

meter ermittelt und sind durch die Verwendung des Rothschen Apparates korrigiert. Beim Schmelzvorgang der Verbindung 160—161° beobachtet man zumeist ein schwaches Aufschäumen. Die Annahme, daß hier ein Hydrat vorliegt, konnte leicht ausgeschlossen werden. Wurde nämlich eine gewogene Menge dieser Base bei 10 mm und 165° durchgeschmolzen, bis das Schäumen aufhörte, so trat nur eine Gewichtsabnahme von 0.2% ein. Auch die tiefer schmelzende Verbindung blieb beim Schmelzen gewichtskonstant, enthielt also gleichfalls kein Krystall-Lösungsmittel.

Die Verschiedenheit der beiden Modifikationen des Norcoralydins ist also nicht durch Krystall-Lösungsmittel verursacht. Unsere Ergebnisse zeigen, daß wahrscheinlich auch kein Anlaß zur Annahme einer neuartigen sterischen Isomerie vorhanden ist. Es ist möglich, daß hier ein Fall von Dimorphie vorliegt, wie er ja jedem Organiker in zahlreichen Fällen begegnet. Das folgt vor allem daraus, daß beide Formen der Base Lösungen liefern, aus welchen, je nach dem Impfkry stall, beide Modifikationen willkürlich ausgeschieden werden können.

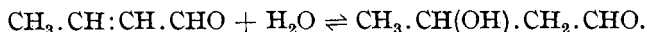
### 267. Wolfgang Langenbeck und Rudolf Sauerbier: Über organische Katalysatoren, XVII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Hydratisierung des Crotonaldehyds zu Aldol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 19. Juni 1937.)

Eine Hydratisierung ungesättigter organischer Verbindungen mit Hilfe organischer Katalysatoren hat zuerst J. v. Liebig durchgeführt<sup>2)</sup>. Er fand zufällig, daß Dicyan bei Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Acetaldehyd glatt in Oxamid übergeht. Derartige Anlagerungen von Wasser sind von großem biochemischen Interesse, weiß man doch z. B., daß das Gleichgewicht zwischen Fumarsäure, Wasser und Äpfelsäure im Zellgeschehen eine wichtige Rolle spielt.

Wir haben nun den zweiten Fall einer Hydratisierung mit organischen Katalysatoren aufgefunden. Crotonaldehyd verwandelt sich mit wäßrigen Lösungen sekundärer Amine, z. B. Piperidin oder Sarkosin, bei 40° zum Teil in Aldol. Umgekehrt spaltet sich Aldol schon bei dieser Temperatur auch bei Anwesenheit von Wasser katalytisch z. Tl. in Crotonaldehyd und Wasser. Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein nach der Formel:



Die Gleichgewichtskonstante haben wir bisher nicht festgelegt, weil Aldol neben Crotonaldehyd nicht leicht quantitativ zu bestimmen ist.

Die Hydratisierung des Crotonaldehyds war bisher nur unter wesentlich schärferen Bedingungen möglich. A. Würtz<sup>3)</sup> ließ auf Crotonaldehyd mehrere Stunden starke Salzsäure im Licht bei 25° einwirken. Über die Ausbeute an Aldol machte er keine näheren Angaben. A. F. McLeod<sup>4)</sup> erhitzte Crotonaldehyd mit Wasser 43 Stdn. auf 100° und erhielt nur wenig Aldol. Die Dehydratisierung des Aldols geht dagegen mit anorganischen Katalysatoren

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: B. **70**, 672, 1039 [1937].

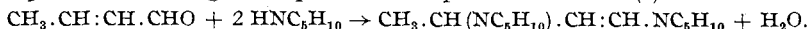
<sup>2)</sup> W. Langenbeck, Die organischen Katalysatoren, S. 32 (Berlin 1935).

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] **42**, 286 [1884].

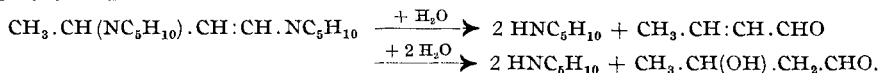
<sup>4)</sup> Amer. chem. Journ. **37**, 31 [1907].

bekanntlich recht glatt vonstatten. Offenbar wird das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach der Seite des Crotonaldehyds verschoben, zudem läßt sich der niedriger siedende Crotonaldehyd bei der Destillation leicht aus dem Gleichgewicht herausnehmen.

Der Mechanismus unserer Katalyse ist noch nicht sicher aufgeklärt. Auf Grund von Versuchen anderer Forscher kann man aber eine wahrscheinliche Annahme über den Reaktionsverlauf machen. Die Reaktionen des Crotonaldehyds mit Piperidin sind in zahlreichen Arbeiten von R. Kuhn, F. G. Fischer, K. Bernhauer und ihren Mitarbeitern untersucht worden. Dabei wurde aber fast nie Wasser zugesetzt. C. Mannich, K. Handke und K. Roth<sup>5)</sup> fanden nun, daß bei der Umsetzung des Crotonaldehyds mit Piperidin bei niedriger Temperatur 1.3-Piperidino-buten-(1) auftritt:



Nach Angabe der Verfasser tritt beim Schütteln der Piperidin-Verbindungen mit Wasser der Geruch nach ungesättigtem Aldehyd auf. Es besteht aber die Möglichkeit, daß bei der Reaktion neben Crotonaldehyd auch Aldol frei wird, daß also folgende Umsetzungen nebeneinander ablaufen:



### Beschreibung der Versuche.

20 g Crotonaldehyd (unter Kohlendioxyd frisch destilliert) wurden mit einer Lösung von 0.4 g Sarkosin und 1 ccm Eisessig in 10 ccm Wasser bei 40° 12 Stdn. turbiniert. Die Mischung färbte sich dabei hellgelb und wurde schließlich infolge der Bildung von wasserlöslichem Aldol homogen. Sie wurde 4-mal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. vom Äther befreit. Bei der Destillation des Rückstandes im Vak. ging zuerst unveränderter Crotonaldehyd über, dann zwischen 85° und 89° bei 20 mm 3.5 g einer Fraktion, die sich nach ihrem Siedepkt., ihrer hohen Viscosität und ihrer Wasserlöslichkeit als Aldol erwies. Zur Identifizierung wurde das *p*-Brom-phenylhydrazon vom Schmp. 125—126° (nach Neuberger und Kerb<sup>6)</sup> Schmp. 127—128°) dargestellt

3.667 mg Sbst.: 0.350 ccm N<sub>2</sub> (19°, 764 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br. Ber. N 10.98. Gef. N 11.15.

Ein analoger Versuch, bei dem Eisessig durch Alkohol ersetzt wurde, führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Ohne Zusatz von Eisessig oder Alkohol verlief die Reaktion etwas langsamer, weil sich dann der Crotonaldehyd in der wäßrigen Phase weniger löste.

Ein Ansatz mit 20 g Crotonaldehyd, 0.5 ccm Piperidin, 1 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser ergab nach 10 Stdn. bei 40° ebenfalls 3.5 g Aldol. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Sarkosin färbte sich aber die Lösung dabei tief braun.

Ersetzte man das Sarkosin durch Glykokoll, so wurde die Mischung zwar braun, aber nicht homogen und enthielt auch kein Aldol, sondern nur harzige, höhermolekulare Produkte.

Endlich haben wir uns noch überzeugt, daß Crotonaldehyd beim Turbinieren mit 10-proz. Essigsäure ohne Katalysator bei 40° nach 24 Stdn. völlig unverändert blieb.

Dehydratisierung des Aldols: 17.6 g Aldol wurden mit 3.6 ccm Wasser, 0.4 g Sarkosin und 1 ccm Eisessig versetzt und 12 Stdn. bei 40° gehalten. Dann wurde ein Teil der Lösung bei 50° im Vak. abdestilliert. Mit dem wäßrigen Destillat gingen etwa 1—2 g Crotonaldehyd über.

<sup>5)</sup> B. **69**, 2112 [1936].

<sup>6)</sup> Biochem. Ztschr. **92**, 109 [1918].