

ZUR THERMISCHEN ISOMERISATION VON CITRAL

G. Ohloff

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abtlg. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr

(Received 12 April 1960)

Natives und synthetisch gewonnenes Citral stellen stets eine Mischung von 2 Stereoisomeren des 2,6-Dimethyl-octadien-2,6-als-(8)¹ dar. In diesen Gemischen ist das mit dem Trivialnamen Geranial (I) belegte trans-Isomere gegenüber der cis-Form Neral (II) stets in überwiegender Menge vorhanden². Obwohl Citral eine sehr oft untersuchte Verbindung ist, blieb seine thermische Isomerisierung bisher unbekannt.

Wir fanden, daß ein Geranial(I)-Neral(II)-Gemisch (2:1) bereits beim Erhitzen auf 130° unter Sauerstoffausschluß

¹ E. Gildemeister, Die Ätherischen Öle, Verlag der Schimmel u. Co. A.G., Miltitz bei Leipzig, Bd.I. S.509 (1928). J.L. Simonsen u. L.N. Owen, The Terpenes. At the University Press, Cambridge, Vol.I, p.83 (1947).

² F. Tiemann, Ber.dtsch.Chem.Ges. 33, 883 (1900); Y.R. Naves u. A. Odermatt, Bull.Soc.Chim.France 1958, 377; Compt.rend. 247, 687(1958); Y.R.Naves u. A.V. Grampoloff, Compt.Rend 248, 2029(1959). F. Porsch u. H. Farnow, Dragoco Ber. 1959, 248 s. dort weitere Literatur. Vgl. auch Fußnote 1.

langsam in Isocitral (VIII u. IX) übergeht. Diese Umlagerung kann praktisch quantitativ durchgeführt werden, wenn man Citral an einer Glockenboden-Kolonnen bei 15 Torr (Bodentemp. 130°) unter Argonschutz mehrfach destilliert (Rücklaufverhältnis 1:10). Im Destillat werden VIII u. IX jedesmal in 25-proz. Ausbeute angereichert. Analytisch kann das Fortschreiten der Isomerisation mit Hilfe der IR-Spektren verfolgt werden, wozu sich besonders die Auswertung der bei 1724 cm^{-1} auftretenden C=O -Schwingung einer isolierten Carbonylgruppe eignet.

Bei Steigerung der Bodentemp. auf 160° durch Verringerung des Vakuums auf 70 Torr werden die Isocitrane (VIII u. IX) nach einmaliger Isomerisation bereits in 70-proz. Ausbeute angereichert, während bei 175° Bodentemp. (130 Torr) die Umwandlung praktisch vollständig ist. Mit der Erhöhung der Isomerisationstemp. kann man das Auftreten einer terminalen Doppelbindung (w CH_2 -Schwingung bei 890 cm^{-1}) beobachten, was der Bildung von VII entspricht. So setzt sich das bei 175° gewonnene Isomerisat aus 30% VII und 70% eines Gemisches der Stereoisomeren VIII und IX zusammen, von denen das cis-Isomere IX lt. Gaschromatogramm die Hauptmenge ausmacht. Die Isomeren VII bis IX lassen sich destillativ anreichern. Einen Hinweis auf die Struktur von VII erhalten wir aus seiner basenkatalysierten Isomerisation zum Citral (I u. II). Damit scheidet auch eine diskutierbare thermische Isomerisation der Doppelbindung von C_2 nach C_1 aus.

4-stdg. Erhitzen von Citral auf 205° im Bombenrohr unter

reinem Argon führt überraschenderweise zu einem 70-proz. Umsatz der Carbonylgruppe. Aus dem Reaktionsgemisch wurden mit Hilfe der o-Borsäureester-Methode p-Menthadienole isoliert, die wahrscheinlich aus einem Gemisch der 3 Verbindungen XI-XIII bestehen und deren Trennung wir z.Zt. betreiben. Das Alkoholgemisch tritt bereits bei der einfachen Isomerisation des Citrals auf. So bilden sich bei 130° 4%, bei 160° 8% und bei 175° 20% Alkohole $C_{10}H_{16}O$.

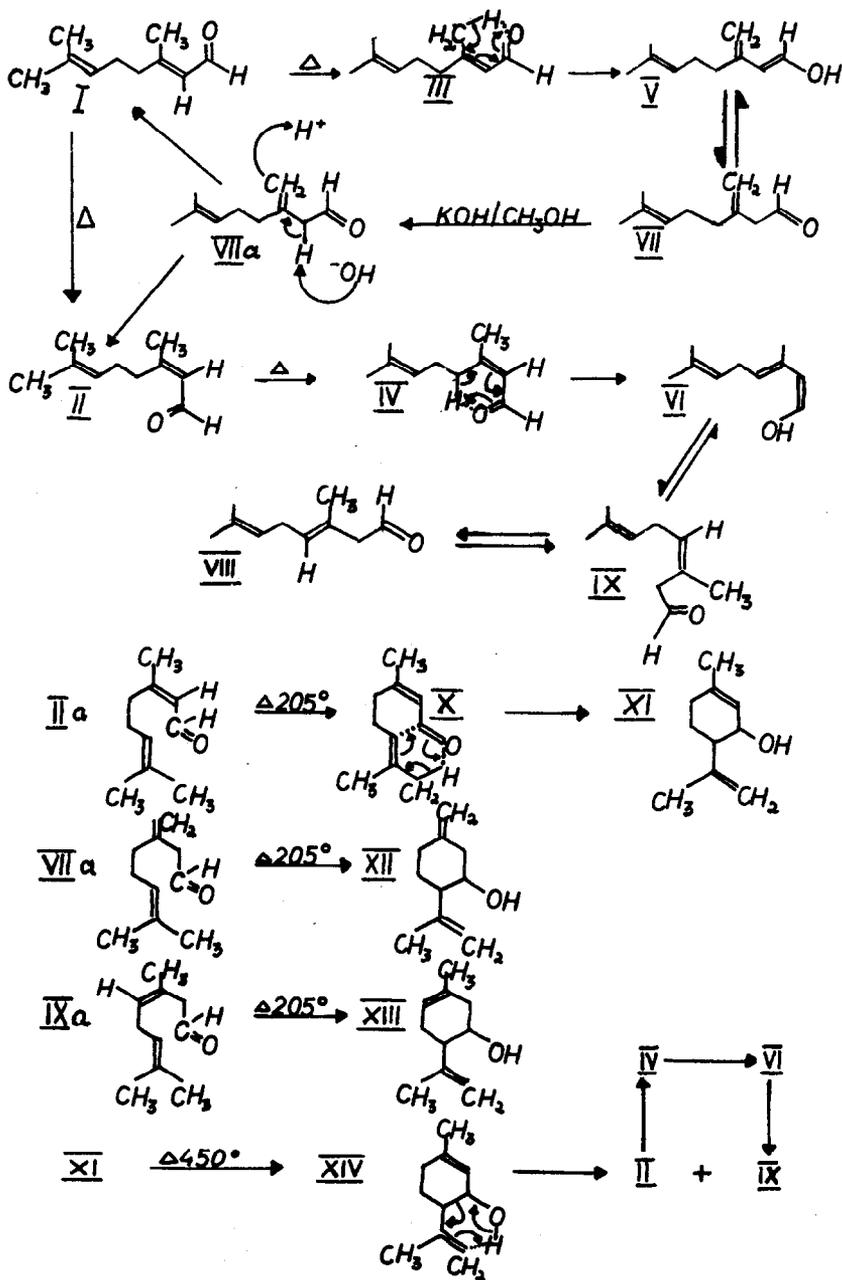
Bei 450° wird Isopiperitenol (XI)³ zum Neral (II) pyrolysiert, wobei Isocitral als Isomerisationsprodukt auftritt. Analog dazu wird Isopulegol in Citronellal überführt⁴.

Zum Reaktionsmechanismus.

Die Verschiebung der Doppelbindung aus der Konjugation in β,γ -Stellung vollzieht sich intramolekular unter cyclischem Elektronentransfer, gemäss Übergangszuständen III u. IV. Die Richtung der Pfeile symbolisiert hier den Übergang eines Protons vom β -C-Atom des Aldehyds an das Carbonyl und die zwischenzeitliche Ausbildung der Enole V u. VI, die dann sofort in ihre Tautomeren VII-IX übergehen. Eine Bildung von VIII u. IX ist lediglich aus Neral (II) denkbar. Demnach muß eine thermische Isomerisation der trans-(I) in die cis-Form (II) vorausgegangen sein, die mit höherer Geschwindigkeit abläuft als die Ausbildung

³ A.B.Booth u. A.E.Klein, US Patent 2 815 383 (1957).

⁴ V.Grignard u. J. Doeuve, Compt.rend. 190, 1164 (1930).



des cyclischen Zwischenzustandes III.

Die entdeckte thermische Cyclisierung kann ebenfalls durch einen Elektronentransfer erklärt werden, der über ein bicyclisches System der präformierten cis-Verbindungen IIa u. IXa erfolgen kann. VIIa geht nach dem gleichen Prinzip in das Menthadienol XII über. Analog dazu konnte u.a. auch der in β,γ -Stellung partiell gesättigte Aldehyd, das (+)-Citronellal, in hohen Ausbeuten in das (-)-Isopulegol überführt werden. Die thermische Cyclisation stellt einen neuen Typ indirekt substituierender Additionsreaktionen⁵ und zwar von intramolekularer Art dar.

Die Pyrolyse von β,γ -ungesättigten Alkoholen, die als thermische Rückreaktion der Cyclisierung erkannt wurde, muß ebenfalls über einen cyclischen Mechanismus erfolgen. Als Zwischenstufe der Bildung von II aus XI ist XIV anzusehen. Im gleichen Sinne kann die Überführung des Isopulegols in Citronellal formuliert werden.

Die 3 hier untersuchten thermischen Reaktionen finden nach unseren bisherigen Kenntnissen um so schneller und eindeutiger statt, je leichter ein planarer Übergangszustand ausgebildet werden kann, was an einer Anzahl von Verbindungen gefunden wurde und worüber wir an anderer Stelle noch ausführlich berichten werden.

⁵ K.Alder u. M.Schumacher in L.Zechmeister, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe X, 11,97. Springer-Verlag Wien 1953.