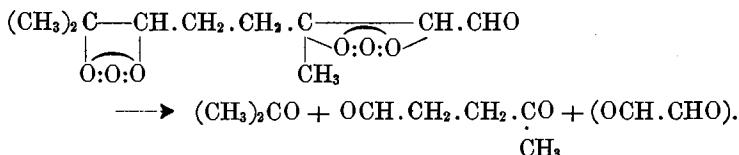


**379. C. Harries und Alfred Himmelmann: Zur Kenntnis
des Citrals.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 31. Mai 1907.)

Gemeinschaftlich mit Langheld¹⁾ hat der eine von uns das technische Citral auf sein Verhalten gegen Ozon untersucht. Leitet man in den ölichen Aldehyd ohne Lösungsmittel Ozon ein, so entsteht ein Sirup, der nach den Resultaten der Analyse durch Anlagerung von vier Atomen Sauerstoff an ein Mol. Citral entstanden zu sein scheint. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben Werte, die eher auf das doppelte als auf das einfache Molekül hindeuteten. Bei der Zersetzung mit Wasser bildete sich neben Acetonsperoxyd ein zersetzlicher Aldehyd, dessen genauere Charakterisierung nicht gelang. Bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchungen wurde zunächst darauf Gewicht gelegt, daß das technische Citral nach der Vorschrift von Tiemann²⁾ in Citral a und Citral b zu trennen und dann ozonisierten wir diesmal beide Modifikationen in Lösungsmitteln. Hierbei zeigte es sich, daß die Art des Lösungsmittels nicht ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der resultierenden Ozonide ist. Bei Anwendung von Petroläther scheidet sich schon beim Einleiten des Ozons ein wasserklarer Sirup ab, der die Zusammensetzung des Langheldschen Ozonids $C_{10}H_{16}O_5$ besitzt; dagegen wird bei Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig als Lösungsmittel ein glasiges Produkt von der empirischen Formel $C_{10}H_{16}O_7$ gewonnen. In letzterem Falle ist also ein normales Diozonid durch Anlagerung von 2 Mol. Ozon an 1 Mol. Citral entstanden. Dies Diozonid verhält sich auch bei der Spaltung mit Wasser anders als das erste. Es zerfällt quantitativ in Aceton, Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure und einen Sirup, der wahrscheinlich Glyoxal enthält:



Und zwar gewinnt man sowohl aus Citral a wie Citral b die gleichen Resultate. Darnach ist es wohl bewiesen, daß die von Tiemann als Modifikationen des Citrals bezeichneten beiden, leicht in

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 351 [1906].

²⁾ Diese Berichte **32**, 117 [1899]; **33**, 880 [1900].

einander überführbaren Aldehyde nicht im Verhältnis der Struktur-isomerie zu einander stehen, ihre Verschiedenheit vielmehr auf stereo-chemische Lagerung des Moleküls, wie es Tiemann immer angenommen hat, zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist, daß bei der Spaltung der Diozonide kein Lävulinaldehyddperoxyd wie beim Diozonid aus Kautschuk beobachtet werden konnte.

Experimenteller Teil.

Monozonide der Citrale a und b.

Die beiden Aldehyde wurden neben einander untersucht. Sie wurden in getrocknetem Petroläther, Sdp. 50—60°, aufgenommen und so lange mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt, als sich aus der Lösung noch etwas abschied. Von den ausgefällten wasserklaren Sirupen wurde der darüber stehende Petroläther abgegossen. Diese Sirupe zeigen die Eigenschaften der Ozonide: sie sind in Essigester leicht, in Äther, Alkohol, Benzol weniger, in Petroläther schwer löslich. Man kann sie durch Aufnehmen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen. Sie sind auch imvakuumgetrockneten Zustande ölig und wenig explosiv. Bei den Analysen dieser Präparate wurden ähnliche Resultate wie früher von Langheld gefunden, d. h. die Citrale haben ungefähr 4 Atome Sauerstoff aufgenommen.

Citral a. 0.1194 g Sbst.: 0.239 g CO₂, 0.0839 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₅. Ber. C 55.6, H 7.4.

Gef. » 54.6, » 7.8.

Citral b. 0.1334 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₅. Ber. C 55.60, H 7.4.

Gef. » 55.06, » 7.5.

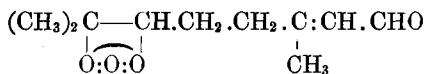
Die weitere Untersuchung hat es nun sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Monozonide C₁₀H₁₆O₅ keine einheitlichen Körper, sondern Gemische von normalen Monozoniden C₁₀H₁₆O₄ und normalen Diozoniden C₁₀H₁₆O₇ sind. Wären nämlich die Monozonide C₁₀H₁₆O₅

Peroxyde, nach der Formel
$$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}-\overset{\text{O}: \text{O}}{\underset{\text{O}: \text{O}}{\text{CH}}}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}:\text{CH}.\text{CHO}:\text{O}$$

oder
$$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}=\text{O}\text{CH}.\text{CHO}:\text{O}$$
 zusammengesetzt,

wie wir es früher angenommen haben, so müßte nach dem Waschen mit Wasser und Natriumbicarbonat ein Sauerstoffatom herausgenommen werden und Ozonide der Formel C₁₀H₁₆O₄, also normale Monozonide, entstehen. Denn die Ozonidperoxyde verlieren hierbei ein Atom

Sauerstoff, wie in anderen Fällen gezeigt worden ist. Bei dieser Behandlung bleiben aber die Monozonide $C_{10}H_{16}O_5$ ganz unverändert, wie durch Analyse festgestellt werden konnte. Auch das Verhalten der Monozonide $C_{10}H_{16}O_5$ gegen Wasser beim Erwärmen spricht dafür, daß kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch vorliegt, in dem allerdings die normalen Monozonide $C_{10}H_{16}O_4$ überwiegen. Diese Körper sind nämlich ungesättigt, denn sie entfärben Brom in Eisessig. Durch Erwärmen mit Wasser werden sie leicht zerlegt. Die wäßrige Lösung zeigt starke Wasserstoffsperoxydreaktion, reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte und liefert, mit Ammoniak und Essigsäure gekocht, die Pyrrolreaktion. Der Aldehyd, welcher die beiden letzteren Reaktionen anzeigt, ist der Lävulinaldehyd. Dies konnte dadurch nachgewiesen werden, daß die Reaktionsmasse mit Wasserdampf destilliert wurde. Hierbei schied sich aus dem Destillat beim Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin und etwas Salzsäure das bekannte Methylphenylpyridazin vom Schmp. 197° ab, indessen ist die Menge davon sehr gering; als Hauptprodukt entsteht ein anderer, schwer mit Wasserdampf flüchtiger Aldehyd, der sich nicht isolieren ließ. Außerdem wurde die Bildung von Acetonsperoxyd beobachtet. Hieraus kann man entnehmen, daß vorwiegend das Ozonid



entstanden ist. Das Auftreten des Lävulinaldehyds spricht für das Vorhandensein eines gesättigten Diozonids in dem Ausgangsmaterial.

Diozonide der beiden Citrale a und b. Leitet man in die Lösungen der beiden Aldehyde in gut getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff Ozon ein, so bemerkt man ebenfalls die Abscheidung von dicken, hellen Ölen, welche man ähnlich wie vorhin beschrieben isolieren und durch Aufnehmen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen kann. Beim Trocknen im Vakuum werden diese Öle vollkommen fest und lassen sich zu Pulver zerreiben. Die Monozonide sind in Tetrakohlenstoff leicht, die Diozonide schwer löslich.

Citral a. 0.1076 g Sbst.: 0.1978 g CO_2 , 0.0642 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_7$. Ber. C 48.4, H 6.4.

Gef. » 50.1, » 6.6.

Citral b. 0.1814 g Sbst.: 0.3232 g CO_2 , 0.1078 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_7$. Ber. C 48.4, H 6.4.

Gef. » 48.5, » 6.6.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode im Raoult-Beckmannschen Apparat:

I. Eisessig 32.9 g, Sbst. 0.1697 g, Δ 0.09. — II. Benzol 21.185 g, Sbst. 0.1057 g, Δ 0.01.

Mol.-Gew. Ber. 248. Gef. I. 224, II. 253.

Die Diozonide zeigen im allgemeinen die gleichen Reaktionen wie die Monozonide, nur entfärben sie nicht mehr Brom; auch sie sind wenig explosiv. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler werden sie nach kurzer Zeit vollständig zerlegt. Die quantitative Untersuchung des Verlaufs dieser Spaltung ergab folgende Resultate: 10 g Diozonid wurden auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, dabei setzt sich im Rückflußkühler eine reichliche Menge Acetonsuperoxyd ab, die nur schätzungsweise bestimmt werden konnte, ca. 1 g. Darauf wurde die wäßrige Flüssigkeit zur Gewinnung des in ihr enthaltenen Acetons unter Verwendung eines Kolonnenaufsatzen vorsichtig destilliert. Hierbei ging bei 56—57° eine farblose Flüssigkeit über (1 g), die durch das Semicarbazone vom Schmp. 187° als reines Aceton charakterisiert wurde.

Der Lävulinaldehyd wurde darauf aus der Reaktionsmasse mit Wasserdampf abgeblasen; das Destillat ergab 2.7 g Methylphenylpyridazin vom Schmp. 197°; dies entspricht etwa 2 g Lävulinaldehyd, wenn man die Ausbeute von Pyridazin auf 80 % anrechnet.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der ölige Rückstand zur Trennung der Lävulinsäure und des Glyoxals mit Äther behandelt. Erstere geht in Lösung und verbleibt nach dem Verdampfen des Äthers als Öl zurück. Von demselben destillierten bei 130—150° unter 10 mm Druck 1.7 g, während 0.5 g als Rückstand gewogen wurden. Das Öl krystallisiert beim Abkühlen, schmilzt bei 33° und liefert ein Phenylhydrazon vom Schmp. 108°, es ist also reine Lävulinsäure. Der geringe Rückstand ist jedenfalls auch noch dieser Säure hinzuzurechnen. Im ganzen sind daher 2.2 g Lävulinsäure entsprechend 1.9 g Lävulinaldehyd gefunden worden.

Die Analyse hatte also folgendes Resultat:

10 g angewandte Sbst.: Ber. 4.0 g Lävulinaldehyd, 2.3 g Aceton	
Gef. 3.9 »	ca. 2 » »

Der in Äther unlösliche Rückstand mußte das Glyoxal enthalten, er war aber zu gering, um dieses daraus zu isolieren. Auch bei einem in größerem Maßstabe angesetzten Versuch gelang es nicht, das Glyoxal genauer zu charakterisieren.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die anderen Glieder der aliphatischen Terpenkörper nach derselben Methode zu bearbeiten.