UDC 547.582' 122.32

152. 伊藤 麿： アシルチオ硫酸ナトリウムの合成とその性質および応用 (第2報^{*1})

ベンゾイルチオ硫酸ナトリウムの反応性

Akira Ito: Synthesis, Properties, and Application of Sodium Acylthiosulfate. II.
Reactivity of Sodium Benzoylthiosulfate.(Takamine Laboratory, Sankyo Co., Ltd.^{*2})

Sodium benzoylthiosulfate undergoes thermal decomposition to form benzoyl disulfide and benzoic acid, quantitatively in alkaline solution, and benzoyl disulfide and benzoic acid in acid solution. Sodium benzoylthiosulfate acts as a good benzoylation agent for phenols, thiophenols, and aniline, but does not react well with alcohols. It is more reactive than benzoyl chloride.

(Received September 20, 1961)

著者は第1報^{*1}で塩化ベンゾイルとチオ硫酸ナトリウムとから新規な sodium benzoylthiosulfate (I) を合成し、さらにその芳香族、異項環系および脂肪族類似化合物を合成した。そこで (I) の反応性を検討するためにその熱分解および加水分解反応を調べたところ (I) は熱分解により benzoyl disulfide (II) を、またアルカリ性溶液では定量的に安息香酸を生成し、酸性では主として (II) と安息香酸を生成することが明らかとなった。したがって (I) は水酸基、アミノ基およびメルカプト基などのベンゾイル化剤に用いることが期待されるのでフェノール類、メルカプトタン類、アルコール類、アミン類のベンゾイル化反応を試みたところベンゾイル化剤として使用することができ、さらに塩化ベンゾイルよりも反応性が大であることが明らかになった。

熱分解および加水分解 (I) を 150° で5分間加熱すると安息香酸、チオ安息香酸は得られないで大部分が (II) になることが明らかになった。(I) が明瞭な一定の融点を示さないことを前述^{*1}したがこれは融点測定の際にこのような熱分解をおこすためと考えられる。

(I) のような RCOSSO_3Na 型化合物はアルカリ性でどのような分解を示すか検討する目的で、まず 0.01N 水酸化ナトリウム溶液と5分間振盪後酸性にすると計算量の 90% に達する安息香酸が得られた。また (I) は酸性のままではヨウ素を消費しないが、アルカリ処理後中性にするとヨウ素を消費し、アルカリ性によってチオ硫酸ナトリウムが生成していることがうかがわれ、その量は計算量の 98% に達する。以上の結果より (I) はアルカリ性において (1) 式によって加水分解されることが考えられるがさらにポーログラフによってこれを実証することができた。すなわち Kolthoff¹⁾ の方法にしたがって前記のアルカリ処理液を pH 5 にして測定したところ半波電位 $E_{1/2} = -0.530 \text{ V}$ の酸化波が出現し、これはチオ硫酸ナトリウムの酸化波と同等であった。なおその波高より (1) 式が定量的に進行していることを確認した。これによつて (I) はアルカリ性によって disulfide を生成することなく、定量的に安息香酸とチオ硫酸ナトリウムを生成することが確認された。

つぎに酸性溶液における分解を検討した。すなわち (I) を約 0.05N 塩酸にとかしたものは 10 分間 50° に加

^{*1} 第1報：本誌 82, 866(1962).^{*2} Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) I. M. Kolthoff, C. S. Miller: J. Am. Chem. Soc. 63, 1405(1941).

温しても分解をおこさなかったが、100°に 40 分間加熱するとアルカリ性の場合と異なり (II) を生成し、そのほかに安息香酸と二酸化イオウおよび少量のイオウを生成した。(II) の生成は (I) の S-S 結合の分裂を意味するものと考えられアルカリ性における C-S 結合の分裂と異なっている。しかし酸性の場合には (II) のほかに安息香酸が得られるがこれは (I) の一次分解物か (II) の分解物か知るために (II) を同濃度塩酸溶液中で加熱したところ原料がほとんど 100% 回収される。これより安息香酸は (II) の分解物ではなく (I) の一次分解物であることは確かである。したがって酸性の場合には (I) は (2b) 式により (II) を生成するほかにアルカリ性の場合と同様な (2a) 式によっても分解することが明らかになった。また前述の反応においてイオウの生成を認めたことはチオ硫酸の生成をうらづけ、したがってこのことも (2a) 式の分解を支持するものである。

ベンゾイル化反応 (I) の加水分解反応よりこれがアルカリ性で定量的に安息香酸とチオ硫酸ナトリウムに分解することが明らかになったので (I) は水酸基、アミノ基およびメルカプト基などのベンゾイル化剤になり得ることが期待される。このような見地からフェノール類、メルカプタン類、アルコール類およびアミン類のベンゾイル化反応を検討した。フェノール類を当量のアルカリ水溶液にとかし、とけない場合は懸濁して (I) を加えていくとほとんど添加と同時に新しい結晶を析出する。このようにして phenol, 4-chlorophenol, β -naphthol よりそれぞれ mp 70° の柱晶, mp 93~94° の板晶, mp 106~107° の針晶を Table I のようにそれぞれ 95, 89, 63% の収率で得た。各生成物の融点はそれぞれ文献記載の phenyl benzoate²⁾, 4-chlorophenyl benzoate,³⁾ 2-naphthyl benzoate⁴⁾ の融点に一致した。フェノール類と同様にメルカプタン類に (I) を反応させた。thiophenol より mp 57° の針晶を 78% の収率で得、融点は文献記載の phenyl thiobenzoate⁵⁾ の融点に一致した。また 1-hexanethiol より bp_{1.5} 136~138° の液体が 53% の収率で得られた。これの分析値は C₁₃H₁₈OS に一致し、その IR は Nyquist⁶⁾ がチオ安息香酸エステルについて assign しているのと同様に 1665, 1200, 917 cm⁻¹ に $\nu_{C=O}$, ν_{C-S} , ν_{S-S} に基づくと考えられる強い吸収を示すことから hexyl thiobenzoate が生成

Table I. R-COC₆H₅

R	m.p. (°C)		Yield (%)	Formula	Analysis (%)					
	Found	Literature			Calcd.			Found		
					C	H	N (or Cl, S)	C	H	N (or Cl, S)
C ₆ H ₅ O	70	70 ²⁾	95	C ₁₃ H ₁₀ O ₂	78.77	5.09		78.60	5.23	
4-ClC ₆ H ₄ O	93~94	94 ³⁾	89	C ₁₃ H ₉ O ₂ Cl	67.11	3.90	15.24	67.15	4.10	15.46
106~107	106 ⁴⁾	63	C ₁₇ H ₁₂ O ₂	82.24	4.87		82.44	4.94	
C ₆ H ₅ S	57	57 ⁵⁾	78	C ₁₃ H ₁₀ OS	72.87	4.70	14.96	72.71	4.55	14.98
CH ₃ (CH ₂) ₅ S	bp _{1.5} 136~138		53	C ₁₃ H ₁₈ OS	70.22	8.16	14.42	70.24	8.07	14.65
C ₆ H ₅ NH	163~164	163 ⁹⁾	63	C ₁₃ H ₁₁ ON	79.16	5.62	7.10	79.10	5.78	7.08
159~161	161 ¹⁰⁾	85	C ₁₇ H ₁₃ ON	82.57	5.30	5.66	82.52	5.35	5.50
C ₂ H ₅ O	b.p. 212~213	b.p. 211~212 ⁷⁾	4.7	C ₉ H ₁₀ O ₂	71.98	6.71		71.79	6.50	
CH ₂ O	72~73	73~74 ⁶⁾	5.9	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	71.10	5.22		71.30	5.03	
CH ₂ O										

2) W. J. Wohlleben : Ber. 42, 4370(1909).

3) 井川 : 本誌 79, 271(1959).

4) W. Köenig, R. W. Carl : Ber. 24, 3889(1924).

5) A. W. Chapman : J. Chem. Soc. 1926, 2298.

6) R. A. Nyquist, W. J. Potts : Spectrochim Acta 7, 514(1959).

7) C. C. Price, J. J. Hgdrock : J. Am. Chem. Soc. 74, 1944(1952).

8) S. Gabriel, T. Heyman : Ber. 23, 2498(1890).

9) H. Hübner : Ann. 208, 292(1881).

10) H. Ley : Ber. 34, 2629(1901).

したことは確実である。またエタノール、エチレングリコールよりそれぞれ bp 212~213° の液体, mp 72~73° の結晶を 4.7, 5.9% の低収率で得た。両者の沸点または融点はそれぞれ文献記載の ethyl benzoate⁷⁾, ethylene glycol dibenzoate⁸⁾ のそれに一致する。アルコールのベンゾイル化の収率は前述のフェノール、メルカプタンに比し著しく悪く、(I) のアルコールに対する反応性はフェノール、メルカプタンに比しはなほ劣るようである。アミン類と (I) の等モルをエタノール中加熱反応させ aniline, 2-naphthylamine よりそれぞれ mp 163~164° の針晶, mp 159~161° の板晶を 63, 85% の収率で得た。両者の融点は文献記載の benzanilide,⁹⁾ N-(2-naphthyl)benzamide¹⁰⁾ のそれに一致した (Table I)。

反応速度 一般にベンゾイル化剤としては塩化ベンゾイル、無水安息香酸がよく用いられるが、なかでも塩化ベンゾイルが最も普遍的である。前述のように sodium benzoylthiosulfate (I) がベンゾイル化剤になることがわかったので塩化ベンゾイルの反応速度と比較した。まずフェノールとの反応速度を測定し、その結果 (I) は 30 秒に約 90% が反応するが、塩化ベンゾイルは 90% に達するには 50 分を要した (Fig. 1)。

Fig. 1.
Velocity of Formation of Phenyl benzoate

I : Sodium benzoylthiosulfate
II : Benzoyl chloride

ついでアニリンとの反応速度を検討したがその結果 5 分後で (I) は 42.4%, 塩化ベンゾイルは 33.4% 反応し前者の反応性が僅かながら大きいことが明らかとなった。

以上の結果つぎのことが明らかとなった。

1) sodium benzoylthiosulfate は熱分解により benzoyl disulfide, アルカリ性溶液では定量的に安息香酸を生成し、酸性では主として benzoyl disulfide と安息香酸が生成する。

2) sodium benzoylthiosulfate は塩化ベンゾイルと異なり、アルコールとは反応し難いが、フェノール、メルカプタン、アニリンなどのベンゾイル化剤としては使用することができ、さらに塩化ベンゾイルより反応性が大である。

実 験 の 部

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ の熱分解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 1 g を 150° で 5 min 加熱, CHCl_3 で抽出後 10% NaOH と振り, CHCl_3 層を蒸発乾固, 残留物を EtOH より再結晶して mp 131° の benzoyl disulfide の粗結晶 0.39 g (収率 68%) 微桃黄色針状結晶, さらに再結すると mp 133~134° の無色針状結晶を得。Westlake¹¹⁾ の方法を追試して得たものと IR は一致し, 混融しても融点降下しない。アルカリ水溶液層を酸性とし CHCl_3 抽出してもなにも得られない。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ のアルカリ分解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 1 g を水 5 cc に溶解し, 30% NaOH で pH 12 に調節, 5 min 振り, HCl で pH 1 とすると針状結晶析出 (収量 0.48 g)。EtOH より再結晶, mp 121~122° の BzOH 0.46 g を得 (収率 90%)。純品の BzOH と IR は一致し, 混融しても融点降下しない。さきのアルカリ分解液を HCl で pH 6.4 に中和後 0.01N ヨウ素液で滴定。0.01N ヨウ素消費量は 40.8 cc (計算量の 98%)。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ はヨウ素を消費しない。また Kolthoff¹⁾ の方法に準じて pH 5 のリン酸緩衝液中で飽和 Hg_2SO_4

11) H. E. Westlake, G. Daugherty: J. Am. Chem. Soc. 67, 1861(1945).

電極 ($\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) を対極としたとき, $1 \times 10^{-3}N$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の酸化波は $E_{1/2} = -0.530$ V となり, その濃度と波高が直線関係にある. HCHO の添加により SO_3^{2-} の影響を防止して $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が定量できることを確認. つぎに $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ を $0.1N$ NaOH に溶かして $1 \times 10^{-3}M$ 濃度とし, 20 min 室温放置. 試料の 20 倍量に相当する HCHO を加えて pH 5 のリン酸緩衝液中でポーログラムを測定, $E_{1/2} = -0.530$ V の酸化波が出現. 波高より算出し $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度は $1.06 \times 10^{-3}M$ である (計算値の 106%). 実験に使用したポーログラフは柳本製 PA 102 型. 滴下 Hg 電極は $m = 1.092 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$, $t = 4.32 \text{ sec}$, $25 \pm 0.1^\circ$ で行なう.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ の酸分解 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 1 g を水 5 cc に溶解し, 30% HCl で pH 1.4 に調節, 50° で 10 min 放置後 CHCl_3 で抽出しても分解物は得られず. 反応液を低温乾固したものの IR は $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ のそれと一致. 同溶液を 100° で 40 min 加熱すると SO_2 を発生し, 無色針状結晶 0.15 g と紅色塊状物 0.36 g および僅少の S を析出. おおの EtOH より再結. mp 122° の BzOH の針状結晶と mp $133 \sim 134^\circ$ の benzoyl disulfide の板状結晶を得, それぞれの純品と IR は一致し, 混融しても融点の降下を認めない. benzoyl disulfide 0.5 g を水 10 cc に分散し 30% HCl で pH 1.4 に調節, 100° で 40 min 加熱, NaHCO_3 で pH 8.2 に調整後濾過, 水洗乾燥. mp 133° の benzoyl disulfide を 0.5 g 回収. その純品と混融しても融点降下を認めない.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ の benzoyl 化速度 試薬 $0.5N$ PhOH 溶液. 4.7 g の PhOH を N NaOH 50 cc に溶かし水で 100 cc とする. N $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$: $0.5N$ PhOH 10 cc に N $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 10 cc を添加, 一定時間室温で振り濾過, 水洗乾燥したものを実験とし, これを CS_2 に溶かして IR により phenyl benzoate の生成量を定量. 使用波長は 1742 および 710 cm^{-1} . BzCl を用いるときは $0.5N$ PhOH 10 cc に BzCl 1.4 g を加え以後の操作は $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ のときと同様.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 法

反応時間 (分)	0.5	2.5	5	10	20
phenyl benzoate 生成量 (g)	0.88	0.87	0.88	0.89	0.87
収 率 (%)	87.7	88.2	89.3	90.0	87.5

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 法

反応時間 (分)	5	10	20	30	50
phenyl benzoate 生成量 (g)	0.30	0.45	0.60	0.72	0.88
収 率 (%)	30.0	45.6	60.6	72.7	89.3

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ による benzanilide の生成速度 おおのアニリン 1 g を水 50 cc に分散させて 10° に冷却, 激しくかきまぜながら BzCl 3 g または $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 5.2 g を少量の水に溶かしたものを一度に加える. 5 min 後急速に濾別, 水洗後両者とも同量の EtOH より再結晶. BzCl から mp $162 \sim 163^\circ$ の結晶 0.7 g を得 (収率 33.4%). $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ から mp $162 \sim 163^\circ$ の結晶 0.87 g を得 (収率 42.4%).

Phenyl benzoate PhOH 3 g と NaOH 1.27 g を水 35 cc に溶かしかきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 9.12 g を添加. 反応中 NaOH で pH 11 に調節. 析出物を濾別, 水洗後 EtOH より再結晶. mp 70° の柱状結晶 6.0 g (収率 95%). $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ Anal. Calcd. C 78.77, H 5.09. Found C 78.60, H 5.23.

4-Chlorophenyl benzoate 4-chlorophenol 3 g と NaOH 1 g を水 35 cc に溶かしかきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 7 g を添加. 析出物を濾別, 水洗後 EtOH より再結晶. mp $90 \sim 91^\circ$ の板状結晶 4.8 g を得 (収率 89%). さらに EtOH より再結すると mp $93 \sim 94^\circ$. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ Anal. Calcd. C 67.11, H 3.90, Cl 15.24. Found C 67.15, H 4.10, Cl 15.46.

2-Naphthol benzoate β -naphthol 3.4 g と NaOH 1 g を水 35 cc に溶かし, かきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 6.8 g を添加. 析出物を濾別, 水洗後 EtOH より再結晶. mp $106 \sim 107^\circ$ の針状結晶 3.7 g を得 (収率 63%). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Anal. Calcd. C 82.24, H 4.87. Found C 82.44, H 4.94.

Phenol thiobenzoate thiophenol 3 g と NaOH 1.1 g を水 55 cc に加えかきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 7.9 g を添加. 析出物を濾別, 水洗後 EtOH より再結晶. mp 57° の針状結晶 4.5 g を得 (収率 78%). $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}$ Anal. Calcd. C 72.87, H 4.70, S 14.96. Found C 72.71, H 4.55, S 14.98.

Hexyl thiobenzoate 1-hexanethiol 12 g と NaOH 4.1 g を水 130 cc に加えかきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 29.3 g を添加. 析出物を Et_2O で抽出後減圧蒸留. bp_{1.5} $136 \sim 138^\circ$ の液体 11.8 g を得 (収率 53%). IR (Nujol) cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1665, $\nu_{\text{S-H}}$ 917, $\nu_{\text{C-S}}$ 1200. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}$ Anal. Calcd. C 70.22, H 8.16, S 14.42. Found C 70.24, H 8.07, S 14.65.

Benzanilide アニリン 3.1 g と $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 9.5 g を EtOH 60 cc に加え水浴上で 30 min 加熱. 濾過, 濾液を濃縮すると結晶析出. 濾過後 EtOH より再結晶. mp $163 \sim 164^\circ$ の板状結晶 4.1 g を得 (収率 63%). $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$ Anal. Calcd. C 79.16, H 5.62, N 7.10. Found C 79.10, H 5.78, N 7.08. この反応を室温で行なうと同じく mp $163 \sim 164^\circ$ の板状結晶 1.0 g.

N-(2-Naphthyl)benzamide 2-naphthylamine 1.4 g と $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 3 g を EtOH 30 cc に加え水浴上で 30 min 加熱. 濾過後濾液を蒸発乾固. ベンゼン 50 cc で溶解, 濃縮すると結晶析出. 濾過, 乾燥して mp $159 \sim 161^\circ$ の板状結晶 2.1 g を得 (収率 85%). $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$ Anal. Calcd. C 82.57, H 5.30, N 5.66. Found C 82.52, H 5.35, N 5.50.

Ethyl benzoate EtOH 4.6 g を水 20 cc に溶かして 15° に冷却, かきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 29 g を水 150 cc に溶かしたものを加え 15 min 反応. 反応中 NaOH で pH 10 に調節. 油状物析出. CHCl_3 30 cc で3回抽出. アルカリ水溶液で洗浄後蒸発乾固. 蒸留すると bp 212~213° の液体 0.7 g を得 (収率 4.7%). IR は純品の ethyl benzoate と一致. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ Anal. Calcd. C 71.98, H 6.71. Found C 71.79, H 6.50.

Ethylene glycol dibenzoate ethylene glycol 0.31 g を水 10 cc に溶かして 15° に冷却, かきまぜながら $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$ 5.4 g を水 30 cc に溶かしたものを加え 10 min 反応. 反応中 *N* NaOH で pH 10 に調節. 析出物を濾別, 水洗後 EtOH より再結晶. mp 72~73° の結晶 0.08 g を得 (収率 5.9%). $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Anal. Calcd. C 71.10, H 5.22. Found C 71.30, H 5.03.

本研究に際し御指導を賜りました京都大学 上尾教授および本研究所研究部次長 砂川玄俊博士に深謝するとともに実験に協力された河田克郎, 岡本浩一の両氏に感謝します.

三共株式会社高峰研究所

UDC 547.582'122.32

153. 伊藤 慥：アシルチオ硫酸ナトリウムの合成とその性質および応用 (第3報^{*1})

ベンゾイルチオ硫酸ナトリウムの選択的ベンゾイル化反応

Akira Ito : Synthesis, Properties, and Application of Sodium Acylthiosulfate. III.
Selective Benzoyl Reaction of Sodium Benzoylthiosulfate.

(Takamine Laboratory, Sankyo Co., Ltd.*2)

Comparative examinations were made on the application of benzoyl chloride and sodium benzoylthiosulfate on aminophenol, *o*-aminothiophenol, and L-cysteine, which have hydroxyl, mercapto, and amino groups in the molecule. In the alkaline reaction, application of benzoyl chloride gave N,O- or N,S-dibenzoyl compounds alone or a mixture of that and N-benzoyl compounds, whereas that of sodium benzoylthiosulfate gave only the O- or S-benzoylated compounds. In acid reaction, application of benzoyl chloride gave only the N-benzoylated compound alone or N,S-dibenzoylated compound, while that of sodium benzoylthiosulfate gave N-benzoylated compound alone.

(Received September 20, 1961)

著者は第2報^{*1}で sodium benzoylthiosulfate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COSSO}_3\text{Na}$) (I) が新しいベンゾイル化剤として使用しうること, またフェノール, アミン, アルコールなどに対するアシル化の反応速度に差があることに特徴があると述べた.

一般に分子内に水酸基, メルカプト基, アミノ基などが共存する化合物をベンゾイル化するとき, 単一のモノベンゾイル化は難かしく, ジベンゾイル化物のみまたはモノベンゾイル化物との混合物が得られる. しかしこの場合もしアシル化剤の水酸基, メルカプトおよびアミノ基に対する反応速度に差があれば選択的にアシル化が起こり得ることが推察されるが従来のアシル化剤でその目的に適するものはまだ知られていない. しかし前述のように (I) はベンゾイル化の反応速度に差があるので aminophenol の N-ベンゾイル化あるいは O-ベンゾイル化を期待してベンゾイル化反応を検討したところ, 予期のとうり初めて直接ベンゾイル化による O- または N-ベンゾイル化に成功することができた. 同様にして *o*-aminothiophenol および L-cysteine に対しても (I) が選択的ベンゾイル化作用をもつことを確認した.

塩化ベンゾイルの aminophenol に対する反応 まず著者は aminophenol に対する塩化ベンゾイルの作用を検討するために *o*-aminophenol 1 mol に pH 10 で 5° に保ちながら塩化ベンゾイル 1 mol を加え 13 分間攪き混ぜて反応させて mp 183~184° の針状結晶を得た. これは Baumberger¹⁾ の N,O-dibenzoyl-2-aminophenol

*1 第2報: 本誌 82, 871(1962).

*2 Nishishinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) E. Baumberger: Ber. 36, 2051(1903).