

VIII.

Bestimmung der Nitrilgruppe ($\overset{\text{I}}{\text{C}}\equiv\text{N}$).

Zur Bestimmung der Gruppe $\text{C}\equiv\text{N}$ verseift man die Substanz und bestimmt entweder das gebildete Ammoniak, oder die entstandenen Karboxylgruppen.

a) Die Verseifung der Nitrilgruppe gelingt gewöhnlich durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Salzsäure: in diesem Falle destillirt man einfach die mit Lauge übersättigte verseifte Substanzlösung zum grössten Theile ab und fängt das übergelassene Ammoniak in titrirter und gemessener Salzsäure auf.

b) Lässt sich die Verseifung nur durch wässrige oder alkoholische Lauge erzielen, so wird man zur Absorption des Ammoniaks eine Versuchsanordnung ähnlich dem Zeisel'schen Methoxylapparat verwenden und kohlenstofffreie Luft durch den Apparat schicken. In den Kaliapparat kommt concentrirte Lauge.

Im Kolbenrückstand findet sich dann das Alkalisalz der gebildeten Säure, das nach einer der S. 28—44 beschriebenen Methoden analysirt wird.

Das Ammoniak wird in diesem Falle am besten als Platinsalmiak bestimmt.

c) Auch der Verseifung der Nitrilgruppe¹⁾ können sich sterische Hinderungen in den Weg stellen, wie dies bei di-ortho-substituirten Nitrilen namentlich A. W. v. Hofmann²⁾, Küster

¹⁾ vgl. S. 39. — V. Meyer und Jacobson II, S. 545.

²⁾ B. 17, 1914. — B. 18, 1825.

und Stallburg¹⁾, Cain²⁾ und V. Meyer und Erb³⁾, sowie Sudborough⁴⁾ gefunden haben.

Während bei derartigen Nitrilen selbst andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohre und bei hohen Temperaturen ohne Einwirkung bleibt, lässt sich durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali stets Ueberführung in das Säureamid erzielen, welches dann nach Bouveault⁵⁾ verseift wird. (Hantzsch und Lucas⁶⁾, V. Meyer⁷⁾, V. Meyer und Erb⁸⁾.)

Zur Verseifung von Cyanmesitylen ist 72 stündiges Kochen⁸⁾, zur Bildung der Triphenylelessigsäure⁷⁾ 50stündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erforderlich.

Sudborough⁴⁾ führt resistente Nitrile durch einstündiges Erhitzen mit der 20 bis 30fachen Menge 90%iger Schwefelsäure auf 120–130° in das Säureamid über, das dann mit salpetriger Säure⁵⁾ in das Karboxylderivat verwandelt wird.

Ueber Darstellung von Säureamiden mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem zugehörigen Nitril siehe auch Münch⁹⁾.

d) Man kann auch nach Rodziszewski¹⁰⁾ das Nitril durch Behandeln mit alkalischer Wasserstoffsperoxydlösung bei 40° in Amin überführen und dieses untersuchen.

¹⁾ Ann. 278, 209.

²⁾ B. 28, 969.

³⁾ B. 29, 834. Anm.

⁴⁾ Journ. chem. soc. 67, 601.

⁵⁾ S. 80.

⁶⁾ B. 28, 748.

⁷⁾ B. 28, 2782.

⁸⁾ B. 29, 834.

⁹⁾ B. 29, 64.

¹⁰⁾ B. 18, 355.