

Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden

IV. Mitteilung

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid vermittels phasentheoretischer Methoden

Von

Robert Kremann, Alois Auer, Viktor Oswald und Alfred Zoff

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Während die Reaktionen zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid,¹ beziehungsweise von Acetamid und Essigsäureanhydrid² ausschließlich im Sinne der Nitrilbildung verlaufen, geht die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid vornehmlich unter Ablauf zweier Nebenreaktionen von statten, einmal im Sinne der Nitrilbildung, zum zweiten im Sinne der Bildung des gemischten Imids, des Acetylbenzoylimids.³

Um im letzteren Falle aus der Temperatur der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches zu verschiedenen Reaktionszeiten Schlüsse auf die Zusammensetzung ziehen zu können, muß die Schmelzfläche des quasiternären Systems:

$(1-x-y)$ (1 Benzamid + 1 Essigsäureanhydrid) + x (1 Benzonnitril + 2 Essigsäure) + y (1 Acetylbenzoylimid + 1 Essigsäure)

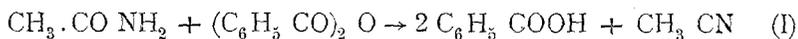
bekannt sein.

¹ I. Mitteilung d. Folge R. Kremann u. M. Wenzling, Monatshefte für Chemie, 38, 445, 1917.

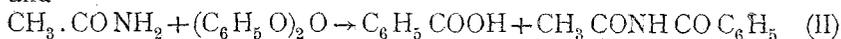
² II. Mitteilung d. Folge R. Kremann u. W. Penkner u. A. Zoff, Mon. Chem. 1922.

³ III. Mitteilung d. Folge R. Kremann, W. Rösler u. W. Penkner, Mon. Chem. 1922.

Bei der Untersuchung des Reaktionsverlaufes zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid war von vornherein gleichfalls die Möglichkeit des Verlaufes der beiden analogen Nebenreaktionen:



und



möglich.

Um für den Eintritt dieses Falles aus den Temperaturen der primären Krystallisation während des Reaktionsverlaufes auf die

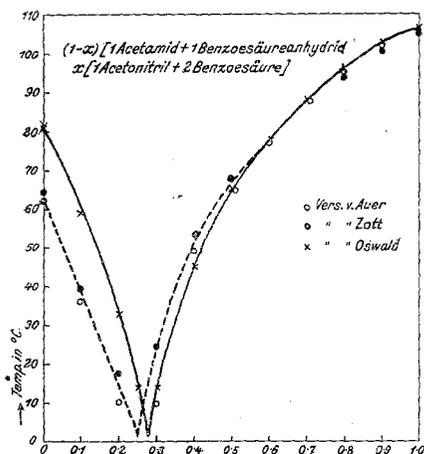


Fig. 1.

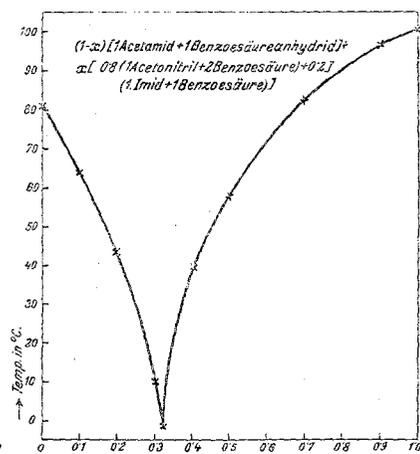
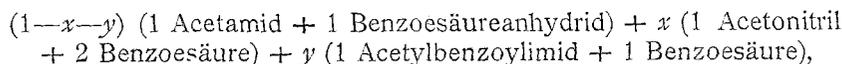
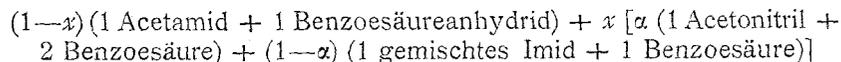


Fig. 2.

jeweilige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches einen Schluß ziehen zu können, ist wieder die Kenntnis der Schmelzfläche des quasiternären, quintären Systems:



zur Zeit $t=0$, also ohne daß praktisch eine Reaktion in obigem Sinne eintritt, nötig. Zu diesem Zweck haben wir eine Reihe quasibinärer Schnitte:



des T , x -Raummodelles des quasiternären Systems mit den Komponenten:

1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid

1 Acetonitril + 2 Benzoesäure

1 Acetylbenzoylimid + 1 Benzoesäure

für wechselnde Werte von $x = 1$ bis $x = 0$ untersucht, wobei der Reihe nach $\alpha = 1, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4, 0.2, 0.1$ und 0 betrug.

T, x -Schnitte mit $\alpha = 1$ würden der Reaktionsbahn bei ausschließlichem Verlauf der Reaktion unter Nitrilbildung nach Schema I,

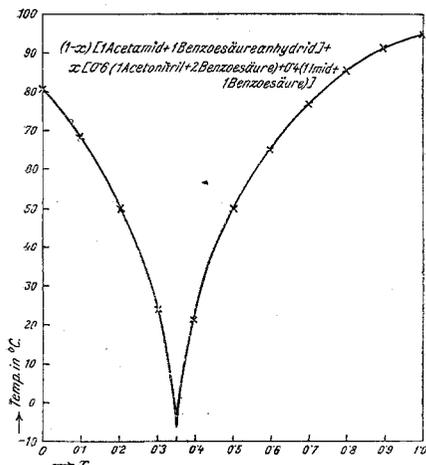


Fig. 3.

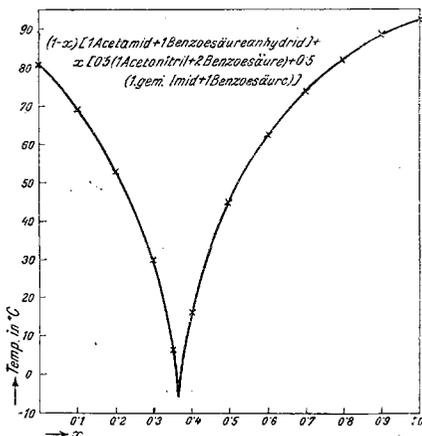


Fig. 4.

der T, x -Schnitt mit $\alpha = 0$ der Reaktionsbahn bei ausschließlichem Verlauf der Reaktion unter Imidbildung nach Schema II entsprechen.

Die einschlägigen Versuche sind in den folgenden Tabellen I—VIII als Kurven 1—8 eingetragen und in den Figuren 1—8 zur

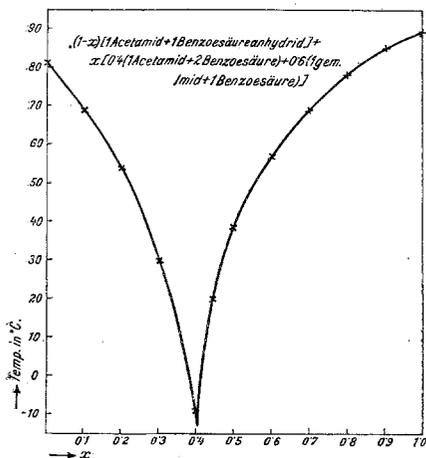


Fig. 5.

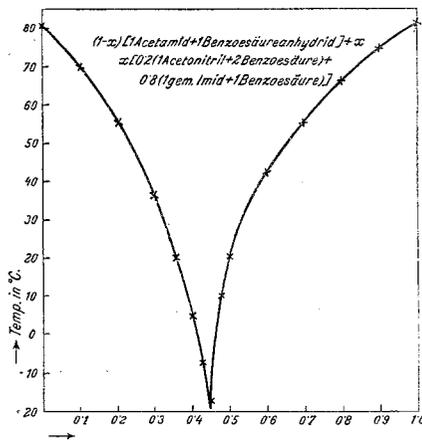
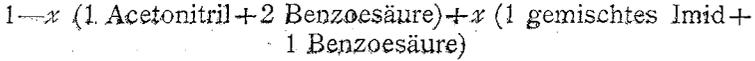


Fig. 6.

graphischen Darstellung gebracht, welche zum Aufbau des quasiternären T, x -Raummodelles mit dem Gibbs'schen Konzentrationsdreieck als Grundfläche dienen.

Die T, x -Diagramme der Figuren 1 und 8 dienen als zwei Seitenflächen des dreiseitigen Prismas, die dritte entspricht dem quasibinären System:



das sich einerseits aus den Werten für $x=1$ aus den vorbeprochenen Kurven 1—8 ergibt, anderseits durch direkte Bestimmung gefunden wurde.

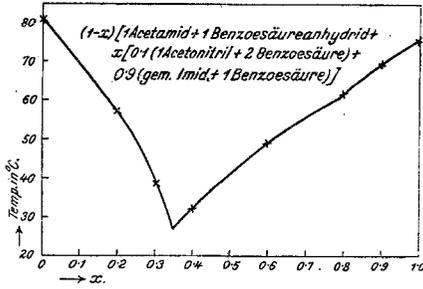


Fig. 7.

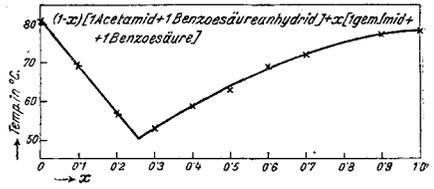


Fig. 8.

Die diesbezüglichen Versuche sind in der Tabelle IX als Kurve 9 verzeichnet und in Figur 9 zur graphischen Darstellung gebracht.

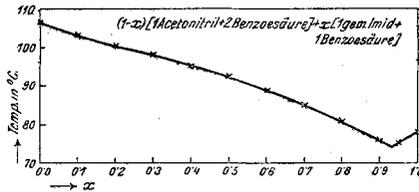


Fig. 9.

Tabelle I.

Kurve 1 $(1-x)$ (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) + x (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure.)

Acetamid—Benzoesäureanhydrid. Acetonitril—2 Benzoesäure.

Molbruch x	0.0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
Temp. der primären Krystallisation:						
Versuche mit Oswald	80	59	33	+14	+14	+45
Versuche mit Auer	62	36	10	—	10	49
Versuche mit Zoff	64	39	18	—	25	53
Molbruch x	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Temp. der primären Krystallisation:						
Versuche mit Oswald	+65	+78	+88	+96	+103	+106.5
Versuche mit Auer	65	76.5	88	95	102	106.5
Versuche mit Zoff	68	78	88	93	101	105

Tabelle II.

Kurve 2 $(1-x)$ (1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid) + x [0·8 (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) + 0·2 (Acetylbenzoylimid + 1 Benzoesäure)].

Molbruch x	0·0	0·1	0·2	0·3	0·325	0·4	0·5
Temp. der primären Krystallisation.....	81	64	44	10·0	-2	40	58
Molbruch x	0·7	0·9	1·0				
Temp. der primären Krystallisation..	83	97	100				

Tabelle III.

Kurve 3 $(1-x)$ [1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid] + x [0·6 (Acetonitril + 2 Benzoesäure) + 0·4 (Acetylbenzoylimid + 1 Benzoesäure)].

Molbruch x	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7
Temp. der primären Krystallisation..	81	68	50	24	21	50	65	77
Molbruch x	0·8	0·9	1·0					
Temp. der primären Krystallisation..	85	91	95					

Tabelle IV.

Kurve 4 $(1-x)$ (1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid) + x [0·5 (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) : 0·5 (1 Benzoylacetylimid + 1 Benzoesäure)].

Molbruch x	0·0	0·1	0·2	0·3	0·35	0·4	0·5	0·6
Temp. der primären Krystallisation..	81	69	53	30	6	16	45	63
Molbruch x	0·7	0·8	0·9	1·0				
Temp. der primären Krystallisation..	74	82	88·5	92				

Tabelle V.

Kurve 5 $(1-x)$ (Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid) : x [0·4 (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) + 0·6 (Benzoylacetylimid + 1 Benzoesäure)].

Molbruch x	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·45	0·5
Temp. der primären Krystallisation..	81	69	54	30	-9	+20	+39
Molbruch x	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0		
Temp. der primären Krystallisation..	+57	+69	+78	+85	+89		

Tabelle VI.

Kurve 6 $(1-x)$ [1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid] + x [0·2 (1 Acetonitril + 2 Benzoesäure) + 0·8 (1 Acetylbenzoylimid + 1 Benzoesäure)].

Molbruch x	0·0	0·1	0·2	0·3	0·35	0·425	0·45
Temp. der primären Krystallisation..	81	70	55	37	20	-7	-17

Molbruch x	0.475	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Temp. der primären Krystallisation +10	+5	20	42	55	66	75	81	

Tabelle VII.

Kurve 7 (1— x) [1 Acetamid + 1 Benzoessäureanhydrid] + x [0.2 (Acetonitril + 2 Benzoessäure) + 0.9 (1 Acetylbenzoylimid + 1 Benzoessäure)].

Molbruch x	0.0	0.2	0.3	0.4	0.6
Temp. der primären Krystallisation	.81	57	38.5	32	49

Molbruch x	0.8	0.9	1.0
Temp. der primären Krystallisation	.62	70	76

Tabelle VIII.

Kurve 8 (1— x) (1 Acetamid + 1 Benzoessäureanhydrid) + x (1 Acetylbenzoylimid + 1 Benzoessäure).

Molbruch x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Temp. der primären Krystallisation	.81	69	57	53	58	63	69	72

Molbruch x	0.8	0.9	1.0
Temp. der primären Krystallisation	.75	77	78

Tabelle IX.

Kurve 9 (1— x) (1 Acetonitril + 2 Benzoessäure) + x (Acetylbenzoylimid + 1 Benzoessäure).

Molbruch x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
Temp. der primären Krystallisation	.106	103	100	98	95	92.5	89	85

Molbruch x	0.8	0.9	0.95	1.0
Temp. der primären Krystallisation	.81	76	75	78

Tabelle X.

Kurve 10 (1— x) (1 Acetonitril + 2 Benzoessäure) + x [0.2 (1 Acetamid + 1 Benzoessäureanhydrid) + 0.8 (Acetylbenzoylimid + 1 Benzoessäure)].

Molbruch x	0.0	0.8	0.87	0.9	0.95	1.0
Temp. der primären Krystallisation	.106	73	70	61	68	75

Tabelle XI.

Kurve 11 (1— x) (1 Acetonitril + 2 Benzoessäure) + x [0.4 (1 Acetamid + 1 Benzoessäureanhydrid) + 0.6 (1 Acetylbenzoylimid + 1 Benzoessäure)].

Molbruch x	0.0	0.8	0.85	0.9	0.95	1.0
Temp. der primären Krystallisation	.106	60	50	41	54	69

Tabelle XII.

Kurve 12 $(1-x)(1 \text{ Acetonitril} + 2 \text{ Benzoesäure}) + x[0.6(1 \text{ Acetamid} + 1 \text{ Benzoesäureanhydrid}) + 0.4(1 \text{ Acetylbenzoylimid} + 1 \text{ Benzoesäure})]$.

Molbruch x	0.0	0.8	0.85	0.9	0.95	1.0
Temp. der primären Krystallisation ..	106	42	23	-1	25	58

Zur genaueren Festlegung der quasibinären eutektischen Kurven wurden noch drei Schnitte durch das T, x -Raummodell des Typus:

$(1-x)(1 \text{ Acetonitril} + 2 \text{ Benzoesäure}) + x[\alpha(1 \text{ gemischtes Imid} + 1 \text{ Benzoesäure}) + (1-\alpha)(1 \text{ Acetamid} + 1 \text{ Benzoesäureanhydrid})]$,

für die Werte $\alpha = 0.8, 0.6$ und 0.4 untersucht. Die diesbezüglichen Versuche sind in den Tabellen X bis XII als »Kurven 10

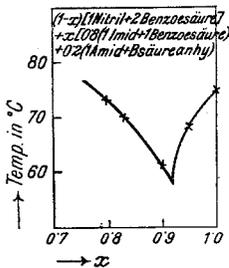


Fig. 10.

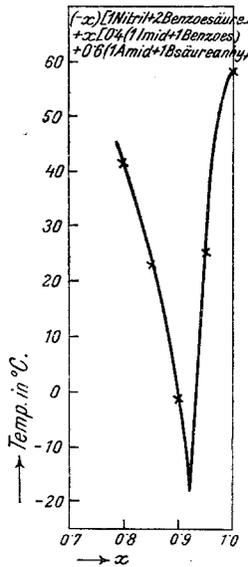


Fig. 12.

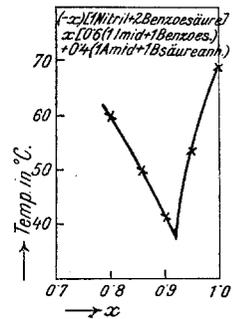


Fig. 11.

bis 12« mitgeteilt und in den Figuren 10 bis 12 zur graphischen Darstellung gebracht. Das aus der Gesamtheit dieser Versuche aufgebaute quasiternäre T, x -Raummodell ist in seiner Vertikalprojektion in der Horizontalebene unter Einzeichnung der Isothermenlinien von 10 zu 10° in Figur 13 wiedergegeben.

Wie man aus denselben ersieht, liegen im betrachteten Gebiet drei Schmelzflächen vor:

- $AE_1E_4E_3$ mit der äquimolekularen Verbindung Acetamid-Benzoesäureanhydrid als Bodenkörper,
- $BE_1E_4E_3$ mit Benzoesäure als Bodenkörper und
- $CE_3E_4E_2$ mit Acetylbenzoylimid als Bodenkörper,

die im Innern begrenzt werden durch die drei quasibinären eutektischen Linien:

E_1E_4 mit der äquimolekularen Verbindung von Acetamid und Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure,

E_2E_4 mit der äquimolekularen Verbindung von Acetamid und Benzoesäureanhydrid und gemischtem Imid, beziehungsweise

E_3E_4 mit gemischtem Imid und Benzoesäure als Bodenkörpern, die sich ihrerseits im quasiternären eutektischen Punkt E_4 bei -18° , mit Benzoesäure, gemischtem Imid und wahrscheinlich der äquimolekularen Verbindung als Bodenkörpern, schneiden.

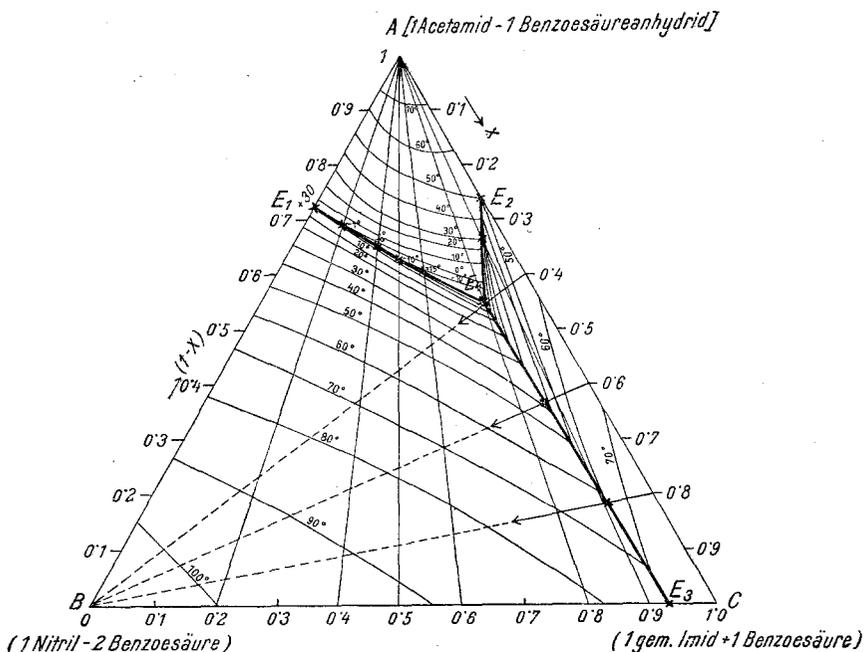


Fig. 13.

Durch dieses quasiternäre Eutektikum E_4 führen nahe die Schnitte Kurve 6 und Kurve 12.

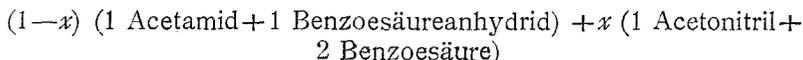
Daß im Feld $AE_1E_4E_2$ nicht Acetamid, sondern die äquimolekulare Verbindung mit Benzoesäureanhydrid als Bodenkörper vorliegt, wurde durch Aufnahme des binären Zustandsdiagrammes dieser beiden Stoffe zur Zeit $t=0$ festgestellt, worüber an anderer Stelle¹ berichtet wird.

Für eine Spaltung dieser Verbindung in ihre Komponenten im quasiternären System haben wir im untersuchten Bedingungenbereich für die Zeit $t=0$ keine Anhaltspunkte gefunden.

¹ Über den Einfluß von Konstitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. 40. Mitt., Monatshefte für Chemie 1922.

Die einzelnen Bestimmungen der Temperaturen der primären Krystallisation, die zur Konstruktion des vorbesprochenen quasiternären Raummodelles Verwendung finden sollten, wurden einmal unter vergleichbaren, zum zweiten unter solchen Bedingungen und mit solcher Vorsicht durchgeführt, daß irgend eine chemische Reaktion tunlichst vermieden wurde, also praktisch für die Zeit Null.

Während dies bei den in den früheren Mitteilungen beschriebenen Versuchen keine besonderen Schwierigkeiten ergab, war die strenge Erfüllung dieser Forderung bei diesem quasiternären System, vornehmlich bei Mischungen relativ höherer Temperaturen der primären Krystallisation, infolge der relativ größeren Reaktionsgeschwindigkeit von Acetamid und Benzoesäureanhydrid kaum durchführbar, so daß das vorbesprochene T, x -Raumdiagramm, sicherlich, wenn auch zu geringem Grade die Zeitkomponente, hauptsächlich im Gebiete höhere Temperaturen einschließt. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß nach diesen Versuchen die Temperatur der primären Krystallisation einer äquimolekularen Mischung von Acetamid und Benzoesäureanhydrid im Durchschnitt als bei 80 bis 81° liegend gefunden wurde, späterhin bei der Aufnahme des binären Zustandsdiagrammes dieser beiden Stoffe bei besonders raschem Arbeiten eine maximale Temperatur von 84° gefunden wurde, die rasch absank. Aus den gleichen, bei nicht genügend raschem Arbeiten in verstärktem Maße zutage tretenden Ursachen haben frühere Beobachter (Auer und Zoff) für die äquimolekulare Mischung sogar den Wert 62·5 bis 64° und bei der Aufnahme der analytischen Kurve des Systems:



vornehmlich auf der Seite der acetamidreichen Schmelzen abweichende Werte der Temperatur der primären Krystallisation beobachtet, wie aus Fig. 1 und Tabelle I ersichtlich ist. Diese Bestimmungen entsprechen also auch praktisch nicht mehr der Zeit $t=0$.

Immerhin dürfte innerhalb der Fehlergrenze das wiedergegebene, unter der möglichsten Vorsicht bestimmte, quasiternäre Raummodell den Anforderungen entsprechen, aus demselben innerhalb der Fehlergrenze die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei zeitlicher Verfolgung der Reaktion zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid ermitteln zu können.

Die kinetische Verfolgung des Reaktionsverlaufes zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid bei 98° C.

Dieser Reaktionsverlauf wurde sowohl mit A. Auer, A. Zoff und schließlich mit V. Oswald studiert, und zwar bei 98°. Es kamen hierfür zwei Methoden in Betracht:

a) Erhitzung der äquimolekularen Mischung in einem Beckmanngefäß, das ein Thermometer mit Rührer trug, und Bestimmung

der primären Krystallisation zu verschiedenen Zeiten mit der identischen Mischung.

b) Erhitzung einer Reihe von in Glasröhren eingeschmolzenen äquimolekularen Mischungen beider Stoffe durch verschiedene Zeiten und Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation nach der jeweiligen Erhitzungsdauer.

Die Bestimmung erfolgte dann dergestalt, daß die Glasröhren rasch abgeschreckt und nach Abspaltung des Oberteiles ein Thermometer und Rührer eingeführt wurde.

Der Kürze halber wollen wir die Versuche nach der unter *a)* genannten Versuchsanordnung im Beckmanngefäß als Versuche im »offenen Gefäß« bezeichnen, obschon naturgemäß das Gefäß wohl verschlossen war. Die Bezeichnung im »offenen Gefäß« soll nur ausdrücken, daß bei längerer Versuchsdauer die Abdiffusion von Dämpfen der Reaktionsteilnehmer im Bereich der Möglichkeit liegt. Dies ist jedoch ausgeschlossen bei der unter *b)* skizzierten Versuchsanordnung, weshalb wir diese Versuche der Kürze halber als »Versuche im geschlossenen Gefäß« bezeichnen wollen.

Im Idealfalle müssen die Versuche im offenen Gefäß und im geschlossenen Gefäß zu den identischen Werten führen. Dies wird immer dann realisiert sein, wenn bei der Versuchstemperatur der Dampfdruck sämtlicher Reaktionsteilnehmer nur klein ist, allgemein bei Reaktionen in kondensierten Systemen, welche Bedingung bei den Reaktionen zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid sowie Benzamid und Essigsäureanhydrid bei 98° praktisch erfüllt war, vornehmlich infolge des relativ geringeren Dampfdruckes des Benzonitrils.

Tabelle XIV.

Versuch mit Zoff bei 98°.

Zeit	0	10 ^m	30 ^m	55 ^m	1 ^h 5 ^m	1 ^h 15 ^m	1 ^h 30 ^m	2 ^h 10 ^m
Temp. d. prim. Krystall. <i>a)</i> ..	64	—	17·5	—	28	—	44	53·5
» » » » <i>b)</i> ..	64	53	—	19	—	34	—	—
Zeit	2 ^h 55 ^m	4 ^h	12 ^h	20 ^h	36 ^h	40 ^h	48 ^h	
Temp. d. prim. Krystall. <i>a)</i> ..	62	—	—	—	—	—	—	
» » » » <i>b)</i> ..	—	59	77	82	85·5	86	86	

a) Versuche im offenen Gefäß.*b)* » » » geschlossen Gefäß.

Tabelle XIII.

Versuche mit Auer bei 98°.

Zeit	0	20 ^m	30 ^m	1 ^h	1 ^h 30 ^m	2 ^h	2 ^h 30 ^m	3 ^h	4 ^h	6 ^h
Temp. d. prim. Krystall. <i>a)</i> ..	62·5	35	12	18	37	50	58	62	69	81
» » » » <i>b)</i> ..	62·5	—	13	—	—	—	—	59	—	—
Zeit	7 ^h	20 ^h								
Temp. d. prim. Krystall. <i>a)</i> ..	—	—								
» » » » <i>b)</i> ..	74	86								

a) Versuche im offenen Gefäß.*b)* » » » geschlossenen Gefäß.

Tabelle XV.
Versuche mit Oswald bei 98°.

Zeit	0	30 ^m	40 ^m	1 1/2 ^h	2 1/2 ^h	4 ^h	5 1/2 ^h	10 ^h	20 ^h
Temp. d. prim. Krystall.	81	21	3	39	53	63	68	77	85
Zeit	30 ^h	40 ^h	140 ^h						
Temp. d. prim. Krystall.	87	87	87						

Wenn man davon absieht, daß die Anfangszeiten der Beobachtungen von Auer und Zoff nicht tatsächlich der Zeit 0 entsprechen, sondern einem etwa bereits durch 5 Minuten erfolgten Reaktionsverlauf, was naturgemäß bei den Versuchen mit längerer

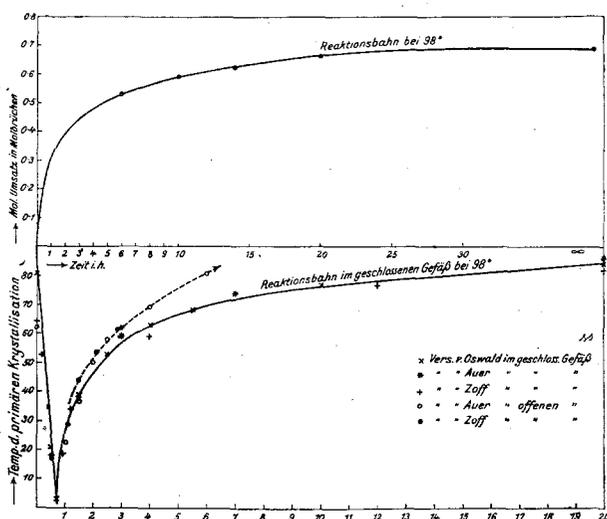


Fig. 14.

Reaktionsdauer kaum praktisch ins Gewicht fällt, so lassen sich die Versuche der verschiedenen Beobachter, die in den Tabellen XIII bis XV wiedergegeben sind, soweit sie sich auf das Arbeiten im »geschlossenen Gefäß« beziehen, gut in eine in Fig. 14 wiedergegebene, ausgezogene mittlere Reaktionsbahn vereinigen. In dieselbe passen sich jedoch die Versuche im »offenen Gefäß« nur für kürzere Reaktionszeiten ein. Von Reaktionszeiten von etwa 1 1/2 Stunden an, liegen die Temperaturen der primären Krystallisation mit steigender Reaktionsdauer in steigendem Maße bei höheren Temperaturen als den Werten der mittleren Reaktionsbahn, die sich auf Versuche im geschlossenen Gefäß bezieht, entspricht, wie die gestrichelte Kurve in Fig. 14 es illustriert.

Dies kommt daher, daß mit der Zeit bei den Versuchen im offenen Gefäß durch den Dampfraum, der im Beckmanngefäß relativ groß ist, eine größere Menge Benzonnitril im dampfförmigen Zustand dem Reaktionsgemisch entzogen, und bei der Bestimmung teilweise

kondensiert wird, teils bei besonders längerer Reaktionsdauer durch Abdiffusion, vornehmlich durch die Rührerführung verloren geht. Dieser Umstand bewirkt einmal eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, zum zweiten wird die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches derart geändert, daß sie außerhalb von Punkten der analytischen Kurve fällt. Dem Sinne nach erfolgt diese Verschiebung im Sinne einer Erhöhung der Temperatur der primären Krystallisation, wodurch ein höherer Umsatz vorgetäuscht wird, als tatsächlich erfolgt ist.

Es scheiden also diese in Figur 14 in die gestrichelte Kurve vereinigten Punkte als fehlerhaft aus. Bei Betrachtung der in Fig. 14 ausgezogenen Reaktionsbahn ersieht man, daß dieselbe nach etwa 3 Viertelstunden ein quasibinäres Eutektikum bei 2 bis 3° durchläuft und daß nach etwa 30 Stunden ein Grenzzustand erreicht wird, der sich schließlich nach 140 stündigem Erhitzen nicht mehr ändert und einer Temperatur primärer Krystallisation von 87° im Mittel entspricht.

Zum gleichen Endzustand kommt man, wenn man eine Mischung von 1 Mol Acetonitril und 2 Mol Benzoesäure im geschlossenen Gefäß bei 98° erhitzt.

Dieses System ist bei der Versuchstemperatur von vornherein nicht homogen, sondern enthält Benzoesäure als Bodenkörper.

Bei der kinetischen Verfolgung, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle XVI wiedergegeben erscheinen, sieht man, daß die Temperatur der primären Krystallisation, die zur Zeit $t=0$ 106° im Mittel beträgt, stetig absinkt, um schließlich nach etwa 20 Stunden den identischen Grenzwert primärer Krystallisation von 87°, wie bei der oben erörterten Gegenreaktion, zu erreichen.

Tabelle XVI.

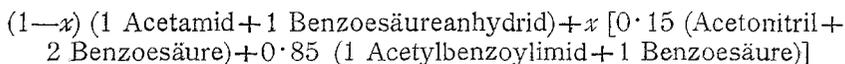
Kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Acetonitril + 2 Benzoesäure. Versuche mit Oswald bei 98°.

Zeit	0h	1h	2h	4h	10h	20h
Temp. der prim. Krystall	106	98	93	91	88	87

Wenn wir also statisch zum identischen Gleichgewichtszustande kommen, so ist der Reaktionsverlauf in kinetischer Hinsicht deshalb nicht vergleichbar, weil im ersten Fall bei 98° durchaus ein homogenes, im letzteren Falle im Anfangsbereich der Reaktion ein heterogenes System vorliegt.

Was nun den Verlauf der Reaktion zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid auf Grund der in Fig. 14 gegebenen Reaktionsbahn anlangt, so sieht man aus deren Verlauf, daß, da sie durch ein quasibinäres Eutektikum bei 2 bis 3° geht, entweder dem Schnitt Kurve 1 in Fig. 1 entsprechen muß oder, wie sich aus der in Fig. 13 gegebenen Projektion des T, x -Raummodelles ergibt,

durch das quasibinäre Eutektikum eines zwischen den Schnitten »Kurve 6« und »7« gelegenen Schnittes, der etwa der Zusammensetzung:



entsprechen würde, verlaufen muß; d. h. im ersten Falle würde sich die Reaktion I (vgl. Seite 2) ausschließlich im Sinne der Acetonitrilbildung abspielen, im zweiten Falle beide Reaktionen I und II (vgl. Seite 2) verlaufen, zwischen denen das ungefähre Geschwindigkeitsverhältnis etwa 3:17 betrüge, d. h. es würde die Imidbildung überwiegen.

Wenn schon von vornherein die relativ hohe Lage der Temperatur der primären Krystallisation im Grenzzustande gegen die Annahme des zweiten Falles des Verlaufes zweier Nebenreaktionen spricht, läßt sich die Entscheidung einwandfrei durch Identifikation des sich nach Erreichung des Grenzzustandes oder aber auch nach Überschreitung des Eutektikums der Reaktionsbahn primär abscheidenden Stoffes fällen.

Im ersten Falle müßte sich primär Benzoesäure, im zweiten Falle (Verlauf zweier Nebenreaktionen) gemischtes Imid abscheiden.

Die Identifikation mittels des Schmelzpunktes genügt hier nicht, da Benzoesäure bei 121 bis 122°, Acetylbenzoylimid nach Colby¹ wohl bei 115°, nach Pinner² jedoch bei 120° schmilzt.

Wir haben durch Titration festgestellt, daß der nach Überschreitung des Eutektikums sich primär abscheidende Bodenkörper tatsächlich Benzoesäure war. Demgemäß entspricht also die im unteren Teil der Fig. 14 wiedergegebene Reaktionsbahn ausschließlich dem Verlauf der Reaktion I:

1 Acetamid + 1 Benzoesäureanhydrid \rightleftharpoons 1 Acetonitril + 2 Benzoesäure, deren analytische Kurve zur Zeit $t=0$ in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht wurde, und die Bildung von gemischtem Imid tritt hier praktisch nicht ein. Unter diesen Umständen lassen sich nach der in Fig. 14 ausgezogenen Reaktionsbahn aus den Temperaturen primärer Krystallisation zu verschiedenen Zeiten mittels der analytischen Kurve 1 glatt die folgenden molekularen Umsätze zu verschiedenen Zeiten ableiten:

Zeit ..	1/2 ^h	1 ^h	2 ^h	3 ^h	6 ^h	10 ^h	14 ^h	20 ^h	∞ ^h
x.....	0·23	0·33	0·405	0·48	0·53	0·59	0·625	0·67	0·67

Man erhält dann die in Fig. 14 im oberen Teil der Figur wiedergegebene Reaktionsbahn der Acetonitrilbildung bei 98°. Wie man sieht, erfolgt die Acetonitrilbildung aus Acetamid und Essigsäureanhydrid nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleich-

¹ Amer., 13, 6.

² Bericht der Deutschen chem. Ges., 25, 1437 (1892).

gewichtszustande, der einem Umsatz von rund 0·69 Mol entspricht und der nach obigem auch durch die Gegenreaktion erreicht werden kann.

Kinetisch betrachtet erfolgt also die Reaktion über das Zwischenprodukt der äquimolekularen Anlagerungsverbindung der beiden Reaktionsteilnehmer, die im festen Zustand faßbar ist, also in den Schmelzen zu erheblicheren Konzentrationsbeträgen vorliegen muß.

Die Bildung dieser Anlagerungsverbindung ist vielleicht die Ursache, daß Acetamid durch Benzoesäureanhydrid nur bis zu Beträgen von 0·69 Mol anhydriert wird, während es durch Essigsäureanhydrid, obschon dieses nach allen bisherigen Erfahrungen als das schwächere Anhydrierungsmittel anzusprechen ist, bis zu 0·83 Mol anhydriert wird.

Im letzten Falle wirkt außerdem noch die Bildung des Anlagerungsproduktes des einen Reaktionsproduktes, Essigsäure an Acetamid in einem für die Nitrilbildung günstigen Sinne gleichgewichtsverschiebend.
