

Mitteilungen.

239. Karl Polstorff † und Hermann Meyer¹⁾:

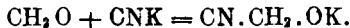
Über die Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd.

[Aus der Pharmaz. Abteilung d. Allgem. Universitäts-Laborat. zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Mai 1912.)

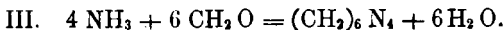
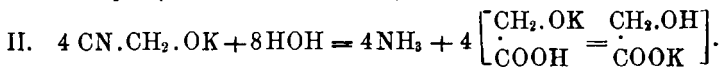
Gibt man zu einer Formaldehydlösung Kaliumcyanid oder eine Lösung dieses Salzes, so tritt momentan unter starker Wärmeentwicklung heftige Reaktion ein. Im Endprodukte lassen sich keine CN-Ionen mehr nachweisen. Benutzt man konzentrierte Lösungen, so wird das Reaktionsprodukt dunkelbraun gefärbt, und es tritt gleichzeitig ein starker Geruch nach Ammoniak auf.

Romijn²⁾ wies hierauf zuerst hin und benutzte diese Eigenschaft zur quantitativen Bestimmung von Formaldehydlösungen. Diese Methode allein gibt im Gegensatz zu den gleichzeitig angeführten Jod- und Ammoniakmethoden befriedigende Resultate, wenn in der Lösung noch andere Aldehyde oder Ketone vorhanden sind. Romijn spricht die Vermutung aus, daß sich hierbei die Kaliumverbindung des Oxyacetonitrils bildet:



L. Kohn³⁾ hat kurze Zeit nachher sich mit der Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd beschäftigt. Er nimmt einen großen Überschuß von Formaldehyd und kommt zu dem Schluß, daß nicht gleiche Moleküle auf einander einwirken können, sondern daß auf 4 Mol. Kaliumcyanid 10 Mol. Formaldehyd erforderlich seien. Er trägt 13 g (4 Mol.) Kaliumcyanid in 40 g (10 Mol.) Formaldehydlösung ein und erhält eine Lösung von glykolsaurem Kalium und Hexamethylen-tetramin.

Nach Kohn vollzieht sich die Reaktion in folgender Weise:



Bei der Betrachtung der von Kohn aufgestellten Formeln fällt sofort auf, daß die überschüssigen 6 Mol. Formaldehyd (in Formel III) nur zur Bindung des bei der Verseifung der Nitrilgruppe auftretenden

¹⁾ Aus der Inaug.-Diss. von Hermann Meyer, »Über die Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd«. Göttingen 1911.

²⁾ Fr. 1897, 18. ³⁾ M. 1899, 903.

Ammoniaks erforderlich sind. Kohn gibt festes Kaliumcyanid zu einer konzentrierten Formaldehydlösung. Durch die hierbei auftretende große Reaktionswärme wird ohne Kühlung natürlich sofort die Nitrilgruppe verseift, und das gebildete Ammoniak verbindet sich mit dem überschüssigen Formaldehyd zu Hexamethylen-tetramin.

Romijn arbeitet unter ganz anderen Bedingungen. Er läßt eine etwa 0,6-prozentige Lösung von Kaliumcyanid auf eine etwa 0,15-prozentige Lösung von Formaldehyd einwirken. Bei einer derartigen Verdünnung tritt nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung ein und somit auch keine sofortige Verseifung des Nitrils. Die weiteren 6 Mol. Formaldehyd der Gleichung III nach Kohn können also hierbei nicht sofort in Reaktion treten.

Wir haben die Cyankaliummethode Romijns zur Bestimmung von Formaldehydlösungen nachgeprüft und sehr gute Resultate erhalten. Voraussetzung ist hierbei vor allen Dingen, daß man reines, absolut halogenfreies Kaliumcyanid anwendet. Bei unseren Versuchen zur Ermittlung der Endprodukte bei der Einwirkung gleicher Moleküle Kaliumcyanid und Formaldehyd auf einander verfahren wir in folgender Weise:

50 g reines Kaliumcyanid (Kahlbaum) wurden in 200 ccm Wasser gelöst und unter Eiswasserkühlung allmählich mit einer Mischung von 66 ccm käuflichem Formaldehyd (36%) und 60 ccm Wasser versetzt. Als Endprodukte wurden hierbei Glykolsäure, Diglykolamidsäure und Triglykolamidsäure erhalten.

Der bei der Einwirkung stattfindende Vorgang läßt sich durch folgende Formeln erklären:

1. $\text{KCN} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OK}$.
2. $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{NH}_3$.
3. $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{NH}_3 = \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
4.
$$\begin{array}{c} \text{NHH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CN} \end{array} \rightarrow \text{NH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \end{array} \rightarrow \text{NH} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$$
5.
$$\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \end{array} + \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CN} \end{array} \rightarrow \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \end{array} \rightarrow \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$$

Nach Formel 1 bildet sich also zunächst die Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils. Sie läßt sich wegen der hydrolytischen Spaltung in Oxynitril und Kalilauge als solche nicht fassen, ihre Existenz halten wir aber durch folgende Tatsachen für erwiesen:

Der alkalischen Lösung läßt sich durch Äther Glykolsäurenitril nicht entziehen, fast quantitativ aber der neutralisierten oder schwach angesäuerten Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Glykolsäurenitril mit der molekularen Menge Kalilauge, so ist dieser Mischung kein Nitril durch Äther zu entziehen.

Durch Dimethylsulfat wird in der alkalischen Lösung sehr glatt Methyl-glykolsäurenitril gebildet.

Bei der stark alkalischen Reaktion der Lösung tritt natürlich sehr bald eine langsame Verseifung des Nitrils ein, welche sich durch den nach kurzer Zeit auftretenden Ammoniakgeruch zu erkennen gibt. Das gebildete Ammoniak wirkt auf das Glykolsäurenitril ein und bildet zunächst intermediär Amino-acetonitril. Bei Zimmertemperatur geht die Verseifung nur verhältnismäßig langsam vor sich; es ist jetzt erst ein Bruchteil des Nitrils verseift. Das gebildete Aminonitril findet also einen großen Überschuß von Glykolsäurenitril vor, mit dem es nach dem jeweilig vorhandenen Überschuß im Sinne der Gleichung 4 und 5 reagiert.

Je nach den obwaltenden Umständen lassen sich die Ausbeuten der Säuren variieren. Man erhält große Mengen von Triglykolamid-säure und Diglykolamidsäure bei einer möglichst langsamen Verseifung, wenn man also die Cyankalium-Formaldehyd-Mischung 24 Stdn. im Eisschranke stehen läßt. Die Ausbeute an Glykolsäure ist eine weit größere, wenn die Mischung sehr bald nach der Vereinigung erwärmt wird.

Unsere Ansichten über die Bildung der Diglykolamidsäure und Triglykolamidsäure stimmen mit denen Stadnikoffs¹⁾ überein, der die Meinung Erlenmeyers²⁾ und seiner Mitarbeiter über die Bildung der Iminonitrile bei der Streckerschen Synthese verurteilt. Diese entscheiden sich nämlich dafür, daß das Iminonitril als ein Kondensationsprodukt von 2 Mol. Aminonitril unter Abspaltung von Ammoniak erscheint. Stadnikoff (l. c.) sagt: »das Iminonitril ist das Produkt einer Reaktion zwischen dem Oxynitril, als einer schwachen Säure, und dem Aminonitril, welches bekanntlich einen deutlich ausgeprägten basischen Charakter besitzt«. Bei unseren Versuchen ist in der alkalischen Flüssigkeit Ammoniak-Abspaltung im Sinne Erlenmeyers wohl ausgeschlossen. Stadnikoff hat viele Iminodicarbonsäuren durch Einwirkung von Oxynitril auf Aminonitril dargestellt. Er bringt neuerdings³⁾ seine Anschauungen über den Mechanismus der Streckerschen Reaktion mit dem Guldberg-Waageschen Gesetze in Einklang. Unsere oben gegebene Erklärung über die Bildung von Diglykolamidsäure und Triglykolamidsäure deckt sich vollkommen mit diesen.

Wir haben zu verschiedenen Zeiten und unter wechselnden Bedingungen versucht, der alkalischen Flüssigkeit Amino-, Imino- oder Nitrilonitril durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen, jedoch immer

¹⁾ B. 40, 1014 [1907].

²⁾ A. 177, 111; 200, 120; 205, 1.

³⁾ B. 44, 45 [1911].

mit negativem Erfolge. Es verläuft also eine Verseifung dieser Nitrile mit ihrer Bildung parallel.

Experimentelles.

100 g reines Kaliumcyanid »Kahlbaum«, in 400 ccm Wasser gelöst, wurde nach und nach unter Eiskühlung mit einer Mischung von 135 ccm käuflicher Formaldehydlösung und 125 ccm Wasser in kleinen Portionen versetzt. Die resultierende Flüssigkeit war farblos und besaß einen deutlichen Geruch nach Formaldehyd. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte die Lösung eine goldgelbe Färbung und einen stark ammoniakalischen Geruch angenommen. Wir haben sie dann der Destillation im Wasserdampfströme unterworfen, um sie von dem gebildeten Ammoniak zum größten Teile zu befreien. Zur Prüfung auf etwa gebildete organische Basen wurde ein kleiner Teil des Destillates bei Beginn (I) und zum Schlusse (II) der Destillation besonders aufgefangen und in das Platindoppelsalz umgewandelt. Es zeigte sich, daß nur Ammoniak übergegangen war.

0.5236 g Sbst. aus I. lieferten 0.2296 g Pt. — 0.6675 g Sbst. aus II. lieferten 0.2930 g Pt.

$(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$. Ber. Pt 43.90. Gef. Pt 43.85, 43.89.

Während der Destillation nahm die Flüssigkeit zunächst eine rötliche Färbung an, die jedoch bald in dunkelbraunrot übergang.

Sobald nur noch geringe Mengen Ammoniak übergangen, wurde die Lösung auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis zum dünnen Sirup eingedampft und nach dem Abkühlen mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure, die mit der gleichen Menge Wasser verdünnt war, schwach angesäuert. Die abgeschiedenen Krystalle wurden auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Sie erwiesen sich als rein anorganisch — Kaliumsulfat.

Das Filtrat blieb nach weiterem Zusatz von 10 g konzentrierter Schwefelsäure + 10 g Wasser zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es hatte sich jetzt eine reichliche Menge von Krystallen organischer Natur abgeschieden — Triglykolamidsäure, $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurde. Ausbeute 18 g.

0.2716 g Sbst.: 0.3762 g CO_2 , 0.1170 g H_2O . — 0.2568 g Sbst.: 0.3535 g CO_2 , 0.1098 g H_2O . — 0.3406 g Sbst.: 22.6 ccm N (14°, 732 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 37.70, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 37.78, 37.54, » 4.82, 4.78, » 7.48.

Das nach der Entfernung der Triglykolamidsäure zurückbleibende Filtrat wurde durch Kochen mit Bleiweiß von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, bis also durch Kongopapier keine freie Mineralsäure mehr angezeigt wurde. Das Bleisulfat wurde abfiltriert und die bleihaltige Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom Bleisulfid befreite Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbade bis zum dünnen Sirup eingedampft und nach dem Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser heiß mit Zinkcarbonat gesättigt. Das di-

glykolamidsäure Zink ist äußerst schwer löslich, blieb also mit dem im Überschusse angewandten Zinkcarbonat beim Abfiltrieren auf dem Filter zurück. Das Filter mit dem Niederschlage wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in einem Kolben mit viel heißem Wasser aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade erwärmt und während dieser Operation mit Schwefelwasserstoff gesättigt und alsdann bei etwa 50° absetzen gelassen.

Aus dem Filtrate des Schwefelwasserstoff-Niederschlages wurde durch Einengen die Diglykolamidsäure $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ gewonnen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ergab sich eine Ausbeute von 4.5 g.

0.2786 g Sbst.: 0.3672 g CO_2 , 0.1426 g H_2O . — 0.2772 g Sbst.: 25.9 cm N (14°, 731 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 36.09, H 5.27, N 10.52.

Gef. » 35.95, » 5.72, » 10.57.

Die vom diglykolamidsäuren Zink und überschüssigen Zinkcarbonat befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft und die so erhaltenen Krystalle auf Ton abgepreßt. Nach zweifachem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden 42 g glykolsaures Zink erhalten.

0.7234 g Sbst. verloren im H-Strome bei 110–120° 0.1036 g H_2O . — 0.6198 g wasserfreie Sbst. lieferten 0.2346 g ZnO .

$(\text{CH}_2[\text{OH}]\text{COO})_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 14.32, ZnO (wasserfrei) 37.79.

Gef. » 14.30, » » 37.85.

Aus dem glykolsauren Zink wurde durch Schwefelwasserstoff die Glykolsäure isoliert. Sie zeigte einen Schmp. von 80°. Am besten ließ sie sich aus Aceton krystallisieren. Zuweilen wurden hierbei große, derbe, Soda-ähnliche Krystalle erhalten.

Um zu untersuchen, ob nicht geringe Mengen von Glykokoll gebildet wurden, die beim vorigen Gange vielleicht übersehen sein könnten, wurde in folgender Weise verfahren: Der vor dem Zusatz von Zinkcarbonat erhaltene dünne Sirup (Triglykolamidsäure, Schwefelsäure und Blei sind also entfernt) wird wiederholt (etwa 15-mal) mit größeren Mengen Äther kräftig ausgeschüttelt. Ein so häufiges Ausschütteln ist unbedingt erforderlich, da die Glykolsäure aus wäßriger Lösung nur verhältnismäßig schwer in den Äther übergeht. Somit wurde also sämtliche Glykolsäure entfernt. Gleichzeitig hatte sich aber auch im Scheidetrichter ein krystallinisches Pulver ausgeschieden, das sich bei der näheren Untersuchung als Diglykolamidsäure erwies.

Die eine Hälfte des restierenden Sirups wurde mit der gleichen Menge konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es schied sich eine kleine Anzahl von Krystallen aus, die sich mit Triglykolamidsäure identisch zeigten. Die andere Hälfte wurde nach dem von E. Fischer und P. Bergell¹⁾ angegebenen Verfahren mit β -Naphthalinsulfochlorid behandelt. Das erhaltene

¹⁾ E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3780 [1902].

Produkt besaß einen Schmp. von 225°. Bergell und Feigl¹⁾ fanden den Schmp. dieses Präparates bei 227—228°. Das β -Naphtalin-sulfo-Produkt des Glykokolls schmilzt bei 156°. Die Anwesenheit von Glykokolls ist somit also ausgeschlossen.

Die Triglykolamidsäure²⁾ zeigt keinen glatten Schmelzpunkt. Bei 220° färbt sie sich gelbbraun und schmilzt bei 239° unter Aufschäumen und Zersetzung. Kaliumhydroxyd gegenüber verhält sie sich zweibasisch:

0.5884 g Säure erforderten zur Neutralisation 6.15 ccm *n*-KOH-Lösung.
 $N(CH_2.COOH)_3 = 191.1; 2KOH = 2 \times 56; 0.5884 : 6.15 \cdot 0.056 = x : 2 \times 56;$
 $x = 191.3.$

Ihr Triäthylester läßt sich leicht nach der Methode von E. Fischer gewinnen:

10 g Triglykolamidsäure wurden mit 50 g absolutem Alkohol und 6 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Hälfte des überschüssigen Alkohols wurde alsdann abdestilliert und der Rückstand mit Sodalösung übersättigt. Das abgeschiedene schwere Öl wurde durch Ausschütteln mit Äther von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Ester im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 11 g = 77% der Theorie. Sdp. 180° bei 16 mm Druck.

0.1778 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₁₂H₂₁O₆N. Ber. C 52.36, H 7.64.

Gef. » 52.18, » 7.70.

Die Diglykolamidsäure³⁾ färbt sich gegen 200° gelbbraun und schmilzt bei 225° unter Zersetzung und Aufschäumen. Kaliumhydroxyd gegenüber verhält sie sich einbasisch:

0.8332 g Säure erforderten zur Neutralisation 6.3 ccm *n*-Kalilauge.
 $NH(CH_2.COOH)_2 = 133.1; KOH = 56.15; 0.8332 : 6.3 \cdot 0.05615 = x : 56.15; x = 132.2.$

Glykolsäure.

Eine gute Ausbeute an Glykolsäure erhält man, wenn man das Formaldehyd-Cyankalium-Gemisch schon nach 5—10 Minuten der Destillation im Wasserdampfströme unterwirft. Sobald nur noch wenig Ammoniak übergeht, läßt man erkalten, fügt noch 30 ccm Formaldehydlösung hinzu und destilliert abermals. Bei der sofortigen starken Erwärmung wird nämlich aus einem Teile des Oxynitrils wieder Blausäure abgespalten. Alsdann verfährt man in der ange-

¹⁾ Bergell und Feigl, H. 55, 173.

²⁾ Vergl. Heintz, A. 122, 269 [1862]. Eschweiler, A. 278, 234 [1894].

³⁾ A. 122, 276 [1862]; 278, 231 [1894].

gebenen Weise weiter. Nach diesem Verfahren erhält man etwa 8 g Triglykolamidsäure, 1 g Diglykolamidsäure und 105 g glykolsaures Zink = 60 g Glykolsäure.

Glykolsäurenitril, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$,

stellt man bislang nach Henry¹⁾ her durch Kochen von wäßriger Blausäurelösung mit Formaldehydlösung am Rückflußkühler. Bei unseren Arbeiten zeigte sich folgende Darstellungsweise als sehr bequem, da man als Ausgangsprodukt an Stelle der Blausäure Kaliumcyanid benutzen kann.

Eine Lösung von 50 g reinem Kaliumcyanid in 100 g Wasser wurde nach und nach unter Eiskühlung mit einer Mischung von 65 ccm käuflicher Formaldehydlösung und 50 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Minuten langem Stehen wurden unter weiterer Kühlung allmählich 75 g verdünnter Schwefelsäure (1:4) hinzugefügt. Die jetzt schwach sauer reagierende Flüssigkeit wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, bis also Tropäolin OO keine freie Mineralsäure mehr anzeigte, und die in großen Mengen ausgeschiedenen Krystalle von Kaliumsulfat wurden abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und dieser mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers zeigte das Präparat beim Fraktionieren einen Siedepunkt von 103° bei 16 mm Druck, wie ihn bereits Klages²⁾ angegeben hat. Ausbeute: 38 g = 88% der Theorie.

Bei den Vorversuchen war einmal an Stelle der Schwefelsäure Salzsäure benutzt und die schwach saure Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei war wahrscheinlich etwas Salzsäure mit in die ätherische Flüssigkeit geraten und auch beim Trocknen und Abdestillieren nicht entfernt worden. Beim Fraktionieren wurde plötzlich bei 16 mm Druck und einer Temperatur von etwa 30° die Lösung dunkelbraun und erstarrte im Kolben. Es war hier augenscheinlich eine Polymerisation des Nitrils eingetreten. Die polymere Form ist ein dunkelbraunrotes Harz, das in Wasser, Säuren und Alkalien leicht löslich, in Alkohol und Äther unlöslich ist. Klages (l. c.) beobachtete die Polymerisation in einigen Fällen bei der Aufbewahrung des Nitrils.

P. Walden³⁾ erhielt den polymeren Körper beim längeren Stehen im diffusen Licht.

Methyläther des Glykolsäurenitrils, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCH}_3$.

25 g reines Kaliumcyanid, in 75 ccm Wasser gelöst, wurden unter Eiskühlung nach und nach mit einer Mischung von 35 ccm käuflicher

¹⁾ Henry, Bl. [2] 1890, 402.

²⁾ Klages, J. pr. 1902, 188.

³⁾ Walden, Ph. Ch. 54, 190 [1906].

Formaldehyd-Lösung und 35 ccm Wasser versetzt. Nach einigen Minuten wurden 25 g Dimethylsulfat hinzugefügt und die Mischung $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden abermals 25 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt und das Ganze unter Umschütteln im Wasserbade auf etwa 50° erwärmt; durch Kühlung ist Sorge zu tragen, daß 60° nicht überschritten werden. Um das etwa überschüssige Dimethylsulfat in Reaktion zu bringen, muß man die Lösung noch ein oder mehrere Male auf $50-60^{\circ}$ erwärmen. Die resultierende Flüssigkeit ist farblos und scheidet abgekühlt ölarartige Tropfen des Nitrils ab. Sie besitzt einen schwachen pyridinartigen Geruch und reagiert gegen Lackmus annähernd neutral.

Durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther wurde das Reaktionsprodukt isoliert und die ätherische Lösung durch Natriumsulfat entwässert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 23 g zurück. Beim Fraktionieren ging die Hauptmenge zwischen 118° und 122° über. Bei abermaligem Fraktionieren zeigte der Methyläther des Glykolsäure-nitrils einen Siedepunkt von 119° bei 736 mm Druck. Ausbeute: 20 g = 77% der Theorie.

0.5242 g Subst. verbrauchten nach Kjeldahl 73.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Methylorange als Indicator).

C_3H_5ON . Ber. N 19.75. Gef. N 19.64.

Durch Verseifung ging das Nitril in die Methyl-glykolsäure über. Diese, eine dicke, ölige Flüssigkeit, zeigte einen Siedepunkt von 197° bei 730 mm Druck.

Beim Kochen mit Zinkcarbonat wurde das leicht lösliche methylglykolsäure Zink erhalten.

0.5046 g Subst. verloren im H-Strome bei $110-120^{\circ}$ 0.0648 g H_2O .

Ber. 12.88. Gef. 12.84.

0.4190 g wasserfreie Subst. ließen nach dem Glühen 0.1392 g zurück.

Ber. ZnO 33.43. Gef. ZnO 33.22.

Mithin entspricht das Salz der Formel



Gauthier¹⁾ erhielt dieses Nitril und die zugehörige Säure durch Behandeln von Chlor-methyläther mit Quecksilbercyanid.

Die große Reaktionsfähigkeit zwischen Alkalicyanid und Formaldehyd eignet sich zu einer sehr bequemen qualitativen und quantitativen Trennung von Cyaniden und Halogenwasserstoffverbindungen.

Näheres hierüber wird demnächst berichtet werden.

¹⁾ A. ch. [8] 18, 306 [1909].