

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1775. Parnicke, A. Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik. Leipzig 1905.
 1776. Bronn, J. Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Berlin 1905.
 1777. Meyer, R. J. Bibliographie der seltenen Erden, Ceriterden, Yttererden und Thorium. Hamburg und Leipzig 1905.
 1778. Guarechi, Icilio. Al — — in occasione del XXV Anniversario d'insegnamento nelle Regia Università di Torino. Torino 1905.

Der Vorsitzende:
 J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
 C. Schotten.

Mittheilungen.

147. Wilhelm Eschweiler:

Ersatz von an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen durch die Methylgruppe mit Hilfe von Formaldehyd.

[Anorgan.-chem. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Hannover.]
 (Eingegangen am 9. Februar 1905.)

Durch ein von mir genommenes Patent (D. R.-P. 80520, Kl. 12 vom 17. December 1893) mit dem Patentanspruch: »Verfahren zur Herstellung von am Stickstoff methylylirten Diaminen, darin bestehend, dass man Diamine oder Salze derselben mit Formaldehyd mit oder ohne Wasser erhitzt«, ist eine Reaction von weitgehender Gültigkeit nur für Diamine bekannt geworden.

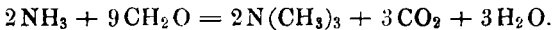
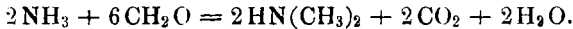
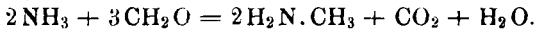
Die Einschränkung auf diese Körperklasse ist entgegen der umfassenderen Anmeldung lediglich aus patentrechtlichen Gründen erfolgt. Die ursprüngliche Anmeldung bezog sich ausser auf Diamine auch auf Ammoniak, Ammoniumsalze und eine ganze Reihe von Stickstoffbasen, wie Aethylamin, Piperidin, Benzylamin etc. Der Umstand, dass diese Reaction nicht in ihrem vollen Umfange in der Literatur bekannt geworden ist, giebt mir Veranlassung, über dieselbe eine ergänzende Mittheilung zu machen.

Durch vielfältige Untersuchungen¹⁾ ist gezeigt worden, dass Formaldehyd sich mit primären und secundären Aminen schon in der

¹⁾ Kolotow, diese Berichte 18, Ref. 611 [1885]; Henry, diese Berichte 16, Ref. 934 [1883]; Trillat, diese Berichte 26, Ref. 779 [1893] etc.

Kälte unter Wasseraustritt zu Condensationsproducten — Anhydroverbindungen — vereinigt. Anders verläuft die Reaction, wenn man derartige Basen oder Salze derselben oder auch solche Basen bei Gegenwart überschüssiger Säuren mit Formaldehyd auf höhere Temperatur erhitzt. Es tritt dann leicht und glatt Ersatz der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Methyl ein. Entsprechend der Reduction zu Methyl wird hierbei ein Theil des Formaldehyds zu Kohlensäure oxydirt.

Dieselbe Reaction tritt auch ein, wenn man Ammoniak oder Ammoniumsalze der Einwirkung von Formaldehyd in der Hitze unterwirft. Die Wasserstoffatome werden dann nach einander durch Methyl ersetzt, wobei auf zwei zu ersetzende Wasserstoffatome drei Moleküle Formaldehyd zu verwenden sind.



Die Reaction beginnt langsam schon bei Wasserbadtemperatur, jedoch ist zur raschen Vollendung derselben in geschlossenen Gefässen, Röhren oder Autoclaven, auf Temperaturen von 120—160° erhitzt werden, wobei die Methylierung in mehreren Stunden stets vollendet war.

Auch Hexamethylentetramin liefert mit überschüssigem Formaldehyd so als Endproduct Trimethylamin. Hierdurch erklärt sich auch der bei der Darstellung von Hexamethylentetramin auftretende Geruch nach Aminbasen.

Das Verfahren ist zur Darstellung von Trimethylamin äusserst bequem und ermöglicht, aus billigen Materialien, Salmiak und Formaldehyd, in einfacher Weise diese sonst nicht gerade leicht zugängliche Verbindung in jeder beliebigen Menge rein darzustellen.

In ganz analoger Weise lassen sich ziemlich allgemein durch Erhitzen der freien Basen oder von Salzen derselben mit Formaldehyd die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzen. Sind mehrere vertretbare Wasserstoffatome vorhanden, so erfolgt der Ersatz derselben durch Methyl nach einander. Wegen der einfacheren Aufarbeitung ist die Reaction dann am bequemsten, wenn man die Methylierung vollständig durchführt, weil dann ein einheitliches Reactionsproduct erhalten wird, dessen Aufarbeitung sich nach bekanntem Verfahren einfach gestaltet.

In der angegebenen Weise wurden methyliert:

Aethylamin zu Dimethyläthylamin,

Benzylamin zu Dimethylbenzylamin,

Aethylendiamin zu Tetramethyläthylendiamin,

Piperazin zu Dimethylpiperazin,

Piperidin zu Methylpiperidin.

Wie beim Ammoniak das zuerst gebildete Hexamethylentetramin nicht stört, thun das bei anderen Basen ebensowenig die zunächst auftretenden Condensationsproducte; dieselben sind wegen ihrer leichten Spaltbarkeit für den Verlauf der Reaction ohne störenden Einfluss. Gelegentlich müssen nur ihre Löslichkeitsverhältnisse berücksichtigt werden, da es sich empfiehlt, sie im gelösten Zustande mit Formaldehyd in Reaction zu bringen.

Der Formaldehyd wird am bequemsten in Form der 40-procentigen, käuflichen Lösung verwendet, welche sich stets als geeignet erwiesen hat. Selbstverständlich können auch die polymeren Modificationen des Formaldehyds mit oder ohne Wasserzusatz Verwendung finden. Die Reaction stellt ein einfaches, bequemes und billiges Methylierungsverfahren von vielseitiger Verwendbarkeit dar, welches in manchen Fällen die Concurrenzmethoden übertrifft.

Eine neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. E. Wassermann ausgeführte Untersuchung darüber, in welchem Umfange diese Reaction brauchbar und für welche Körperklassen dieselbe verwendbar sei, hat gezeigt, dass die Verwendbarkeit nicht auf stickstoffhaltige Körper von basischem Charakter beschränkt ist, sondern dass auch in Verbindungen, die ausgesprochene Säuren sind, nach demselben Verfahren der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Methyl ersetzt werden kann. Ueber diesen Theil der Untersuchung werde ich besonders berichten.

148. Albert Koeppen: Ueber die Darstellung von Trimethylamin durch Methylierung von Ammoniak mit Hilfe von Formaldehyd.

[Aus dem anorgan.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Hannover.
(Eingegangen am 9. Februar 1905.)

Von den bisher zur Darstellung von Trimethylamin benutzten Methoden kommt, wenn es sich um die Gewinnung grösserer Quantitäten handelt, wohl allein das Verfahren von Partheil¹⁾ in Betracht, das Bode²⁾ bei Gelegenheit seiner Untersuchung über Additionsproducte des Trimethylamins verwendete. Es führt nach den Angaben dieses Autors zu guten Resultaten und zu einem reinen Product. Immerhin muss zugestanden werden, dass durch die erforderlichen grossen Mengen Methylbromid und Silberoxyd, sowie durch die ver-

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Marburg 1890. ²⁾ Ann. d. Chem. 267, 271.