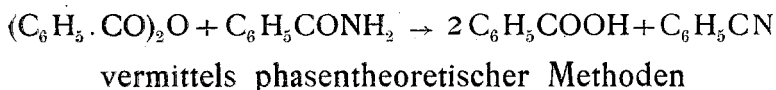


Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden

I. Mitteilung

Die Untersuchung der Reaktion



Von

Robert Kremann und Max Wenzing

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juni 1917)

Gelegentlich von Versuchen, die Frage, ob Säureanhydride und Säureamide Verbindungen im festen Zustande geben, durch Aufnahme des Zustandsdiagrammes Benzoesäureanhydrid — Benzamid zu entscheiden, haben wir die Beobachtung gemacht, daß die Temperatur der primären Erstarrung in diesem System abhängig ist von der Erhitzungsdauer und der Temperatur der Überhitzung der Schmelze. Mit steigender Temperatur der Überhitzung über den wahren primären Erstarrungspunkt und steigender Erhitzungsdauer sinkt die Temperatur der primären Krystallisation in steigendem Maße. Wir müssen also schließen, daß sich zwischen den beiden Teilkomponenten dieses Systems eine Reaktion vollzieht in dem Sinne, daß die totale Molekülzahl des Systems mit steigendem Fortschritt der Reaktion in steigendem Maße zunimmt, wodurch die Abscheidungstemperatur des primär krystallisierenden Stoffes in steigendem Maße herabgesetzt wird.

Es lag nun nahe, als die sich hier abspielende Reaktion die Benzonitrilbildung aus Benzoessäureanhydrid und Benzamid unter gleichzeitiger Bildung von Benzoessäure anzusprechen und in der Tat konnten wir nach längerem Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Benzoessäureanhydrid und Benzamid bei 98° Benzoessäure und Benzonitril nachweisen.

Bei der Temperatur von 98°, bei der sowohl eine äquimolekulare Mischung von Benzoessäureanhydrid mit Benzamid, als eine Mischung von 2 Molekülen Benzoessäure und 1 Molekül Benzonitril (das Endprodukt bei quantitativem Umsatz) flüssig sind, läßt der Fortgang der Reaktion in homogenem System bequem durch Bestimmung der Punkte der primären Krystallisation messend verfolgen und verläuft die Reaktion sowohl bei 98° als auch bei 123° ohne irgendwelche Neben- oder Verschmierungsreaktionen, die Reaktionsschmelze bleibt klar und ungefärbt bis zum Ende der Reaktion. Zwecks Verfolgung der Geschwindigkeit dieser Reaktion ist es nötig, aus der jeweiligen Temperatur der primären Erstarrung auf den Grad des Umsatzes, also auf die in Molbrüchen ausgedrückte noch vorhandene Menge von Benzamid und Benzoessäureanhydrid schließen zu können. Eine einfache Überlegung führt zur geeigneten Beziehung beider Größen.

Beim Umsatz einer äquimolekularen Mischung von Benzamid und Benzoessäureanhydrid bildet sich eine stetig steigende Menge eines binären Gemisches von, für sich betrachtet, konstantem Verhältnis von 2 Molekülen Benzoessäure und 1 Molekül Benzonitril. Die Reaktionsbahn durchläuft also sämtliche quaternären Mischungen von Benzamid, Benzoessäureanhydrid, Benzoessäure und Benzonitril, in denen einerseits das molekulare Verhältnis von Benzamid und Benzoessäureanhydrid konstant 1:1, andererseits das von Benzoessäure und Benzonitril konstant 2:1 ist. Es wechselt also nur das gegenseitige Verhältnis der beiden für sich betrachtet stets konstant zusammengesetzten binären Gemische von Benzamid und Benzoessäureanhydrid (*A*) einerseits, von Benzoessäure und Benzonitril (*B*) andererseits. Eine solche Mischungsreihe der ausschließlich hier in Frage kommenden Stoffe entspricht einem ebenen Schnitt durch ein pseudoternäres Temperatur-Konzentrationsraummodell eines

pseudoternären Systems, das aus Benzamid, Benzoessäureanhydrid und als drittem Stoff aus einer konstant zusammengesetzten binären Mischung von 2 Molen Benzoessäure und 1 Mol Benzonitril sich aufbaut. Ein durch die dieser konstant zusammengesetzten Mischung entsprechenden Ordinate einerseits, durch die einer äquimolekularen binären Mischung von Benzamid und Benzoessäureanhydrid andererseits gelegter ebener Schnitt, der also in der Ebene auf einem Zweikoordinatensystem leicht darstellbar ist, gibt uns die Kurven der primären Krystallisation aller dieser quaternären Mischungen wieder. Diese Kurven stellen aber gleichzeitig die Reaktionsbahn dar, die eine äquimolekulare Mischung von Benzamid und Benzoessäureanhydrid bei ihrem Umsatz in die Mischung von 2 Molekülen Benzoessäure und 1 Molekül Benzonitril durchlaufen muß.

Wir haben uns nun eine Reihe solcher Mischungen von Benzamid, Benzoessäureanhydrid, Benzoessäure und Benzonitril hergestellt, in denen das Verhältnis von Benzamid zu Benzoessäureanhydrid konstant 1:1 und das Verhältnis Benzoessäure zu Benzonitril konstant 2:1 war und das gegenseitige Verhältnis dieser beiden binären konstant zusammengesetzten Mischungen von 10 zu 10 Molekülprozenten wechselte. Nach vorsichtigem raschen Aufschmelzen dieser quaternären Mischungen unter Vermeidung jedweder Überhitzung haben wir die Temperaturen der primären Krystallisation derselben bestimmt, und zwar innerhalb eines Zeitintervalles, in welchem die oben besprochene Reaktion zwischen Benzamid und Benzoessäureanhydrid praktisch in kaum nennenswertem Betrag eintreten konnte, so daß die beobachteten Temperaturen mit einiger Sicherheit als wahre Gleichgewichtstemperaturen festflüssig im Falle des Nichteintretens einer Reaktion angesprochen werden konnten. Fig. 1 gibt diese Temperaturen der primären Krystallisation der erwähnten Mischungen in Abhängigkeit von dem gegenseitigen Verhältnis der beiden oben erwähnten binären Teilgemische *A* und *B* wieder. Die Pfeile geben die Richtung der Reaktionsbahn an, die die äquimolekulare Mischung von Benzamid und Benzoessäureanhydrid bei deren gegenseitigem Umsatz in eine Mischung von 2 Molekülen Benzoessäure und 1 Molekül Benzonitril durchläuft, d. h. man

kann aus dieser in Fig. 1 dargestellten »analytischen« Kurve, wie wir sie ein für allemal nennen wollen, aus jeder nach bestimmter Reaktionsdauer ermittelten Temperatur der primären Krystallisation den zugehörigen Grad des Umsatzes in Molbrüchen ablesen, wobei man sich vor Augen zu halten hat, daß längs *AC* primär Benzamid, längs *BC* primär Benzoesäure zur Abscheidung kommt. Der Schnittpunkt beider Kurven, der gemeinsame Krystallisation von Benzamid und Benzoesäure entspricht, stellt also einen Punkt der binären eutektischen

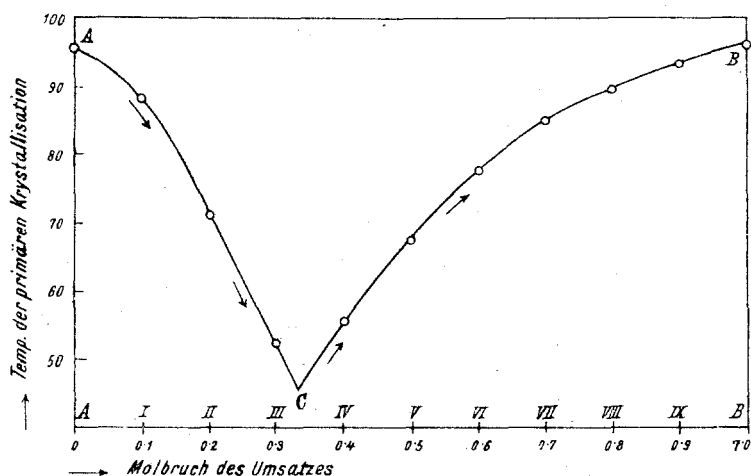


Fig. 1.

Kurve dieser beiden genannten Bodenkörper dar, die im gesamten Vierstoffsystem unter Temperaturfall in eine ternäre eutektische Kurve mündet und schließlich im quaternären Eutektikum bei gleichzeitigem Auftreten von Benzoesäureanhydrid und Benzimid im festen Zustande enden würde. Nach Festlegung dieser analytischen Tatsachen haben wir nun je eine äquimolekulare Mischung von Benzamid und Benzoesäureanhydrid verschieden lange Zeiten im Thermostaten bei 98° und — zwecks Feststellung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion auch bei 123° — erhitzt und dann rasch die Temperatur der primären Krystallisation ermittelt. Fig. 2 gibt die Abhängigkeit derselben von der Reaktionsdauer, also die

experimentell bestimmten Reaktionsbahnen für Temperaturen von 98°, beziehungsweise 123° wieder.

Durch Erhitzen einer Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril wurde festgestellt, daß die Temperatur der primären Krystallisation dieser Mischung auch nach längerer Zeit praktisch konstant bleibt, die inverse Reaktion die Anhydrisierung von Benzoesäure durch Benzonitril nur in untergeordnetem Maße (1 Mol.-% nicht übersteigend) von statten geht. Man kann also sagen, daß die Reaktion der

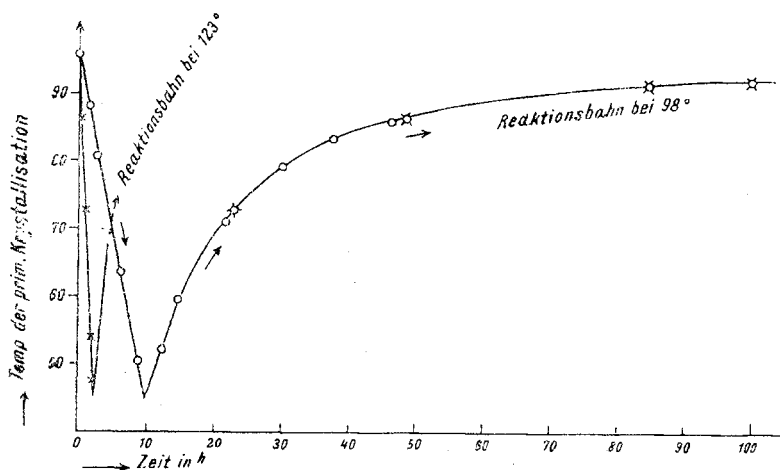


Fig. 2.

Benzonitrilbildung aus Benzoesäureanhydrid und Benzamid praktisch vollständig verläuft, und zwar, wie wir zeigen konnten, als eine Reaktion zweiter Ordnung, indem die Werte von k in der Beziehung

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode konstant waren.

Diese Tatsache der Konstanz von k über nahezu das gesamte Umsatzgebiet — es wurde der Umsatz bis auf 85% des Gesamtumsatzes verfolgt — ist insofern von Interesse, als die Reaktion im höchstmöglichst konzentrierten System,

in der Schmelze der reagierenden Stoffe, ohne jedwedes Lösungsmittel verläuft. Die Werte von k betragen (für $a = 1$) bei 98° 0·053 im Mittel, bei 123° 0·24 im Mittel, der Temperaturkoeffizient der Reaktion für 10° beträgt demnach 1·8.

Man sieht aus den mitgeteilten Versuchen, daß auch die Methoden der Phasenlehre geeignet sind, mit Erfolg in die Bresche zu treten als Ergänzung zu den an Zahl so dürftigen analytischen Methoden der präparativen organischen Chemie. Für dieses Spezialgebiet der Chemie dürfte das Ergebnis der vorliegenden Arbeit auch insofern von Interesse sein, weil bei der üblichen präparativen Darstellung der Nitrile aus Säureamiden vornehmlich Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel Verwendung findet, das, wie man zu sagen pflegt, sehr »kräftig« wirkt, d. h. also zu sekundären Reaktionen Anlaß geben kann, und die gelegentlich erwünschte Anwendung eines »milden« Anhydrisierungsmittels, wie z. B. Benzoessäureanhydrid in vielen Fällen gewiß zu einem eleganteren Reaktionsverlauf führen wird.

In der weiteren Folge sollen die analogen Reaktionen mit anderen Säureanhydriden und anderen Säureamiden untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Zur Ausarbeitung der analytischen Kurve haben die nachstehenden Mischungen, wie sie in Tabelle 1 mitgeteilt sind, hergestellt und die zugehörigen Punkte der primären Krystallisation bestimmt.

Die Zusammensetzung dieser Mischungen war, wie man sieht, so gewählt, daß, ausgehend von einer äquimolekularen Mischung von Benzoessäureanhydrid und Benzoessäure A, je 0·1 Mol, d. i. 10 Mol-% derselben schrittweise ersetzt wurden durch die gleiche Menge einer Mischung von 2 Molekülen Benzoessäure und 1 Molekül Benzonitril.

Die drei festen von den vier Stoffen kamen im feinstgепulverten Zustande in Verwendung, um ein rasches Aufschmelzen ohne Überhitzung zu ermöglichen und so den Verlauf der Reaktion im Schmelzfluß praktisch hintanzuhalten.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Mischung	Zusammensetzung in Molbrüchen, bezogen auf die Teilgemische		Menge von (in Gramm)				Temperatur der primären Kristallisation im Mittel
	A	B	Benzamid	Benzoessäure- anhydrid	Benzoessäure	Benzonitril	
A	1.0	0.0	2.02	3.77	0.000	0.000	95.5
I	0.9	0.1	2.178	4.068	0.488	0.206	88.5
II	0.8	0.2	1.936	3.616	0.976	0.412	71.0
III	0.7	0.3	1.694	3.164	1.464	0.618	52.5
IV	0.6	0.4	1.452	2.712	1.952	0.824	55.0
V	0.5	0.5	1.210	2.260	2.440	1.080	67.5
VI	0.4	0.6	0.968	1.808	2.928	1.236	77.5
VII	0.3	0.7	0.726	1.356	3.416	1.442	85.0
VIII	0.2	0.8	0.484	0.904	3.904	1.678	89.5
IX	0.1	0.9	0.242	0.452	4.392	1.854	93.5
B	0.0	1.0	0.000	0.00	3.66	1.55	96.5

Daß dies uns in der Tat gelang, zeigt die Beobachtung, daß unter den von uns eingehaltenen Vorsichtsmaßregeln eine wiederholte Bestimmung innerhalb einer Versuchszeit von 5 Minuten stets zum gleichen Werte der Temperatur der primären Krystallisation führte, die aufeinander folgenden Bestimmungen keinen »Gang« zeigten, wie es im Falle eines merklichen Reaktionsverlaufes der Fall sein müßte.

Wir dürfen also die in Tabelle 1 angegebenen Punkte als die wahren Gleichgewichtstemperaturen fest/flüssig ansprechen, für den Fall, daß die betrachteten vier Stoffe als solche nebeneinander bestehen, ohne daß sie infolge einer Reaktion ihre gegenseitige Konzentration ändern.

Was nun die Bestimmung der Temperaturpunkte selbst anlangt, so wurde einmal, um rasch arbeiten zu können, zum zweiten, weil die primäre Krystallisation in den Vierstoffmischungen unter raschem Temperaturfall von statten geht, die Punkte primärer Krystallisation auf den Zeitabkühlungskurven also wenig scharf zum Ausdruck kommen, auf die Aufnahme von Zeitabkühlungskurven als untunlich verzichtet, und die Punkte des Auftretens der ersten Krystalle als die Gleichgewichtstemperaturen fest/flüssig angesprochen, wobei wir durch Anwesenheit geeigneter Impfkörner für die Vermeidung von Unterkühlung Sorge trugen. Man erhält so bei der subjektiven Beobachtung ein Temperaturintervall, begrenzt durch die Temperatur der beginnenden Krystallisation vom Rande der Gefäßwände her und der Temperatur der deutlichen Trübung der Schmelze durch Krystallisation auch im Innern der Schmelze, das meist innerhalb von 1° bis 0.5° lag.

Wir haben den Mittelwert dieses Intervalls als die richtige Temperatur angesehen. Die Mittelwerte mehrerer solcher Mittelwertsbestimmungen sind in der Tabelle 1 in der letzten Spalte eingetragen.

Ein allfälliger kleiner Fehler, der bei dieser subjektiven Bestimmung gemacht wird, fällt bei der Verwendung der aus diesen Zahlen konstruierten analytischen Kurve (Fig. 1) zur Bestimmung der jeweiligen Konzentration eines Reaktionsgemisches zu verschiedenen Zeiten in Fortfall, weil auch im letzteren Falle die subjektiv gleichartige Temperaturbestimmung

der Temperatur der primären Krystallisation eingehalten wurde.

Nach Festlegung dieser »analytischen Kurve« haben wir eine äquimolekulare Mischung von Benzamid (2.02 g) und Benzoesäureanhydrid (3.77 g) in einem Kochthermostaten mit siedendem Wasser, der sich auf 98° konstant einstellte, erhitzt und nach verschiedenen Zeiten jeweils die Temperaturen der primären Krystallisation als Maß des jeweiligen Umsatzes bestimmt.

Die angewendete Reaktionstemperatur von 98° ist die niedrigste der hier zweckmäßigerweise anzuwendenden Temperaturen, weil die Anfangs-, beziehungsweise Endmischung bei 95.5°, beziehungsweise 96.5° schmilzt, man also bei Anwendung niedrigerer Temperaturen zeitweilig in heterogenen Systemen arbeiten würde.

Es kamen zwei Serien von Versuchen in Betracht. Bei der einen befand sich die Reaktionsmischung in den für Gefrierpunktsbestimmungen üblichen Gefäßen, die während der ganzen Reaktionsdauer einen Rührer und Thermometer trugen.

Bei diesen Versuchen ist die Möglichkeit der Destillation in die oberen Gefäßteile und damit von Konzentrationsänderungen im Schmelzfluß denkbar, die das Endresultat fälschen könnten.

Zur Kontrolle haben wir daher eine zweite Serie von Versuchen im »geschlossenen Gefäß«, bei denen also während der Reaktion das gesamte Reaktionsgefäß in der Thermostatenflüssigkeit untertauchte und die Einführung des Thermometers und Rührers erst vor der Temperaturablesung erfolgte.

In diesem letzteren Falle war natürlich für jede Reaktionsdauer eine neue Einwägung der äquimolekularen Mischung von Benzamid und Anhydrid nötig. Tabelle 2 gibt die diesbezüglichen Versuchsdaten bei 98° wieder. In der ersten Spalte sind die Reaktionszeiten in Stunden, in der zweiten die Temperaturen der primären Krystallisation eingetragen.

Wie man aus der graphischen Darstellung in Fig. 2, wo die Abhängigkeit der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches von der Reaktionsdauer dargestellt ist und die

Versuchsdaten der ersten Serie mit $\circ$, die der zweiten im »geschlossenen Gefäß« mit $\diamond$ eingetragen sind, sieht, fällt bis zu Reaktionszeiten von zirka 50 Stunden der oben erwähnte, in das Bereich der Möglichkeit gezogene Fehler der Verdampfung nicht ins Gewicht, indem die Versuche beider Serien in die gleiche Reaktionsbahn fallen. Bei Reaktionszeiten über 50 Stunden beobachtet man allerdings, daß die Temperaturen der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches etwas höher liegen, als sie bei den Versuchen der zweiten Serie beobachtet wurden. Wir haben daher zur Konstruktion der Reaktionsbahn für längere Reaktionszeiten daher nur die Versuche der zweiten Serie im »geschlossenen Gefäß« verwertet.

Tabelle 2.

t Zeit in Stunden	Temperatur der primären Krystallisation	x	$(a-x)$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
0	95.5	0.00	1.00	—
1.8	88.5	0.10	0.90	[0.062]
3.2	81.0	0.15	0.85	0.055
6.2	63.5	0.245	0.775	0.052
9.0	50.0	0.31	0.69	0.050
12	52.0	0.375	0.625	0.050
15	59.5	0.43	0.57	0.050
22	71.0	0.53	0.47	0.051
30	79.0	0.615	0.385	0.053
37.5	83.0	0.67	0.33	0.054
46.1	86.0	0.71	0.29	0.053
Versuche im »ge- schlossenen Gefäß«	23	72.5	0.545	0.455
	48	86.0	0.715	0.285
	85	91.0	0.825	0.175
	100	92.0	0.85	0.15

Aus den in der zweiten Spalte der Tabelle 2 mitgeteilten Temperaturen der primären Krystallisation lassen sich mittels der analytischen Kurve Fig. 1 die zu verschiedenen Zeiten umgesetzten Mengen x des Reaktionsgemisches in Molbrüchen

ablesen (dritte Spalte der Tabelle 2) und aus den Werten von x die Mengen des unveränderten Reaktionsgemisches ($a-x$) (vierte Spalte der Tabelle 2) berechnen, indem $a = 1$ zu setzen ist. Von längerer Reaktionsdauer (über 100 Stunden) an entsprechen bei dem zur Zeitachse asymptotischen Verlauf der Reaktionsbahn, also gegen Ende der Reaktion, verhältnismäßig großen Zeiten nur verhältnismäßig geringe Temperaturanstiege. Hier macht also ein kleiner Temperaturfehler einen prozentuell großen Fehler in dem ihr entsprechenden Konzentrationsbetrag aus, weshalb wir von einer zeitlichen Verfolgung der Reaktion von einem Umsatz von 85% an Abstand nahmen. Daß gleichwohl die Reaktion praktisch vollständig bis zu Ende geht, haben wir daraus erschlossen, daß bei längerer Reaktionsdauer schließlich ein Punkt der primären Krystallisation zwischen 96.5 und 97° erreicht wird, der also einer Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure und 1 Molekül Benzonitril entspricht.

Andrerseits haben wir den allfälligen Eintritt der inversen Reaktion, der Anhydrierung von Benzoesäure durch Benzonitril untersucht, indem wir eine Mischung von 2 Molekülen Benzoesäure (3.66 g) und 1 Molekül Benzonitril (1.55 g) verschieden lange Zeiten erhitzen und die Temperaturen der primären Krystallisation in der oben angegebenen Weise bestimmten. Es ergab sich:

Zeit (in Stunden)	Temperatur der primären Krystallisation
0	96.5
2	96.2
6	96.5
12	96.7
36	97.0

Es geht also auch aus diesen Zahlen hervor, daß die Reaktion zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid praktisch vollständig verlaufen muß, eine nennenswerte Anhydrierung von Benzoesäure durch Benzonitril nicht stattfindet (wenn, so nicht über 1%), indem innerhalb der Fehlergrenze der Punkt der primären Krystallisation dieses Gemisches konstant bleibt, auch nach längerer Erhitzungsdauer.

Es erscheint demnach erlaubt, zur Prüfung der Ordnungszahl der untersuchten Reaktion die Formel

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

anzuwenden. Da die Werte von k in dieser Formel, wie die letzte Spalte der Tabelle 2 es zeigt, im Hinblick auf die Fehlergrenzen in der hier angewendeten Methode der Konzentrationsbestimmung eine befriedigende Konstanz aufweisen, so dürfen wir schließen, daß die Benzonitrilbildung aus Benzamid und Benzoesäure nach der zweiten Ordnung verläuft. Es fällt nur der erste Wert von k zu kleinen Zeiten, wo sich die Fehler häufen, heraus, und gegen Ende der Reaktion ist aus ähnlichen Gründen ein leichtes Ansteigen von k zu beobachten. Im Mittel hat bei dieser Temperatur k_{98}^h den Wert 0.053.

In ganz analoger Weise haben wir die Reaktion bei einer Temperatur von 123° verfolgt, um ihren Temperaturkoeffizienten festzustellen. Tabelle 3 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 3.

Zeit in Stunden	Temperatur der primären Krystallisation	x	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
0	95.7	0.00	1.00	—
$\frac{1}{2}$	86.5	0.11	0.89	0.25
1	72.0	0.20	0.80	0.25
$1\frac{2}{3}$	54.5	0.29	0.71	0.25
2	47.7	0.325	0.675	0.24
$2\frac{1}{2}$	49.0	0.36	0.64	0.22
$3\frac{1}{2}$	61.0	0.44	0.56	0.22

Die Reaktionsbahn, die in Fig. 2 graphisch dargestellt ist, wurde etwa bis zum halben Umsatz verfolgt. Die Konstante der Geschwindigkeit beträgt hier $k_{123}^h = 0.24$ im Mittel, der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit dieser Reaktion für 10° rund 1.8.