

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Über die katalytische Reduktion des o-Vanillins und des iso-Vanillins

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 15. März 1941)

Die katalytische Reduktion der aromatischen Aldehyde gelang zuerst unter Druck von Braun<sup>1)</sup> mittels Nickel und von Skita<sup>2)</sup> mittels Palladium als Katalysator. Vavon<sup>3)</sup> konnte die Reduktion bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung von größeren Platinmengen bewerkstelligen. Rosenmund<sup>4)</sup> und Mitarbeiter fanden dann, daß man in vielen Fällen die aromatischen Aldehyde bei gewöhnlichem Druck in Eisessiglösung mittels Palladium-Bariumsulfat reduzieren kann, wenn man ganz kleine Mengen von Chinolin dem Reaktionsgemisch hinzufügt. Jedoch fanden sie schon Fälle, wo die Reduktion so nicht durchführbar war. Die Untersuchung der katalytischen Reduktion des o-Vanillins zeigte, daß dies nach diesem Verfahren nicht reduzierbar ist. Ebenso negativ verliefen die Versuche mit der in vielen anderen Fällen<sup>5)</sup> gut bewährten Palladium-Tierkohle. Indessen wurden sehr gute Resultate erzielt mit dem bei früheren Versuchen<sup>6)</sup> bewährtem kolloidalem Palladium nach Paal. o-Vanillin wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nach Paal in den noch unbekanntem o-Vanillylalkohol (I) übergeführt:

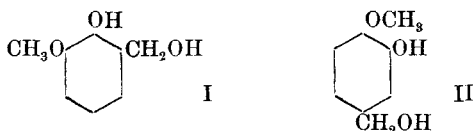
<sup>1)</sup> Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 2172 (1923).

<sup>2)</sup> Skita, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1486, 1627 (1909).

<sup>3)</sup> Vavon, Compt. rend. 154, 359 (1912).

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 160 (1925); 54, 2038 (1921); C. 1926, II, 2422.

<sup>5)</sup> Pfau, C. 1939, II, 75. <sup>6)</sup> J. prakt. Chem. [2] 102, 36 (1921).



Ebenso verhielt sich bei der Reduktion das iso-Vanillin; mit keinem der früher erwähnten Mittel konnte es reduziert werden. Sehr glatt ging die Reduktion zum iso-Vanillylalkohol (II) in alkoholischer Lösung mittels kolloidalem Palladium. Beide Alkohole konnten nach der Cannizzaroschen Reaktion nicht gewonnen werden, weil sie durch die Einwirkung der konz. Lauge verharzen.

### Experimenteller Teil

#### o-Vanillylalkohol

5 g o-Vanillin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, in die Schüttelbirne eingefüllt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Dann wurden 0,5 g kolloidales Palladium nach Paal in 15 ccm Wasser gelöst, in die Birne eingeführt. Das Reaktionsgefäß wurde 5 Stunden lang geschüttelt, wobei 745 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. In der ersten halben Stunde wird der Wasserstoff rasch aufgenommen, dann verlangsamt sich die Aufnahme. Um Säurewirkung auszuschließen, wurde das Kolloid folgendermaßen ausgefällt. Zur Reaktionsflüssigkeit wurden 50 ccm Wasser hinzugefügt und dann eine Lösung von 25 g Ammonsulfat in 50 ccm Wasser. Der Alkohol wurde größtenteils am Wasserbade abdestilliert, wobei das Kolloid ausflockt und die Lösung noch heiß filtriert wird. Das Filtrat wird 3-mal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung zur Entfernung von geringen Mengen Aldehyds 2-mal mit 40%-iger Bisulfidlösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes ging der Alkohol als farbloses Öl unter 12 mm Druck bei 162° über. Im Kolben blieb ein nicht destillierbares Produkt zurück.

4,155 mg Subst.: 9,530 mg CO<sub>2</sub>, 2,510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 62,34 H 6,49 Gef. C 62,50 H 6,71

Der o-Vanillylalkohol bildet ein farbloses Öl, welches mit konz. Schwefelsäure die für viele aromatische Alkohole charakteristische blutrote Farbenreaktion zeigt.

Bei der Reduktion von 5 g o-Vanillin in 30 ccm Eisessig mit 2 g Palladium-Bariumsulfat aufgeschlämmt in 15 ccm Eisessig wurden nach Hinzufügung von 1,5 mg Chinolin in 3 Stunden nur 100 ccm Wasserstoff aufgenommen.

5 g o-Vanillin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 0,5 g sehr aktiver Palladium-Tierkohle 4 Stunden lang geschüttelt, es wurden nur 180 ccm Wasserstoff aufgenommen.

### Iso-Vanillylalkohol

Es stand ein technisches iso-Vanillin zur Verfügung, für welches ein vorzügliches Reinigungsverfahren das Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin (Kahlbaum) gefunden wurde. Nach 1-maligem Umkrystallisieren zeigte es den scharfen Schmp. 116—117°.

Das noch nicht beschriebene p-Nitrophenylhydrazon wurde wie folgt dargestellt. 0,5 g iso-Vanillin wurden in 20 ccm 50%-iger Essigsäure gelöst, erwärmt und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Essigsäure (50%-ig) versetzt. Das Hydrazon fällt gleich aus und wird zur weiteren Reinigung aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Gelbrote Nadeln, die bei 203—204° schmelzen.

7,430 mg Subst.: 1,025 ccm N (19°, 712 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_4$  Ber. N 14,63 Gef. N 14,76

Ich konnte nicht feststellen, ob das entsprechende Derivat des Vanillins bereits beschrieben ist, deshalb habe ich es auf obige Weise dargestellt; es bildet aus Alkohol umkrystallisiert rotbraune Nadeln, die bei 227—228° schmelzen und hiernach zur Unterscheidung der beiden Aldehyde sehr geeignet sind.

3 g Iso-Vanillin in 50 ccm Alkohol gelöst wurden mit 0,5 g kolloidalem Palladium nach Paal in 15 ccm Wasser gelöst versetzt und 5 Stunden lang in der Birne mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 450 ccm Wasserstoff aufgenommen. Dann wurden 50 ccm Wasser hinzugefügt und eine Lösung von 25 g Ammonsulfat in 50 ccm Wasser. Der Alkohol wurde vom Wasserbade größtenteils abdestilliert und das ausfallende Palladium noch heiß abfiltriert. Die Lösung wurde 3-mal mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung zur Entfernung geringer Aldehydmengen 2-mal mit 40%-iger Bisulfatlösung durchgeschüttelt. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand erstarrte gleich. Es wurde aus heißem Benzol unter Zuhilfenahme von

Tierkohle umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ist es rein und schmilzt bei 130—131°.

3,740 mg Subst.: 8,583 mg CO<sub>2</sub>, 2,259 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 62,34 H 6,49 Gef. C 62,13 H 6,71

Das iso-Vanillylalkohol bildet farblose Nadeln, die mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Farbenreaktion zeigen.

Es wurde versucht, beide Alkohole aus den entsprechenden Aldehyden nach der Cannizzarischen Reaktion mittelst alkoholischer Lauge darzustellen, jedoch ohne Erfolg, denn die Alkohole verharzten bei der Reaktion. Daß die Reaktion indes stattfindet, konnte an der Bildung der Guajacol o-carbonsäure (Schmp. 152°) respektive der iso-Vanillinsäure (Schmp. 250°) festgestellt werden.