

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 Hülfe 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.

hältnissmässig complicirte Apparatur sich die Ausführung des Verfahrens keineswegs billig und einfach gestaltet.

Als ich daher bei Gelegenheit einer von mir begonnenen erneuten Untersuchung des Berlinerblau'schen Muscarins in die Nothwendigkeit versetzt wurde, beträchtliche Mengen Trimethylamin darzustellen, begrüßte ich es mit grosser Dankbarkeit, als Hr. Professor Eschweiler¹⁾ mich auf die von ihm aufgefundene Gewinnung dieser Base aus Ammoniak, resp. aus Chlorammonium und Formaldehyd hinwies und es mir überliess, über die mit dieser Methode gemachten Erfahrungen gesondert zu berichten.

Zunächst angestellte Versuche mit 5 g Chlorammonium und einem Ueberschuss von Formaldehyd in Form der 40-proc. Lösung des Handels zeigten mir, dass die Umsetzung nach 5-stündigem Erhitzen des Gemisches im Einschmelzrohr auf 120—130° fast quantitativ verläuft. Als einziger Uebelstand ergab sich ein recht häufiges Zerspringen der Einschmelzröhren in Folge des durch die frei werdende Kohlensäure entstehenden bedeutenden Druckes. Da zudem (aus demselben Grunde) nicht mehr wie höchstens 7 g Chlorammonium in einem Rohre verarbeitet werden können, so schritt ich dazu, die Reaction im Autoclaven vorzunehmen, wo man durch das Manometer über die Druckverhältnisse im Innern stets unterrichtet ist, und wenn nöthig, die entstandene Kohlensäure durch das Deckelventil ablassen lassen kann.

Der mir von Hrn. Professor Seubert freundlichst zur Verfügung gestellte Autoclav hatte ein Fassungsvermögen von 1 L, war auf 100 Atmosphären geprüft und besass die in der Technik gebräuchliche Form. Er stand in einem Oelbade und wurde nach dem Beschicken mit einer Lösung von 50 g Chlorammonium in 440 g 40-proc. Formalin und sorgfältigem Aufschrauben des Deckels (Bleidichtung²⁾) zuerst mit einem 16-Brenner, später (nachdem 110° erreicht waren) mit einem 4-Brenner geheizt³⁾. Nach 2—3 Stunden zeigte das Thermometer im Deckel 120°, das Manometer, das bisher erst 4—5 Atm. anzeigte, stieg jetzt innerhalb 10 Minuten auf 35—40 Atm. Bei noch längerem Erhitzen ändert sich der Druck nicht mehr, die Reaction scheint also, wenn die nöthige Temperatur einmal erreicht ist, ausserordentlich schnell zu Ende zu gehen, vorausgesetzt natürlich, dass Formaldehyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das Erhitzen wurde deshalb unterbrochen, sobald das Maximum des Druckes erhalten war. Nach dem Erkalten wurde durch vorsichtiges Oeffnen des Deckelventils (es tritt leicht Ueberschäumen und Herausspritzen von Flüssigkeit ein) die Kohlensäure abgeblasen, der Autoclav ge-

¹⁾ vgl. die vorstehende Mittheilung. Red.

²⁾ Es erwies sich als unbedingt notwendig, alle Verschraubungen des Autoclaven noch einmal anzuziehen, nachdem sie warm geworden waren. Gesah dies, so habe ich trotz des entstehenden hohen Druckes immer einen dichten Verschluss erhalten.

öffnet und das Reactionsproduct nach Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade unter Umrühren mit der Turbine eingedampft.

Aus 50 g Chlorammonium wurden so durchschnittlich 70–80 g salzsaures Trimethylamin erhalten, sodass man mit einem Autoclaven von 1 L Inhalt, bei täglich zweimaliger Beschickung, in einer Woche leicht ca. 1 kg salzsaures Trimethylamin herstellen kann.

Das salzsaure Salz wurde dann in Portionen von 70 g in einem Kupferkolben von 2 L Inhalt (es tritt sehr starkes Schäumen ein) mit einem Ueberschuss von gepulvertem Aetznatron überschichtet. Der Kupferkolben war an einen Rückflusskühler angeschlossen, dessen oberes Ende durch ein absteigendes Rohr mit einem mit Aetzkalk gefüllten Trockenthurm in Verbindung stand. Vom Trockenthurm kommend, wurde das Trimethylamin dann entweder in drei hinter einander geschalteten U-Röhren in Kochsalm-Eis-Gemisch condensirt, oder direct in Lösungsmittel geleitet. Nachdem alle Theile dicht mit einander verbunden waren, wurde durch vorsichtiges Schütteln des Kupferkolbens das Trimethylaminchlorhydrat mit dem Aetznatron gemischt und die sofort eintretende Reaction durch weiteres Schütteln und durch gelindes Erwärmen des Kolbens unterstützt und zu Ende geführt.

Das auf diese Weise gewonnene Trimethylamin ist durchaus rein und einheitlich, wie aus der Analyse des Chloroplatinates hervorgeht.

0.2692 g Chloroplatinat (bei 100° getrocknet): 0.0993 g Pt.

$(C_3H_{10}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 36.87. Gef. Pt 36.88.

In der Methylierung des Chlorammoniums mit Formaldehyd im Autoclaven bietet sich also eine sehr bequeme Methode zur Darstellung beliebiger Mengen reinen Trimethylamins.

Hrn. Professor Eschweiler möchte ich auch an dieser Stelle für die Ueberlassung des Themas meinen herzlichsten Dank sagen.

Danzig-Langfuhr.

149. G. v. Georgievics: Zur Kenntniss der Ketonspaltung bei den Carbinolen.

(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

Die im Januarhefte dieser Berichte unter dem obigen Titel veröffentlichte Arbeit von Otto Fischer und W. Hess, in welcher die Spaltung verschiedener Triphenylcarbinole in Benzophenonderivate beschrieben wird, giebt mir die Veranlassung, einige Beobachtungen, die ich vor Jahren in dieser Hinsicht gemacht hatte, zu publiciren.

Eine solche Spaltung von Triphenylmethanderivaten, wie sie zuerst von Wichelhaus¹⁾ beim Fuchsin und Krystallviolett durch tagelanges Kochen mit verdünnter Salzsäure und neuerdings von O.

¹⁾ Diese Berichte 19, 109 [1886].