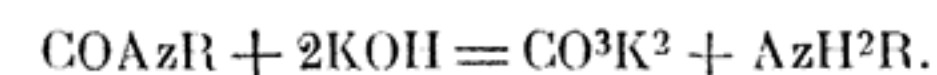


Bull. Soc. Chim. [3] 13, 533-537 (1895)

**N° 104. — Préparation de la monométhylamine ;**  
par **MM. A. BROCHET** et **R. CAMBIER**.

Les amines aromatiques ont été découvertes par Wurtz en 1849, en saponifiant les éthers cyaniques par la potasse.

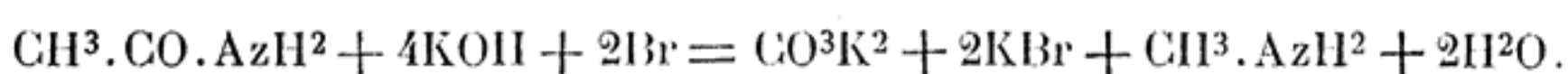


Wurtz obtenait ainsi les amines primaires. A la même époque, Hofmann découvrit les amines secondaires et tertiaires par l'action des iodures alcooliques sur l'ammoniaque. Depuis, un grand nombre de procédés de préparation ont été indiqués, mais tous avaient l'inconvénient de fournir des mélanges complexes d'où il était impossible de retirer pratiquement des bases pures. Les amines ont été signalées également dans un grand nombre de produits industriels d'origine animale ou végétale. La calcination des vinasses

de betteraves notamment, en fournit de grandes quantités à l'état de mélange d'où il est presque impossible de les séparer.

Ces produits intéressants n'ont donc pu entrer dans le domaine des applications industrielles. On a tenté sans succès l'emploi du mélange des bases pour la fabrication de la potasse à la méthylamine; les chlorhydrates servent à la préparation du chlorure de méthyle.

On obtient actuellement dans les laboratoires le monométhylamine par le procédé de Hofmann: action du brome sur l'acétamide en présence d'un alcali.



Le procédé que nous proposons permet d'obtenir la monométhylamine dans un grand état de pureté par l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux.

Pour préparer le chlorhydrate de monométhylamine, nous conseillons la marche suivante: On place dans un ballon de 3 litres, relié à un bon réfrigérant par un tube de Wurtz muni d'un thermomètre, 2 kilogrammes d'aldéhyde formique commerciale à 40 0/0 et 1 kilogramme de sel ammoniac cristallisé ordinaire (1). On chauffe lentement pour effectuer la solution; le liquide devient fortement acide et se colore en jaune; vers 40°, une vive ébullition se produit, on baisse alors le feu. Il distille en abondance du méthylal, provenant de la condensation d'une partie de l'aldéhyde formique avec l'alcool méthylique que la solution commerciale renferme toujours comme impureté, cette action se produisant sous l'influence de l'acide chlorhydrique mis en liberté. On augmente peu à peu le feu, le thermomètre s'élève à 95°; on change de récipient, le liquide distillé renferme 60 à 70 0/0 de méthylal.

On concentre la solution jusqu'à commencement de précipitation du chlorhydrate d'ammoniaque en excès; par refroidissement celui-ci précipite dans ces conditions presque intégralement.

On essore à la trompe; le liquide filtré est constitué par une solution de chlorhydrate de monométhylamine à peu près pur; par évaporation, dans le vide de préférence, on obtient le produit brut.

Le sel ammoniac en excès sert pour une opération ultérieure.

(1) On peut également employer:

Hexaméthylèneamine..... 1 partie.  
Acide chlorhydrique..... 3 parties.

Dans ces conditions il ne se forme naturellement pas de méthylal.

Pour purifier le produit brut, on le reprend par l'alcool à 97° bouillant, on filtre; par refroidissement, le chlorhydrate de monométhylamine cristallise en magnifiques lamelles barbelées pouvant atteindre plusieurs centimètres de côté; ces cristaux sont essorés à la turbine, une exposition relativement courte dans le vide sec donne le produit pur.

Si la concentration de la solution aqueuse a été bien conduite, il ne reste plus de chlorhydrate d'ammoniaque à la reprise par l'alcool, ou du moins la quantité qui reste est suffisamment soluble dans ce liquide pour ne pouvoir être séparée.

Voici l'analyse d'un échantillon moyen ainsi obtenu (II):

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
C.....	17.0	16.8	17.7
H.....	8.9	8.6	8.9
Cl.....	52.6	52.9	52.6
Az.....	21.0	"	20.8
	<hr/> 99.5		<hr/> 100.0

On voit donc qu'il y a un peu de sel ammoniac, lequel se dépose en petits cristaux sur les lamelles du sel de méthylamine. Pour avoir le produit pur, il faut reprendre par l'alcool absolu et à plusieurs reprises. Le produit purifié de la sorte a donné l'analyse (I). Le chloroplatinate se dépose en magnifiques prismes rouge orangé donnant à l'analyse:

	Trouvé.	Théorie pour (CH <sup>3</sup> .AzH <sup>2</sup> .HCl) <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup> .
Pt.....	41.20	41.19

La reprise par l'alcool du produit brut est absolument nécessaire pour enlever, sous forme d'éthylal, une légère quantité d'aldéhyde formique restant toujours non combinée.

Quant aux solutions alcooliques de l'opération précédente, elles donnent par évaporation du produit pur, mais après deux cristallisations, les lamelles sont souillées d'une matière visqueuse qui les imprègne et qui est formée de chlorhydrate de triméthylmethylènetriamine, substance non seulement incristallisable, mais qui empêche une certaine quantité de sel de méthylamine de se déposer. On ne peut empêcher la formation de ce produit, en petite quantité d'ailleurs, quelle que soit l'excès de chlorure d'ammonium

employé. Arrivé à ce point, il est préférable d'évaporer complètement dans le vide ; la masse pâteuse qui en résulte n'est pas filtrable à la trompe, mais se sépare très bien à l'essoreuse.

Le produit sirupeux est alors additionné à froid d'un excès d'aldéhyde formique. En ajoutant de la potasse en morceaux, la base vient surnager ; on la dessèche sur la potasse fondue, puis on la rectifie ; elle distille alors à 166°. On peut encore employer ces résidus pour la préparation de la triméthylamine.

*Propriétés du chlorhydrate de monométhylamine.* — Ce sel, qui a été cependant très étudié, est assez mal connu à l'état de pureté ; nous n'avons pu notamment trouver son point de fusion ; les ouvrages classiques indiquent que *ce point est au-dessus de 100°*. Ainsi obtenu, il fond vers 210°, peu nettement, il est vrai ; *il distille sans décomposition sensible dans le vide à 225-230°* sous la pression de 15 millimètres. Le sel fondu est excessivement dur.

Le chlorhydrate de monométhylamine est très déliquescent et très soluble ; sa solution concentrée dissout une quantité insignifiante de chlorhydrate d'ammoniaque. Il est très soluble dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid. Contrairement à la solution aqueuse, la solution alcoolique dissout à chaud une légère quantité de sel ammoniac.

*Préparation du chlorhydrate de triméthylamine.* — C'est à ce composé que l'on arrive finalement en chauffant le chlorhydrate d'ammoniaque avec un grand excès d'aldéhyde formique (1). Il a une importance beaucoup moins grande que le chlorhydrate de monométhylamine. Il est plus simple, pour le préparer, de partir des jus visqueux formés de chlorhydrate de triméthyltriméthylènetriamine ou du chlorhydrate de méthylamine commercial constitué, comme l'on sait, du mélange des sels des trois méthylamines. A cet effet, on chauffe au réfrigérant à reflux avec un grand excès d'aldéhyde formique et après avoir acidulé légèrement. Le produit obtenu, évaporé à sec, est additionné d'alcool et maintenu un certain temps à l'ébullition, dans le but d'enlever l'aldéhyde formique en excès sous forme d'éthylal. On évapore de nouveau à sec, puis on enlève à l'essoreuse le chlorhydrate de méthylènediméthylamine, incomplètement transformé, lequel sert pour une opération suivante. Ce composé est incristallisable et se sépare ainsi très bien du chlorhydrate de triméthylamine. Le produit restant

donne par cristallisation dans l'alcool de magnifiques cristaux prismatiques.

#### Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour $C^3H^{10}AzCl$ .
C.....	38.5	37.7
H.....	10.6	10.5
Az.....	15.0	14.7
Cl.....	35.7	37.1
	<u>99.8</u>	<u>100.0</u>

Le chloroplatinate renferme :

	Trouvé.	Théorie pour $[(CH^3)^3Az.HCl]^2PtCl^4$ .
Pt 0/0 .....	36.6	36.8

Le chlorhydrate de triméthylamine ainsi obtenu est complètement inodore, mais il acquiert au bout de peu de temps une forte odeur de marée due probablement à une légère décomposition ; il est plus soluble dans l'alcool et dans l'eau que le sel correspondant de monométhylamine.

Il fond vers 208° (point non indiqué).

Cette action de l'aldéhyde formique fournit donc un procédé pratique de préparation des méthylamines, intéressant surtout pour la mono ; les rendements sont théoriques. Une opération faite en partant de 2 kilogrammes d'aldéhyde formique commerciale à 40 0/0 et 1 kilogramme de chlorhydrate d'ammoniaque nous a donné :

Chlorhydrate d'ammoniaque inattaqué.....	345 <sup>gr</sup>
Méthylal.....	380
Acide carbonique.....	220
Chlorhydrate de monométhylamine brut à 95 0/0 environ.	850

On peut donc facilement, du jour au lendemain, préparer au laboratoire, 1 ou 2 kilogrammes de chlorhydrate de méthylamine pur cristallisé.

(Ecole de Physique et de Chimie industrielles.)

(1) PLÖCHL, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2117.