Sdp. 186—187° unter 754 mm oder 46—47° unter 20 mm. Die Base hat starken Amingeruch. Die Analyse ihres Platindoppelsalzes, Pikrates und Pikrolonates sowie der Base selbst und die Schmelzpunkte beweisen, dass die Base Tetrahydrofurylpropylamin ist

Das Platindoppelsalz stellt gelbe Krystallnadeln vom F.P. 171—172°, das Pikrat kurze gelbe Krystallnadeln vom F.P. 136—137° und das Pikrolonat gelblichbraune Krystallblätter vom F.P. 176—177° dar.

M. Takamatsu: *Über einige Organoselenverbindungen.*

Im folgenden seien die vom Verfasser bei der Untersuchung der Einwirkung von seleniger Säure auf Phenol und Phenoxylelessigsäure erhaltenen Resultate mitgeteilt.

A. Michaelis und Fr. Kunckell¹⁾ haben 2 Mol Phenol mit 1 Mol Selenylchlorid in ätherischer Lösung in der Wärme reagieren lassen und das Selenophenol

erhalten.

Verfasser hat 2 Mol Phenol mit 1 Mol seleniger Säure direkt erhitzt und als Reaktionsprodukt einen in Alkohol, Aceton, Alkalilauge leicht löslichen, in Aether schwer löslichen, in Chloroform, Benzol und Ammoniak unlöslichen rotbraunen amorphen Körper bekommen. Die Analysenzahlen stimmen auf $\text{Se} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ und der Körper scheint abgesehen von der Unlöslichkeit in Chloroform und Ammoniak mit dem Selenophenol von Michaelis und Kunckell übereinzustimmen.

In gleicher Weise hat der Verf. durch Einwirkung von seleniger Säure auf Phenoxylelessigsäure Diphenoxylelessigsäureselenoxyd $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})_2\text{SeO}$ erzielt. Diese Substanz ist in Alkalicarbonat und Methylalkohol leicht löslich, in Äthylalkohol schwer löslich und in Chloroform, Aceton und Benzin unlöslich. Sie ist hellgelb und amorph. Z.P.=210°.

Die Bildung der beiden oben beschriebenen Körper wird durch folgende Reaktionsgleichungen erklärt:

1) B. 30, 2823.

製して其融點を檢せしに第一法に依りて得たるものに悉く一致し原物質が即ちテトラヒドロフリールプロピルアミンなることを確證し得たり。

以上の實驗に於て著者等の創製したる物質の性狀等に関する新記録を摘要すれば次の如し。

1	フリールプロピルアミン	Kp ₇₅₄ 172.5-173°; Kp ₂₀ 34-5°
2	同白金複鹽	F.P. 179-180°
3	同ピクラート	F.P. 165-6°
4	同ピクロロナート	F.P. 231-2°
5	テトラヒドロフリールプロピルアミン	Kp ₇₅₄ 186-7°; Kp ₂₀ 46-7°
6	同白金複鹽	F.P. 171-2°
7	同ピクラート	F.P. 136-7°
8	同ピクロロナート	F.P. 176-7°

本研究に際し恩師慶松教授は終始懇篤なる御指導を垂れられたり。茲に謹て感謝の意を表す。又研究に要せし各原料の供給に就て多大の好意を寄せられたる三共株式會社常務取締役湯淺武係氏に深謝す。

(昭和3年3月東京帝大藥學科慶松教室)

一二の有機性ゼレン化合物に就て

藥學士 高 松 宗 信

M. Takamatsu: Ueber einige Organo-selen-verbindungen.

著者は有機性ゼレン化合物につき研究せんとし先づフェノール、フェノキシ醋酸 Phenoxylessigsäure に亞ゼレン酸 Selenigesäure を作用せしめ多少興味ある結果に到達せしを以て之を報告せんとす。

Selenophenol ($C_6H_4OH)_2Se$ に關しては A. Michaelis u. Fr. Kunckell (Ber. **30**, 2823) 兩氏が 2mol. のフェノールに 1mol. のゼレニルクロリド Selenylchlorid をエーテル溶液に於て熱時に反應せしめゼレノフェノールを得而して該物質は酒精、クロロフォルム、苛性アルカリ、及アムモニア水に容易に溶解することを報告せり。

著者は 2mol. のフェノールに 1mol. の亞ゼレン酸を直接熱時に反應せしめ酒精、アセトン、苛性アルカリに易溶、エーテルに難溶、クロロフォルム、二硫化炭素、石油エーテル、ベンツォール、アムモニア水に不溶の赤褐色無晶形物質を得たり。

此物質は分析の結果 ($C_6H_4OH)_2Se$ に一致するを以て M.K. 兩氏の得たるものとはクロロフォルム、及アムモニア水に溶解せざる點を異にするも恐らく同一物質

にしてゼノフェノールなるべし。

次に同一方法によりフェノキシ醋酸に亜セレン酸を作用せしめデフェノキシ醋酸ゼレンオキシド $(C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOH)_2 SeO$ なる新物質を得たり。該物質は炭酸アルカリ、メチルアルコールに易溶、酒精に難溶、アセトン、クロロフォルム、ベンチン等に不溶にして 210° にて分解する白黄色無晶形物質なり。

以上二物質は次の反應式に依りて其生成を説明し得べし。

實 験 の 部

I. ゼノフェノール

フェノール 2mol. 亜セレン酸 1mol. の割合にとり熱時直接反應せしむ。 100° に於て水を分離しつつ反應し赤褐色樹脂様となる。反應物を充分水洗し乾燥細末となし無水エーテルに溶 (a), 不溶 (b) の二種に分つ。(a) 無水エーテル飽和液に石油エーテルを加へ析出する沈澱物を乾燥す。F.P. 80° , Z.P. 105° . 極めて潮解性に富む赤褐色無晶形物質なり。

(b) の無水酒精飽和液に石油エーテルを加へ析出する沈澱物を乾燥す。 280° にても變化せざる赤褐色無晶形物質なり。

酸及アルカリに對する反應

(a), (b) 共に苛性アルカリに溶解し炭酸アルカリ、アモニア水に不溶にして酸には全く影響なし。

過クロール鐵液の反應

(a), (b) 共にフェノール特有の呈色反應を呈し OH の其儘存在することを證す。

Se の定量

Volhard [Arch. **204**, 656] 氏の方法に據る。即ち Carius 法を行ひ内容物を蒸發乾涸し 90-95% 酒精を以て硝酸銀を洗ひ去り残りの亜セレン酸の銀鹽を局方の硝酸に溶解し鐵明礬を加へ $N/10-NH_4SCN$ にて銀を滴定しゼレンに換算する法なり。

檢體	Se% 實驗數
a. 0.2185g.	29.56%
b. 0.1646g.	29.75%
$(C_6H_4OH)_2 Se$ として理論數	29.85%

以上 OH の存在及 Se の定量により a, b は次の構造を有するものなるべし。

更に之を確定せんが爲にブローム化を行ひブロームの定量をなす。

検體	BrAg の量	Br% 實驗數
0.2868g.	0.3895g.	57.8%
$(C_6H_4Br_2(OH)_2)_2 Se$ として理論數		55.0%

C.H の分析

検 體	0.1584g	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
實驗數		0.3076g	0.0610g	53.52	4.364
理論數				54.28	3.799

以上實驗の結果バラ或はオルトにゼレンの結合せることを確定せり。

II. ジフェノキシ醋酸ゼレンオキシド

フェノキシ醋酸 2mol. 亞ゼレン酸 1mol. の割にとり熱時直接反應せしむ。140°にて水を分離しつつ反應し赤褐色樹脂様となる。充分水洗し乾燥細末となす。酒精を用ひて不純物を去りたるものを炭酸アルカリに溶解し鹽酸々性液より析出せしめ精製せるものは F.P. 210°, 白黄色無晶形物質なり。

該物質は木精、炭酸アルカリに 易溶、酒精に難溶、アセトン、クロロフォルム、ベンチンに不溶なり。

炭酸アルカリに溶解するを以て側鎖の其儘存在すること明かなり。

Se の定量

検體	Se% 實驗數	理論數
0.1920g.	19.92%	(I 式) 20.7%
		(II 式) 19.93%
(I 式) $\cdots(C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOH)_2 Se$		
(II 式) $\cdots(C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOH)_2 SeO$		

COOH の定量

検 體	實驗數	理論數
0.1634g. N/10 NaOH (F. = 1.0375)	8.20c.c	(I 式) 8.26c.c
		(II 式) 7.93c.c
0.1736g.	8.65c.c	(I 式) 8.77c.c
		(II 式) 8.42c.c

該物質は COOH の 2 個を有する事は明かなるも I 式なるか II 式なるか判然せず。

C.H の分析

検 體	0.1447g.	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
實驗數		0.2596g.	0.0470g.	48.93	3.634
理論數			(I 式)	50.35	3.701
”			(II 式)	48.33	3.552

以上の實驗により II 式即ち $(C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOH)_2 \cdot SeO$ と決定せり。但しバラ或はオルトいづれかはゼノフェノールと同様なり。

終りに本研究は終始恩師近藤教授の御指導によるものにして茲に謹んで感謝の意を表す。

(昭和 3 年 4 月 19 日 東京帝大薬化学教室にて認む)

カルボリン誘導體の合成に就て

陸軍二等薬剤官 龍 居 五 郎

G. Tatsui: Ueber die Synthese der Carbolin-Derivaten.

カルボリンなる名稱は Perkin, Robinson 兩氏のハルミン及ハルマリンの研究〔Soc. 970 (1919)〕に際し窒素含有のカルバツォル核に與へたるものなり。余は核の三叉路に立てる窒素の性質を研究せんと欲しカルボリン誘導體の合成に着手し中途一二の新物質を得たるを以てここに報告せんとす。

余は最初に眞島博士の合成方法〔Ber. 58, 2045〕に従ひ β -(β' -インドリル)エチルアミン (I) を合成し該アミンの稀硫酸溶液に バラアルデヒドを縮合せしめ微黄色菱柱狀結晶を得たり。融點 179-180° にて酒精に易溶、エーテルに稍溶け、水に難溶にして、酒精及硫酸の溶液は綠色の螢石彩を呈しリーベルマン氏反應陽性なり。鹽酸鹽の分解點 265°, 白金複鹽は赤色の結晶にしてその分解點 257° なり。鹽化金は還元して金鹽を造らず。Robinson 氏の合成せるハルマン〔Soc. 1927, 11〕(II) は融點 182° にして本物質と極めて近似せるも前者は 10% 酒精より再結晶する時 10 分子の結晶水を含有するに反し後者は結晶水を含まず。且合成方法より考ふるも本物質はテトラヒドロハルマン (III) なるは當然にして分析及び以下記する所の結果よりして明に (II) には非ず (III) なるを信す。