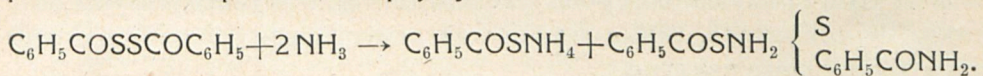


## O działaniu amin drugorzędowych na dwusiarczkek dwubenzoylu.

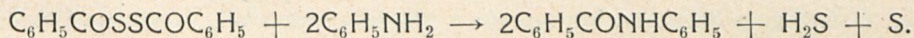
Sur l'action d'amines secondaires sur le disulfure de dibenzoyle.

(Otrzymano 29.IV.1936)

Jeszcze w roku 1868 Engelhardt, Łaczynow i Małyszew<sup>1)</sup> zauważyli działanie amonjaku na dwusiarczkek dwubenzoylu, powodujące wydzielanie się siarki oraz powstawanie aminy kwasu benzoowego i tiobenzoesanu amonowego. Następnie M. Busch i A. Stern<sup>2)</sup> opracowali to samo zagadnienie dokładniej, a Fromm<sup>3)</sup> potwierdził zgodność rezultatów wymienionych wyżej badaczy z wynikami, uzyskanymi przez siebie. Przebieg reakcji, podany przez Buscha i Sterna, można przedstawić w sposób następujący:



Działanie aniliny i  $\beta$ -naftyloaminy, a więc amin pierwszorzędowych, na dwusiarczkek dwubenzoylu zostało zbadane również przez Buscha i Sterna<sup>2)</sup> oraz Fromma<sup>3)</sup>, którzy stwierdzili, że proces współdziałania tych substancyj jest analogiczny do reakcji z amonjakiem, a mianowicie:



Jak widać, działanie zarówno amonjaku, jak i amin pierwszorzędowych na dwusiarczki kwasowe można uważać za wyjaśnione; nikt dotychczas natomiast nie opisał współdziałania amin drugorzędowych z temi siarczkami. Tę właśnie pracę podjęliśmy i jej przebieg oraz rezultaty podajemy w przyczynku niniejszym.

Potrzebny do naszych celów, jako przedstawiciel dwusiarczzków kwasowych, dwusiarczkek dwubenzoylu był otrzymywany metodą, opisaną w części doświadczalnej, względnie prostą, łatwą i wydajną, lecz mającą, podobnie jak i sposób Bergmanna<sup>4)</sup>, tę wadę, że wraz z dwusiarczkiem powstaje ubocznie pewna ilość dwutiobenzoesanu benzylidenu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCOC}_6\text{H}_5)_2$ ). Pozbycie się tej domieszki bez zniszczenia produktu głównego jest praktycznie prawie niewykonalne. Ponieważ, jak wiadomo, dwutiobenzoesan benzylidenu zachowuje się obojętnie nawet wobec stężonych roztworów amonjaku, przeto, sądząc, że nie będzie on również reagował z drugorzędowymi aminami, posilkowaliśmy się w naszych do-



świadczeniach dwusiarczkiem dwubenzoylu, zawierającym około 3,5% tej substancji. Nasze przypuszczenia co do biernego zachowania się domieszki okazały się zupełnie słuszne, gdyż nie tylko w produktach reakcji, poszukując starannie, nie znaleźliśmy żadnego związku, który mógłby pochodzić od dwutiobenzoesanu benzylidenu, lecz, przeciwnie, otrzymywaliśmy go, po przemianie dwusiarczku, w stanie prawie czystym.

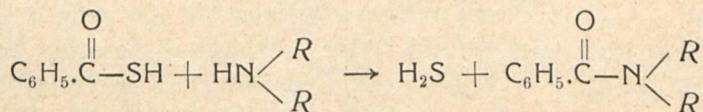
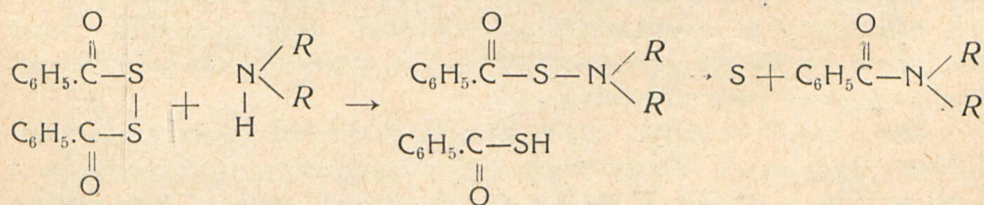
Reakcja pomiędzy dwusiarczkiem dwubenzoylu i *n*-dwupropyloaminą w roztworze benzenowym w temp. pokojowej przebiegała bardzo wolno; jako jej produkty otrzymaliśmy: N,N-*n*-dwupropyloaminę kwasu benzoowego, kwas tiobenzoesowy, siarkę, niewielką ilość siarkowodoru oraz dwusiarczku dwubenzoylu.

Nienotowana w literaturze N,N-*n*-dwupropyloamina kwasu benzoowego —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$  — jest to bezbarwna ciecz oleista, wrząca w temp. 290—291° (746 mm Hg) i 156—156,5° (12 mm Hg).

Reakcja z temi samemi substancjami, prowadzona w roztworze benzenowym lub acetonowym na gorąco, miała, oczywiście, szybkość znacznie większą, produkty zaś, biorąc jakościowo, były identyczne.

Z ogrzewanych do wrzenia w roztworze benzenowym dwusiarczku dwubenzoylu i metyloaniliny powstawały produkty: N,N-metylofenyloamina kwasu benzoowego, siarka, siarkowodór, dwusiarczek dwubenzoylu oraz ślady kwasu benzoowego.

Z rezultatów obydwóch podanych wyżej doświadczeń wypływają teoretyczne wnioski następujące: reakcja pomiędzy aminami drugorzędowymi i dwusiarczkiem dwubenzoylu polega na wytworzeniu się dwupodstawionej przy azocie tioaminy kwasu benzoowego i kwasu tiobenzoesowego. Tioamina w chwili swego powstawania rozpada się na aminę kwasową i siarkę, a kwas tiobenzoesowy może reagować z wyjściową aminą, dając znowu aminę kwasową i siarkowodór. Wskutek tego procesu pewna ilość dwusiarczku dwubenzoylu pozostaje bez zmiany.



A więc procesy te mają pełną analogję ze zjawiskami, zachodzącymi między dwusiarczkiem kwasowymi i amonjakiem lub aminami pierwszorzędowymi.



Z badań naszych wynika także, że najpodatniejszą do przemiany okazała się *n*-dwupropyloamina, trudniej reagowała metyloanilina; dwufenyloamina natomiast, ogrzewana do wrzenia z dwusiarczkiem dwubenzoylu w roztworze ksylenu, zupełnie do reakcji nie weszła. Można by tedy na podstawie powyższej postawić wniosek ogólniejszy, że w warunkach, stosowanych przez nas, najlepiej reagują drugorzędowe aminy alifatyczne, gorzej aminy alifatycznoaromatyczne, zaś wcale nie reagują aminy czysto aromatyczne.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Otrzymywanie dwusiarczku dwubenzoylu.* Dwusiarczek dwubenzoylu otrzymywaliśmy w sposób następujący: 7 g  $K_2S \cdot 5H_2O$  rozpuszczaliśmy na gorąco w 500 cm<sup>3</sup> acetonu z dodatkiem 15 cm<sup>3</sup> wody. Po ostygnięciu roztworu wkraplaliśmy do niego, mieszając i chłodząc wodą, 4,9 g chlorku benzoylu w acetonie (stosunek: 1 mol  $K_2S$  : 1 mol  $C_6H_5COCl$ ). Po 24 godzinach został odessany osad KCl, aceton odparowany pod zmniejszonym ciśnieniem, a suchą pozostałość wyciągaliśmy dużą ilością wody. W postaci nierozpuszczonej pozostało niewiele stałego materiału barwy brudno żółtej. Uzyskany roztwór wodny, zawierający tiobenzoesan sodowy, utlenialiśmy roztworem jodu w jodku potasowym. Podczas reakcji wypadł blado różowy osad krystaliczny. Został on odessany, przemyty wodą, wysuszony, a następnie drogą wielokrotnej krystalizacji z gorącego acetonu doprowadzony do wyglądu śnieżno białego produktu krystalicznego. Mimo to jego temp. topnienia (126—128°) była o kilka stopni niższa od punktu topnienia czystych preparatów dwusiarczku dwubenzoylu. Próba, badana pod mikroskopem, wykazała obecność domieszki w postaci kryształków, przypominających swym wyglądem gałązki mchu, a charakterystycznych dla dwutiobenzoesanu benzylidenu. Takim dwusiarczkiem, zawierającym, jak później udało nam się stwierdzić około 3,5% dwutiobenzoesanu benzylidenu posługiwaliśmy się do niżej opisanych doświadczeń. W celu jego otrzymania przerobiliśmy ogółem 88 g  $K_2S \cdot 5H_2O$ , dostając 54 g potrzebnego nam preparatu, co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

2. *Dwusiarczek dwubenzoylu i dwu-*n*-propyloamina.* Do 25 g dwusiarczku dwubenzoylu, rozpuszczonych w około 200 cm<sup>3</sup> benzenu, dolano 9,2 g (stos. 1:1) świeżo przedestylowanej dwu-*n*-propyloaminy (temp. wrz. 109,5—111°, 746 mm Hg). Roztwór żółkł odrazu i nieco się rozgrzał; po kilku godzinach poczęły wydzielać się z niego niewielkie ilości siarkowodoru. Po 5 dniach oddzielono od tego roztworu  $\frac{1}{4}$  całości, resztę zaś pozostawiono nadal w temp. pokojowej, w kolbie z chłodnicą powietrzną.

Wzięta próba została wyklócona z  $2n Na_2CO_3$ , poczem oddzieliliśmy roztwór wodny od benzenowego. Roztwór wodny o barwie intensywnie żółtej odparowano na łaźni wodnej do sucha, pozostałość została wyciągnięta bezwodnym alkoholem, po jego zaś odparowaniu otrzymaliśmy pomarańczowy osad w postaci igiełek, mający bardzo znaczne podobieństwo do kryształków tiobenzoesanu sodowego. Rozpuściliśmy go w wodzie i utleniliśmy roztworem jodu w jodku potasowym, otrzymując biały osad krystaliczny, który po przekrystalizowaniu z gorącego acetonu tak



na podstawie swego wyglądu pod mikroskopem, temp. topn. około  $130^{\circ}$ , jak i własności dawania z odrobiną sody powyżej swej temp. topn. czerwonej cieczy, okazał się dwusiarczkiem dwubenzoylu. W ten sposób zatem została ustalona w pobranej próbie obecność kwasu tiobenzoesowego.

Z porcji głównej roztworu benzenowego siarkowodór przestał się wydzielać dopiero po 44 dniach; odsączono od znajdujących się na dnie kryształków siarki i wyklócano w ciągu kilku godzin ze świeżo zredukowanymi wiórkami miedzianymi—tą drogą usunęliśmy z roztworu zarówno rozpuszczoną w nim siarkę, jak i kwas tiobenzoesowy. Po odparowaniu benzenu pozostała gęsta ciecz oleista z niewielką ilością osadu krystalicznego. Osad został odessany i oczyszczony przez krystalizację z acetonu. Pokazało się, że była to mieszanina niewielkiej ilości dwusiarczku dwubenzoylu z produktem o temp. topn.  $139,5 - 140,5^{\circ}$ . Ten, zmieszany z dwutiobenzoesanem benzylidenu, topniał bez zmiany, co świadczyło, że jest to właśnie dwutiobenzoesan benzylidenu, znajdujący się jako domieszka w używanym przez nas do reakcji dwusiarczku dwubenzoylu.

Ciecz oleista została poddana destylacji, najprzód pod ciśn. 12 mm Hg, wrząc w temp.  $156 - 156,5^{\circ}$ , następnie pod ciśn. zwykłym (746 mm Hg), destylując się w granicach temp.  $288 - 293^{\circ}$ , główna zaś frakcja w temp.  $290 - 291^{\circ}$ .

Analizy na azot dały wyniki następujące:

I. Z 0,1901 g produktu otrzymano 12 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, 746,8 mm Hg,  $t$   $21^{\circ}$ .

II. Z 0,1290 g " " 7,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, 744,0 mm Hg,  $t$   $20^{\circ}$ .

Dla C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON obliczono N — 6,83%.

znaleziono I N — 7,02%.

II N — 6,89%.

Dane powyższe są wystarczające do stwierdzenia, że badana substancja jest to N.N-*n*-dwupropyloamina kwasu benzoowego.

20 g dwusiarczku dwubenzoylu i 7,37 g *n*-dwupropyloaminy (stos. 1:1) w 150 cm<sup>3</sup> benzenu ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą aż do zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, co nastąpiło po 7,5 godzinach. Roztwór wyklócono z 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; warstwę wodną, słabo zabarwioną na kolor żółty, wyparowano do sucha, otrzymując, oprócz sody, bardzo nieznaczny ilość typowych pomarańczowych kryształków tiobenzoesanu sodowego. Z warstwy benzenowej po wyparowaniu rozpuszczalnika uzyskaliśmy ciecz oleistą oraz osad krystaliczny. Ciecz została utożsamiona z otrzymaną w doświadczeniu poprzednim N,N-*n*-dwupropyloaminą kwasu benzoowego, osad stanowił dwusiarczek dwubenzoylu z domieszką dwutiobenzoesanu benzylidenu.

4 g dwusiarczku dwubenzoylu i 1,5 g *n*-dwupropyloaminy (stos. 1:1) w 100 cm<sup>3</sup> suchego acetonu ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 18 godzin, do końca wydzielania się siarkowodoru. W czasie ogrzewania następowały zmiany barwy roztworu: od żółtej po



czątkowo przez zieloną, niebieską do granatowej. Po odparowaniu acetonu i oczyszczeniu otrzymanych produktów były one identyczne z substancjami, które powstały w doświadczeniach poprzednich.

3. *Dwusiarczek dwubenzoylu i metyloanilina.* 20 g dwusiarczku dwubenzoylu i 7,8 g metyloaniliny (stos. 1 : 1) w 150 cm<sup>3</sup> benzenu ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 27 godzin, aż do zaprzestania wydzielania się siarkowodoru. Benzen oddestylowano; pozostała jasno żółta ciecz oleista z osadem siarki. Po odsączeniu osadu ciecz, mającą odczyn kwaśny, wyklócono z 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, otrzymując z tego roztworu po zakwaszeniu kwasem solnym ślady kwasu benzoowego; a następnie wyciągano kilkakrotnie na gorąco eterem naftowym. Otrzymana z wyciągów po odparowaniu eteru naftowego ciecz, pobudzona przez pocieranie pręcikiem szklanym, po pewnym czasie zakrzystalizowała. Przez traktowanie tego materiału zimnym alkoholem wyodrębniliśmy z niego niewielkie ilości nierozpuszczalnego w tym rozczynniku dwusiarczku dwubenzoylu; poczem pozostałość przekrzystalizowaliśmy kilkakrotnie z eteru naftowego, otrzymując w wyniku lśniące, białe kryształki w postaci pryzmatów o temp. topn. 57,5 — 59°. Po stwierdzeniu, że powyższa substancja rozpuszcza się w gorącej wodzie, jest bardzo łatwo rozpuszczalna w alkoholu etylowym, dobrze w eterze naftowym, w benzenie, wykonaliśmy z nią próbę Liebermanna<sup>5)</sup>, zastosowaną przez C. Neundlingera<sup>6)</sup> do charaktetystyki N,N-metylofenyloaminy kwasu benzoowego. 2 g substancji, rozpuszczonej w roztworze alkoholowym wodorotlenku potasowego, destylowano z parą wodną, ciecz oleistą z destylatu wyciągnięto eterem; do pozostałego po jego odparowaniu produktu (0,9 g) dodano stałego azotynu sodowego; po kilkunastu godzinach zadano stęż. kwasem siarkowym i kawałeczkiem fenolu — silnie ogrzano; gdy następnie mieszaninę rozcieńczono wodą i zalkalizowano, wystąpiło zabarwienie niebieskie. Ten dodatni wynik próby oraz zgodna z danymi literatury temp. topn. świadczą, że mieliśmy do czynienia z N,N-metylofenyloaminą kwasu benzoowego.

4. *Dwusiarczek dwubenzoylu i dwufenyloamina.* 4 g dwusiarczku dwubenzoylu i 2,5 g dwufenyloaminy (stos. 1 : 1) w 100 cm<sup>3</sup> ksylenu ogrzewano do wrzenia przez 6 godzin. W tym czasie żadnych zmian w wyglądzie cieczy nie zauważyliśmy, ani nie stwierdziliśmy wydzielania się siarkowodoru. Po oddestylowaniu ksylenu z pozostałości wyciągnęliśmy zimnym alkoholem około 2,5 g dwufenyloaminy; resztę zaś, w alkoholu nierozpuszczalną, stanowił dwusiarczek dwubenzoylu w ilości 3,8 g.

### Streszczenie.

W pracy niniejszej zostało zbadane współdziałanie pewnych amin drugorzędowych z dwusiarczkiem dwubenzoylu. Reakcja z *n*-dwupropy-



loaminą dała w wyniku bezpośrednim nienotowaną dotychczas w literaturze N,N-*n*-dwupropyloaminę kwasu benzoesowego, ciecz o temp. wrz. 290—291° (746 mm Hg) i 156—156,5° (12 mm Hg) oraz kwas tiobenzoesowy. Z metyloaniliny i dwusiarczku dwubenzoylu wytworzyła się N,N-metylofonyloamina kwasu benzoesowego i kwas tiobenzoesowy. Dwufenyloamina do reakcji nie weszła. Procesy, jakie zachodziły, są analogiczne do zjawisk, obserwowanych podczas działania amonjaku lub amin pierwszorzędowych na siarczki kwasowe. Nadto należy stwierdzić, że drugorzędowe aminy alifatyczne reagują najłatwiej, alifatycznoaromatyczne trudniej, aminy zaś czyste aromatyczne w warunkach stosowanych w pracy niniejszej nie reagują zupełnie.

Zakład Chemii Organicznej  
Politechniki Warszawskiej.

---

### R é s u m é.

Les auteurs ont étudié la réaction du disulfure de dibenzoyle avec quelques amines secondaires. Avec la *n*-dipropyl-amine on a obtenu comme produit direct de la réaction le N,N-*n*-dipropyl-amide benzoïque, liquide encore pas décrit [Éb. 290—291° (746 mm Hg), 156—156,5° (12 mm Hg)] et l'acide thiobenzoïque. Le même acide et le N,N-méthyl-phényl-amide benzoïque se forment dans la réaction avec la méthyl-aniline. La diphenyl-amine n'entre pas en réaction avec le disulfure de benzoyle. Les phénomènes accompagnant la réaction sont analogues à ceux qui ont lieu quand on fait agir sur les disulfures d'acides l'ammoniaque ou bien les amines primaires. On peut constater en outre, que la réaction avec les amines secondaires aliphatiques est la plus facile, qu'elle l'est moins avec les alcoyl-aryl-amines et que les amines secondaires aromatiques dans les conditions de notre travail ne réagissent point avec le disulfure de dibenzoyle.

Laboratoire de Chimie Organique  
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

---

### P R Z Y P I S Y.

1) Engelhardt, Latshinoff, Malyscheff, Z. 14, 353 (1868); 2) M. Busch, A. Stern, B. 29, 2148 (1896); 3) Fromm, A. 348, 144 (1906); 4) Bergmann, B. 53, 979 (1920); 5) Liebermann, B. 3, 457 (1870); 7, 287, 800 (1874); 6) C. Neudlinger, A. 409, 185 (1915).

---