derbe, kurze, farblos-glänzende Säulen und schmilzt bei 336–337° (korr.) unter Zersetzung. Aus der Analysenergebnissen kommen für unseres Hederagenin die beiden Formel $C_{31}H_{50}O_4$ und andere $C_{30}H_{48}O_4$ in Betracht. Aus den Eigenschaften der verschiedenen Derivaten ist unser Genin aus japanischen Epheu-blättern sehr nah verwandt mit α -Hederagenin.

Hederagenin-kaliumsalz, feine Nadeln, K% 8,13.

- „ -methylester, feine Nadeln, Fp. 236–237° (korr.)
- „ -monoacetat, Nadeln, Fp. 275–280° (korr.)
- „ -methylester-diacetat, Säulen, Fp. 190–191° (korr.)
- „ -monobromlacton, blätterige Nadeln, Zp. 239° (korr.)
- „ -monobromlacton-diacetat, lange Nadeln, Zp. 237° (korr.)

Wir möchten hier an die Äusserung von Herrn Kitasato und Sone erinnern, wo sie sagen „Es dünkt uns, dass sich C_{30} zwar der Titrationszahl und der „Isopren-Regel“ besser fügt als C_{31} , aber freilich soll man jetzt nicht voreilig zwischen C_{30} und C_{31} entscheiden, zumal da eine Synthese des Saponogenins noch lange abzuwarten sein wird.“ (Acta Phytochimica, Vol. VII, No. I. Seite 10, 1933). Die Analysenzahlen der verschiedenen Hederageninderivate lassen sich auch als Derivate von $C_{31}H_{50}O_4$ oder $C_{30}H_{48}O_4$ gut erklären.

**Etsuo Masuda: Über die Jodverbindungen in Meeres-
tangen. (Vorläuf. Mitteil.)**

(Proceed. Imp. Acad. Dezember-Nummer, 1933)

分析

物質 44,5mg CO_2 : 104,9mg H_2O : 31,5mg C% 64,15 H% 7,90

 CH_3CO の定量

物質 16,6mg 溜液の滴定 N/100 KOH 消費量 5,019cc $\text{CH}_3\text{CO}\%$ 13,00
 $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{Br}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ とすれば C% 64,22 H% 8,09 $\text{CH}_3\text{CO}\%$ 13,54
 $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_4\text{Br}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ „ „ 64,68 „ 8,26 „ 13,25

(昭和8年12月12日於倉敷中央病院薬局稿)

海藻中のヨード化合物に就て(第1報)

増 田 悦 男

(廣榮株式會社研究室)

(昭和9年1月8日受理)

海藻中に含有せらるるヨードが如何なる化合物として存在するかは極めて興味ある問題にして之に關する研究報文又少しとせず Itallie 氏⁽¹⁾ は *Fucus vesiculosus* 中に Alkalijodid として檢出し Eschle 氏⁽²⁾ は *Laminaria digitata* 及 *F. vesiculosus* に就て其の殆ど全部のヨードは有機化合物として存在すと云へり。藤谷氏⁽³⁾ は昆布中に含むヨードは少くとも水中に溶解せる時は Alkalijodid の如き單純なる無機化合物として存在するものにして其の理由は亞硝酸に依りて容易にヨードを遊離すること、動物試験に際してヨード分が速に尿中に移行すること及び該成分が水及びアルコールに容易に溶解することに存す。塚本、古川兩氏⁽⁴⁾ は同じく昆布に就て含有ヨードの 95-97% は稀硫酸水アルコール等にて容易に抽出せられ、直接に沃化物沃素の反應にて檢出せらるるが故に無機化合物なりとし、殘餘の 3-5% は極めて安定なる化合態をなし 5% 苛性曹達にて全く抽出せられ恐くはヨード附加蛋白様のものならんとせり。Kylin 氏⁽⁵⁾ は *Fucus*, *Laminaria* 等の數種につき Alkalijodid の存在を證明し奥田江藤兩氏⁽⁶⁾ は *Eckloniacava*, *E. bicyclis* 等に就て詳細なる研究をなし新鮮なる此等海藻中のヨードは大部分有機化合物として存在し無機化合物としては痕跡又は僅微に存在するのみにしてヨード酸等は含有せず。Weis 氏⁽⁷⁾ も亦同じく *F. vesiculosus* 中のヨードが有機

性にして且つ熱する事により揮發すと云ひ, Freundler, Ménager, Lauret, 氏⁽⁸⁾ も海藻中のヨードの大部分は不安定なる有機化合物をなすとせり. 他方 Golenkin 氏⁽⁹⁾ Robertson 氏⁽¹⁰⁾ は *Bonnemaisonia asparagoides* の若き植物の細胞中に遊離のヨードを認め同じく Sauvageau 氏⁽¹¹⁾ は Florideae に屬する或る海藻は其の細胞内にヨードを遊離の状態にて含む事を細胞を破壊すれば直ちに澱粉糊液を藍變し, 又クロロホルムを紅色に染むる事に依りて證明せり. Lami 氏⁽¹²⁾ は *B. asparagoides* を紫外線にて照射する事に依りヨードの遊離する事を記し Mollisch 氏⁽¹³⁾ Kylin 氏⁽¹⁴⁾ Mangenot 氏⁽¹⁵⁾ は, このヨードは容易にヨードを遊離放出する有機化合物の存在する爲めなりとせり. ヨードの遊離を認めこれが原因を空氣中の酸素なりとし酸素に依りて容易にヨードを放出する化合物を含有すとせるは Dangeard 氏⁽¹⁶⁾ にしてこの現象を „Jodovolatilisation” と稱し表面の細胞内に限らんと云へり. Gertz 氏⁽¹⁷⁾ Kylin 氏⁽¹⁸⁾ Suneson 氏⁽¹⁹⁾ 等に據れば或種の海藻中には其の細胞内に Jodoxydaseなる一種の Enzym を含み Dangeard 氏の所謂 „Jodovolatilisation” は Jodide, Jodoxydase 及酸素の三要素を必要とするものにして尙且つ正常なる生活状態にては起るものにあらず或る異常の状態に置かれたる場合即ち蒸溜水稀薄酸或は エーテル, クロロホルムの痕跡等に觸るか又は温度の上昇等の場合に起るものなりとす. 植物生理學上の研究は輒近數多く詳細を極む. 本年に入り鳥生氏⁽²⁰⁾ は昆布中の約 6% のアルコール不溶解ヨード化合物につき研究を發表し其の 5% は蛋白結合ヨード, 1% は非蛋白ヨードなりとし, 蛋白結合ヨードは或は Dijodotyrosin として存在するならんも分離し得ざりしと報ぜり.

これを要するに海藻中に含まるるヨードは無機, 有機共に存在するものにして, 唯海藻の種類を異にすると共に或は無機化合物の方を多く含むものあり, 或は有機化合物を以て其の大部分とするものもあるなり. 其の有機化合物もヨードの結合甚だ弱くしてヨードを無機化し易きは皆齊しく認むる所にして Kylin 氏が „Zeitschrift für Physiologischen Chemie 186, 50 [1929]” に詳記せる所を讀まば全貌を推し得べし.

斯の如く多くの報文あれども, 何分ヨードの結合弱きが爲め僅かの操作にても分解し未だ一の有機ヨード化合物をも分離抽出せる者なし.

吾が國は世界の主要なるヨード産出國にして, しかも其の原料を全國海岸に豊

富に産する海藻に仰ぐ。著者は多年ヨード事業に關與し居り。これが原料たる海藻中のヨード化合物に就ては深き關心を有し之を闡明すべき責任をさへ感ず。之れ本研究に著手せる所以なり。

著者はカヂメ (*Ecklonia cava*) アラメ (*E. bicyclis*) 等の水又はアルコール浸出液を常溫に於て過酸化水素水を以て緩和なる酸化を行ひ先に全然エーテル不溶解なりしヨード化合物が、大部分エーテル可溶性となる事實を知り、この反應を利用してエーテルに振取り數種の有機ヨード化合物を結晶として純粹に分離し之を明かにする事を得たり。即ち實驗の部に於て詳説する如き方法に従ひ操作するときはエーテルに揮發性化合物にして 16% を、不揮發性のものとして 52.4% を驗出せり。而してエーテル可溶物を除去せる水溶液を湯浴上に蒸發する際、眼を劇しく刺戟する物質を揮散し多少の褐色不溶物を析出す。蒸發濃縮して約 $\frac{1}{3}$ 容となす間に揮散して失ひたるヨード約 2.5% あり。濃縮水溶液を冷後濾過するに沈澱物中にはヨードを含まず。其濾液を再びエーテルにて振取してエーテル中のヨードを定量するに 5.4% の揮發性 13.1% の不揮發性ヨード化合物あり。エーテル振取殘液中には 10.6% のヨードを殘留す。而して以上のヨードは全部有機化合物として存在するものにして無機ヨードは全く驗出されず。

次に原液中に KJ の如き Alkalijodid の存在する時は酸化後如何なる状態になるやを知らんと欲し少量のヨードカリを加へたる同じ原液を同様に過酸化水素にて酸化したる後エーテルに振取して驗せるに常に多少の無機ヨード化合物を不揮發性部分に含有す。揮發性部分には尙多量に含む事は容易に像想し得べし。故に此の點より見ても原海藻中には Alkalijodid の存在せざるものと云ふ事を得べしと信ず。

エーテルに溶解し來れる不揮發有機ヨード化合物はエーテルを去れば次第に結晶として析出す。分離再結晶して檢明せる結果を簡單に表示すれば次表の如し。Triiodoacetaldehyd は文獻未記載にして未知の物質なり。材料僅少の爲め尙確定試験を缺く。精査報告を後日に保留す。

エーテル不溶殘液中にも 10-20% のヨードを殘留す。此のヨード化合物に就ては其の研究を後日に期す。

揮發性の劇しく眼を刺戟するヨード化合物は主として Dijodoaceton なるべし。ベンゾール其他の核を有する環狀ヨード化合物は全く發見されず Aliphatische

第 1 表

Reihe に属する物質のみを得たる事は原物質のヨードを分解し易き性質と考へ合せて海藻中のヨード化合物の本體が環狀化合物に非ずして長き鎖狀化合物にして且つ多くの二重結合を有する脂肪體のものなりと想像するを得んか。

本研究に當りて恩師朝比奈教授に終始懇篤なる御指導と御鞭達を得たり。此所に特記して謹謝の意を表し尙此の研究に深き理解と後援を與へられたる會社當局に深謝す。

Literatur.

1. L. Itallie. Arch. Pharm. Reihe 3 Bd. 27 (1889)
2. Dr. Eschle. Zeitschrift für Physiologische Chemie 21, 30 (1897)
3. 藤谷功彦 京醫 4, 34-40.
4. 塚本道遠, 古川清治 農學會會報 128, 1-17, (1912)
5. H. Kylin. Zeitschrift für Physiologische Chemie 96, 344 (1915)
6. Y. Okuda, T. Eto. Journal of the College of agriculture, Imperial University of Tokyo. Vol. 5, No. 4, 341 (1916)
7. E. Weis. Z. Österr. Apoth.-Vereins. 41, 429-33 (1903)
8. P. Freundler; P. Ménager; Y. Laurent. Bl. Soc. chim. (4) 31, 1341 (1922); C. r. 173, 931, 1116 (1921)
9. N. Golenkin. Bl. soc. Moscou (2) 8, 257 (1894)

- Z.wiss. Mikroskopie. **11**, 533 [1894]
10. D. Robertson Pr. nat. hist. Soc. Glasgow [2] **4**, 172 [1894]
11. C. Sauvageau. C. r. d. l'Acad. des Sciences **181**, 293-95 [1925]
12. R. Lami. C. r. d. l'Acad. des sciences **191**, 863-5 [1930]
13. H. Molisch. Mikrochemie der Pflanzen, Jena. s. 78 [1913]
14. H. Kylin. Ark. Botanik. **14**, Nr. 5 [1915]
15. G. Mangelot. Bull. hist. appl. physiol. path. **4**, 52-70 [1930]
16. P. Dangeard. C. r. d. l'acad. des sciences **190**, 131 [1930]: **186**, 892-4[1928]; **187**, 1156-8, 899-901 [1928]
Bull. soc. botan. France **75** 509-19 [1928]
C. r. soc. biol. **113**, 1203-5 [1933]
17. O. Gertz. Biochem. Ztschr. **169**, 435-48 [1926]
18. H. Kylin. Zeitschrift für Physiologische Chemie **186**, 50; **203** 58-65 [1931]
19. S. Suneson. Zeitschrift für Physiologische Chemie **213** 270-72 [1932]
20. Y. Toryn. the science reports of the Tohoku Imperial University. IV. **8**, 107-110 [1933].

実験の部

I. 海藻中のヨードの定性定量法に就て.

海藻のヨード研究に當りては常に原藻又は浸出液等のヨードを定量し、且つ有機無機を區別せざるべからず。故に其の方法を確定し常に明かになし置くは最も必要なる事と信ず。

1. ヨードの定量法.

此の場合の定性とは其のヨード化合物が無機の状態にあるか又は有機の状態にあるかを區別するを目的とするものにして、一般に無機化合物たるヨードは硫酸々性溶液に於て亜硝酸ソーダ溶液及びクロロホルム又は二硫化炭素を加へて振盪するにクロロホルム又は二硫化炭素の層は紅色を呈し有機化合物たるヨードは無色に止る。本實驗に當りても常に此の法に據りたり。唯後述する如くカヂメ、アラメの體中には還元性強き物質(乾燥物質の約2%)を含有し其の浸出液はヨードカリの如きヨードイオンを含む液を加へたる後に於ても硫酸々性にて亜硝酸ソーダ溶液及二硫化炭素を加へ振盪するもヨードの色を呈せざる事あり。記して尙善き定量方法の發見を期す。

2. ヨードの定量法.

有機物中微量ヨードの定量法多々あれどもヨード含量の多少により又は有機物

の組成の異なるに従ひ適當の定量方法を選ぶべきは當然の事なり。海藻殊にヨードを多量に含む *Laminaria*, *Ecklonia* 等の海藻々體中には他のハロゲン及び硫黄化合物を多く含む爲め特殊の操作を要す。著者は F. Eckardt 氏 (Pharm. Ztg. 59. 441 [1914]) 及 Fresenius 氏 (Tredwell, Lehrbuch der Analyt. Chemie II. 560 [1927]) の兩法を基として次の方法を案出せり。

2 g のよく粉末とせる海藻を内容 100 cc の磁製又はニツケル坩堝に秤取し 20 % 苛性ソーダ液 10 cc を加へて研和し乾燥器中に乾燥して後電氣爐に入れ 450-470° にて3時間熱し炭化せしむ。斯して得たる炭化物をビーカーに移し水を加へて煮沸し靜置して上澄液を傾斜し數回反覆して最後に残渣を濾紙上に移し熱湯にて洗滌す。濾液は深きビーカーに入れ過酸

「量位統」

化水素水 (3%) 20 cc を加へ重湯煎上に蒸發乾涸し、少量の水に溶解濾過し洗滌後濾液に 1 g の亞鉛末を加へ再び蒸發乾涸し少量の水に溶解して後濾過し充分に洗滌し濾液洗液を合せて蒸發し約 20 cc となし稀硫酸にて弱酸性となし圖の如き Fresenius 氏の器に入れ、新に蒸溜せる無色の二硫化炭素を液の流出口の下部僅かに下迄入れ 3 滴の Nitrose を加へ閉栓して劇しく振盪し靜置して二硫化炭素を下部に分離せしめ上部の水溶液を活栓を開きて第二の器に移し再

び二硫化炭素を加へ Nitrose 一滴を加へて振盪す。この際ヨードの呈色著しき時は尙 Nitrose を加ふ。第一の器には尙 2 回水を新に加へて振盪し水液は第二の器に移す。斯の如く第一・第二の器にて各 3 回振盪したる後二硫化炭素を集め重碳酸ソーダの飽和液 1-2 滴を加へマイクロビュレットにて $N/10$ $Na_2S_2O_3$ を以て振盪しつつ滴定す。

檢體若し液體なる時は適宜 40% 苛性ソーダ液を加へニツケル坩堝に入れ湯浴上に蒸發乾涸し直火にて熱し熔融せしめ冷後少量の水に溶解し、必要の場合は濾過し稀硫酸にて弱酸性となし Fresenius 器に入れ上記の如く定量す。

無機有機のヨードを分別定量する場合は先づ檢液の一定量を Fresenius 器に採

り稀硫酸にて弱酸性となし 5% 亜硝酸ソーダ溶液 5滴 を加へ上記の如く二硫化炭素に振取り第二の器には亜硝酸ソーダ液を尙 1 滴加へて定量し此のヨードを無機化合物として存在するものとし次に有機のヨードは無機のヨードを溶去したる残液を湯浴上に蒸發し適當に濃縮したる後 40% 苛性ソーダ液を適宜加へて蒸發乾涸し既記の如く定量するか又は別に檢液を採り全部のヨードを定量し初めに定量せる無機ヨードとの差より算出す。尙有機ヨード定量に Nitroce を用ひざるは濃硫酸の作用劇しくして有機ヨードを分解するを慮れる爲なり。

3. ヨード定量法の比較成績

著者の方法と鈴木・西川・青木氏法(農藝化學會誌 VII. 7. 626 [1931]) 及藥局方所載乾燥甲狀腺中ヨード定量法とを比較定量を行ひたり。

「鈴木氏法、粉末海藻 15g を鐵皿に採り CaO . 25: K_2CO_3 3 の割合に混じて細粉とせるもの 15g を加へよく混合し水にて濕したる後砂浴上に乾燥し酸化石灰の粉末を以て厚く覆ひ電氣爐中に入れて徐々に温度を高め遂に $680-720^\circ$ となして 12 時間灼熱し殆ど白色に灰化したるものを冷却後蒸溜水を以て乳鉢に移し研磨して泥狀となし 1 L のビーカーに移して煮沸し冷却して上澄液を蒸發皿に傾斜す。この操作を數回反覆し最後にビーカー中の沈澱物を濾紙上に移し熱湯を用ひて充分に洗滌し、濾液洗液共に前記蒸發皿に集めて湯浴上に蒸發乾涸せしめ(蒸發皿中の残渣は無水酒精にて處理し濾過洗滌し濾液及び洗液を集めて再び湯浴上に蒸發乾涸せしめ)、残渣を水に溶解して 250cc となし、其内 25-50cc を採り濃磷酸(89%) 5cc を加へて酸性となし、水を加へて全量を約 150 cc となしたる後臭素 1-2 滴及び少量の Talcum を加へ直火にて 5-7 分間烈しく煮沸せしめ直ちに 5% のサリチル酸ソーダ液數滴を加へ劇しく攪拌したる後、流水にて冷却し充分冷却するを待ちて 10% のヨードカリ液を加へ starch solution を指示薬として $\text{N}/100$ Sodium thiosulphate 液を以て滴定す。

比較定量に用ひたる檢體は昭和八年七月上旬朝鮮濟州島にて採取せるカヂメにして根莖の部分を除き 100° に乾燥し粉碎して六號篩を通過せしめたるものを再び乾燥器に入れ 100° にて 3 時間乾燥せるものなり。

鈴木氏法、藥局方法は共に相似たる結果を與ふれども著者の方法に據れば少し含量多し、其の原因を知らんと欲し原藻の灰化を著者の方法に據り炭化したるも

第 二 表

方 法	検体量 (g)	温 度 (°c)	15°C に換算せる N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (cc)	ヨード含量 (%)
著 者 の 方 法	2.0	32	0.612	0.388
	2.0	30	0.593	0.376
	2.0	33	0.602	0.382
鈴木, 西川, 青木氏 の方法	1.0	30.5	1.667	0.352
	1.0	30	1.723	0.364
	1.0	31.5	1.686	0.357
薬局方甲状腺定量の 方法	1.0	31.5	1.725	0.365
	1.0	33	1.675	0.354
	1.0	31	1.688	0.357

のを水に溶解し以下鈴木氏法に従ひ定量せるに次表の如き成績を得. 鈴木氏法薬局方法に殆ど一致せり.

第 三 表

検体量 (g)	温 度 (°c)	15°C に補正せる N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (cc)	ヨード含量 (%)
2.0	28	1.680	0.355
2.0	30	1.673	0.354

上記実験の成績よ

り考察し定量の差を生ずるは灰化の方法に依るに非ずして滴定の方法の異なるによ

ると認めらる. 即ち一はヨード水素酸鹽を硫酸々性にて亜硝酸に依りてヨードを遊離せしめ二硫化炭素にとりチオ硫酸ソーダ液を以て滴定するに他はヨード酸に酸化しヨードカリを加へ澱粉糊液を標示薬としてチオ硫酸ソーダ液にて滴定す. ヨード含量を少く示すヨード酸法は海藻中のヨードを定量する場合には他のハロゲン及硫黄化合物の爲めヨード酸によるヨードカリよりヨードの遊離完全ならざるによるにあらずやと考へらる.

II. カヂメ中ヨードの各種溶剤に對する溶解度

昭和八年七月朝鮮濟州島に於て採取せるカジメを根莖の部分を除き 100° に乾燥粉末となし六號篩を通過せしめたる検體 5g を 500 cc コルベンに入れ溶剤 200 cc を加へ還流冷却器を附し湯浴上に 2 時間溫浸し浸液を傾瀉し再び溶剤を新にして 2 時間溫浸し浸出液を集め, 溶剤がアルコールの場合はアルコールを蒸留し殘査を水に溶解して濾過し 100cc となし 1回 の定量に 20cc を採り, 溶剤が水其他の場合は浸出液及殘渣の洗液を合せて 500cc となし其の内の 100 cc を採り

回の定量に供す・Fresenius 器に入るには 100cc は多きに過ぐる爲め蒸發して適當に濃縮して使用する。定量成績次表の如し。

第 四 表

浸 出 法	ヨ ー ド	定量時温度 (°C)	15C° に換算せ る $N/10 Na_2S_2O_3$ (cc)	100 g 中のヨ ード量 (g)
温 湯 浸 出	無機ヨード	—	—	なし
	温湯に可溶 有機ヨード	27	0.260	0.33002
	不溶残渣中のヨード	27	0.011	0.01396
94 % アルコー ル浸出	無機ヨード	—	—	なし
	アルコール に可溶 有機ヨード	27	0.265	0.22636
	不溶残渣中のヨード	26	0.0047	0.00597
2 % 硫酸浸出	無機ヨード	—	—	なし
	2 % 硫酸に 可溶 有機ヨード	27	0.263	0.33883
	不溶残渣中のヨード	27	0.0085	0.01079
2 % 苛性曹達浸 出	無機ヨード	—	—	なし
	2 % 苛性曹 達に可溶 有機ヨード	30	0.268	0.34017
	不溶残渣中のヨード	30	0.0033	0.00418

III. カジメの浸出液の性質

カジメを各種溶剤にて浸出せる液は還元性を有しフェーリング液を還元しアムモニア銀液より銀鏡を生ずる物質を含有す。この物質は大部分エーテル可溶性にして、エーテルを以て振取する事に依り除去せらるれども尙多少を残留す、エーテルに溶解し來る還元性物質は乾燥原藻の約 1.2 % なり。この物質の存在は亞硝酸に依るヨードの遊離を多少妨害す。溶液濃厚なる時は少量のヨードカリを加へ硫酸にて弱酸性となし亞硝酸ソーダ液及二硫化炭素を加へて振盪するも二硫化炭素にヨードの色を呈せざる事あり。今浸出液のエーテル採取前後のものに就て其の影響を實驗せり。即ち 5 g の粉末原藻を 100 cc のアルコールを以て 2 時間宛 2 回温浸しアルコール分を溜取し残渣を水に溶解し脂肪様の不溶物を濾別し水溶液 50cc を得二等分して一方は其儘を。他方はエーテルを以て充分に可溶物を振取せる後の液を用ひ尙比較として蒸溜水 50cc をとり各に同量のヨードカリ液を

加へて検液とし 2 時間放置後検液 1cc を採り水を加へて 20cc とし稀硫酸々性とし亜硝酸ソーダ液 5 滴及二硫化炭素を加へて 定量せる結果に依れば エーテル可溶物が亜硝酸に依る ヨードの遊離を妨ぐる作用の大部分をなす事明かなり。

第 五 表

	検 液			検液 1cc につき 費せる N/10Na ₂ S ₂ O ₃ (cc)	検液全部より検 出せられしヨード量 (g)
	原液 (cc)	蒸溜水 (cc)	Ca 5% KJ 液 (cc)		
原液其儘の場合	25		5	0.175	0.0666
		25	5	0.515	0.1961
原液よりエーテル可 溶物を除去せる場合	25		5	0.355	0.1352
		25	5	0.515	0.1961

(KJ 添加前何れの原液も無機ヨードを含まず)

IV. カヂメ浸出液の過酸化水素に依る酸化

同量の浸出原液を用ひ過酸化水素の添加量を換へてエーテル可溶性となるヨード量を定量せり。1 Kg の乾燥細粉とせる原藻を 94% アルコール 3L を以て既記の如く温浸して精製せる水溶液 500cc を分液漏斗に採りエーテルを加へ劇しく振盪してエーテル可溶物を溶取する事 5 回エーテル層の殆んど無色となるに至り。エーテルを分別したる水溶液を暫時、浴上に温めて溶存するエーテルを去り、冷後 50cc 宛を採り表の如く過酸化水素水を加へ検液となし一日放置後定量せり。表中 a は検液をエーテルを以て可溶分を振取しエーテルを溜去せる後 定量せる

六 表

(原液 50cc 中のヨード量 0.24760g.)

番 號	原液 (cc)	過酸化水 素水 (3%) (cc)	a		b	
			ヨード (g)	原液 50cc 中の ヨードに對する 比率 (%)	ヨード (g)	原液 50cc 中の ヨードに對する 比率 (%)
I	50	50	0.06320	25.5	0.02629	10.6
II	50	100	0.08047	32.5	0.02273	9.2
III	50	150	0.09335	37.7	0.03352	13.5
IV	50	200	1.18105	47.7	0.03886	15.7
V	50	250	1.20581	48.7	0.03937	15.9

(a, b のヨードは不揮發性化合物となれるヨードのみに
して揮發性に變化せるものは含まず)

もの b は a にてエーテル可溶分を去れる水溶液を湯浴上に蒸發して約半容となし冷後濾過して沈澱を去り濾液をエーテルにて振取しエーテルに溶解し來れるヨードをエーテル溜去後定量せるものなり。エーテル溜去中揮發するヨード多けれど定量には含まず。ヨード含量 0.25g ならば 3% 過酸化水素水 200cc にて充分なる事を知る。

V. カジメの浸出液を過酸化水素にて酸化せる後のヨード化合物の性質。

浸出原液の調製は IV の場合と同様にして充分にエーテル可溶物を除去せるものなり。原液 100cc に過酸化水素水 (3%) 200cc を加へ 2 日間常溫にて放置せる後數回エーテルを以て振取しエーテルを集めてヨードを定量し溶劑を溜取し殘液中のヨード及びエーテル振取殘液中のヨードを定量す。殘液は湯浴上に蒸發して約半容となし放冷して後沈澱を濾過したる液に就てヨードを定量し蒸發中に揮散せるヨード化合物の量を知る。沈澱中には殆んどヨードを含まず。濃縮せる液は再びエーテルにて數回振取しエーテルに溶解し來るヨードを定量し殘液中のヨードも定量す。結果次表の如し。

第 七 表
原液 100cc 中のヨード量 0.29800g.

		ヨード量 (g)	全ヨードを 100 と せる比率 (%)
第一のエーテルに溶解するヨード	揮 發 性	0.04762	16.0
	不揮發性	0.15628	52.4
殘液を蒸溜濃縮する間に揮散せるヨード		0.00742	2.5
第二のエーテルに溶解するヨード	揮 發 性	0.01621	5.4
	不揮發性	0.03910	3.1
最 後 の 殘 液 中 の ヨ ー ド		0.03137	10.6
計		0.29800	100.0

(備考 殘液中に無機性ヨードを含有せず)

VI. カジメの浸出液に KJ の少量を加へたる場合の酸化

カジメの浸出液中に Alkalijodid を含まずとは奥田氏等の報する所なり。其の點を明かにし且つヨードカリの如き Alkalijodid を加へたる場合、酸化後のヨードの状態を知る爲め次の實驗を試みたり。原液の調製は前回と同様にしてエーテル可溶物を全く除去せるものを用ひて A. B なる檢液を作る 2 日間放置後前回

の如く定量す。検液 A 中のヨード総量 1.04414g, B 中のヨード総量 0.27964g にして酸化後エーテルに溶解する不揮發性有機ヨード合計は A に於て 0.19486g, B に於て 0.12883g なり。不揮發性有機ヨードに於て A の方 B より少し多けれども検液 A のヨード総量に比すれば言ふに足らず。且つエーテルに溶解し來るヨードが A の場合常に多少とも無機ヨードを含めども B の場合には之を含まず。

故にカジメ中には KJ の如き Alkalijodid は含まざるものと云はざるべからず。

第 八 表

原液 50cc 中のヨード量 0.27964g.

	原液 (cc)	H ₂ O ₂ 水 (3 %) (cc)	KJ (g)			ヨード量 (g)	全ヨード を100と せる比率 (%)	
A	50	100	1.0 (Jod=0.7 6450g)	第一のエーテ ルに溶解する ヨード	揮 發 性	0.28394	27.2	
					不揮發性	有機性	0.15057	14.4
						無機性	0.08707	8.3
				残液を蒸發濃縮中に揮散せる ヨード		0.01006	1.0	
				第二のエーテ ルに溶解する ヨード	揮 發 性	0.02167	2.1	
					不揮發性	有機揮	0.04429	4.2
						無機性	0.05568	5.3
				残 液 中 の ヨ ー ド		0.39086	37.5	
				計		1.04414	100.0	
B	50	100	—	第一のエーテルに 溶解するヨード	揮 發 性	0.04830	17.3	
					不揮發性 (全部有機)	0.10744	38.4	
				残液を蒸發濃縮中に揮散せる ヨード		0.02425	8.7	
				第二のエーテルに 溶解するヨード	揮 發 性	0.00628	2.1	
					不揮發性 (全部有機)	0.02139	7.7	
				残 液 中 の ヨ ー ド		0.07198	25.8	
				計		0.27964	100.0	

VII. カジメ中ヨード化合物の分離精製

IV. V. VI の實驗に依りてカジメ中に含むヨード化合物は始めエーテルには

全く不溶解性なれど過酸化水素にて酸化せる後は大部分エーテル可溶性となる事を知りたり。而してエーテルに溶解し来るヨードは皆有機化合物として存在するが故に之が分離を試みたり。使用せる原藻は朝鮮濟州島に於て七月より十月初め迄の間に海女をして採取せしめ採取後直ちに砂上又は岩上に延展して日光にて乾燥せるものにして防濕包装して取り寄せたるものを乾燥室に入れ 100° 以下の温度にて充分に乾燥し小形ボールミルを使用して粉碎細粉とせり。一回に 1kg を 5L のコルベンに入れ 94% エチルアルコール 3L を加へ還流冷却器を附し湯浴上に2時間温浸し浸液を傾瀉して去り再びアルコールを新に加へ2時間温浸す。2回の浸出液を集めて一夜冷却放置すれば多量のマンニット等の結晶析出す。吸引濾過して結晶を去り浸出液を蒸溜して溶剤の大部分を回収したる後残液を一夜放冷すればマンニット及び食鹽、鹽化加里等の無機鹽類を多く結晶として析出す。濾過し濾液を大なる枝附コルベンに入れ減壓蒸溜してアルコールを全く除去乾涸し水約 500cc を加へ微温を與へて溶解しビーカーに移し氷水を以て冷印すれば暗綠色樹脂狀の不溶物を多量に分離す。濾過したる液は褐色なれど證明なり。不溶物中にはヨードを含まず唯夾雜するのみなり。この液を分液漏斗に入れ多量のエーテルを加へて劇しく振盪して可溶物を振取する事4回位にしてエーテルに溶解し来るものは殆んど無くなりエーテル層の色淡くなる。エーテル可溶物中にはヨード全く無し。斯く精製せる水溶液はなるべく低温を以て蒸發濃縮し溶存するエーテルを去り約 150cc となし冷却してマイエルコルベンに入れ 250cc の 3% 過酸化水素水を加へ緩く栓して室温にて2日以上一週間位放置す。浸出液には常に $1.5-2.5\%$ のヨードを含有す。過酸化水素を加へたる時液の褐色を増せども放置中に沈澱を生ずる事なし。放置後液を分液漏斗に入れ多量のエーテルを以て振取する事數回、エーテル層の褐色の充分薄くなる迄にしたる後エーテル溶液を集め燒芒硝少量にて水分を去り濾過後大部分の溶剤を低温にて溜取し濃厚なるエーテル液をビーカーに採り残れるエーテルを自然に揮散せしむれば徐々に結晶を析出す。4-5日以上を放置して充分に結晶せしめたる後、水を加へ溶解し不溶解の結晶と濾別す。水に不溶解なる結晶はよく水にて洗ひエキシカートル内にて乾燥せる後石油エーテルにて熱時溶解し素早く濾過すれば直ちに黃色針狀の結晶を析出す。この結晶は石油エーテルに熱時溶解すれども冷時殆んど溶解せず $126-127^{\circ}$ にて分解しつつ熔融し原素分析の結果は C_9HOJ_3 を示す。酸化に依りて得らる

る斯かる組成を有するもの CJ_3-CHO 及び $\begin{array}{c} J_2C-CHJ \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ 考へらる。尙 $CJ_2:$
 $CHJO$ (β -Dijod- α -jodoso-äthylen) も全く考へられざるに非ず。然れども之等は皆
 文献未記載の物質なり。其の性質より見て CJ_3-CHO (Trijodacetaldehyd) なる
 べく思はるれども確定反應を缺くが故に精査發表を後日に保留す。黄色針狀結晶
 を分離せる石油エーテル溶液を靜置して自然に溶劑を揮散せしむれば次第に無色
 板狀又は針狀の結晶を析出す。これを集め乾燥後石油エーテルにて再結晶すれば
 無色鱗片狀の結晶となる 65° の熔融點を有し Dijodaceton なる事を知りたり。

水に溶解するものは再びエーテルにて振取しエーテルを燒芒硝にて乾燥後溶劑
 を溜去し殘留物を苛性ソーダエキスカートル内に放置するも結晶せず黄褐色油狀
 をなす。少量の水には油狀に分離して溶解せず。これに稀薄炭酸ソーダ液を加へ
 て其の酸性を中和すれば溶解して黄褐色の水溶液となる。弱アルカリ性となしエ
 ーテルを以て振取す。エーテルに溶解し來るものはヨードを含まず結晶を得て檢
 するに Acetanilid なり。過酸化水素水中に含まるものならんか。エーテル振
 取後の水溶液は稀硫酸を加へて酸性となしエーテルにて振取し燒芒硝にて乾燥後
 溶劑を溜取、殘留物をエキスカートル内に靜置すれば結晶す。石油エーテルを用
 ひて再結晶すれば無色鱗片狀結晶となる。熔融點 82° にして Monojodessigsäure
 なる事を知りたり。

浸出原液を過酸化水素にて冷時酸化しエーテルに溶解し來るヨード化合物は以
 上の如し。エーテル振取後の水溶液は蒸發皿に入れ湯浴上に蒸發して約半容に濃
 縮す。この蒸發の際劇しく眼を刺戟する物質を揮散す。恐くは尙溶存せる Dijod-
 acetone なるべし。濃縮せる液はビーカーに入れ放冷し褐色無晶形の沈澱を濾別し
 て澄明黄褐色の液を得。分液漏斗に採りエーテルを加へて振盪し充分にエーテル
 可溶分を溶取す。エーテル分を集め燒芒硝にて脱水せる後溶劑を溜去すれば褐色
 油狀物を殘留す。アルカリエキスカートル内に靜置すれば大部分結晶す。石油エ
 ーテルを加へて熱すれば殆んど全部溶解す。濾過してビーカーに入れ暗所に靜置
 して自然に溶劑を揮散せしむれば徐々に微黄色板狀の結晶を析出す。この結晶を
 集め石油エーテルにて再結晶すれば微黄色菱形又は板狀の結晶となる。熔融點
 104° にして Dijodessigsäure なる事確實なり。Dijodessigsäure を去れる石油エ
 ーテル溶液はヨードを遊離して褐色となる。湯浴上に熱して大部分の石油エーテル
 を去り稀薄炭酸ソーダと共に振盪して酸性のヨード化合物をアルカリ液に移行せ

しめ分液漏斗を用ひて石油エーテル層と分ちたる後アルカリ液を稀硫酸を以て酸性となせば液は白濁し次第に油狀物を分離す。エーテルにて振取り乾燥後エーテルを溜取すれば微黄色結晶となる。エキシカートル内にて乾燥後石油エーテルにて再結晶し微に黄色細小板狀結晶を得。熔融點 133° にして Dijodacrylsäure なる事を確定せり。

第一、第二、同エーテル振取後の殘液にも尙初めのヨードの 10-20 %を殘留す。且つ稀硫酸々性となし亞硝酸ソーダを加へ二硫化炭素にて振盪するもヨードの色を見せず有機化合物として殘留すれども精査未了なり。

1. Monojodessigsäure. $\text{CH}_2\text{J}-\text{COOH}$.

無色鱗片形結晶 Fp. 82° 得量 ca. 0.02%

水、アルコールエーテル等に善く溶解す。

元素分析 (ヨードは Molekular Silber に吸収せしめて定量す)。

I 物質	0.0501	CO_2 0.0228	H_2O 0.0092	C% 12.41	H% 2.04
II „	0.0879	„ 0.0386	„ 0.0153	„ 11.98	„ 1.93
$\text{CH}_2\text{J}-\text{COOH}$ として理論數				„ 12.91	„ 1.62
I 物質	0.0501		ヨード 0.0341		J% 68.06
II „	0.0879		„ 0.0620		„ 70.26
$\text{CH}_2\text{J}-\text{COOH}$ として理論數					„ 68.25

分子量測定 (ラスト氏法)

物質	0.0038	Camphor. 0.0523	Δ 15°	$\therefore$ M.G. = 194
$\text{CH}_2\text{J}-\text{COOH}$ として理論數				„ = 186

Monojodessigsäure を Perkin u. Duppa (A. 112, 125), Kekulé (A. 131, 223) に據り Monochloressigsäure 及 KJ とより製し熔融點 82° のものを得て混融するに融點降下なし。

Jodessigsäureanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{J}$ の製造

此のものの製造に關し文獻を尋ねるに Jodessigester と Anilinmagnesiumjodid をエーテル溶液に於て化合せしむる方法 (Bodroux, Taboury. C. r. 144, 1438; BI [4] 1. 913) と同じく Anilinmagnesiumjodid のエーテル溶液に Chloressigester を働かしめ Jodessigester と同時に得る方法 (Bodroux, C. r. 140, 1597; BI [3] 33. 832) とあり。著者は 15 g の Jodessigsäure を乾燥小枝附コルベンに採り 15 g の Thionylchlorid を加へ 2 時間 $45-50^{\circ}$ に温めたる後減壓下に $25-28^{\circ}$ に

て過剰の Thionylchlorid を溜去し淡赤色の液に Anilin 7.5g を Benzol 10cc に溶解したるものを冷却振盪しつつ徐々に加ふれば淡赤色の固塊となる。減壓にて Benzol を去りたる後エーテルに溶解し亜硫酸にて脱色、硫酸を加へたる水にて洗ひたる後エーテル分を脱水乾燥し蒸溜してエーテルを去れば微に黄色を帯ぶる鱗片状結晶を残留す。熱湯より再結晶すれば長板状結晶の集れる束針状無色の結晶となる。得量 15g Fp. 143°

ヨードの定量 (Carius)

物質	0.1386	AgJ	0.1232	J%	48.05
$C_6H_5NHCOCH_2J$ として理論數				„	48.62

カデメより得たる結晶よりも Anilid を作りて混融するに融點降下を示さず。同一物なるを知る。

2. Symm. Dijodaceton. $CH_2J-CO-CH_2J$.

無色針状又は板状結晶 Fp. 65° 得量 ca. 0.08%

アルコール、エーテル、ベンゾール、アセトン等に易溶、水に不溶石油エーテルに比較的易溶なり。時日を経るに従ひ分解してヨードを失ふ。

原素分析 (ヨードは Molekular Silber に吸収せしめて定量す)

I. 物質	0.0656	CO ₂	0.0286	H ₂ O	0.0107	C%	11.89	H%	1.81	
II. „	0.0722	„	0.0309	„	0.0100	„	11.67	„	1.54	
CH ₂ J-CO-CH ₂ J として理論數							„	11.55	„	1.94
I. 物質	0.0656	J. 0.0532				J%				81.10
II. „	0.0722	„ 0.0593				„				82.13
CH ₂ J-CO-CH ₂ J として理論數							„	81.38		

分子量測定 (ラスト氏法)

物質	0.0117	Camphor.	0.1140	Δ 13°	∴ M. G. =	315.8
$CH_2J-CO-CH_2J$ として理論數					„	311.9

a. Benzoat の製造

精製せる結晶 1g を安息香酸銀 2g と共に褐色小コルベンに入れ 50cc の石油エーテルを加へ還流冷却器を附し 1 時間湯浴上に熱したる後熱に乗じて濾過す。濾過の間に既に針状の結晶を析出す。冷後結晶を集め多量の水と共に温めて夾雑せる Benzoessäure を溶解し濾過し洗ひたる結晶を乾燥後石油エーテルにて再結晶す。光輝ある無色針状の結晶なり。得量 0.22g Fp. 121°

水に不溶、エーテル、アルコールに易溶、石油エーテルに熱時溶解し冷時殆んど

不溶.

元素分析

I. 物質	0.0355	CO ₂	0.0879	H ₂ O	0.0145	C%	67.52	H%	4.54	
II, „	0.0388	„	0.0978	„	0.0183	„	68.71	„	5.24	
C ₁₇ H ₁₄ O ₅ として理論數							„	68.43	„	4.73

分子重量測定(ラスト氏法)

物質	0.0030	Camphor	0.0410	Δ 10°	∴ M. G.	292.
C ₁₇ H ₁₄ O ₅ として理論數					„	298.1

b. Symm. Dibenzoyl-dioxyacetone C₆H₅CO₂-CH₂-CO-CH₂-CO₂-C₆H₅ の製造
 先づ „Schmidt. Pharm. Chem. I. 269” に據りて Jodtrichlorid 溶液を作る。
 即ち 26g のヨードを 100cc の水と共にコルベンに入れ Chlorgas を通ずる事約
 2 時間にして全部のヨードは溶解す。橙黄色透明の液となりたる時クロール瓦斯
 の通導を止め水 400cc を加へて稀釋す。次に Simpson (Z. [1867] 375) に従ひ
 24g のアセトンを加へよく混和し湯浴上に温む。暫時にして液は白濁し來り發熱
 し次第に油狀物を析出す。此の時湯浴より降し尙反應はげしき時は外部を水にて
 冷し一夜放置す。油狀部分は遊離せるヨードにより黒褐色を呈す。油狀部分をエ
 ーテルに溶取し亞硫酸にて脱色すれば殆んど無色のエーテル溶液となる。このエ
 ーテル液を分離し脱水後溶劑を蒸溜して除去すれば油狀物を殘留し放置すれば次
 第に結晶す。石油エーテルにて再結晶すれば光輝ある無色の長き板狀結晶となる。
 融點 64°。 得量 27g

ヨードの定量 (Carius)

物質	0.1583	AgJ	0.2412	J%	82.36
CH ₂ J-CO-CH ₂ J として理論數					„ 81.92

本品を a と同様の方法に依りて安息香酸銀と作用せしめ Benzoat となしたる
 ものは光輝ある無色針狀結晶にして Fp. 121° を有し前に得たる結晶と混融する
 に融點を降下せず。即ち同一物なる事を知る。

3. Triiodoacetaldehyd. CJ₃-CHO (?)

黄色針狀結晶 Zp. 126-127° 得量 0.007%

水に不溶, アルコールに冷時難溶熱時溶解すれども日光に觸れて直ちにヨード
 を遊離分解す。エーテル, アセトンに易溶。時日を経るに従ひ分解してヨードを
 遊離し褐變す。

結晶水定量 (Abderhalden. トルオール)

物質 0.1370g を真空乾燥するに 3 時間にして褐色を加へ尙 3 時間後には灰色となる。ヨードを昇華するを見る。15 時間後秤量するに 0.0436g を失ひ石油エーテルに再び溶解し再結晶すれば原物質を得。減量は一部の分解に依るものにして結晶水は含まざるものと認めらる。且つ此の物質は昇華せずして分解するものなり。

原素分析 (ヨードは Molekular Silber に吸収せしめて定量せるものと Carius 法とを共に行へり)

I.	物質	0.0706	CO ₂	0.0167	H ₂ O	0.0052	C%	6.45	H%	0.82	
II.	„	0.0868	„	0.0161	„	0.0037	„	5.06	„	0.48	
III.	„	0.0704	„	0.0150	„	0.0039	„	5.82	„	0.62	
	CJ ₃ -CHO として理論數							„	5.69	„	0.24
I.	物質	0.0706			J	0.0637			J%	90.25	
II.	„	0.0868			„	0.0785			„	90.44	
III.	„	0.0704			„	0.0641			„	91.05	
	CJ ₃ -CHO として理論數								„	90.28	

ヨードの定量 (Carius)

物質	0.1933	Ag, J	0.3186	J%	89.09
----	--------	-------	--------	----	-------

分子量測定(ラスト氏法)

物質	0.0090	Camphor.	0.1158	△ 8°	∴ M. G. = 388.6
	CJ ₃ -CHO として理論數				„ 421.8

同じく C₂HOJ₃ の分子式に當るものにて考へ得べきもの $\begin{array}{c} \text{J}_2\text{C}-\text{CHJ} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ なるものあり。尙 CJ₂=CHJO なる Jodoso 化合物も全く成立せずと云ふ能はず。然れども原物質をアセトンに溶解したるものにカメレオンのアセトン溶液を加ふるに冷時之を脱色す。故に CJ₃CHO 最も可能性あれども CJ₃CHO は未知の物質にして比較すべきものなく材料亦僅少にして精査し得ざる爲め暫く記して精査確定を後日に期す。

4. Dijodessigsäure. CHJ₂-COOH

黄色菱形又は長き板狀結晶 得量 0.02% Fp. 104°

水、アルコールエーテル共によく溶解す。

Angeli (B. 26, 596) に據れば Dijodessigsäure は鮮黄色にして針狀結晶 Fp. 110° とあり。

元素分析(ヨードは Molekular Silber に吸収せしめて定量し又 Carius 法にても定量せり.)

I.	物質	0.1436	CO ₂	0.0416	H ₂ O	0.0111	C%	7.90	H%	0.86
II.	„	0.1000	„	0.0294	„	0.0098	„	8.02	„	1.09
	CHJ ₂ -CO-OH として理論數						„	7.70	„	0.65
I.	物質	0.1436			J	0.1149		J%	80.01	
II.	„	0.1000			„	0.0813		„	81.30	
	CHJ ₂ -COOH として理論數								„	81.40

ヨードの定量 (Carius)

物質	0.1187	AgJ	0.1776	J%	80.88
----	--------	-----	--------	----	-------

分子量測定(ラスト氏法)

物質	0.0198	Camphor.	0.1620	△ 17°	∴ M. G. = 287.5
CHJ ₂ -COOH として理論數					„ 311.9

a. Anilid の製造

本品 1g を小コルベンに採り Thionylechlorid 2g を加へ還流冷却器を附して湯浴上に 2 時間 45-55° に温む. 生成物を減壓蒸溜して過剰の Thionylechlorid を去り残留する褐色の液に 0.5g の Anilin を 5cc のベンゾールに溶解したるものを徐々に冷却振盪しつつ加ふ. はげしく化合して橙黄色に固結す. 減壓にてベンゾールを去り水を加へて洗ひ出しエーテルにて振盪して可溶物を除去し残留物を濾紙上に致し水を以てよく洗ひエキシカートル内に乾燥しアルコールにて再結晶す. 微に黄色を帯ぶる光輝ある長き板狀の結晶を得

得量 0.31g Fp. 187°(zers.)

水. エーテル. アルコール其他有機溶劑に殆んど不溶. 熱アルコールに少しく溶解す.

ヨードの定量, (Carius)

物質	0.1654	AgJ	0.2000	J%	65.35
C ₆ H ₅ NH·CO·CHJ ₂ として理論數					„ 65.60

b. Dijodessigsäure の製造

A. Angeli (B. 26. 596) の處方に従ひ 10g のヨード酸を 40cc の水に溶解せるものの中に 10g のマロン酸を加へ少し温む. 劇しく作用して CO₂ gas を發生し温度上昇するが故に水を以て適當に冷しつつ作用せしめ CO₂ gas の發生止むを待ち濾過し黄色透明の液を放置すれば次第に橙黄色の結晶を析出す. 一夜放置

するに液は濃褐色となり多少のヨードの析出せるを見る。濾過して結晶を乾燥するに 1.3g あり。このものは Trijodessigsäure なり。濃褐色の濾液を煮沸すれば橙赤色の結晶を析出しつつ液は稍淡色となる。冷後結晶(約 0.5g Trijodessigsäure ならん)を濾別したる液をエーテルにて振取しエーテルを溜去して残留する褐色油状の物質をエキシカートル内に静置すれば長き柱状又は板状の結晶に固結す。石油エーテルにて再結晶すれば黄色鱗片状結晶となる。Fp. 106° 得量 3.6g カジメより得たる結晶と混融するに融點降下無し。

C. Dijodessigsäureanilid の製造。

1g の Dijodessigsäure を a と同様の方法によりて殆んど無色なる粗結晶約 0.55g を得。熱アルコールを以て再結晶すれば微に黄色を帯ぶる光輝ある長板状結晶となる Fp. 187° (zers)

カジメより得たる物質の Anilid と混融するに融點降下せず。

5. β -Dijodacrylsäure $CJ_2=CH-COOH$

微黄色細小四角又は長き板状結晶(石油エーテルより再結晶) Fp. 133°

得量 0.009%

元素分析(ヨードは Molekular Silber に吸収せしめて定量す)

I.	物質	0.0943	CO ₂	0.0403	H ₂ O	0.0103	C%	11.66	H%	1.25
II.	„	0.1081	„	0.0458	„	0.0107	„	11.56	„	1.10
	CJ ₂ : CH-COOH として理論數						„	11.11	„	0.62
I.	物質	0.0943			J	0.0747			J%	79.22
II.	„	0.1081			„	0.0843			„	77.97
	CJ ₂ : CH-COOH として理論數								„	78.38

分子量測定(ラスト氏法)

物質	0.0124	Camphor	0.2047	Δ 6°	∴ M. G. = 404
	CJ ₂ : CH-COOH	として理論數			„ 323.9

a. Anilid の製造

物質 0.3g を小コルベンに入れ Thionylchlorid 3g を加へ上部に長きガラス管を附し湯浴上に 55° にて 1 時間温む。結晶は徐々に Thionylchlorid に溶解し微に黄色の透明液となる。減壓にて過剰の Thionylchlorid を去り冷却しつつ Anilin 0.5g を 5cc のベンゾールに溶解せる液を加ふ。淡黄白色の固塊となりたるものを減壓にてベンゾールを去りエーテルを加ふるにエーテルに不溶にて残留

するものにはヨードを含まず、淡黄色のエーテル溶液に稀硫酸にて酸性となせる水を加へ振盪す。水溶液の部分にはヨードを含まず過剰のアニリンを溶解す。エーテルの部分を取り脱水後溶剤たるエーテルを蒸溜して除去すれば結晶性に固結す。石油エーテルにて再結晶すれば微黄色細小針状結晶となる。得量 0.12g
Fp. 134°

水に殆んど不溶、アルコール、エーテルに易溶。

ヨードの定量 (Carius)

物質	0.1105	AgJ	0.1287	J%	62.96
		$C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH : CJ_2$ として理論數		„	63.63

b. β -Dijodacrylsäure の製造

a. Dibrombernsteinsäure, $HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$

先づ本品を作るには Kekulé (A. 117, 123) に據り 12g の琥珀酸 11cc のブローム及び 12cc の水を封管に詰め 5時間 150-155° に熱す。冷後開管すればブローム水素瓦斯を劇しく噴出す。水と共にビーカーに採り吸引濾過して後結晶を熱湯にて再結晶す。得量 12g.

無色柱状結晶にして熔融せずして昇華す。

β . Propiolsäure. $CH : C \cdot COOH$

W. H. Perkin jun, Simonson (Soc. 91, 834; vgl. Baeyer. B. 18, 677; 22. 69) により 20g の Dibrombernsteinsäure を成るべく少量の熱酒精に溶解し冷後酒精性加里 (22g の KOH を含む) を加ふ。1 時間湯浴上に熱して後、放冷析出せる結晶を吸引濾過しアルコールにて洗ひ 40° 以下の温度にて乾燥す。約 30g あり。此を成る可く少量の水に溶解し 30% 硫酸 (16g の H_2SO_4 を含む) を加へ一夜放置す。沈澱せる白色の結晶を吸引濾過すれば約 5g あり。この結晶をコルベんに採り、100cc の水を加へ上部に長きガラス管を附し湯浴上に 1 時間熱し次に直火にて 1 時間沸騰せしめ冷後少量の稀硫酸を加へ硫酸アンモンを飽和せしめエーテルを以て振取す。エーテル溶液を $CaCl_2$ にて脱水せる後溶剤を溜去すれば油状の粗 Propiolsäure 約 2.2g を得。このものを精製する事なく次の原料として使用す。

γ . a, β -Dijodacrylsäure. $CHJ : CJ \cdot COOH$

このものを作るには種々の方法あれども Bruck (B. 24, 4120) に従ひ前に得

たる粗製 Propiolsäure 2.2 g を 7.3g の純ヨードと共に 20 cc のクロロホルムに溶解し封管に入れ 100° にて 5 時間熱す。冷後開管し尙殘存せる多量のヨードと共にクロロホルム溶液をビーカーに移しクロロホルムを揮散せる後エーテルに溶解し亞硫酸を以て遊離ヨードを除去し燒芒硝にて脱水乾燥せる後溶剤を溜去すれば淡黄色の油狀物を殘留しエキシカートル内に置けば結晶す。石油エーテルにて再結晶すれば黄色の板狀結晶となる。 得量 4.1g Fp. 104°

ヨードの定量 (Carius)

物質	0.1462	AgJ 0.2126	J% 78.59
	CHJ: CJ-COOH として理論數		„ 78.38

δ. Jodpropriolsäure CJ : C·COOH

Nef (A. 308. 325) に據り 2g の Dijodacrylsäure を試験管に入れ 10% の Natronlauge 5cc を加へ 60° にて 1 時間温む。冷後ビーカーに採り水を加へて稀釋し分液漏斗に移しアルカリ性の儘エーテルにて振取するに、これに溶解し來るものは甚だ微量なり。水溶液を稀硫酸にて酸性となせば液は白濁し漸次黄褐色油狀物を析出す。エーテルを以て數回振取、エーテル溶液を燒芒硝にて脱水乾燥せる後エーテルを揮散すれば油狀物を殘留す。エキシカートル内に放置すれば結晶性に固結す。石油エーテルにて再結晶し無色鱗片狀結晶を得。 得量 1.2g Fp. 139°

ε. β-Dijodacrylsäure.

B. Homolka u. F. Stolz (B. 18. 2282) に據りヨード水素酸 (S. G. 1.96) 6cc を試験管に入れ氷及食鹽を以て冷却しつつ Jodpropriolsäure 0.6g を徐々に加へ振盪しつつ作用せしむ。徐々に溶解すると共に細き沈澱を生ず。濾過、水にて洗ひて後熱湯にて再結晶す。微に黄色を帶ぶる細小鱗片狀結晶なり。 得量 0.5g Fp. 133°

このものはカジメより得たる結晶と混融するに融點を降下せず。

C. β-Dijodacrylsäureanilid の製造

0.3g の β-Dijodacrylsäure を 5cc の Thionylchlorid を以て a. に記載せる方法により酸クロリドとし Anilin 0.5g を以て Anilid を製せり。石油エーテルを以て再結晶すれば微黄色針狀結晶となる。 得量 0.14g Fp. 134°

これをカジメより得たるものの Anilid と混融するに融點降下なし。