

Zur Dynamik der Nitrilbildung zwischen Säureamiden und Säureanhydriden

V. Mitteilung

Die kinetische Verfolgung der Reaktion 1 Benzoesäureanhydrid + 2 Essigsäure \rightleftharpoons 2 Benzoesäure + 1 Essigsäureanhydrid

Von

Robert Kremann und Wilhelm Rösler

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

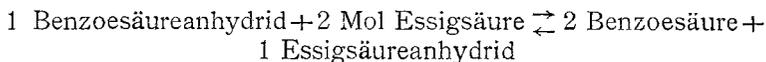
(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Aus den Versuchen über die Nitrilbildung aus Benzamid mit Benzoesäureanhydrid¹ einerseits, aus Acetamid² und Benzamid³ mit Essigsäureanhydrid⁴ andererseits geht hervor, daß Benzoesäureanhydrid das stärkere Anhydrierungsmittel darstellt. Der scheinbare Widerspruch, daß die Nitrilbildung aus Acetamid und Benzoesäureanhydrid weniger vollständig verläuft als die Nitrilbildung aus Acetamid und Essigsäureanhydrid, ist, wie in der IV. Mitteilung bereits ausgeführt, wahrscheinlich durch die Bildung einer äquimolekularen Anlagerungsverbindung von Acetamid und Benzoesäureanhydrid einerseits, von Acetamid und Essigsäure andererseits zu erklären.

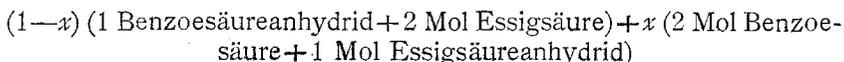
Es muß also Benzoesäureanhydrid Essigsäure in stärkerem Maße anhydrieren, als Essigsäureanhydrid Benzoesäure.

Es schien uns von Interesse, nach der in den früheren Mitteilungen dieser Folge angewandten Methode die Reaktion zwischen Benzoesäureanhydrid und Essigsäure, beziehungsweise Essigsäureanhydrid und Benzoesäure zu studieren und das sich einstellende Gleichgewicht festzulegen. Für die Annahme, daß diese Reaktion praktisch ausschließlich nach dem Schema:

-
- 1 I. Mitteilung dieser Folge. Monatshefte für Chemie 38, 445, 1917.
2 II. » » » » » » 1922.
3 III. » » » » » » 1922.
4 IV. » » » » » » 1922.



verlaufen würde, haben wir die analytische Kurve bestimmt, der ein quaternäres System:



entsprechen würde.

Die Bestimmung, die für Werte von:

$$x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 0,9, 1,0$$

durchgeführt wurde, erfordert ein besonders rasches Arbeiten, da die beiden zum Gleichgewicht führenden Reaktionen ungemein rasch verlaufen.

Unsere Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle I mitgeteilt und in Fig. 1 zur graphischen Darstellung gebracht. Diese

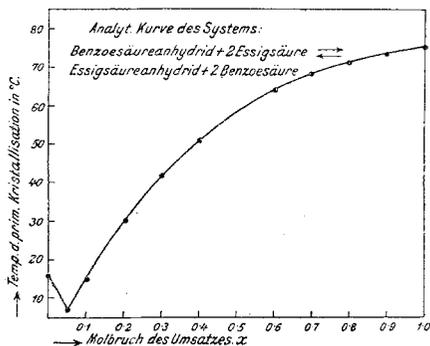


Fig. 1.

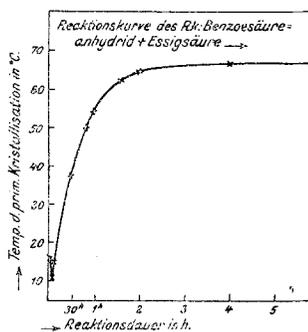
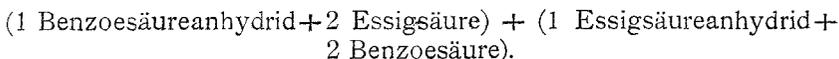


Fig. 2.

Kurve wird von links nach rechts, beziehungsweise von rechts nach links zeitlich bei der Reaktion von 1 Benzoessäureanhydrid + 2 Essigsäure, beziehungsweise 1 Essigsäureanhydrid + 2 Benzoessäure bis zu dem dem Gleichgewichtsgemisch entsprechenden Punkte durchlaufen werden müssen.

Tabelle I. Quasibinäres System:



x	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Temp. der primären Kristallisation ..	15,5	7,0	15	30	42	51	58,5	64
x	0,7	0,8	0,9	1,0				
Temp. der primären Kristallisation ..	68,5	71,3	73,8	75,2				

Die zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes zwischen Benzoessäureanhydrid und Essigsäure durch Bestimmung der primären Kristallisationstemperatur zu verschiedenen Zeiten, ließ

sich infolge der erheblichen Reaktionsgeschwindigkeit bei 98° praktisch kaum durchführen, sondern erst bei 77·5°.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle II mitgeteilt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle II.

Kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen: 1 Benzoesäureanhydrid + 2 Essigsäure bei 77·5°.

Zeit	0 ^m	5 ^m	9 ^m	30 ^m	50 ^m	60 ^m	60 ^m
Temp. der primären Krystallisation ¹ .	5·7	11·2	15·3	38·0	50·0	51·6	55·0†
Zeit	95 ^m	2 ^h	4 ^h	14 ^h			
Temp. der primären Krystallisation ¹ .	62·5	64·5†	66·5†	66·8†			

¹ Die Versuche beziehen sich im allgemeinen auf solche im »offenen Gefäß«. Die mit † bezeichneten Werte beziehen sich auf Versuche im »geschlossenen Gefäß«.

Aus der analytischen Kurve ließen sich nun in bekannter Weise die molekularen Umsätze zu verschiedenen Zeiten, unter der Annahme des praktisch ausschließlichen Verlaufs der oben skizzierten Reaktion festlegen.

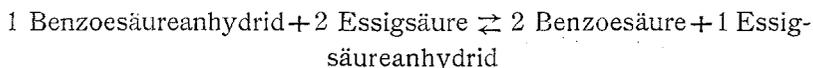
Man sieht aus diesen Versuchen aber sofort, daß obige Reaktion zu einem Gleichgewichtszustand führt. Die Gleichgewichtsmischung scheidet primär Benzoesäure bei rund 66·8 ab. Zur gleichen Gleichgewichtsmischung kommt man beim Erhitzen einer Mischung von 1 Mol Essigsäureanhydrid¹ und 2 Mol Benzoesäure, indem die Temperatur der primären Krystallisation einer solchen Mischung von 75·2° bei Erhitzung bei 78° stetig absinkt und nach etwa einer Stunde einen konstanten Grenzwert von 66·5 im Mittel aufwies. Legen wir die analytische Kurve (Fig. 1) zugrunde, würde dies einem Umsatz x von rund 0·65 entsprechen. Daraus berechnet sich die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(\text{Benzoesäure})^2 (\text{Essigsäureanhydrid})}{(\text{Essigsäure})^2 (\text{Benzoesäureanhydrid})} = \frac{0\cdot65 \cdot (0\cdot65)^2}{(0\cdot35)^2 \cdot 0\cdot35} = 6\cdot4$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich also in Übereinstimmung mit unseren einleitenden Bemerkungen deutlich, daß Benzoesäureanhydrid ein stärkeres Anhydrierungsmittel ist, als Essigsäure.

Doch ist, wie wir im folgenden noch sehen werden, der absolute Wert von $K = 6\cdot4$ mit einem Vorbehalt aufzunehmen, der aber immerhin das Ergebnis, daß Benzoesäureanhydrid ein stärkeres Anhydrierungsmittel ist, als Essigsäureanhydrid in qualitativer Beziehung nicht zu ändern vermag. Nach den Literaturangaben ist nämlich die Möglichkeit gegeben, daß außer der Reaktion:

¹ Das Essigsäureanhydrid wurde, wie in früheren Fällen durch fraktionierte Destillation nach Orthon und Jones (Journ. of Chem. Soc. Bd. 101, 1720, 1912) gereinigt.



als Nebenreaktion die Bildung des gemischten Anhydrids von statten geht. Während Rousset Bl. (3) 13, 333, die Existenz des gemischten Anhydrids bestreitet, indem er das als solches beschriebene Produkt als ein Gemisch der beiden Anhydride auffaßt, ist Behal (Cr. 129, 683, Ach. [7] 19, 277) gegenteiliger Meinung.

Authenrith hat das gemischte Anhydrid, das, nach den einen Literaturangaben bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl, nach andern einen bei 11° schmelzenden Körper darstellt, gewonnen, und zwar 6 g neben 9 g Benzoessäureanhydrid durch Kochen von 20 g Benzoessäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (50 g).

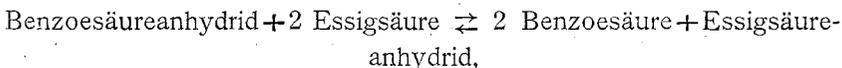
Demgemäß müßte in den von uns von beiden Seiten her erreichten Gleichgewichtszustand zwischen Benzoessäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Benzoessäure, dem eine primäre Krystallisation von rund 67° entspricht, als fünfter Stoff das gemischte Anhydrid auftreten.

Wir haben daher das Endprodukt der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 2 Mol Benzoessäure, dem eine primäre Krystallisation von 66·5° entsprach, bei 70° mit Na₂CO₃-Lösung geschüttelt. Unter diesen Bedingungen werden die überschüssigen Säuren sofort und nach vorhergehender, fast momentan, beziehungsweise ziemlich rasch verlaufender Spaltung des Essigsäureanhydrid und gemischte Anhydrid aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

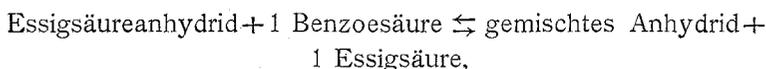
Das vorhandene Benzoessäureanhydrid wird unter diesen Bedingungen fast gar nicht aufgespalten und kann nahezu quantitativ bestimmt werden.

Wir fanden die Menge des molekularen Umsatzes hierbei zu 0·15—0·16, also bei Einrechnung der erheblichsten Verlustfehler höchstens zu 0·2, während, falls die Bildung gemischten Anhydrids in dem oben erwähnten Gleichgewichtszustande nicht eingetreten wäre, ein Umsatz von 0·35 zu erwarten wäre.

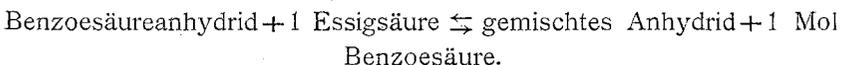
Wir kommen also zum Schluß, daß neben der Reaktion:



noch die Bildung von gemischten Anhydrid stattfindet nach der Reaktion:



und natürlich zum Teil auch nach der Reaktion:



Mit dem Nachweis der Bildung des gemischten Anhydrids ergibt sich aber sofort, daß die in Fig. 8 dargestellte Reaktionsbahn nicht mit der analytischen Kurve in Fig. 7 korrespondieren kann.

Es fragt sich nur, in welchem Sinne durch das Auftreten des gemischten Anhydrids das Verhältnis zwischen den beiden Säureanhydriden in der Gleichgewichtsmischung, der eine primäre Krystallisation von rund 67° bei primärer Abscheidung von Benzoesäure entspricht, gegenüber der analytischen Kurve, bei der wir die Bildung gemischten Anhydrids als noch nicht vollzogen annehmen wollen, geändert wird.

Für die Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Einzelanhydriden und dem gemischten Anhydrid gilt die Beziehung:

$$K_1 = \frac{(\text{gemischtes Anhydrid})^2}{(\text{Benzoesäureanhydrid})(\text{Essigsäureanhydrid})}$$

welche sich mittels des Zustandsdiagrammes von Benzoesäureanhydrid und Essigsäureanhydrid zahlenmäßig ausdrücken ließe, falls dem gemischten Anhydrid eine eigene Schmelzlinie mit homogenem Schmelzpunkt zukäme, und zwar aus dem von der Abflachung der Schmelzlinie abhängigen Dissociationsgrad des gemischten Anhydrids.

Wir haben daher das Zustandsdiagramm des Systems Benzoesäureanhydrid und Essigsäureanhydrid aufgenommen. Einzelne Mischungen im Konzentrationsbereich von 0 bis 0.7 Mol Essigsäureanhydrid wurden sofort nach dem Zusammenschmelzen auf ihre primäre Krystallisation untersucht. Die Versuche sind in der folgenden Tabelle III wiedergegeben, wo die nach dem Aufschmelzen der einzelnen Mischungen enthaltenen Werte der primären Krystallisation in der zweiten Spalte eingetragen sind.

Tabelle III.

System: Benzoesäureanhydrid—Essigsäureanhydrid.

Molbruch von Essigsäureanhydrid	Temperatur der primären Krystallisation zur Zeit t , bei Erhitzen der Reaktionsmischung bei 77°		
	Zeit t		
	0 ^m	10 ^m	20 ^m
0.0	41.2	—	—
0.05	38.5	35.5	35.2
0.15	34.0	26.0	25.4
0.3	24.5	12.0	12.0
0.45	18.0	0.0	—
0.5	15.0	—	— 7.5
0.6	10.0	—	— 11
0.7	+ 6.0	—	— 16.5

Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit dieser Werte von der Zusammensetzung der Mischungen in Fig. 3 sieht man

daß im gesamten untersuchten Konzentrationsgebiet, nur eine stetig verlaufende Schmelzlinie AB vorliegt, der primäre Abscheidung von Benzoesäureanhydrid entspricht, und keine gesonderte Schmelzlinie für das gemischte Anhydrid beobachtet wurde.

Da es aber möglich war, daß die Reaktion der Bildung des gemischten Anhydrids bei den relativ niedrigen Aufschmelztemperaturen nur mit geringer Geschwindigkeit verläuft, die Schmelzlinie AB nicht dem wahren Gleichgewichtszustand entspricht, haben wir die einzelnen Mischungen jeweils einige Zeit im Kochthermostaten erhitzt. In der Tat beobachteten wir den Eintritt einer Reaktion, indem die Temperaturen der primären Krystallisation mit steigender Erhitzungsdauer ziemlich rasch abnahm.

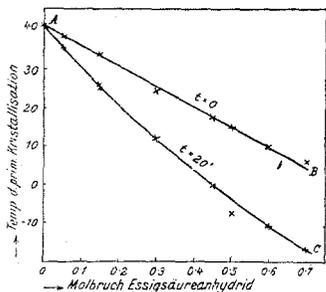


Fig. 3.

Vereinigt man die schließlich erreichten Grenzwerte der Temperatur primärer Krystallisation in Fig. 10 zu einer Kurve AC , so sieht man folgendes:

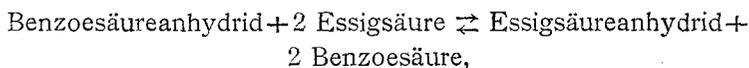
Die Kurve verläuft gleichfalls stetig und entspricht gleichfalls primärer Krystallisation von Benzoesäureanhydrid. Sie entspricht tieferen Temperaturen weil infolge der Bildung des gemischten Anhydrids die Zahl der auf 1 Mol Benzoesäureanhydrid deprimierend wirkenden Mole größer ist.

Ein gesonderter Kurventeil, der primärer Abscheidung von gemischtem Anhydrid entspricht, konnte also auch bei längerem Erhitzen von Mischungen von Benzoe- und Essigsäureanhydrid nicht realisiert werden.

Aus unseren Versuchen geht demnach hervor, daß sich aus Benzoesäureanhydrid und Essigsäureanhydrid das gemischte Anhydrid höchstens bis zu einem Gleichgewichtszustande bilden, welchem keine so großen Konzentrationen des gemischten Anhydrids entspricht, daß es primär zur Abscheidung kommt.

Dies ist auch jedenfalls mit der Grund, weshalb die Frage der Existenz des gemischten Anhydrids in der Literatur solange nicht geklärt war.

Seine Isolierung gelingt eben nur über dem Wege von Ungleichgewichtszuständen. Die Bildung von gemischtem Anhydrid bei der Reaktion:



ändert die Molzahl der auf 1 Mol Benzoesäure deprimierend wirkenden Stoffe nicht. Es ist daher keine erhebliche Änderung der Temperatur der primären Krystallisation zu erwarten im Falle

der Bildung des gemischten Anhydrids gegenüber dem Falle, daß eine solche nicht eintritt. Zumal die Menge des gemischten Anhydrids im Verhältnis zu den beiden einfachen Anhydriden nicht allzu groß ist, darf man annähernd sagen, daß im Gleichgewichtsgemisch das Verhältnis von Benzoesäureanhydrid und Essigsäureanhydrid, ein nicht wesentlich anderes sein wird, als es einem Punkt der analytischen Kurve in Fig. 1 gleicher Temperatur der primären Krystallisation entspricht; d. h. trotz der Bildung des gemischten Anhydrids wird die oben ohne Berücksichtigung der Existenz des gemischten Anhydrids berechnete Gleichgewichtskonstante in erster Annäherung der Wirklichkeit entsprechen. Benzoesäureanhydrid ist also jedenfalls als das weitaus stärkere Anhydrierungsmittel anzusprechen, als Essigsäureanhydrid, wie bereits oben gefolgert worden war.
