

### 30. A. E. Tschitschibabin: Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 28. December 1903.)

Die bekannten schönen Arbeiten von Grignard mit magnesiumorganischen Verbindungen machten die klassischen Synthesen von Frankland, Butlerow, Saitzew und anderen russischen Chemikern sehr zugänglich und bequem zur Ausführung und gestatteten, diese Synthesen auf die verschiedensten Klassen der organischen Körper anzuwenden. Weitere Arbeiten von Grignard selbst und seinen Schülern, wie auch von anderen, grösstentheils französischen Chemikern dehnten diese Synthesen so weit aus, dass man jetzt mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen fast alle Klassen der sauerstoffhaltigen, organischen Körper darstellen kann, wie tertiäre, secundäre und primäre Alkohole (Grignard), Glykole (Valeur), Ketone (Blaise), Carbonsäuren (Grignard), Oxyssäuren (Grignard), Ketonsäuren (Blaise) u. A.<sup>2)</sup> . . Ausserdem hat man vermittelst magnesiumorganischen Verbindungen noch verschiedene Kohlenwasserstoffe (Tissier, Grignard), Thiosäuren (Houben, Kesselkaul), alkylierte Hydroxylamine (Moureu) u. s. w. dargestellt.

Aus den wichtigsten Gruppen der sauerstoffhaltigen, organischen Körper wurden bis zur letzten Zeit nur die Aldehyde weder mit zinkorganischen, noch mit magnesiumorganischen Verbindungen synthetisirt.

Jetzt ist auch diese Lücke durch die Arbeiten von L. Gattermann und F. Maffezolli<sup>3)</sup>, von Bouveault<sup>4)</sup> und auch durch diese meine Arbeit<sup>5)</sup> ausgefüllt.

Wie ich der Russischen phys.-chem. Gesellschaft mittheilte<sup>6)</sup>, habe ich auch die Bildung der Aldehyde bei Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Ameisensäureester nachgewiesen. Namentlich wurden von mir auf diese Weise der Benzaldehyd und der

<sup>1)</sup> Mitgetheilt in der Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. December.

<sup>2)</sup> Aus zahlreichen Arbeiten, welche Anwendungen dieser Synthesen enthalten, seien hier die von Jotsitsch, Zelinsky, Klage's u. A. als besonders erfolgreich genannt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 4152 [1903].

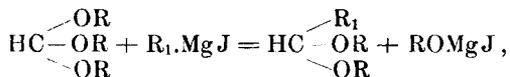
<sup>4)</sup> Compt. rend. 137, 987.

<sup>5)</sup> Als ich die Resultate meiner Arbeit der Russischen phys.-chem. Gesellschaft mittheilte, waren mir die genannten Arbeiten noch unbekannt, da sie erst später gedruckt erschienen.

<sup>6)</sup> Siehe Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 222. (Protocoll der Sitzung vom 4. December.)

Propionaldehyd dargestellt. Die Ausbeuten an Aldehyd waren aber sehr gering, kaum einige Procente überschreitend. Die von mir angekündigten Versuche, welche zum Ziele hatten, die Ausbeuten zu verbessern, werden jetzt, nach Erscheinen der Abhandlung von Gattermann und Maffezolli, von uns nicht fortgeführt.

Weit bessere Resultate gab mir eine zweite Reaction, die von mir entdeckt wurde, nämlich die Einwirkung von magnesium-organischen Verbindungen auf den Orthoameisensäureester. Auf die Untersuchung dieser Reaction brachte mich die Voraussetzung, dass bei Einwirkung der genannten Körper eine Umsetzung der Radicale stattfinden kann, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



wobei sich die Acetale bilden müssen, welche sodann durch Verseifen mit verdünnten Säuren in Aldehyde übergeführt werden können.

Diese Voraussetzung wurde durch die Versuche völlig bestätigt<sup>1)</sup>, wie man aus dem Folgenden ersehen kann. Ich habe nach dieser Methode in verschiedenen Gebieten Aldehyde mit allerdings wechselnden Ausbeuten dargestellt, die jedoch in vielen Fällen ziemlich gut sind und in einzelnen wenig zu wünschen übrig lassen. Vor allem besitzt die Methode nicht unbedeutende Allgemeinheit, ist sehr bequem zur Ausführung und bahnt wegen der bekannten Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe einen breiten Weg zur Ausführung der verschiedenen Synthesen.

Die Untersuchung der Reaction ist noch nicht beendet, und ich hätte den Wunsch, dass die Fachgenossen mir noch einige Zeit zur ruhigen Ausarbeitung der von mir entdeckten Methode und deren Ausbreitung nach allen Richtungen überlassen.

Die Bedingungen, unter welchen ich arbeitete, bestehen in Folgendem. Die molekularen Mengen des Orthoameisensäureesters und der magnesium-organischen Verbindungen wurden in Aetherlösungen zusammengemischt. Hierbei tritt bisweilen eine Reaction ein, die durch Erwärmen und in einigen Fällen auch durch Auftreten des Niederschlags nachweisbar ist. Das gebildete Product enthält aber noch nicht das Acetal. Die eigentliche Reaction beginnt erst nach Abdestilliren des Aethers und ist von heftiger Erwärmung begleitet. Das Product stellt eine feste oder dicke, ölige Substanz dar, die beim Zerlegen mit schwach angesäuertem Wasser das Acetal als Oel ausscheidet. Die

<sup>1)</sup> Wenigstens soweit es das Endproduct betrifft.

Acetale konnten durch Fractioniren in reinem Zustande ausgeschieden werden; durch Verseifen mit verdünnten Säuren bildeten sich die Aldehyde.

Bis jetzt habe ich folgende Aldehyde dargestellt:

1. Aus Magnesium-äthyljodid etwa 25 pCt. der theoretischen Menge des gewöhnlichen Acetals.

2. Aus Magnesium-propyljodid: durch die Nähe der Siedepunkte von Acetal und Orthoameisensäureester konnte das Acetal nicht in reinem Zustande erhalten werden. Durch Verseifen mit normaler Schwefelsäure und Ueberführen in die  $\text{NaHSO}_3$ -Verbindung wurde jedoch reiner normaler Butyraldehyd (Sdp.  $75^\circ$ ,  $d^{20} - 0.9103$ ) ausgeschieden (Ausbeute 22 pCt.).

3. Aus Magnesium-isoamylbromid wurde das noch unbekannte Acetal des Isopropylessigsäurealdehyds, welches bei  $180-182^\circ$  siedet, dargestellt (Ausbeute 80 pCt.).

4. Aus Magnesium-Phenylbromid wurde das Acetal des Benzaldehyds erhalten. (Sdp.  $220-222^\circ$ ). Ausbeute 45 pCt. Das Acetal wurde in Aldehyd umgewandelt, welcher nach Ueberführen in die  $\text{NaHSO}_3$ -Verbindung scharf bei  $179^\circ$  siedete.

5. Aus Magnesium-Benzylchlorid bildet sich das bis jetzt unbekannte Acetal des Phenylessigsäurealdehyds, welches bei  $245-246^\circ$  siedet (Ausbeute 62 pCt.). Das Acetal wurde ebenfalls in den Aldehyd umgewandelt.

6. Aus Magnesium-Parabromphenylbromid (erhalten aus Magnesium und Paradibrombenzol in ätherischer Lösung) und Verseifen des Acetals wurden etwa 40 pCt. der theoretischen Menge des reinen *p*-Brombenzaldehyds (Schmp.  $57^\circ$ ) erhalten.

7. Magnesium-Bromanisylbromid (erhalten durch Bromiren des Anisols) gab etwa 15 pCt. des reinen Anisaldehyds (aus der  $\text{NaHSO}_3$ -Verbindung).

Daneben wurden noch aus Magnesium-Allyljodid und Magnesium-Menthylbromid die Aldehyde erhalten, die jedoch noch nicht in reinem Zustande ausgeschieden wurden.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche, sowie die analytischen Daten werde ich in kurzer Zeit mittheilen.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, Landwirthschaftliches Institut, 19. December 1903.