

Snöboll

- ① Formalin *
- ② Salmiak
- ③ Kaustik Soda

Snöboll

- ④ Acetaldehyd
- ⑤ Natriumsulfat

Schiff bas

- ⑥ Toluol
- ⑦ Saltsyra
- ⑧ Kaliumpermanganat *
- ⑨ Svavelsyra

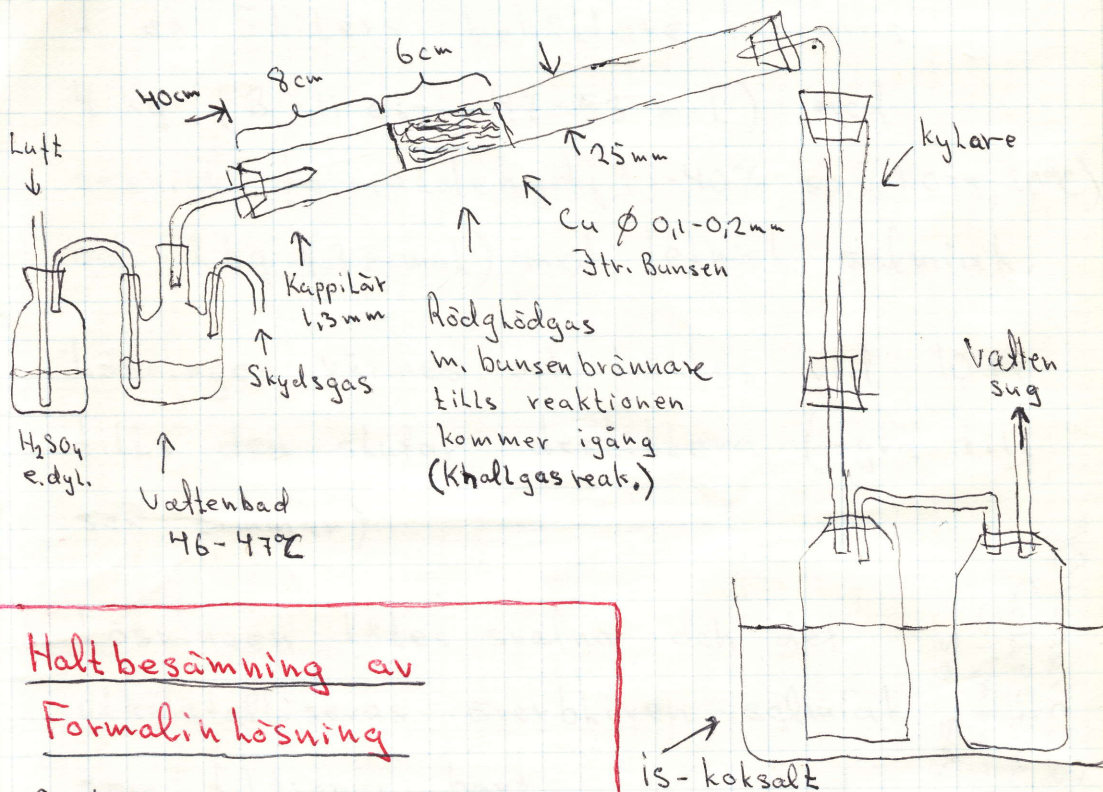
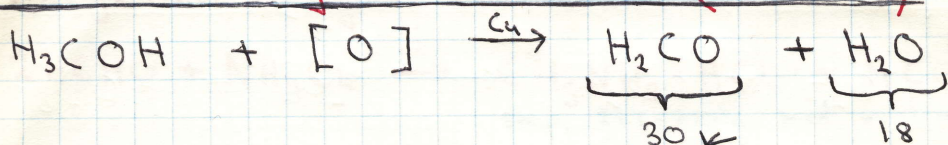
Benzylklorid

- ⑩ Eter
- ⑪ Natrium
- ⑫ Magnesium
- ⑬ Jod

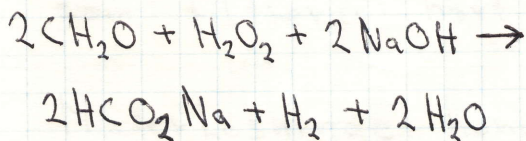
+ inert gas

Benzymagnesium-
klorid

Framställning av Formalin (44-51%)



Haltbesämning av Formalinlösning



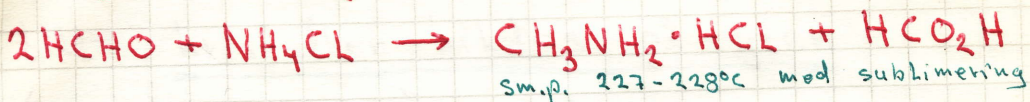
5 ml Formaldehydlösning spädes t. 50 ml och 20 ml tillsätts i en 250 ml kolv, 30 ml 3% väteperoxidlösning tillsätts först, sedan tillsätts kaustik soda-lösning och vätegasutv. bildas, lösn. titreras sedan med 1M Saltsyra

enl. Gattermann-Wieland

Die praxis des organischen Chemikers
43. Auflage, de Gruyter, Berlin · NY (1982)
468-70

"snöboll"

Metylamin · hydroklorid



I en 5-liters behållare placeras
4 kg (3711 cl., 47-53 mol) med
teknisk formaldehyd (35-40%, sp.v. 1.078, 20°C)
och 2 kg (37 mol) med teknisk salmiak.

Lösningen värmes och hålles vid 104°C
tills den slutar destillera (fyra till
sex timmar)

Lösningen låtes svalna och det
utkristalliserar överbivnen salmiak
som filtreras bort.

Moderlösningen koncentreras till en
volym av 2500 cl. och överbivnen
salmiak utkristalliserar och fitteras
bort.

"Organic Syntheses"
Collective
Volume I
Gilman - Blatt
Sec. Ed. (1941)

Moderlösningen koncentreras ytterligare tills kristaller bildas på ytan (1400-1500 cl), med vacuum.

Lösningen låtes svalna och den metylamin-hydroklorid som bildats får *utkristallisera något förorenad med salmiak (625-660g)

Filterkakan torkas genom centrifugering som är den enda säkra metoden (hygroskopiskt)

Moderlösningen koncentreras till 1000cl en filterkaka på 170-190g erhålles som tvättas med kall kloroform (250cl) för att ta bort det mesta av den *dimetylammin-hydroklorid som bildats, efter centrifugering erhålles 140-150g

* sm.p. 171°C mycket löslig i H_2O .

2(6)

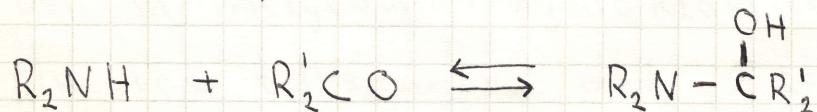
* Metylamin • hydroklorid - lösningar skall kylas snabbt för att få mindre storlek på kristallerna som då är enklare att rena.

Om moderlösningen koncentreras till 350 cl. erhålles en filterkaka på 170-190 g. som efter tvättning med 250 cl. kloroform och centrifugering ger 55-65 g. med metylamin • hydroklorid.

Totala utbytet av rå centrifugerad metylamin • hydroklorid är 830-850 g. som innehåller föroreningar av vatten, sakmiak och dimetylamini • hydroklorid

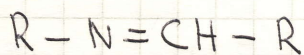
Schiff baser (Iminier)

Primära och sekundära aminer adderar reversibelt till de flesta carbonylgrupper på aldehyder och ketoner

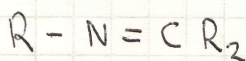


för att ge α -hydroxy aminer.

α -Hydroxy aminer från primära aminer genomgår oftast spontan dehydrering särskilt med syra katalysator för att ge substituerade iminer (Schiff baser)

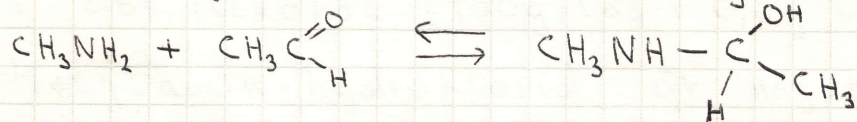


aldimin



ketimin

ex. metylamin och acetaldehyd bildar



α -hydroxyamin som med H_2SO_4 katalysator ger iminen



4(6)

Rening av Metylamino-hydroklorid

^{äter}
utkristallisering från abs. alkohol

En 5-liters flaska förses med återkoppskylare och kalciumklorid rör. Den råa metylaminohydrokloriden placeras tillsammans med 2 liter abs. alkohol, efter kokning 1,5 timme låtes olöst material sjunka och alkoholen häls av och metylaminohydrokloriden får ^{äter} utkristallisera alkoholen används för nästa extraktion ca. fem extraktioner är nödvändiga

återkristallisering från n-butanol

Eftersom salmiak är något löslig i abs. alkohol (100g löser 0,6g vid 20°C)

Metylamino-hydroklorid är något mindre löslig i n-butanol men som regel räcker 3 extraktioner vid 90-100°C med 4-6 delar n-butanol

5(6)

Neutralisering av metylamin med saltsyra

När en blandning av metylamin och ammoniak leds ned i saltsyra neutraliseras metylaminen och ammoniaken lämnas fri.

enl. Sharp and Solomon,
J. Chem. Soc. 1477 (1931)

Genom benzal derivat

enl. Sommelet,
Compt. rend. 178 (1924) 217

En tionde del av en mängd metylaminhydroklorid neutraliseras med kaustisk soda. Och aminen leds ned och löses i (H_2O) Återstoden av metylaminhydrokloriden löst i H_2O tillsätts och NH_3 frigörs genom kokning proceduren upprepas en gång $NH_3 HCl < 0,5\%$ enl. François löst (C. R. 144 (1917) 857)

6(6)

Tillverkningsmetoder för Metylamin

Amoniak på metyljodid

Hofmann, Ann. 79 (1851) 16

metylklorid

Vincent and Chappuis,

Bull. soc. chim. 45 (1886) 499

dimetylsulfat

Ephraïm and Gurewitsch, Ber. 43 (1910) 139Denham and Knapp, J. Chem. Soc. 117 (1920) 236

metyl p-toluenesulfonate

Rodionov, Bull. soc. chim. 45 (1929) [4] 109

metylalkohol och katalysator vid hög temp.

Davis and Elderfield, J. Am. Chem. Soc.

50 (1928) 1786

E. I. du Pont de Nemours and Co

U.S. Pat 2 017 051 [C.A. 29 (1935) 8001]

brom och alkali

Hofmann, Ber. 15 (1882) 765Francois, Compt. rend. 147 (1908) 430, 680, 983

Hypoklorit

2(4)

Bader and Nightingale U.S. Pat. 1489380
[C.A. 18 (1924) 1836]

Acetamid, inverkan av sodamid och metyljodid
Chablay, Compt. rend 156 (1913) 328

reduktion av chloropictin

Geisse, Ann. 109 (1859) 282

Wallach and Boehringer, Ann. 184 (1877) 5

Frankland, Challenger and Nicholls

J. chem. Soc. 115 (1919) 159

hydrocyanic or ferrocyanic acid

Mendius, Ann. 121 (1862) 139

Debus, Ann. 128 (1863) 201

Denham, Z. physik. Chem. 72 (1910) 674

Riedel, Ger. pat. 264528

Frdh. 11 (1912-14) 110

Dreyfus U.S. pat. 2072247

C.A. 31 (1937) 2619

hexamethyl enetraamine

Meister, Lucius and Brüning

Ger. pat. 73 812 [Frdl. 3 (1890-4) 15]

Trillat and Fayollat

Bull. soc. chim. 11 (1894) [3] 23

Kundsen, Ger. pat. 143 197

[Frdl. 7 (1902-4) 24]

Meister, Lucius and Brüning

Ger. pat. 148 054 [Frdl. 7 (1902-4) 26]

Isons, J. Pharm. Soc. Japan No 397

(1915) 209 [C.A. 9 (1915) 2232]

Nitromethane

Pierron, Bull. soc. chim. 21 (1899) [3] 783

Mailhe and Murat, ibid 7 (1910) [4] 954

Zerewitinov and Ostromisslensky

Ber. 44 (1911) 2403

Methyl nitrite

Gaudion, Bull. soc. chim. 7 (1910) [4] 824
and Ann. chim. phys. 25 (1912) [8] 136

Formaldoxim

Takaki and Ueda, J. Pharm. Soc.

Japan 58 (1938) 276

[C.A. 32 (1938) 5376]

Acetylchlorid and sodium azid

Naegeli, Grüntuch and Lendorff

Helv. Chim. Acta. 12 (1929) 227

Formaldehyd och "Salmiak"

Brochet and Cambier, Bull. soc. chim.

13 (1895) [3] 534

Francois, Compt. rend. 147 (1908) 429

Werner, J. chem. Soc. 111 (1917) 848

Jones and Wheatly J. Am. Chem. Soc.

40 (1918) 1411

Wietzel and Köhler,

Ger. pat. 468,895

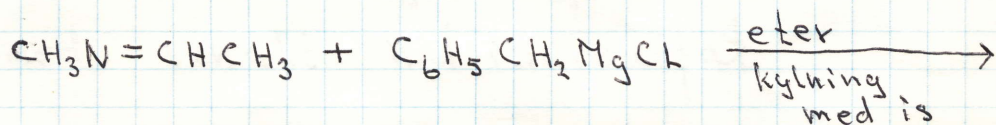
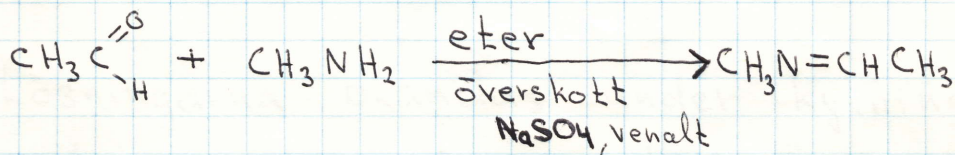
[C.A. 23 (1929) 846

Schiff bas

Evdokimoff, V.

"Gazzetta Chimica Italiana"

77 (1947) 318-26



ex. Benzylmagnesiumklorid ^{tillverkas} (genom

att 4,8 g Mg (0,2 mol) får reagera med 24,4 g benzyklklorid (0,2 mol) som destillerats

En eterlösning av metylamin tillverkas genom att 15 g metylaminhydroklorid reagerar med 30 ml 40%-lösning av natriumhydroxid, gasen leds ned i eter kyld med is, som torkats med venalt natriumsulfat

En lösning med acetaldehyd
tillverkas på liknande sätt
antingen från paraldehyd + H_2SO_4
eller pro analysi e.dyl.

Lösningarna blandas under kylning
med is och agitering tillsammans
med venakt natriumsulfat

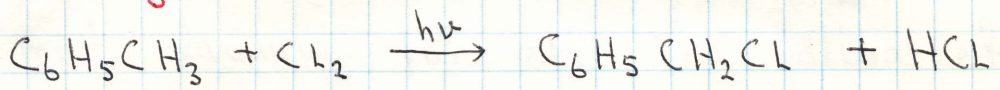
En lösning av benzylmagnesium-
kloriden tillsätts under kylning
med is och agitering.

Etern destilleras till lämplig
mängd och extraheras med
utspädd H_2SO_4

Baserna kan fällas med
"picric acid"

Teoretiskt utbyte ca. 40%

Benzyklklorid



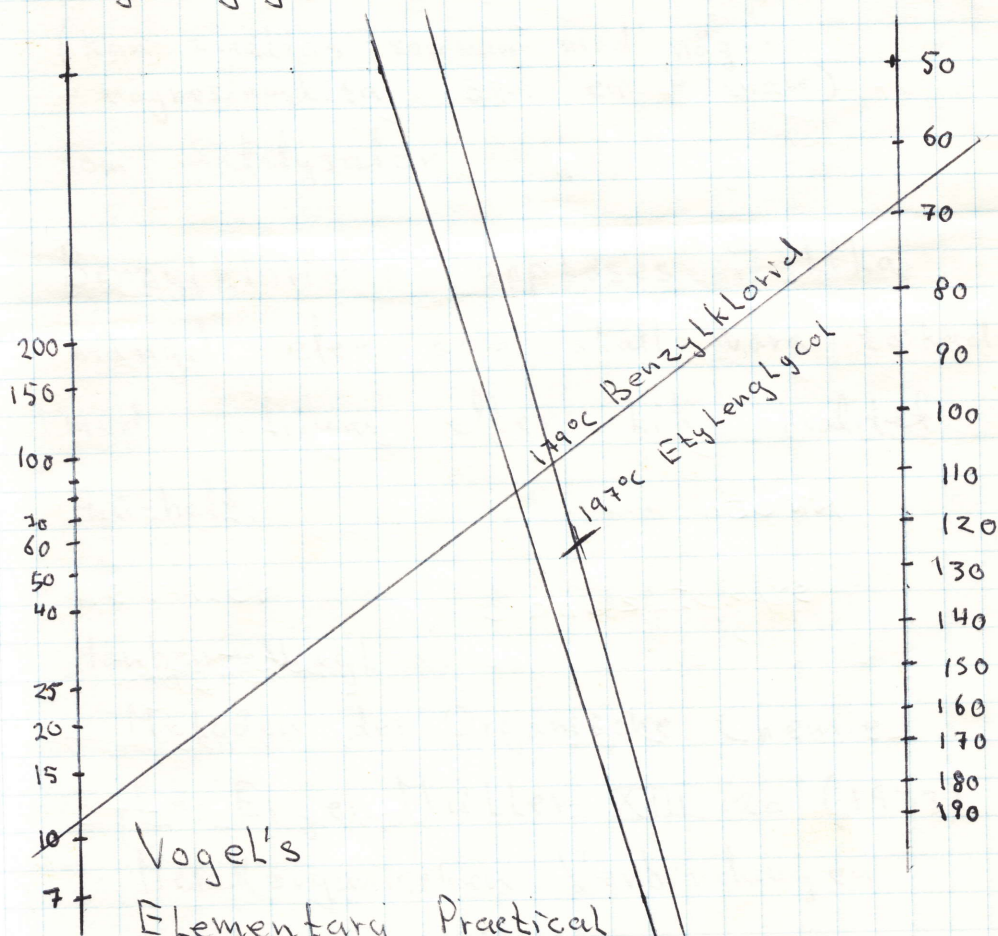
Klor utvinns enklast och billigast genom att droppa saltsyra på kaliumpermanganat, lämpliga mängder 10L HCl och 2,5 kg kaliumpermanganat till 3L Toluene. Klorgasen torkas med hjälp av en tvättflaska konc. H_2SO_4 .

Toluene återloppskokas i glaskolv med UV-ljus eller blyinmantlad stälkolv (järn och div. andra metaller fungerar som negativ katalysator). Klor inleds tills en temperatur av 156°C erhålls 3-6 timmar.

Inomhus är helmask nödvändig med tanke på olycksrisken och tätgasverkan, av. Brandsläckare nödv.

Benzyklklorid destilleras lämpligast
 med vacuum för att öka hållbarheten
 Huvudmängden 60% vid 63-70°C/12 torr
 lämplig vätska för att kalibrera t.ex.
 kvicksilvermanometer är

Etylenglycol 197°C / 760 torr



Vogel's

Elementary Practical
 organic Chemistry I
 preparations third ed.

Longman (1980) London and New York

Benzylmagnesiumklorid

Magnesium spån placeras i en kolv med skyddsgas (inert gas).

Kolven skall vara försedd med dropptratt och återkoppskylare.

Några Jodkristaller skall tillsättas

(kan smältas samman med några magnesiumbitar över en brännare)

som katalysator

Benzylkloriden upplöses i lika mängd eter som skall vara torkad med natrium eller lika kvalitet H_2O -halt

Houben - Weyl

Methoden der Organische Chemie

Ed. Eugen Müller XIII/2a (1973)

Metallorganischen Verbindungen

Herstellung 54-85