

(14) 3-brom-5,6-benzocarbazole-1,9-(3'-ketopiperazin)

(13) の 5g をベンゾール 30cc に溶し、クロルアセチルクロリッド 3g を滴下する。後水浴上に15分加温し、沈澱を濾過して 1-chloroacetyl-amino-3-brom-5,6-benzocarbazole 4.3g を得る。Fp 204°

これを 95%アルコール 20cc に溶し、50%の苛性カリ 5cc を加えて煮沸する。析出した塩化カリを除き、母液を濃縮すると板状結晶が得られる。Fp 276°

(15) 3-amino-5,6-benzocarbazole-1,9-(3'-ketopiperazin)

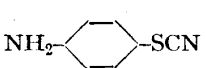
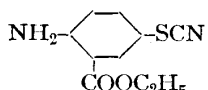
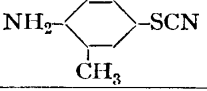
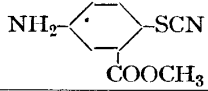
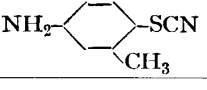
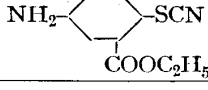
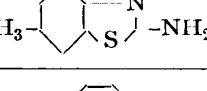
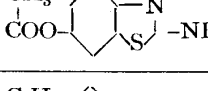
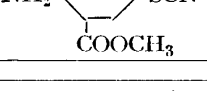
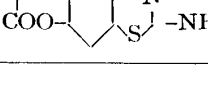
前記の物質を28%アンモニア水 15cc 及び酸化銅少量と共に閉管し 180° に12時間加熱する。冷後内容物をアルカリ性として複塩を分解しエーテルで反覆抽出してエーテルを溜去するとアミン 0.8g が得られる。Fp 185°

C₁₆H₁₃N₃O 計算値 C 75.26, H 4.52 実験値 C 74.95, H 4.66.

高取吉太郎・西田日吉・奥田高千代：ロダン系ズルフォンアミドの合成

唾液の殺菌性はロダン化合物に基き、スルファチアゾール、スルファメチルチアゾール、ペニシリン、ビタミン B₁ 等何れも分子内にチアゾール環を含み、チアゾール環中には SCN 原子団を含み、薬理学上ロダン基と

第 1 表¹³⁾

Constitution	mp	Acetate	Benzoate	Constitution	mp	Acetate	Benzoate
	58° ^{1) 2)}	mp 188° ³⁾ ~ 189°	mp 162°		105°	mp 124.5°	mp 137.5°
	71° ^{4) 5)}	mp 140° ⁶⁾ ~ 141°	mp 132°		137°	mp 213°	mp 206°
	85° ⁷⁾	mp 187° ⁸⁾	mp 103°		142.5°	mp 181.5°	mp 196°
	142° ⁹⁾	mp 219° ¹⁰⁾	Monobenzoate mp 212° Dibenzoate mp 175°		233° ¹¹⁾	mp 260°	monobenzoate mp 213°
	111°	mp 126°	mp 132.5°		238°	mp 259.5°	monobenzoate mp 198°

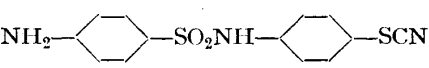
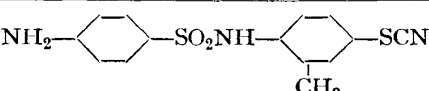
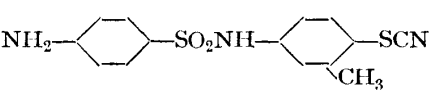
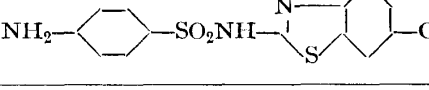
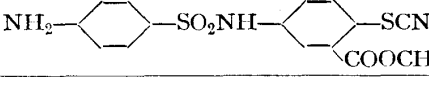
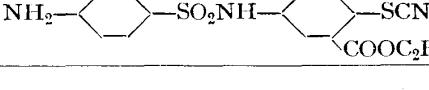
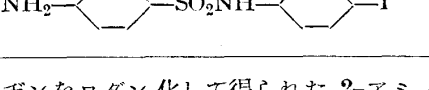
- 1) Ann. **419**, 271 [1919]. 2) Fichter, Beck : Ber. **44**, 3642 [1911]; Kaufmann, Oehing : Ber. **59**, 187 [1926]; Arch. Pharm. **267**, 192 [1929]; Chem. Zentr. **1929** I, 3093; Lichoscherstow, Petrow : Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **3** (65), 183~197 [1933]; Chem. Zentr. **1934** I, 1477; Kaufmann, Kühler : Ber. **67**, 944 [1934]; 堀井 : 薬学雑誌 **55**, 14 [1935]. 3) Arch. pharm. **267**, 192~211 [1929]; Chem. Zentr. **1929** I, 3093. 4) F. P. 702829 : Chem. Zentr. **1931** II, 1490. 5) Lichoscherstow, Petrow : Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **3** [65], 759~764 [1933]; Chem. Zentr. **1934** II, 3621; 堀井 : 薬学雑誌 **55**, 16 [1935]; Sabojew, Kudrjawzew : Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **5** [67], 1607~1610 [1935]; Chem. Zentr. 1936 II, 1907. 6) Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **3** (65), 759~764 [1933]; Chem. Zentr. **1934** II, 3621. 7) I. G. Farbenindustrie Akt-Ges : D. R. P. 495, 879; Chem. Zentr. **1930** II, 1135; Lichoscherstow, Petrow : Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **3** (65), 759~764 [1933]; Chem. Zentr. **1934** II, 3621. 8) Lichoscherstow, Petrow : Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **31**(65), 759~764 [1933]; Chem. Zentr. **1934** II, 3621. 9) H. P. Kaufmann, A. Clauberg : Arch. Pharm. **266**, 197 [1928]; H. P. Kaufmann, K. Kühler : Ber. **67**, 946 [1934]; I. G. Farbenindustrie. Akt-Ges : F. P. 688867; Chem. Zentr. **1931** I, 161. 10) 高橋・谷山 : 薬学雑誌 **66**, 甲3 [1946]. 11) H. P. Kaufmann, A. Clauberg : Arch. Pharm. **266**, 197 [1928]; H. P. Kaufmann, K. Kühler : Ber. **67**, 947 [1934]; 高橋・谷山 : 薬学雑誌 **66** 甲3 [1946].

何等かの交渉あるに非ずやとも考えられる。又ロダン系ズルフォンアミド剤は文献の記載に乏しく Northey の綜説にも見当たらないから本研究を始めた。

Organic Syntheses Vol. XIX, 79 頁所載の方法で、アニリン、*o*-トルイヂンをロダン化して得た *p* 位にロダン基を有する芳香族アミンをスルファミン中に導入した。更に同方法で *m*-トルイヂン、*p*-トルイヂン、アントラニル酸メチルエステル、同エチルエステル、*m*-アミノ安息香酸メチルエステル、同エチルエステル、*p*-アミノ安息香酸メチルエステル、同エチルエステルをロダン化してスルファミン中に導入すべき原料アミンを好収量で得た。ロダン基はアミノ基に対して *p*-位に入るが、*p*-位が既に塞つている時は *o*-位に入つてから転位をして 2-アミノベンツチアゾール系化合物を得る。得られた原料アミンは其のアセチル化合物、ベンゾイル化合物と共に第 1 表に示す。ロダン基は性質ハロゲンに類似し芳香族アミン中に導入すると塩基性を弱める。

p-AcNH \cdot C₆H₄ \cdot SO₂Cl と原料アミンとの縮合は常法に従いアセトン液中重曹を縮合剤とする方法、ピリヂンを縮合溶媒とする方法、或いは其他の方法で行い得るが、塩基性の弱まつたアミンではこれ等の方法で縮合できなかった。この事実は Hinsberg のアミン検出法¹²⁾でハロゲン或いはニトロ基を含む芳香族アミンの或ものが、C₆H₅ \cdot SO₂Cl 或いは *p*-CH₃ \cdot C₆H₄ \cdot SO₂Cl とズルフォンアミドを作らず、反応陰性に終ると対応する。得られたアセチル化合物の加水分解は稀メタノール性或いは稀アルコール性の塩酸に依り円滑に行われる。得られたロダン系ズルフォンアミドを第 2 表に示す。

第 2 表¹³⁾

Constitution	Acetate	mp
	mp 208°	192°
	mp 229°	155°
	mp 217°	195°
	Mono 體 decomp. 280° Bis 體 decomp. 256°	280° (decompn).
	decomp. 240°	185°
	decomp. 234°	182°
	decomp. 208°	206°

p-トルイヂンをロダン化して得られた 2-アミノ-6-メチル-ベンツチアゾールのアセチル化合物はモノアセテート唯一種しか得られ無いのに、ベンゾイル化合物はモノベンゾアート、ジベンゾアートの二種が得られる。モノベンゾアートはジベンゾアートに比べアセトン醋酸エチル易溶、メタノール難溶故、メタノール溶液よりは先に、アセトン、醋酸エチル溶液よりは後に析出する。従つてかかる溶媒に依り分置結晶法で分離できる。両者の生成する反応条件は次のようである。

12) Hans Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung Organischer Verbindungen, 6 Aufl, S. 633.

13) 高取: 薬学雑誌, 67, 191 [1947]; 高取, 西田: 薬学雑誌 70, 271 [1950].

の融点を與えているが我々の製品では 238° であつた。両者は冷時濃塩酸に溶解後針晶を析出、氷醋に冷時可溶、熱稀塩酸に可溶である。プロピルアルコール以上の高級アルコールに熱時易溶、其の他の有機溶媒及び水には冷熱時とも難溶である。

p-ズルフアニルアミド-*o*-チオシアノベンゾール、*p*-ズルフアニルアミド-*o*-メチルチオシアノベンゾール、*p*-ズルフアニルアミド-*m*-メチルチオシアノベンゾールは何れもパラアミノ安息香酸と拮抗しない。球菌に対する効力はズルフアニルアミドより強い。即ち *Staphylococcus aureus* に対して有効でその試験管内発育阻止力はスルファチアゾールの数倍強い。此等は又 *C. diphtheriae*, *Streptococcus haemolyticus*, *Staphylococcus aureus*, *Br. melitensis*, *Br. abortus suis*, *B. anthracis* に有効である。然乍らサルモネラ菌系統に対しては無効であつた。また球菌に対する2-ズルフアニルアミド-6-メチルベンツチアゾールの発育阻止力は比較的弱いことがわかつた。薬効試験については猶繼續中である。

御高閣を賜りし伊藤四十二先生、御激励と御援助とを賜りし恩師緒方先生、岐阜薬科大学学長宮道先生に深謝す。

実 験 の 部

1) *p*-ロダンアニリン系化合物

イ) *p*-ロダンアニリン：1ℓ ビーカー中に入れたアニリン 46.5g, NH_4SCN 80g に氷醋 250cc を加え寒剤で冷却しつつ攪拌、温度 10° 以下となるに到り分液漏斗より Br_2 80g (27cc), 氷醋 100cc 混液を約40分費して滴加、攪拌を継続、液温 20° 以上に昇らぬ様に調節する。ビーカー内容物は次第に粘稠となる。全部滴加後ビーカーを寒剤より取出し室温に10分間放置後5ℓ の水中に注ぐ。灰色濁濁液が得られ少量灰褐色樹脂状析出物あり。之を濾別した淡橙色透明液に氷塊を加え徐々に濃アルカリ液を加えて中和微アルカリ性となるに到らしむ。析出物—淡黄色針晶—を濾別水洗した。Fp $54\sim 55^{\circ}$ の粗結晶 44g (理論量の59%) を得、約30倍量のリグロインから再結晶すれば Fp 58° の無色針晶が得られる。

ロ) アセチル-*p*-ロダンアニリン：アセチルコルベン中 *p*-ロダンアニリン (Fp 55°) 30g と無水醋酸 120g (112cc) を混合振盪すると発熱する。冷後内容物を水 500cc に明け攪拌後室温に数時間放置、濾過水洗する。淡褐色結晶 Fp 183° 。得量 34g (理論量の90%)。脱色炭を加え3~5倍量のアセトンより再結晶すれば Fp $188\sim 189^{\circ}$ の白色針晶を得る。冷時アセトン以外の有機溶媒及び水に難溶、熱時メタノール、アルコール易溶、熱時水にも相当可溶である。

ハ) ベンゾイル-*p*-ロダンアニリン：三頸コルベン中 *p*-ロダンアニリン (Fp 55°) 15g, K_2CO_3 7g, アセトン 200cc を混じ攪拌しつつ分液漏斗よりベンゾイルクロリッド 11.5cc を15分間に滴加、水浴上に還流冷却器を附して2時間加温後アセトンを溜去、水 300cc を加え攪拌後濾過水洗する。淡黄色 Fp 158° の粗結晶 20g (理論量の80%) を得。Methanol より再結晶すれば Fp 162° の淡黄色針晶を得。冷時殆んど総べての溶媒に難溶、熱時アセトン、メタノール、アルコール易溶である。

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$ 計算値 N 11.02, 実験値 11.02.

ニ) アセチルズルフアニリル-*p*-ロダンアニリド：ロダンアニリン (Fp 58°) 7.5g, $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{O}-\text{SO}_2\text{Cl}$ (Fp 149°) 12g, NaHCO_3 4.5g, アセトン 100cc を混じ還流冷却器を附し水浴上に沸騰せしむ。加温2時間後アセトンを溜去、水 20cc を加え攪拌後濾過水洗した。淡灰色サラサラした結晶で苦味を有す。Fp 204° 、得量 17g (理論量の98%) 此の粗結晶を5~10倍量のアセトンより再結晶すれば Fp 208° を示す。

ホ) ズルフアニリル-*p*-ロダンアニリド：アセチルズルフアニリル-*p*-ロダンアニリド 20g, メタノール 200cc, 20% HCl 100cc を混合、還流冷却器を附し水浴上に加温すれば約20分後結晶溶解して透明液を得。冷後 Na_2CO_3 でアルカリ性となし析出する帯灰白色結晶を濾過水洗する。Fp 188° 得量 16g (理論量の83%)、此の粗結晶を約倍量のアセトン或は5~6倍量の醋酸エチルから再結晶すれば Fp 192° を示す。

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$ 計算値 N 13.77, 実験値 N 13.72.

2) *p*-ロダン-*o*-トルイデン系化合物

イ) *p*-ロダン-*o*-トルイデン：*p*-ロダンアニリンと全く同じ操作に依つて *o*-トルイデン 54g, NH_4SCN 80g

氷醋 250cc 混合物に Br₂ 80g (27cc), 氷醋 100cc 混液を滴加する。最後のアルカリ性とする際に強アルカリ性になると強く着色する故微アルカリ性にとどめた方がよい。析出物—淡黄色針晶—を濾別水洗した。Fp 68° の粗結晶 61g (理論量の74%) を得。約25~30倍量のリグロインから再結晶すれば Fp 71° の無色針晶が得られる。

ロ) アセチル-*p*-ロダノ-*o*-トルイデン: *p*-ロダノ-*o*-トルイデン (Fp 68°) 33g, 無水醋酸 120g (112cc) から灰色針晶 37g (理論量の93%) を得。Fp 138°。ベンゾールより再結晶すれば Fp 140~141° の無色針晶となる。アセチル-*p*-ロダノアニリンとは此の熱時ベンゾール易溶の点で性質を異にする。

ハ) ベンゾイル-*p*-ロダノ-*o*-トルイデン: *p*-ロダノ-*o*-トルイデン (Fp 68°) 16.5g, K₂CO₃ 7g, ベンゾイルクロリッド 11.5cc, アセトン 200cc から淡灰色粗結晶 24g (理論量の89%) を得。Fp 124°。ベンゾールより再結晶すれば Fp 132° の無色針晶となる。ベンゾイル-*p*-ロダノアニリンとは此の熱時ベンゾール易溶の点で性質を異にする。

C₁₅H₁₂ON₂S 計算値 N 10.44, 実験値 N10.29.

ニ) アセチルズルファニリル-*o*-メチル-*p*-ロダノアニリド: *p*-ロダノ-*o*-トルイデン (Fp 71°) 4.1g, CH₃CONH-◯-SO₂Cl (Fp 149°) 5.8g, NaHCO₃ 2.1g, アセトン 50cc から淡灰色粗結晶 8.3g (理論量の92%) を得。Fp 225°。此の粗結晶を 5~10倍のアセトンより再結晶すれば白色微細の小針晶 Fp 229° となる。

ホ) ズルファニリル-*o*-メチル-*p*-ロダノアニリド: アセチルズルファニリル-*o*-メチル-*p*-ロダノアニリド 20g, メタノール 300cc, 20% HCl 50cc を混合, 還流冷却器を附し水浴上に加温すれば約1時間にして結晶溶解透明液を得。以下前と全く同様に処理して Fp 153° の粗結晶 13g (理論量の80%) を得。約倍量のアセトン或は5~6倍量の醋酸エチルから再結晶すれば Fp 155° となる。

C₁₄H₁₃O₂N₃S₂ 計算値 N 13.16, 実験値 N 12.85.

3) *p*-ロダノ-*m*-トルイデン系化合物

イ) *p*-ロダノ-*m*-トルイデン: *m*-トルイデン 54g を Organic Syntheses Vol. XIX, 79頁の方法でロダノ化した。粗結晶 (Fp78~79°) の得量 59g (72%)。50倍のリグロインから再結晶すれば Fp 85° の無色板晶となる。

ロ) アセタート: 白色針晶, Fp 187°, 冷時アセトン, 熱時メタノール, アルコール, 醋酸エチル, ベンゾールに易溶。

ハ) ベンゾアート: 白色針晶, Fp 103°, 冷時アセトン, メタノール, アルコール, 醋酸エチル, 熱時ベンゾール, リグロインに易溶。

C₁₅H₁₂ON₂S 計算値 N 10.44, 実験値 N 10.27.

ニ) ズルフォニアミド: *p*-ロダノ-*m*-トルイデン 4.1g, *p*-AcNH·C₆H₄·SO₂Cl 6g, 重曹 2.1g, アセトン 50cc を水浴上2時間還流させる。粗 *p*-アセトズルファニルアミド-*o*-メチルロダノベンゾールの得量 7.9g (83%)。10~15倍のアセトンから再結晶すれば Fp 217°, 帯微黄色柱晶となる。此のアセチル化合物 20g, メタノール 300cc, 20% HCl 150cc を水浴上30分還流させれば結晶は全溶する。冷後 Na₂CO₃ で中和析出する粗 *p*-ズルファニルアミド-*o*-メチルロダノベンゾールの得量 14g (78%)。5倍のアセトン或いは15倍の醋酸エチルから再結晶すれば Fp 195° の殆んど無色の柱晶となる。

C₁₄H₁₃O₂N₃S₂ 計算値 N 13.16, 実験値 N 13.01.

4) 2-アミノ-6-メチルベンツチアゾール系化合物

イ) 2-アミノ-6-メチルベンツチアゾール: *p*-トルイデン 54g を同じ方法でロダノ化した。分子内転位を完結させる爲常温で一晩放置した。粗結晶 (Fp 134°) の得量 63g (77%)。冷時アセトン, メタノール, アルコール, 醋酸エチルエーテルに易溶, ベンゾールにも相当易溶, 大過剰の熱湯に可溶。

ロ) アセタート: 白色柱晶 Fp 219°, 冷時アセトン, 熱時メタノール, アルコール, 醋酸エチル, ベンゾールに易溶, 水には冷熱時とも難溶。

ハ) ベンゾアート: 原料アミン 16.5g, K₂CO₃ 7g, アセトン 200cc を混じ攪拌しつつベンゾイルクロリッド 11.5cc (1mol 相当) を滴下後30分水浴上加温, 冷後析出する結晶を吸濾水洗した。淡黄色結晶 19g を得。136°

湿潤, 166° で大部分融け 187° で融け終る. メタノールから再結晶すれば Fp 212° 結晶先ず析出, 濃縮により Fp 175° 結晶を得た. 元素分析により前者はモノベンゾアート, 後者はヂベンゾアートと決定した. 原料アミンを計算量 (1mol 相当) のベンゾイルクロリドとベンゾール内で加熱すればモノベンゾアート, 計算量 (2mol 相当) のベンゾイルクロリドと常温でピリジン内で縮合すればヂベンゾアートを生じる. 両ベンゾアートはいずれも水に難溶性の白色針晶である. モノベンゾアート (Fp 212°), $C_{15}H_{12}ON_2S$ 計算値 N 10.45, 実験値 N 10.84; ヨベンゾアート (Fp 175°), $C_{22}H_{16}O_2N_2S$ 計算値 N 7.53, 実験値 N 7.07.

ニ) ズルフォンアミド; 縮合成績体は未反応のアミン, モノ体, ビス体より成るからアセトン或いはメタノール洗滌に依りアミンを回収, 稀苛性アルカリに依りモノ体とビス体とを分離する. 原料アミン 4.1g, *p*-AcNH \cdot C $_6$ H $_4$ \cdot SO $_2$ Cl 12g (2mol 相当), 重曹 4.2g, アセトン 100cc を水浴上 2 時間還流させればビス体 7.5g (55%), モノ体微量を得る. 原料アミン 4.1g, *p*-AcNH \cdot C $_6$ H $_4$ \cdot SO $_2$ Cl 6g (1mol 相当) をピリジン 50cc 中で縮合すれば粗モノ体 4g (44%) を得る. 約 200 倍容のメタノールから再結晶すればビス体は 185° 位より漸次着色黒変, Zp 256° 発泡熔融する白色針晶, モノ体は Zp 280° 黒変熔融する白色針晶となる. モノ体, ビス体いずれも稀メタノール性塩酸で加水分解すれば 2-ズルファニルアミド-6-メチルベンツチアゾール Zp 280° を得る. 本ズルフォンアミドは白色柱晶, 稀苛性アルカリ溶解後暫時にして白色針晶を析出する. ビス体は 5% 以下のメタノール性苛性アルカリに依りモノ体となる. ビス体 $C_{24}H_{22}O_6N_4S_3$ 計算値 N 10.04, 実験値 N 9.23; モノ体 $C_{16}H_{15}O_3N_3S_2$ 計算値 N 11.63, 実験値 N 10.84; ズルフォンアミド $C_{14}H_{13}O_2N_3S_2$ 計算値 N 13.16, 実験値 N 12.43.

5) アントラニール酸メチルエステル及びエチルエステル系化合物

イ) ロダン化; メチル化合物得量 84%, Fp 111°, エチル化合物得量 88%, Fp 105°. 両者共淡黄色柱晶; エーテル, アセトン, 醋酸エチル易溶, 熱時メタノール, アルコール, ベンゾール, リグロインに易溶, 水に難溶, メチル化合物 $C_9H_8O_2N_2S$ 計算値 N 13.46, 実験値 N 12.81, エチル化合物 $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ 計算値 N 12.61, 実験値 N 12.67.

ロ) アセタート; メチル化合物 Fp 126°, エチル化合物 Fp 124.5°. 白色針晶, メチル化合物 $C_{11}H_{10}O_3N_2S$ 計算値 N 11.20, 実験値 N 10.63; エチル化合物 $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ 計算値 N 10.61, 実験値 N 10.57.

ハ) ベンゾアート; メチル化合物 Fp 132.5°, エチル化合物 Fp 137.5°, 白色針晶. メチル化合物 $C_{16}H_{12}O_3N_2S$ 計算値 N 8.97, 実験値 N 8.94; エチル化合物 $C_{17}H_{14}O_3N_2S$ 計算値 N 8.59, 実験値 N 8.42.

6) *m*-アミノ安息香酸メチルエステル及びエチルエステル系化合物

イ) ロダン化; メチル化合物得量 70%, Fp 137°, エチル化合物得量 73%, Fp 142.5°. アントラニール酸エステル系ロダン化合物に比べ有機溶媒に難溶性となる. 白色柱晶, メチル化合物 $C_9H_8O_2N_2S$ 計算値 N 13.46, 実験値 N 13.41; エチル化合物 $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ 計算値 N 12.61, 実験値 N 12.31.

ロ) アセタート; メチル化合物 Fp 213°, エチル化合物 Fp 181.5°, 白色針晶, メチル化合物 $C_{11}H_{10}O_3N_2S$ 計算値 N 11.20, 実験値 N 11.04; エチル化合物 $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ 計算値 N 10.61, 実験値 N 10.69.

ハ) ベンゾアート; メチル化合物 Fp 206°, エチル化合物 Fp 196°, 白色針晶. メチル化合物 $C_{16}H_{12}O_3N_2S$ 計算値 N 8.97, 実験値 N 8.90; エチル化合物 $C_{17}H_{14}O_3N_2S$ 計算値 N 8.59, 実験値 N 8.11.

ニ) ズルフォンアミド; 重曹, アセトン法で縮合を行つた. *p*-アセトズルファニルアミド-*o*-カルボメトキシロダンベンゾール Zp 240°, *p*-アセトズルファニルアミド-*o*-カルボエトキシロダンベンゾール Zp 234°, 白色小柱晶. 稀メタノール性の塩酸で加水分解. *p*-ズルファニルアミド-*o*-カルボメトキシロダンベンゾール Fp 185°, *p*-ズルファニルアミド-*o*-カルボエトキシロダンベンゾール Fp 182°, 光沢ある. 白色小板晶. メチル化合物 $C_{15}H_{13}O_4N_3S_2$ 計算値 N 11.56, 実験値 N 11.54; エチル化合物 $C_{16}H_{15}O_4N_3S_2$ 計算値 N 11.13, 実験値 N 10.60.

7) *p*-アミノ安息香酸メチルエステル及びエチルエステル系化合物

イ) ロダン化; メチル化合物得量 85%, Fp 238°, エチル化合物得量 89%, Fp 238°, 両者を混融すれば融点降下 22° であつた. 両者とも淡黄色小針晶. 2-アミノ-6-カルボメトキシベンツチアゾール $C_9H_8O_2N_2S$ 計算

値 N13.46, 実験値 N 13.14.

ロ) アセタート: メチル化合物 Fp 260°; エチル化合物 Fp 259.5°. 淡黄色微細柱晶. メチル化合物 $C_{11}H_{10}O_3N_2S$ 計算値 N 11.20, 実験値 N 11.16. エチル化合物 $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ 計算値 N 10.61, 実験値 N 10.85.

ハ) モノベンゾアート: メチル化合物 Fp 213°; エチル化合物 Fp 198°, 白色針晶. 両者は計算量のベンゾイルクロリドとベンゾール内で加熱する方法によつて得た. メチル化合物 $C_{16}H_{12}O_3N_2S$ 計算値 N 8.97, 実験値 N 8.95. エチル化合物 $C_{17}H_{14}O_3N_2S$ 計算値 N 8.59, 実験値 N 8.89.

8) *p*-ズルファニルアミド-ヨードベンゾール系化合物

イ) *p*-ヨードアニリン: Organic Syntheses Vol. XI. 62頁の方法に拠つた. Fp 63°, 無色針晶.

ロ) ズルフォンアミド: アセトン, 重曹法で縮合を行い稀メタノール性塩酸で加水分解した. *p*-アセトズルファニルアミドヨードベンゾール Fp 208°, 白色柱晶. *p*-ズルファニルアミドヨードベンゾール Fp 206°, 白色柱晶. 本ズルフォンアミドは苛性アルカリ可溶後暫時にして白沈を析出する.

三 簡 清: 文化史的に見たる独逸語の研究

I. 総 論

1. 文化史としての言語の研究

言語の研究とは、ある言語がその発生の当時から今日に至る迄如何なる発達をとげ又言語の持つ意義は如何に変つて来たか、之を究める事である。そしてある言葉の由來に重きを置けば言語学になるか、その意義の発達と変化に重きを置けば意義の歴史になる。扱て之等研究の結果を慣習的にアルファベット順に並べてあるのが辞書であつて、こうした並べ方は一語々々を参照するには便利であるが、語の相互關係を知るには不便なのである。それ故最近では言語の研究を言語史的な見地から試みる様になつた。

以上述べた研究を如何に取り扱う可きかと云う問題に於て、文化史的な見地に立つて之を処理すると云う事が重要になつて來た。一語と雖もそれ丈で存在し得るものではなく、一定の觀念と結び付いて居るのであつて、此の理論を押し進めて行くと文化の発達と語彙の変化の間に密接な關係が有る事が解るのである。即ち人間の精神生活の新しい直観形式が出現すると必然的に之が語彙に反映するのであつて、全く新しい言葉が出來たり、今迄全く用いられなかつた外來語を採用したり、又既に存在する言葉に新しい意味を盛る等その方法は種々であるが、その期する所は同一なのである。扱て過去に起つた言語の変化を吾々は直接之を体験出來ないで偶々手に入つた文書に依つて不完全な概念しか得られないから、語彙の変化を完全につかむ事は出來ないのであるが、それでも語彙の発達と事物との間の密接な關係は之を明らかにする事が出来る。「言葉の意味の歴史は全文化の歴史に再現される」と云つたウイヘルム・ヴント (Wilhelm Wundt) の言葉は眞に適切なのであつて、言語の研究は取りも直さず文化史の一部になるのである。

2. 言語の本質 (語形と意義)

言語とは心理的な觀念を言語で表現したものである。そして言語は発音 (発音学が扱う) と語幹及び語尾 (前綴及後綴も之に含まれるのであつて文法が扱う) に分けられる。又文章に用いられて居る語形に依つて個々の言葉が持つて居る觀念は全体の觀念に結び付けられるのであつて (文章論が扱う)、言葉がそれだけ獨立して用いられる事は殆んどなく全体の文章の一部として用いられるのである。

語形の変化と意味の変化とは全く無關係に行われるのであつて、Mildeは発音が等しい中部高地独逸語のMildeとは意味が異つて「寛大さ」を意味し、edelは昔は高貴な血統を意味したのであるが、今日では道徳的な気高さになつて居る。歴史が経過する間に言葉はその形を変えるのみでなくその意味も変化するのであつて、新高地独逸語の albern は古高地独逸語では alawari となり中部高地独逸語では alwaere となつて居るが、意味は初めは