

Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden

II. Mitteilung

Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid, mittels phasentheoretischer Methoden

Von

Robert Kremann, Alfred Zoff und Victor Oswald

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Das Prinzip der Untersuchung war das gleiche, wie es bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Benzamid und Benzoesäureanhydrid durch R. Kremann und M. Wenzing¹ angewendet worden war. Zunächst wurde die analytische Kurve festgelegt, die dem schrittweisen Ersatz von je 0·1 (beziehungsweise 0·05) Mol Acetamid und Essigsäureanhydrid in der äquimolekularen Mischung beider Stoffe, durch die äquivalente Menge von 1 Mol Acetonitril und 2 Mol Essigsäure, entsprach.

Naturgemäß liegt hier, im besonderen im mittleren Konzentrationsgebiete, die Temperatur der primären Krystallisation ziemlich tief und konnte dieselbe nur unter Zuhilfenahme einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther, die aus technischen Gründen fallweise durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Kältebad ersetzt werden mußte, erzielt werden. Zur Temperaturablesung verwendeten wir ein Toluolthermometer. Die analytische Kurve wurde sowohl mit Oswald als mit Zoff untersucht.

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

Tabelle I.

**Analytische Kurve des Systems Acetamid—Essigsäureanhydrid,
Acetonitril + 2 Essigsäure.**

Molbruch: 1 Acetamid + 1 Essigsäure- anhydrid (1-x)	Molbruch: 1 Aceto- nitril + 2 Essigsäure x	Temperatur der primären Krystallisation	
		a) Versuche mit Zoff	b) Versuche mit Oswald
1.0	0.0	50.0°	50.0°
0.9	0.1	38.1	37
0.8	0.2	19.0	18
0.7	0.3	-11.0	-14
0.65	0.35	-18.5	—
0.6	0.4	-20.0	-19
0.55	0.45	-23.0	—
0.5	0.5	-25.0	-23.5
0.45	0.55	-27.5	—
0.4	0.6	-25.0	-26.5
0.3	0.7	-16.0	-14
0.2	0.8	-7.5	-6
0.1	0.9	-2.0	-1
0.0	1.0	+1.5	+2.5

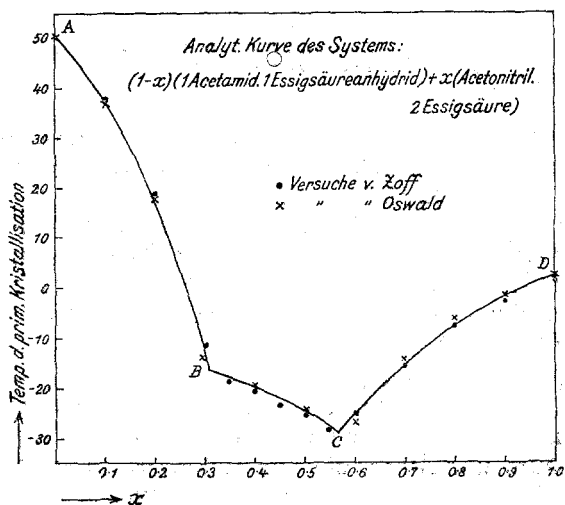


Fig. 1.

Die zur Konstruktion der in Fig. 1 graphisch dargestellten analytischen Kurve verwendeten Versuchsdaten sind in Tabelle I wiedergegeben. Die Versuchsdaten mit Oswald (mit x eingezeichnet)

und mit Zoff (mit • eingezeichnet) stimmen untereinander gut überein. Wie man aus Fig. 1 sieht, besteht die analytische Kurve nicht aus zwei, sondern aus drei Schmelzlinien, die Schnittlinien der Schmelzflächen von drei verschiedenen Bodenkörpern im quaternären System entsprechen.

Es ist ganz klar, daß in Fig. 1 die Schmelzlinie *AB* primärer Abscheidung von Acetamid, die Schmelzlinie *CD* primärer Abscheidung von Essigsäure entspricht. Längs *BC* kann sich primär aber keinesfalls eine der beiden anderen Komponenten des quaternären Systems Acetonitril, beziehungsweise Essigsäureanhydrid abscheiden, da die Temperatur der primären Krystallisation dieser beiden Stoffe tiefer liegt als den Temperaturen des Astes *BC* entspricht.

Es muß sich also um die primäre Abscheidung irgend einer Doppelverbindung der Komponenten des behandelten Vierstoffsystems handeln.

Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, zunächst das binäre Zustandsdiagramm Acetamid—Essigsäureanhydrid und, als in diesem System nur ein einfaches Eutektikum und das Fehlen einer Verbindung im festen Zustande festgestellt werden konnte, das binäre Zustandsdiagramm Acetamid—Essigsäure aufzunehmen. Über die einschlägigen Versuche soll an anderer Stelle berichtet werden. Es soll hier nur erwähnt werden, daß in letztem System das Auftreten einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten beobachtet wurde, so daß man schließen kann, daß längs des Astes *BC* der analytischen Kurve die Verbindung 1 Acetamid+1 Essigsäure als Bodenkörper vorliegt.

Bei der kinetischen Verfolgung der Reaktion zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid bei 98°, die, wie von vornherein zu vermuten ist, zur Bildung von Acetonitril und 2 Mol Essigsäure führt, haben wir wegen des höheren Dampfdruckes von Acetonitril die Reaktion ausschließlich in geschlossenen Gefäßen (in Bömbchen) untersucht. Diese waren so bemessen, daß der Dampfraum in allen Fällen das Zwei- bis Dreifache des Reaktionsraumes ausmachte. Unsere Versuchsergebnisse bei 98° sind in den Tabellen II und III wiedergegeben, und in Fig. 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die Werte mit Oswald sind in Fig. 2 mit x, die mit Zoff mit • eingetragen und durch eine ausgezogene Kurve verbunden.

Wie man sieht, passen sich beide Versuchsreihen der gleichen Reaktionsbahn gut an, stimmen also untereinander gut überein.

Ferner sieht man eine ganz auffallende Übereinstimmung dieser Reaktionsbahn mit der analytischen Kurve. Auch diese Zeitkurve durchläuft drei, verschiedenen Bodenkörpern entsprechende Teilstrecken, die in der Temperaturlage mit den drei Ästen der analytischen Kurve vollkommen übereinstimmen. Man sieht also, daß während der Reaktion es in erheblichem Maße zur Bildung des Anlagerungsproduktes 1 Acetamid 1 Essigsäure kommt, das sich innerhalb eines bestimmten, durch die analytische Kurve festgelegten Konzentrationsgebietes im festen Zustande abscheidet.

Tabellen II und III.

Kinetische Verfolgung der Reaktion Acetamid-Essigsäureanhydrid.

a) Versuche mit Zoff.

1 Acetamid + 1 Essigsäureanhydrid bei 98° im geschlossenen Gefäß.

Zeit in Stunden	Temperatur der primären Krystallisation	mol. Umsatz x ¹
0h 00m	50°	0
0 10	44	0·05
0 35	22·5	0·175
1 10	5·2	0·24
2 10	—17	0·31
3 45	—20·5	0·41
4 20	—22·5	0·46
6 30	—28	0·535
8 40	—22	0·63
16 00	—10·8	0·75
= ∞	— 5·5	0·83

¹ Aus der Figur 2 interpoliert.

b) Versuche mit Oswald.

Zeit (in Stunden).....	0	2	4	6	13	30	50	∞
Temperatur der primären Krystallisation.....	50	—16	—19	—26	—11·5	—5	—5	—5°

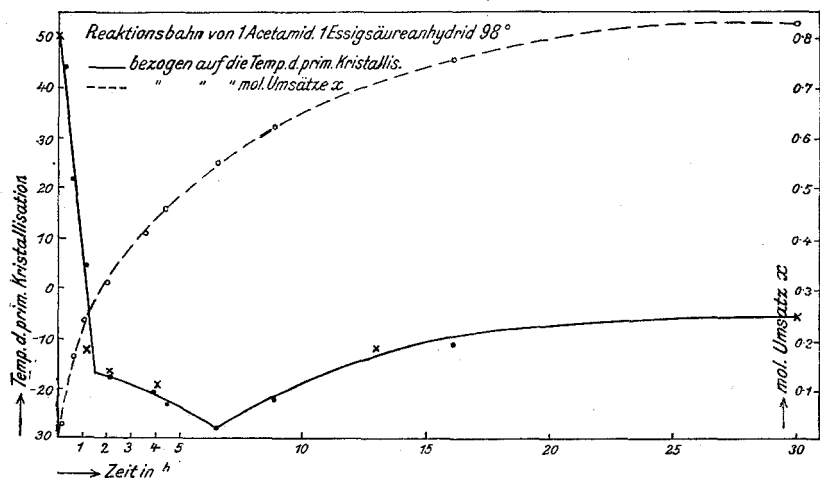


Fig. 2.

Aus dem erörterten Verlaufe der in Fig. 2 dargestellten Reaktionsbahn kann man also schließen, daß die Reaktion von Acetamid und Essigsäureanhydrid ausschließlich im Sinne der Acetonitrilbildung verläuft und im weiteren mittels der obigen analytischen Kurve die molekularen Umsätze x (dritte Spalte der Tabellen II und III) zu verschiedenen Zeiten ermitteln. Die diesbezügliche Reaktionsbahn ist in Fig. 2 durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben. Man sieht ferner, daß die Reaktion der Acetonitrilbildung nicht vollständig verläuft, sondern zu einem Gleichgewichtszustand führt, dem ein Umsatz von 83% entspricht, indem von einer Erhitzungsdauer von 30 Stunden bei 98° an, auch bei längerer Erhitzungsdauer die Temperatur der primären Krystallisation des Reaktionsgemisches sich nicht weiter verändert und konstant -5.0° beträgt.

Es gelang uns auch, das Gleichgewicht von der anderen Seite her zu erreichen. Eine Mischung von 1 Mol Acetamid und 2 Mol Essigsäure, die nach obigem bei einer Temperatur von $+2.5^\circ$ primäre Essigsäure abscheidet, zeigte beim mehrstündigen Erhitzen auf 98° ein Abfallen der Temperatur der primären Krystallisation auf -5° , welche sich auch bei längerem Erhitzen nicht mehr änderte, d. h. es wird der gleiche Zustand wie von der anderen Seite her erreicht.

Die korrespondierenden Versuche bei 78° mit Zoff gibt die Tabelle IV wieder. Im Hinblick auf die tiefere Temperatur konnte hier die Reaktion für nicht allzulange Versuchsdauer auch im Beckmanngefäß untersucht werden. Beide Versuchsreihen stimmen gut überein. In Fig. 3 erscheint die Abhängigkeit der Temperaturen der primären Krystallisation, beziehungsweise die aus dieser mittels der analytischen Kurve abgeleiteten molekularen Umsätze von der Zeitdauer der Reaktion bei 78° graphisch dargestellt.

Die in den Fig. 2 und 3 dargestellten Reaktionsbahnen sollten durch die folgende Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_b \cdot (1-x)^2 - K_z x^3$$

darstellbar sein, da es sich um eine unvollständig verlaufende Reaktion zweier in äquimolekularer Menge vorhandenen Molekulgattungen unter Bildung dreier Moleküle handelt.

Da sich jedoch als Zwischenprodukt die äquimolekulare Verbindung von Acetamid und Essigsäure bildet, das weiterhin Nitril bildet, entspricht obige einfache Gleichung den Tatsachen nicht.

Aus dem Vergleich der Nitrilbildung aus Benzamid und Benzoesäureanhydrid, die praktisch vollkommen verläuft, mit der Nitrilbildung aus Acetamid und Essigsäureanhydrid, die zu einem deutlichen Gleichgewichtszustande führt, darf man schließen, daß Benzoesäureanhydrid das stärkere Anhydrisierungsmittel darstellt. Dies folgt

Tabelle IV.

Kinetische Verfolgung der Reaktion Acetamid-Essigsäureanhydrid, Acetonitril und 2 Essigsäure bei 78°¹ (Versuch mit Zoff).

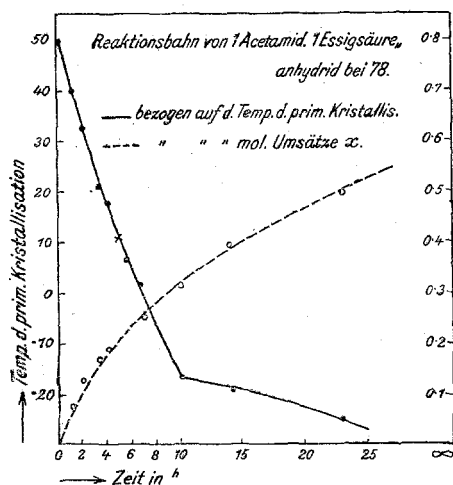


Fig. 3.

Zeit	Temperatur der primären Kristallisation	mol. Umsatz α
0h00m	+50.1°	0
1	+39.9	0.08
2	+33.0	—
2	+33.4	0.13
3 30	+21.0 ²	0.18
4	+18.2	0.105
5 30	+ 7.2	—
6 30	+ 2.0	0.25
10	—16.5	0.32
14	—19	0.40
23	—25	0.50
∞	— 8.3	0.87

1 Versuche im Beckmanngefäß mit +

2 Versuche im geschlossenen Gefäß mit o

auch aus dem Verlauf der Reaktion zwischen Benzoesäureanhydrid—Essigsäure, über den in einer der folgenden Mitteilungen berichtet werden soll.