3) Houben: Die Methoden d. organ. Chemie. 2. B. S. 721

der wichtigsten und besonders für die Synthese gerbender Stoffe charakteristische Gruppe von Kondensationsmitteln ist jene, welche die Kondensation unter Wasser-Abspaltung bewirkt. Diese Gruppe lässt sich nach ihrem Verhalten wieder in folgende Klassen einteilen:

1. Basen: Alkalihydroxyd, Alkalialkoholat, Alkaliamid, Bariumhydroxyd, Calciumoxyd, Ammoniak, organische Stickstoffbasen (z. B. Methylamin, Piperidin).
2. Basisch reagierende anorgan. Salze: wasserfreies Natriumcarbonat, Natriumsulfit, Trinatriumphosphat.
3. Anorganische u. organ. Säuren: Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure.
4. Säureanhydride u. Säurechloride: Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid, Essigsäureanhydrid.
5. Anorganische Metallsalze: Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid.

Bezüglich der Verwendung dieser Kondensationsmittel kann folgendes gesagt werden:

Die kondensierende Wirkung der *Basen* hängt von ihrer Konzentration an aktuellen Hydroxylionen ab; am stärksten wirken daher Alkalihydroxyd und Alkalialkoholat, am schwächsten Ammoniak und Pyridin. Sie alle wirken aber meist zu energisch und verharzen daher auch gerne das Reaktionsprodukt. In diesen Fällen zieht man daher die *alkalisch reagierenden Salze* vor. Von den *Säuren* finden die Mineralsäuren die häufigste Anwendung, sie haben noch den Vorzug, dass sie z. B. bei der Kondensation mancher primärer Amine die Aminogruppe durch Salzbildung vor Nebenreaktionen schützen.

Bei Verwendung von Salzsäure kann sowohl dessen wässerige oder alkoholische Lösung oder auch das Gas benutzt werden; letzteres findet meist dann Anwendung, wenn die Lösung eines festen Körpers in Alkohol oder Eisessig kondensiert werden soll. Je nach dem Verlauf der Reaktion verwendet man sonst verdünnte, konzentrierte oder rauchende Salzsäure. Bisweilen genügen schon ganz geringe Zusätze dieser Säure. Die Hauptanwendung findet die Salzsäure bei jenen Kondensationen, deren eine Reaktionskomponente ein Aldehyd (bezw. Keton) ist, während die andere Komponent z. B. Phenol, Aldehyd oder eine Carbonsäure ist. Dieses Kondensationsmittel spielt daher bei der Synthese gerbender Stoffe eine ausserordentlich wichtige Rolle.

Die Schwefelsäure ist in ihrer Wirkung der Salzsäure sehr ähnlich, sie hat von dieser den Vorzug, nicht in Äther löslich zu sein, so

dass sie bei der Ätherextraktion nicht zusammen mit der organischen Substanz in den Äther übergeht. Als Nachteil ist dagegen zu erwähnen, dass sie nicht nur kondensierend, sondern auch oxydierend und sulfurierend wirkt.

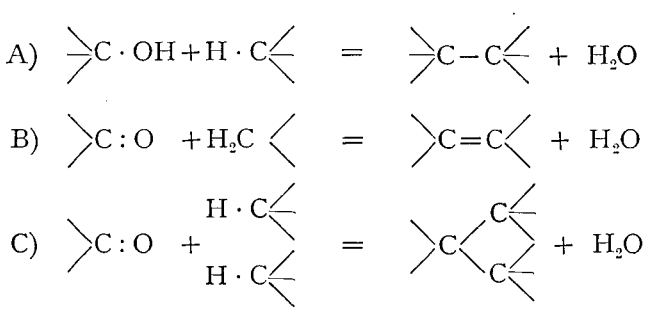
Oxalsäure und Essigsäure werden nur im wasserfreien Zustande angewandt, letztere wohl auch in Mischung mit Schwefelsäure bezw. mit anderen wasserentziehenden Mitteln (vergl. später).

Von den *Säureanhydriden* wird das Phosphorpentoxyd meist im Einschlussrohr, das Phosphoroxychlorid in alkoholischer Lösung unter Rückflusskühlung verwendet.

Das *Essigsäureanhydrid*, das viel stärker als Eisessig kondensierend wirkt, findet häufig in Gegenwart von Kalium- oder Natriumacetat Verwendung, letzteres meist im Einschlussrohr.

Von den *anorganischen Metallsalzen* ist das Zinkchlorid dadurch charakteristisch, dass es nicht nur durch seine Hygroskopizität, sondern auch katalytisch unter Wasserdampfentwicklung wirkt. Es findet meist in fester Form Verwendung, indem man das Reaktionsgemisch auf dem Wasser oder Ölbade schmilzt oder wohl auch in Einschlussröhren auf höhere Temperaturen bringt. Bei leichter erfolgender Kondensation wird Zinkchlorid auch in Eisessig oder Alkohol gelöst benutzt. Aluminiumchlorid auch in Form von Doppelchloriden. z. B. zusammen mit Zinkchlorid, Eisenchlorid, Chromchlorid, Titantetrachlorid Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid benutzt wird. Seltener findet dagegen das Zinntetrachlorid als wasserabspaltendes Mittel Anwendung.

Für die Synthese gerbender Stöffe ist die Kondensation unter Abspaltung von Wasser die wichtigste Reaktion. Da sie zur neuen Verküpfung von Kohlenstoff-Atomen unter Wasserabspaltung führt bildet sie überhaupt die weitaus am häufigsten angewendete Kondensationsreaktion. Die zahlreichen hieher gehörigen Reaktionen lassen sich nach ihrem Verlauf in folgende drei Schemata einreihen:



Von diesen kommt nach unseren bisherigen Erfahrungen wieder Schema C ganz besonders für die Gerbstoffsynthese in Betracht; die wichtigsten unserer derzeit im Handel befindlichen Kunstgerbstoffe leiten sich aus dieser Reihe ab, bei welcher also eine trimolekulare Reaktion unter Anwendung von Aldehyd als Kondensationsmittel stattfindet.

Je nach den Komponenten, die bei diesen Kondensationen nach Schema C teilnehmen, kann man auch hier verschiedene Gruppen unterscheiden; die wichtigsten derselben kann man etwa folgendermassen charakterisieren:

1. Die aliphatischen Aldehyde und besser noch ihre Substitutionsprodukte (z. B. Chloral) oder ihre Polymerisationsprodukte (z. B. Trioxymethylen, Methylal, Paraldehyd) oder schliesslich ihre Acetale kondensieren sich sehr glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsprodukten z. B. nach der Gleichung:[1]

$$H{\cdot}CHO + 2C_6H_5X = CH_2\begin{matrix}C_6H_4X\\C_6H_4X\end{matrix} + H_2O$$

Für diese Kondensation wendet man meist Eisessig als Lösungsmittel und konzentrierte Schwefelsäure als Kondensmittel an, wobei man die Temperatur nicht über 40° bringen darf. Ausser Benzol können Kondensationen aus dieser Reihe noch mit Naphthalin, Toluol, Diphenyl, Thiophen u. s. w. durchgeführt werden.

Die Kondensation mit Naphthalin kann z. B. derart durchgeführt werden, dass man zu einer Lösung von 5 Teilen Naphthalin und 1 Teil Methylal in 20 Teilen Chloroform allmählich 10 Teile konz. Schwefelsäure zufügt.[2]

Während die Aldehyde der fetten Reihe nach diesem Reaktionsschema reagieren, versagt die Methode beim Benzaldehyd; führt man aber in letzteres Nitrogruppen ein (m- Nitro- und p-Nitro-Benzaldenyd), so gelingt die Kondensation von Benzol, Toluol und Xylol zu Leukobasen der Triphenylmethanreihe ohneweiters.[3]

---

1) A. v. Baeyer: B. B. 5,1098 (1872); 6,223 (1873); 7, 1190 (1874).
2) Grabowsky: B. B. 7,1605 (1874).
3) Stolz: D. R. P. 40340.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + 2C_6H_6 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

2. Leichter als mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren sich aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone mit Phenolen und deren Äthern.[1] Als Kondensationsmittel finden hier ganz allgemein konz. Schwefelsäure, Eisessig, Alkalibisulfit, rauchende Salzsäure und Zinkchlorid Anwendung.

Die Phenole reagieren mit aliphatischen Aldehyden sehr vielseitig und kann man hauptsächlich drei verschiedene Arten unterschieden:

a) z. B. 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phenol *addieren* sich zu substituierten Benzylalkoholen:

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot H + CH_2 : O = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$$

b) 1 Mol. Aldehyd *kondensiert* sich mit 2 Mol. Phenol zu Diphenylmethan-Derivaten:

$$CH_2 : O + 2C_6H_5OH = CH_2\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} + H_2O$$

c) Kondensation von Aldehyd und Phenol zu harzartigen Produkten, welche heute als Kunstharze grosse technische Bedeutung haben (Bakelit, Resinit).[2] Bei dieser Herstellung finden technisch verschiedene Aldehyde, z. B. Furfurol Verwendung, an Stelle von Phenolen auch Harnstoff, Thioharnstoff, Naphthalin, Benzol und noch viele andere aliphatische und aromatische Verbindungen.

Aber auch aromatische Aldehyde reagieren mit Phenolen und deren Äthern unter Kondensation, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CHO + 2C_6H_5OCH_3 = C_6H_5CH\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{matrix} + H_2O$$

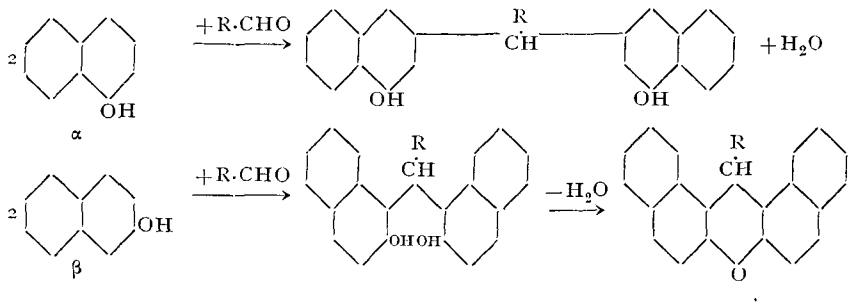
Naphthole verhalten sich verschieden, je nachdem α oder β-Naphthol in Reaktion tritt, z. B.:[3]

---

1) A. v. Baeyer: B. B. 5, 25, 280, 1095 (1872); 7, 1107, 1297 (1874); 11, 283, 287 (1878).

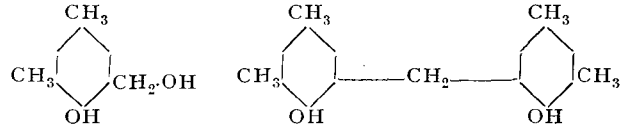
2) Baekeland: Ch. 33, 317, 326, 347, 358, 857 (1909).

3) F. Pollak: Schwz. P. 104339; C. C. 1924, II. 1282.



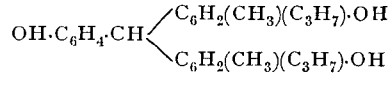
Die mehrwertigen Phenole verhalten sich ähnlich, die Kondensationsprodukte neigen aber zur inneren Anhydridbildung unter Kondensation zu amorphen Produkten.

Lässt man Phenole auf aliphatische Aldehyde in *alkalischer* Lösung einwirken, so können verschiedene Prozesse eintreten; entweder entstehen Phenolalkohole, oder Diphenylmethan-Derivate, z. B.:

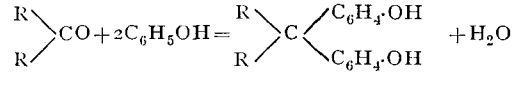


Letztgenanntes Produkt entsteht besonders dann, wenn man Natriumhydroxyd, selbst stark verdünnt (1–2%ig) ganz in der Kälte anwendet.[1]

Salicylaldehyd vereinigt sich z. B. mit 2 Mol. Thymol schon in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und es entsteht ein Triphenylmethanderivat:[2]



Die Ketone der Fettreihe kondensieren sich in Gegenwart von rauchender Salzsäure trimolekular leicht mit Pheholen:



1) Auwers: B. B. 40,2526 (1907),

2) Llorens: C. C. 1921, III. 785.

Aber auch die Aldehyde können untereinander sich verketten, wodurch man die sog. Benzoin- bezw. Aldol-Kondensation erhält; besonderes Interesse besitzt hier die Kondensation zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden.

Charakteristisch ist ferner der Kondensationsvorgang zwischen Aldehyden und Ketonen unter Wasser-Abspaltung, sowie jene unter Ketonen untereinander; sie alle haben für die Gerbstoffsynthese kein Interesse. Dasselbe ist von jenen Kondensationen zu sagen, die zwischen Aldehyden bezw. Ketonen und Nitrilen, Aldehyden und Carbonsäuren, Aldehyden und aromatischen Aminen stattfinden.

Die bisher besprochenen Rcaktionen bezogen sich alle auf Kohlenwasserstoffe und deren primäre Substitutionsprodukte, Sulfosäuren kamen jedoch nicht zur Besprechung. Wie nun bereits einleitend erwähnt wurde, eignen sich aromatische Sulfosäuren insofern ganz besonders für die Kondensation derselben zu gerbenden Stoffen, als diese Sulfurierung *wasserlösliche* Reaktionsprodukte zur Folge hat, die allein ihre gerbende Wirkung zcigen können. Die hier vorliegenden Untersuchungen sollen nun das Verhalten der aromatischen Sulfosäuren gegenüber den verschiedenen Kondensationsmitteln prüfen; einleitend wurde aber auch das Verhalten des Natriumphenolats und Oxybenzols gegenüber verschiedener Kondensationsmittel untersucht. Insbesondere wurdc das Lösungsmittel (Medium) für die Durchführung der Reaktion verschieden gewählt, indem ausser Wasser noch Alkohol, Aceton und Essigsäure vorwiegend herangezogen wurden. In jenen Fällen, wo die Kondensation Schwierigkeiten bereitete, wurde auch ein Aktivator herangezogen, indem Schwefelsäure, Salpetersäure und das Schmelzen als Kondensationsbehelf besonders benutzt wurden.

Als Kondensationsmittel kamen Formaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Acetaldehyd, Protokatechualdehyd, Zuckerarten, Glyzerin, Phosphorpentoxyd und Celluloseextrakt (Sulfitablauge) in Verwendung.

Die vorliegende erste Mitteilung bezieht sich nun nur auf die Kondensation von Phenol, Natriumphenolat und Phenolsulfosäure; die weiteren Oxybenzole werden in späteren Mitteilungen ihre Behandlung finden.

1. Natriumphenolat.

Natriumphenolat wurde in wässeriger, alkoholischer und acetoniger Lösung mit den vier verschiedenen Aldehyden teils für sich, teils unter Nachbehandlung mit Schwefelsäure der Kondensation unterworfen und verliefen diese Versuche folgendermassen:

a) 5 g Phenol in 2 g Natriumhydroxyd und 3 ccm Wasser gelöst und 4 ccm Formaldehyd zugefügt, gibt klare Lösung, die mit angesäuerter Gelatinelösung keinerlei Fällung zeigt. Wird dieses Gemisch am Wasserbad eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung erhitzt, so färbt es sich leicht braun, in Wasser ist es nun mit leichter kolloidaler Trübung löslich, angesäuerte Gelatinelösung fällt aber noch nicht, sondern verursacht nur eine starke, weisse kolloidale Trübung. Setzt man das Erhitzen der Mischung noch drei Stunden lang fort, so tritt allmählich Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit ein, die aber in Wasser klar löslich bleibt. Gelatine verursacht nun eine grobflockige Fällung. Fügt man nun weitere Mengen Formaldehyd hinzu und erhitzt abermals eine halbe Stunde lang, so bindet sich aller Formaldehyd, die Reaktionsmasse bleibt in Wasser klar löslich und wird diese Lösung durch Gelatine abermals grobflockig gefällt. Die wässerige Lösung des Reaktionsproduktes wird durch Salzsäure gelb gallertig ausgefällt.

Wird das Reaktionsprodukt unter Kühlen mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich ein rotgelb gefärbtes Öl ab, das unter Kühlen in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Das Sulfurierungsprodukt ist nun in Wasser vollständig klar löslich und fällt nun diese Lösung Gelatine vollständig und grobflockig aus. Wird die Lösung des Kondensationsproduktes mit konz. Schwefelsäure mässig erhitzt, so tritt Dunkelfärbung ein, doch bleibt das Produkt klar wasserlöslich und fällt ebenfalls die Gelatine vollständig grobflockig aus.

Dieser Versuch hat erwiesen, dass Natriumphenolat mit Formaldehyd zu einem Gelatine-fällenden[1] (gerbenden) Stoff kondensierbar ist; nachträgliche Sulfurierung ernöht aber die gerbende Eigenschaft des Kondensationsproduktes ganz wesentlich.

b) 5 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 15 ccm Aceton

---

1) Einige Oxybenzole, z. B. Phenol fällen für sich Gelatine *sehleimig;* echte gerbende Wirkung eines Stoffes zeigt sich bei der Gelatinefällung aber darin, dass letztere fein bis grobflockig ausfällt.

drei Stunden lang unter Rückflusskühlung erhitzt, bleibt unverändert und fällt Gelatine weder für sich noch angesäuert.

c) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 8 ccm Äthylalkohol und 1 ccm Formaldehyd eine Stunde lang unter Rückflusskühlung erhitzt, gibt braune Flüssigkeit, die Wasser löslich ist und beim Ansäuern ein braunes Öl abscheidet; das hellgelb gefärbte Filtrat fällt Gelatine mehr schleimig. Durch Behandeln des Öls mit konzentrierter Schwefelsäure wird aber die Gelatine-Fällbarkeit in eine grobflockige umgewandelt.

d) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 2 g Furfurol auf direkter Flamme unter Rückflusskühlung zwei Stunden lang erhitzt, färbt sich rasch tiefrotbraun, das Kondensationsprodukt bleibt vollständig wasserlöslich, fällt aber Gelatine nicht aus. Behandelt man nun das Kondensationsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so bleibt es wasserlöslich und fällt Gelatine stark feinflockig aus.

e) 2 g Phenel mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 2 g Benzaldehyd über direkter Flamme eine Stunde lang erhitzt, bildet eine hellgelbe Flüssigkeit neben weisser, unlöslicher Masse. Die gelbe Lösung ist in Wasser klar löslich, Gelatine fällt sie aber nicht; durch Ansäuern werden weitere weisse, unlösliche Teile ausgefällt. Behandelt man letztere mit konzentrierter Schwefelsäure, so bildet sich eine in Wasser klar lösliche, braune Masse, die nun Gelatine feinflockig ausfällt.

f) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 2 g Salicylaldehyd auf direkter Flamme erhitzt, bildet sofort einen gelben, dicken Brei. Nach Zufügen von 5 ccm Äthylalkohol und einstündigem Erhitzen hat sich eine rotgelbe Flüssigkeit gebildet, die auch beim Ansäuern Gelatine nicht fällt. Behandelt man aber das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so entsteht eine rote Masse, die in Wasser vollständig klar löslich ist und nun Gelatine fast vollständig ausfällt. Ein Erhitzen des Kondensations produktes mit Schwefelsäure hat starkes Schäumen der Masse zur Folge, die Gelatinefällbarkeit scheint noch stärker zu sein.

g) 2 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser und 4 g Celluloseextrakt auf direkter Flamme eine Stunde lang erhitzt, gibt in Wasser klar lösliche Masse, die Gelatine nach dem Ausäuern vollständig feinflockig fällt. Setzt man das Erhitzen eine weitere Stunde lang fort, so ist das Reaktionsprodukt in Wasser nur mehr unter leichter kolloidaler Trübung löslich, die Gelatinefällbarkeit bleibt

aber dieselbe. Wird schliesslich das Reaktionsprodukt unter Kühlen in konz. Schwefelsäure eingegossen, so bleibt die Masse wasserlöslich und die Gelatinefällbarkeit ändert sich auch nicht. Erhitzt man aber mit konz. Schwefelsäure, so tritt leichte Dunkelfärbung ein, die Substanz bleibt klar wasserlöslich und fällt nun Gelatine vollständig und grobflockig.

Wird diese Kondensation derart durchgeführt, dass man an Stelle des Wassers die doppelte Menge Äthylalkohol anwendet, so verläuft die Kondensation ganz gleich.

Natriumphenolat lässt sich also mit jedem der angewandten Aldehyde und mit Celluloseextrakt zu einem gerbenden Stoff kondensieren; die *nachträgliche* Sulfurierung hat in allen Fällen die Kondensation insofern günstig beeinflusst, als das Kondensationsprodukt dadurch erhöhte Gerbfähigkeit aufwies und die Wasserlöslichkeit dieselbe blieb bezw. sich diese noch erhöhte. Keine Kondensation konnte dagegen Aceton bewirken.

2. Phenol.

Phenol wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst der Kondensation mit Formaldehyd und Glukose unterworfen und konnte hierbei folgendes festgestellt werden.

a) 6 g Phenol mit 15 g Natriumbisulfat und 10 ccm Wasser und 5 ccm Formaldehyd eine Stunde lang am Wasserbad erhitzt, zeigt keinerlei Kondensations-Erscheinung.

b) 6 g Phenol in 10 ccm Essigsäure gelöst und 5 ccm Formaldehyd zugefügt und nun zwei und eine halbe Stunde lang am Wasserbade erwärmt, bildet eine rotbraune Flüssigkeit, die in Wasser unter leichter kolloidaler Trübung löslich ist, aber Gelatine nicht fällt. Erhitzt man nun die Lösung drei Stunden lang unter Rückflusskühlung über direkter Flamme, so tritt teilweise Trübung auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine dickflüssige, klebrige Masse ab; die sich ausserdem bildende kolloidal getrübte Flüssigkeit gibt mit Gelatine nur leichte, feinflockige Fällung.

c) 5 g Phenol in 15 ccm Aceton gelöst und nach Zusatz von 3 ccm konz. Salzsäure mehrere Stunden lang am Wasserbad erhitzt, verfärbt sich sofort violett, später dunkelbraun, in Wasser ist das Gemisch nicht klar löslich und scheidet unverändertes Phenol ab. Gelatine gibt keinerlei Fällung.

d) 4 g Phenol mit 2 g Natriumhydroxyd und 2 g Glukose und 5 ccm Wasser auf offener Flamme erhitzt, färbt sich nach und nach braun und bleibt wasserlöslich, Gelatine wird aber nicht gefällt. Behandelt man das Reaktionsprodukt nachher mit konz. Schwefelsäure, so tritt keine merklich Veränderung ein. Wurden gleiche Teile Phenol, Natriumhydroxyd und Glukose verschmolzen, so bildete sich ebenfalls eine rotbraune, wasserlösliche Masse, die angesäuert klar blieb, Gelatine aber nicht fällte. Wurde in diesem Versuche das Wasser durch die doppelte Menge Äthylalkohol ersetzt, so verlief die Reaktion ganz ähnlich und vermochte das Reaktionsprodukt vor und nach der Sulfonierung ebenfalls Gelatine nicht zu fällen.

Phenol als solches stellt also kein geeignetes Ausgangsprodukt zur Gewinnung gerbender Stoffe vor und vermag nur seine Lösung in Essigsäure mit Formaldehyd ein unlösliches Kondensationsprodukt zu bilden, dessen Mutterlauge Spuren eines Gelatine-fällenden Stoffes aufweist.

3. Phenolsulfosäure.

Diese wurde in Wasser; Alkohol, Aceton, Essigsäure u. Essigsäureanhydrid in Lösung gebracht und mit den verschiedenen Aldehyden und anderen Kondensationsmitteln (Phosphorpentoxyd, Glukose, Milchzucker, Celluloseextrakt) behandelt.

Zur leichteren Übersicht der Resultate werden diese hier tabellarisch zusammengefasst und zeigt nachfolgende Aufstellung diese Ergebnisse:

1. Wasser als Lösungsmittel.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Wasser		
Acetaldehyd 5 ccm	3 g	10 ccm	100°	Nach 1 St. rosafarbig. Bakelit (in NaOH lösl., + Essigs. + Gelatine: keine Fllg.) Nach 1½ St. neben Bakelit hellbraune Fl., diese + Gelatine: vollst. Fällung.
Salicylaldehyd 5 ccm	3 g	10 ccm	100° > 100°	Keine Reaktion Kolloid. Fl., in NaOH lösl. + Essigs. u. Gelat.: keine Fllg.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Wasser		
Protokatechualdehyd 2 g	3 g	7 ccm	>100°	Nach 3. Min, d. braune Fl., in Wasser klar lösl. + Gelatine: schleimige Fällung. Mit H_2SO_4 weitere 30 Min. erhitzt, gibt rote Fl., in Wasser klar lösl. + Gelatine: grobflockig. Fällung.
Benzaldehyd 2 g	2 g	7 ccm	>100°	Nach 1 St. koll. Fl. + Gelatine: leichte Fällung. Reakt. Prod. in NaOH lösl., gibt blaue Lsg. + Essigs. u. Gelat.: vollständig. Fällung.
Cellulose-Extr. 1 g	3 g	7 ccm	>100°	Nach 3 St. + Gelatine: kolloid. Trübung. Mit H_2SO_4 1 St. erhitzt: teilw. unlösl. lösl. Teil + Gelatine: mässige Fällung.
Milchzucker 4 g	6 g	10 ccm	100°	Nach 1 St. braune Fl. + Gelat.: Fällung. Nach 7 St.: ebenso.
			>100°	Nach 15 Min.: wie oben; nach 75 Min.: schwarzbr. Fl., in Wasser lösl. + Gelatine: Fällung.
Glukose 4 g	6 g	10 ccm	>100°	Nach 1 St. schwarzbr. Fl., in Wasser lösl. + Gelatine: zieml. starke Fällung.

2. Äthylalkohol als Losungsmittel.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Alkohol		
Formaldehyd 10 g	10 g	30 ccm	kochd.	Nach 30 Min. hellbr. Fl., in Wasser lösl. + Gelatine: leichte Fällung. Nach 3 St. wie vorher, aber stärkere Fällung. Mit H_2SO_4 4 St. weiter ernitzt gibt teilw. unlösl., lösl. + Gelatine: vollst. Fällung.
8 g	10 g	30 ccm	100°	Mit H_2SO_4 30 Min. erwärmt, gibt braune Fl. + Gelatine: ziemliche Fällung.
			kochd.	Nach 90 Min. d. braune Fl. + Gelatine: Fällung. Kond. Prod. + H_2SO_4 gibt lösl. Masse + Gelatine: vollständig. Fällung.

Mischunge-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Alkohol		
Furfurol 3 g	5 g	15 ccm	100°	Nach 15 Min. d. braune Fl.+ Gelatine: keine Fällung nach 2 St. ebenso.
			kochend	Nach 15 Min. wie oben, nach 1 St. wie oben. Reakt. Prod. mit H_2SO_4 erwärmt, gibt unlöst. Masse; diese in NaOH gelöst + Essigs. + Gelat.: keine Fällung. Reakt. Prod. mit HNO_3 oxydiert, in NaOH gelöst + Essigs. + Gelatine: Fällung.
Benzaldehyd 3 g	5 g	15 ccm	100°	Nach 3 St. in Wasser trübe lösl. + NaOH klar lösl. + Essigs. + Gelatine: keine Fllg.
			kochend	Nach 1 St. ebenso; mit H_2SO_4 15 Min. erwärmt, gibt unlösl. Masse, in NaOH lösl. + Essigs. + Gelatine; Fällung.
Acetaldehyd 5 ccm	3 g	10 ccm	100°	Nach 30 Min. hellbraune Fl.+ Gelatine: keine Fällung. Mit H_2SO_4 erhitzt gibt unlösl. Masse.
10 g	10 g	0	—	Sulfos. in gleicher Menge H_2SO_4 gelöst u. Acetaldehyd unter Kühlen untergerührt, gibt sofort blutrote, wasserl. Masse; in NaOH klar lösl. + Essige. + Gelatine: vollst. Fällung.
Salicylaldehyd 5 g	3 g	10 ccm	kochend	Nach 15 Min. unverändert; Zusatz von H_2SO_4 gibt gelatinöse Masse, in Wasser u. NaOH unlösl.
5 g	5 g	—	100°	Am Wasserbad verschmelzen gibt blutrote Masse, in Wasser unlösl. in NaOH lösl. Reakt. Prod. mit H_2SO_4 erwärmt, gibt teilweise lösl. Prod. + Gelatine: vollst. Fällung. Sulf. Kond. Prod. in NaOH vollst. lösl. + Essigs. + Gelatine: vollst. Fällung.
5 g	5 g	0	100°	Am Wasserbad mit 8 g H_2SO_4 verschmolzen, gibt blutrote Masse, in Wasser vollst. lösl. + Gelatine: vollst. Fällung.

Mischungs-Verhaltnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Alkohol		
Protokatechualdehyd 5 g	5 g	15 ccm	kochd.	Nach 30° keine Veränderung mit H_2SO_4 1 St. erwärmt gibt bläulichrote Masse, in Wasser kaum lösl. In NaOH lösl.+ Essigs. u. Gelatine: vollst. Fällung.
5 g	5 g	0	—	Verschmelzen gibt blutrote Masse, in Wasser zieml, lösl.+ Gelatine: starke Fällung. Reakt. Prod. mit H_2SO_4 kurz erhitzt, gibt blutrote, in Wasser vollst. lösl. Masse + Gelatine: vollst. Fällung.
Milchzucker 5 g	3 g	15 ccm	100°	Nach 90 Min. hellbraune Fl.+ Gelatine: keine Fällg. Nach 4 St. ebenso. Mit 5 ccm H_2SO_4 2 St. erhitzt gibt in Wasser wenig lösl. Masse +Gelatine: keine Fällung. In NaOH vollst. lösl.+Essigs. u. Gelatine: keine Fällung.
Glukose 5 g	3 g	15 ccm	kochd.	Reaktions-Verlauf wie bei Milchzucker.
Phosphorpentoxyd 3 g	3 g	10 ccm	kochd.	Nach 90 Min. unverändert. Mit H_2SO_4 3/4 St. lang erhitzt gibt schwarzbr. Fl.+Gelatine: keine Fällung; längeres Erhitzen: wie vorher.
Cellulose-Extrakt 5 ccm	3 g	15 ccm	kochd.	Nach 30 Min. d. braune Fl., in Wasser klar lösl. + Gelatine: Fällung. Nach 60 Min. wie vorher,+ Gelatine: vollst. Fällung.

3. Andere Lösungsmittel.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Lösgm.		
Formaldehyd 8 ccm	10 g	Aceton 30 ccm	kochd.	Nach 30 Min. koll. Lsg.+ Gelatine: vollst. Fällung. Nach 4 St. ebenso. Sulfierung gibt klarlösl. Prod. in NaOH lösl.+Essigs. u. Gelatine: vollst. Fällung.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat, Mittel	Sulfosäure	Lösgm.		
Formaldehyd 10 ccm	10 g	Essigsäure-anhydrid 25 ccm		Bildet sofort unlösl. Bakelite. Unter Kühlen gemischt gibt in Wasser lösl. Prod.+ Gelatine: keine Fällung.
			100°	Kurz erwärmt gibt koll. Fl. + Gelatine: Fällung. Länger erwärmt gibt in Wasser u. NaOH unlösl. Gallerte.
Formaldehyd 4 ccm	5 g	Essigsäure-anhydrid 20 ccm		Unter Kühlen gemischt, 12 St. gelassen u. nun am Wasserbad kurz erwärmt, gibt braune, wasserlösl. Masse + Gelatine: vollst. Fällung. Längeres Frhitzen gibt unlösl. erdige Masse.
Formaldehyd 4 ccm	5 g	Essigäther 20 ccm	100°	Nach 45 Min. klare Fl.+ Gelat.: starke Fällung. Nach 3½ St. ebenso, mit Gelatine: vollst. Fällung. Behandeln mit H_2SO_4 gibt lösl. Kond. Prod.+Gelatine: vollständig. Fällung.
Formaldehyd 4 ccm	6 g	Essigsäure 15 ccm	100°	Nach 2 St. hellbraune Fl. in Wasser vollst. lösl.+Gelatine: vollständig. Fällung.
Formaldehyd 8 ccm	10 g	Glyzerin 20 ccm	kochd.	Nach 30 Min. viscose Fl. in Wasser klar lösl.+Gelatine: vollständig. Fällung.
			100°	Nach 1½ St. äusserlich unveränd. + Gelatine: fällt vollst. Nach 8 St. fällt Gelatine vollst. Nach 17 St. viscose d. braune Masse, in Wasser vollst. lösl. fällt Gelatine vollst.
Aceton 4 g	5 g	H_2SO_4 4 g	kochd.	Gibt tiefbr. Masse, in Wasser vollst. lösl.+Gelatine: starke Fällung.
Benzaldehyd 3 g	5 g	H_2SO_4 10 g	leichte Erwärmg. starke Erwärmg.	Gibt wasserlösl. Prod.+ Gelatine: keine Fällung. Wasserlösl. Prod. + Gelatine: vollst. Fällung.

Mischungs-Verhältnis			Temp.	Reaktions-Verlauf
Kondensat. Mittel	Sulfosäure	Lösgm.		
Glyzerin 15 g	5 g	o	kochd.	Es tritt explosionsartige Kondensation ein zur unlösl. Masse. Sulfurieren gibt braune Fl. + Gelatine: keine Fällung.
10 g	5 g	H_2SO_4 10 g	kochd.	Braune lösl. Masse + Gelatine: keine Fällung. Stärkeres Erhitzen gibt unlösl. Kond. Prod. in NaOH lösl. + Essigs. u. Gelatine: keine Fällung.
10 g	5 g	H_2SO_4 30 g	100°	Nach 2 St. unverändert. Nach 6 St. äusserl. kaum verändert + Gelaline: fällt vollständig.

Aus dieser Zusammenstellung ist folgendes ersichtlich:

Die Phenolsulfosäure ist zur Kondensation bei Weitem geeigneter als Phenol oder Phenolat. Bei der Verwendung der verschiedenen Aldehyde kommt es besonders auf deren Wasserlöslichkeit an, wenn man Wasser als Medium verwendet. Derart konnte also festgestellt werden, dass der wasserlösliche Acetaldehyd sehr rasch eine volle Kondensation hervorruft und diese rasch zu unlöslichen Bakeliten führt. Auch der wasserlösliche Protokatechualdehyd führt rasch zur Kondensation unter Bildung wasserlöslicher Gerbstoffe. Salicylaldehyd und Benzaldehyd sind in Wasser unlöslich und vermag ersterer daher keinerlei Kondensation zu bewirken, letzterer aber eine teilweise Bindung hervorzurufen.

Charakteristisch ist das Verhalten von Celluloseextrakt, Milchzucker und Glukose in wässeriger Lösung; ersterer vermag selbst in schwefelsaurer Lösung eine nur ganz unvollkommene Kondensation zu bewirken, Milchzucker zeigt dagegen ein stärkeres Kondensations-Vermögen, Glukose ein noch stärkeres.

Ganz anders verlaufen diese Kondensationen, wenn man an Stelle des Wassers Alkohol oder Aceton als Medium heranzieht.

Die Versuchsreihe mit Äthylalkohol zeigt z. B. folgendes:

Formaldehyd in grösseren Mengen angewandt, ruft rasch eine weitgehende Kondensation hervor, indem sich wasserlösliche gerbende Stoffe bilden; säuert man das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure an

und erhitzt einige Stunden lang zum Kochen, so tritt alsbald Bildung wasserunlöslicher Bakelite ein neben wasserlöslichen gerbenden Stoffen. Verringert man aber die Formaldehyd-Menge, so tritt vorwiegend die Bildung wasserlöslicher gerbender Stoffe ein, die durch ein nachträgliches Behandeln mit konz. Schwefelsäure noch an gerbenden Eigenschaften gewinnen.

Furfurol vermag weder kochend noch am Wasserbade eine Kondensation unter Bildung gerbender Stoffe zu bewirken; setzt man aber Schwefelsäure zu, so tritt rasch Bildung wasserunlöslicher Bakelite ein, die in Natriumhydroxyd gelöst und angesäuert mit Gelatine keine Fällung geben. Dagegen lassen sich diese Bakelite durch Oxydation mit Salpetersäure in gerbende Stoffe überführen.

Benzaldehyd verhält sich ähnlich, indem er ebenfalls erst unter Zusatz von Schwefelsäure zur Kondensation wasserunlöslicher Massen führt, die in Natriumhydroxyd gelöst und mit Essigsäure angesäuert nun Gelatine fällen.

Acetaldehyd wirkt äusserst stark kondensierend, indem er bereits am Wasserbad nach kurzer Zeit unlösliche Bakelite bildet. Vermischt man aber diesen Aldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure mit der Phenolsulfosäure, so tritt die Bildung eines blutroten, wasserlöslichen Kondensations-Produktes ein, welches nun starke Gerbwirkung aufweist.

Salicylaldehyd vermag kochend auf die Misehung einwirken gelassen, noch keine Kondensation hervorzurufen; setzt man aber Schwefelsäure hinzu, so bilden sich rasch wasserunlösliche, gallertige Bakelite. Behandelt man aber das Gemisch am Wasserbade, so tritt unter Verschmelzen blutrote Verfärbung ein unter Bildung eines in Natriumhydroxyd löslichen Produktes, das nach dem Ansäuern Gelatine vollständig ausfällt. Behandelt man aber das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich ebenfalls ein in Natriumhydroxyd vollständig lösliches Kondensationsprodukt, das nun nach dem Ansäuern mit Essigsäure Gelatine vollständig ausfällt.

Protokatechualdehyd in der kochenden Lösung zur Einwirkung gebracht, verursacht keine Kondensation. Nach Zusatz von Schwefelsäure und einstündigem Erhitzen bildet sich aber eine bläulichrote Masse, die in Wasser kaum löslich ist, mit Natriumhydroxyd eine tiefbraune Lösung bildet, die nun mit Essigsäure angesäuert, Gelatine vollständig ausfällt. Durch Verschmelzen des Produktes mit Phenolsulfosäure bildet sich dagegen eine blutrote, in Wasser ziemlich voll-

ständig lösliche Masse, die Gelatine stark ausfällt. Behandelt man aber die Schmelze mit konz. Schwefelsäure, so wird das Reaktionsprodukt vollständig wasserlöslich und fällt es nun Gelatine noch kräftiger.

Milchzucker, *Glukose* und *Phosphorpentoxyd* vermögen in äthylalkoholischer Lösung weder für sich noch in Gegenwart von Schwefelsäure eine Kondensation hervorzurufen; dagegen zeigt *Celluloseextrakt* hier ein viel stärkeres Kondensationsvermögen, als dies in wässeriger Lösung derfall war, indem bereits nach einstündigem Erhitzen Gelatine eine vollständige Fällung des Reaktionsproduktes bewirkt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden noch andere Lösungsmittel als Medien herangezogen und konnte folgendes festgestellt werden:

Aceton neben Formaldehyd als Kondensationsmittel wirkt sehr stark kondensierend und scheint ersteres allein schon eine gewisse Kondensation hervorzurufen. Durch Sulfieren des Kondensationsproduktes erhöht sich die Löslichkeit des letzteren und wirkt nun Gelatine vollständig fällend.

Essigsäureanhydrid neben Formaldehyd gibt sowohl am Wasserbade kurz erwärmt als auch für sich erhitzt rasch unlösliche Gallerte bezw. Bakelite. Vermischt man den Aldehyd aber unter Kühlen, lässt dann zwölf Stunden stehen und erwärmt schliesslich kurz, so erhält man eine braune, in Wasser vollständig klar lösliche Masse, die Gelatine vollständig fällt. Wird das Reaktionsprodukt aber länger erhitzt, so tritt auch hier die Bildung unlöslicher, erdiger Massen ein.

Essigäther neben Formaldehyd und am Wasserbade erwärmt, gibt nach ca. 15 Minuten Reaktionsdauer eine klare Flüssigkeit, die Gelatine stark fällt. Auch längeres Erhitzen ändert nichts, Sulfieren kondensiert auch nicht weiter.

Essigsäure neben Formaldehyd gibt nach zweistündigem Erwärmen am Wasserbad eine hell braune Flüssigkeit, die in Wasser klar löslich ist und Gelatine vollständig fällt.

Glyzerin neben Formaldehyd gestattet eine rasch stärker werdende Kondensation unter allmählicher Dunkelfärbung und Dickflüssigwerden der Reaktionsmasse bei bleibender Wasserlöslichkeit.

Wurde *Schwefelsäure* als Lösungsmittel angewandt und Aceton, Glyzerin und Benzaldehyd als Kondensationsmittel benutzt, so trat in allen Fällen volle Kondensation ein. Diese kann sogar unter Explosions-

erscheinung zur Wirkung kommen, wenn *keine* Schwefelsäure als Verdünnungs mittel zugegen war. Benzaldehyd erforderte dagegen in Gegenwartvon Schwefelsäure als Lösungsmittel stärkeres Erhitzen, um eine Kondensation zu bewirken.

Weitere Untersuchungen sollen nun dieselben Kondensationsmittel und die hier benutzten Lösungsmittel für die mehrwertigen Oxybenzole und deren Abkömmlinge zur Anwendung bringen und wird über diese Ergebnisse in den folgenden Berichten mitgeteilt werden.