

N° 9. — Sur une nouvelle méthode de préparation de la méthylamine ainsi que sur la constitution de l'hexaméthylène-tétramine; par MM. TRILLAT et FAYOLLAT.

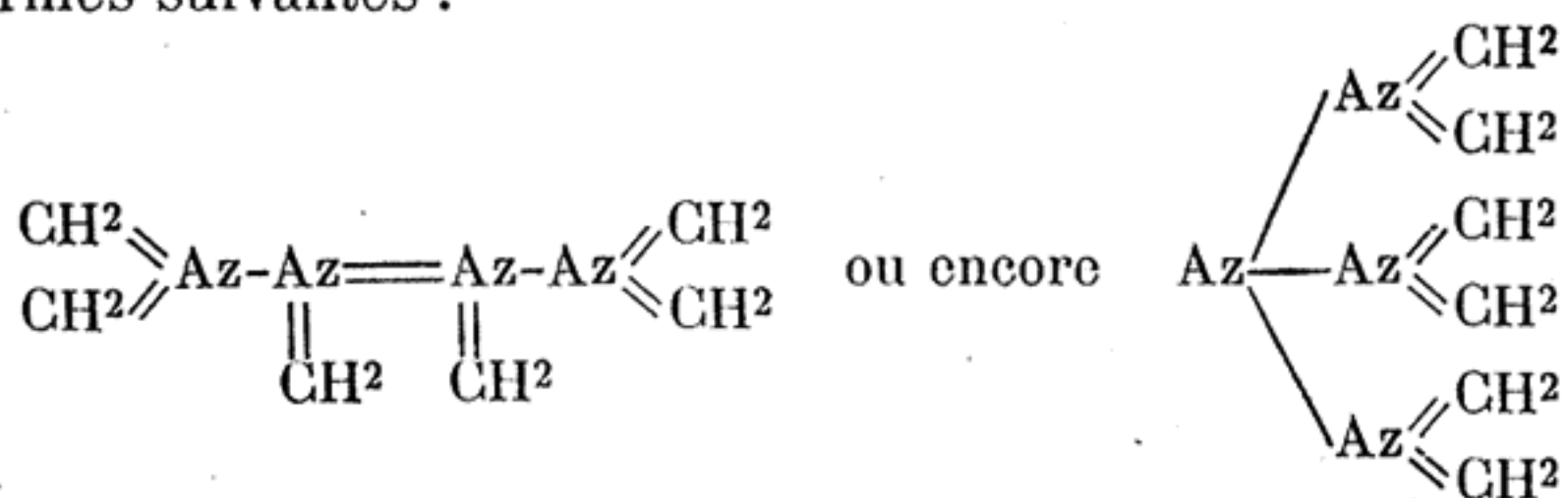
La formation de la méthylamine et de l'éthylamine par cette nouvelle méthode repose sur la réduction des combinaisons ammoniacales de l'aldéhyde méthylique et de l'aldéhyde acétique.

Avant d'entrer dans de plus amples détails, nous expliquerons quelle est la considération qui nous a mis sur la voie de ces méthodes.

Lorsqu'on mélange les solutions aqueuses d'aldéhyde méthylique et d'ammoniaque, il se produit un échauffement considérable : le liquide évaporé laisse comme résidu des cristaux en aiguilles hexagonales très solubles dans l'eau.

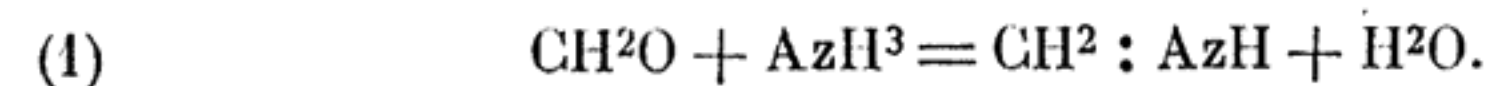
Ce composé a été étudié par plusieurs chimistes notamment par MM. Tollens (1), Butlerow (2), Schwarz (3) et divers auteurs qui l'ont appelé hexaméthylène-tétramine et lui ont donné la formule $Az^4(CH^2)^6$.

Pour expliquer la constitution de cette formule, on lui a donné les formes suivantes :



Or, tandis que la formule compliquée $Az^4(CH^2)^6$ est, vu les divergences des auteurs, difficilement explicable, la formule simplifiée $Az^2(CH^2)^3$ se prête beaucoup plus aisément à un développement rationnel. Cette formule simplifiée est d'autant plus admissible que le calcul de la densité de vapeur de l'hexaméthylène-tétramine est loin de permettre de conclure rigoureusement à la formule doublée.

La diméthylène-diamine-méthane se formerait de la manière suivante. 1 molécule d'ammoniaque et 1 molécule de formaldéhyde réagiraient d'abord avec élimination d'eau :

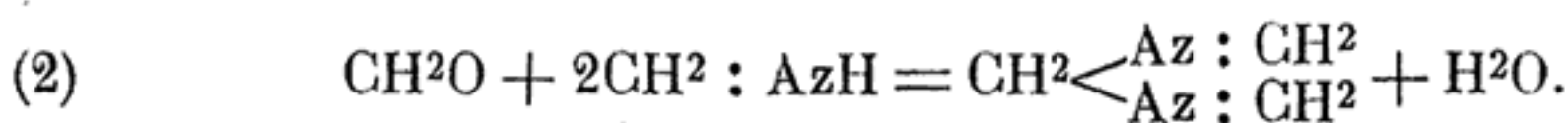


(1) *Berichte der deut. chem. Gesellschaft*, t. 17, p. 656.

(2) *Annalen*, t. 115, p. 322.

(3) SCHWARZ, *Chemiker Zeitung*, 1890, p. 787.

La méthylène-imide se combinerait ensuite avec l'aldéhyde pour donner le diméthylène-diamine-méthane



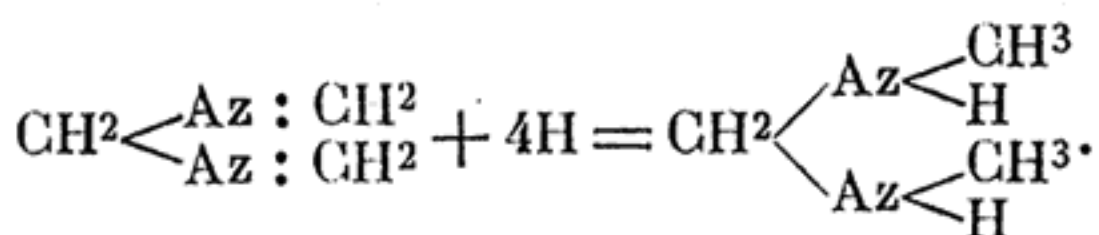
Comme analogie, citons l'anhydroformaldéhydylaniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} : \text{CH}_2$ correspondant au composé de la formule (1). En faisant agir l'aldéhyde formique sur la monométhylaniline, on obtient le corps $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{AzCH}^3\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzCH}^3\text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$, dont la constitution correspond à celle du composé de la formule (2).

Réduction des combinaisons obtenues avec l'ammoniaque et les aldéhydes. — En traitant la combinaison ammoniacale de l'aldéhyde méthylique par le zinc et l'acide chlorhydrique, il se produit une fixation d'hydrogène. Par la saponification, on obtient facilement la méthylamine. Il n'est pas nécessaire d'isoler le dérivé ammoniacal : on opère sur un mélange d'aldéhyde et d'ammoniaque.

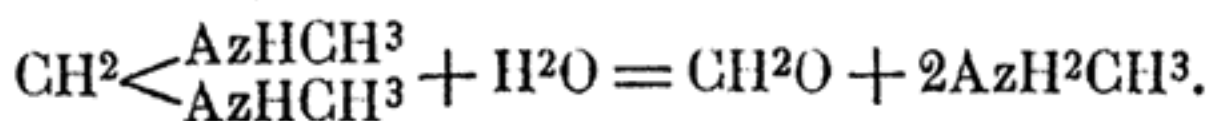
100 grammes d'aldéhyde formique et 125 grammes d'ammoniaque sont mélangés et étendus avec 2 litres d'eau froide. On ajoute 200 grammes de limaille de zinc et l'acide chlorhydrique nécessaire pour le dissoudre complètement. Cette addition d'acide chlorhydrique doit se faire très lentement et à froid : à la fin de la réduction, on peut chauffer légèrement. On sature la liqueur par un grand excès de soude ou de potasse, et on y fait passer un violent courant de vapeur d'eau afin d'entraîner l'ammoniaque et la méthylamine. On reçoit celles-ci dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique ; après évaporation, on sépare les deux chlorhydrates par l'alcool absolu qui dissout le sel de la méthylamine.

Il est important de s'assurer, pendant la distillation, que le liquide dans lequel on fait passer la vapeur est fortement alcalin : l'entraînement des dernières parties de méthylamine s'effectue très lentement et difficilement.

On peut expliquer ainsi la marche de la réaction. Le méthylène-diamine-méthane fixerait d'abord 4 molécules d'hydrogène :

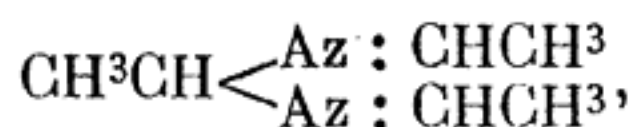


Ce composé subirait ensuite une hydratation :



Pour obtenir l'éthylamine, on suit une marche tout à fait analogue. L'explication de la réaction semble au premier abord difficile à établir.

En effet, la combinaison ammoniacale de l'aldéhyde acétique, connue sous le nom d'aldéhydate d'ammoniaque $\text{CH}^3\text{CH}(\text{OH}).\text{AzH}^2$, n'a aucune analogie avec celle de l'aldéhyde méthylique. Mais cette objection n'est qu'illusoire. Il existe une combinaison tout à fait analogue :



laquelle a été décrite par M. Schiff sous le nom d'hydracétamide (1) et obtenue en faisant agir de l'aldéhyde acétique sur une solution alcoolique d'ammoniaque. Il est à supposer que l'hydracétamide se forme aussi pendant la réaction et que l'hydrogène agit sur elle de la même manière que sur le dérivé ammoniacal de l'aldéhyde méthylique :

