(昭和52年9月9日受理)

2-アミノ-6-ブロモ-および 2-アミノ-3-ブロ
モ-1-フェナレノンから得られる分散染料

佐藤 富次郎*・横手 正夫*

Disperse Dyes Obtained from 2-Amino-6-bromo- and 2-Amino-3-bromo-1-phenalenone

Tomijiro SATO* and Masao YOKOTE*

In connection with the synthesis of phenalenone disperse dyes, acylaminophenalenones and pyridyl-carbonylaminophenalenones were synthesized from 2-amino-6-bromo- and 2-amino-3-bromo-1-phenalenone with substituted benzoyl chlorides or pyridinecarbonyl chlorides, and sulfonylamino- and diacylaminophenalenones were synthesized from 2-amino-6-bromo-1-phenalenone with *p*-substituted benzenesulfonyl chlorides or aromatic and aliphatic dicarboxylic chlorides. Their visible absorption spectra in *o*-dichlorobenzene were measured, and their dyeing and fastness properties as disperse dyes on polyester fiber were evaluated. For 2-(substituted benzoylamino)-6-bromo- and 2-(*p*-substituted phenylsulfonylamino)-6-bromo-1-phenalenones, the relationship between the wave numbers (ν) corresponding to the absorption maxima ($\lambda_{\max}$) and Brown-Okamoto σ^+ values was more linear than that between ν and Hammett's σ values. Their dyeability of the acyl-, pyridyl- and sulfonylaminophenalenones on polyester fiber were good but those of the diacylaminophenalenones were very poor (aromatic diacylaminophenalenones) or not dyeable (aliphatic diacylaminophenalenones). The colors on the fiber were yellow. Most of the dyed cloth showed good fastness to sublimation. The light fastness was good, except that of 2-(substituted benzoylamino)-3-bromo-1-phenalenones and aromatic diacylaminophenalenones.

概 要

2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノンと置換ベンゾイルクロリド、ピリジンカルボニルクロリド、芳香族および脂肪族ジカルボニルジクロリドおよび *p*-置換ベンゼンスルホンクロリドからアシルアミノフェナレノン類 (1)、ピリジルカルボニルアミノフェナレノン類 (2)、

ジアシルアミノフェナレノン類 (3)、スルホンアミノフェナレノン類 (4) を合成した。また 2-アミノ-3-ブロモ-1-フェナレノンと置換ベンゾイルクロリドおよびピリジンカルボニルクロリドからアシルアミノフェナレノン類 (5) およびピリジルカルボニルアミノフェナレノン類 (6) を合成した。これら化合物について可視吸収スペクトルを測定し、また分散染料としてポリエステル布を染色した場合の諸性質を検討した。その結果化合物 (1) および (4) の $\lambda_{\max}$ のシフトについて Hammett 則が成立し Hammett の σ より Brown-Okamoto の σ^+ との間でより満足な直線関係を示した。染着性は化合物

* 日本大学理工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University ()

(1), (2), (4), (5), (6) は良好であるが (3) は不良であった。染色布の色調はいずれも黄色系であった。昇華堅ろう度はその多くが良好であり、日光堅ろう度は (2) および (3) をのぞいて良好であった。

1. 緒 言

1-フェナレノン誘導体は多数合成されている¹⁾ がこれら化合物の染料への適用については、その一部が特許²⁾ に見られるものの詳細は明らかでない。

著者らは先に 2-(置換ベンズイルアミノ)-1-フェナレノン類および 2-(*p*-置換フェニルスルホニルアミノ)-1-フェナレノン類を合成し、これら化合物は分散染料としてポリエステル布を染色した場合、その多くが日光および昇華堅ろう度等が良好であった^{3,4)}。本報告では 1-フェナレノン系分散染料の合成研究の一環として 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノンおよび 2-アミノ-3-ブロモ-1-フェナレノンと置換安息香酸類、ピリジンカルボン酸類からアシルアミノフェナレノン類 (1) ($R^1=H$, $R^2=Br$), (5) ($R^1=Br$, $R^2=H$) およびピリジルカルボニルアミノフェナレノン類 (2) ($R^1=H$, $R^2=Br$), (6) ($R^1=Br$, $R^2=H$) を合成し、また 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノンと芳香族および脂肪族ジカルボニルクロ

(1): $R^1=H$, $R^2=Br$

(5): $R^1=Br$, $R^2=H$

(2): $R^1=H$, $R^2=Br$

(6): $R^1=Br$, $R^2=H$

(3)

(4)

リド、芳香族スルホニルクロリドからジアシルアミノフェナレノン類 (3) およびスルホニルアミノフェナレノン類 (4) を合成した。これら化合物の可視吸収スペクトルを測定した。また分散染料としてポリエステル布を染色し、染色性、日光および昇華堅ろう度試験を行ないこれら諸性質におよぼす置換基X、臭素原子、親水性および疎水性部分の影響について検討した。

2. 実験の部

2.1. 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン 文献⁵⁾

⁶⁾に準じて 1-フェナレノンを臭素化し、ついでアミノ置換して合成した。mp 216~217.5°C (文献値⁶⁾ 220~222°C)

2.2. 2-アミノ-3-ブロモ-1-フェナレノン 文献⁶⁾
と同様に 2-アミノ-1-フェナレノンを臭素化して得た。mp 183~185°C (文献値 187~188.5°C)

2.3. 置換安息香酸類およびピリジンカルボン酸類
m-アニス酸は文献^{7,8)}にしたがって *m*-ヒドロキシベンズアルデヒドから合成した。mp 108~109°C (文献値⁸⁾ 109~110°C)。その他のものは市販品を再結晶して使用した。

2.4. ジカルボニルクロリド類 使用したジカルボニルクロリドのうち、マロニルクロリド bp 52.5~53.4°C (23 mmHg) [文献値⁹⁾ bp 58~60°C (28 mmHg)]; スクシニルクロリド bp 88~89°C (23 mmHg) [文献値¹⁰⁾ bp 73~74°C (9 mmHg)]; フマロイルクロリド bp 66~67°C (29 mmHg) [文献値¹¹⁾ 62~64°C (13 mmHg)] は文献に準じて合成し、フタロイルクロリドは市販品を使用した。また、イソフタロイルクロリドおよびテレフタロイルクロリドはイソフタル酸およびテレフタル酸を *o*-ジクロロベンゼン溶媒中で塩化チオニルと処理して得た。

2.5. *p*-置換ベンゼンスルホニルクロリド類 使用した *p*-置換ベンゼンスルホニルクロリドのうち、ニトロ体 mp 78.0~79.5°C [文献値¹²⁾ 80°C]; アセチル体 mp 84.5~85°C [文献値¹³⁾ 85°C]; ブロモ体 mp 74.8~75°C [文献値¹⁴⁾ 75°C]; メトキシ体 mp 36~38°C [文献値¹⁵⁾ 40~42°C] は文献にしたがって合成した。また、クロロおよびアセチルアミノ体は市販品を再結晶し、未置換体およびエチル体は市販品を使用した。

2.6. アシルアミノフェナレノン類およびピリジルカルボニルアミノフェナレノン類 これら化合物の合成は 2-ベンズイルアミノ-6-ブロモ-1-フェナレノンについて示した実験例 1 と同じ反応条件で合成した。

(実験例 1) *o*-ジクロロベンゼン 2.5 g, 安息香酸 110 mg (0.9 mmol) および塩化チオニル 5 mmol を 70~80°C で 1 時間, 110~120°C で 2 時間かきまぜたのち未反応の塩化チオニルを留去し、ついで 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン 137 mg (0.5 mmol) と無水炭酸ナトリウム 53 mg (0.5 mmol) を混合したものを加え、90~95°C で 1 時間かきまぜた。放冷後、折出した沈殿をろ取しエタノールついで温水洗し乾燥して得た。合成した化合物はいずれも再結晶を数回くり返して精製した。

これら化合物の収率、融点、元素分析結果を表 1 に示

Table 1 2-(Substituted benzoylamino)-6-bromo-1-phenalenones and 2-(substituted benzoylamino)-3-bromo-1-phenalenones

Dye No.	Structure	X	Yield (%) (Crude)	Mp (°C) (Solvent of Recrystallization)	Analysis (%) Calcd (Found)		
					C	H	N
1-1		H	89	219 (Chlorobenzene)	63.51 (63.29)	3.20 3.20	3.70 3.44)
1-2		<i>o</i> -NO ₂	87	254~255 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	56.76 (56.82)	2.62 2.72	6.62 6.51)
1-3		<i>m</i> -NO ₂	93	305~307 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	56.76 (56.49)	2.62 2.58	6.62 6.56)
1-4		<i>p</i> -NO ₂	91	>320 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	56.76 (56.47)	2.62 2.84	6.62 6.64)
1-5		<i>o</i> -Cl	88	236 (Chlorobenzene)	58.21 (58.49)	2.69 2.83	3.39 3.11)
1-6		<i>m</i> -Cl	82	238 (Chlorobenzene)	58.21 (58.41)	2.69 2.86	3.39 3.10)
1-7		<i>p</i> -Cl	88	288 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	58.21 (57.96)	2.69 2.78	3.39 2.93)
1-8		<i>o</i> -OCH ₃	67	246~247 (Chlorobenzene)	61.78 (61.48)	3.46 3.48	3.43 3.39)
1-9		<i>m</i> -OCH ₃	79	185~186 (Chlorobenzene)	61.78 (61.50)	3.46 3.44	3.43 3.22)
1-10		<i>p</i> -OCH ₃	78	208~209 (Chlorobenzene)	61.78 (61.34)	3.46 3.51	3.43 3.42)
2-1		<i>o</i> -(=N-)	81	295~297 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	60.18 (59.92)	2.92 2.85	7.39 6.88)
2-2		<i>m</i> -(=N-)	74	268~270 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	60.18 (59.88)	2.92 2.87	7.39 6.76)
2-3		<i>p</i> -(=N-)	93	270~271 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	60.18 (60.35)	2.92 2.89	7.39 6.63)
5-1		H	48	198~199 (Chlorobenzene)	63.51 (63.67)	3.20 3.26	3.70 3.54)
5-2		<i>o</i> -NO ₂	72	228~229 (Chlorobenzene)	56.76 (56.93)	2.62 2.66	6.62 6.51)
5-3		<i>m</i> -NO ₂	74	241~243 (Chlorobenzene)	56.76 (56.56)	2.62 2.83	6.62 6.53)
5-4		<i>p</i> -NO ₂	71	258~259 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	56.76 (56.44)	2.62 2.63	6.62 6.62)
5-5		<i>o</i> -Cl	61	210~210.5 (Chlorobenzene)	58.21 (57.94)	2.69 2.53	3.39 4.10)
5-6		<i>m</i> -Cl	54	220~222 (Chlorobenzene)	58.21 (58.52)	2.69 2.61	3.39 3.49)
5-7		<i>p</i> -Cl	59	247.5~249 (Chlorobenzene)	58.21 (57.90)	2.69 2.37	3.39 4.12)
5-8		<i>o</i> -OCH ₃	42	189~190 (Chlorobenzene)	61.78 (61.84)	3.46 3.50	3.43 3.48)
5-9		<i>m</i> -OCH ₃	34	146.5~147 (Ethanol)	61.78 (61.68)	3.46 3.24	3.43 3.71)
5-10		<i>p</i> -OCH ₃	57	258~259 (Chlorobenzene)	61.78 (61.13)	3.46 3.52	3.43 3.63)
6-1		<i>o</i> -(=N-)	38	185~187 (Chlorobenzene)	60.18 (60.43)	2.92 2.89	7.39 7.11)
6-2		<i>m</i> -(=N-)	59	223~224 (Chlorobenzene)	60.18 (60.96)	2.92 2.85	7.39 6.88)
6-3		<i>p</i> -(=N-)	65	231~233 (Chlorobenzene)	60.18 (60.34)	2.92 3.14	7.39 7.12)
7-2 ^{a)}			78	187~187.5 (Chlorobenzene)	56.99 (57.22)	3.19 3.34	4.43 3.84)

a) 2-Acetyl-6-bromo-1-phenalenone.

す。

2.7. 芳香族および脂肪族ジアシルアミノフェナレノン類 これら化合物は実験例2に示した方法と同じ反応条件で合成した。

(実験例2) *o*-ジクロロベンゼン 3.5 g, 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン 274 mg (1 mmol) および無水炭酸ナトリウム 106 mg (1 mmol) を室温でかきまぜながら相当するジカルボニルクロリド 0.45 mmol を徐々に加えた。ついで 90~95°C で1.5時間かきまぜた。放

冷後、析出した沈殿を濾取し、エタノールで洗浄し、温水洗、乾燥した。合成した化合物は再結晶を数回くり返して精製した。これら化合物の収率、融点、元素分析結果を表2に示す。

2-アセチルアミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン (7-1) は 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノンを無水酢酸でアセチル化して得た。

2.8. 2-(*p*-置換フェニルスルホニルアミノ)-6-ブロモ-1-フェナレノン類 メチルおよびアミノ置換体を

Table 2 Aromatic and aliphatic diacylamino-1-phenalenones

Dye No.	Y	Yield (%) (Crude)	Mp (°C) (Solvent of Recrystallization)	Analysis (%) Calcd (Found)		
				C	H	N
3-1	<i>o</i> -	59	300~301.5 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	60.20 (59.80)	2.67 2.76	4.13 (4.11)
3-2	<i>m</i> -	90	>360 (Nitrobenzene)	60.20 (60.05)	2.67 2.83	4.13 (3.78)
3-3	<i>p</i> -	95	>360 (Nitrobenzene)	60.20 (60.07)	2.67 2.87	4.13 (4.32)
3-4	(CH ₂) _n <i>n</i> =1	71	>360 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	56.89 (57.01)	2.63 2.89	4.41 (3.72)
3-5	<i>n</i> =2	75	>360 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	57.16 (57.15)	2.87 2.95	4.44 (4.10)
3-6	CH=CH	82	>360 (Nitrobenzene)	57.35 (57.54)	2.57 2.82	4.46 (4.40)
7-1 ^{a)}		97	217~218 (Chlorobenzene)	56.99 (57.06)	3.19 3.24	4.43 (4.26)

a) 2-Acetylamino-6-bromo-1-phenalenone.

Table 3 2-(*p*-Substituted phenylsulfonylamino)-6-bromo-1-phenalenones

Dye No.	X	Yield (%) (Crude)	Mp (°C) (Solvent of Recrystallization)	Analysis (%) Calcd (Found)		
				C	H	N
4-1	H	53	286~288 (Chlorobenzene)	55.09 (54.84)	2.92 2.66	3.40 (3.11)
4-2	NO ₂	83	270~271.5 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	49.69 (49.94)	2.41 2.55	6.10 (6.36)
4-3	COCH ₃	89	248~248.5 (Chlorobenzene)	55.28 (55.19)	3.09 3.35	3.07 (2.78)
4-4	Br	64	267~269 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	46.27 (46.42)	2.25 2.24	2.84 (2.82)
4-5	Cl	53	269~271 (Chlorobenzene)	50.86 (51.21)	2.47 2.49	3.12 (3.04)
4-6	NHCOCH ₃	65	276~278 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	53.52 (53.25)	3.21 3.05	5.94 (6.20)
4-7	C ₂ H ₅	31	230~232 (Chlorobenzene)	57.02 (57.13)	3.65 3.46	3.17 (3.16)
4-8	CH ₃ ^{a)}	32	255~257* ¹ (Chlorobenzene)	56.08 (56.21)	3.29 3.49	3.27 (3.00)
4-9	OCH ₃	42	238~239.5 (Chlorobenzene)	54.19 (54.19)	3.18 3.14	3.16 (2.91)
4-10	NH ₂ ^{b)}	75	264.5~266 (<i>o</i> -Dichlorobenzene)	53.16 (53.30)	3.05 3.13	6.53 (6.27)

a) Prepared according to the method reported⁹⁾.

b) Prepared by the hydrolysis of the dye (4-6).

*1 Lit.⁹⁾ 260~261°C.

のぞき、実験例3に示した方法と同じ反応条件で合成した。

(実験例3) エタノール 4ml 中に 2-アミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン 137 mg (0.5 mmol) およびピリジン 2ml をかきまぜながら加え、つぎに相当する *o*-置換ベンゼンスルホンクロリド 1mmol を加えた後、1時間加熱還流した。放冷後、析出した沈殿を濾取し、メタノールで洗浄、乾燥した。合成した化合物は再結晶を数回くり返して精製した。表3にこれら合成した化合物の収率、融点、元素分析結果を示す。

メチル置換体 (4-8) は文献⁹⁾に準じて 2,6-ジブロモ-1-フェナレノンと *o*-トルエンスルホンアミドとの縮合によって合成した。

アミノ置換体 (4-10) はアセチルアミノ体 (4-6) を塩酸で加水分解して得た。

2.9. 可視吸収スペクトル 化合物溶液の吸収スペクトルは日立分光光度計 124 型を用い 1×10^{-4} mol/l (アシル-, ピリジルカルボニル-およびスルホンアミノフェナレノン類) の *o*-ジクロロベンゼン溶液および 5×10^{-3} mol/l (芳香族および脂肪族ジアシルアミノフェナレノン類) の *o*-クロロフェノール溶液について測定した。

2.10. 染色および堅ろう度試験 染色は高温染色機 (日本染色機械24型) を用い、テトロンスパン布 2% 染め、浴比 1:30 (アシルアミノおよびピリジルカルボニルアミノフェナレノン類) あるいは 1:25 (ジアシル

アミノおよびスルホンアミノフェナレノン類)、分散剤としてデモールNを染料の 2.5 倍量用いて、130°C で 1 時間行なった。

染色性は 2-ベンゾイルアミノ-6-ブロモ-1-フェナレノンを標準にして、これよりすぐれているものを 5、同等のものを 4、やや劣るものを 3、以下 2、1 として肉眼による比較で大略を判定した。

染色布の色調は JIS Z 8102 (1961) によった。

日光堅ろう度はフェードメーター (島津 CF 20 S) を用い JIS L 0842 (1971) によって判定した。

昇華堅ろう度は 185°C で 30 秒および 200°C で 30 秒間の処理でテトロン布の汚染度を JIS L 0879 (1968) によって判定した。

3. 結果と考察

3.1. 2-ベンゾイルアミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン類および 2-(ピリジルカルボニルアミノ)-1-フェナレノン類

3.1.1. 可視吸収スペクトル 合成した化合物の可視吸収スペクトルの吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ 、これに相当する波数 ν 、分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$ を表 4 に示した。

吸収スペクトルにおよぼす置換基効果は電子求引基を有する化合物の $\lambda_{\max}$ はいずれも浅色効果を示し、電子供与基を有する化合物ではその逆で深色効果を示している。また 6-位に臭素原子の導入により、それぞれ相当する 2-ベンゾイルアミノ-1-フェナレノン類³⁾ (X=H,

Table 4 Spectra and fastness properties on polyester fiber of 2-(substituted benzoylamino)-6-bromo-1-phenalenones and 2-(pyridylcarbonylamino)-6-bromo-1-phenalenones

Dye No.	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\nu \times 10^{-4}^b$ (cm ⁻¹)	$\epsilon_{\max}^c$ ($\times 10^{-4}$)	Da ^c	Color on polyester fiber	Fastness		
						Light	Sublimation 185°C $\times$ 30s (200°C $\times$ 30s)	i/o ^d
1-1	452	2.212	1.10	4	Yellow	>6	3 (2~3)	0.78
1-2	446	2.242	1.05	3	Pale yellow	1	4~5 (4~5)	0.81
1-3	448	2.232	0.88	4	Pale yellow	>6	4~5 (4~5)	
1-4	449	2.227	0.97	4	Dull yellow	6	4~5 (4~5)	
1-5	449	2.227	0.85	4	Pale yellow	>6	4 (3)	0.74
1-6	451	2.217	1.08	4	Yellow	>6	4 (3~4)	
1-7	452	2.212	1.21	4	Pale yellow	>6	4 (4)	
1-8	455	2.198	0.71	5	Dull yellow	>6	4 (3~4)	0.79
1-9	453	2.208	0.79	4	Deep yellow	3	3~4 (3~4)	
1-10	457	2.188	0.77	4	Deep yellow	1	3~4 (3~4)	
2-1	450	2.222	0.81	5	Dull yellow	>6	4 (3~4)	0.98
2-2	449	2.227	0.91	4	Deep yellow	4	4 (3~4)	
2-3	448	2.232	0.93	4	Yellow	>6	3~4 (3)	
7-1	448	2.232	0.76	4	Yellow	>6	3 (2~3)	0.78

a) 1×10^{-4} mol/l in *o*-dichlorobenzene solution.

b) Wave number corresponding to the $\lambda_{\max}$.

c) Dyeability on polyester fiber, 130°C $\times$ 1 h: 4=Standard (as 1-1), 5=better than 4, 3=worse than 4, 2=poor, 1=very poor.

d) Ratio of inorganic property and organic property.

$\lambda_{\max}=440\text{ nm}$) の $\lambda_{\max}$ よりも 11~14 nm 長波長側に移行している。表 4 の結果から電子求引基は主として -I 効果および、電子供与基は +T 効果をおよぼしていることを示している。アシルアミノフェナレノン類では極限構造式 (1), (1a) および (1b) が共鳴に寄与

している。と考えられ、特に (1a) の寄与が大きく共鳴による電子移動がベンゾイル基の方向に起こっていることを考えれば電子求引基ではアミド基からベンゾイル基への共鳴による電子移動を増して浅色的となり、電子供与基ではその逆に電子移動を減じて深色的であると考えられる。共鳴による電子移動の方向を考えると $\lambda_{\max}$ のシフトについて Hammett 則が成立し、 $\lambda_{\max}$ に相当する波数 ν と Hammett の $\sigma^{(6)}$ との関係ならびにこの Hammett の σ 値を補正した定数として Brown-Okamoto の $\sigma^{+17)}$ との関係を 図 1 に示した。図 1 より ν と σ あるいは σ^+ との間では直線関係が得られ置換基はベンゾイル基と共役していることを示している。また次の式が最小二乗法により得られた。

$$\nu = 0.037 \sigma + 2.204 \quad (\times 10^4 \text{ cm}^{-1})$$

$$(r=0.955, s=0.005)$$

$$\nu = 0.027 \sigma^+ + 2.209 \quad (\times 10^4 \text{ cm}^{-1})$$

$$(r=0.959, s=0.005)$$

アシルアミノフェナレノン類については $\lambda_{\max}$ のシフトと Brown-Okamoto の σ^+ との間では Hammett の σ との間よりよい直線関係を示すことが明らかとなっ

Fig. 1 Frequency of absorption maximum of 2-(substituted benzoylamino)-6-bromo-1-phenalenones (in *o*-dichlorobenzene) against Hammett σ values and Brown-Okamoto σ^+ values.

1: *p*-OCH₃, 2: H, 3: *m*-OCH₃, 4: *p*-Cl, 5: *m*-Cl, 6: *m*-NO₂, 7: *p*-NO₂

た。

$\epsilon_{\max}$ は電子求引基を有する化合物が電子供与基を有する化合物よりも大きく、とくに *p*-クロロ置換体 (1-7) は *o*-メトキシ体 (1-8) の約 1.7 倍でありもっとも大きな値であった。*o*-クロロ置換体、*o*-および *p*-メトキシ置換体をのぞき、いずれも相当する 2-ベンゾイルアミノ-1-フェナレノン類⁹⁾ よりも 6-位に臭素原子の導入により濃色効果が認められた。

2-(ピリジルカルボニルアミノ)-6-ブromo-1-フェナレノン類 (2-1~2-3) は *p*-, *m*-および *o*-(=N-) の順序で短波長側に $\lambda_{\max}$ は移行しており、未置換体 (1-1) よりも短波長側に移行していることから-N=は電子求引性であることを示している。これら化合物においても 6-位に臭素原子の導入により $\lambda_{\max}$ は 11 nm 長波長側に移行している。

アセチルアミノ体 (7-1) は *m*-ニトロ置換体 (1-3) の $\epsilon_{\max}$ とやや差があるが $\lambda_{\max}$ は一致している。したがってアセチル基は *m*-ニトロベンゾイル基と同程度の効果をアミド基との間におよぼしていると考えられる。

3.1.2. 染色 合成した化合物のテトロン布上の染色結果を表 4 に示す。これら化合物の染色性は一般に良好である。*o*-メトキシおよび *o*-(=N-) 体 (2-1) が 5 ともっとも良好であり、*o*-ニトロ置換体 (1-2) が 3 とやや劣りその他はいずれも 4 であった。

染色布の色調は濃淡に相違はあるがいずれも黄色系であった。*o*-メトキシ体 (1-8) および *o*-(=N-) 体 (2-1

1) の染色布は紫外線照射下で著しいけい光を示した。

日光堅ろう度は電子求引基を有する化合物は *o*-ニトロ置換体 (1-2) をのぞいて6級あるいは6級以上で良好である。電子供与基を有する化合物は *o*-メトキシ置換体をのぞいていずれも耐光性の低下が認められ、これは Gebhard¹⁸⁾ が染料分子に電子供与基を導入すると光退色を促進し、電子求引基を導入すると光退色を抑制するとしていることに一致する。これには若干の例外はあるがアミノ窒素原子上の電子密度が耐光性と関係があることを示唆しているものと考えられる。*o*-ニトロ体の耐光性が *m*-および *p*-ニトロ体と比較して著しく低下していることは、分子のよじれあるいはかさ高さなどの立体的な要因によるものと考えられる。

昇華堅ろう度は 185°C で 30 秒間の処理ではいずれの化合物も 3 級あるいはそれ以上であり、特にニトロ置換体が 4~5 級でもっとも良好であった。また 200°C で 30 秒間の処理でもニトロ置換体は変化せず耐昇華性のよいことを示している。その他の化合物は 1 級程度の低下が認められた。染料の耐昇華性の向上には極性基の導入が効果的であるが染着性の向上には好ましくないという相反する性質をかかえており、小西らは¹⁹⁾置換基を極性部分 (親水性基) と極性以外の部分 (疎水性部で分子の大きさの寄与をもつ) とに分け、その一つの目安として無機性/有機性 (i/o) 値²⁰⁾のバランスを考慮することが有効であり、またこの i/o 値は繊維に適する染料を選択する目安にもなる。表 4 にアシルアミノおよびピリジルカルボニルアミノフェナレノン類について計算した i/o 値を示した。これらの化合物は i/o 値のバランスが減少しておりここでは分子の大きさが耐昇華性に寄与しているものと考えられる。置換基の相異による耐昇華性におよぼす影響は比較的小さいようである。

3.2. 芳香族および脂肪族ジアシルアミノフェナレノン類

3.2.1. 可視吸収スペクトル 合成した化合物の可視吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$ および $\epsilon_{\max}$ を表 5 に示す。

芳香族ジアシルアミノフェナレノン類 (3-1~3-3) では $\lambda_{\max}$ は *o*-体 (3-1), *m*-体 (3-2), *p*-体 (3-3) の順序で長波長側に移行しており, $\epsilon_{\max}$ の大きさも *p*-, *m*-, *o*-体の順序である。これは *p*-体では共役系の拡大により $\lambda_{\max}$ はもっとも長波長側に移行し, *o*-体では立体障害 (アシル基中のフェニル基とカルボニル基間の炭素-炭素を軸としてベンゼン環が回転してそのねじれが大きい) による影響が大きいと考えられる。

Flett は 1,4-ジベンゾイルアミノアントラキノンの IR の測定結果よりこの化合物のエノール型を考へることによって説明が可能となるが互変異性の化学的証拠はないと述べており²¹⁾芳香族ジアシルアミノフェナレノン類でも (3) および (3a) に示した互変異性の可能性も考えられる。

Table 5 Spectra and fastness properties of aromatic and aliphatic diacylaminophenalenones

Dye No.	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\epsilon_{\max} (\times 10^{-4})$	Da ^{b)}	Color on polyester fiber	Fastness		
					Light	Sublimation 185°C × 30s (200°C × 30s)	i/o ^{c)}
3-1	453	1.72	1	d)	1	5 (5)	0.88
3-2	456	1.99	1	d)	—	5 (5)	
3-3	457	2.08	1	d)	3	5 (5)	
3-4	453	1.85	e)				0.97
3-5	455	1.84	e)				0.95
3-6	459	2.26	2	Pale yellow	6	5 (5)	0.95
1-1	457	1.08	4	Yellow	>6	3 (2~3)	0.78
7-1	453	0.86	4	Pale yellow	>6	2~3 (2)	0.96

a) 5×10^{-5} mol/l in *o*-chlorophenol solution.

b) and c) Same as Table 4 c) and d).

d) It is impossible to determine the color because of the very poor dyeability.

e) Not dyeing.

脂肪族ジアシルアミノフェナレノン類 (3-4~3-6) では共役絶縁基 (メチレン基) を有する化合物の $\lambda_{\max}$ は短波長側に移行し, $\epsilon_{\max}$ も減少している。また共役系が拡大された化合物 (3-6) では $\lambda_{\max}$ は長波長側に移行し $\epsilon_{\max}$ も増大している。2-アセチルアミノ-6-ブロモ-1-フェナレノン (7-1) の $\epsilon_{\max}$ を2倍した値は No. (3-4) あるいは (3-5) の $\epsilon_{\max}$ とほぼ一致しており, 共役絶縁基があればスペクトルは代数和に一致している。同様なことが化合物 (3-3) にも認められる。

3.2.2. 染色 これら化合物のテトロン布上の染色結果を表 5 に示す。これら化合物の染色性は著しく劣る (芳香族ジアシルアミノフェナレノン類) が染色不良 (脂肪族ジアシルアミノフェナレノン類の No. 3-4 と No. 3-5) であった。これは化合物 (1-1) および (7-1) と i/o 値が近いことからこれら染料分子の大きさが繊維内部への拡散を困難にしたものと考えられる。

染色布の色調は 2,2'-フマロイルジアミノ-6,6'-ジブロモ-1,1'-ジフェナレノン (3-6) はうすい黄色であるが, 芳香族ジアシルアミノフェナレノン類は非常に染色性が劣るため色調の決定が困難であった。

日光堅ろう度は化合物 (3-6) は6級であるが, その他は1あるいは3級と著しく低下しており分子の大きさあるいはかさ高さが原因と考えられる。

昇華堅ろう度はいずれの化合物も 185°C で30秒および 200°C で30秒間の処理では5級であり耐昇華性が良好である。ここでは i/o 値が減少しており, 分子の大きさが耐昇華性に有効に働いているものと考えられる。ここでも染色性と耐昇華性との間には相反する関係が認められた。

3.3. 2-(*p*-置換フェニルスルホニルアミノ)-6-ブロモ-1-フェナレノン類

3.3.1. 可視吸収スペクトル 合成した化合物の可視吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$, これに相当する波数 ν , $\epsilon_{\max}$ を表 6 に示す。

吸収スペクトルにおよぼす置換基効果は電子求引基を有する化合物の $\lambda_{\max}$ はいずれも浅色効果を示し, 電子供与基を有する化合物ではいずれも深色効果を示している。6-位に臭素原子の導入によりそれぞれ相当する 2-(*p*-置換フェニルスルホニルアミノ)-1-フェナレノン類¹⁾ よりも $\lambda_{\max}$ は 12~16 nm 長波長側に移行している。これら 2-(*p*-置換フェニルスルホニルアミノ)-6-ブロモ-1-フェナレノン類では Zollinger²²⁾ が SO_2NH_2 の I および T 効果の説明に用いた極限構造式 (4a), (4b), (4c) それに (4) が共鳴に寄与していると考えられ, このうち (4b) および (4c) は置換基 X が電子求引基の場合は共鳴への寄与は小さいと考えられ特に (4a) の寄与

Table 6 Spectra and fastness properties of 2-(*p*-substituted phenylsulfonylamino)-6-bromo-1-phenalenones

Dye No.	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\nu \times 10^{-4}^b$ (cm ⁻¹)	$\epsilon_{\max}$ ($\times 10^{-4}$)	Da ^c	Color on polyester fiber	Fastness		
						Light	Sublimation 185°C × 30s (200°C × 30s)	$i/o^{d)}$
4-1	441	2.268	0.70	4	Pale yellow	5	4~5 (4~5)	0.91
4-2	439	2.278	0.92	4	Pale yellow	3~4	4~5 (4~5)	0.92
4-3	440	2.273	0.88	4	Dull yellow	4	4~5 (4~5)	0.97
4-4	441	2.268	0.84	4	Pale yellow	5	4~5 (4~5)	0.82
4-5	440	2.273	0.84	4	Pale yellow	5	4~5 (4~5)	0.85
4-6	442	2.262	0.87	4	Pale yellow	4~5	5 (5)	1.25
4-7	442	2.262	0.79	4	Yellow	>6	4~5 (3~4)	0.83
4-8	442	2.262	0.75	3	Yellow	5~6	4 (—)	0.87
4-9	444	2.252	0.79	4	Yellow	5~6	4~5 (3~4)	0.91
4-10	445	2.247	0.76	3	Pale yellow	4~5	5 (5)	1.07

a)~d) Same as Table 4.

が大きく共鳴による電子移動がフェニルスルホニル基の方向におこっていることを考えれば電子求引基ではイミノ基からフェニルスルホニル基への共鳴による電子移動が増大するために浅色的となり、電子供与基ではその逆で電子移動を減じて深色的になるものと考えられる。共鳴による電子移動の方向を考えると $\lambda_{\max}$ のシフトについて Hammett 則が成立し、 $\lambda_{\max}$ に相当する波数 ν と Hammett の $\sigma^{16)}$ との関係ならびに ν と $\sigma^{+17)}$ との関係を 図 2 に示した。

Fig. 2 Frequency of absorption maximum of 2-(*p*-substituted phenylsulfonfylamino)-6-bromo-1-phenalenones (in *o*-dichlorobenzene) against Hammett σ values and Brown-Okamoto σ^+ values.

1: NH_2 , 2: OCH_3 , 3: CH_3 , 4: C_2H_5 , 5: NHCOCH_3 , 6: H, 7: Cl, 8: Br, 9: COCH_3 , 10: NO_2

図 2 より ν と σ あるいは ν と σ^+ との間では直線関係が得られ置換基はフェニルスルホニル基と共役していることを示している。また最小二乗法により次の式が得られた。

$$\nu = 0.021 \sigma + 2.264 (\times 10^4 \text{ cm}^{-1})$$

$$(r=0.443, s=0.019)$$

$$\nu = 0.016 \sigma^+ + 2.268 (\times 10^4 \text{ cm}^{-1})$$

$$(r=0.510, s=0.017)$$

フェニルスルホニルアミノフェナレノン類では $\lambda_{\max}$ のシフトと Brown-Okamoto の σ^+ との関係は Hammett の σ との関係よりも良い直線関係を示すことが明らかとなった。

$\epsilon_{\max}$ はアセチルアミノ体 (4-6) をのぞいて電子求引基を有する化合物は電子供与基を有するよりも約 1,000 増大している。また 6-位に臭素原子を導入したことにより相当する 2-(*p*-置換フェニルスルホニルアミノ)-1-フェナレノン類よりも未置換体 (4-1) をのぞきいずれも濃色効果を示した。

3.3.2. 染色 合成した化合物のテロン布上の染色結果を表 6 に示す。これら化合物のテロン布への染

着性はメチル体 (4-8) およびアミノ体 (4-10) はやや劣るがその他のものは良好である。

染色布の色調はいずれも黄色系であり、エチル体 (4-7) がもっとも鮮かであり、アセチルアミノ体 (4-6) がもっとも淡かった。

日光堅ろう度はエチル体が 6 級以上でもっとも良好であり、これら化合物では電子供与基を有する化合物の方が電子求引基を有する化合物よりも耐光性が良好であった。これは電子供与基では極限構造式の (4c) の寄与がとくに大きいことも考えられる。また 6-位に臭素原子を導入したことにより約 1 級程度耐光性の向上が認められた。

昇華堅ろう度は 185°C で 30 秒間で処理ではいずれの化合物も 4 級あるいはそれ以上であり、とくにアセチルアミノ体とアミノ体が 5 級でもっとも良好であった。200°C で 30 秒間の処理でもエチル体およびメトキシ体 (4-9) をのぞいていずれも変化せず耐昇華性が良好であった。とくに耐昇華性が良好であるアセチルアミノ体およびアミノ体の *i/o* 値は増大しておりここでは極性基が有効に働いているものと考えられる。

3.4. 2-(置換ベンゾイルアミノ)-3-ブromo-1-フェナレノン類および 2-(ピリジルカルボニルアミノ)-3-ブromo-1-フェナレノン類

3.4.1. 可視吸収スペクトル 合成した化合物の可視吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$, これに相当する波数 ν , および $\epsilon_{\max}$ を表 7 に示した。

これら化合物の $\lambda_{\max}$ は 3-位に臭素原子を導入したことにより相当する 2-(置換ベンゾイルアミノ)-1-フェナレノン類よりもいずれも短波長側に移行している ($\text{X}=\text{H}$ で 25 nm 短波長側に移行)。電子求引基を有する化合物の $\lambda_{\max}$ はニトロ置換体 (5-2~5-4) および *p*-クロロ体 (5-7) が浅色効果を示し、*o*-クロロ体 (5-5) および *m*-クロロ体 (5-6) は深色効果を示した。また電子供与基を有する化合物の $\lambda_{\max}$ は *o*-メトキシ体 (5-8) および *p*-メトキシ体 (5-10) が深色効果を示した。表 7 の結果からニトロ置換体は主として -I 効果をおよぼし *p*-メトキシ体は +I 効果をおよぼしていることを示している。これら化合物では置換基 X が 3-位の臭素原子の影響により共鳴による電子移動が定量的におよぼされていないことを示しているものと考えられる。

$\epsilon_{\max}$ は未置換体 (5-1) および *o*-メトキシ体がもっとも大きかった。電子求引基あるいは電子供与基を有する化合物の間では大きな差異は認められなかった。

2-(ピリジルカルボニルアミノ)-3-ブromo-1-フェナレ

Table 7 Spectra and fastness properties of 2-(substituted benzoylamino)-3-bromo-1-phenalenones and 2-(pyridylcarbonylamino)-3-bromo-1-phenalenones

Dye No.	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\nu \times 10^{-4} b)$ (cm^{-1})	$\epsilon_{\max}$ ($\times 10^{-4}$)	Da ^{c)}	Color on polyester fiber	Fastness		
						Light	Sublimation 185°C $\times$ 30s	i/o ^{d)}
5-1	415	2.410	0.84	4	Pale yellow	1	4	0.78
5-2	405	2.469	0.64	3	Pale yellow	1	5	0.81
5-3	407	2.457	0.70	3~4	Pale yellow	3	5	
5-4	408	2.451	0.77	4	Pale yellow	4	5	
5-5	438	2.283	0.66	3	Very pale yellow	1	5	0.74
5-6	424	2.358	0.63	4	Pale yellow	1	4~5	
5-7	411	2.433	0.76	3~4	Pale yellow	1	5	
5-8	417	2.398	0.84	4	Pale yellow	1	4	0.79
5-9	407	2.457	0.68	3~4	Pale yellow	2	4	
5-10	435	2.299	0.56	5	Yellow	1	4	
6-1	406	2.463	0.95	3~4	Pale yellow	1	5	0.98
6-2	405	2.469	0.86	3	Pale yellow	2	4~5	
6-3	406	2.463	0.56	3	Pale yellow	3	4~5	
7-2	408	2.451	0.75	3	Pale yellow	3	3	0.78

a)~d) Same as Table 4.

ノン類 (6-1~6-3) の $\lambda_{\max}$ はいずれも浅色効果を示している。 $\epsilon_{\max}$ は *o*-(=N-) 体 (6-1) がもっとも大きく *p*-(=N-) 体 (6-3) の約 1.7 倍である。

アセチルアミノ体 (7-2) は *p*-ニトロ体 (5-4) の $\epsilon_{\max}$ とほぼ等しく $\lambda_{\max}$ も一致しており, アセチル基は *p*-ニトロベンゾイル基と同程度の効果をおよぼしていると考えられる。

3.4.2. 染色 合成した化合物のテトロン布上の染色結果を表 7 に示す。これら化合物の染着性は *p*-メトキシ体が 5 でもっとも良好であるがその他の化合物は 4 あるいは 3 の範囲にあり, 2-(置換ベンゾイルアミノ)-³⁾ および 2-(置換ベンゾイルアミノ)-6-ブロモ-1-フェナレノン類よりも全般に 1~2 の低下が認められた。

染色布の色調はいずれも黄色系であるが *p*-メトキシ体がもっとも濃く, その他はうすい黄色であった。

日光堅ろう度は *p*-ニトロ体 (5-4) が 4 級でもっとも良好であった。その他の化合物は日光堅ろう性が不良であり, 電子求引基を有する化合物と電子供与基を有する化合物との間には耐光性にほとんど差がなく, 3-位の臭素原子の影響で置換基 X の効果は小さいと考えられる。一方昇華堅ろう度はいずれの化合物も 4 級あるいはそれ以上で良好であり, 臭素原子の導入により耐昇華堅ろう性の向上が認められた。これら化合物においても染着性と耐昇華性との間に相反する関係がみられる。

本研究にあたり実験の一部を担当された西條祐樹氏ならびに井下敏三氏に感謝いたします。また染色試験をお願いした住友化学工業 (株) 大阪製造所に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) D.H. Reid, *Quart. Rev.*, **19**, 274 (1965); B. Eistert, W. Eifler, H. Göth, *Chem. Ber.*, **101**, 2162 (1968) など
- 2) K. Koeberle, W. Rohland, C. Steigerwald, *USP* 2,174,751(1939); E. Young, *BP* 1,388,417 (1975)
- 3) 佐藤富次郎, 横手正夫, 有合化, **34**, 657 (1976)
- 4) 佐藤富次郎, 西條祐樹, 横手正夫, 有合化, **35**, 575 (1977)
- 5) 横手正夫, 黒木正胤, 露崎輝男, 工化, **67**, 63 (1964)
- 6) 黒木正胤, 中沢利勝, 横手正夫, 日化誌, **1974**, 2144
- 7) S.N. Chakravarti, R.D. Haworth, W.H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 2265
- 8) S.N. Chakravarti, W.H. Perkin, *ibid.*, **1929**, 196
- 9) C. Raha, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, 263 (1963)
- 10) P. Ruggli, A. Maeder, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1476 (1943)
- 11) L.P. Kyrides, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, 422 (1955)
- 12) F. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2770
- 13) C. Tröltzsch, *J. Prakt. Chem.*, **22**, 192 (1963)
- 14) L. Demeny, *Rec. Trav. Chim.*, **50**, 51 (1931)
- 15) M.S. Morgan, L.H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 375 (1948)
- 16) H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953)
- 17) H.C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958)
- 18) K. Gebhard, *J. Soc. Dyers Colour.*, **25**, 305 (1909)
- 19) 小西謙三, 松岡 賢, 高木浩一, 渡辺晋次, 北村輝雄, 北尾悌次郎, 工化, **74**, 2118 (1971)
- 20) 藤田 穆, 系統的有機定性分析 (純粋物編) p. 61 (1953) 共立出版
- 21) M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1441
- 22) H. Zollinger, C. Wittwer, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 347 (1956)