J. Shinoda, S. Sato u. D. Sato: *Über einen Bestandteil der Polygala tenuifolia.* [Ber. 65, 1219. (1932)]

J. Shinoda u. D. Sato: *Über Kristallwasser von Iridin.*

Verff. haben gefunden, dass Iridin Kristallwasser hat, welches im Toluolbad von Abderhalden nicht, sondern erst durch Erhitzen auf 150° im Vakuum enweicht und der Schmelzpunkt bei 216–217° liegt. (Genau wie das wasserfreie Produkt). Diese Tatsache haben Autoren wie *Laire, Tiemann* (Ber. 26, 2011); *W. Baker* (Soc. 1928, 1022) in ihren Mitteilungen nicht angegeben. Die obigen Verff. möchten dies als einen Fall erwähnen, wo die Trennung vom Kristallwasser sehr schwierig gelingt.

M. Asano u. T. Kanematsu: *Über die Konstitution der Protolichesterinsäure und Lichesterinsäure. (Über den Bestandteil von isländischem Moos IV. Mitteil.)* [B. 65, 1175–1178 (1932)]

H. Kondo: XXXIV. Mitteil. über die Alkaloide von *Sinomenium-* u. *Cocculus-*arten. **K. Yano:** *Über die Alkaloide von Stephania tetrandra, S. Moore (IV).* [Ann. 497, 90 (1932)]

H. Kondo: XXXV. Mitteil. über die Alkaloide von *Sinomenium-* u. *Cocculus-*arten. **M. Tomita:** *Über die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VI).* [Ann. 497, 104 (1932)]

Masao Tomita: *Über die Konstitutionen des Trilobins und Isotrilobins (VII); Über Diphenylendioxyd-dicarbonsäure-Synthese. (Heisaburo Kondo: XXXVI. Mitteil. über die Alkaloide von Sinomenium- u. Cocculus-arten).*

In der vorigen Mitteilung [Am. 497, 104 (1932)] hat der Verfasser gezeigt,

のブロームを少量づゝ加ふればブロームの色は遂に消失す、尙 2 時間室温に放置後稀硫酸にて酸性にすればブロームを析出して液は褐色を呈す之れを酸性亜硫酸曹達液にて除き醋酸曹達にて醋酸酸性となし亜硫酸瓦斯を水浴上にて驅逐後 5g のフェニールヒドラチンの稀醋酸液を加へて加熱すれば液は黄色を呈し褐色のテールを生ず 30 分後冷却と共にテールは結晶す之れを 50% 酒精にて再結晶したるものを乾燥後ベンツオールより再結晶すれば Fp 184° 板狀又は半月形に似たる結晶又は針狀晶を有し約 200° にて發泡分解す之れを朝比奈教授 (Ber. 45, 2367 [1912]) がスチラチットより得たる 185° のオサゾンと混融するも融點の降下なし得量 1.5g.

分 析

Sub. 0.1300	CO ₂ ; 0.3037	H ₂ O; 0.0741	C, 63.7 %	H, 6.3 %
C ₁₈ H ₂₀ O ₃ N ₄			C, 63.5 %	H, 5.9 % N, 16.5 %
Sub, 0.1225		N, 17.5cc (767.6mm 21°)		N, 16.9 %

(本研究に就て尊重なる標本を分與し且つ有益なる御助言を忝くせし朝比奈先生に深謝し研究の便宜を興へ下されし小溝前校長併に松本現校長に敬意を表す。)

結晶水の分離困難なる一例

篠 田 淳 三

佐 藤 大 助

(徳島高等工業學校)

(昭和 7 年 8 月 20 日受理)

J. Shinoda u. D. Sato: Über Kristallwasser von Iridin.

吾人は Iris florentina と思はれる物質の根莖より一結晶を抽出せり初め Fp. 202-205° なりしが稀酒精より再結晶の結果遂に Fp 216-217° に達す Iridin (Ber. 26, 2011) と思はしき物質なり。然るに Laire Tiemann (Ber. 26, 2011) の報告には何故か Iridin の融點及び結晶水に関する記事なし又最近の研究者 W. Baker (Sc 1928, 1022) の報文にも之れに關して何等の記載なき爲め將たして Iridin なるや否やを檢するべくまづ Toluol-bad 即ち Abderhalden 真空乾燥器にて十分乾燥したる物質即ち結晶水を最早含有せざるべき筈の物質を分析するに次の如し。

分 析

Sub. 0.1080	CO ₂ ; 0.2110	H ₂ O; 0.0475	C% 53.3	H% 4.9
0.1024	0.1995	0.0476	„ 53.1	„ 5.2
0.1046	0.2062	0.0504	„ 53.7	„ 5.2

(次は酸化銅末を加へて行ふ)

	0.1044	0.2036	0.0466	„	53.2	„	5.0
			平均	„	53.25	„	5.15
Iridin $C_{24}H_{26}O_{13}$				„	55.2	„	5.0
$C_{24}H_{26}O_{13}H_2O$				„	53.3	„	5.2
Methoxyl-Bes. Sub.	0.1242	AgJ	0.1640		$CH_3O\%$		17.4
„	0.1166	„	0.1552		„		17.2
$C_{24}H_{26}O_{13} [(CH_3O)_3 C_{21}H_{17}O_{10} + H_{20}]$					„		17.2
$(CH_3O)_3 C_{21}H_{17}O_{10}$					„		17.7

以上の分析数は Iridin の分析数に一致せず寧ろ一分子の結晶水を含有するものに一致する故尙研究するべく分解したるに Fp. 186° の Irigenin (Ber. **26**, 2039) に一致する物質を発見せり。

分 析

Sub. 186°	0.1050	CO_2 : 0.2319	H_2O : 0.0465	$C\%$ 60.2	$H\%$ 4.9
„ „	0.1025	„ 0.2258	„ 0.0406	„ 60.1	„ 4.4
$C_{18}H_{16}O_8$				„ 60.0	„ 4.4
Methoxyl-Bes.	0.1324	AgJ	0.2508	$CH_3O\%$	25.1
$C_{15}H_7O_5(CH_3O)_3$ として				„	25.8

分解物として Irigenin を得たれども Iridin の分析数が一致せざる故 Irigenin と結合する糖が Iridin の如く glukose と相違いたすに非ずやと考へ糖分を検するに Phenylglucosazon 205°Zer. を得たる故再び結晶水を検査すべく Abderhalden の温度よりも高く 150° にて真空中に乾燥したるに將たして1分子の水を失へり。

Sub. 110° にて乾燥せしもの

0.1040	減量 0.0036	$H_2O\%$ 3.5
$C_{24}H_{26}O_{13}H_2O$ として		„ 3.3

乾燥後も Fp $215-217^\circ$ にて變化なし。此の結果問題は水解して吾人の抽出せしものは Iridin にて Iridin は Fp $215-217^\circ$ にて常に堅く結合する一分子の水を含有する事を明らかにせり。此の場合の如く若一未知の物質を研究する場合に此の如く既に Toluolbad にて恒量を得たる故結晶水なきものとして分子式を確定しそれより構造を推定せんか大なる誤りを惹起し爲めに折角解決すべき問題も之れが爲め迷宮に入り問題の解決を誤る事あるべし。結晶水分離の困難なる一例として記して参考にせんとす。

(昭和七年七月 徳島高等工業學校製藥教室)