

Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden

III. Mitteilung

Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid

Von

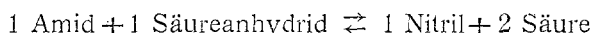
Robert Kremann, Wilhelm Rösler und Wilhelm Penkner

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Mit 12 Textfiguren)

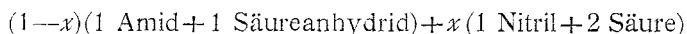
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Die kinetische Verfolgung des Verlaufes der Reaktion zwischen Benzamid und Benzoessäureanhydrid durch R. Kremann und M. Wenzing¹, sowie zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid durch R. Kremann, A. Zoff und V. Oswald² haben das Ergebnis gezeigt, daß diese beiden Reaktionen ausschließlich im Sinne der Nitrilbildung, also nach dem Schema:



verlaufen, Nebenreaktionen praktisch nicht eintreten.

Die Methode der Feststellung dieser Tatsache beruhte darauf, daß bei der zeitlichen Verfolgung der Reaktion in einer äquimolekularen Mischung von Säureamid und Säureanhydrid die gleiche Reihe von Temperaturen der primären Krystallisation, bei Abscheidung der gleichen Bodenkörper durchlaufen wird, wie sie dem quaternären System



zur Zeit $t = 0$, also wenn praktisch keine Reaktion eingetreten ist, entsprechen.

¹ I. Mitteilung. Monatshefte für Chemie, 38, 445, 1917.

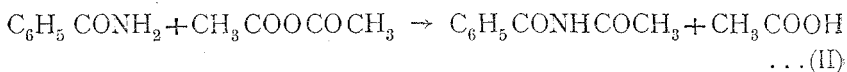
² Siehe II. Mitteilung.

Stellt man die Abhängigkeit der primären Krystallisation von dem Wert x graphisch dar, so erhält man einen t, x Raumschnitt für das quaternäre System, in dem das Verhältnis von Amid: Säureanhydrid, sowie das Verhältnis Nitril: Säure konstant ist, und zwar 1 beziehungsweise 0·5 beträgt und nur die relativen Mengen dieser beiden konstant zusammengesetzten binären Mischungen variieren. Diesen als »analytische Kurve« bezeichneten Schnitt muß das äquimolekulare Reaktionsgemisch von Amid und Anhydrid durchlaufen, falls die Reaktion praktisch ausschließlich nach dem obigen Schema sich vollzieht, und kann man mittels dieser analytischen Kurve aus den zu verschiedenen Zeiten beobachteten Temperaturen der primären Krystallisation die molekularen Umsätze ableiten.

Schon aus präparativen Versuchen geht hervor, daß die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid nicht ausschließlich im Sinne der Nitrilbildung verläuft, sondern gleichzeitig im größeren Maßstabe im Sinne der Bildung von Acetylbenzoylimid, d. h. es verlaufen die beiden Reaktionen:



und



nebeneinander.¹

Dies ging bei unseren Versuchen hervor aus dem Verlauf der sogenannten kinetischen Kurve, d. i. der Kurve der zeitlichen Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation bei der Erhitzung einer äquimolekularen Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid bei konstanter Temperatur.

Würde sich ausschließlich die Nitrilbildung abspielen, also die Reaktion I, müßte die kinetische Kurve verlaufen wie die »analytische Kurve« eines quasibinären, quaternären Systems

$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}).$

Diese analytische Kurve, welche also die Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation bei wechselnden Werten von $x=0$ bis $x=1$ wiedergibt, ist sowohl durch Versuche mit Rösler, als mit Penkner festgelegt worden.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben und in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, scheiden Mischungen von $x=0$ bis $x=0\cdot65$ primär Benzamid, solche von $x=0\cdot65$ bis $x=1$ primär Essigsäure ab. Bei $x=0\cdot65$ wird ein quasibinäres Eutektikum durchlaufen, bei dem Benzamid und Essigsäure zur primären Abscheidung gelangen.

¹ Die nebenher bei den von uns verwendeten niedrigen Temperaturen in sehr geringem Maße eintretende Bildung von Kyanphenin, des Isomeren des Benzonitrils, kann vernachlässigt werden.

Tabelle I.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) +$
 $+ x(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}).$

$(1-x)$	Temperatur der primären Krystallisation	
	a) Versuche mit Penkner	b) Versuche mit Rösler
1.0	89°	90°
0.9	75	77
0.8	62	64
0.7	48	48
0.6	32	32.5
0.5	15	—
0.45	—	+ 7.5
0.4	— 2	—
0.35	—	—14.8
0.3	—12	—
	—	— 9.5
0.2	— 5	— 6.0
0.15	—	— 2.7
0.1	+ 1	+ 1.0
0.0	+ 5	+ 4.5

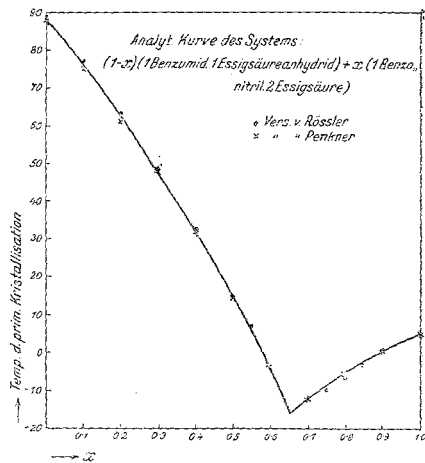


Fig. 1.

Würde also die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich unter Nitrilbildung, also nach Schema I verlaufen, müßte die Kurve, welche die Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation einer äquimolekularen Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid von der Zeitdauer der Erhitzung wiedergibt, mit der in Fig. 1 dargestellten analytischen Kurve korrespondieren, also beispielsweise das quasibinäre Eutektikum bei -15° und $x=0.65$ durchlaufen und sich nach dessen Überschreitung primär Essigsäure abscheiden.

Würde andererseits die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich unter Bildung des gemischten Imids, also nach Schema II vonstatten gehen, müßte die kinetische Kurve mit einer analytischen Kurve des quaternären, quasibinären Systems

$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) +$
 $+ x(1 \text{ Acetylbenzoylimid} + 1 \text{ Essigsäure})$
 korrespondieren.

Die analytische Kurve dieses Systems erscheint auf Grund der Versuche mit Rösler und mit Penkner, die in der Tabelle II wiedergegeben sind, in Fig. 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle II.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) +$
 $+ x(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure}).$

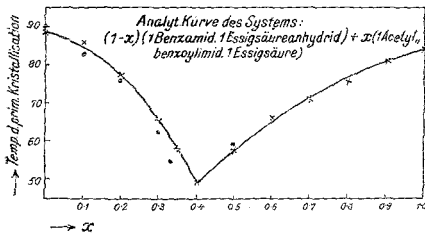


Fig. 2.

$(1-x)$	Temperatur der primären Krystallisation	
	Versuche mit Penkner	Versuche mit Rösler
1.0	89°	90°
0.9	86	83
0.8	78	76
0.7	66	63
0.65	58	—
0.6	50	—
0.5	58	59
0.4	66	—
0.3	71	—
0.2	76	—
0.1	81	—
0.0	84	—

Wie man sieht, scheidet sich hier von $x=0$ bis $x=0.4$ primärer Benzamid, von $x=0.4$ bis $x=1$ primär Acetylbenzoylimid ab. Würde sich also die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich im Sinne der Reaktion II, der Bildung des gemischten Imids, abspielen, müßte das quasibinäre Eutektikum bei $x=0.4$ und 50° durchlaufen werden und nach dessen Überschreitung gemischtes Imid zur primären Abscheidung gelangen.

Bei der kinetischen Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid wurde tatsächlich beobachtet, daß nach Ablauf der Reaktion sich aus dem Reaktionsgemisch primär gemischtes Imid abscheidet, jedoch das durchlaufene quasibinäre Eutektikum, wie wir im folgenden sehen werden, einer tieferen Temperaturlage entspricht; d. h. also, es verläuft die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid weder ausschließlich nach dem Schema I oder II, sondern es verläuft, wie bereits oben erwähnt und aus präparativen Versuchen bekannt ist, beide Reaktionen nebeneinander.

Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid in äquimolekularer Mischung wurde zunächst bei 98° im Kochthermostaten untersucht, und zwar einmal mit Rösler mit ein und derselben Mischung in einem Beckmanngefäß, das Kühler und Thermometer trug (Versuche im »offenen« Gefäß), zum zweiten aber sowohl mit Penkner als mit Rösler in kleinen geschlossenen

Bömbchen mit jeweils neuen Einwägen, die verschiedene Zeiten erhitzt wurden (Versuche im »geschlossenen« Gefäß), in denen der freie Raum jeweils möglichst gleich gewählt wurde. Er betrug etwa das Zwei- bis Dreifache des Raumes, den die Schmelze einnahm.

Kleiner konnte er aus technischen Gründen der Bestimmung der primären Krystallisation (Einführung des Thermometers und Rührers nach dem Absprennen des oberen Teiles der Bömbchen) nicht gewählt werden.

In Hinblick auf den relativ geringen Dampfdruck des Benzonnitrils ist eine Übereinstimmung der Versuche im »offenen« Gefäß und im »geschlossenen« Gefäß für den Anfang der Reaktion zu erwarten, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen mit dem System Benzamid—Benzoessäureanhydrid.

Tabelle III.

Kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid. Versuche bei 98°.

a) Im Beckmanngefäß mit Rösler •

Erhitzungs- dauer	Temperatur der primären Krystallisation
0h 00m	90·0°
0 20	85·0
2 30	63·6
3 00	61·2
3 40	55·0
4 10	52·0
4 40	47·2
11 00	39·0

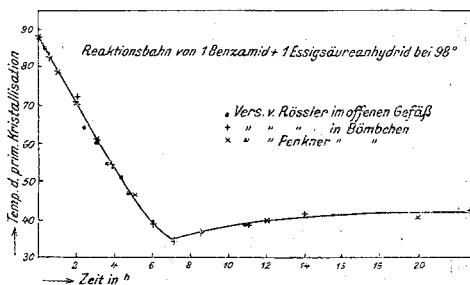


Fig. 3.

b) Im geschlossenen Gefäß mit Rösler +

Erhitzungsdauer	Temperatur der primären Krystallisation
0h 00m	90·0°
0 30	83·0
2 5	71·5
3 55	55·0
6 00	39·0
7 10	35·0
8 35	37·0
11 5	39·0
14 00	42·0
23 10	43·0
24 00	42·5
76 00	43·0
76 00	43·0

c) Im geschlossenen Gefäß mit Penkner x

Erhitzungsdauer	Temperatur der primären Krystallisation
0h	89°
1	79
2	71
3	61
5	47
6	39
12	40
20	41

Aus den in Tabelle III wiedergegebenen Versuchsergebnissen und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 3 sieht man, daß sowohl die im offenen Gefäß (mit • bezeichnet), und die im geschlossenen Gefäß mit Rösler (mit + bezeichnet) als auch die mit Penkner (mit × bezeichnet) erhaltenen Werte sich in die gleiche Kurve einpassen.

Man sieht, daß ein Gleichgewichtszustand bei dieser Reaktion erreicht wird, dem eine primäre Krystallisation, und zwar von gemischtem Imid, bei 42° i. M. entspricht.

In ganz analoger Weise ließ sich der Reaktionsverlauf bei 78° im Kochthermostaten, der mit siedendem Äthylalkohol beschickt war, verfolgen. Nur mußte hier zunächst das äquimolekulare Gemisch von Benzamid und Essigsäureanhydrid, das primär Krystalle bei 89 bis 90° ausschied, einige Zeit im Kochthermostaten bei 98° vorgewärmt werden, bis die Temperatur der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches auf etwa 77° gesunken war, damit die Reaktion auch bei Versuchstemperatur von 78° sich im homogenen System abspielt.

Durch einviertelstündiges Erhitzen bei 98° wurde bei den Versuchen mit Penkner ein Reaktionsgemisch primärer Krystallisation von 77° , bei den Versuchen mit Rösler durch ein zweistündiges Erhitzen ein solches primärer Krystallisation bei 69° erhalten.

Derartig vorgewärmte Mischungen wurden nun von den beiden Beobachtern bei 77° verschieden lange Zeiten erhitzt, und zwar mit Penkner in einzelnen Bömbchen, mit Rösler auch im Beckmanngefäß.

Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen IV und V wiedergegeben und in Fig. 4 zur graphischen Darstellung gebracht.

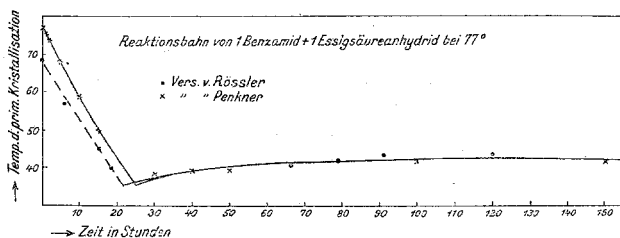


Fig. 4.

Das Nichtzusammenfallen der beiden Versuchsserien ist hier naturgemäß darauf zurückzuführen, daß im Anfangspunkt der Verfolgung der Reaktion bei 78° das Reaktionsgemisch bei beiden Versuchsserien verschiedenen Umsätzen entsprach.

Doch geht aus beiden Versuchsserien hervor, daß man auch bei 78° zum gleichen Endzustand kommt und das gleiche quasi-binäre Eutektikum bei 35° durchlaufen wird, wie bei den Versuchen bei 98° .

Tabelle IV.

Die kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid bei 78°, mit Rösler.

Temperatur der primären Krystallisation zur Zeit $t = 0 = 90^\circ$.

Temperatur der primären Krystallisation nach Erhitzung im Wasserbade und zu Beginn der Einbringung in den Kochthermostaten von $78^\circ = 69\cdot0^\circ$.

Zeitdauer der Erhitzung im Kochthermostaten bei 78°	Temperatur der primären Krystallisation	Zeitdauer der Erhitzung im Kochthermostaten bei 78°	Temperatur der primären Krystallisation
0h	69·0°	Versuche im Bömbchen	
6	57·0	15h	46·0
15	45·5	18	40·0
66	40·5	79	41·5
		92	43·0
		120	43·0
		200	43·0

Tabelle V.

Die kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid bei 78°, mit Penkner.

Temperatur der primären Krystallisation zur Zeit $t = 0 = 89^\circ$.

Temperatur der primären Krystallisation nach Erhitzung im Wasserbade und zu Beginn der Einbringung in den Kochthermostaten von $78^\circ = 77^\circ$.

Zeitdauer der Erhitzung im Kochthermostaten bei 78°	Temperatur der primären Krystallisation
0h	77°
1	75
2	74
5	68
10	59
15	50
30	38
40	39
50	39 5
100	41
150	41

Aus den bisherigen Darlegungen geht demnach hervor, daß bei Erhitzung eines äquimolaren Gemisches von Benzamid und Essigsäureanhydrid die beiden oberwähnten Reaktionen nebeneinander verlaufen, jedoch nicht vollständig, sondern bis zu einem bestimmten Gleichgewicht.

Es ist ungemein schwierig, wie wir noch im folgenden sehen werden, die den in den Fig. 3, beziehungsweise 4 dargestellten Reaktionsbahnen entsprechende analytische Kurve aufzustellen, weil an beiden unvollständig verlaufenden Reaktionen eine verschiedene Molekülzahl beteiligt ist.

Hingegen ist es leicht, denjenigen Schnitt durch ein hexäres, quasiternäres t, x Raummodell aufzusuchen, der die quasibinäre eutektische Kurve von Benzamid und gemischtem Imid in dem Temperaturpunkt schneidet, der von den in den Fig. 3 und 4 dargestellten Reaktionsbahnen durchlaufen wird. Denn Mischungen, die beim gleichzeitigen Verlauf beider Reaktionen I und II durchlaufen werden, liegen in einem hexären, quasiternären System, dessen drei Komponenten den folgenden drei konstant zusammengesetzten Mischungen entsprechen:

1. Konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzamid und 1 Mol Essigsäureanhydrid.
2. Konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol Benzonitril und 2 Mol Essigsäure.
3. Konstant zusammengesetzte Mischung von 1 Mol gem. Imid und 1 Mol Essigsäure.

Der geometrische Ast aller quasiternären Mischungen, in denen das gegenseitige Verhältnis dieser drei konstant zusammengesetzten Mischungen variiert, ist durch ein gleichseitiges Dreieck darstellbar, dessen Eckpunkte den drei obigen konstant zusammengesetzten binären Mischungen entsprechen. Gerade, die man von dem der äquimolekularen Mischung von Benzamid—Essigsäureanhydrid entsprechenden Dreieckseckpunkt nach bestimmten Punkten der gegenüberliegenden Dreieckseite, die dem wechselnden Verhältnis der konstant zusammengesetzten Mischung: 1 Benzonitril + 2 Essigsäure und der konstant zusammengesetzten Mischung: 1 gem. Imid + 1 Essigsäure entspricht, stellen den geometrischen Ort aller hexären Mischungen dar, in denen nur das Verhältnis der äquimolaren Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid einerseits, der konstant zusammengesetzten quaternären Mischung

$$(1-\alpha)(1 \text{ Imid} + 1 \text{ Säure}) + \alpha(1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Säure}),$$

andererseits wechselt.

Trägt man längs solcher Geraden auf senkrechten Perpendikeln die zugehörigen Temperaturen der primären Krystallisation auf, so entsprechen die diesbezüglichen Diagramme ebenen Schnitten durch das obenerwähnte hexäre, quasiternäre t, x Raummodell, das sich aus

diesen und den begrenzenden, in Fig. 1 und 2 bereits, dargestellten quaternären, quasibinären Systemen:

$$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}),$$

$$(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(1 \text{ gemischtes Imid} + 1 \text{ Essigsäure})$$

aufbauen und in seiner Projektion in der Horizontalebene darstellen läßt. Es wurden von diesen hexären, quasibinären Systemen die folgenden Mischungen entsprechenden untersucht:

$$3. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(0.9 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.1 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$4. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(0.8 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.2 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$5. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(0.7 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.3 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$6. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(0.6 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.4 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$7. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(0.4 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.6 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

$$8. (1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + x(0.20 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}] + 0.80 [1 \text{ gem. Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]).$$

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen VI bis XI wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Aus den Werten für $x = 1$ läßt sich das dritte begrenzende quasibinäre, quaternäre System:

$$\alpha(1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + (1-\alpha)(1 \text{ Imid} + 1 \text{ Essigsäure})$$

ableiten.

Das diesbezügliche t, x -Diagramm ist in Fig. 11 dargestellt. Aus den sechs hexären Schnitten, einschließlich der drei quaternären, läßt sich das t, x -Raummodell aufbauen, das in projektiver Darstellung unter Einzeichnung der Isothermenlinien von 10 zu 10° in Fig. 12 dargestellt erscheint.

Aus den quasibinären Eutektika der einzelnen Schnitte und den Schnitten der Isothermenlinien lassen sich die drei quasibinären eutektischen Kurven, längs denen Benzamid und Essigsäure, Essigsäure und gemischtes Imid, beziehungsweise Benzamid und gemischtes Imid als Bodenkörper vorhanden sind, festlegen, die sich in einem quasiternären Eutektikum der Zusammensetzung von

$$0.28(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + \\ + 0.72(0.8 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}], \\ 0.2 [1 \text{ gemischtes Imid} + 1 \text{ Essigsäure}]) \text{ und } -40^\circ \text{ schneiden.}$$

Tabelle VI.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.9(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.1(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

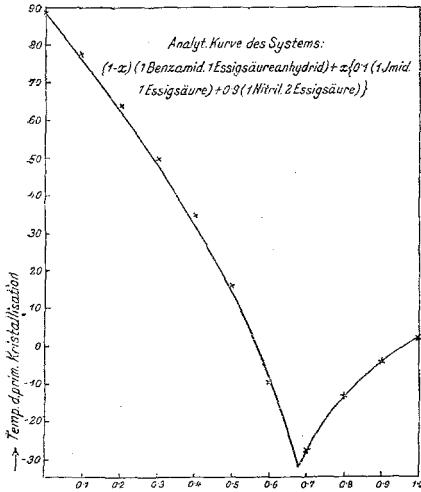


Fig. 5.

(1-x)	Temperatur der primären Kristallisation
Versuche mit Penkner	
1 0	89°
0.9	78
0.8	64
0.7	50
0.6	35
0.5	16
0.4	- 9
0.3	-27
0.2	-13
0.1	+ 4
0.0	+ 2

Tabelle VII.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.8(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.2(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

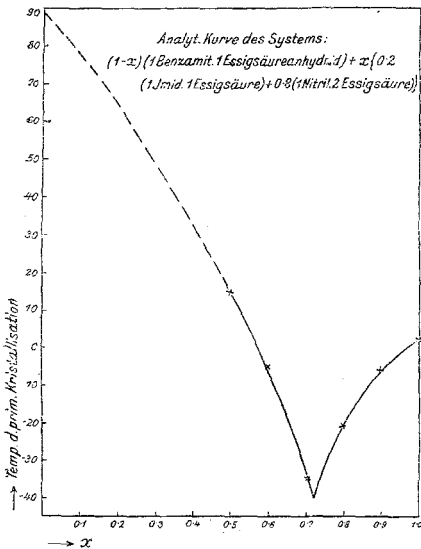


Fig. 6.

(1-x)	Temperatur der primären Kristallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.5	+15
0.4	- 5
0.3	-35
0.2	-21
0.1	- 6
0.0	+ 2

Tabelle VIII.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.7(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.3(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

$(1-x)$	Temperatur der primären Krystallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.9	79
0.8	66
0.7	51
0.6	35
0.5	16
0.4	- 9
0.3	-10
0.2	+ 6
0.1	+16
0.0	+23.5

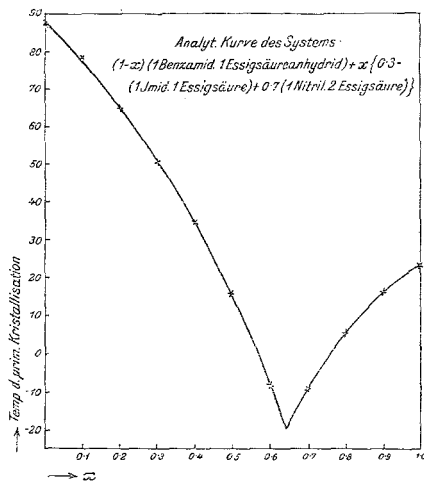


Fig. 7.

Tabelle IX.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.6(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.4(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

$(1-x)$	Temperatur der primären Krystallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.6	35
0.5	15
0.4	- 5
0.3	+16
0.2	+28
0.1	+35
0.0	+39

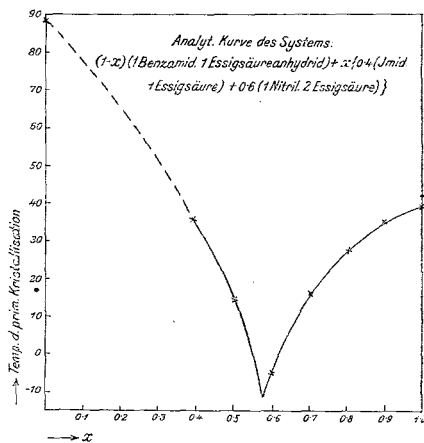


Fig. 8.

Tabelle X.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.4(\text{Benzonitril}'' + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.6(\text{Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

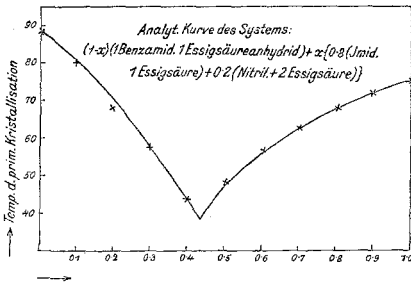


Fig. 9.

(1-x)	Temperatur der primären Kristallisation	
	Versuche mit Penkner	Versuche mit Rösler
1.0	89°	90°
0.9	81	—
0.8	70	72
0.7	55	60
0.6	38	43
0.5	20	—
0.4	35	36
0.3	44	42.5
0.2	51	50.0
0.1	56.5	—
0.0	60	—

Tabelle XI.

System: $(1-x)(1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x\{0.2(1 \text{ Benzonitril} + 2 \text{ Essigsäure}) + 0.8(1 \text{ Benzoylacetylimid} + 1 \text{ Essigsäure})\}$.

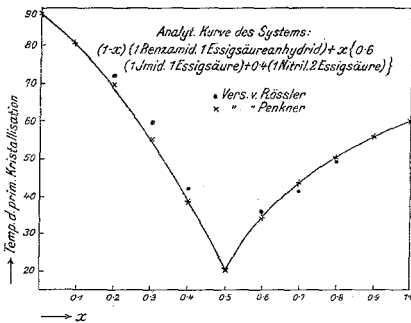


Fig. 10.

(1-x)	Temperatur der primären Kristallisation
Versuche mit Penkner	
1.0	89°
0.9	80
0.8	68
0.7	58
0.6	44
0.5	49
0.4	57
0.3	63
0.2	68
0.1	72
0.0	76

Die quasibinäre Kurve mit Benzamid und gemischtem Imid als Bodenkörper, die von $+50^\circ$ fallend, gegen das vorbesprochene

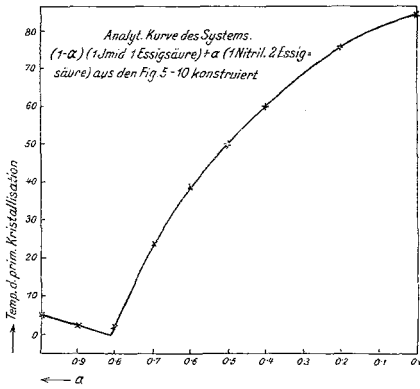


Fig. 11.

quasiternäre Eutektikum bei -40° abfällt, durchschneidet die kinetische Kurve bei einer Temperatur von 35° , wie aus den vorbesprochenen, in den Fig. 3 und 4 dargestellten kinetischen Versuchen

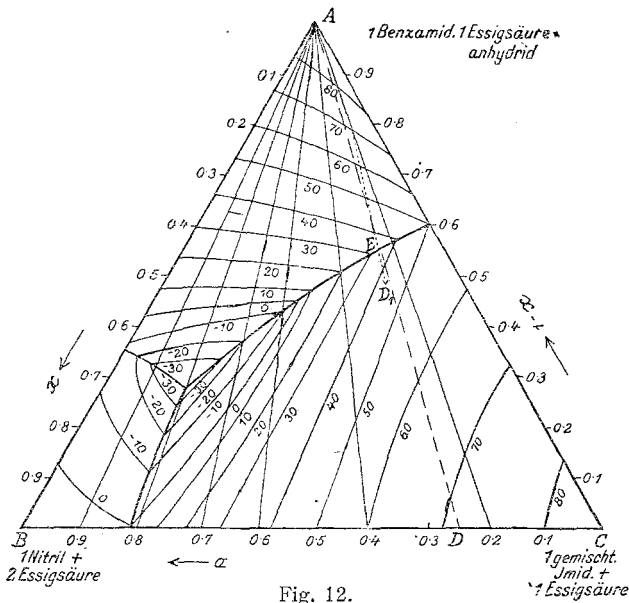


Fig. 12.

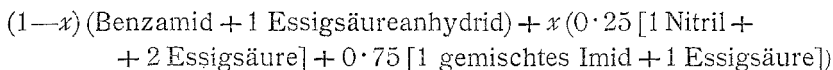
hervorgeht. Diesem Punkt E in Fig. 12 entspricht, wie sofort aus dem Diagramm in Fig. 12 abzuleiten ist, die folgende Zusammensetzung

$$0.55 (1 \text{ Benzamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + 0.45 (0.25 [1 \text{ Nitril} + 2 \text{ Essigsäure}]) + 0.75 (\text{gemischtes Imid} + 1 \text{ Essigsäure}).$$

Aus der kinetischen Kurve folgt, daß sich die Temperaturen der primären Krystallisation zeitlich, nach Durchlaufung des Eutektikums bei 35° , asymptotisch einem Grenzwert von 42.0° im Mittel nähern.

Daraus folgt, daß die Reaktionsbahn bei einer nahe der Isotherme bei 40° im Feld des gemischten Imids gelegenen Mischung endet, d. h. die Reaktion verläuft nur unvollständig.

Würden beide obenerwähnten nebeneinander verlaufenden Reaktionen I und II zu gleicher Molekülzahl führen, so würde vorausgesetzt, daß keine ungleichmäßige katalytische Beeinflussung der Geschwindigkeiten beider Nebenreaktionen eintritt, dasjenige der oben besprochenen hexären, quasibinären Diagramme der experimentell beobachteten Reaktionsbahn entsprechen, bei welchem die Temperatur des quasibinären Eutektikums der Temperatur des Minimums der Reaktionsbahn entspricht. Das wäre der Fall bei dem hexären, quasibinären System:



entsprechenden Schnitt. Denn sowohl die Reaktionsbahn als diese hexäre Mischungsreihe weist ein Eutektikum von 35° auf. Unter der obigen Voraussetzung würden während des ganzen Reaktionsverlaufes und nach Beendigung der Reaktion die Mengen der Reaktionsprodukte $1-\alpha$ -(Imid) und α -(Nitril) im Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten stehen.

Die Reaktionsbahn würde also gleichzeitig der gestrichelten Geraden AED in Fig. 12 folgen. Dies trifft aber bei den beiden in Frage kommenden Nebenreaktionen nicht zu. Bezeichnen wir den Umsatz der beiden Anfangsstoffe zur Zeit t mit x , den Betrag des gebildeten Nitrils mit α , so sind vorhanden zur Zeit t :

- Von Benzamid..... $1-x$ Mol,
- » Essigsäureanhydrid ... $1-x$ »
- » Nitril..... αx »
- » Imid..... $(1-\alpha)x$ Mol,
- » Essigsäure..... $(1-\alpha)x + 2\alpha x = x(1+\alpha)$ Mol.

Gleichzeitig hat sich auch die (totale) Molekülzahl im Verhältnis $2 : 2 + \alpha x$ vermehrt. Da es sich scheinbar um zwei unvollständig verlaufende Nebenreaktionen handelt, deren Bildungsgeschwindigkeiten Kb_1 und Kb_2 und deren Gegenreaktionsgeschwindigkeiten Kz_1 und Kz_2 seien, so gilt nach dem Koexistenzprinzip die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = Kb_1 + Kb_2 \frac{(1-x)^2}{(2+\alpha x)^2} - Kz_1 \frac{x^2(1-\alpha^2)^2}{(2+\alpha x)^2} - Kz_2 \frac{x^3 \alpha(1+\alpha)^2}{(2+\alpha x)^3}$$

Die Integration dieser Gleichung, die dritten Grades ist, ist mit den gewöhnlichen Methoden undurchführbar.

Die Gleichgewichtskonstante der Imidbildung beträgt:

$$K_J = \frac{[(1-\alpha)x][(1+\alpha)x]}{(1-x)^2} = \frac{x^2(1-\alpha^2)}{(1-x)^2},$$

die der Nitrilbildung

$$K_N = \frac{\alpha x [x(1+\alpha)]^2}{(1-x)^2(2+\alpha x)} = \frac{\alpha x [x^2(1+\alpha)^2]}{(1-x)^2(2+\alpha x)}.$$

Das Verhältnis der beiden Gleichgewichtskonstanten beträgt:

$$\frac{K_J}{K_N} = \frac{1-\alpha^2}{\alpha x} \cdot \frac{(2+\alpha x)}{(1+\alpha)^2}.$$

Aus dem Vergleich mit dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten zweier Nebenreaktionen, die ohne Änderung der Molekülzahl verlaufen,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2},$$

kann man leicht folgendes sehen. Es ist im letzten Falle das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte vom totalen Umsatz unabhängig; d. h.: Wie weit immer der totale Umsatz geht, würden wir uns immer auf der Geraden AED in Fig. 12 bewegen. Anders verhält es sich bei den beiden Nebenreaktionen der Imid-, beziehungsweise Nitrilbildung. Wie man leicht durch eine Überschlagsrechnung sehen kann, wird, je weiter der Umsatz (x) schreitet, der Wert von α größer, d. h. es verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Nitrilbildung und die Imidbildung wird zurückgedrängt.

Dies ist ja aus einfachen Überlegungen verständlich. Die Reaktion der Nitrilbildung liefert doppelt so viele Mole Essigsäure als die Imidbildung. Letztere wird also nach der Massenwirkung in stärkerem Maße zurückgedrängt als erstere, und dies in umso stärkerem Maße, je weiter die Reaktion fortschreitet, also je größer x wird.

Diese Überlegungen gestatten nun sofort qualitativ den Weg der Reaktionsbahn etwa in Fig. 12 anzugeben.

Von der Reaktionsbahn wissen wir folgendes:

1. Sie beginnt in Punkt A entsprechend der äquimolekularen Mischung von Benzamid und Essigsäureanhydrid.
2. Sie muß durch den Punkt E laufen.
3. Sie muß in einem Punkte der Isothermen von 42° im Acetylbenzoylimidfeld endigen.
4. Sie muß eine stetige Kurve darstellen.

5. Sie entspricht mit steigendem Wert von x durchaus nicht konstanten Werten von α , sondern verläuft mit steigendem Wert von x zu höheren Werten von α .

Sie wird also etwa den in Fig. 12 willkürlich gezeichneten Verlauf nehmen, wie er etwa der punktierten Kurve AED_1 entspricht. Nach dieser hypothetischen Kurve würde beispielsweise der Gleichgewichtszustand dem Punkte D_1 entsprechen.

Diesem Punkt entspricht ein Wert von $x = 0.52$ und $\alpha = 0.27$, d. h. die Gleichgewichtsmischung bestünde aus:

0.48 Mol Benzamid,	0.48 Mol Essigsäureanhydrid,
0.14 » Benzonitril,	0.38 » Acetylbenzoylimid,
0.66 » Essigsäure,	

$$\text{Summe: } 2.14 \text{ Mol} = 2 + \alpha x.$$

Eine strenge Lösung des Verlaufes der Reaktionsbahn und damit eine genaue Fixierung des einem D_1 korrespondierenden Punkt der Isotherme von 42° entsprechenden Gleichgewichtszustandes wäre nur möglich, wenn es gelänge, eine allgemeine Lösung der obigen Geschwindigkeitsgleichung durchzuführen, für die als experimentelle Grundlage die Tatsache gegeben erscheint, daß zur Zeit $t = 7^h$ bei 98° die Zusammensetzung der Reaktionsmischung dem Punkt E in Fig. 12 entspricht, also eindeutig definiert ist.

Für diesen Punkt ist $x = 0.45$ und $\alpha = 0.25$.

Diese Mischung besteht demnach aus

0.55 Mol Benzamid,
0.45 » Essigsäureanhydrid,
0.113 » Benzonitril,
0.338 » Benzoylacetylimid,
0.552 » Essigsäure.

$$2.113$$

Hiermit ließe sich der Verlauf der Reaktionsbahn im besprochenen System festlegen sowie aus dem Raummodell, beziehungsweise seiner in Fig. 12 gegebenen Projektion, die zu jeder Konzentration derselben zugehörigen Temperaturen der primären Krystallisation.

Mittels dieser Kurven ließen sich dann aus den zu verschiedenen Zeiten beobachteten Temperaturen primärer Krystallisation, wie sie die in Fig. 3 gegebene Reaktionsbahn darstellt, die molekularen Umsätze beider Reaktionen sofort ableiten.

Unsere Versuchsergebnisse stehen im besten Einklang mit den präparativen Vorschriften zur Darstellung des Acetylbenzoylimids.

Pinner (Ber., 25, 1434) geht aus von Benzamid und Essigsäureanhydrid und erhält in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unseres Diagramms nach halbstündigem Kochen hauptsächlich das gemischte Imid bei 120° neben Benzonitril. In geringerer Menge bildet sich auch Kyanphenin vom Schmelzpunkt 236°, das sich vermutlich erst bei der von Pinner angewandten höheren Temperatur in nennenswertem Betrage bildet.

Colbey Dodge (Amer., 13, 6) verwendet die Gegenreaktion und erhitzt 5 Teile Benzonitril und 3 Teile Eisessig bei 220°. Bei Einstellung des Gleichgewichtes muß man hierbei naturgemäß wieder zu einer Mischung kommen, die neben unveränderter Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Benzamid und Benzonitril das sich primär abscheidende Acetylbenzoylimid enthält.

Das in vorliegender Arbeit verwendete Acetylbenzoylimid wurde nach der Pinner'schen Methode dargestellt, das hier, wie in den früheren und späteren Mitteilungen verwendete Essigsäureanhydrid nach der Vorschrift von Orthow und Jones (Journ. of Chem. Soc. 101, 1720/1912) durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde.