

(4) 3,6-dibrom-9-benzylidenaminocarbazole.

9-アミノ-3,6-ジブロムカルバツオール 1.7g, ベンズアルデヒド 0.7g, アルコール 5cc の混合物を水浴上に暫時加温後, 放冷する. 析出した黄色針状結晶をとり, メタノールから再結晶する. Fp 120°.

$C_{19}H_{12}N_2Br_2$ N₂ 計算値 6.54 実験値 6.91.

(5) P-dimethylaminobenzylidenaminocarbazole.

9-アミノカルバツオール 3.6g, ジメチルアミノベンズアルデヒド 2.7g をアルコール 10cc と10分間加温する. 冷時微黄色結晶を析出す. メタノールから再結晶. Fp 128°

$C_{12}H_{19}N_3$ N 計算値 13.41 実験値 12.86.

(6) m-nitrobenzaldehyd-3,6-dibromdiphenylenhydrazone.

3.4g の 9-アミノジブロム-カルバツオールをアルコール少量にとかし, メタニトロベンズアルデヒド 1.5g を加えて水浴上に15分間加温する. 冷後, 析出する結晶はアルコールで再結晶する. Fp 166°.

$C_{19}H_{11}N_3O_2Br_2$ N 計算値 8.87 実験値 8.65.

(7) Glucose-diphenylenhydrazone.

グルコース 1.8g を 3cc の水にとかし, カルバツオールヒドラチン 1.9g の無水アルコール溶液を加え15分間加温し, 2時間放置すると, 無色針状結晶を得る. Fp 135~135.5°

$C_{18}H_{20}N_2O_5$ N 計算値 8.13 実験値 7.85.

(8) O-nitrobenzaldehyd-3-acetylaminodiphenylenhydrazone.

2.4g の 3-アセトアミノヂフェニレンヒドラチンとオルト-ニトロベンズアルデヒド 1.5g をアルコール 10cc に加温溶解し, 10分間加温, 放冷する. 析出する黄色結晶を濾過水洗する. Fp 125°

$C_{21}H_{16}N_4O_2$ N 計算値 15.54 実験値 15.05.

(9) N-carbazylsemicarbazide.

9-アミノカルバツオールの塩酸塩 0.5g を少量の水にとかし, シアン酸カリ 0.3g を加えて攪拌する. 直ちに結晶が出るから濾過し, アルコールから再結晶する. Fp 138°~139°

$C_{13}H_{11}N_4O$ N 計算値 23.82 実験値 23.15.

(10) 9-carbazylthiosemicarbazide.

9-アミノカルバツオールの塩酸塩 1g を少量の水にとかし, ロダンカリ 0.8g の濃水溶液を加えて3時間煮沸する. 冷却すると黄色沈澱を生ずる. メタノールから再結晶, 淡黄色板状結晶 Fp 172°~173°

$C_{13}H_{11}N_3S$ N 計算値 17.42 実験値 16.98.

栗原藤三郎: モノヘテロダイフェニレン化合物の研究 (第5報)

カルバツオールのスルホン化について

カルバツオールのモノスルホン酸はカルバツオールにクロルスルホン酸の作用によつて得られるが¹⁾これをメルカプトカルバツオールより誘導せる物質と比較考究して, その性質を究明し, 且つスルホン酸誘導体と見なされるカルバツオール系のスルホンアミド類を合成した.

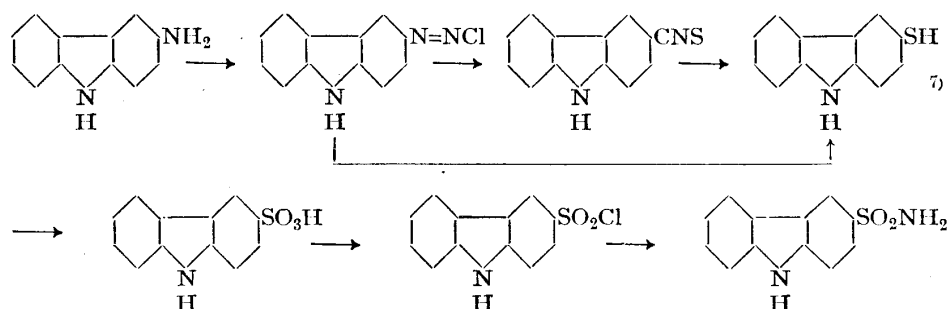
メルカプトカルバツオールの合成及びその酸化

カルバツオールは冷時は濃硫酸によつてもあまり変化をうけない. Schultz²⁾によると15倍の硫酸と8日間放置しても僅に1/10量がスルホン化を受けるのみである.

而しこれを加温すれば容易に反応を受けて3,6-ジスルホン酸を生成する. モノスルホン酸の生成に必要な硫酸

量は 10g のカルバツオールに対して S.G. 1.84 の H_2SO_4 6.25g であるが、この量の硫酸でも温時はヂスルホン酸及びトリスルホン酸を生じてモノスルホン酸は全く得られないのである。因にトリスルホン酸を分離するには反應生成物をバリット水で中和し、その濃液に硫酸カリを加えてカリウム塩に変じアルコール少量を加えればトリスルホン酸は絮状沈澱として析出し、ヂスルホン酸は液中に溶存する³⁾トリスルホン酸を濾去した母液を濃縮すると 12g の白色粉末を得るが分析によるとヂスルホン酸のみであつて、モノ置換体の夾雑は認められない。硫酸の濃度をいろいろに変化しても同一結果を示すからモノスルホン酸を生成せしめるには全く異なる條件が撰ばなければならない。即ちニトロベンゾールの如き溶媒中でクロルスルホン酸の計算量を攪拌しつつ反應せしめるのであるが⁴⁾反應温度に就いては Meister⁵⁾ Grünig⁶⁾ は夫々 20° 又は 70° を適當とし、その記載にかなり大きい相違がある。

吾々の実験の結果によると $15^\circ \sim 20^\circ$ の温度に於ける生成物が高温の反應物より正確な分析値を與えることが判明した。そしてその置換位置が 3 位であることも推定されているが、かかるスルホン化に際して硝化の場合に於けるが如くモノスルホン化の異性体を與えるか否やに就いて如何なる記述も見出されない。このような点を明確にしようとして、カルバツオールの直接のスルホン化体をスルホンアミドに変じ、これを置換位の明確なアミノカルバツオールから誘導せるスルホンアミドと比較検討してその間の異同を検し、問題を解明しようとした。次式の如くである。



上式中の 3-ロダンカルバツオールはヂアゾ溶液に濃厚ロダンカリ溶液を加えれば容易に黄灰色の Fp 112° の葉状結晶として得られ、これを錫と塩酸によつて還元すると Fp 199° の 3-メルカプトカルバツオールが淡赤色結晶として得られる。

ロダン化合物を経ずにメルカプタンを得るには 70° のキサントゲン酸カリ溶液中にヂアゾ液を注入し、析出する物質を酒精性カリで分解し、後に酸性とする方法及びヂアゾ溶液に水硫化カリを作用せしめる法を試みたが後者の方が良好で 40% の収量を示した。

次にメルカプタンの酸化にはアルカリ性で過マンガン酸カリを用い、スルホン酸ソーダを得た。これを五塩化磷で処理してスルホン酸クロリドとして濃厚アンモニア水中に投じて白色のスルホン酸アミドを得た。融点 110°

又 1-アミノカルバツオールからも全く同様な操作を行うことによつてメルカプタン Fp 139° を経て、スルホンアミド Fp 91° を合成した。

而るにクロルスルホン酸によるカルバツオールのスルホン化生成物をカリウム塩とし、更にスルホンアミドに変じたときその融点は 85° で前二者のいずれにも一致しない。スルホンアミドの分析値が正確なにも拘らず、かかる差異を生ずることは直接のスルホン化に於いてはカルバツオール-3-スルホン酸の外に、異性体の 1-スルホン酸をも生成したことを示すと考え得られる。尙、この物質を再結晶して Mp 105° の物質は得たが Mp 91° の物質は得ることができなかつたので本報は尙予報的報告に止るが詳細については次の機会に述べ得ることと信ずる。

カルバツオール系スルホンアミド類の合成

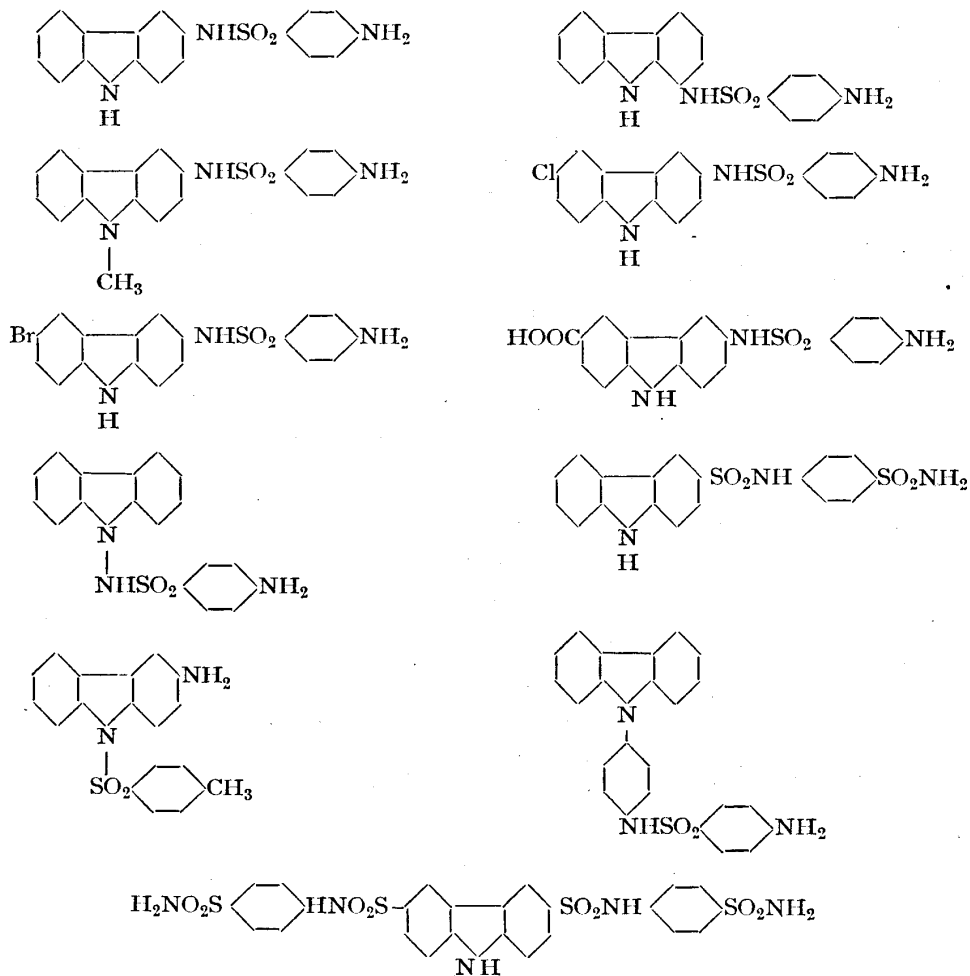
- 1) D.R.P 275795, Soc. 1913, 1079.
- 2) J. Prak. chem. 76, 337 [1907].
- 3) Leopald. Soc. 1913, 516.
- 4) O.R.P 260898.
- 5) Soc. 1915, 720.
- 6) Soc. chem Ind 1914, 33, 854, D.R.P 275795.
- 7) Misutsch J. chim gem. 10, 844.

カルバツオールにアテブリン、 プラスモヒン等の側鎖を縮合して多くの化合物がマラリア治療剤を目標として合成されたが¹⁾スルホンアミド型物質としては Hauenstein²⁾ が carbazole-3,6-disulfonamid を報告しているに過ぎない。そこで著者は一新系列のスルホンアミド類としてカルバツオールを基幹とする多くの物質の合成を試みた。

即ちアミノカルバツオールとアセトアミノベンゾールスルホクロリドをアセトン中で重曹の存在で縮合せしめ反応液を濃縮すると好収量でスルホンアミドのアセタートの結晶が得られる。しかし、カルバツオール核に Cl, Br, -COOH 等を置換したものはアセトン中では殆んど反応が起らないでピリヂンを溶媒として加温するとき始めて縮合成績体を得る。このアセタートの加水分解には 0.8~1.0%の稀苛性ソーダ液を用いこれと数時間加熱し、水で稀釈した濃液を中和した。

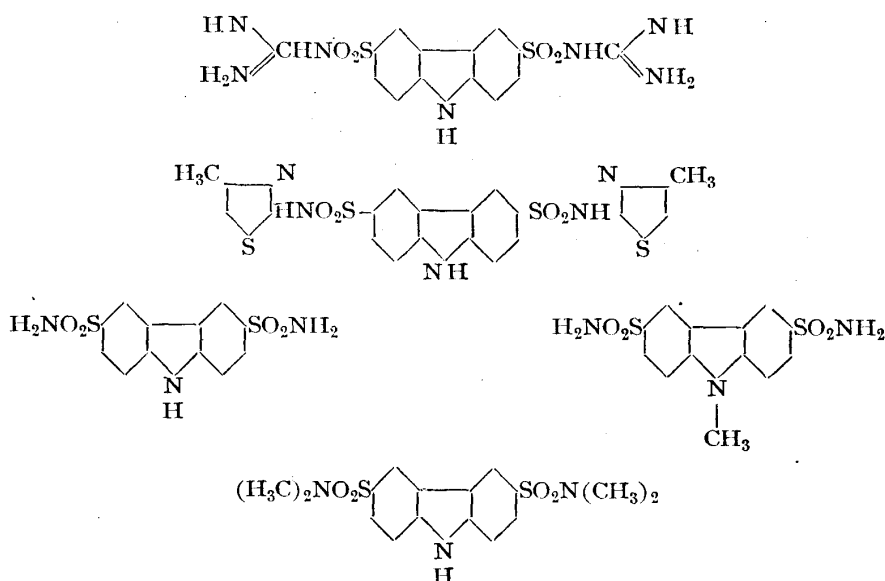
かくして得たスルホンアミド類は融点 250° 内外で水には難溶であるが稀アルカリ、稀塩酸、アセトン、アルコールなどには冷時よく溶解しその塩酸溶液はジアゾ反応を呈し、 β -ナフトールを加えれば黄色の色素を生成する。

次にカルバツオールのスルホクロリドにスルファミンやアミノチアツオール等を縮合するにはジスルファミンの製法と同じくアセトン溶液中で重炭酸ソーダを縮合剤として反応を行い、生成物を稀塩酸、稀アルカリで洗滌し再結晶した。融点 150° 内外で水には一般に難溶であるがグアニジンを縮合したカルバツオール-3,6-ジグアニジルスルホンアミドの如きはかなり大きい溶解度をもっている。合成した物質は次表に示した如くであるが薬理試験は未だ行っていないのでその作用については不明である。



1) A.M. Berkenhim : chem Z 1937, 1, 2959.

2) J. Prak. chem. 76, 340.



本研究につき御指導を賜つた高木誠司博士，研究上の御便宜を扱われた学長宮道悦男博士に深謝の意を表し，又元素分析を施行せられた今村正二氏に御礼申上げる。

実験の部

(1) 3-Rhodancarbazole.

9.3g の 3-アミノカルバツオールに 120cc の 13% HBr と 100cc の水を加えてよく攪拌しつつ，3.4g の NaNO₂ を 15cc の水にとかした液を 10° 以下で加える。ジアゾニウムブロミドが沈澱するから濾取して 300cc の水にとかし 20g の KCNS を 20cc の水にとかした液を 20cc を加えてよく振盪すると暫時にしてロダン化合物が析出するからベンゾールから再結晶する。Fp 112° 収量 6g. アセトン，アルコールに易溶である。

(2) 3-mercaptcarbazole.

(a) 3-ロダンカルバツオール 5g に 25cc の氷醋酸と 10cc の塩酸を加えて加温し，葉状錫 10g を加える。2時間加温し，水で稀釈して H₂S を通じて脱錫し，エーテルで反覆抽出する。抽出液からエーテルを溜去すると Fp 199° のメルカプタン 1.4g が得られる。本物質は苛性アルカリによくとけ，メルカプチカドを形成す。

(b) 3-アミノカルバツオール 5g を 25cc の 12.5% の HCl とよく研磨し，水 75cc を加えて 5° 以下で攪拌しながら 1.9g の NaNO₂ を 10cc の水に溶解せる液を滴下し，ジアゾ化する。これに水硫化カリ 5g の濃水溶液を加えると赤黄色沈澱が析出する。石油エーテルから再結晶する。Fp 195~197°。収量 2.2g.

(c) 上記のジアゾ液をキサントゲン酸カリ 5g を水 20cc に溶解して炭酸ソーダ 9.2g を添加した後 70° に加温した溶液中に注入する。窒素ガスの発生を見なくなるまで水浴上に加温し，析出物を 20% KOH と加温し不溶物を濾過し，その濾液を酸性としメルカプタンを精製する。収量 1.3g.

(3) carbazole-3-sulphonicacid potassium.

7.5g の KMnO₄ の飽和水溶液とメルカプトカルバツオール 8g とを前者を常に小過剰に保ちながらコルベン中に交互に加え強く攪拌する。全部が終れば更に KMnO₄ 溶液少量を追加して暫時加温した後濾過し，精密に中和して濾液を蒸発乾固し，残渣をアルコールと煮沸してスルホン酸を抽出し，アルコールを溜去する。白色小板状晶 6.2g を得た。

C₁₂H₈NSO₃K S 計算値 11.23, S 実験値 11.12.

(4) carbazole-3-sulfonamide.

カルバツオールスルホン酸カリ 5g と五塩化磷 5g とをよく混和し，水浴上に 30分加温すると，次第に粘稠なシロップ状に変化する。これを氷水中に注加して攪拌すれば，初め油状をなしているが暫時にして固化する。このスルホン酸クロリドを濾取乾燥し，5.8g を得るが 28% アンモニア水中に少量宛加えると発熱して激しく反応す

る。後更に水浴上にしばらく加温し、冷後、析出する物質を集め50%のアセトンで再結晶する。Fp 110°で有機溶媒には易溶である。

(5) 1-aminocarbazole.

1-ニトロカルバツオール 20g を 20g の KOH と共に 500cc のアルコールに溶解し、加温しながら亜鉛 30g を徐々に加える。3時間後初めの赤色は淡黄色に変ずる。これを濾過してアルコールの大部分を溜去した後、水中に投入し、12g のアミンを得る。アルコールから再結晶、Fp 225°。

本法は鉄、塩化錫、硫化ソーダ等を用いる場合より収量よく、純度が高い製品をあたえる。

(6) 1-mercaptcarbazole.

6g の 1-アミノカルバツオールをチアゾ化し水硫化カリを加えて淡黄色針状のメルカプタンを得た。Fp 132° 収量 2.1g.

S 計算値 16.02, S 実験値 16.15.

(7) carbazole-1-sulfonamide.

上のメルカプタンを過マンガン酸カリ液で酸化して (3) と同様にしてスルホン酸カリとし、五塩化リンと研磨してスルホン酸クロリドに変じた。クロリドは油状で冷却しても固化しない。

クロリド 5g をアンモニア水 20cc 中に攪拌しながら滴下すると灰黄色の円塊となつた。これを石油エーテルで再結晶して Fp 96° のスルホンアミドを得る。

(8) carbazole のスルホン化によるスルホンアミドの合成

17g のカルバツオールを 30cc のニトロベンゼンに溶解し、寒剤で冷却して 12g のクロルスルホン酸を滴下する。温度は 20° 以下に保ち反応後、氷水中に投じて水蒸気蒸溜を行い、ニトロベンゼンを除く。次に未変化のカルバツオールを濾過し、濾液を炭酸バリウムで中和し、生ずる硫酸バリウムを除いた後、硫酸カリ液を加えてカリウム塩に変じ、濾液を蒸発乾固して残渣をアルコールで抽出する。白色粉末 12g を得る。

上のスルホン酸カリ 10g を五塩化リン 20g とよく混じり水浴上で30分間加温する。内容物は粘稠になる。これを氷水中に注入して析出物を取り、水洗して濃アンモニア水中に加えて白色無定型のスルホンアミド 7g を得た。Fp 80~85° 稀アルカリ、アセトン、アルコールに易溶、水に難溶である。(D.R.P. 260898)

(9) 3-sulfanilamidocarbazole.

3-アミノカルバツオール 3.6g をアセトン 20cc に溶解しフェブリンクロリッド 4.6g のアセトン溶液を加え NaHCO₃ 0.8g を添加して水浴上に2時間加温すると赤紫色に変ずる。冷後濾過し3分の1量までアセトンを濃縮し、1夜放置すれば針状の結晶を析出する。母液よりアセトンを溜去して残渣に水を加えて不溶物を採取し、アルカリに溶かし酸で中和すれば絮状沈澱を得る。両者ともにアルコールから再結晶すると、Fp 272°~273°を示した。収量 6.1g.

脱アセチル

p-acethylaminophenylsulfonamid-carbazole 5.4g を 0.8% H₂O₂ 溶液 25cc と 3時間加熱還流せしめた後、倍量の水で稀釈し、その溶液を稀塩酸で中和する。析出せる灰白色沈澱を濾取して、アセトン及び稀アルコールの混液で2回再結晶すると白色小針状結晶を得る。Fp 254°~255°, 収量 3.1g.

アセトン、アルコール、稀塩酸、稀アルカリに易溶であるが水には難溶。チアゾ化して得た液にナフトールを加えると赤黄色に呈色する。

C₁₈H₁₅O₂K₂S 計算値 N 12.46, 実験値 N 13.13.

(10) 1-sulfanilamidocarbazole.

1-アミノカルバツオール 2g をアセトン 20cc 重曹 0.8g フェブリンクロリッド 2.5g と前記同様に反応せしめる。アルコールから再結晶して淡紫色結晶を得。Fp 251°~252° 収量 2.8g で3位置のものより不良である。

脱アセチル

2.8g のアセタートを0.8%苛性ソーダ液 15cc と3時間還流して加水分解する。メタノールから白色小葉状結晶となる。Fp 230°~232°.

$C_{19}H_{16}O_4N_3S$ 計算値 S 9.49, 実験値 S 9.80.

(11) 9-methyl-3-sulfanilamidocarbazole.

9-methyl-3-amino-carbazole 2g アセトン 20cc フェブリンクロリッド 2.3g の混液に $NaHCO_3$ 0.7g を加えて前記同様に処理する。アセタートの Fp $265^\circ \sim 266^\circ$

脱アセチル化後アルコールで再結晶。Fp $245^\circ \sim 246^\circ$.

(12) 6-chloro-3-sulfanilamidocarbazole.

3-amino-6-chlorocarbazole 4g フェブリンクロリッド 4g をピリジン 40cc 中に加え水浴上に40分加温し一夜放置しピリジンを減圧で濃縮し、水を加え沈澱を濾過して7%苛性ソーダ 20cc に溶解し、濾液を醋酸酸性とする。淡青色沈澱を濾過して稀アセトンで再結晶する。Fp $248^\circ \sim 250^\circ$, 板状結晶 収量 1.5g.

脱アセチル

アセタート 1.5g を0.8%苛性ソーダ 15cc と加熱し、アセチル基を離脱せる後、アルコール、アセトンの混液から再結晶する。白色小針状結晶。稀塩酸、アルカリに可溶、Fp $234^\circ \sim 234.5^\circ$

$C_{18}H_{14}N_3O_2ClS$ 計算値 N 11.30, 実験値 N 11.56.

(13) 6-Bromo-3-sulfanilamidocarbazole.

3-amino-6-bromocarbazole 6g, フェブリンクロリッド 5.4g を細末としピリジン 50cc 中に加える。若干発熱する。水浴上に20分間加熱し過剰の稀醋酸中に注ぎ析出する沈澱を濾集し、稀アルコール 20cc で再結晶する。Fp 232° 収量 7.8g.

脱アセチル

5g のアセタートを 50cc の 15% HCl と水浴上に1時間加熱し、重曹液中に注ぎ析出物を集めメタノールから脱色しつつ再結晶する。Fp 220° .

(13) 3-sulfanilamidocarbazole-6-carboxylic acid.

3-amino-carbazole-6-carboxylic acid 5.1g をピリジン 20cc 中に溶解しフェブリンクロリッド 5.4g を少量宛投入し、30分間加温する。ピリジンを減圧で蒸溜し、稀醋酸酸性とする。析出物を濾過し、苛性ソーダに溶解し濾過し濾液を醋酸で中和する。メタノールより再結晶する。Zp $> 330^\circ$, 収量 2.5g.

脱アセチル

これを 50cc の稀塩酸で4時間水浴上で加温して脱アセチル後苛性ソーダに溶解し、不溶物を除去せる濾液を稀塩酸で中和して沈澱を析出せしめる。無晶型 Zp $280 \sim 281^\circ$.

$C_{19}H_{16}O_4SN_3$ 計算値 C 59.68, H 4.18, 実験値 C 59.22, H 4.47.

(14) 9-sulfanilamidocarbazole.

9-amino carbazole 4.5g をアセトン 30cc に溶解し $NaHCO_3$ 1g 及びフェブリンクロリッド 7.5g のアセトン溶液を加えて1時間水浴上に煮沸する。反応後濾過して濾液を濃縮し、冷却すると紫色結晶を析出する。吸引濾過してアルコールから2回脱色しつつ再結晶すれば美麗な白色板状結晶となる。Fp $231^\circ \sim 232^\circ$ 収量 9g

$C_{20}H_{18}N_3O_3S$ 計算値 N 11.06, 実験値 N 11.21.

(15) 3-amino-9-toluensulfonylcarbazole.

3-nitrocarbazonkali 8.5g と p-toluensulfochloride 7.0g をルツボ中に入れ徐々に加熱し、銅粉 10g を攪拌しつつ少量宛加える。温度は $180^\circ \sim 220^\circ$ に保ち30分加熱し、融塊をアルコールで温浸し、アルコールを濃縮して黄色の稜柱状結晶を濾取し水洗する。Fp $175^\circ \sim 178^\circ$, 収量 27g.

$C_{15}H_{15}O_2NS$ 計算値 S 11.72, 実験値 S 11.56.

還元

上のニトロ化合物 2.7g をアルコール 20cc に溶解し、同量の鉄粉を加え濃塩酸 4cc を滴下し黄色が消失するまで加温する。冷後炭酸ソーダで中和し濾液を水中に投じて沈澱を濾過し、アルコールから再結晶する。白色板状結晶、Fp $127 \sim 128^\circ$

計算値 S 11.59, 実験値 S 11.75.

(16) 9-[(p-sulfanilamido) phenyl]-carbazole.

9-(p-amino-phenyl)-carbazole 5.6g フェブリンクロリット 2.4g 重曹 1.9g 無水アセトン 20cc を 20 分間水浴上に加温後濾過し、濾液を半分まで濃縮し、冷却すれば結晶を析出する。メタノールより再結晶する。Fp 165° 光輝ある白色板状結晶。收量 5.5g.

脱アセチル

15%塩酸 30cc を加え上記の物質 5.5g を 30分間水浴上に加温する。冷却後濾過し、炭酸ソーダで中和し、析出する結晶を濾取し、アセトンより再結晶する。Fp 135°~136° 白色板状結晶。

$C_{18}H_{16}N_3OS$ 計算値 S 9.46, 実験値 S 9.52.

(17) carbazole-3,6-diguanidylylsulfonamide.

carbazole-3,6-disulfochloride 6g を無水アセトン 20cc に溶解し、これに 5g の硝酸グアニジン を 10cc の水に浮べ 6g の NaOH 及び アセトン 20cc を加えたる液を滴下して攪拌する。水で稀釈して稀塩酸で中和すると褐色の沈澱を生ず。これを熱湯から再結晶すると淡黄白色結晶を得。Fp 210°

$C_{14}H_{15}N_7O_4S_2$ 計算値 C 41.07 H 3.66, 実験値 C 41.51 H 3.25

(18) carbazole-3,6-di (methylthiazolyl) sulfonamide.

disulfochloride 4g, 2-amino-4-methyl-thiazol 2.5g, $NaHCO_3$ 1.9g, アセトン 50cc を水浴上に 4 時間加熱する。後濃縮して水を加えて析出する結晶を濾取す。淡褐色メタノールより再結晶する。淡黄色葉状結晶 Fp 110~113°

$C_{20}H_{17}N_5O_4S_4$ 計算値 S 25.14, 実験値 S 25.06.

(19) carbazole-3,6-disulfonamide.

carbazole-3,6-disulfochloride 10g を濃アンモニア水 20cc に徐々に加え水浴上に暫時加温する。冷後沈澱を濾過し、アセトンから脱色して再結晶する。

黄白色微細板状結晶 Fp 223°~225° 水に不溶、溶媒にあまり溶けない。收量 4.2g

$C_{12}H_{11}O_4N_3S_2$ 計算値 S 19.66, 実験値 S 20.03.

(20) 9-methyl-carbazole-3,6-disulfonamide.

9-methyl carbazole-3,6-disulfochloride 8g を 20% アンモニア水 30cc と水浴上加温し、淡褐色塊を得、これをアセトン、アルコールの混合液から再結晶する。Fp 218°~220°.

(21) carbazole-3-N-acetylsulfanilylsulfonamide

carbazole-3-sulfochlorid 5.3g, acetsulfamin 4.3g, 重曹 1.8g, アセトン 80cc を水浴上で 2 時間加温してアセトンを溜去し、残渣を稀塩酸及び稀苛性ソーダで洗い、アルコール、アセトン混合液より再結晶する。Fp 135°~136.5°, 收量 5.4g.

$C_{14}H_{17}N_3O_2S$ 計算値 C 80.69 H 4.89, 実験値 C 80.24 H 5.10.

(22) carbazole-3,6-di (dimethylsulfonamide)

carbazole-3,6-disulfonamide 5g を 5% NaOH 溶液 80cc に溶し、攪拌しつつジメチル硫酸 11g を滴下し、60° に 1 時間加温し、冷後析出する物質を集め稀アセトンから再結晶する。Fp 212°~214.5° 收量 2.1g

$C_{16}H_{19}N_3O_4S_2$ 計算値 S 16.79, 実験値 S 16.93.

(23) carbazole-3,6-disulfanilylsulfonamide.

carbazole-3,6-disulfochloride 7.3g sulfamin 7g acetone 50cc を混じ、重曹 3.5g を加えて 1 時間水浴上加温しアセトンを濃縮して放冷すると淡紫色の結晶を析出する。濾過し、稀塩酸で洗滌し、アセトン、アルコール混合液から再結晶する。Fp 116°~117° 白色微細結晶。

$C_{20}H_{21}N_5O_8S_4$ 計算値 S 21.80, 実験値 S 21.65.

(24) carbazole-3-sulfanilylsulfonamide.

carbazole-3-sulfochloride 5.3g, sulfamin 3.5g, 重曹 1.8g, アセトン 100cc の混和液を 1 夜放置した後 2 時間沸騰せしめる。アセトンを溜去して水を加え生ずる沈澱を濾取し、10%塩酸、苛性ソーダで洗い熱アルコールから再結晶する。Fp 143° 淡黄色板状結晶 收量 65%.

$C_{14}H_{15}N_3O_4S_2$ 計算値 C 53.86 H 3.74, 実験値 C 53.38 H 3.91.