

## O działaniu benzamidu i acetamidu na dwusiarczek dwubenzoilu.

Action de la benzamide et de l'acétamide sur le disulfure de dibenzoyle.

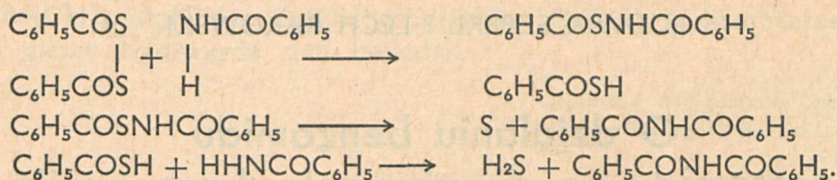
(Resumé v. p. 412.)

(Otrzymano 25. IV. 1939 r.)

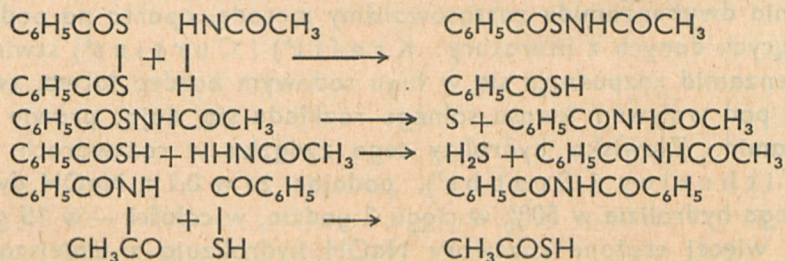
Uważając za wyjaśnione działanie amoniaku oraz amin pierwszo- i drugorzędowych na dwusiarczek dwubenzoilu, a to dzięki pracom Engelhardta, Łacznowa i Małyszewa<sup>1)</sup>, Buscha i Sterna<sup>2)</sup> Fromma<sup>3)</sup>, Szperla i Wasilewskiej<sup>4)</sup>, zbadaliśmy reakcje, zachodzące pomiędzy dwusiarczkiem dwubenzoilu i amidem kwasu benzoowego, jak również i amidem kwasu octowego.

Ogrzewanie do wrzenia w ciągu dosyć długiego czasu amidu kwasu benzoowego i dwusiarczku dwubenzoilu, a to w roztworze acetonu nie spowodowało żadnych zmian w materiałach wyjściowych. Te same natomiast substancje, ogrzewane do wrzenia w roztworze ksylenowym, przereagowały ze sobą tak, że jako produkty reakcji wyodrębniliśmy siarkę, siarkowódór, drugorzędowy amid kwasu benzoowego i kwas benzoowy. Do wydzielenia dwubenzamidu zastosowaliśmy metodę, opartą na podstawie następujących danych z literatury: Krafft<sup>5)</sup> i Curtius<sup>6)</sup> stwierdzili, że dwubenzamid rozpuszcza się w ługu sodowym bardzo łatwo, tworząc sól, a ta pod wpływem kwasu solnego rozkłada się, dając prawie czysty dwubenzamid. Zjawisko hydrolizy tego związku w roztworach NaOH badali Titherley i Stubbs<sup>7)</sup>, podając, że w 0,1 n NaOH dwubenzamid ulega hydrolizie w 50% w ciągu 2 godzin, w całości — w 15 godzin, oraz, że więcej stężone roztwory NaOH hydrolizują z mniejszą szybkością.

Otrzymane przez nas wyniki dowodzą, że reakcja pomiędzy dwusiarczkiem dwubenzoilu i benzamidem zachodzi praktycznie dopiero w stosunkowo wyższych temp., a jej przebieg może być tłumaczony w sposób następujący: początkowy etap stanowi wytworzenie się tiobenzamidu i kwasu tiobenzoesowego; produkt pierwszy rozpada się w chwili wytworzenia na siarkę i dwubenzamid, kwas tiobenzoesowy reaguje z benzamidem, dając siarkowódór i dwubenzamid, może też częściowo ulegać utlenieniu na dwusiarczek dwubenzoilu i hydrolizować się na kwas benzoowy; niewielkie ilości tego kwasu powstają także wskutek hydrolizy dwubenzamidu.



Ze współdziałania w takich samych warunkach, jak opisane poprzednio, dwusiarczku dwubenzoilu i acetamidu zostały wyodrębnione produkty następujące: siarka, siarkowódór, acetylobenzamid, dwubenzamid, kwas benzoesowy i kwas octowy. Poszukiwanie acetylobenzamidu nie mogło być prowadzone w sposób, zastosowany do wyodrębnienia dwubenzamidu, a to z powodu znacznej szybkości hydrolizy acetylobenzamidu w wodnych roztworach NaOH. Cytowani wyżej badacze wyliczyli, że pod wpływem 0,1 n NaOH hydroliza w 50% następuje w ciągu 4 minut, całkowita — w 28 minut. Przebieg głównych zjawisk chemicznych jest tu niewątpliwie taki sam, jak w przypadku opisanym wyżej, a więc powstawanie z dwusiarczku dwubenzoilu i acetamidu kwasu tiobenzoesowego i tioacetylobenzamidu, który, tracąc siarkę, przechodzi w acetylobenzamid, a kwas tiobenzoesowy z acetamidem wytwarza nowe ilości tegoż drugorzędowego amidu oraz siarkowódór. Jednakże obecność w produktach reakcji kwasu octowego i dwubenzamidu, a także niezmiernie mała wydajność acetylobenzamidu skłania do wniosku o odbywaniu się jeszcze jednej reakcji, a mianowicie pomiędzy acetylobenzamidem i kwasem tiobenzoesowym z wytworzeniem się dwubenzamidu i kwasu tiooctowego. Procesy te można ująć w równania następujące:



### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

**Materiały wyjściowe:** Dwusiarczek dwubenzoilu, otrzymany metodą, podaną przez jednego z nas<sup>8)</sup>, o t. t. 134—135°; benzamid, krystalizowany z alkoholu (96%), topn. w 127—128°; acetamid, poddany destylacji, o t. t. 81—82°; aceton, zadany sodą i suszony nad chlorkiem wapnia, ksylen handlowy, destylowany znad sodu.

**Działanie benzamidu na dwusiarczek dwubenzoilu.** a) W acetonie: 13,7 g (0,05 m) dwusiarczku dwubenzoilu, 6,1 g (0,05 m) benzamidu w 150 cm<sup>3</sup> acetonu ogrzewano do wrzenia w ciągu 40 godzin. Oprócz lekkiego żółtk-

nięcia cieczy żadne inne zmiany nie nastąpiły, siarkowodór nie wydzielał się. Po oddestylowaniu acetonu pozostałą masę krystaliczną zadano 100 cm<sup>3</sup> 1 n NaOH. W części rozpuszczonej znajdował się tylko benzamid, część nie rozpuszczoną stanowił dwusiarczek dwubenzoilu. b) W ksylenie: 22 g dwusiarczku dwubenzoilu (0,08 m), 9,7 g (0,08 m) benzamidu i 200 cm<sup>3</sup> ksyleny ogrzewano do wrzenia. Po 15 minutach z pozostałej cieczy zaczął wydzielać się siarkowodór, co trwało około 40 godzin. Następnie ogrzewać zaprzestano, oddestylowano ksylen, pozostały materiał krystaliczny zadano 1 n NaOH i szybko odessano od części nie rozpuszczonej, wprowadzając odsysającą się ciecz do 2n HCl. Wypadł biały osad krystaliczny, który po przemyciu wodą został rozpuszczony w alkoholu. Z tego roztworu, dodając stopniowo wody, wytrącano oddzielne frakcje. Postępując w ten sposób, otrzymano 4,6 g substancji o t. t. 147,5—148,5° oraz pewną ilość produktu, o t. t. 121—122°, mającego wszystkie cechy kwasu benzoowego.

*Analiza* na azot substancji o t. t. 147,5—148,5° dała wyniki następujące:

I. Z 0,1179 g substancji otrzymano 6,3 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 762 mm Hg).

II. Z 0,1677 g substancji otrzymano 8,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 756 mm Hg).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N obl. N — 6,22%; znal. I. N — 6,28%, II. N — 6,23%.

Z powyższego wynika, że otrzymana substancja jest to dwubenzamid.

Z części materiału, nie rozpuszczonej w ługu sodowym, usunięto przez wyklócanie z zimnym alkoholem pozostały benzamid, po czym wykonano próbę jakościową na obecność azotu z rezultatem ujemnym, który dowiódł braku trójbenzamidu. Resztę nierozpuszczalną zarówno w ługu sodowym, jak i w zimnym alkoholu stanowił dwusiarczek dwubenzoilu i siarka.

*Działanie acetamidu na dwusiarczek dwubenzoilu:* Roztwór 22 g (0,08 m) dwusiarczku dwubenzoilu i 9,44 g (0,16 m), acetamidu w 100 cm<sup>3</sup> ksyleny był ogrzewany do wrzenia. Roztwór szybko nabiera barwy ciemno wiśniowej i poczyną się z niego obficie wydzielać siarkowodór. Po 30 godzinach ogrzewania połowę roztworu poddano badaniom. Ponieważ odczyn cieczy był kwaśny, wyklócono ją do zobojętnienia z 5% roztworem NaHCO<sub>3</sub>, oddzielając wytrąconą w niewielkiej ilości siarkę. Z roztworu wodnego przez wyklócanie z eterem otrzymano ciecz oleistą (0,5 g), po destylacji (t. wrz. 222—225°) krystalizującą, która okazała się acetamidem. Pozostały roztwór wodny został zakwaszony 2 n HCl, wskutek czego wypadł kwas benzoowy (4,77 g), a przesącz po jego oddzieleniu, wyekstrahowany eterem, dał jeszcze niewielką ilość kwasu benzoowego oraz kwasu octowego, rozpoznanego po silnym swoistym zapachu. Z roztworu ksylenowego wyparowano w próżni rozpuszczalnik i stałą pozostałość potraktowano 50 cm<sup>3</sup> alkoholu. Część nie rozpuszczoną stanowił dwusiarczek dwubenzoilu; z roztworu, drogą krystalizacji cząstkowej wyodrębniono 0,1 g dwubenzamidu o t. t. 145—147,5°, oraz 0,3 g substancji, która po przekrystalizowaniu z benzenu topiła się w 114—115°. Próba na zawartość azotu dała wynik dodatni, a mieszanka tego produktu z acetylobenzami-

dem (t. t. 111—114°) topniała w 112—115°. Te dane pozwalają mniemać, że był to acetylobenzamid.

### Streszczenie.

W pracy niniejszej są opisane spostrzeżenia, dotyczące działania dwusiarczku dwubenzoilu na benzamid i acetamid.

Współdziałanie benzamidu i dwusiarczku dwubenzoilu nie zachodzi w roztworze acetonowym, ogrzewanym do wrzenia, natomiast we wrzącym roztworze ksylenowym, dając w rezultacie siarkę, siarkowodór, dwubenzamid i kwas benzoesowy.

W warunkach analogicznych z dwusiarczku dwubenzoilu i acetamidu powstają: siarka, siarkowodór, acetylobenzamid, dwubenzamid, kwas benzoesowy i kwas octowy. Bardzo mała wydajność acetylobenzamidu, a także powstawanie dwubenzamidu i kwasu octowego znajdują swe wytłumaczenie w podanym w tekście procesie ubocznym.

Zakład Chemii Organicznej  
Politechniki Warszawskiej.

### Résumé.

Les auteurs décrivent leurs observations sur l'action du disulfure de dibenzoyle sur la benzamide et l'acétamide.

La réaction de la benzamide et du disulfure de dibenzoyle n'a pas lieu en solution d'acétone bouillante; en solution xylénique portée à l'ébullition il se forme du soufre, du sulfure d'hydrogène, de la dibenzamide et de l'acide benzoïque.

Dans des conditions analogues, l'action de l'acétamide sur le disulfure de dibenzoyle fournit comme produits: le soufre, le sulfure d'hydrogène, l'acétyl-benzamide, les acides benzoïque et acétique. L'insuffisance de rendement d'acétyl-benzamide et la formation de la dibenzamide et d'acide acétique au cours de la réaction s'expliquent par un processus secondaire décrit dans ce mémoire.

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

### PRZYPISY.

- 1) Engelhardt, Łacznow i Małyszew, Z. Chem. **14**, 353 (1868);
- 2) M. Busch i A. Stern, Ber. **29**, 2148 (1896);
- 3) Fromm, Ann. **348**, 144 (1906);
- 4) L. Szperl i M. Wasilewska, Roczniki Chem. **16**, 207 (1936);
- 5) F. Krafft, Ber. **23**, 2392 (1890);
- 6) T. Curtius, Ber. **23**, 3039 (1890);
- 7) A. Titherley i L. Stubbs, J. Chem. Soc. **105**, 306 (1914);
- 8) L. Szperl, Roczniki Chem. **10**, 517 (1930).