135°C[25] および標品との混融によって確認した。

ニトロベンゼン: bp_{10} 85.4°C ならびにニトロ化して得られる *m*-ジニトロベンゼンの mp 89°C[26] および標品との混融によって確認した。

実験結果ならびに考察

第2表に 13 種類のチオフェン誘導体について実験した結果を示した。また比較のためベンゼン系化合物について行った結果を付記した。なおこの方法による脱ハロゲンがタールベースより分留したキノリン中に混在するメチルキノリン類の活性なメチル基によっている可能性も考えられる。そこでスクラウプ法によって純キノリンを合成し,2-ニトロ-5-ヨウ化チオフェンを用いて同様に操作したところ，工業用キノリンの場合と全く同収率で 2-ニトロチオフェンが得られた。また銅粉として電気銅を酸性硫酸銅溶液中高電流密度で電解して製した銅粉を水洗,減圧乾燥したものを用いても収量に変化なかった。

第2表の結果をみると，脱ハロゲンのし易さは試料の沸点や熱に対する安定性等によっても収率が支配されるので，はっきりしたことはわからないが，ヨウ素，臭素，塩素の順に脱ハロゲンし難くなるようである。またベンゼン系化合物の例に見られるように，電子放出基のある場合の方が脱ハロゲンし難いようである。なおニトロ基やアセチル基のような被還元性基も本法によっては変化しない。

本実験では最適条件を求めることは行わなかったが，この方法によればかなりの収率で β-置換チオフェンを合成できることが明らかとなった。ことに種々の 3-置換チオフェンの合成原料となる 3-ブロムチオフェンを比較的容易に合成することができた。また次報[27]に述べる例によっても示されるように，従来合成困難であった化合物も合成できるようになり，本法は β-置換チオフェン合成の有力な一手段である。

(昭和 30 年4月，日本化学会第8年会講演)

25) W. Steinkopf, A. Killingstad, *Ann.* **532**, 288 (1937).
26) 山口, "実験有機化学," p. 274 (1943).
27) 本山, 西村, 村上, 畭, 井本, 第 10 報.

(第 10 報) ブロムニトロチオフェンの全異性体とピペリジンとの反応について

(本山　良三・西村　昭二・村上　靖人・畭　健一・井本　英二)

ブロムニトロチオフェンの6種の異性体をその置換位置を明らかにしつつ合成した。これらについてピペリジンとの反応速度を測定し，つぎの諸点を明らかにした。1) チオフェン系化合物は相当するベンゼン系化合物にくらべいずれの場合も反応性が大きい。2) チオフェン系化合物の間ではオルト，パラ，メタの順に反応性が低下するが，同じオルトの関係にあっても相関位置によって反応性は著しく異なる。3) 2-ブロム-4-ニトロチオフェンはメタ置換体であるにかかわらず反応性がきわめて大きい。また 2-ニトロ-4-ブロムチオフェンは *m*-ブロムニトロベンゼンにくらべて活性化エネルギーおよび頻度係数がきわめて大きい。しかしポーラログラフ半波電位，紫外吸収スペクトル,赤外吸収スペクトルの測定結果にはこのようなメタ置換体の異常性は認められなかった。

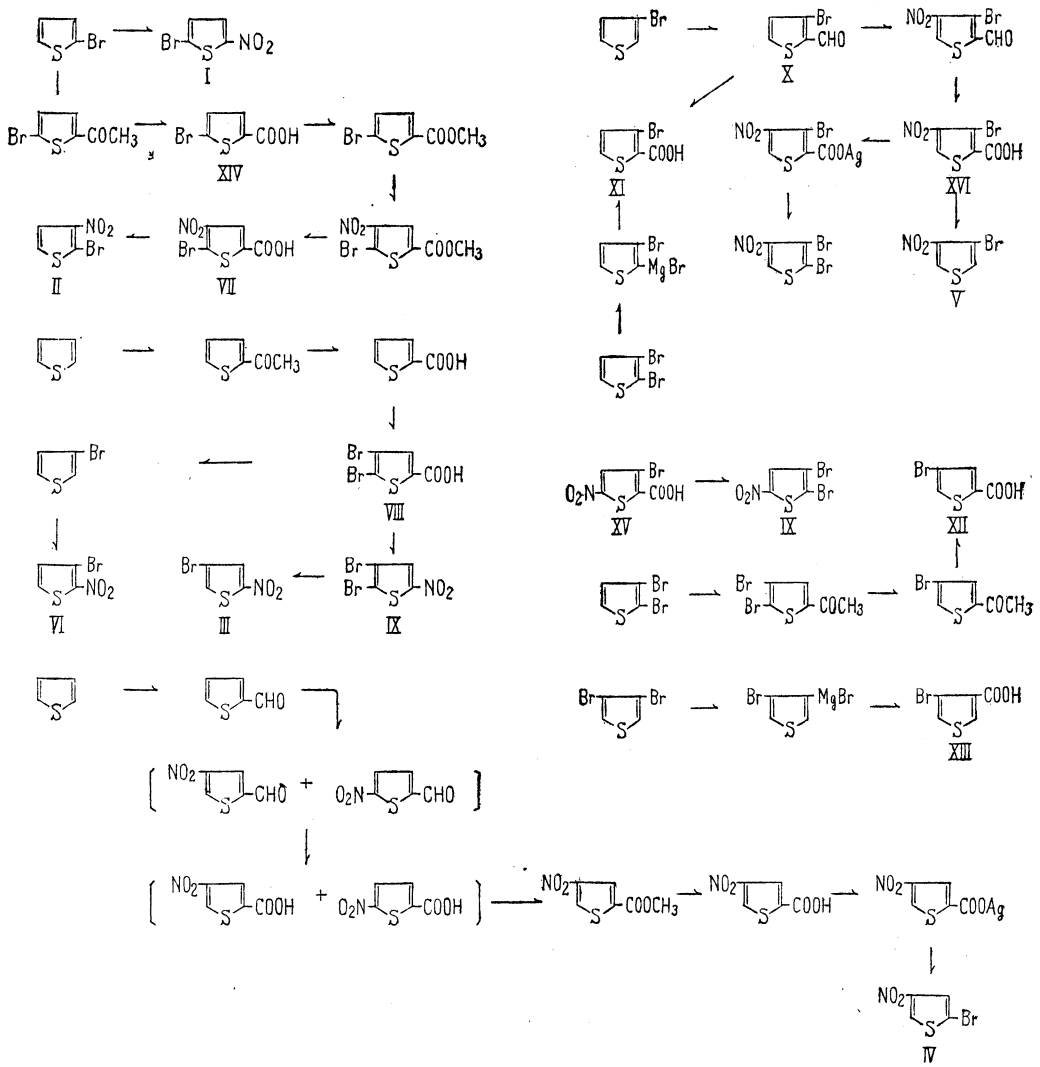
2個の置換基をもつベンゼン誘導体には3種の異性体しか存在しないが，チオフェン誘導体の場合には6種の異性体が存在する。これら2個の置換基の相互作用がその相関位置によってどのように変化するか，また相当するベンゼン誘導体とその反応性がどのように異なるかはまだ知られていない。なおまたチオフェン系化合物のアニオノイド置換反応については理論的に予測した2論文[1)2)]があるが，その結論は相反しており，実際に定量的な研究はまだ行われておらず，ベンゼン系化合物に比較してその難易は全くわかっていない。これらの点を明らかにするために本報ではブロムニトロチオフェンの全異性体をその置換基を明らかにしつつ合成し，これらについてピペリジンとのアニオノイド置換反応速度を測定した結果について報告する。

I. ブロムニトロチオフェンの全異性体の合成

チオフェン環においては置換基の配向性に加えるに環自身に強力な α 配向性があり，2個の置換基を持つ6種

1) J. Miller, *Rev. of Pure and Applied Chem.* **1**, 179 (1951).
2) L. Melander, *Arkiv För Kemi.* **8**, 361 (1955).

第 1 表



の異性体をすべて合成することはきわめて困難である。著者らは前報[3]までに得た知識に基づき，その位置を確かめつつ，第1表に示す過程にしたがってブロムニトロチオフェンの全異性体を合成することができた。

2-ブロムチオフェンを無水酢酸-硝酸系でニトロ化すると，mp 45°～47°C の 2-ブロム-5-ニトロチオフェン (I) が得られることはすでに文献[4]に記載がある。

2-ブロムチオフェンを既知の方法にしたがってアセチル化し，酸化すると 2-ブロム-5-チオフェンカルボン酸 XIV が得られる[5]。これをメチルエステルとしたのち混酸でニトロ化し加水分解すると mp 172°～173°C のニトロブロムチオフェンカルボン酸が得られることはすでに報告した[6]。ニトロ基の位置は臭素およびカルボメトキシル基の配向性から考えて当然VIIに示す位置である。したがって既報[7]に述べたように，これを酢酸水銀によって脱炭酸的水銀化したのち塩酸と共に水蒸気蒸留して得られる mp 76°～77°C のブロムニトロチオフェンは II の化合物である。

2-チオフェンカルボン酸を大過剰の臭素で処理すると 4,5-ジブロム-2-チオフェンカルボン酸 (VIII) が得ら

3) 本山, 西村, 井本, 本誌 **78**, 950 (1957).
4) V. S. Babasinian, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1764 (1935).
5) H. D. Hartough, L. G. Conley, *ibid.* **69**, 3096 (1947).
6) 本山, 佐藤, 井本, 本誌 **78**, 779 (1957).
7) 本山, 西村, 井本, 本誌 **78**, 788 (1957).

れる[8)9)]。従来はⅧを一度脱炭酸して 2,3-ジブロムチオフェンとし[10)]これを硝酸-無水酢酸でニトロ化して 4,5-ジブロム-2-ニトロチオフェン（Ⅸ）を合成した[9)]。著者らはすでに報告[6)]したようにⅧを直接混酸でニトロ化しても 76% の収率でⅨが得られることを見出した。前報[3)]に述べた方法でⅨを銅粉およびキノリンと共に加熱すると，分析の結果臭素の 1 個外れた mp 46°～47°C のブロムニトロチオフェンが得られた。この際生成する可能性のあるものはⅠとⅢであり，ここに得られた結晶は融点はⅠと一致するが，混融すると融点を低下するので，α位臭素の外れたⅢであることが確認される。

チオフェンをホルミル化し[11)]，混酸でニトロ化すると 4-および 5-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸の等 mole 混合物が得られる[12)13)]。これを酸化してカルボン酸とし，メチルエステルに導いて精製すると mp 99°～100°C の 4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸メチル[14)]を単離することができる[7)]。これを加水分解してカルボン酸とし，銀塩に導いて脱炭酸的臭素化を行うと mp 38°～40°C の結晶が得られることはすでに報告した[7)]。このものは元のカルボキシル基の位置から 2-ブロム-4-ニトロチオフェン（Ⅳ）であることは明らかである。

前報[3)]で述べたように，Ⅷを銅粉およびキノリンと共に加熱すると 3-ブロムチオフェンが得られる。これをジメチルホルムアミドとオキシ臭化リンを用いてホルミル化すると 3-ブロムチオフェンアルデヒドが得られた。ホルミル基の位置は酸化してカルボン酸に導いて定めた。すなわち，ここに得られたアルデヒドを酸化すると mp 188°～190°C のブロムチオフェンカルボン酸が得られた。このものの構造はⅪ，Ⅻあるいはほとんど考えられないがⅩⅢのいずれかである。Ⅺはすでに 2,3-ジブロムチオフェンのグリニャール反応によって合成され，mp 190°C の結晶として知られている[9)]。またⅩⅢも 3,4-ジブロムチオフェンより同様にして合成され，mp 150°～152°C の結晶として知られている[9)]。ⅩⅡはまだ文献に記載がないがつぎのようにして合成した。2,3-ジブロムチオフェンをアセチル化して 2,3-ジブロム-5-アセチルチオフェン[9)]とし，これを前報で述べた方法で銅-キノリンと加熱すると，臭素の 1 個外れたブロムアセチルチオフェンが得られた。これを酸化すると mp 113°～114°C のブロムチオフェンカルボン酸となった。この場合生成する可能性のあるのはⅪとⅩⅣであるが，ここに得た結晶はⅩⅣと融点も異なり，また混融すると融点を低下するのでⅪであることが認められる。このようにしてⅪ，ⅫⅩⅢの融点がすべてわかったので，これをⅩより得たカルボン酸の融点と比較することにより，3-ブロムチオフェンのホルミル化によって得られるものはⅩの構造であることが認められる。なおⅩⅡを合成し得たことにより，Ⅺ，ⅫⅩⅣが既知である外，5-ブロム-3-チオフェンカルボン酸[15)]および 2-ブロム-3-チオフェンカルボン酸[16)]もすでに知られているので，ブロムチオフェンカルボン酸の 6 種の異性体もすべて合成されたことになる。つぎにⅩを混酸でニトロ化し，ついで酸化すると mp 214°～215°C のブロムニトロチオフェンカルボン酸が得られた。この場合生成する可能性のあるのはⅩⅥおよびⅩⅤである。そのいずれであるかを定めるために，銀塩を経て臭素化すると，mp 99°C のジブロムニトロチオフェンが得られ，これはⅩⅤより生成するはずのⅨ（前出），mp 74°～75°C とは融点も異なり，また混融すると融点を低下する。したがってここに得たものはⅩⅥであることが認められる。ⅩⅥを酢酸水銀化法で脱炭酸すると mp 79°～80°C のブロムニトロチオフェンが得られた。このものの構造はⅩⅥの構造からⅤであることは明らかである。

Steinkopf ら[9)]は 3-ブロムチオフェンを硝酸-無水酢酸系でニトロ化すると mp 81°～83°C のブロムニトロチオフェンが得られることを報告しているが，ニトロ基の位置は確認していない。この際生成する可能性のあるのはⅢ，Ⅵのいずれかであるが，Ⅲとは融点が異なり，混融すれば融点を低下する。またほとんど考えられないが，Ⅴとは融点が近いので混融してみると融点が低下する。したがって 3-ブロムチオフェンのニトロ化生成物はⅥであることが確認された。

実験の部

2-ニトロ-4-ブロムチオフェン (III)

還流冷却器をそなえた丸底フラスコに，4,5-ジブロム-2-ニトロチオフェン[6)] 17.4 g をとり，銅粉 1.8 g およびキノリン 35 cc を加え，電気マントルを用いて徐々に加

8) H. D. Hartough, "Thiophene and Its Derivatives" p. 509 (1952).
9) W. Steinkopf, H Jacob, H. Penz, *Ann.* **512**, 136 (1934).
10) H. D. Hartough, "Thiophene and Its Derivatives" p. 499 (1952).
11) E. Campaigne, W. L. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 989 (1953).
12) M. Gever, *ibid.* **77**, 577 (1955).
13) W. O. Foye, H. J. Hefferren, F. G. Feldmann, *ibid.* **76**, 1378 (1954).
14) I. J. Rinks, *Rec. trav. Chim.* **52**, 538 (1933).
15) E. Campaigne, R. C. Bourgeois, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2445 (1954).
16) E. Campaigne, W. M. LeSuer, *ibid.* **71**, 333 (1949).

熱する。浴温約 220°C に達した時はげしい反応が起る。ここで電流を断ち,徐々に冷えるにまかせる。反応器のまま水蒸気蒸留し，留出液を塩酸酸性とすると油状物が分離する。デカンテーションによって水洗し,ふたたび水蒸気蒸留し，留出液は結晶を含むままエーテルで抽出する。エーテル層は水洗し，塩化カルシウムで乾燥し，エーテルを留去すれば mp 45°～47°C の結晶 4.2 g (34%) を得る。石油エーテルより再結晶し mp 46°～47°C,2-ブロム-5-ニトロチオフェン[4] mp 45°～47°C と混じると室温で液化する。

分析値　N 6.20%

$C_4H_2O_2BrNS$ としての計算値　N 6.72%

3-ブロム-2-チオフェンアルデヒド (X)

3-ブロムチオフェン[3] 32.6 g にジメチルホルムアミド 50 g およびオキシ臭化リン 57 g を加え，油浴上に 4.5 時間還流する。1 夜放置したのちよくかきまぜながら氷水中にそそぎ,酢酸ナトリウムで中和し,エーテル 500 cc ずつで 2 回抽出する。エーテル層は水，つぎに重炭酸ナトリウム溶液で洗い，無水ボウ硝で乾燥する。エーテルを留去し，残留物を減圧蒸留すれば 3-ブロムチオフェン 6.5 g を回収した後 bp_3 91°～92°C の留分 20.9 g (69%) を得る。

3-ブロム-2-チオフェンカルボン酸 (XI)

硝酸銀 0.9 g および水酸化ナトリウム 0.21 g より製し，よく水洗した酸化銀に，水 10 cc にとかした水酸化ナトリウム 1 g を加える。50°C に保った水浴上に加温しながらこの上に前記 3-ブロム-2-チオフェンアルデヒド 1.0 g をかきまぜながら加える。さらに 10 分間この温度でかきまぜた後，反応液を ロ過し，塩酸酸性とすると粗カルボン酸 0.9 g を得る。水から再結晶し mp 188°～190°C。

4,5-ジブロム-2-アセチルチオフェン

Steinkopf ら[9]の方法にしたがい，2,3-ジブロムチオフェン[10]と塩化アセチルよりフリーデル・クラフツ反応により合成した。メタノールより再結晶し mp 85°～86°C，収率 60%。

4-ブロム-2-アセチルチオフェン

4,5-ジブロム-2-アセチルチオフェン 17 g,銅粉 2 g およびキノリン 30 cc を混じ，砂浴上に徐々に加熱する。砂浴の温度が約 200°C になると激しい反応が起る。さらに 30 分間 200°～220°C に加熱したのち放冷し,反応器のまま水蒸気蒸留する。留出液を冷却すると一部結晶が析出するのでこれを吸引ロ別し，ロ液を塩酸酸性とした後ベンゼンで抽出する。ベンゼン層は希塩酸，10% 炭酸ナトリウム溶液，ついで水で洗い，ボウ硝で乾燥し，ベンゼンを留去し,残留物を減圧蒸留すると，bp_1 90°～100°C の留分 5.5 g (40%) を得る。屈折率 n_D^{24} 1.5982，この留分のセミカルバゾンは mp 210°～212°C。

分析値　N 15.86%

$C_7H_5OBrN_3S$ としての計算値　N 16.03%

水蒸気蒸留の留出物中結晶した部分はメタノールより 2 回再結晶し mp 84°～85°C，4.2 g。4,5-ジブロム-2-アセチルチオフェンと混融しても融点を低下しない。そのセミカルバゾンは mp 219°～220°C。

分析値　N 12.27%

$C_7H_7OBr_2N_3S$ としての計算値　N 12.32%

4-ブロム-2-チオフェンカルボン酸 (XII)

水酸化ナトリウム 16 g を水 30 cc にとかし,砕氷 100 g を加え，ほぼ中和するまで塩素ガスを通じ，次亜塩素酸ナトリウム溶液を作る。さらに水酸化ナトリウム 1.2 g を加え，水浴上に 50°～60°C に加温し，前記 4-ブロム-2-アセチルチオフェン 8 g をかきまぜながら滴加する。滴加終了後 70°～80°C にたもって 2 時間かきまぜ，放冷し，酸性亜硫酸ナトリウム 4 g を水 10 cc にとかして加える。反応液をロ過し，ロ液を塩酸酸性とすれば粗カルボン酸を析出する。水より 2 回再結晶した後減圧昇華すれば mp 113°～114°C，収量 7.5 g，5-ブロム-2-チオフェンカルボン酸[5] mp 141°～142°C と混融すれば融点を低下する。

中和当量　測定値 209

$C_5H_3O_2BrS$ としての計算値 207

3-ブロム-4-ニトロ-2-チオフェンアルデヒド

濃硫酸 64 cc を 0°C 以下に冷し，よくかきまぜながら 3-ブロム-2-チオフェンアルデヒド 21 g を滴加する。氷塩寒剤で冷し，また必要に応じて反応器中にドライアイスを投入し，−10°C 以下にたもってこの上に発煙硝酸 12 cc および濃硫酸 30 cc より成る混酸をよくかきまぜながら約 2 時間にわたって加える。加え終ってからなお 20 分この温度でかきまぜた後砕氷上にそそぎ,沈殿を吸引ロ過，水洗する。収量 21.7 g，mp 56°～87°C，リグロインより再結晶し mp 106°～108°C の結晶 9.2 g を得る。再結晶母液より mp 103°～107°C の結晶 2.0 g を回収する。計 11.2 g (43%)，さらにリグロインより再結晶すれば mp 108°～110°C。

分析値　N 5.97%

$C_5H_2O_3BrNS$ としての計算値　N 5.90%

3-ブロム-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸 (XVI)

3-ブロム-4-ニトロ-2-チオフェンアルデヒド 9 g に 35

% 硫酸 140 cc を加え，よくかきまぜながら水 6 cc にとかした重クロム酸ナトリウム 10 g を滴加する。激しい反応が終った後，湯浴上に加温しながら 4 時間かきまぜ，1 夜放置する。氷冷して ロ過，水洗すれば mp 163°～182°C の結晶 8.4 g を得る。ベンゼンより再結晶すれば mp 214°～215°C，収量 4.2 g (44%)。

2,3-ジブロム-4-ニトロチオフェン

3-ブロム-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸 0.5 g を 1% 水酸化ナトリウム溶液で正確に中和し，水 3.5 cc にとかした硝酸銀 0.35 g を加える。生成する銀塩を吸引ロ過，水洗し，100°～105°C にたもって乾燥する。

上記銀塩に乾燥四塩化炭素 8 cc を加え，激しくかきまぜながら還流下に臭素 0.1 cc を四塩化炭素 4 cc にとかして滴加する。加え終ってから 2 時間還流とかきまぜをつづけ，四塩化炭素 30 cc を加え，熱時ロ過する。臭化銀および反応器は熱四塩化炭素 20 cc ずつで 2 回洗う。ロ液，洗液を合し，酸性亜硫酸ナトリウム溶液，炭酸ナトリウム溶液および水で順次洗い，塩化カルシウムで乾燥する。四塩化炭素を留去すれば mp 95°～98°C の結晶 0.3 g を得る。リグロイン-石油エーテルより再結晶すれば mp 99°C，4,5-ジブロム-2-ニトロチオフェン[6]，mp 74°～75°C と混融すれば mp 47°～55°C。

分析値　N 4.69%

$C_4HO_2Br_2S$ としての計算値　N 4.88%

3-ブロム-4-ニトロチオフェン (V)

3-ブロム-4-ニトロ-2-チオフェンカルボン酸 3 g に酸化水銀 15.6 g および氷酢酸 35 cc を加え，10 時間還流する。酢酸 21 cc を留去した後水を加え 1 夜放置する。沈殿をロ別し，食塩 3 g，水 60 cc および濃塩酸 24 cc を加えて 2 時間還流する。反応器のまま水蒸気蒸留すれば mp 79°～80°C の結晶 2.3 g (93%) を得る。リグロインより再結晶しても融点を変化しない。

分析値　N 6.67%

$C_4H_2O_2BrNS$ としての計算値　N 6.73%

3-ブロム-2-ニトロチオフェン (VI)

Steinkopf ら[9]の方法を改善した。3-ブロムチオフェン 16.3 g を無水酢酸 50 cc にとかす。この上に 70% 硝酸 19 cc を氷冷無水酢酸 50 cc にとかしたものを −5～−10°C にたもってかきまぜながら滴加する。加え終ってからなお 30 分かきまぜた後砕氷上にそそぎ，一夜放置した後吸引ロ過，水洗する。収量 16 g (80%)，メタノールより 3 回再結晶すれば mp 81°～83°C。

II. ブロムニトロチオフェンとピペリジンとの反応

実験方法

試薬：ブロムニトロチオフェンの 6 種の異性体は前項の方法で合成し，精製したものを用いた。*o*-[17]，*m*-[18] および *p*[19]-ニトロブロムベンゼンならびに 2-[20] および 3[7]-ニトロチオフェンは文献記載の方法にしたがって合成し精製したものを用いた。ニトロベンゼンは市販品を常圧下に精留したのちさらに 1 回減圧精留して用いた。

ピペリジン：精製ピリジン (bp 114°～115°C) をラネーニッケルを触媒とし，温度 180°～210°C，初圧 150～180 atm で水素添加して合成した。水酸化カリウムを用いて乾燥後 2 回精留し，bp 106°～107°C の留分を用いた。屈折率 n_D^{20} 1.4580，大量に準備し全測定を通じて同一の試料を用いた。

n-ヘキサン：市販ヘキサンに約 10% のクロルスルホン酸を加えてふりまぜ，毎日クロルスルホン酸を新たにして約 20 日後水およびアルカリで洗い，塩化カルシウムで乾燥し，ナトリウム上に分留し，bp 66°～68°C の留分を用いた[21]。屈折率 n_D^{20} 1.3770。

反応速度の測定：Berliner ら[22]がブロムニトロベンゼン類について用いたのとほぼ同じ方法をとった。ただしチオフェン系化合物は反応速度がきわめて早いので反応停止法その他を若干改変した。すなわち，内容 40 cc の試験管 6～8 本に試料 0.06 g (3×10^{-4} mole) 前後を微量天秤を用いて正確にはかり取り，ゴム栓を付して恒温槽 (±0.05°C) 中に浸しておく。この上によくふりまぜながら同じ恒温槽中で温度平衡に達したピペリジン 5 cc をピペットで加え反応を開始する。ピペリジンの約半量を加えた時をもって反応開始時間とする。適当な時間ごとに試験管を 1 本ずつ抜きとり，内容物を手早く内容 200 cc の分液漏斗に入れた 6N 硝酸 8 cc を加えた蒸留水 50 cc 上にそそぎ反応を停止する。試験管はベンゼン 5 cc，つぎに蒸留水 5 cc ずつで 2 回洗い，内容物を定量的に分液漏斗に移す。分液漏斗にはさらにベンゼン 20 cc を加えてふりまぜ分液する。ベンゼン層は蒸留水 10 cc ずつで 3 回洗い，水の層を集め Volhard 法によって遊離した臭素イオンを定量する。すなわち氷冷した

17) F. Ullmann, *Ber.* **29**, 1880 (1896).
18) 山口, "実験有機化学" p. 72 (1943).
19) 小田, "化学実験学, 反応編 I" p. 47 (1943).
20) V. S. Babasinian, "邦訳 Org. Syn." 合冊 No. 2, p. 622 (1951).
21) 桑田, "溶剤" p. 117 (1940).
22) E. Berliner, L. C. Monack, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1574 (1952).

検液に 6N 硝酸 10 cc, 0.05N 硝酸銀溶液 10 cc および指示薬として鉄ミョウバン溶液 1 cc を加え, 0.05N チオシアン酸カリウム溶液で過剰の硝酸銀を逆滴定する。化合物の種類や反応温度, 反応時間によっては水の層が黄色を呈し, 滴定終点が不明確となる場合がある。その時には氷冷した検液に硝酸および硝酸銀を加えた後, 鉄ミョウバンを加えることなく, 銀極を用い飽和甘コウ電極を対極として電位差滴定を行った。測定中電磁カキマゼ機を使用した。

ポーラログラフ半波電位の測定: 緩衝液として pH 2.2, 4.1, 7.1 および 8.0 の 4 種の McIlvain 緩衝液を用いた外は既報[23]と同様に行った。すなわち電解液は試料の無水エタノール溶液 (濃度 2.00×10^{-4} mole/l) 5 cc, 1N 塩化カリウム溶液 1 cc, 0.5% ゼラチン溶液 0.2 cc に緩衝液を加えて 10 cc として調製した。電解液の pH はガラス電極 pH メーターを用いて測定した。

紫外吸収スペクトルの測定: 日立分光光電光度計 DPU-2 型を用い, 試料の 1×10^{-4} mole/l, n-ヘキサン溶液について測定した。

赤外吸収スペクトルの測定: Perkin-Elmer 社製自記録式赤外分光光度計を用い, Nujor Mull の状態で測定した。

実験結果ならびに考察

i) ピペリジンとの反応速度: 第 2 表に測定結果の 1 例を示す。

遊離した臭素の量より計算した反応率を α とすると $\log(1/1-\alpha)$ と反応時間 t との間には直線関係が成立する。溶剤をかねて大過剰のピペリジンを用いたので, ここに成立するのは擬 1 次反応式である。次式を用いて各反応時間について擬 1 次反応速度定数 k を計算し, その平均値をもって求める速度定数とした。

$$\log(1/1-\alpha)=0.4343kt$$

各試料について測定した速度定数およびそれより計算した活性化エネルギーならびに頻度係数の対数 $\log PZ$ の値を第 3 表 (次頁) に示す。ただし o-ブロムニトロベンゼンの値は同条件で行われた文献より引用した。また表中印を付した * 値は比較の為計算によって求めたものである。

既報[23)24)]に述べたように, チオフェン環に結合した 2 個の置換基相互の影響は見掛上炭素原子鎖側のみをまわって響くと考えて, ベンゼン環の場合と同様に取扱うことができる。そこで今臭素とニトロ基との相関位置を炭素原子鎖側をまわって考えると第 3 表の結果よりつぎの諸点が認められる。

1) チオフェン系化合物とベンゼン系化合物とを比較すると, それぞれ相当する化合物間ではいずれの場合もチオフェン系の方が反応速度が大きい。

Miller[1)] はアニオノイド置換反応に関する綜説中で, チオフェン系化合物は環炭素原子上の電子密度が大きいからアニオノド置換反応は起り難いであろうと予測しているが, 本実験の結果は全く逆の事実を示す。また Melander[2)] は量子力学的な計算結果からチオフェン環はカチオノイド, アニオノイド, あるいはラジカルいずれの置換反応に対してもベンゼン環より反応性が大であると述べているが, まだ検討すべき点が多いと思われる。

2) 2-ブロム-4-ニトロチオフェンを除き, チオフェン系化合物間ではメタ, パラ, オルト置換体の順に反応性が増大する。この順序はベンゼン系の場合と一致する。とくにオルト置換体がきわめて反応し易いのは, さきに小方ら[25)]が o-ニトロブロムベンゼンとピペリジンとの反

第 2 表

試料 2-ブロム-3-ニトロチオフェン, 反応温度 10°±0.05°C
0.05N $AgNO_3$ (f=1.000), 0.05N KSCN (f=1.0125), Blanc 9.917 cc

番号	試料 (mole×10⁴)	反応時間 (min)	滴定数 (cc)	遊離臭素 (mole×10⁴)	反応率 (α)	$\log\frac{1}{1-\alpha}$	k (min⁻¹)
C-2	3.4631	1.001	7.333	1.308	0.3777	0.2060	0.474
C-3	2.5912	2.019	6.785	1.585	0.6119	0.4011	0.457
C-4	3.4625	1.617	6.250	1.856	0.5361	0.3336	0.475
C-5	3.4479	2.715	4.970	2.504	0.7263	0.5628	0.477
C-7	3.4318	2.000	5.480	2.064	0.6014	0.3995	0.460

平均値 k=0.469

23) 井本, 本山, 垣内, 本誌 **77**, 812 (1956).
24) 井本, 本山, 浪速大学紀要 **A 2**, 127 (1954).
25) 小方, 土田, 本誌 **74**, 1000 (1953).

第 3

試料	擬 1 次反応速					
	−5°C	0.18°C	5°C	10°C	20°C	25°C
4-ブロム-2-ニトロチオフェン		4.64×10^{-5}*			1.18×10^{-3}	2.44×10^{-3}*
5- 〃 -2- 〃		1.12×10^{-2}*			3.86×10^{-2}	5.10×10^{-2}*
2- 〃 -3- 〃		2.58×10^{-1}		4.69×10^{-1}	8.72×10^{-1}	1.13*
3- 〃 -2- 〃	1.05	1.46	1.75		3.60*	4.48*
5- 〃 -3- 〃	きわめて早い					
4- 〃 -3- 〃	きわめて早い					
m-ブロムニトロベンゼン		1.92×10^{-7}*				1.79×10^{-6}
p- 〃		4.97×10^{-5}*				3.31×10^{-4}
o- 〃		4.56×10^{-4}*				2.91×10^{-3}

第 4 表　速度定数の比

	0.18°C	25°C
o-ブロムニトロベンゼン: *p*-ブロムニトロベンゼン	9.2	8.8
3-ニトロ-4-ブロムチオフェン: 2ブロム-5-ニトロチオフェン	きわめて大	きわめて大
2- 〃 -3- 〃 : 〃	130	88
3- 〃 -2- 〃 : 〃	23	22

第5表　ポーラログラフ半波電位　V vs SCE

試料	pH 3.1	pH 5.0	pH 7.7	pH 8.3
2-ニトロチオフェン	−0.34	−0.45	−0.62	−0.66
2-ニトロ-5-ブロムチオフェン	−0.23	−0.32	−0.49	−0.52
2- 〃 -4- 〃	−0.19	−0.31	−0.47	−0.52
2- 〃 -3- 〃	−0.21	−0.35	−0.50	−0.60
2-ニトロチオフェン	−0.45	−0.66	−0.70	−0.76
3-ニトロ-4-ブロムチオフェン	−0.32	−0.45	−0.62	−0.66
3- 〃 -5- 〃	−0.32	−0.43	−0.61	−0.65
3- 〃 -2- 〃	−0.33	−0.46	−0.72	−0.78
ニトロベンゼン	−0.44	−0.54	−0.70	−0.74
o-ニトロブロムベンゼン	−0.33	−0.49	−0.63	−0.71
m- 〃	−0.30	−0.40	−0.58	−0.62
p- 〃	−0.30	−0.42	−0.59	−0.66

注 pH は電解液の pH

応について与えられた環状遷移状態の仮説，および最近同様な考えのもとに Bunnett ら[26]が述べている "built-in solvation" の仮説がチオフェン系の場合にもあてはまることを示す。ただし第4表に示すように，オルト置換体とパラ置換体との速度定数の比を求めてみると，ベンゼン系の場合よりチオフェン系の場合の方がこの built-in solvation の効果が大きい。またチオフェン系の間でも 3,4- の関係にある場合がとくに著しく，つぎに 2-ニトロ-3-ブロム，2-ブロム-3-ニトロの順になる。

α位の臭素とβ位の臭素との反応性を比較するために 2-ブロム- および 3-ブロムチオフェンについて同様な測定を試みた。その結果反応速度がきわめておそく，また生成するアミンが不安定なために正確な値を求めることはできなかったが 60°～80°C の間でいずれも 10^{-6}

26) J. F. Bunnett, R. J. Morath, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5165 (1955).

表

度定数 k (min^{-1}) 30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	E (kcal/mole)	log PZ	相対的速度定数 0.18°C	25°C
		2.03×10^{-2}		7.22×10^{-2}	25.8	16.33	242	1360
6.81×10^{-2}		1.15×10^{-1}			9.86	5.942	584×10^{2}	284×10^{2}
					9.76	7.214	134×10^{4}	632×10^{3}
					7.60	6.226	761×10^{4}	250×10^{4}
					—	—	—	—
					—	—	—	—
	4.78×10^{-6}		8.61×10^{-6}		14.8	5.155	1	1
	6.06×10^{-4}		1.22×10^{-3}		12.2	5.505	258	185
	5.63×10^{-3}				12.1	6.341	2370	1620

第 6 表　紫外吸収スペクトル

試料	λ_{max} (mμ)	$\varepsilon_{max}\times10^{-3}$
2-ニトロチオフェン	270, 298	6.30, 5.99
2-ニトロ-5-ブロムチオフェン	275, 319	4.60, 10.2
2- 〃 -4- 〃	271, 320	6.60, 4.16
2- 〃 -3- 〃	297	9.61
3-ニトロチオフェン	261	7.64
3-ニトロ-4-ブロムチオフェン	262	5.75
3- 〃 -5- 〃	258, 294	6.71, 1.84
3- 〃 -2- 〃	260, 294	7.30, 2.80
ニトロベンゼン	254	8.59
o-ニトロブロムベンゼン	293	1.33
m- 〃	255, 293, 302	7.14, 1.28, 1.32
p- 〃	270	1.22

min^{-1} 程度の速度定数となり，その間に大きい差は認められなかった。

3) メタ置換体については異常性が認められる。すなわち 2-ブロム-4-ニトロチオフェンの反応速度は両置換基が共役の位置にないにもかかわらずきわめて大きい。またこの逆の関係にある 2-ニトロ-3-ブロムチオフェンの活性化エネルギーおよび log PZ はベンゼン系のそれにくらべきわめて大きい。

ii) ポーラログラフ半波電位ならびに紫外および赤外吸収スペクトル: 第5表にポーラログラフ半波電位の測定結果を示す。

第6表に紫外吸収スペクトルの測定結果を示す。

第7表に赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。

ピペリジンとの反応速度を測定した結果では，チオフェン環に結合したメタの関係にある2個の置換基間には何か異常な相互作用があるようである。しかしポーラログラフ半波電位の測定結果を見るとニトロ基還元の半波電位は 2-ニトロチオフェン誘導体および 3-ニトロチオ

第7表　ニトロ基の N-O 振動の赤外吸収スペクトル

試料	λ_{NO_2} (μ) 非対称	対称
ニトロベンゼン	6.57	7.45
2-ニトロチオフェン	6.57	7.47
2-ニトロ-5-ブロムチオフェン	6.61	7.47
2- 〃 -3- 〃	6.63	7.52～7.58
2- 〃 -4- 〃	6.58	7.53
3-ニトロチオフェン	6.57	7.47
3-ニトロ-5-ブロムチオフェン	6.52	7.53
3- 〃 -4- 〃	6.57	7.52
3- 〃 -2- 〃	6.57	7.57

フェン誘導体の各群でそれぞれほぼ一定した値を示し，異常性は認められない。またこれらの値は既報[23]の結果から予測される値とほぼ一致する。n-ヘキサン中の紫外吸収スペクトル測定結果も第1吸収帯の位置はそれぞれ 2-ニトロチオフェン系および 3-ニトロチオフェン系の各群で大差がない。また赤外吸収スペクトル測定結果もニトロ基の N-O 間の非対称振動の吸収位置はいずれもニトロベンゼンのそれとほぼ同じ所にあって，メタ置換体にになんら異常性を認められない。ただし以上にあげたのはいずれも置換基そのものの性質とか反応性とかに関するものであって，ピペリジンとの反応はチオフェン環の環炭素子に対する攻撃であり，同一に論ずることはできないであろう。

終りに赤外吸収スペクトルは大阪市立大学理工学部赤外分析室において測定していただいたものであり，同分析室山口正雄氏に種々有益な御討議を賜わったことを感謝する。

(昭和 31 年 4 月，日本化学会第 9 年会講演)

(第 11 報) チオフェン系化合物の酢酸水銀化反応速度について

(本山　良三・小川　淳・井本　英二)

チオフェン誘導体の氷酢酸中における無触媒酢酸水銀化反応の反応速度を測定した。反応初期においてはよく2次反応式が成立し，その速度定数の対数は Hammet 則の σ 値をそのまま用いてよく Hammet 則を満足し，ρ の値は 50°C において -3.47 であった。またチオフェンとベンゼンとの速度定数の比は 25°C で 9.7×10^{-4}, 50°C で 2.3×10^{5} であり，ニトロ化の場合の 850 と著しく異なることを見出した。

既報[1]においてチオフェンとベンゼンの反応性を定量的に比較するために競争ニトロ化を試み，相対的速度定数はベンゼンを1としてチオフェンは約850であることを報告した。本報では反応の種類が異なる場合この関係がどのように変化するかを明らかとし，あわせてチオフェン環に対するカチオノイド置換反応の反応速度に及ぼす置換基の影響を系統づけるために，チオフェンおよびその誘導体の氷酢中における無触媒酢酸水銀化反応を試みた。

実験方法ならびに結果

試　薬

チオフェン: Socony-Vacuum Oil 社製のチオフェンを固形水酸化ナトリウムで乾燥し，金属ナトリウム上に精留した。bp 84.5°C, 屈折率 n_D^{20} 1.5288。

2-ブロムチオフェン: 文献記載[2]の方法にしたがい，チオフェンを臭素化して合成した。常圧下に1回，減圧下に2回精留した。bp_{50} 70°C, 屈折率 n_D^{20} 1.5865。

2-チオフェンカルボン酸エチル: 2-チオフェンカルボン酸[3]を無水エタノールおよび乾燥塩酸ガスを用いてエステル化し，精留した。bp_{16} 99°～100°C, 屈折率 n_D^{20} 1.5257。

2-アセチルチオフェン: 文献記載[3]の方法にしたがい，チオフェンを無水酢酸およびリン酸を用いてアセチル化し，減圧下に2回精留した。bp_{10} 89°～90°C, 屈折率 n_D^{20} 1.5658。

2-メチルチオフェン: 文献記載[4]の方法にしがたい，レブリン酸ナトリウムと三硫化リンより合成したものを精留した。bp 112.5°C, 屈折率 n_D^{20} 1.5197。

酢酸水銀: 酸化水銀を酢酸水に加温溶解して製したものを，酢酸水より2回再結晶し，固形水酸化ナトリウム上に減圧乾燥した。

氷酢酸: 市販酢酸の氷結した部分をとり，過マンガン酸カリウムを加えて精留[5]した，bp 118°C。

反応速度の測定

塩化カルシウム管を付した還流冷却器およびカキマゼ機を備えた 500 cc の三つ口フラスコを恒温槽 (±0.05°C) 中に浸しておく。この中に同じ恒温槽中においたチオフェン誘導体の 0.075 mole/l 氷酢酸溶液 40 cc をピペットで加える。この上にやはり同じ恒温槽中においた酢酸水銀の 0.075 mole/l 氷酢酸溶液 20cc をかきまぜながら加える。その約半量を加えた時をもって反応開始時間とする。適当な時間ごとに反応液 5 ccずつを抜きとっ

1) 井本，本山，工化 **55**, 305 (1952).
2) H. D. Hartough, "Thiophene and Its Derivatives" p. 208, 498 (1952).
3) H. D. Hartough, L. G. Conley, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 3096 (1947).
4) W. Kues, C. Paal, *Ber.* **19**, 555 (1886).
5) 桑田，"溶剤" p. 354 (1940).