

65. Etude sur l'hydrogénation catalytique de la vanilline.

Sur un vanillyl-créosol

par Alexandre St. Pfau †¹⁾.

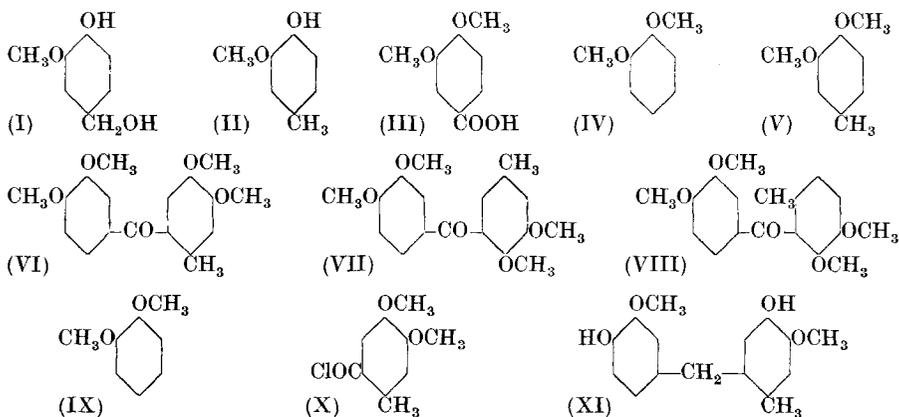
(29. III. 39.)

L'hydrogénation catalytique de la vanilline est susceptible de conduire, suivant les conditions expérimentales, soit à l'alcool vanillique (I), soit au créosol (II), elle donne simultanément divers produits de condensation. L'un de ces derniers apparaît en proportion relativement forte quand on réduit la vanilline à la pression atmosphérique, à la température du laboratoire, en présence d'acide acétique et de charbon palladié. C'est un corps cristallisant aisément, de p. de f. 109—109,5°, et auquel l'analyse élémentaire assigne la formule $C_{16}H_{18}O_4$. Ce produit possède deux hydroxyles phénoliques. L'éther diméthylque, oxydé, donne une cétone $C_{18}H_{20}O_5$, de p. de f. 125—126°, dont la scission engendre un mélange d'acide vératrique (III), de vératrol (IV) et de méthylvératrol (V) (homovératrol).

Il s'ensuit que la cétone peut répondre à l'une des formules: (VI), (VII), (VIII).

La méthylation aisée du produit de p. de f. 109° et le fait que cette structure correspond à la condensation en para par rapport au groupe méthoxyle du créosol, parlent en faveur de la formule VI.

Cette hypothèse est confirmée par la synthèse. La cétone de p. de f. 125—126° est obtenue par la condensation du chlorure de l'acide 6-méthyl-vératrique (X) avec le vératrol (IX), et le produit de p. de f. 109—109,5° possède la constitution (XI).



¹⁾ La présente communication a été rédigée par Y. R. Naves, d'après les notes de laboratoire et le projet de publication d'Alexandre St. Pfau.

Partie expérimentale.

Hydrogénation de la vanilline au contact du palladium. — 10 gr. de vanilline, dissous dans 50 cm³ d'acide acétique, ont été hydrogénés à la pression atmosphérique et à la température du laboratoire, au contact de 10 gr. de charbon palladié à 10 %. En 10 heures la réaction a consommé 1560 cm³ d'hydrogène, soit 1,8 molécule.

Le produit de la réaction a été séparé du catalyseur par filtration, additionné d'eau et extrait à l'éther. La solution étherée, débarrassée d'acide acétique, a été concentrée, et le résidu a été distillé sous 3,2 mm. Il a été obtenu tout d'abord 4 gr. de créosol, p. d'éb. 79-79,5°, puis aussitôt après 2,5 gr. d'un produit de p. d'éb. 218°, se solidifiant par refroidissement. Ce produit recristallisé dans l'alcool à 40 % a pour p. de f. 108,5—109°.

4,630 mg. subst. ont donné 11,850 mg. CO₂ et 2,710 mg. H₂O

2,524 mg. subst. ont donné 4,336 mg. AgI

C ₁₆ H ₁₈ O ₄	Calculé C	70,04	H	6,62%	OCH ₃	2
	Trouvé „	69,80	„	6,55%	„	2,006

L'éther méthylique a été préparé de la façon usuelle, au moyen du sulfate de méthyle, il a pour p. de f. 75—76°.

4,155 mg. subst. ont donné 10,920 mg. CO₂ et 2,735 mg. H₂O

C ₁₈ H ₂₂ O ₄	Calculé C	71,48	H	7,34%
	Trouvé „	71,68	„	7,36%

Oxydation de l'éther de p. de f. 76° au moyen d'acide chromique.

7,8 gr. de l'éther méthylique ont été dissous dans 40 cm³ d'acide acétique, et cette solution a été additionnée, en 1 h. 10, en agitant et sans refroidir (la température a atteint 63°) de 3,4 gr. d'acide chromique dissous dans 24 cm³ d'acide acétique à 50 %. Le mélange a été ensuite chauffé une heure au bain-marie bouillant et coulé dans de l'eau. Après extraction à l'éther, lavage de la solution étherée par une solution de bicarbonate de sodium et distillation de l'éther, il a été obtenu 4,8 gr. d'un produit qui, recristallisé dans l'alcool, a pour p. de f. 124—124,5°.

Oxydation de l'éther de p. de f. 76° par le dioxyde de sélénium.

1 gr. de l'éther méthylique et 0,45 gr. (1,22 mol.) de dioxyde de sélénium ont été intimement mélangés, puis chauffés une heure au bain d'huile, à 200—210°. Après extraction du produit de la réaction par l'éther, recristallisation dans l'alcool, il a été obtenu 0,2 gr. de produit de p. de f. 124—124,5°, dont le mélange avec la préparation précédente ne montre pas de dépression du point de fusion.

4,270 mg. subst. ont donné 10,680 mg. CO₂ et 2,525 mg. H₂O

C ₁₈ H ₂₀ O ₅	Calculé C	68,32	H	6,38%
	Trouvé „	68,21	„	6,62%

Scission du produit de p. de f. 124—124,5°.

4,15 gr. du produit de p. de f. 124—124,5° ont été dissous dans 20 cm³ de benzène sec et additionnés de 1 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé et empâté par du benzène sec. Le mélange a été porté à l'ébullition pendant six heures, puis coulé dans de l'eau avec précaution. On a essoré 1,1 gr. d'un produit fondant, brut, à 163-165°. La concentration de la solution benzénique a donné 2,1 gr. de produits liquides. Les eaux-mères ont été concentrées par évaporation, puis acidifiées. Il a alors précipité 0,3 gr. de produit fondant, brut, à 170—177°.

Le produit de p. de f. 163—165° a été recristallisé dans l'eau et il a été obtenu 0,8 gr. d'amide vératrique fondant à 164,5—165°, identifiée par ce point de fusion et par l'essai de mélange avec une préparation synthétique.

Les 0,3 gr. de p. de f. 170—177° ont été recristallisés dans l'eau et ont donné 0,22 gr. d'acide vératrique de p. de f. 180,5—181° (essai de mélange).

Les 2,1 gr. de produits liquides ont été fractionnés dans un ballon de *Claisen*. Il a été obtenu 1,45 gr. de produits de p. d'éb. 107 à 112°/17 mm.; $n_D^{20} = 1,5290$, et 0,55 gr. d'un résidu goudronneux.

0,35 gr. du distillat ont été bromés en présence de 8 cm³ d'alcool, par 0,85 gr. de brome, introduit en l'espace de 5 min., en agitant, à la température du laboratoire. Après addition de 40 cm³ d'eau et 2 heures de repos, le produit séparé a été décanté et recristallisé dans l'alcool. Il a été obtenu 0,32 gr. de dibromovératrol de p. de f. 92—93°, identifié par ce p. de f., et l'essai du mélange avec le dibromovératrol préparé selon les données de *H. W. Underwood Jr., O. L. Baril et G. C. Toone*¹⁾.

0,35 gr. du distillat ont été bromés par 1 gr. de brome, dans 7,5 cm³ d'acide acétique. Après repos de 30 minutes, précipitation dans 50 cm³ d'eau, essorage, recristallisation dans l'alcool, il a été obtenu 0,45 gr. de produit de p. de f. 77,5—78°, ne donnant pas de dépression du p. de f. quand on le mélange au dibromohomovératrol.

4,030 mg. subst. ont donné 5,180 mg. CO₂ et 1,285 mg. H₂O

C₆H₁₀O₂Br₂ Calculé C 34,85 H 3,25%

Trouvé „ 35,05 „ 3,57%

La présence de l'homovératrol est confirmée par la préparation du 6-nitro-homovératrol.

0,75 gr. du distillat ont été introduits lentement dans le mélange refroidi de 0,6 cm³ d'acide nitrique concentré et de 0,6 cm³ d'eau. Il s'est produit une vive réaction qui a été modérée par l'adjonction de 2 cm³ d'acide acétique. Après cinq minutes de contact, on a

¹⁾ Am. Soc. 52, 4090 (1930).

coulé sur de la glace et essoré. On a obtenu 0,85 gr. de produit fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 117,5—118°, et dont le mélange avec le 3,4-diméthoxy-6-nitrotoluène ne montre pas de dépression du point de fusion.

Synthèse du produit de p. de f. 124—124,5° par réaction du chlorure de l'acide 6-méthylvétratrique et du vétratrol.

a) *Aldéhyde 6-méthylvétratrique*: 20 gr. d'homovétratrol, obtenu par la méthylation du créosol, ont été dissous dans 100 gr. de benzène sec et additionnés de 30 gr. de cyanure de zinc. Le mélange refroidi et agité a été saturé pendant une heure, par introduction d'acide chlorhydrique sec, puis additionné, par petites fractions, de 40 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé, en laissant chauffer. Après refroidissement la masse a été à nouveau saturée d'acide chlorhydrique, puis abandonnée jusqu'au lendemain. Le produit a été alors coulé sur de la glace pilée, extrait au benzène, et les produits neutres isolés ont été fractionnés à l'aide d'une colonne *Widmer*.

Il a été récupéré 6,3 gr. d'homovétratrol et obtenu 9,2 gr. d'aldéhyde 6-méthylvétratrique de p. d'éb. 144°/3,6 mm.; p. de f. 76°, soit un rendement de 56,7% de la théorie, sur l'homovétratrol consommé.

b) *Acide 6-méthylvétratrique*: 4,2 gr. d'aldéhyde ont été mélangés à la solution de 9 gr. de brome et 12,5 gr. de potasse dans 180 cm³ d'eau. On a porté à l'ébullition durant trois heures en faisant traverser le liquide par un léger courant d'air. On a récupéré, par extraction à l'éther, 1,95 gr. d'aldéhyde et obtenu, après acidification, 1,80 gr. d'acide de p. de f. 146—147°.

c) *Méthyl-vétratroyl-vétratrol*: 1,75 gr. d'acide méthylvétratrique ont été additionnés de 5 cm³ de chloroforme et de 1,25 gr. de chlorure de thionyle. On a porté une heure au bain-marie, puis évaporé le chloroforme. On a alors ajouté 2,75 gr. de vétratrol dissous dans 7,5 cm³ de sulfure de carbone, puis, par petites fractions, 3 gr. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Le mélange a été cuit au reflux 2 heures, puis abandonné 2 heures au repos et coulé sur de la glace.

Le sulfure de carbone et l'excès de vétratrol ont été éliminés par entraînement dans un courant de vapeur d'eau et le résidu extrait à l'éther. L'extrait étheré a été lavé à la lessive de soude à 5%. Il a été obtenu 1,4 gr. de produit neutre fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 124—124,5°. Ce produit, mélangé à celui résultant de l'oxydation de l'éther diméthylque du corps de p. de f. 108—109° obtenu à partir de la vanilline, fond à 124—124,5°.

RÉSUMÉ.

L'hydrogénation de la vanilline, en présence d'acide acétique et de charbon palladié, à la pression atmosphérique et à la température du laboratoire, donne, à côté du créosol, une forte proportion de méthyl-2-dioxy-4',5-diméthoxy-3',4-diphénylméthane.

La synthèse de l'éther diméthylque de la benzophénone correspondante a été effectuée par la réaction du chlorure de l'acide 6-méthylvératrique avec le vétratrol.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

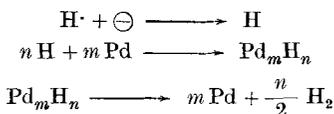
Laboratoires scientifiques de la *S. A. L. Givaudan & Cie.*,
Vernier-Genève.

66. Interpretation der neueren Versuche über die sekundäre Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode

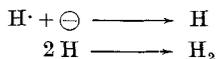
von **D. Reichstein**.

(29. III. 39.)

Seit der Entdeckung der sekundären Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode (*Reichstein*¹⁾) sind nun bald 30 Jahre vergangen. Nach jenen Beobachtungen entsteht zuerst bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung, die keine Schwermetalle enthält, an der Palladium-Kathode eine Lösung von Wasserstoff im Palladium, wobei der Wasserstoff adsorptiv gebunden ist, oder zum Teil in Form von Palladiumhydrid (Pd_mH_n) vorliegt. Die Entwicklung des gasförmigen Wasserstoffs an der Elektrolyse geschieht auf einem Umwege, nämlich durch den Zerfall des Palladiumwasserstoffs, was man z. B. durch die Vorgänge



formulieren kann, während eine primäre Wasserstoff-Entwicklung zu formulieren wäre:



Dass es sich hier nicht um eine Hypothese, sondern tatsächlich um eine sekundäre Wasserstoff-Entwicklung handelt, erkennt man daran, dass nach der Stromunterbrechung die Entwicklung des gasförmigen Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Dauer der Elektrolyse

¹⁾ Z. El. Ch. **16**, 933 (1910).