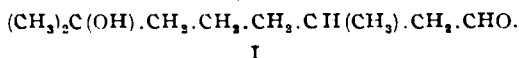


243. Arno Müller: Zur Kenntnis des Hydroxycitronellals und verwandter Verbindungen.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Usines de l'Allondon S. A., I, a Plaine-Genf (Schweiz).]
(Eingegangen am 3. September 1941.)

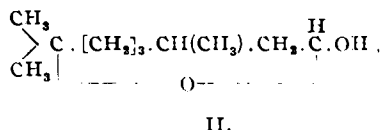
Im Rahmen meiner Untersuchungen¹⁾ über die Halbacetalbildung von Aldehyden der Formel $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ schien es von besonderem Interesse, das in der Riechstoffindustrie in größerem Maßstabe hergestellte Hydroxycitronellal einer näheren physikalischen Untersuchung zu unterziehen.

Bis zum Jahre 1939 war die Konstitution dieses Dimethyl-oxy-octylaldehyds sehr unsicher. Erst eine eingehende Studie²⁾ über diesen Gegenstand berechtigt zur Annahme, daß das Hydroxycitronellal eine tertiär gebundene OH-Gruppe enthält. Die Konstitutionsformel wurde wie folgt angegeben:

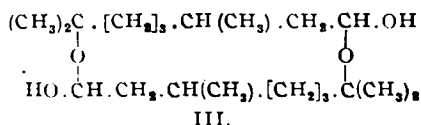


Ein solcher Oxyaldehyd könnte nun, abgesehen von seiner starken Neigung zur Assoziation, in Form eines inneren Halbacetals (Lactolform) vorliegen. In Betracht kommen zwei Möglichkeiten:

entweder die monomolare Form,



oder die bimolare Verbindung



Bereits B. Helferich³⁾, dem wir die Kenntnis zahlreicher Fälle von Oxocyclo-Tautomerie verdanken, hat nach der Darstellung des bis zu seiner Zeit noch unbekannten γ -Oxy-*n*-butan- α -aldehyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, u. a. auf Grund der ermittelten Molekular-Refraktionen beweisen können, daß der freie Oxyaldehyd überwiegend als inneres Halbacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$, vorliegt.

Das Vorhandensein eines Lactolringes in diesem Aldehyd wurde später von W. Herold⁴⁾ durch Absorptionsmessungen im Ultraviolett in verschiedenen Lösungsmitteln nicht nur einwandfrei bewiesen, sondern auch der Gehalt an noch verbleibender freier Oxoform quantitativ ermittelt.

Oggleich nun das Hydroxycitronellal eine noch größere Anzahl Kettenglieder aufweist, und die Bildung heterocyclischer 8-Ringe weit seltener eintritt, so sollte doch nach den weiteren Untersuchungen von Helferich⁵⁾ am ω -Oxy-*n*-nonylaldehyd bei der erstgenannten Verbindung zum mindesten die Andeutung einer Ringbildung zu erwarten sein.

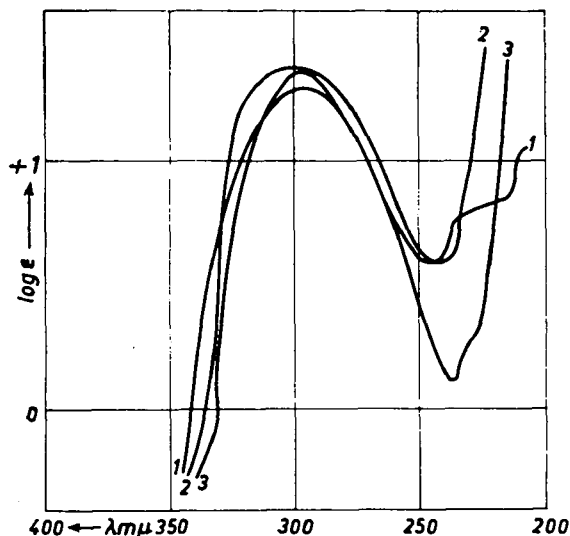
¹⁾ A. Müller, *Helv. chim. Acta* **17**, 1231 [1934]; **19**, 225 [1936].

²⁾ A. de W., *Riv. ital. Essenze, Profumi Pianta officin.* **1939**, 19; vergl. daselbst die frühere Literatur.

³⁾ B. **52**, 1123 [1919]; vergl. insbes. B. **58**, 1246 [1925].

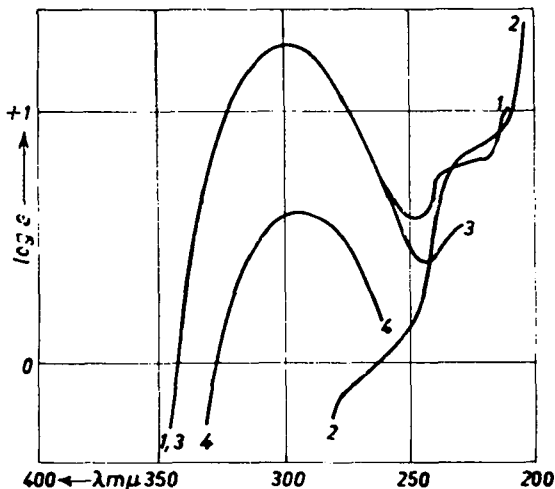
⁴⁾ *Ztschr. physik. Chem. [B]* **16**, 213 [1932].

⁵⁾ B. Helferich u. W. Schäfer, B. **57**, 1911 [1924].



Abbild. 1. Lichtabsorption im Ultraviolett von Hydroxycitronellal sofort nach der Destillation (in Hexan) (1), Citronellal (in Hexan) (2), Dihydrocitronellal (in Hexan) (3).

Die Lichtabsorption im Ultraviolett (vergl. Abbild. 1 u. 2) beweist einwandfrei, daß das Hydroxycitronellal nicht als Halbacetal vorliegt, denn das selektive Band der Carbonylgruppe liegt in völliger Ausbildung vor und gleicht praktisch dem des Citronellals und des Dihydrocitronellals. Erst in alkoholischer Lösung setzt die Bildung von Halbacetal zwischen dem Lösungsmittel und Hydroxycitronellal ein: d. h. die Zahl der intakten Carbonylgruppen wird vermindert und das Band entsprechend



Abbild. 2. Lichtabsorption im Ultraviolett von Hydroxycitronellal sofort nach der Destillation (in Hexan) (1), Hydroxycitronellal dimethylacetal (in Hexan) (2), Hydroxycitronellal nach 3 Monaten (in Hexan) (3), Hydroxycitronellal in absol. Methylalkohol nach 24 Stunden (4).

Zur Prüfung dieser Frage wurde das Hydroxycitronellal nach verschiedenen physikalischen Methoden untersucht und nach Möglichkeit mit Abkömmlingen desselben verglichen.

Die Molekular-Refraktion: Die beobachtete geringe Exaltation ($E\Sigma_D + 0.100$) bzw. Depression ($E\Sigma_D - 0.004$)⁶⁾ für M_D spricht nicht für das Vorliegen einer Oxocyclo-Form, da M_D für eine solche Verbindung 49.348 statt 49.916 betragen würde. — Auch der molekulare Brechungskoeffizient⁷⁾ ist praktisch normal, nämlich $M \times n_D^{20}$ 249.30 bzw. 249.10, ber. 249.44; für die Oxocycloform aber ber. $M \times n_D^{20}$ 255.0.

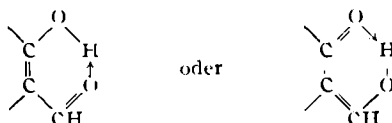
⁶⁾ Berechnet aus den Messungen von A. de W., l. c.

⁷⁾ F. Eisenlohr u. E. Wöhlich, B. **53**, 1755 [1920]. Nach diesen Autoren zeigen die Cycloparaffine vom 3- bis 8-Ring einen mit steigender Ringgliedzahl sukzessive abnehmenden Wert für das Ringdekrement; vergl. a. I. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz u. M. Stoll, Helv. chim. Acta **9**, 519 [1926].

deutlich abgeschwächt. Das Dimethylacetal des Hydroxycitronellals besitzt erwartungsgemäß nur kontinuierliche Absorption.

Der Parachor des Hydroxycitronellals wurde zu 439.1 bestimmt, ber. 449.5 bzw. 453.2. Es besteht demnach die große Differenz von -10.0 bzw. -14.1 Einheiten.

Nach S. Sugden⁸⁾ werden die negativen Anomalien auf Assoziation zurückgeführt. Schon A. Burawoy und J. Markowitsch-Burawoy⁹⁾ wiesen darauf hin, daß z. B. bei *o*-Oxy-benzaldehyd (P-Differenz = -3.8) *o*-Nitrophenol (P-Differenz = -13.8) u. a. diese Erklärung nicht ausreicht, da derartige Verbindungen weniger assoziiert seien als die entsprechenden *p*-substituierten Produkte. Die Parachore dieser Verbindungen weisen eine bedeutend kleinere negative Differenz mit den berechneten Werten auf; beim *p*-Oxy-benzaldehyd beträgt diese sogar $+1.4$. Auch sterische Hinderungen kommen nicht in Betracht. Die Autoren erklären diese Erscheinungen richtiger durch Bildung von H-Brücken¹⁰⁾ gemäß



Große anomale P-Werte beobachteten auch kürzlich R. Naves und E. Perrottet¹¹⁾ beim Aromandren und Dihydroaromandren, so wie später¹²⁾ am α - und β -Vetivon und α - und β -Vetivan. Sie erklären diese Anomalien als „Contraintes tensionelles“ bzw. „Contraintes moléculaires“.

Die aliphatischen Sesquiterpenverbindungen neigen nun bekanntlich sehr leicht zur Ringbildung; sie bilden gewissermaßen ein Analogon zu den Dicarbonsäuren mit verzweigter Kette, deren innere molekulare Ringschluß-Reaktionen ungleich rascher vor sich gehen als die mit normaler Kette¹³⁾. Die „Zickzack-Kette“ der letzteren muß danach „umgebogen“ sein, d. h. sie zeigt starke Tendenz zur Ringbildung.

Da Hydroxycitronellal im homogenen Zustand nicht stark assoziiert sein kann — dies geht nicht nur aus seiner Viscosität hervor, sondern auch aus seiner Molekülgröße in Benzol, in welchem es in beträchtlicher Konzentration (etwa 1 Mol. Hydroxycitronellal + 72 Mol. Benzol) monomolar gelöst ist — so kann man annehmen, daß im Hydroxycitronellal der Wasserstoff der OH-Gruppe mit dem Carbonyl einen „Chelating“ bildet, was durch folgendes Formelbild veranschaulicht sein möge:

⁸⁾ The Parachor and Valency, London 1930, S. 167.

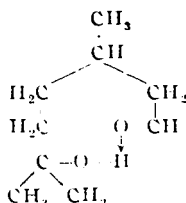
⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 36. Nach Buehler, Gardner u. Clemens, Journ. org. Chemistry **2**, 167-174 [1937]; C. **1938** I, 3326, treten bei der Chelating-Bildung ausgesprochene negative Parachore auf.

¹⁰⁾ Hierzu vergl. a. B. Fister, Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart **1938**, S. 169.

¹¹⁾ Helv. chim. Acta **23**, 912 [1940].

¹²⁾ Helv. chim. Acta **24**, 3 [1941].

¹³⁾ Vergl. a. W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig **1935**, Bd. II, S. 257.



Auffallend ist bei der Lichtabsorption des frisch dargestellten Hydroxycitronellals im Ultraviolett der deutliche weitere oscillatorische Verlauf der Bande. Ob ein derartiger Effekt bei der Chelatring-Bildung bereits beobachtet worden ist, entzieht sich meiner Kenntnis¹⁴⁾.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Oximierung des Hydroxycitronellals im Gegensatz zu Citronellal nicht sofort quantitativ, sondern mit deutlicher Verzögerung erfolgt.

Inwieweit die übrigen ähnlich gebauten Verbindungen Chelatringe zu bilden vermögen, z. B. das hier untersuchte Citronellol und Dihydrocitronellol, die ebenfalls beträchtliche Parachor-Depressionen aufweisen, wird in einer späteren, bereits in Angriff genommenen Arbeit über die Parachore einer großen Anzahl Alkohole diskutiert werden.

Im allgemeinen können sich H-Brücken einerseits nur dann ausbilden, wenn eine H-tragende Gruppe in genügende Nähe eines Elektronendonators gelangt, d. h. wenn „einsame“ Elektronenpaare von diesem zur Verfügung stehen. Andererseits muß die Protonenaffinität beider Gruppen ungefähr gleich sein. Dies trifft offenbar beim Hydroxycitronellal zu, nicht aber z. B. beim Citronellal-dimethylacetal und Dihydrocitronellal-dimethylacetal, die einen in normalen Grenzen liegenden Parachor besitzen.

Die viscosimetrischen Effekte: Nach früheren Arbeiten¹⁾ zeigen Mischungen von aromatischen Aldehyden der Formel $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ mit Alkoholen eine beträchtliche Steigerung der Viscosität. Würde nun Hydroxycitronellal in der Halbacetalform¹⁵⁾ vorliegen, so müßte es eine noch größere Viscosität besitzen als sein Dimethylacetal. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall. Somit spricht auch dieses Ergebnis für eine wahrscheinliche Chelatring-Bildung.

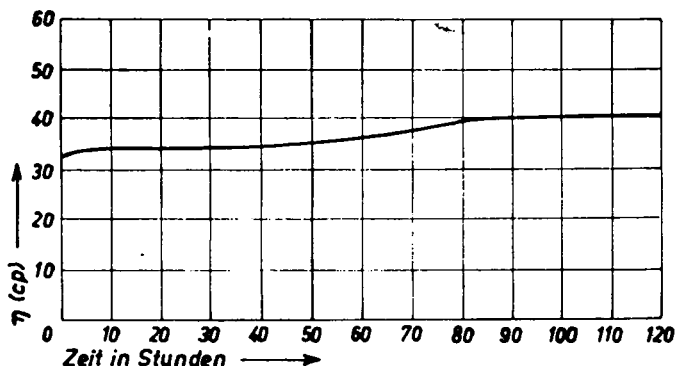
Zuletzt mögen noch einige Beobachtungen über die Beständigkeit des Hydroxycitronellals erwähnt werden. Frisch destilliertes Hydroxycitronellal wurde im Fallrohr des Höppler-Viscosimeters luftdicht eingeschlossen und fortlaufend die Viscosität bestimmt. — Aus der Viscositätskurve (Abbild. 3) ergibt sich, daß das Hydroxycitronellal eine langsame aber deutlich wahrnehmbare Veränderung erleidet. Nach einer Anfangsviscosität von 30.7 cp (d_{15}^4 0.9258; n_D^{20} 1.4499; $\alpha_D^{20} + 10.1$; Gehalt 98.3% (Oximierung), 100% (Bisulfitmethode) nahm dieselbe nach 185 Tagen auf 52.5 cp zu (d_{15}^4 0.9329; n_D^{20} 1.4531; $\alpha_D^{20} - 9.12$; Gehalt 91.45% (Oximierung). Wahrschein-

¹⁴⁾ Die Infrarot-Spektren bei offenen H-Brücken und bei Chelaten sollen verschieden sein; vergl. hierzu B. Eistert, l. c.

¹⁵⁾ Eine Mischung von gleichen Teilen Hydroxycitronellal + *d*-Citronellol besaß nach 24 Stdn. folgende Eigenschaften: d_{15}^4 0.9049; n_D^{20} 1.4588; $\alpha_D^{20} + 4.2$; Viscosität in Centipoise: 78.82 (ber. 21.535 = 270% Zunahme!).

lich tritt hierbei eine Aldolbildung ein, wie sie von A. de W.²⁾ bereits angenommen wurde.

Diese Umwandlung gibt sich einerseits durch Abfall des Aldehydgehaltes und Zunahme der Viscosität zu erkennen. Andererseits werden die Aldole



Abbild. 3. Viscositätskurve des Hydroxycitronellals.
 η (cp) = Viscosität in Centipoisen (cp).

mit dem unveränderten Hydroxycitronellal Halbacetale bilden. — In der Tat kommt es nach längerer Zeit nur noch zu einer langsamen Veränderung des Produktes; d. h. das Hydroxycitronellal stabilisiert sich von selbst.

Tafel: Physikalische Eigenschaften von Hydroxycitronellal und verwandten Verbindungen.

Produkt	d_{20}	n_D^{20}	α_D^{20}	η (cp) ²⁰	γ^{20} in Dyn/cm
1) $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (Citronellal)	0.8548	1.4456	-10.6°	2.43	*)
2) $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (Citronellal-dimethylacetal)	0.8762	1.4415	$+4.90^\circ$	2.07	28.70
3) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (Dihydrocitronellal)	0.8260	1.4270	$+9.00^\circ$	1.72	*)
4) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (Dihydrocitronellal-dimethylacetal)	0.8538	1.4287	$+3.48^\circ$	2.32	27.19
5) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (Hydroxycitronellal)	0.9220	1.4494	-10.1°	30.70	30.70
		1.4483	-9° bis $+10.0^\circ$	—	—
6) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$... (Hydroxycitronellal-dimethylacetal)	0.9334	1.4430	$+4.0^\circ$	47.1	*)
7) $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Citronellol)	0.8590	1.4560	$+3.50^\circ$	11.97	27.42
8) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Dihydrocitronellol)	0.8285	1.4355	$+3.40^\circ$	14.98	25.49
9) $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (Hydroxycitronellol)	0.9260	1.4610	$+1.90^\circ$	291.6	*)

*) Die Bestimmung der Oberflächenspannung dieser Substanzen wird später nach einem anderen Verfahren stattfinden.

Fortsetzung der Tafel

	M_D		$E \Sigma_D$	$M \times n_D^{20}$		E-Wert	P		Δ
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.	
1)	47.920	48.030	-0.071	221.73	222.63	+0.900	—	—	—
2)	60.435	60.340	-0.048	286.37	288.30	+1.93	529.5	530.73 (531.2)	-1.23 bzw. -0.46
3)	48.391	48.490	-0.064	222.90	222.60	-0.30	—	—	—
4)	60.670	60.960	+0.143	287.54	288.60	-1.06	541.3	542.62 (542.2)	-1.32 bzw. -0.42
5)	49.916	50.090	+0.100	249.44	249.30	-0.14	449.5	439.1	-10.4 bzw. -14.1
	49.916	49.910	-0.004	249.44	249.10	-0.34	(453.2)	—	—
6)	62.427	61.930	-0.230	314.08	314.58	+0.50	*)	—	—
7)	49.438	49.370	-0.044	225.87	227.13	+1.26	429.5	417.5 (433.2)	-12 bzw. -15.7
8)	49.905	49.810	-0.060	227.04	226.80	-0.24	441.3	426.3 (444.2)	-15 bzw. -17.9
9)	51.560	51.430	-0.064	253.58	254.20	+0.62	—	—	—

M_D = Molekular-Refraktion, $E\Sigma_D$ = spez. Exaltation der Mol.-Refraktion, $M \times n_D^{20}$ ⁷⁾ = Molekularer Brechungskoeffizient, E-Wert ⁷⁾ = Differenz aus dem gef. und ber. $M \times n_D^{20}$, γ^{20} = Oberflächenspannung bei 20°, $\eta(\text{cp})^{20}$ Viscosität in Centipoisen bei 20°. P = Parachor ¹⁶⁾.

Alle untersuchten Verbindungen entstammten den Usines de l'Allondon; sie wurden nach eigenen Verfahren hergestellt. Das Hydroxycitronellal wurde besonders gereinigt und vor der Messung der Absorption im Ultraviolett im Hochvakuum (0.05—0.08 mm, Badtemperatur 105—115°) im Laboratorium der Stadt Zürich destilliert.

Die Absorptionsmessungen im Ultraviolett wurden entgegenkommenderweise von Hrn. Privatdozent Dr. H. Mohler im chem. Laboratorium der Stadt Zürich ausgeführt. Ich danke Hrn. Dr. H. Mohler auch an dieser Stelle bestens für seine Bemühungen.

Die Oberflächenspannung wurde im Stalagmometer nach Traube und die Viscositäten im Viscosimeter nach F. Höppler ¹⁷⁾ bestimmt.

Kryoskopische Bestimmung von Hydroxycitronellal in Benzol: 1.0000 g Subst. in 30.0000 g Benzol: $\Delta = 1.010^\circ$. Ber. Mol.-Gew. 172. Gef. Mol.-Gew. 165.

¹⁶⁾ Für die Berechnung des Parachors kamen die Atomkonstanten von S. A. Mumford u. J. W. C. Philips, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2112, u. A. Sippel, B. **68**, 2185 [1930]; (Werte eingeklammert) in Frage.

¹⁷⁾ Ztschr. techn. Physik **14**, 165 [1933].