チオフェン誘導体の合成化学的研究 (第6報¹⁾) 2,3-Bis(2-thienyl)acrylic
Acid, 2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylic Acid
およびそれら誘導体の合成について

西海枝東雄,^{2a)} 谷口陽一^{2b)}

九州大学薬学部,^{2a)} 久留米工業高等専門学校^{2b)}

Studies on Thiophene Derivatives. VI.¹⁾ Synthetic Studies of 2,3-Bis(2-Thienyl)-
acrylic Acid, 2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylic
Acid and Their Derivatives

HARUO SAIKACHI^{2a)} and YOICHI TANIGUCHI^{2b)}

Department of Pharmaceutical Science, Kyushu University^{2a)}
and College of Technology, Kurume^{2b)}

(Received February 8, 1968)

The Perkin reaction of 2-thiophenecarboxaldehyde and 2-thiopheneacetic acid afforded two kinds of stereoisomers of 2,3-bis(2-thienyl)acrylic acid (IV); α -form (IVa) and β -form (IVb). Amidation of these compounds produced *cis*-2,3-bis(2-thienyl)acrylamide (IVa) and *trans*-2,3-bis(2-thienyl)acrylamide (IVb) from IVa and only IVb from IVb. The same reaction of 5-nitro-2-thiophenecarboxaldehyde (X) and 2-thiopheneacetic acid also afforded two isomers of 2-(2-thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylic acid (III); α -form (IIIa) and β -form (IIIb). Amidation of these compounds also afforded the *cis*-(XIa) and *trans*-2-(2-thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylamide (XIb) from IIIa and only XIb from IIIb. That these compounds were mutual stereoisomers was proved by the measurement of ultraviolet (UV) and infrared (IR) absorption spectra, and dipole moments.

先報¹⁾において著者等は 2-(*p*-nitrophenyl)-3-(5-nitro-2-thienyl) acrylic acid (I), 2-(*p*-nitrophenyl)-3-(2-thienyl) acrylic acid (II) およびその関連化合物を合成した。今回著者等はこれら *p*-nitrophenyl 基のかわりに thienyl 基を有する 2,3-bis(2-thienyl)acrylic acid (III), 2-(2-thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylic acid (IV) およびその関連化合物の合成を行なった。

まず 2-thiophenecarboxaldehyde³⁾ と 2-thiopheneacetic acid⁴⁾ とを先報¹⁾ 同様 Perkin 反応を試みたところ淡黄色針晶 (mp 176—177°) (IVa), 淡黄色針晶 (mp 245—246°) (IVb) さらに黄色結晶 (mp 167—168°) (V) を得た。IVa および IVb はともに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に可溶で元素分析の結果両者ともに 2,3-bis(2-thienyl)acrylic acid (IV) に一致した (Table I)。これら化合物のうち IVa を α 型, IVb を β 型とし,

1) 第5報: 西海枝東雄, 谷口陽一, 薬誌, 88, 1054 (1968).

2) Location: a) Katakasu, Fukuoka; b) Komorino, Kurume.

3) L.F. Fieser, J.E. Jones, *Org. Syn.*, 20, 967 (1948).

4) F.F. Blicke, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1934 (1946).

Chart 2

Fig. 1

Fig. 2

XIb との関係から推定してともに幾何異性関係ではないかと思われる。⁶⁾ また黄色結晶 (mp 167—168°) は元素分析の結果 2,3-bis(2-thienyl)acrylic anhydride ($C_{22}H_{14}S_4O_3$) (V) に一致し、その IR 吸収スペクトルを測定したところ酸無水物の吸収 ($\nu_{C=O}$ 1770 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} ; ν_{C-O-C} 1093 cm^{-1})⁸⁾ が認められた。この構造をさらに明らかにする目的で加水分解を試みたところ黄色針晶 (mp 247—248°) を得た。この結晶を (IVb) と混融試験をしたところ融点の降下は認められなかった。一方 acrylic acid 類 (IV) を相当する酸塩化物を経て常法により酸アミド体合成を行なったところ、IVa からは無色針晶 (mp 165.5—166°) (VIa) および無色針晶 (mp 182—184°) (VIb) を得た。また IVb からは無色針晶 (mp 182—184°) (VIa) のみを得た。この結晶はさきに IVa から得た VIb と混融試験をしたところ融点の降下は認められなかった。なお、VIa および VIb は元素分析の結果ともに 2,3-bis(2-thienyl)acrylamide ($C_{11}H_9OS_2N$) (VI) に一致した (Table I)。これら化合物で (VIa) を α 型、(VIb) を β 型とし相互の関係を明らかにする目的で α 型 (VIa) に紫外線を照射したところ無色針晶 (mp 182—184°) を得た。この結晶を β 型 (VIb) と混融試験の結果融点の降下は認められなかった。さらに α 型 (VIa) の分子量を測定したところ 232,⁹⁾ β 型 (VIb) は 244⁹⁾ (Calcd. 235,327) をそれぞれ示した。各々の UV 吸収スペクトル (Table I) および IR 吸収スペクトル (Fig. 1) の結果、両者は明らかに異なった吸収曲線を示し、とくに 11—14 μ の δ_{CH} ⁹⁾ の吸収帯が現われる部分にかなり波型の差異が認められ、明らかに両者が幾何異性体の関係にあることを示している。⁹⁾ さらに、この関係を確実にするためおのおのの双極子能率を測定した結果 α 型は 3.92D β 型は 2.83D の値を示した。したがって幾何異性の *cis* および *trans*-conformation の決定は 3 位の thiophene 核を基準として、それぞれの理論双極子能率¹⁰⁾ は 2 位の thiophene 核が *trans* にあるものは 3.50D、また *cis* にあるものは 2.23 D なる値を示し、よって α 型 (VIa) は *trans* 体であり、 β 型 (VIb) は *cis* 体であることを確証した。これらの結果からも判るように (IVa) のアミド化過程中 PCl_5 処理で *cis*→*trans* 転換が一部に誘発されたものと推定される。

つぎに共役二重結合の Perkin 反応におよぼす影響をみるため 2-thiopheneacrolein¹¹⁾ (VII) と 2-thiopheneacetic acid との縮合反応を試みたところ 2,3-bis(2-thienyl)-2,4-pentadienoic acid (VIII) を得た。さらに常法によって対応する酸アミド (IX) も得た。

さきに著者等^{1,12)} は thiophenecarboxaldehyde 類と aryl acetic acid との Perkin 反応において thiophene 核の 5 位に nitro 基の導入された化合物の方がその無いものに比較して反応性が著しく増大すると報告した。今回も 2-thiopheneacetic acid を 5-nitro-2-thiophenecarboxaldehyde 類と先報^{1,12)} と同様な反応条件で 5-nitro-2-thiophenecarboxaldehyde¹³⁾ (X) と 2-thiopheneacetic acid とについて Perkin 反応を行なったところ黄色針晶 (mp 147—148° (IIIa)) および赤橙色針晶 (mp 247.5—249° (IIIb)) を得た。これら結晶は飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に可溶で元素分析の結果ともに 2-(2-thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylic acid (III) に一致した (Table I)。これら化合物で IIIa を α 型、IIIb を β 型とし、これらの関係を明らかにする目的で α 型 (IIIa) に紫外線を照射したところ mp 247.5—249° を示す黄色針晶を得た。この結晶を β 型 (IIIb) と混融試験の結果融点の降下は認められなかった。また α 型 (IIIa) を凝固点降下法で分子量を測定したところ 276 を示し β 型 (IIIb) のそれは 283 (Calcd. 281.3) を示した。さらにおのおの UV の吸収スペクトルは Table I のごとくである。IR 吸収スペクトルのそれは Fig. 2 から明らかなように両者は明確に異なった吸収曲線を示しておりとくに指紋領域では波型に著しい差異が認められる。さらにさきの 2,3-bis(2-thienyl)acrylic acid (IV) の α 型と β 型の結晶が互いに幾何異性の間柄であることなどから判断して IIIa と IIIb との関係も幾何異性の間柄ではないかと推定される。¹⁴⁾ またこれら acrylic acid 類 (III) を常法によって酸アミド体の合成を試みたところ

6) EtOH 溶媒中両者の双極子能率を測定したところ α 型 (IVa) は 6.01D, β 型は 4.23D を示した。

7) B.G. Liddel, V.Z. Williams, "Infrared Spectroscopy," Reinhold, 1944.

8) J. Colthup, *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 397 (1950).

9) W. West, "Chemical Application of Spectroscopy," 1956, p. 378.

10) 千葉雄彦, 下沢隆, 岡武史, 外山正春, 化学の領域, **11**, 815 (1957).

11) E.A. Brande, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **1952**, 4155.

12) 西海枝東雄, 谷口陽一, 薬誌, **87**, 1364 (1967).

13) T. Tracy, P.M. Tracy, E.S. William, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1356.

14) EtOH 溶媒中両者の双極子能率を測定したところ α 型 (IIIa) は 7.87D, β 型 (IIIb) は 4.65D を示した。

TABLE I.

$$R_1-\text{S}-\text{CH}=\text{C}(\text{R}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{R}_3)\text{OC}(\text{S})$$

Compd. No.	n	R ₁	R ₂	R ₃	mp (°C)	Appearance	Yield (%)	Light absorption data		Formula	Analysis (%)					
								$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (m μ)	$\epsilon_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$		Calcd.			Found		
											C	H	N	C	H	N
IV	0	H	—	OH	176—177	yellow needles	19.1 ^{a)}	{ 265 341 }	{ 6470 23000 }	C ₁₁ H ₈ S ₂ O ₂	55.91	3.41	—	56.12	3.41	—
IV	0	H	—	OH	245—246	yellow needles	17.8 ^{a)}	{ 235 318 }	{ 11300 25200 }	C ₁₁ H ₈ S ₂ O ₂	55.91	3.41	—	56.29	3.20	—
VI	0	H	—	NH ₂	165.5—166	colorless needles	21.3 ^{b)}	{ 240 323 }	{ 5700 19000 }	C ₁₁ H ₉ NS ₂ O	56.14	3.86	5.95	56.58	3.71	5.86
VI	0	H	—	NH ₂	182—184	colorless needles	31.9 ^{b)}	{ 234 316 }	{ 12000 19400 }	C ₁₁ H ₉ NS ₂ O	56.14	3.86	5.95	56.61	3.85	5.53
VIII	1	H	H	OH	202—204	yellow prisms	7.9 ^{a)}	{ 277 365 }	{ 9600 25900 }	C ₁₃ H ₁₀ S ₂ O ₂	59.52	3.84	—	59.56	3.59	—
K	1	H	H	NH ₂	172—173.5	yellow needles	60.0 ^{b)}	{ 274 357 }	{ 9070 29600 }	C ₁₃ H ₁₁ NS ₂ O	59.74	4.24	5.36	59.74	4.41	4.93
III	0	NO ₂	—	OH	147—148	orange needles	9.5 ^{a)}	{ 230 290 425 }	{ 7600 11000 14200 }	C ₁₁ H ₇ NS ₂ O ₄	46.97	2.51	4.98	46.90	2.33	5.08
III	0	NO ₂	—	OH	247.5—249	yellow needles	53.6 ^{a)}	{ 241 362—364 }	{ 12000 12200 }	C ₁₁ H ₇ NS ₂ O ₄	46.97	2.51	4.98	47.09	2.40	5.39
XI	0	NO ₂	—	NH ₂	187—189	orange prisms	10.0 ^{b)}	{ 230 281 420 }	{ 7000 10500 14000 }	C ₁₁ H ₈ N ₂ S ₂ O ₃	47.13	2.88	9.99	46.84	2.77	9.78
XI	0	NO ₂	—	NH ₂	216.5—217	yellow needles	30.0 ^{b)}	{ 241 367 }	{ 12400 14000 }	C ₁₁ H ₈ N ₂ S ₂ O ₃	47.13	2.88	9.99	47.17	2.71	9.98
XIII	1	NO ₂	H	OH	227.5—229	yellow prisms	14.7 ^{a)}	{ 272—275 336—338 418 }	{ 11000 12400 21800 }	C ₁₃ H ₉ NS ₂ O ₄	50.80	2.95	4.56	50.71	2.82	4.68
XV	1	NO ₂	H	NH ₂	196—198	yellow prisms	67.0 ^{b)}	{ 260 337 418 }	{ 9870 11000 18700 }	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ S ₂ O ₃	50.97	3.29	9.14	50.77	3.00	9.01
XVII	1	NO ₂	Br	OH	174—175.5	yellow needles	20.5 ^{a)}	402	21200	C ₁₃ H ₈ NS ₂ O ₄ Br	40.43	2.09	3.63	40.40	1.89	3.79
XVIII	1	NO ₂	Br	NH ₂	158—160	yellow needles	77.0 ^{b)}	401	20200	C ₁₃ H ₈ N ₂ S ₂ O ₃ Br	40.53	2.35	7.27	46.67	2.50	7.35

a) Calcd. on the basis of the aldehydes.

b) Calcd. on the basis of the carboxylic acids.

IIIa から橙色プリズム晶 (mp 187—189° (XIa)) および黄色針晶 (mp 216.5—217°) を得た。この結晶をXIbと混融試験したところ融点の降下は認められなかった。なお XIa および XIb は元素分析の結果ともに 2-(2-thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl) acryl amide ($C_{11}H_8N_2S_2O_3$) (XI) に一致した (Table I)。さらに XIa を α 型, XIb を β 型とし, その関係を明らかにする目的で α 型 (XIa) に紫外線を照射したところ融点の降下は認められなかった。また α 型 (XIa) の分子量を測定したところ 284, β 型 (XIb) は 282 (Calcd. 280.3) を示した。おのおの UV 吸収スペクトルは Table I および, IR 吸収スペクトルはそれぞれ Fig. 2 に示す。とくに 11—14 μ の δ_{CH^9} の吸収帯が現われる部分においてはかなり波型の差異が認められ, 両者は *cis* および *trans* の異性の関係にあることを示している。⁹⁾ さらにこの関係を確証するためおのおの双極子能率を測定したところ α 型は 5.32D, β 型は 1.45D の値を示した。したがって幾何的異性体の *cis* および *trans*-conformation の決定は, VI の場合のように 5-nitrothiophene 核を基準とし, amide 基の *cis* 配位は 6.35D, *trans* 配位は 2.00D の理論双極子能率¹⁰⁾ から α 型 (XIa) は *cis* 体, β 型 (XIb) は *trans* 体であることを確めた。

側鎖に共役二重結合のある場合の Perkin 反応の反応性におよぼす影響をみる目的で (5-nitro-2-thienyl) acrolein¹⁵⁾ (XII) と 2-thiopheneacetic acid との縮合反応を試みたところ黄色プリズム晶 (mp 227.5—229°) および黄色結晶 (mp 217—218°) を得た。前者は飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に可溶で元素分析の結果 2-(2-thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic acid ($C_{13}H_9NS_2O_4$) (XIII) に一致した (Table I)。後者は飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に不溶で元素分析の結果 2-(2-thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic anhydride ($C_{26}H_{16}N_2S_4O_7$) (XIV) に一致し, IR 吸収スペクトル測定の結果, 酸無水物の吸収 ($\nu_{C=O}$ 1772, 1699 cm^{-1} ; ν_{C-O-C} 1092 cm^{-1})⁸⁾ が認められた。また XXI を加水分解すると黄色プリズム晶 (mp 227.5—229°) が得られ, XIII と混融試験の結果融点の降下は認められず, したがって XIV が酸無水物であることを合成的にも確認した。さらにカルボン酸 (XIII) を常法によって 2-(2-thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienamamide (XV) を導いた。つぎに Perkin 反応における臭素原子の影響を調らべる目的で 2-bromo-3-(5-nitro-2-thienyl) acrolein¹⁵⁾ (XXI) と 2-thiopheneacetic acid との反応を試みたところ黄色針晶 (mp 174—175.5°) および橙色結晶 (mp 297—298°) を得た。前者は飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に可溶, および Beilstein 銅反応陽性で, 元素分析の結果 2-(2-thienyl)-4-bromo-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic acid ($C_{13}H_8NS_2O_4Br$) (XVIII) に一致した (Table I)。さらに常法によって 2-(2-thienyl)-4-bromo-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienamamide ($C_{13}H_8N_2S_2O_3Br$) (XVIII) を得た。後者は飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に不溶, Beilstein 銅反応陰性, 元素分析の結果 2-(2-thienyl)-4-hydroxy-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic acid γ -lactone ($C_{13}H_7NS_2O_4$) (XIX) に一致し, その IR 吸収スペクトルを測定したところ lactone 特異の $\nu_{C=O}$ 1761 cm^{-1} ¹⁶⁾ の吸収が認められた。

実 験 の 部

2,3-Bis(2-thienyl) acrylic Acid (IV: α 型および β 型) および 2,3-Bis(2-thienyl) acrylic Anhydride (V) 2-Thiophene carboxaldehyde 0.1 mole (11.2 g) と 2-thiopheneacetic acid 0.1 mole (14.2 g) とを Ac_2O 100 ml に溶解し, 50° に保ちながら Et_3N 30 ml を滴加し, さらに 1—2 hr かきまぜた後, 反応混合物を dil. HCl 500 ml に注加, 析出する黄色結晶をろ取し, その結晶物質を飽和 $NaHCO_3$ aq. に可溶と不溶性部分に分離した。後者は水洗乾燥後 benzene から再結晶。黄色結晶の 2,3-bis(2-thienyl)acrylic anhydride (V) を得, mp 167—168°, 収量 3.0 g (6.7%)。Anal. Calcd. ($C_{22}H_{14}S_4O_3$): C, 58.13; H, 3.10. Found: C, 57.80; H, 3.04。前者は再び dil. HCl を加えて酸性とし, 析出する淡黄色結晶をろ取, 水洗乾燥後, $AcOEt$ で分別再結晶を行なって淡黄色結晶 (mp 240—246°) と淡黄色結晶 (mp 171°) とに分離し, 前者は $EtOH$ から再結晶, 淡黄色針晶の (IVb: β 型) を得。mp 245—246°, 収量 4.2 g (17.8%) 後者は benzene から再結晶, 淡黄色針晶の (IVa: α 型) を得, mp 176—177°, 収量 4.5 g (19.1%) (Table I)。

2,3-Bis(2-thienyl)acrylic Anhydride (V) の加水分解 V 0.001 mole (0.45 g) を 0.1N NaOH 100 ml に懸濁させ水浴上 1.5 hr 加温後, 冷却ろ過し, 酸性を呈するまでろ液に dil. HCl を加え, 析出する淡黄色結晶をろ取。水洗乾燥後 $EtOH$ から再結晶, IVb を得。mp 247—248°, 収量 0.40 g (89%)。

α 型 (IVa) の β 型 (IVb) への転位 IVa 0.002 mole (0.47 g) を $EtOH$ 100 ml に溶解し conc. HCl 2 滴を加え室温で紫外線を 1 hr 照射したところ淡黄色針晶 (mp 238—244°) に変化した。 $EtOH$ から再結晶。IVb を得。mp 245—247° 収量 0.40 g (85.3%)。

15) G. Carrara, R. Ettorre, F. Fava, G. Rolland, E. Testa, A. Vecchi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4391 (1954)。

16) J.F. Grove, H.A. Willis, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 877 (1951)。

trans-2,3-Bis(2-thienyl) acrylamide (VIa) および cis-2,3-Dithienyl Acrylamide (VIb) IVa 0.004 mole (0.94 g) と PCl_5 0.005 mole (1.0 g) とを室温で 10 min 反応させ, benzene 50 ml を注ぎ室温で NH_3 gas を 5 min 導入し, 析出する結晶をろ取, 水洗乾燥後 benzene で分別再結晶を行ない無色結晶 (mp 160—165°) および無色結晶 (mp 178—181°) を得. 前者を benzene から再結晶, 無色針晶の VIa を得. mp 165.5—166° 収量 0.2 g (21.3%). 後者も benzene から再結晶, 無色針晶の VIb を得. mp 182—184°, 収量 0.3 g (31.9%) (Table I). ただし IVb からは VIb のみを得た (52%).

cis-2,3-Bis(2-thienyl)acrylamide (VIa) の trans-2,3-Bis(2-thienyl)acrylamide (VIb) への転位 IVa の IVb への転位法に準じて 0.002 mole (0.47 g) から mp 182—184° を示す VIb, 0.35 g (74.5%) を得. ただし HCl 2 滴のかわりにごく少量の K_2CO_3 を添加した.

2,5-Bis(2-thienyl)-2,4-pentadienoic Acid (VIII) VII 0.0152 mole (2.1 g) と thienyl acetic acid 0.0152 mole (2.2 g) とを IV に準じて合成した (反応温度 60°, 反応時間 1 hr). 淡黄色プリズム晶を得. Benzene から再結晶, mp 202—204°, 収量 0.3 g (7.9%) (Table I).

2,5-Bis(2-thienyl)-2,4-pentadienamide (IX) VI の合成法に準じ VIII 0.0019 mole (0.5 g) から mp 172—173.5° を示す黄色針晶の IX を得. 収量 0.3 g (60%) (Table I).

2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylic Acid (III: α 型および β 型) IV に準じて (反応温度 50°, 反応時間 0.5 hr) X 0.0113 mole (1.8 g) と thiopheneacetic acid 0.0113 mole (1.6 g) から III を合成した. また AcOEt に易溶な α 型および難溶な β 型は AcOEt で分別再結晶を行なって分離した. α 型 (IIIa) は benzene から再結晶. 赤橙色針晶, mp 147—148°, 収量 0.3 g (9.5%), β 型は EtOH から再結晶, 黄色針晶 mp 247.5—249°, 収量 17 g (53.6%) (Table I).

α 型 (IIIa) の β 型 (IIIb) への転位 IVa から IVb への方法に準じて行なった. IIIa 0.002 mole (0.56 g) から IIIb 0.41 g (73.3%) を得.

cis-2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylamide (XIa) および trans-2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylamide (XIb) IIIa 0.00356 mole (1.0 g) と SOCl_2 7.0 g とから VI に準じて橙色プリズム晶 (XIa— α 型) (mp 187—189°), 収量 0.1 g (10%) および黄色針晶 (XIb— β 型) を得. 収量 0.3 g (30%). (Table I). ただし IIIb からは XIb のみを得た (50%).

cis-2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylamide (XIa) の trans-2-(2-Thienyl)-3-(5-nitro-2-thienyl)acrylamide (XIb) への転位 VIa から VIb に準じて XIa 0.002 mole (0.56 g) から (XIb) 0.45 g (80.5%) を得た.

2-(2-Thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic Acid (XIII) および 2-(2-Thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic Anhydride (XIV) IV に準じて XII 0.02 mole (3.7 g) と thiopheneacetic acid 0.02 mole (2.8 g) とから XIII (飽和 NaHCO_3 aq. 可溶部分) および XIV (飽和 NaHCO_3 aq. 不溶部分) を得た (反応温度 50°, 反応時間 0.5 hr). なお XIII は EtOH から再結晶, 黄色結晶を得. mp 227.5—229°, 収量 0.9 g (14.7%) (Table I). XIV は AcOEt から再結晶, 黄色プリズム晶. mp 217—218°, 収量 0.6 g (20.1%). *Anal.* Calcd. ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_7$): C, 52.34; H, 2.70; N, 4.70. Found: C, 52.30; H, 2.84; N, 4.75.

2-(2-Thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic Anhydride (XIV) の加水分解 XIV 0.001 mole (0.6 g) を dil. HCl 10 ml と AcOH 20 ml に溶解し油浴上 3 hr 還流, 冷却後析出する黄色結晶をろ取, 水洗乾燥後 EtOH から再結晶 mp 227.5—229° 収量 0.3 g (50%).

2-(2-Thienyl)-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienamide (XV) XI に準じて XIII 0.002 mole (0.6 g) から XV を得. EtOH から再結晶, 黄色プリズム晶 mp 196—198° 収量 0.4 g (67%) (Table I).

2-(2-Thienyl)-4-bromo-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic Acid (XVII) および 2-(2-Thienyl)-4-hydroxy-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienoic Acid γ -Lactone (XIX) IV に準じて XVIII 0.01 mole (0.6 g) と 2-thiopheneacetic acid 0.01 mole (1.4 g) とから XVII (飽和 NaHCO_3 aq 可溶部分) および XIX (飽和 NaHCO_3 aq 不溶部分) を得 (反応時間 1 hr, 反応温度 0°). なお XVII は EtOH から再結晶, 黄色針晶. mp 174—175.5° 収量 0.8 g (20.5%) (Table I). XIX は AcOEt から再結晶, 橙色針晶 mp 297—298°. 収量 0.5 g (16.4%). *Anal.* Calcd. ($\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NS}_2\text{O}_4$): C, 51.14; H, 2.31; N, 4.59. Found: C, 51.02; H, 2.38; N, 4.68.

2-(2-Thienyl)-4-bromo-5-(5-nitro-2-thienyl)-2,4-pentadienamide (XVIII) VI に準じ XVII 0.001 mole (0.39 g) から XVIII を得. EtOH から再結晶, 黄色針晶. mp 158—160° 収量 0.30 g (77%) (Table I).

双極子能率の測定 試料 (VIa, VIb, XIa および XIb) 2×10^{-5} mole を benzene 10 g に溶解し 25° で東式オシログラフにより測定した VIa 3.92D, VIb 2.83D, XIa 5.32D, XIb 1.45D. また試料 IVa, IVb IIIa および IIIb は 2×10^{-5} mole を EtOH 10 g に溶解し前記同様に測定した. IVa 6.01D, IVb 4.32D, IIIa 7.87D, IIIb 4.65D.

謝辞 本稿を終るに臨み本研究に終始ご好意を示された久留米工業高等専門学校 今田房雄教授に感謝の意を表します. また元素分析を担当された九州大学薬学部元素分析室の諸氏ならびに IR 吸収スペクトル測定を担当された九州大学薬学部分析化学教室の諸氏に感謝致します.