セレン有機化合物の合成的研究 (第八報)

セレンアントレン及び
フェニールチアゾセレンニッドに就て

慶松 勝左衛門

里 田 勲

(東京帝國大學藥學科慶松教室)

(昭和 10 年 9 月 10 日受理)

S. Keimatsu und I. Satoda:

Über Organo-Selen-Verbindungen (VIII)

Über Selenanthrene und Phenylendiazoselenide.

Selenanthren (Diphenylendiselenid) $(C_6H_4)_2Se_2$ は 1896 年 F. Krafft 氏 (B. 29, 435.) に依りて合成せられたり. 則ち氏は先づ Thianthren を (Diphenylendisulfid) $(C_6H_4)_2S_2$ 合成しこれを原料とせり. Thianthren は硝酸 (D. 1,12) に依りて容易に酸化を受けて Thianthrendioxyd を生ず. この Thianthrendioxyd はクローム酸に依りて高度の酸化を受け Thianthrendisulfon を生成す.

この Thianthrendisulfon をゼレンと共に極めて徐々に加熱する時は次式に示す如く亜硫酸瓦斯を發生し Selenanthren を生成す.

この Selenanthren は Fp. 181° にして氷醋酸より大なる無色稜柱狀に結晶し濃硫酸に溶解して永續する深青色を呈するも水を以て硫酸を稀釋する時は再び Selenanthren を析出し脱色す.

以上の Krafft 氏の方法は硫黄化合物に依りて先づその骨格を作り然る後にその硫黄をゼレンと置換し合成せるものなり. 余等は最初よりゼレン化合物を原料とする Selenanthren の合成を企圖しこの實驗に着手せり. 幸ひ今回比較的良好

なる得量にて Krafft 氏報告と同一の Selenanthren を合成したるを以て二三の誘導體と共にここに報告せんとす。

硫黄化合物に就きて更に文献を按ずるに Deuss 氏 (R. 27, 145) は Phenylmercaptan に Aluminiumchlorid を作用し Diphenylmonosulfid と同時に Thianthren を得たり。

之に反し余等の實驗に依れば Selenophenol の場合に於ては良好なる收得率を以て Diphenylmonoselenid を生成すれども Selenanthren を得る能はず, 則ち Aluminiumchlorid は Selenophenol に對し脱水素的に作用せざるものにして硫黄化合物とその軌を一にせず。

然るに Phenylselenmonochlorid に Aluminiumchlorid を作用せしめて脱鹽酸を行はしむる時は多量の樹脂様物質及び Diphenylmonoselenid と共に極めて不良なる收得率則ち 0.3% の得量以て Selenanthren を生成す。此際觸媒として Aluminiumchlorid の代りに Phosphorpentoxyd を使用するときは脱鹽酸は極めて徐々に行はれ

反應は前者に比して稍良好に進行すと雖もその收得率は尙ほ僅かに 8% にして Selenanthren の合成方法としては何れも適當ならず。想ふに Selenophenol に Aluminiumchlorid を作用せしむるとき良好なる得量を以て Diphenylmonoselenid を生成する上記の事實よりして今若し Diselenobrenzcatechin を合成し得れば同様の反應機構に依りて得量よく Selenanthren を合成し得らるるに非ずや。

かかる假定よりして Diselenobrenzcatechin 合成の必要に逢着したるも不幸に

して余等は今日まで之が合成に成功せず. 従つて Selenanthren 合成には別途の方法を攻究するの外なきに至れり.

余等は第七報(本誌 635, 58)に於てオルトにアミノ基を有する Selenophenol の Alkyläther は Diazoniumsalz を生成するもその Diazoniumsalz は Selencyan-kalium と縮合せず. —SeR 基はオルトに位置するアミノ基に對して —OR 基と同様の影響を與ふることを報告せり. 更に若しアルキール基を以て —SeH の水素を置換せざる *o*-Amino-selenophenol の Diazoniumsalz が得られ之が Selencyan-kalium と縮合すとせば Diselenobrenzcatechin の合成は或は可能なるに非ずやとも思はる.

然るに余等の實驗に於ては *o*-Amino-selenophenol はそのチアゾ化反應に於て既に異狀を呈し余等は Diazoniumsalz に非ざる極めて不安定なる油狀の物質を得たり. 而して此物質の本體を攻究するに先んじ參考として硫黄化合物に就きて文獻を徵するに J. Jacobson 氏 (Ann. 277, 214) は一般にオルトにアミノ基を有する Phenylmercaptan 類のチアゾ化に於てはその Diazoniumsalz は生成せずして Phenylendiazosulfid を生成す.

而してこの Phenylendiazosulfid は熱分解に依り窒素を放ちて Thianthren を生成すと報告せり.

されば今若し余等の *o*-Amino-selenophenol 類に於ても Mercaptan 類と同様に反應進行するものと考ふれば余等の得たる油狀の物質は Phenylendiazoselenid なるべく想像せらる. 又實際に於てこの油狀物質は Phenylendiazosulfid の場合と同様に熱分解により容易に窒素を放ち Selenanthren を生成するを見る. さればこの際次の如き二つの場合を考へ得.

余等の得たる物質は Jacobson 氏の得たる Phenylendiazosulfid に比し著しく不安定にして真空蒸溜或は水蒸気蒸溜等に依る精製全く不可能なり。然るに弱鹽基性を有し濃鹽酸中に鹽酸鹽を形成して溶解し稀釋するときは再び遊離鹽基を析出す。而も濃鹽酸中に於ては安定度を増大するを以て濃鹽酸 (35°) 溶液に於て脱色したる後稀釋析出せしめたり。かく數回反覆精製したる物質を常溫に於てメタノールに溶解し起寒劑を以て冷却し結晶を析出せしめ純品を得たり。このものに就きて分子量の測定を行へり。

分子量測定 (Beckmann 氏法)

$C_6H_4N_2Se$	Ber.	Gef.
Mol.-Gew.	183.	167, 174

則ち余等の得たる油狀物質は Phenylendiazoselenid (II) なることを確認せり。之と同様にしてオルトにアミノ基を有する二三の Methylselenophenol 類則ち 6-Methyl-2-amino-selenophenol, 4-Methyl-2-aminoselenophenol 等もそのデアゾ化反應に際してその Diazoniumsalz は得られずして Toluylendiazoselenid を生成せり。

Phenylendiazoselenid に就きてそのベンゾール核の各炭素に次の如き番號

を附するときは (I) の物質は 6-Methyl-phenylendiazoselenid, (II) の物質は 4-

Methyl-phenylendiazoselenid なり. 是等の Toluylendiazoselenid も同様に熱分解に依りて窒素を放ちて Ditoluylendiselenid (Dimethyl-selenanthren) を生成す.

即ちオルトにアミノ基を有する Selenophenol 類は Mercaptan 類と同様にそのジアゾ化に際し Diazoniumsalz を生成せずして Diazoselenid を生成す. 而して是等の Diazoselenid は熱分解によりて Selenanthren 核を構成することを確定したり.

[熱分解]. Phenylendiazoselenid の熱に對する安定度は Phenylendiazosulfid に比し著しく相違す. 則ち Phenylendiazosulfid は遙かに安定にして 175° に於て徐々に $190-200^\circ$ に於て少々強く 250° に至りて始めて烈しく窒素を放ちて分解す. 之に反し Phenylendiazoselenid はその融點測定(融點 34°)に際して既に極めて僅微に泡起して熔融し次第に溫度を上昇せしむる時は 80° 附近迄は徐々に分解するも $100-110^\circ$ より少々烈しく $130-140^\circ$ に至れば自ら發熱し一時に窒素を放ち Selenanthren の白霧を生じて爆發し同時に暗赤色の樹脂様物質を残存す.

	融 點	分解開始溫度	爆 發 溫 度
Phenylendiazoselenid	34°	34°	$130-140^\circ$
4-Methyl-phenylendiazoselenid	$40.5-41^\circ$	41°	$130-140^\circ$
6-Methyl-phenylendiazoselenid	29°	90°	$190-200^\circ$

Phenylendiazoselenid 及び 4-Methyl-Phenylendiazoselenid は何れもその融點と分解開始溫度或は極めて僅少の差なるに反し 6-Methyl-phenylendiazoselenid の分解開始溫度はその融點と可成りの間隔を有し且つ分解開始溫度, 爆發溫度何れも他のものより高溫にして安定なり.

是等 Diazoselenid 類の熱分解にありて若し爆發溫度に於て一時に之を行ふ際に

は多量の樹脂様物質を副生し Selenanthren の收得率極めて不良なり. 故に一般に Selenanthren の收得率を増大せしめんがためには可及的長時間に極めて徐々に窒素を発生せしむべく普通 30-40 時間を要す. 但しこの際適當なる沸騰點を有する溶媒中に於て脱窒素を行ふときは比較的短時間内に圓滑に且つ得量よく Selenanthren を得, 則ち Phenylendiazoselenid 及び 4-Methyl-phenylendiazoselenid は氷醋酸溶液を, 6-Methyl-phenylendiazoselenid はアミールアルコール溶液を 10-15 時間沸騰せしめて脱窒素を圓滑に完了せしめ得.

[還元]. Jacobson 氏は Phenylendiazosulfid を錫及び鹽酸を以て還元し *o*-Amino-phenylmercaptan を得て Phenylendiazosulfid はその還元の際して窒素及び硫黄間に於て開裂することを報告せり. 余等の Phenylendiazoselenid は上記の如く熱に對して極めて不安定なるを以て一部の分解は止むを得ずとするも他の一部はその分解以前に還元を受くるを得べし. 本物質が 80° 附近迄はその分解速度緩徐なるのみならず濃鹽酸中に於ては比較的安定なる鹽酸鹽として存在するを以て Phenylendiazoselenid を濃鹽酸に溶解し過剰の錫を以て 60-70° に於て急速に還元せり. この際先ず橙赤色の物質を析出するも更に還元を續行するに及び再び透明となる. これを強苛性アルカリ性となすに著しくアムモニヤ臭を發す. これを更に過酸化水素を以て酸化するに Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid (Fp. 181°) を得たり. かかる事實よりしてその反應機構を説明せんため次の如き反應式を想像し得

則ち Phenylendiazoselenid はその還元の際にゼレン及び窒素間に於て開裂し *o*-Selenohydril-phenylhydrazin を經て *o*-Aminoselenophenol を生成すべく更にこれが酸化によりて Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid を得たるなり.

[4-Methyl-2-aminoselenophenol 及び 6-Methyl-2-aminoselenophenol の合成].

Hugo Bauer 氏 (B. 46, 92) は *o*-Nitränilin の Diazoniumsalz に醋酸酸性溶液に於て Selencyankalium を縮合して得たる *o*-Nitrophenylselencyanid に就て

Natriumhydrosulfit によるアルカリ性還元を行ひゼレンチヤン基の鹼化と同時にニトロ基を還元し *o*-Aminoselenophenol を合成せり.

余等は 3-Nitro-4-aminotoluol, 2-Nitro-3-aminotoluol を原料として上記 Hugo Bauer 氏の方法に準據し Ditoluylendiselenid の原料たる 4-Methyl-2-aminoselenophenol 及び 6-Methyl-2-aminoselenophenol を合成せり. 則ち 3-Nitro-4-aminotoluol を計算量より僅かに過剰の鑛酸を以てジアゾ化した後過剰の鑛酸を醋酸曹達を以て中和し反應液を弱醋酸酸性となす. これに Selenyankalium の縮合を行ひてアミノ基をゼレンチヤン基と置換し 3-Nitro-4-selenyantoluol を得たり. これを苛性アルカリ及び Natriumhydrosulfit を以てゼレンチヤン基の鹼化と同時にニトロ基の還元を行ひて 4-Methyl-2-aminoselenophenol のナトリウム鹽を得たり.

本物質は苛性アルカリ溶液に於て過剰ならざる過酸化水素によりて容易に酸化せられ 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyl-diphenyldiselenid を生成するも鹽酸及び亞鉛によりて再び容易に 4-Methyl-2-aminoselenophenol の鹽酸鹽に還元せらる.

3-Nitro-2-aminotoluol に於ても全く同様の操作に依りて 6-Methyl-2-aminoselenophenol の鹽酸鹽を得たり.

尙ゼレン有機化合物の合成的研究は繼續中に屬す. 本研究費用の一部は之を帝國學士院學術研究奨勵金に仰げり謹んで爰に謝意を表す. 又本實驗の一部を擔當せられたる介輔小林輝夫, 兒野忠雄, 秦順治諸君の勞を謝す.

實 験 の 部

(I) Selenanthren.

(a) Phenylselenchlorid の縮合による Selenanthren の合成.

充分乾燥せる Diphenyldiselenid 6 g を取りて Chloroform 20 cc. に溶解し振

盪しつつ Sulfurylchlorid 4 g. を滴下すれば烈しく亜硫酸瓦斯を發生し反應液は暗赤色に變じ Phenylselenchlorid のクロロフォルム溶液を得. 亜硫酸瓦斯の發生弱まるに及びて之を水浴上に尙 30 分間沸騰せしめ反應を完了せしむ. 之に Phosphorpentoxyl 0,05 g を添加したる後クロロフォルムを蒸溜し去りその残渣を油浴中に於て 130-140° に加熱す. 此間徐々に鹽酸瓦斯を發生し約 10 時間にて終熄す. これを直ちに直空蒸溜に附し $K_{p,5}$ 160-190° を集むるに黄色の半固結狀物質を得たり. 可及的少量のエーテルを以て洗ひ殆んど無色の Selenanthren を得たり. これを多量の熱アルコールより再結晶し Fp. 181° の無色稜柱狀の純品を 0,5 g 得たり. 收得率は理論數の 8.33% なり.

充分粉末狀とせる Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid 5 g を取り濃鹽酸 25 g 水 200 cc. に懸垂せしめ 40-50° に加温し水素氣流中に於て攪拌しつつ亜鉛末を少量宛添加し還元す. 還元成績體たる *o*-Amino-selenophenol は鹽酸鹽を形成し溶解するを以て還元完了と共に反應液は全く透明となる. ここに於て全く同裝置の儘反應液を零度に冷却し亞硝酸曹達溶液 (亞硝酸曹達 2,25 g 及び水 40 cc) を滴下する時は直ちに黄褐色の Phenylendiazoselenid を析出す (母液はベタナフトールにより僅かにデアゾの呈色をなす). 亞硝酸曹達の滴下終了後尙約 30 分間冷却攪拌して反應を完結せしめエーテルを以て振出す (此際黒褐色のエーテル不溶性物質 0,2 g あり. 一般有機溶媒に溶解せず. 又 300° に至るも熔融せず). エーテル層は 10% 苛性曹達溶液と振盪しアルカリ可溶性物質を除去したる後更に水洗し芒硝を以て乾燥す. 次に 30° 以下の温度にて減壓下にエーテルを去るときは暗赤色油狀の残渣を得. 起寒劑を以て冷却すれば固結するも室温 (2°) に於て再び熔融す. 之を 35-40° の濃鹽酸 30 cc. に溶解し獸炭を以て脱色後水を加へて鹽酸を稀釋するに淡赤褐色油狀の物質を得たり. これを更に濃鹽酸 30 cc. に溶解し脱色後起寒劑を以て冷却し水を加へて再び析出せしむる時は淡褐色の固形物質を得るを以て吸引濾過後室温に於て可及的少量のメタノールに溶解し獸炭と充分振盪し脱色後濾過しその濾液を起寒劑を以て冷却し結晶を析出せしめたり. かく數回再結晶し微黄色小針狀結晶を得たり. Fp. 34° 收得量 3,3 g 收得率は理論數の 62% なり.

分子量測定 (Beckmann 氏法)。

	$C_6H_4N_2Se$	{ Ber. 183. Gef. 167, 174
分析	Subst. 0.1994	Se: 0.0361 — $C_6H_4N_2Se$.
		Ber. 43.21% Gef. 43.18%

本物質はエーテル, アルコール, クロロフォルム, ベンゾール, リグロイン及び石油エーテル何れにも易溶性にして水に不溶性なり。弱鹽基性を有し濃鹽酸に鹽酸鹽を形成して溶解するも水を以て鹽酸を稀釋する時は再び遊離鹽基を析出す。濃鹽酸に溶解し冷却する時は微黄色針狀の鹽酸鹽を析出するもこの鹽酸鹽は濃鹽酸中に於てのみ安定にして取り出すことを得ず。

本物質は極めて不安定にしてこれを有機溶媒に溶解し遮光せずして放置する時は室温に於て徐々に分解し樹脂様物質と共に Selenanthren を生成す。又結晶を加熱するに融點に於て既に分解するものの如く極めて僅微に發泡して熔融す。温度の上昇と共に發泡次第に顯著となるも 80° 附近迄は緩徐に 100-110° より稍烈しく窒素を發生す。約 30 時間を要し遂に 200° に至らしむる時は窒素の發生は圓滑に完了し Selenanthren を生成すれどもこれを急激に加熱せば 130-140° に於て爆發す。又 Phenylendiazoselenid の氷醋酸溶液は約 10 時間の沸騰によりて圓滑に脱窒素を完了し得量よく且つ純粋に Selenanthren を生成す。

(c) Phenylendiazoselenid より Selenanthren の合成。

{ Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid. 5 g
濃鹽酸 25 g 及び水 200 cc.
亞硝酸曹達 2.2 g 及び水 40 cc.

以上より前操作と同様に行ひて得られたる反應液をエーテルと振盪して得たるエーテル層は 10% ナトロソ鹼液と振盪洗滌したる後芒硝を以て乾燥す。かくして Phenylendiazoselenid の赤褐色のエーテル溶液を得るも此際 Phenylendiazoselenid は精製の必要なく直ちに熱分解をなせり。則ち水浴温度 50° 以下にてエーテルを蒸溜し去り全容積約 50 cc. に濃縮後氷醋酸約 30 cc. を加へて沸騰水浴上に於て更にエーテルを全く溜出せしむ。次に油浴中に於て約 10 時間沸騰せしめ分解完了後冷却するときは褐色の粗製 Selenanthren を析出するを以て濾取す。母液は濃縮しこれより更に Selenanthren 少量を得たり。この結晶を集め更に真

空蒸溜に附す. Kp_2 185-195° に於て溜出せる橙黄色の結晶塊を氷醋酸より再結晶し無色稜柱狀の Selenanthren 2.5 g を得たり. Fp. 181° 收得率は理論數の 55.5% なり (Bis-[2-amino-phenyl]-diselenid より).

本物質はエーテル, アルコール, 氷醋酸及びアミールアルコールに難溶性にして熱アルコール, クロロフォルムに可溶性, 熱氷醋酸, 熱アミールアルコールに易溶性なり. 又濃硫酸に溶解して深青色を呈するも稀釋すれば再び析出.

(II) 3,6-Dimethyl-diphenylendiselenid の合成.

3-Nitro-2-amiro-toluol 10 g を濃鹽酸 17 g. 水 200 cc. に懸垂せしめ亞硝酸曹達 4.5 g, 水 20 cc. を以て 0° 乃至 5° に於てジアゾ化す. 次に冷時吸引濾過し未反應の 3-Nitro-2-aminotoluol を除去せる濾液は冷時醋酸曹達の濃溶液を滴下して過剰の鹽酸を中和しコンゴロートを青變せざるに至らしむ. 次に零度に於て Selencyankalium 9.5 g, 水 30 cc. を徐々に滴下し烈しく攪拌する時は窒素を發生しつつ黄褐色の 3-Nitro-2-selencyan-toluol を析出す. 滴下完了後尙ベタナフトールに依るジアゾの反應消失するに至る迄冷却攪拌す. 吸引濾過し殘渣は充分水洗し乾燥す. アルコールより脱色再結晶し黄色鱗片狀又は針狀の結晶を得たり. Fp. 97-97.5° 收得率は理論數の 87% なり.

分析	Subst. 0.2782	Se: 0.0912 — $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$.
		Ber. 32.83%
		Gef. 32.78%

本物質はエーテル, アルコールに難溶性にして熱アルコール, クロロフォルム及びベンゾールに易溶性なり, 又リグロインには室温に於て殆んど溶解せざるも熱時可溶性なり.

(b) Bis-[2-methyl-6-amino-phenyl]-diselenid.

3-Nitro-2-selencyan-toluol 5 g を充分微粉末狀となし少量のアルコールにて濕す. 之に熱 2 n ナトリオン鹼液 150 cc. を一時加ふる時は紫色を呈す. 直ちに Natriumhydrosulfit 20 g を可及的迅速に加へ (此際自ら沸騰し烈しく反應す) 反應液透明となるに及び熱時濾過し濾液を冷却後過酸化水素水を滴下す. 過酸化水素水の滴下と同時に橙黄色の Bis-[2-methyl-6-amino-phenyl]-diselenid を析出

するを以て注意して更に析出せざるに至る迄滴下し過酸化水素水の過剰を避くべし。析出せる Diselenid の全く沈降するを待ちて濾過す残渣は充分水洗し乾燥す。アルコールより再結晶し橙黄色針狀結晶を得たり。Fp. 134° 收得率理論数の 50% なり。

分析	Subst. 0.1319	Se: 0.0563 — C ₁₄ H ₁₆ N ₂ Se ₂
		Ber. 42.75%
		Gef. 42.68%

本物質はエーテル, アルコール, ベンゾール及びクロロフォルムに可溶性なり。又濃鹽酸と鹽酸鹽を形成するも稀鹽酸中に於ては解離す。尙本物質は容易に還元を受け 2-Methyl-6-amino-selenophenol を生成す。即ち無水アルコールと金屬ナトリウム或はナトロン瀾液と葡萄糖等によりてそのナトリウム鹽を, 又鹽酸と亞鉛によりてその鹽酸鹽を生成す。

微粉末狀の Bis-[2-Methyl-6-amino-phenyl]-diselenid 10 g を濃鹽酸 40 g, 水 400 cc. に懸垂せしめ 40-50° 温に於て水素氣流中烈しく攪拌しつつ亞鉛末を少量宛添加し還元す。還元成績體たる 6-Methyl-2-amino-selenophenol の鹽酸鹽は難溶性なるを以て初めの Bis-[2-Methyl-6-amino-phenyl]-diselenid の黄色懸垂反應液は還元の進行と共に次第に褪色し無色の 6-Methyl 2-amino-selenophenol の鹽酸鹽の懸垂反應液となる。ここに於て同装置の儘零度に冷却し亞硝酸曹達溶液(亞硝酸曹達 3.8 g, 水 40 cc.) を滴下す。滴下完了後尙約一時間冷却攪拌し析出せる黄褐色の 6-Methyl-phenylendiazoselenid をエーテルに溶取す。エーテル層は 10% ナトロン瀾液を以て, 次に水を以て洗滌せる後芒硝にて乾燥す, 次に水浴温度 40° 以下にて減壓下にエーテルを去り暗赤褐色油狀の物質を得たり。これを更に 35-40° の濃鹽酸に溶解し獸炭を以て脱色後水を以て稀釋し析出せしむ。かく反覆精製せるものを室温に於てメタノールに溶解し起寒劑を以て冷却し微黄色の薄板狀(短冊狀)結晶 7 g を得たり。Fp. 29° 收得率は理論数の 66% なり。

分析	Subst. 0.2294	Se: 0.0922 — C ₇ H ₆ N ₂ Se.
		Ber. 40.14%
		Gef. 40.19%

本物質はエーテル, アルコール, クロロフォルム, ベンゾール, 石油エーテル

及びリグロインに可溶性, 水には不溶性なり。濃硫酸に鹽酸鹽を形成して溶解し冷時微黄色針狀の鹽酸鹽を析出するも Phenylendiazoselenid の鹽酸鹽と同様に濃硫酸中に於てのみ安定なり。

本物質は加熱によりて容易に窒素を放ちて分解し Dimethylselenanthren を生成す。少量を取りて油浴中に熱する時は 90° 頃より極めて徐々に窒素を發生し始め 160° に至りて次第に烈しく $195-200^{\circ}$ に於て自ら發熱して一時に窒素を放ち爆發して一部樹脂化す。之に反し極めて徐々に加熱し約 30-40 時間を要して 90° より 200° に至らしむる時は圓滑に分解を完了す。又アミールアルコールの濃溶液を煮沸する時は 10-15 時間にして良好に脱窒素を完了す。

(d) 3,6'-Dimethyl-diphenylendiselenid. (3) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (6')

Bis-[2-methyl-6-amino-phenyl]-diselenid 6 g

濃硫酸 25 g, 水 300 cc. 及び亞鉛末

亞硝酸曹達 2.2 g, 水 20 cc.

上記の (C) の場合に準據し Bis-[2-methyl-6-amino-phenyl]-diselenid を鹽酸及び亞鉛末を以て還元せる反應液を零度に於て亞硝酸曹達溶液と作用せしむ。ここに得られたる 6-Methylphenylendiazoselenid をエーテルに溶取しエーテル層は先ず 10% ナトリオン鹼液を以て次に水を以て洗滌し芒硝にて乾燥す。次に 50° の水浴溫度を以てエーテルを溜去し全容積約 50 cc. に濃縮後アミールアルコール 30 cc. を加へ油浴中に於てエーテルを全く溜去す。ここに於て還流冷却器を裝備し 10-15 時間沸騰せしめて後冷却する時は粗製の Dimethylselenanthren を析出す。吸引濾過し母液は更に濃縮す。この粗製物質は更に眞空蒸溜に附し $K_p 191-193^{\circ}$ のものを集めて氷醋酸より再結晶し無色柱狀結晶 3 g の得たり。Fp. 156° . 收得率は理論數の 53% なり。

分析	Subst. 0.1041	Se: 0.0486 — $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Se}_2$
		Ber. 46.79%
		Gef. 46.69%

本物質はエーテル, アルコール及びベンゾールに難溶性, クロロフォルム, 熱アルコールに可溶性にして, 熱氷醋酸, 熱アミールアルコールに易溶性なり。又濃硫酸に溶解して深青色を呈し水を以て稀釋せば再び析出す。

(III) 4,5'-Dimethyl-diphenylendiselenid. の合成。

(a) 3-Nitro-4-selencyantoluol. (1) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2(3) \\ \text{SeCN}(4) \end{smallmatrix}$

3-Nitro-4-aminotoluol を原料としてその Diazoniumsalz に醋酸酸性に於て Selencyankalium を縮合して得らる (3-Nitro-2-selencyantoluol の項参照)。アルコールより再結晶し Fp. 152° の鮮黄色薄片状結晶を得。収得率は理論数の 68% なり。

分析 Subst. 0.2400 Se: 0.0788 — $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}_2$
 Ber. 32.83%
 Gef. 32.88%

(b) Bis-[2-amino-4-methyl-phenyl]-diselenid.

3-Nitro-4-selencyantoluol を 2 n ロトロン滷液及び Natriumhydrosulfit を以て還元して得らる (Bis-[2-methyl-6-aminophenyl]-diselenid の項参照)。アルコールより橙赤色柱状に結晶し Fp. 95° なり。収得率は理論数の 45% なり。

分析 Subst. 0.2210 Se: 0.0951 — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}_2$
 Ber. 42.75%
 Gef. 43.03%

(4) 4-Methyl-phenylendiazoselenid. (4) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{Se} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (2) \\ (1) \end{smallmatrix} \text{=N}$

{ Bis-[2-amino-4-methyl-phenyl]-diselenid 10 g
 濃鹽酸 40 g, 水 400 cc. 及び亞鉛末
 亞硝酸曹達 3.8 g, 水 30 cc.

以上の割合を以て Bis-[2-amino-4-methyl-phenyl]-diselenid を鹽酸及び亞鉛末を以て還元し、これに冷時亞硝酸曹達を作用せしむ。Phenylendiazoselenid の場合と全く同様に操作して 4-Methyl-phenylendiazoselenid 4.4 g を得たり。メタノールより微黄色針状又は柱状に結晶し Fp. $40.5\text{--}41^\circ$ なり。収得率は理論数の 41% なり。

分析 Subst. 0.1679 Se: 0.0672 — $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{Se}$.
 Ber. 40.14%
 Gef. 40.02%

本物質は濃鹽酸と鹽酸鹽を形成すること他の Diazoselenid 類と同様なり。加熱する時は窒素を放ちて分解す。少量を取りて徐々に加熱すれば 41° に於て僅微に發泡しつつ熔融し温度の上昇と共に顯著となり 70° 頃より次第に烈しく 130--

140° の間に於て自ら發熱し爆發す. 然れども 30-40 時間を要して極めて徐々に熱するか或は氷醋酸溶液を 10-15 時間沸騰せしむる時は圓滑に脱窒素を完了し Dimethylselenanthren を生成す.

(d) 2,5'-Dimethyl-diphenylendiselenid. (4) $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{<}\overset{\text{Se}}{\text{Se}}\text{>C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ (5').

4-Methylphenylendiazoselenid の氷醋酸溶液を 10-15 時間煮沸して得らる (Selenanthren の項参照). アルコールより無色針狀に結晶す. K_{p_2} 209-210° Fp. 111-112° 收得率は Bis-[2-amino-4-methyl]-diselenid より計算し理論数の 38.5% なり.

分析	Subst. 0.1741	Se: 0.0813 — $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Se}_2$
		Ber. 46.79%
		Gef. 46.70%

本物質は熱アルコール, クロロフォルムに可溶性にして熱氷醋酸に易溶性なり. 又濃硫酸に溶解し深青色を呈するも水を以て稀釋する時は再び析出す.