

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.

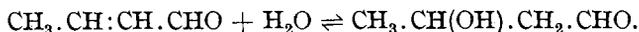
267. Wolfgang Langenbeck und Rudolf Sauerbier: Über organische Katalysatoren, XVII. Mittel.¹⁾: Die Hydratisierung des Crotonaldehyds zu Aldol.

[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 durchgeführt²⁾. 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. Würtz³⁾ ließ auf Crotonaldehyd mehrere Stunden starke Salzsäure im Licht bei 25° einwirken. Über die Ausbeute an Aldol machte er keine näheren Angaben. A. F. McLeod⁴⁾ erhitzte Crotonaldehyd mit Wasser 43 Stdn. auf 100° und erhielt nur wenig Aldol. Die Dehydratisierung des Aldols geht dagegen mit anorganischen Katalysatoren

¹⁾ XVI. Mittel: B. 70, 672, 1039 [1937].

²⁾ W. Langenbeck, Die organischen Katalysatoren, S. 32 (Berlin 1935).

³⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 42, 286 [1884].

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 37, 31 [1907].

