

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-67796  
(P2009-67796A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 251/24</b> (2006.01)	C07C 251/24	4H003
<b>C11D 3/28</b> (2006.01)	C11D 3/28	4H006
<b>D06L 3/02</b> (2006.01)	D06L 3/02	4H050
<b>C07F 13/00</b> (2006.01)	C07F 13/00 CSPA	

審査請求 有 請求項の数 4 OL 外国語出願 (全 83 頁)

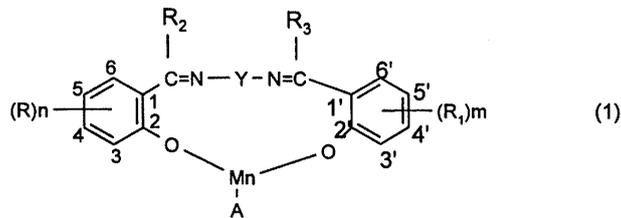
(21) 出願番号	特願2008-242113 (P2008-242113)	(71) 出願人	396023948
(22) 出願日	平成20年9月22日 (2008.9.22)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(62) 分割の表示	特願平11-87332の分割		Ciba Holding Inc.
原出願日	平成11年3月30日 (1999.3.30)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(31) 優先権主張番号	98810289.3	(74) 代理人	100078662
(32) 優先日	平成10年4月6日 (1998.4.6)		弁理士 津国 肇
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎
		(74) 代理人	100116919
			弁理士 齋藤 房幸
		(72) 発明者	フランク バッハマン
			ドイツ連邦共和国 79106 フライブルク レーエナー シュトラーセ 148
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維材料を処理する方法

(57) 【要約】

【課題】 ペルオキシド及びマンガン触媒を含む洗濯液での移行染料の再沈殿を防止する方法を提供すること。

【解決手段】 洗濯液中へ移行した染料の再沈殿を防止する方法であって、式(1)：



(式中、nは、0、1、2又は3；mは、1、2又は3；Aは、アニオン；Yは、アルキレン基、1,2-シクロヘキシレン、1,2-アリーレン基など；R及びR<sub>1</sub>は、互いに独立して、シアノ、ハロゲン、ニトロ、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルなど；R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル又はアリアルなど)の1種以上の化合物を、過酸化物質を含む洗濯液1リットル当たり0.5~150mg加えることを含むことを特徴とする方法。

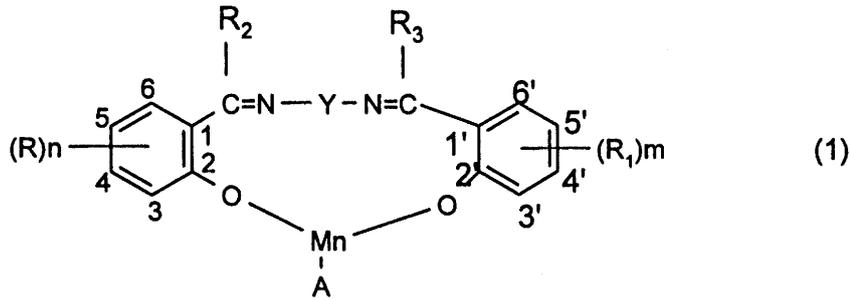
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

洗濯液中へ移行した染料の再沈殿を防止する方法であって、  
式(1)：

## 【化 1】



10

(式中、

n は、0、1、2 又は 3 であり、

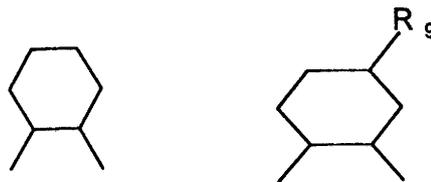
m は、1、2 又は 3 であり、

A は、アニオンであり；

Y は、直鎖若しくは分岐鎖の式  $- [C(R_5)_2]_r -$  (ここで、r は、1 ~ 8 の整数であり、そして  $R_5$  基は、互いに独立して、水素又は  $C_1 - C_4$  アルキルである) のアルキレン基、 $- CX = CX -$  (ここで、X は、シアノ、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル又はジ(直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル) - アミノである)、 $- (CH_2)_q - NR_4 - (CH_2)_q -$  (ここで、 $R_4$  は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルであり、そして q は、1、2、3 又は 4 である) であるか、又は下記式：

20

## 【化 2】



30

の 1, 2 - シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

## 【化 3】



40

(上記式中、

$R_9$  は、 $SO_3H$ 、 $CH_2OH$  又は  $CH_2NH_2$  である)

の 1, 2 - アリーレン基のいずれかであり、

$R$  及び  $R_1$  は、互いに独立して、シアノ、ハロゲン、 $OR_5$  若しくは  $COOR_5$  (ここで、 $R_5$  は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル、直鎖若しくは分岐鎖の、かつ部分的にフルオロ若しくはペルフルオロ化  $C_1 - C_8$  アルキル、 $NHR_6$  若しくは  $NR_6R_7$  (ここで、 $R_6$  及び  $R_7$

50

は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_{12}$  アルキルであるか、又は  $R_6$  と  $R_7$  は、それらを結合する窒素原子と一緒にあって、5 -、6 - 若しくは7 - 員環（それらは、ヘテロ原子を更に含んでいてもよい）を形成する）、又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル -  $R_8$ （ここで、 $R_8$  は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$  若しくは  $NR_6R_7$ 、又は  $NH_2$  である）、又は  $-N^+R_4R_6R_7$ （ここで、 $R_4$ 、 $R_6$  及び  $R_7$  は、上記と同義である）であり、

$R_2$  及び  $R_3$  は、互いに独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキル又は非置換アリール、あるいはシアノ、ハロゲン、 $OR_5$  若しくは  $COOR_5$ （ここで、 $R_5$  は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルである）、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル、 $NHR_6$  若しくは  $NR_6R_7$ （ここで、 $R_6$  及び  $R_7$  は、同一若しくは異なり、かつ上記と同義である）、又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル -  $R_8$ （ここで、 $R_8$  は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$  若しくは  $NR_6R_7$ 、又は  $NH_2$  である）、又は  $-N^+R_4R_6R_7$ （ここで、 $R_4$ 、 $R_6$  及び  $R_7$  は、上記と同義である）で置換されているアリールであるが、ただし

$n$  及び  $m$  が同一であるならば、 $R$  及び  $R_1$  は、同じ意味を有さない）で示される1種以上の化合物を、過酸化含有洗剤を含む洗濯液1リットル当たり0.5～150mg加えること含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

洗濯液1リットル当り、1種以上の式(1)の化合物1.5～75mgを加える、請求項1記載の方法。

【請求項3】

洗濯液1リットル当り、1種以上の式(1)の化合物7.5～40mgを加える、請求項2記載の方法。

【請求項4】

アニオンAが、ハライド、ペルクロラート、スルファート、ニトラート、ヒドロキシド、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、カルボキシラート、トリフラート又はトシラートである、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

アニオンAが、クロリド又はアセタートである、請求項4記載の方法。

【請求項6】

Yが、式  $-(CH_2)_r-$ （ここで、 $r$  は、1～8の整数である）又は式  $-C(R_5)_2-(CH_2)_p-C(R_5)_2-$ （ここで、 $p$  は、0～6の数であり、そして  $R_5$  は、水素又は  $C_1 - C_4$  アルキルである）の基である、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

Yが、式  $-(CH_2)_r-$ （ここで、 $r$  は、1～4の整数である）又は式  $-C(R_5)_2-C(R_5)_2-$ （ここで、 $R_5$  は、それぞれの場合に独立して、水素又はメチルである）の基である、請求項6記載の方法。

【請求項8】

ハロゲンが、塩素、臭素又はフッ素、特に塩素である、請求項1～7のいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

$n$  及び  $\prime$  又は  $m$  が、1であり、そして  $R$  及び  $\prime$  又は  $R_1$  が、ニトロ及び  $COOR_5$  を除いて上記と同義であり、かつそれぞれのベンゼン環の4位に位置している、請求項1～8のいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

$n$  及び  $\prime$  又は  $m$  が、1であり、そして  $R$  及び  $\prime$  又は  $R_1$  が、ニトロ又は  $COOR_5$  であり、かつそれぞれのベンゼン環の5位に位置し、そして  $R_5$  が、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルである、請求項1～8のいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

$n$  及び  $\prime$  又は  $m$  が、2であり、そして  $R$  及び  $\prime$  又は  $R_1$  が、ニトロ及び  $COOR_5$  を除い

10

20

30

40

50

て上記と同義であり、かつそれぞれのベンゼン環の 4 位及び 6 位に位置している、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 2】

n 及び / 又は m が、2 であり、そして R 及び / 又は R<sub>1</sub> が、ニトロ又は COOR<sub>5</sub> であり、かつそれぞれのベンゼン環の 3 位及び 5 位に位置している、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

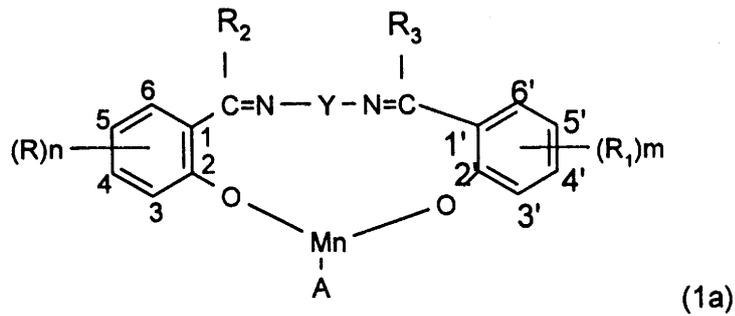
【請求項 1 3】

R 及び R<sub>1</sub> が、ニトロ、OR<sub>5</sub>、COOR<sub>5</sub> 又は N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (ここで、R<sub>5</sub> は、水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル、特に、メチル又はエチルである) である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 1 4】

式 (1 a) :

【化 4】



(式中、

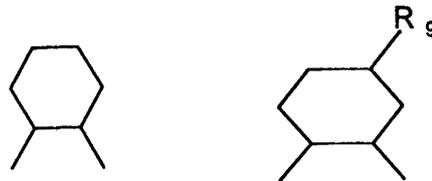
n は、0、1、2 又は 3 であり、

m は、1、2 又は 3 であり、

A は、アニオンであり；

Y は、直鎖若しくは分岐鎖の式 - [C(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>r</sub> - (ここで、r は、1 ~ 8 の整数であり、そして R<sub>5</sub> 基は、互いに独立して、水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルである) のアルキレン基、- CX = CX - (ここで、X は、シアノ、直鎖若しくは分岐鎖の C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル又はジ (直鎖若しくは分岐鎖の C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル) - アミノである)、- (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> - NR<sub>4</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> - (ここで、R<sub>4</sub> は、上記と同義であり、そして q は、1、2、3 又は 4 である) であるか、又は下記式：

【化 5】



の 1, 2 - シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

10

20

30

40

## 【化6】



(上記式中、

10

$R_9$ は、 $SO_3H$ 、 $CH_2OH$ 又は $CH_2NH_2$ である)

の1, 2 - アリーレン基のいずれかであり、

$R$ 及び $R_1$ は、互いに独立して、シアノ、ハロゲン、 $OR_5$ 若しくは $COOR_5$  (ここで、 $R_5$ は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル、直鎖若しくは分岐鎖の、かつ部分的にフルオロ若しくはペルフルオロ化 $C_1 - C_8$ アルキル、 $NHR_6$ 若しくは $NR_6R_7$  (ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_{12}$ アルキルであるか、又は $R_6$ と $R_7$ は、それらと結合する窒素原子と一緒にあって、5 - 、6 - 若しくは7 - 員環 (それらは、ヘテロ原子を更に含んでいてもよい) を形成する)、又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル -  $R_8$  (ここで、 $R_8$ は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 若しくは $NR_6R_7$ 、又は $NH_2$ である)、又は $-N^+R_4R_6R_7$  (ここで、 $R_4$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、上記と同義である) であり、

20

$R_2$ 及び $R_3$ は、互いに独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキル又は非置換アリアル、あるいはシアノ、ハロゲン、 $OR_5$ 若しくは $COOR_5$  (ここで、 $R_5$ は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル、 $NHR_6$ 若しくは $NR_6R_7$  (ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_{12}$ アルキルであるか、又は $R_6$ と $R_7$ は、それらに結合する窒素原子と一緒にあって、5 - 、6 - 若しくは7 - 員環 (それらは、ヘテロ原子を更に含んでいてもよい) を形成する)、又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル -  $R_8$  (ここで、 $R_8$ は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 若しくは $NR_6R_7$ 、又は $NH_2$ である)、又は $-N^+R_4R_6R_7$  (ここで、 $R_4$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、上記と同義である) で置換されているアリアルであるが、ただし

30

$n$ 及び $m$ が同一であり、かつ $R_2$ 及び $R_3$ が両方水素であるならば、 $R$ 及び $R_1$ は、同じ意味を有さず、かつ $R_2$ 及び $R_3$ のうち、一方が水素であり、他方がフェニルである場合はない) で示される化合物。

## 【請求項15】

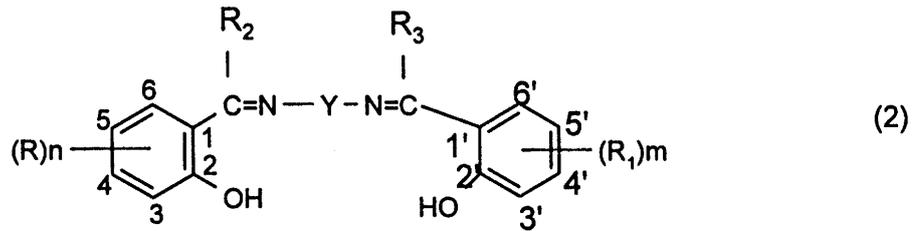
$n$ 及び $m$ が、それぞれの場合に互いに独立して、1、2又は3であり、 $A$ が、クロリド、アセタート、トリフラート又はトシラートであり、 $Y$ が、式 $-(CH_2)_r-$  (ここで、 $r$ は、1~8の整数である) 又は式 $-C(R_5)_2-(CH_2)_p-C(R_5)_2-$  (ここで、 $p$ は、0~6の数であり、そして $R_5$ は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルである) の基であり、 $R$ 及び $R_1$ が、ニトロ、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 又は $N(R_5)_2$  (ここで、 $R_5$ は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキル、特に、メチル又はエチルである) である、請求項14記載の方法。

40

## 【請求項16】

式(2) :

【化 7】



10

(式中、

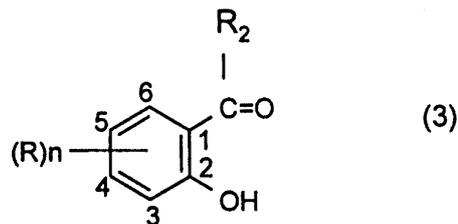
R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Y、n及びmは、式(1a)と同義である)で示される化合物。

【請求項 17】

請求項 16 記載の式(2)の化合物を製造する方法であって、

まず、式 H<sub>2</sub>N - Y - NH<sub>2</sub> のジアミンを、式(3)：

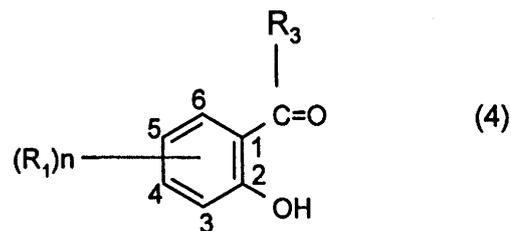
【化 8】



20

のアルデヒド又はケトンと反応させ、次いで式(4)：

【化 9】



30

(上記式中、

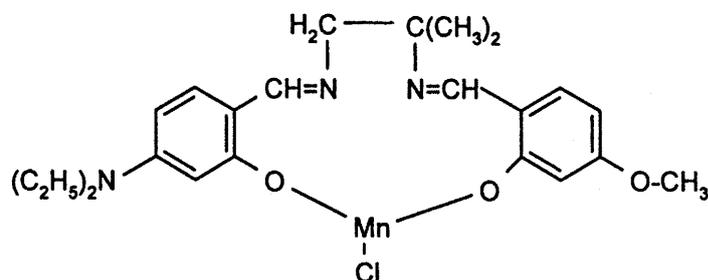
R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、n及びmは、式(1a)と同義である)のアルデヒド又はケトンと反応させることを特徴とする方法。

【請求項 18】

下記式：

40

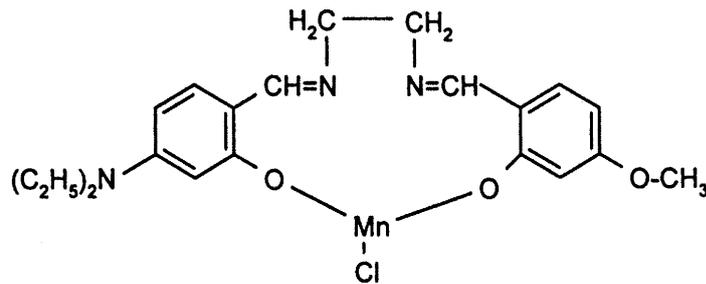
【化 10】



50

の化合物又は下記式：

【化 1 1】



10

の化合物。

【請求項 1 9】

1) アニオン界面活性剤 A) 及び / 又は非イオン界面活性剤 B) 5 ~ 90%、2) ビルダ物質 C) 5 ~ 70%、3) 過酸化剤 D) 0.1 ~ 30% 及び 4) 請求項 1 記載の式 (1) の化合物 E) 0.005 ~ 2% (ここで、パーセントは、洗剤の全重量に基づいての重量%である) を含む洗剤。

【請求項 2 0】

1) アニオン界面活性剤 A) 及び / 又は非イオン界面活性剤 B) 5 ~ 70%、2) ビルダ物質 C) 5 ~ 50%、3) 過酸化剤 D) 1 ~ 12% 及び 4) 請求項 1 記載の式 (1) の化合物 E) 0.02 ~ 1% (ここで、パーセントは、洗剤の全重量に基づいての重量%である) を含む、請求項 1 9 の洗剤。

20

【請求項 2 1】

1) アニオン界面活性剤 A) 及び / 又は非イオン界面活性剤 B) 5 ~ 70%、2) ビルダ物質 C) 5 ~ 40%、3) 過酸化剤 D) 1 ~ 12% 及び 4) 請求項 1 記載の式 (1) の化合物 E) 0.1 ~ 0.5% (ここで、パーセントは、洗剤の全重量に基づいての重量%である) を含む洗剤。

【請求項 2 2】

ポリビニルピロリドン 0.05 ~ 5 重量%、特に 0.2 ~ 1.7 重量% を、更に含む、請求項 1 9 ~ 2 1 のいずれか 1 項記載の洗剤。

30

【請求項 2 3】

T A E D 0.05 ~ 5 重量%、特に 0.2 ~ 1.7 重量% を、更に含む、請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれか 1 項記載の洗剤。

【請求項 2 4】

式 (1) の化合物を、相当する類似の対称マンガン錯体、すなわち (R)<sub>n</sub> 及び (R<sub>1</sub>)<sub>m</sub> が同一である式 (1) の化合物と一緒に用いる、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペルオキシド及びマンガン触媒を含む洗濯液での移行染料の再沈殿を防止する方法、この方法に適切なマンガン触媒、及びこれらの触媒を含む洗剤配合物に関する。

40

【0002】

サレン (salen) タイプのマンガン錯体のいくつかは、過酸素化合物での酸化、特に洗濯工程の部分として、適切な触媒であることは既に知られている。含まれているサレン錯体は、すべて対称形である。マンガン錯体のあるものが、洗濯液中で汚れ及び染料に対して顕著な漂白効果を有することは以前に記載されている。

【0003】

サレンタイプの非対称マンガン錯体のいくつかは、染料又は繊維を顕著に損傷することなく洗濯液中の移行染料の再沈殿を防止するための触媒として大きな特定の効果を示すこ

50

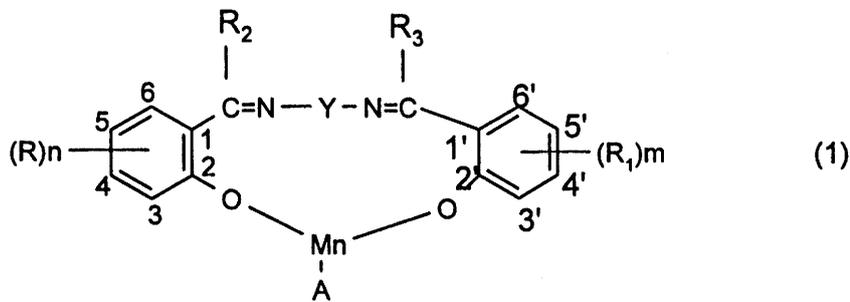
とが今見出された。錯体類は、それらが二つの異なる改質されたサリシルアルデヒド又は *o*-ヒドロキシフェニルケトンの2モルと、エチレンジアミン又は他の改質されたジアミン構成部品の1モルとの反応によりもたらされ、それにより二つの異なる置換された芳香族基を有する。

【0004】

したがって、本発明は、洗濯液中へ移行した染料の再沈殿を防止する方法であって、式(1)：

【0005】

【化12】



10

【0006】

(式中、

$n$  は、0、1、2又は3であり、

$m$  は、1、2又は3であり、

$A$  は、アニオンであり；

$Y$  は、直鎖若しくは分岐鎖の式  $-[C(R_5)_2]_r-$  (ここで、 $r$  は、1~8の整数であり、そして  $R_5$  基は、互いに独立して、水素又は  $C_1 - C_4$  アルキルである) のアルキレン基、 $-CX=CX-$  (ここで、 $X$  は、シアノ、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル又はジ(直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル)-アミノである)、 $-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$  (ここで、 $R_4$  は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルであり、そして  $q$  は、1、2、3又は4である) であるか、又は下記式：

【0007】

【化13】

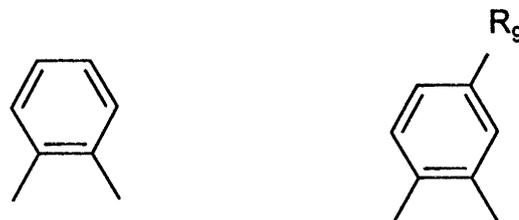


【0008】

の1,2-シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

【0009】

【化14】



【0010】

40

50

(上記式中、

$R_9$ は、 $SO_3H$ 、 $CH_2OH$ 又は $CH_2NH_2$ である)

の1, 2-アリーレン基のいずれかであり、

$R$ 及び $R_1$ は、互いに独立して、シアノ、ハロゲン、 $OR_5$ 若しくは $COOR_5$ (ここで、 $R_5$ は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル、直鎖若しくは分岐鎖の、かつ部分的にフルオロ若しくはペルフルオロ化 $C_1 - C_8$ アルキル、 $NHR_6$ 若しくは $NR_6R_7$ (ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_{12}$ アルキルであるか、又は $R_6$ と $R_7$ は、それらに結合する窒素原子と一緒にあって、5-、6-若しくは7-員環(それらは、ヘテロ原子を更に含んでいてもよい)を形成する)、又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル- $R_8$ (ここで、 $R_8$ は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 若しくは $NR_6R_7$ 、又は $NH_2$ である)、又は $-N^+R_4R_6R_7$ (ここで、 $R_4$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、上記と同義である)であり、

10

$R_2$ 及び $R_3$ は、互いに独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキル又は非置換アリール、あるいはシアノ、ハロゲン、 $OR_5$ 若しくは $COOR_5$ (ここで、 $R_5$ は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル、 $NHR_6$ 若しくは $NR_6R_7$ (ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一若しくは異なり、かつ上記と同義である)、又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル- $R_8$ (ここで、 $R_8$ は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 若しくは $NR_6R_7$ 、又は $NH_2$ である)、又は $-N^+R_4R_6R_7$ (ここで、 $R_4$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、上記と同義である)で置換されているアリールであるが、ただし

20

$n$ 及び $m$ が同一であるならば、 $R$ 及び $R_1$ は、同じ意味を有さない)で示される1種以上の化合物を、過酸化含有洗剤を含む洗濯液1リットル当たり0.5~150mg加えること含むことを特徴とする方法を提供する。

【0011】

$n$ が2又は3である式(1)の化合物のうちで、基 $R$ は、同一又は異なることができる。基 $R_1$ に関して、同様なことが、 $m$ が2又は3である式(1)の化合物に適用される。

【0012】

$Y$ が、1, 2-シクロヘキシレン基であるとき、その立体異性体シス/トランス形態のそれぞれが存在することができる。

30

【0013】

好適には、 $Y$ は、式 $-(CH_2)_r-$ (ここで、 $r$ は、1~8の整数である)又は式 $-C(R_5)_2-(CH_2)_p-C(R_5)_2-$ (ここで、 $p$ は、0~6の数であり、そして $R_5$ は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルである)の基である。

【0014】

式(1)の特に好適な化合物において、 $Y$ は、式 $-(CH_2)_r-$ (ここで、 $r$ は、1~4の整数である)又は式 $-C(R_5)_2-C(R_5)_2-$ (ここで、 $R_5$ は、それぞれの場合に独立して、水素又はメチルである)の基である。

【0015】

ハロゲンは、好適には塩素、臭素又はフッ素、特に好適には塩素である。

40

【0016】

$n$ 又は $m$ が、1であるならば、基 $R$ 及び $R_1$ は、 $R$ 又は $R_1$ がそれぞれニトロ又は $COOR_5$ であるときを除いて、それぞれベンゼン環の4位にある。この(ニトロ又は $COOR_5$ である)場合、基 $R$ 又は $R_1$ は、それぞれ好適には5位にある。

【0017】

$n$ 又は $m$ が、1であるならば、二つの $R$ 基又は $R_1$ 基は、 $R$ 又は $R_1$ が、それぞれニトロ又は $COOR_5$ であるときを除いて、好適にはそれぞれベンゼン環の4及び6位にある。この(ニトロ又は $COOR_5$ である)場合、二つの $R$ 基又は $R_1$ 基は、それぞれ好適には3及び5位にある。

【0018】

50

R 又は R<sub>1</sub> が、ジ ( C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> アルキル ) アミノであるならば、アルキル基は、直鎖又は分岐鎖であることができる。それは、好適には 1 ~ 8、特に 1 ~ 4、特別に 1 又は 2 個の炭素原子を含む。

【 0 0 1 9 】

基 R 又は R<sub>1</sub> は、好適には、水素、ニトロ、OR<sub>5</sub>、COOR<sub>5</sub> 又は N ( R<sub>5</sub> )<sub>2</sub> ( ここで、R<sub>5</sub> は、水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル、特に、メチル又はエチルである ) である。

【 0 0 2 0 】

基 R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、特に水素、メチル、エチル又は非置換フェニルである。

【 0 0 2 1 】

アリールは、例えばナフチル又は特にフェニルである。

10

【 0 0 2 2 】

R<sub>6</sub> 及び R<sub>3</sub> がそれらと結合する窒素原子と一緒に 5 -、6 - 又は 7 - 員環を形成するならば、その環は、特にピロリジン、ピペリジン、モルホリン又はピペラジン環である。ピペラジン環は、例えばフェニル環に結合していない窒素原子上に、アルキルにより置換されていることができる。

【 0 0 2 3 】

適切なアニオンの例は、クロリドのようなハライド、ペルクロラート、スルファート、ニトラート、ヒドロキシド、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、カルボキシラート、トリフラート及びトシラートである。それらのうちで好適なものは、クロリド、アセタート及びカルボキシラートである。

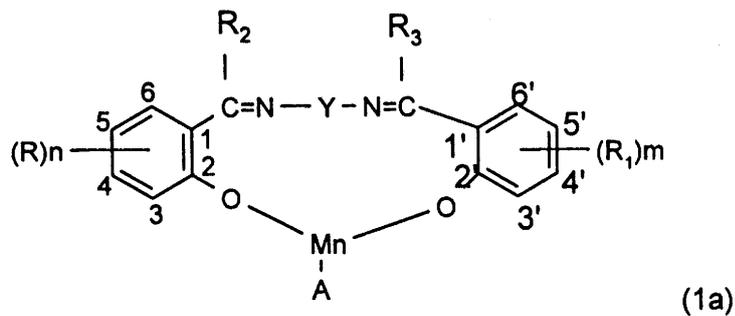
20

【 0 0 2 4 】

本発明は、式 ( 1 a ) :

【 0 0 2 5 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 2 6 】

( 式中、

n は、0、1、2 又は 3 であり、

m は、1、2 又は 3 であり、

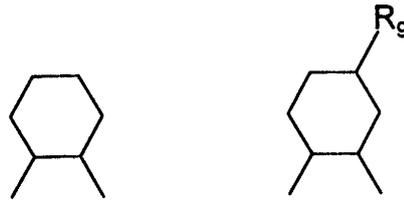
A は、アニオンであり；

Y は、直鎖若しくは分岐鎖の式 - [ C ( R<sub>5</sub> )<sub>2</sub> ]<sub>r</sub> - ( ここで、r は、1 ~ 8 の整数であり、そして R<sub>5</sub> 基は、互いに独立して、水素又は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキルである ) のアルキレン基、- C X = C X - ( ここで、X は、シアノ、直鎖若しくは分岐鎖の C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル又はジ ( 直鎖若しくは分岐鎖の C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル ) - アミノである )、- ( C H<sub>2</sub> )<sub>q</sub> - N R<sub>4</sub> - ( C H<sub>2</sub> )<sub>q</sub> - ( ここで、R<sub>4</sub> は、上記と同義であり、そして q は、1、2、3 又は 4 である ) であるか、又は下記式：

40

【 0 0 2 7 】

## 【化 1 6】



## 【0028】

の 1, 2 - シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

10

## 【0029】

## 【化 1 7】



## 【0030】

20

(上記式中、

$R_9$  は、 $SO_3H$ 、 $CH_2OH$  又は  $CH_2NH_2$  である)

の 1, 2 - アリーレン基のいずれかであり、

$R$  及び  $R_1$  は、互いに独立して、シアノ、ハロゲン、 $OR_5$  若しくは  $COOR_5$  (ここで、 $R_5$  は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル、直鎖若しくは分岐鎖の、かつ部分的にフルオロ若しくはペルフルオロ化  $C_1 - C_8$  アルキル、 $NHR_6$  若しくは  $NR_6R_7$  (ここで、 $R_6$  及び  $R_7$  は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_{12}$  アルキルであるか、又は  $R_6$  と  $R_7$  は、それらと結合する窒素原子と一緒に、5 -、6 - 若しくは 7 - 員環 (それらは、ヘテロ原子を更に含んでもよい) を形成する)、又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル -  $R_8$  (ここで、 $R_8$  は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$  若しくは  $NHR_6R_7$ 、又は  $NH_2$  である)、又は  $-N^+R_4R_6R_7$  (ここで、 $R_4$ 、 $R_6$  及び  $R_7$  は、上記と同義である) であり、

30

$R_2$  及び  $R_3$  は、互いに独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキル又は非置換アリール、あるいはシアノ、ハロゲン、 $OR_5$  若しくは  $COOR_5$  (ここで、 $R_5$  は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_4$  アルキルである)、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル、 $NHR_6$  若しくは  $NR_6R_7$  (ここで、 $R_6$  及び  $R_7$  は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_{12}$  アルキルであるか、又は  $R_6$  と  $R_7$  は、それらに結合する窒素原子と一緒に、5 -、6 - 若しくは 7 - 員環 (それらは、ヘテロ原子を更に含んでもよい) を形成する)、又は直鎖若しくは分岐鎖の  $C_1 - C_8$  アルキル -  $R_8$  (ここで、 $R_8$  は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$  若しくは  $NHR_6R_7$ 、又は  $NH_2$  である)、又は  $-N^+R_4R_6R_7$  (ここで、 $R_4$ 、 $R_6$  及び  $R_7$  は、上記と同義である) で置換されているアリールであるが、ただし

40

$n$  及び  $m$  が同一であり、かつ  $R_2$  及び  $R_3$  が両方水素であるならば、 $R$  及び  $R_1$  は、同じ意味を有さず、かつ  $R_2$  及び  $R_3$  のうち、一方が水素であり、他方がフェニルである場合はない) で示される化合物を提供する。

## 【0031】

$n$ 、 $m$ 、 $Y$ 、 $A$ 、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  に対しての式 (1) のマンガン錯体に示された好適な定義的は、式 (1a) の化合物にも好適である。

## 【0032】

50

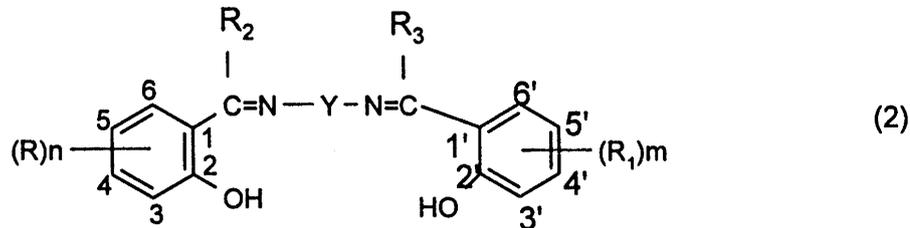
式(1)及び(1a)の化合物は、例えば相当する配位子とマンガン化合物から慣用の方法により調製される。この種の調製方法は、例えばUSP 5, 281, 578及び4, 066, 459に記載されている。しかしながら、ここで述べたマンガン錯体のすべては、対称的に置換された配位子を持っている。驚くべきことに、非対称配位子を有する本発明のマンガン錯体は、ペルオキシドでの酸化の触媒として増強された特定の効果を特徴とする。

【0033】

式(2)：

【0034】

【化18】



10

【0035】

(式中、

20

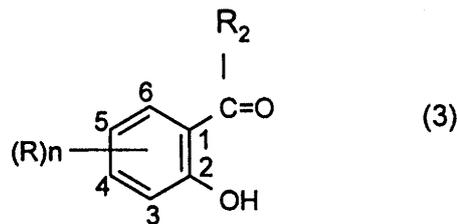
R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Y、n及びmは、式(1a)と同義である)で示される配位子は、同様に新規である。

【0036】

これらは、例えばまず式H<sub>2</sub>N - Y - NH<sub>2</sub>のジアミンを、式(3)：

【0037】

【化19】



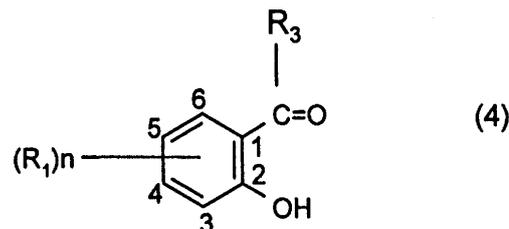
30

【0038】

のアルデヒド又はケトンと反応させ、次いで式(4)：

【0039】

【化20】



40

【0040】

のアルデヒド又はケトンと反応させることによる、慣用の方法により製造される。

【0041】

式(3)及び(4)において、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、n及びmは、式(1)と同義であるが、ただしR及びR<sub>1</sub>は、n及びmが同一ならば、同一の意味を有さない。

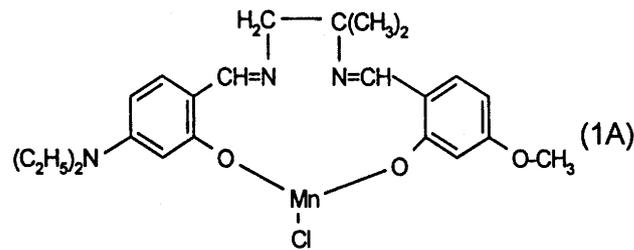
50

【 0 0 4 2 】

本発明の方法で用いるための特に興味のあるものは、式(1A)：

【 0 0 4 3 】

【 化 2 1 】



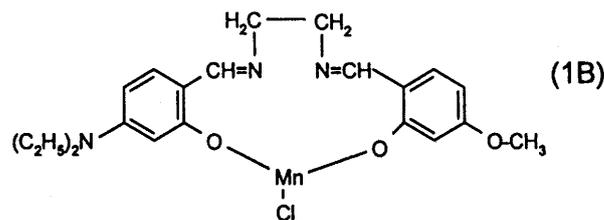
10

【 0 0 4 4 】

の化合物及び式(1B)：

【 0 0 4 5 】

【 化 2 2 】



20

【 0 0 4 6 】

の化合物である。

【 0 0 4 7 】

式(1)の化合物を、相当する類似の対称マンガン錯体、すなわち $(R)_n$ 及び $(R_1)_m$ が同一である式(1)の化合物と一緒に用いることもできる。そのような混合物は、例えば式 $H_2N - Y - NH_2$ のジアミンと、式(2)の配位子の上記の調製において式(3)の二つの異なる化合物の混合物と反応させ、次いで式(2)の1個の非対称及び2個の対称配位子の混合物を相当するMn錯体へ変換することにより得られる。

30

【 0 0 4 8 】

本発明は、更に、

- 1) アニオン界面活性剤A)及び/又は非イオン界面活性剤B) 5 ~ 90%、
- 2) ビルダー物質C) 5 ~ 70%、
- 3) 過酸化物D) 0.1 ~ 30%及び
- 4) 請求項1記載の式(1)の化合物E) 0.005 ~ 2% (ここで、パーセントは、洗剤の全重量に基づいての重量%である)を含む洗剤を提供する。

【 0 0 4 9 】

洗剤は、固体、又は例えば水5重量%未満、好適には0~1重量%を含む非水液としての液体形態として存在することができ、例えばGB-A-2,158,454に記載されているように、その基材は、非イオン性界面活性剤中にビルダー物質の懸濁液を有してもよい。

40

【 0 0 5 0 】

しかしながら、好適には、洗剤は、粉末又は粒状形態である。

【 0 0 5 1 】

この洗剤は、例えばまずD)及びE)を除く上記の全成分をのすべてを含むスラーを噴霧乾燥により初めの粉末を調製し、次いで乾燥成分D)及びE)を加え、次いで全成分を互いに混合することにより製造することができる。

【 0 0 5 2 】

50

別の方法として、成分 E ) を、成分 A )、B ) 及び C ) を含む水性スラリーに加え、噴霧乾燥し、後に成分 D ) を乾燥塊と一緒に混合することにより製造することができる。

【 0 0 5 3 】

別の方法は、成分 A ) 及び C ) を含み、成分 B ) をまったく含まない水性スラリーから出発することである。このスラリーを噴霧乾燥し、次いで成分 E ) を成分 B ) と共に混合し、続いて成分 D ) を乾燥形態で混合する。

【 0 0 5 4 】

アニオン界面活性剤 A ) は、例えばスルファート、スルホナート又はカルボキシラート界面活性剤又はその混合物であることができる。

【 0 0 5 5 】

好適なスルファート類は、アルキル基中に 12 ~ 22 個の炭素原子を有するそれら単独、又はアルキル基が 10 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキルエトキシ - 界面活性剤との組み合わせである。

【 0 0 5 6 】

好適なスルホナート類は、例えばアルキル基に 9 ~ 15 個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホナート類である。

【 0 0 5 7 】

アニオン界面活性剤のカチオンは、好適には金属カチオン、特にナトリウムである。

【 0 0 5 8 】

好適なカルボキシラート類は、式  $R - CO - N(R^1) - CH_2COOM^1$  (ここで、R は、アルキル又はアルケニル基中に 8 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル又はアルケニルであり、 $R^1$  は、 $C_1 - C_4$  アルキルであり、そして  $M^1$  は、アルカリ金属である) のアルカリ金属サルコシナート類である。

【 0 0 5 9 】

非イオン性界面活性剤 B ) は、例えばエチレンオキシド 3 ~ 8 モルと 9 ~ 15 個の炭素原子を有する第 1 級アルコール 1 モルとの縮合生成物である。

【 0 0 6 0 】

適切なビルダー物質 C ) の例は、アルカリ金属ホスファート類、特にトリポリホスファート類、カルボナート類若しくはバイカルボナート類、特にそれらのナトリウム塩類、シリケート類、アルミニウムシリケート類、ポリカルボキシラート類、ポリカルボン酸類、有機ホスファート類、アミノアルキレンポリ (アルキレンホスホナート類) 又はそれらの化合物の混合物である。

【 0 0 6 1 】

特に好適なシリケート類は、式  $NaHSi_tO_{2t+1}pH_2O$  又は  $Na_2Si_tO_{2t+1}pH_2O$  (ここで、t は、1 . 9 ~ 4 の数であり、そして p は、0 ~ 20 の数である) の結晶のナトリウム塩類である。

【 0 0 6 2 】

アルミニウムシリケート類のうち、好適なものは、ゼオライト A、B、X 及び HS の名前で商業的に得られるそれら、及びそれらの成分の 2 種又は 3 種以上を含む混合物である。

【 0 0 6 3 】

ポリカルボキシラート類のうちで、好適なものは、ポリヒドロキシカルボキシラート類、特にシトラート類、及びアクリラート類並びにマレイン酸無水物とのそれらのコポリマー類である。

【 0 0 6 4 】

好適なポリカルボン酸類は、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、及びエチレンジアミンジサクシナート (ラセミ形態及びエナンチオ的に純粋な S, S 形態の両方) である。

【 0 0 6 5 】

特に適切なホスホナート類又はアミノアルキレンポリ (アルキレンホスホナート類) は

10

20

30

40

50

、1-ヒドロキシエタン-1,1-ホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸及びジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸のアルカリ金属塩類である。

【0066】

適切なペルオキシドD)は、例えば文献記載の、商業的に入手し得る有機及び無機ペルオキシド類(これらは、慣用の洗濯温度、例えば10~95で繊維材料を漂白する)である。

【0067】

有機ペルオキシド類は、例えばモノ-又はポリペルオキシド類、特に有機過酸類又はその塩類、例えばフタルイミド過カブロン酸、過安息香酸、ジペルオキシドデカン二酸、ジペルオキシノナン二酸、ジペルオキシデカン二酸、ジペルオキシフタル酸、又はその塩類である。

10

【0068】

しかしながら、無機過酸類、例えば過硫酸塩類、過ホウ酸塩類、過炭酸塩類及び過珪酸塩類を用いることが好適である。もちろん、無機及び/又は有機ペルオキシドの混合物を用いることもできる。ペルオキシド類は、異なる結晶形態、かつ異なる含水量で存在することができ、貯蔵中でのそれらの安定性を増強するために、他の有機又は無機化合物と一緒に用いることもできる。

【0069】

洗剤へのペルオキシドの添加は、好適には例えばスクリュウ計量システム及び/又は流動床ミキサーの助けにより成分を混合することにより行う。

20

【0070】

本発明の組み合わせに加えて、洗剤は、例えばビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸、ビストリゾリルスチルベンジスルホン酸、ビススチリルピフェニル若しくはビスペンゾフリル又はビスペンゾキサリル誘導体、ビスペンズイミダリル誘導体、クマリン誘導体若しくはピラゾリン誘導体の組からの蛍光白化剤の1種又は2種以上を含むことができる。

【0071】

更に、洗剤は、防汚剤、例えばナトリウムカルボキシメチルセルロース、pH調節剤、例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属シリカート、泡調整剤、例えば石鹼、噴霧乾燥及び粒状特性調整剤、例えば硫酸ナトリウム、香料、及び所望ならば帯電防止剤及び繊維柔軟化剤、酵素、例えばアミラーゼ、漂白剤、顔料及び/又は色相剤(shading agent)を含むことができる。これらの構成物は、もちろん、用いられている漂白剤に安定であるべきである。

30

【0072】

本発明の洗剤への更に好適な添加物は、繊維を洗濯するとき、洗濯条件で繊維から離れる洗濯液中の染料のための汚れを防止するポリマーである。これらは、好適には非改質の、又はアニオン性若しくはカチオン性物質の導入により改質されたポリビニルピロリドン、特に5,000~60,000の範囲、特に10,000~50,000の分子量を有するそれらである。それらのポリマーは、洗剤の全重量に基づいて、好適には0.05~5重量%、特に0.2~1.7重量%の量で用いられる。

40

【0073】

更に、本発明の洗剤は、例えばT A E D又はT A G Uのような過ホウ酸塩活性剤として知られているものを含むことができる。好適なものは、T A E Dであり、洗剤の全重量に基づいて、好適には0.05~5重量%、特に0.2~1.7重量%の量で用いられる。

【実施例】

【0074】

本発明を以下の実施例により説明するが、これらの実施例に発明の範囲を限定するものではない。部及びパーセントは、特に断らない限り、重量による。

【0075】

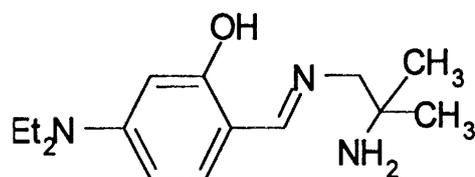
50

実施例 1 :

N - モノ [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - 2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミン

【 0 0 7 6 】

【 化 2 3 】



10

【 0 0 7 7 】

エタノール 5 0 ml に溶解した 1 , 2 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン 4 . 5 6 g ( 0 . 0 5 1 7 mol ) の溶液を反応容器に入れ、エタノール 5 0 ml に溶解した 4 - N - ジエチルアミノサリシルアルデヒド 1 0 . 0 g ( 0 . 0 5 1 7 mol ) の溶液を、室温で 2 時間かけて攪拌しながら滴下した。2 時間攪拌して反応を完結させ〔TLC モニター、展開溶媒：アセトニトリル / 水 ( 9 : 1 ) 〕、反応溶液を注意しながら濃縮して残渣を高真空下に乾燥した。暗赤色油状物質として得られた粗生成物 1 3 . 6 g を、更に精製することなく次の反応に使用した。

【 0 0 7 8 】

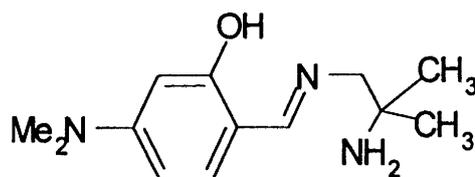
20

実施例 2 :

N - モノ [ 4 - ( ジメチルアミノ ) サリシリデン ] - 2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミン

【 0 0 7 9 】

【 化 2 4 】



30

【 0 0 8 0 】

1 , 2 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン 6 . 4 ml ( 5 . 3 g 、 6 0 . 5 mmol ) に、エタノール 1 0 0 ml に溶解した 4 - N - ジメチルアミノサリシルアルデヒド 1 0 . 0 g ( 6 0 . 5 mmol ) の溶液を室温で 2 時間かけて攪拌しながら滴下した。室温で 2 時間攪拌して反応を完結させ〔TLC モニター、展開溶媒：アセトニトリル / 水 ( 9 : 1 ) 〕、反応溶液を注意しながら濃縮して残渣を高真空下に乾燥した。暗赤色油状物質として得られた粗生成物 1 4 g を、更に精製することなく次の反応に使用した。

【 0 0 8 1 】

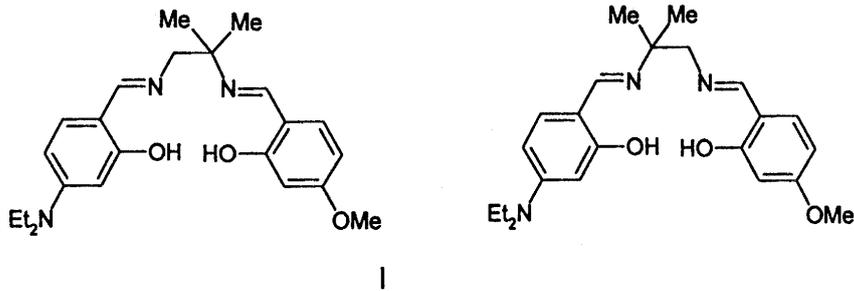
実施例 3 :

N - 1 - [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - N - 2 - ( 4 - メトキシサリシリデン ) - 2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミン ( 構造式 I ) 及び N - 2 - [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - N - 1 - ( 4 - メトキシサリシリデン ) - 2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミン ( 構造式 II )

40

【 0 0 8 2 】

## 【化25】



10

## 【0083】

実施例1で得られたN-モノ〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン13.6g(0.0517mol)をエタノール50mlに懸濁し、透明な溶液が得られるまで50℃で攪拌加熱した。固体の4-メトキシサリシルアルデヒド7.87g(0.0517mol)を加え、この混合物を2時間還流加熱して反応を完結させた〔TLCモニター、展開溶媒：酢酸エチル/メタノール(9:1)〕。次いで、反応溶液を注意しながら濃縮して残渣を高真空下に乾燥し、徐々に固化する暗赤色油状物質として粗生成物20gを得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー〔溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール(9:1)〕に付して精製し、非対称に置換したサレン誘導体をジアステレオマー混合物(構造式I及びII)として単離した。収量：7g、帯赤色油状物質(34%)。<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>CのNMR分光法によって生成物を確認した。

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 25.3, 25.4 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-), 44.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 58.5, 59.3 (quat C, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-), 68.7, 69.3 (NCH<sub>2</sub>), 98.0, 98.5, 101.2, 101.5, 103.0, 103.1, 106.2, 106.3, 133.0, 133.1 (tert アリール-C), 108.3, 108.4, 112.1, 112.3, 151.6, 151.9, 163.7, 163.9, 166.0, 166.7, 167.4, 168.4, (quat アリール-C), 159.2, 160.2, 164.8, 165.5 (C=N).

MS (EI-MS) m/z: 397.3 (M)<sup>+</sup>, 205, 192 (異性体 I), 233 (異性体 II)

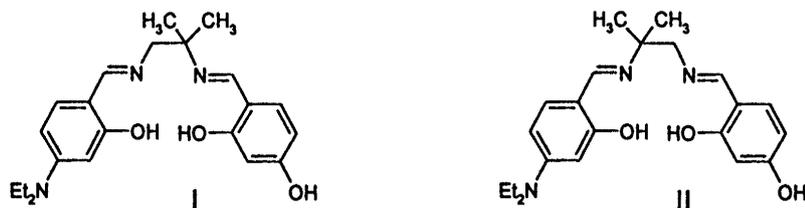
## 【0084】

実施例4:

N-1-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-2-(4-ヒドロキシサリシリデン)-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン(構造式I)及びN-2-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-1-(4-ヒドロキシサリシリデン)-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン(構造式II)

## 【0085】

## 【化26】



40

## 【0086】

実施例1で得られたN-モノ〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン1.36g(5.17mmol)をエタノール5mlに溶解し、4-ヒドロキシサリシルアルデヒド715mg(5.17mmol)と混合し、この混合液を60℃で3時間加熱した。反応完結後〔TLCモニター、展開溶媒：酢酸エチル/メタノール(9:1)〕、反応混合物を注意しながら濃縮して残渣をカラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル250g、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール(9:1)〕に付して精製した。収量：244mg(12%)、異性体混合物。

50

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): = 12.3 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.1, 24.5 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -), 44.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 57.3, 58.6 (quat C), 63.0, 66.3 ( $=\text{NCH}_2$ ), 98.9, 99.4, 100.1, 104.1, 104.3, 107.7, 134.6, 135.2, 135.8 (tert アリール-C), 108.2, 111.3, 111.6, 154.6, 155.1, 164.2, 165.0, 173.9, 175.9 (quat アリール-C), 158.3, 161.4, 163.5, 166.6 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

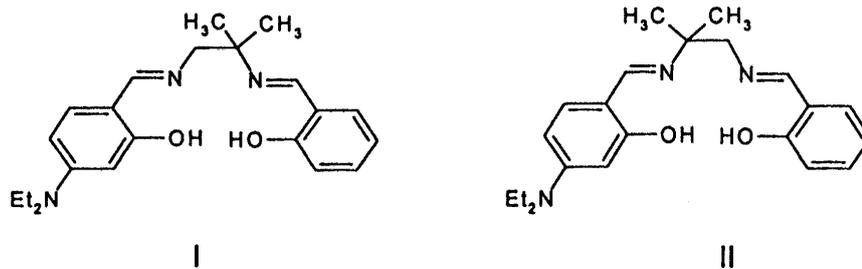
【0087】

実施例 5 :

N - 1 - [ 4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン ] - N - 2 - (サリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 I) 及び N - 2 - [ 4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン ] - N - 1 - (サリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 II)

【0088】

【化27】



10

20

【0089】

実施例 1 で得られた N - モノ [ 4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン ] - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン 13.62 g (0.0517 mol) をエタノール 50 ml に溶解して 50 に加熱し、サリシルアルデヒド 5.5 ml (6.31 g、0.0517 mol) を 3 分間かけて滴下した。滴下の間、反応溶液の温度は 5 上昇した。3 時間還流してから放冷し、ロータリエバポレーターを用いて濃縮した。二つのジアステレオマー (I) 及び (II) よりなる粗製の混合物 19.31 g を得、カラムクロマトグラフィー [ 溶出溶媒 : 酢酸エチル / メタノール (9 : 1) ] に付して分別した。収量 : (I) の 4.01 g (21%)、淡褐色固体 ; (II) の 1.55 g (8%)、淡褐色油状物質。

NMR データ I

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): = 12.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 23.9 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 44.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 60.1 (quat  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 62.0 ( $=\text{NCH}_2$ ), 99.4, 104.3, 117.0, 118.6, 132.4, 132.8, 135.6 (tert アリール-C), 108.3, 119.1, 155.2, 162.2 (quat アリール-C), 162.8, 163.5 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

II

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): = 12.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.7 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -), 44.5 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 57.1 (quat  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 69.3 ( $=\text{NCH}_2$ ), 99.6, 104.1, 116.8, 118.9, 132.2, 132.8, 135.9 (tert アリール-C), 108.1, 119.1, 155.4, 161.4, 177.0 (quat アリール-C), 158.0, 168.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

30

【0090】

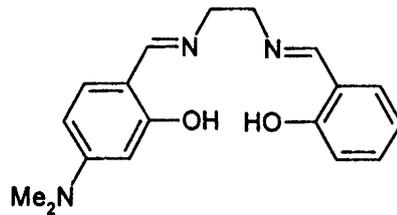
実施例 6 :

N - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - (サリシリデン) - 1, 2 - エチレンジアミン

【0091】

40

## 【化 2 8】



## 【 0 0 9 2】

4 - (ジメチルアミノ) サリシルアルデヒド 5.83 g (35.3 mmol) 及び サリシルアルデヒド 4.36 g (35.3 mmol) をエタノール 30 ml に溶解して 50 に加熱し、エチレンジアミン 2.27 ml (2.03 g, 33.6 mmol) を 2 分間かけて加えた。添加の間、反応温度は約 15 上昇した。生成した懸濁液を 65 で 4 時間加熱した。放冷却後、反応混合物を固化させ暗褐色固体 14.2 g を生成させた。この固体に酢酸エチル/メタノール (9 : 1) の 100 ml を加えて 2 時間撹拌した。固形物を濾取し、2 回、再懸濁した。残留する固体を濾去し、濾液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル 450 g、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール (9 : 1)〕に付して精製した。収量：1.3 g (12%)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): = 39.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 53.3, 60.7 ( $=\text{NCH}_2$ ), 104.3, 117.0, 131.9, 132.1, 132.8, 132.9, 135.0, 135.2, 163.7, 167.3 (tert アリール-C), 118.5, 157.3, 161.6, 162.3 (quat アリール-C), 163.0, 168.0 (C=N).

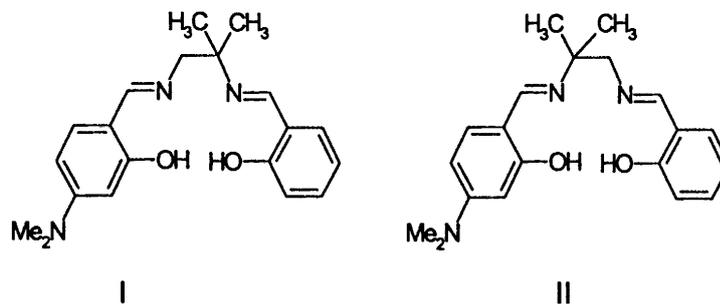
## 【 0 0 9 3】

実施例 7 :

N - 1 - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - 2 - (サリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 I) 及び N - 2 - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - 1 - (サリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 II)

## 【 0 0 9 4】

## 【化 2 9】



## 【 0 0 9 5】

実施例 2 で得られた N - モノ [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン 7.67 g (30.3 mmol) をエタノール 50 ml に溶解して 50 に加熱した。この温度で、サリシルアルデヒド 3.70 g (30.3 mmol) を滴下し、反応溶液を 1 時間還流加熱した。暗褐色の懸濁液を濃縮して粗生成物 10.3 g を得、カラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル 1 kg、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール (9 : 1)〕に付して精製した。収量：(I) の 1.7 g (16%)、帯黄色固体；(II) の 0.81 g (8%)、帯褐色固体。同時に、異性体混合物 2.8 g (28%) を単離した〔 $^1\text{H}$  NMR に基づく組成：(I) の 1.75 g、(II) の 1.17 g〕。

異性体構造式 (I) :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 1.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.00 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.60 (m, 2H,  $=\text{NCH}_2$ ), 6.12, 6.18, 6.83, 6.90, 6.98, 7.21, 7.25 (m, それぞれ 1H, tert アリール-H), 8.03

, 8.32 (s, それぞれ 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 25.0 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 60.2 (quat  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.9 ( $=\text{NCH}_2$ ), 98.8, 103.5, 117.1, 131.4-132.1 (tert アリール-C), 108.8, 153.7 (quat アリール-C), 118.8 (tert アリール-C および quat アリール-C), 161.3 ( $\text{C}=\text{N}$  および quat アリール-C), 165.0 ( $\text{C}=\text{N}$  および quat アリール-C).

異性体構造式 (II):

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 25.5 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 40.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 58.8 (quat C), 70.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 99.2, 103.4, 117.0, 118.6, 131.6, 132.3, 132.9 (tert アリール-C), 108.9, 154.0, 161.6 (quat アリール-C), 159.5, 166.5 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

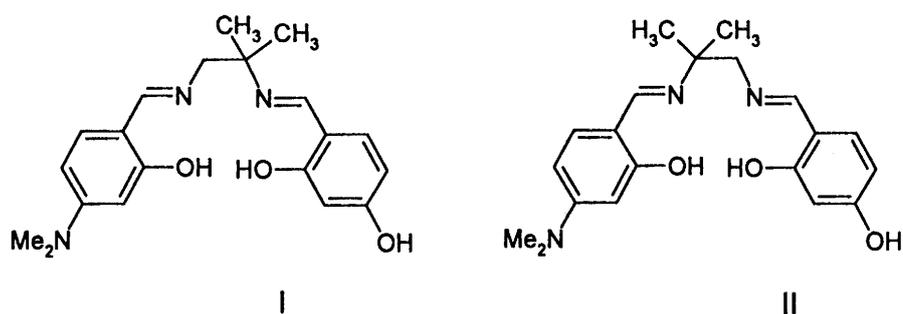
【0096】

実施例 8:

N - 1 - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - 2 - ( 4 - ヒドロキシサリシリデン ) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 I) 及び N - 2 - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - 1 - ( 4 - ヒドロキシサリシリデン ) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 II)

【0097】

【化30】



【0098】

実施例 2 で得られた N - モノ [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン 7.67 g (30.3 mmol) をエタノール 50 ml に溶解して 55 に加熱し、この温度で、固体の 2, 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 4.18 g (30.3 mmol) を加えた。次いで、原料が消失するまで反応混合物を還流加熱した [ TLC モニター、展開溶媒: 酢酸エチル/メタノール (9:1) ]。灰褐色の懸濁液を濃縮し、残渣を高真空下に乾燥して粗生成物 10.8 g を得た。この粗生成物を酢酸エチル/メタノール (9:1) の 50 ml に懸濁して濾過し、濾液を濃縮し (粗生成物 1.38 g)、カラムクロマトグラフィー [ 溶出溶媒: 酢酸エチル/メタノール (9:1) ] に付して分離した。収量: 290 mg (3%)、化合物 (I 及び II) の異性体混合物。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ): = 26.0, 26.1 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -), 40.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 59.2, 59.7 (quat C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.6, 68.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 99.0, 99.2, 103.4, 103.6, 104.1, 104.3, 107.4, 107.7, 133.6, 134.0, 134.3, 134.6 (tert アリール-C), 109.2, 109.4, 112.1, 154.4, 154.5, 162.7, 165.2, 165.5 (quat アリール-C), 161.3, 162.0, 166.3, 166.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

【0099】

実施例 9:

N - 1 - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - 2 - ( 4 - メトキシサリシリデン ) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 I) 及び N - 2 - [ 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン ] - N - 1 - ( 4 - メトキシサリシリデン ) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン (構造式 II)

【0100】

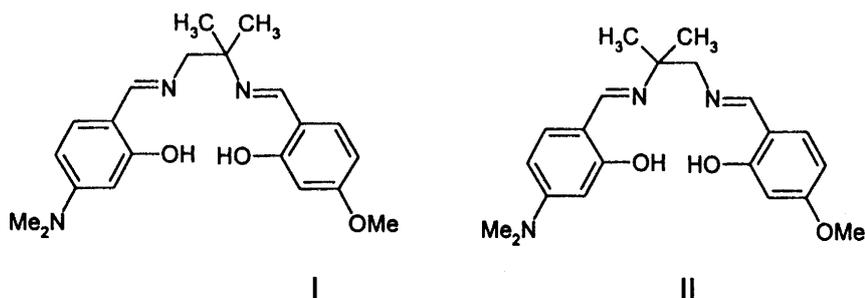
10

20

30

40

## 【化 3 1】



10

## 【 0 1 0 1】

実施例 2 で得られた N - モノ〔 4 - (ジメチルアミノ)サリシリデン〕 - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン 7.67 g (30.27 mmol) をエタノール 50 ml に溶解して 50 に加熱し、この温度で、4 - メトキシサリシルアルデヒド 4.6 g (30.27 mmol) を加えた。この混合物を 2 時間還流し、冷却して濃縮した。得られた褐色の固体 (12.2 g) をカラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル 1 kg、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール (9 : 1)〕に付して精製した。収量：4.69 g (42%)、異性体混合物。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 25.3 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 40.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.6, 59.2 (quat C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.8, 69.2 ( $=\text{NCH}_2$ ), 98.8, 99.2, 101.2, 101.4, 103.4, 103.5, 106.2, 106.4, 132.8, 133.1 (tert アリール-C), 108.7, 108.8, 112.1, 112.3, 153.8, 154.1, 163.7, 164.0, 166.8, 167.5 (quat アリール-C), 159.5, 160.2, 165.0, 165.5 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

20

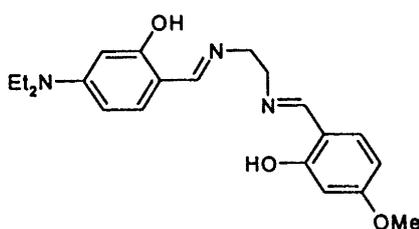
## 【 0 1 0 2】

実施例 10 :

N -〔 4 - (ジメチルアミノ)サリシリデン〕 - N - (4 - メトキシサリシリデン) - 1, 2 - エチレンジアミン

## 【 0 1 0 3】

## 【化 3 2】



30

## 【 0 1 0 4】

エチレンジアミン 3.87 g (0.0644 mol) をエタノール 300 ml に溶解して反応容器に入れ、エタノール 60 ml に溶解した 4 - N - (ジエチルアミノ)サリシルアルデヒド 12.45 g (0.0644 mol) の溶液を、室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。この混合物を 2 時間還流加熱し、室温に冷やした後、エタノール 25 ml に溶解した 4 - メトキシサリシルアルデヒド 9.8 g (0.0644 mol) の溶液をゆっくり滴下した。次いで、反応混合物を 1 時間還流加熱し、徐々に放冷して室温で 8 時間攪拌した。得られた黄色の懸濁液を減圧下に濃縮し、濃縮液をカラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール (9 : 1)〕に付して精製し、非対称の配位子を橙色油状物質として単離した。収量：4.00 g (17%)。

40

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 12.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 44.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.1, 58.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 98.0, 101.2, 103.1, 106.3, 132.9, 133.0 (tert アリール-C), 108.3, 112.3, 151.5, 163.5 (quat アリール-C), 164.5, 165.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

## 【 0 1 0 5】

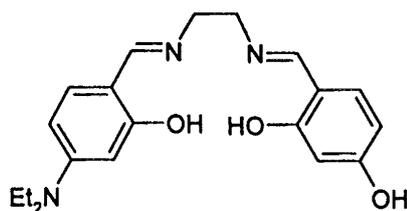
実施例 11 :

50

N - [ 4 - (ジエチルアミノ)サリシリデン ] - N - ( 4 - ヒドロキシサリシリデン )  
- 1 , 2 - エチレンジアミン

【 0 1 0 6 】

【 化 3 3 】



10

【 0 1 0 7 】

4 - N - (ジエチルアミノ)サリシルアルデヒド 6 . 0 9 g ( 3 1 . 5 mmol ) 及び 2 , 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 4 . 3 5 g ( 3 1 . 5 mmol ) をエタノール 3 0 ml に加え、この混合物を 5 0 に加熱し、エチレンジアミン 2 ml ( 1 . 8 0 g 、 3 0 mmol ) を 2 分間かけて加えた。この添加の間、反応温度は約 1 0 上昇した。反応混合物を 6 5 に 4 時間加熱し、冷却後、濃縮して暗褐色油状物質 1 4 . 2 g を得た。この油状物質を酢酸エチル/メタノール ( 9 : 1 ) 混液 1 0 0 ml と混合し、得られた混合物を 2 時間撹拌した。懸濁液を濾過して濾液を濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル 4 5 0 g 、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール ( 9 : 1 ) 〕に付して精製した。収量： 1 . 1 8 g ( 1 1 % ) 、橙色油状物質。

20

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): = 13.4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 44.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 57.9, 58.6 ( $=\text{NCH}_2$ ), 98.2, 103.5, 103.7, 107.8, 134.0, 134.3 (tert アリール-C), 108.6, 112.0, 126.3, 152.0, 162.8, 166.2 (quat アリール-C), 165.7, 166.6 (C=N).

【 0 1 0 8 】

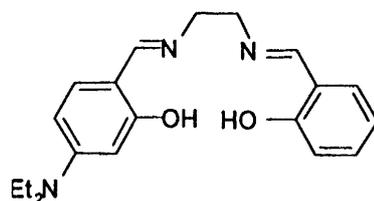
実施例 1 2 :

N - [ 4 - (ジエチルアミノ)サリシリデン ] - N - (サリシリデン) - 1 , 2 - エチレンジアミン

【 0 1 0 9 】

【 化 3 4 】

30



【 0 1 1 0 】

4 - N - ジエチルアミノサリシルアルデヒド 1 0 g ( 5 1 . 7 mmol ) 及びサリシルアルデヒド 6 . 3 1 g ( 5 1 . 7 mmol ) をエタノール 5 0 ml に溶解し、室温でエチレンジアミン 3 . 1 g ( 5 1 . 7 mmol ) を加えた。この添加の間、溶液は約 4 0 昇温した。反応溶液を 7 0 に 3 時間加熱してから放冷して濃縮し、赤味がかかった褐色油状物質 2 1 . 6 g を得た。粗生成物をカラムクロマトグラフィー〔固定相：シリカゲル 1 kg 、溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール ( 2 0 : 1 ) 〕に付して精製した。収量： 1 . 5 g ( 8 . 5 % ) 。

40

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): = 13.5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 46.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 53.3, 60.7 ( $=\text{NCH}_2$ ), 100.5, 105.7, 118.5, 120.3, 132.8, 133.5, 137.0 (tert アリール-C), 109.6, 156.6, 164.5, 177.2 (quat 芳香族), 163.0, 169.5 (C=N).

【 0 1 1 1 】

実施例 1 3 :

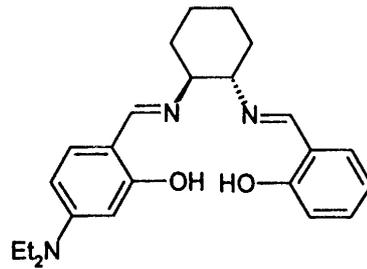
( R , R ) - N - [ 4 - (ジエチルアミノ)サリシリデン ] - N - (サリシリデン) -

50

## 1, 2 - シクロヘキサンジアミン

【0112】

【化35】



10

【0113】

Tetrahedron Letters 39, 4199-4202 (1998)に記載の方法に準じて製した(R,R)-N-モノ(サリシリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミン0.2g(0.916mmol)をエタノール20mlに溶解して製造した透明な黄色溶液に、エタノール20mlに溶解した4-N-(ジエチルアミノ)サリシルアルデヒド177mg(0.916mmol)の溶液を室温で滴下した。暗赤色の反応溶液を60℃で4時間加熱してから室温まで放冷し、ロータリエバポレーターを用いて注意しながら濃縮した。赤色固体として得られた粗生成物386mgをカラムクロマトグラフィー(固定相:シリカゲル30g、溶出溶媒:酢酸エチル)に付して精製した。収量:124.0mg(34%)、蜂蜜色の蜂の巣様結晶。

20

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.2, 24.4, 33.2, (シクリル  $\text{CH}_2$ ), 44.4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 70.9, 72.9 (tert シクリル CH), 97.9, 103.0, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.9 (tert アリール-C), 108.2, 118.8, 151.3, 164.6, 165.3 (quat アリール-C), 161.1, 162.8 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

【0114】

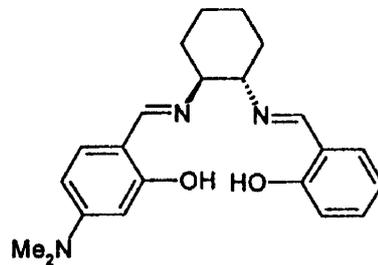
実施例14:

(R,R)-N-[4-(ジメチルアミノ)サリシリデン]-N-(サリシリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミン

【0115】

【化36】

30



【0116】

上記の実施例の方法に準じ、(R,R)-N-モノ(サリシリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミン0.5g(2.29mmol)を4-N-(ジメチルアミノ)サリシルアルデヒド0.378g(2.29mmol)と反応させた。同様な後処理を行って粗生成物(829mg)を得、カラムクロマトグラフィー〔固定相:シリカゲル、溶出溶媒:酢酸エチル/メタノール(9:1)〕に付して分離精製した。収量:318mg、淡黄色固体。

40

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.2, 24.4, 33.2, (シクリル  $\text{CH}_2$ ), 40.0 (N- $\text{CH}_3$ ), 71.1, 72.9 (tert シクリル CH), 98.7, 103.4, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.6 (tert アリール-C), 108.7, 118.7, 153.6, 161.1 (quat アリール-C), 163.2, 164.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

【0117】

実施例15:

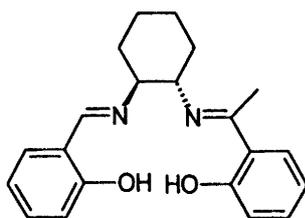
(R,R)-N-(2-ヒドロキシアセトフェノン)-N-(サリシルアルデヒド)-

50

1, 2 - シクロヘキサンジアミン

【0118】

【化37】



10

【0119】

(R, R) - N - モノ ( サリシリデン ) - 1, 2 - シクロヘキサンジアミン 0.5 g ( 2.29 mmol ) をエタノール 50 ml に溶解し、エタノール 50 ml に溶解した 2 - ヒドロキシアセトフェノン 0.32 g ( 2.29 mmol ) の溶液を滴下した。この混合物を 8 時間還流加熱した。反応混合物を冷却して濃縮し、褐色の固体 714 mg を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィー〔溶出溶媒：トルエン / 酢酸エチル ( 3 : 1 ) 〕に付して精製した。収量：215.6 mg ( 28% )、黄色シロップ。

$^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) : = 14.7 (  $\text{CH}_3$  ), 24.2, 24.3, 32.3, 33.1 ( シクリル  $\text{CH}_2$  ), 62.3, 73.7 ( tert シクリル CH ), 116.8, 117.1, 118.6, 118.7, 128.3, 131.6, 132.3, 132.4 ( tert アリール - C ), 119.2, 160.9, 163.9, 170.8 ( quat アリール - C ), 164.8 (  $\text{C}=\text{N}$  ).

20

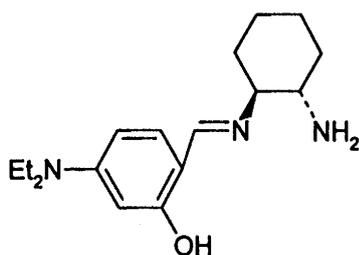
【0120】

実施例 16 :

( R, R ) - N - モノ [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - 1, 2 - シクロヘキサンジアミン

【0121】

【化38】



30

【0122】

トランス - 1, 2 - ジアミノヘキサン 3.95 g ( 34.55 mmol ) をクロロホルム 770 ml に溶解し、モレキュラーシーブ ( 4 ) の 50 g と混ぜて - 3 に冷やした。この温度で、クロロホルム 250 ml に溶解した 4 - N - ( ジエチルアミノ ) サリシルアルデヒド 6.68 g ( 34.55 mmol ) の溶液を 5 時間かけて滴下した。添加後、反応溶液を室温まで昇温させて 8 時間攪拌し、反応の経過を TLC [ 展開溶媒 : 酢酸エチル / メタノール ( 8 : 1 ) ] でモニターした。反応終了後、反応溶液を濾過して濃縮し、粗生成物 9.9 g ( 100% ) を得、更に精製することなく次の反応に使用した。

40

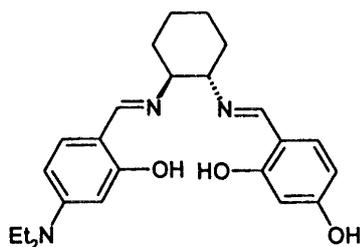
【0123】

実施例 17 :

( R, R ) - N - [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - N - ( 4 - ヒドロキシサリシリデン ) - 1, 2 - シクロヘキサンジアミン

【0124】

## 【化39】



## 【0125】

10

(R,R)-N-モノ〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-1,2-シクロヘキサジアミン 2.5 g (8.64 mmol) をエタノール 200 ml に懸濁し、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.19 g (8.64 mmol) の溶液を 45 分かけて室温で滴下した。この懸濁液を 60 で 4 時間加熱した後、室温に冷やし、生成した帯褐色の橙色溶液を濃縮乾固した。粗生成物 (3.5 g) をカラムクロマトグラフィー〔溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール (9:1)〕に付して分割した。収量：570 mg (16%)、黄橙色固体。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 12.4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 23.8, 32.7, 32.8 (シクリル- $\text{CH}_2$ ), 43.7 ( $\text{CH}_3\text{C}$   $\text{H}_2$ ), 70.2, 70.6 (tert シクリル CH), 97.1, 102.3, 102.7, 106.7, 132.8, 133.1 (tert アリール-C), 107.6, 111.1, 150.7, 161.4, 163.9 (quat アリール-C), 163.1, 163.8 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

20

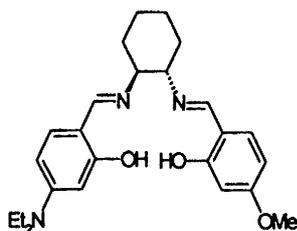
## 【0126】

実施例 18:

(R,R)-N-[4-(ジエチルアミノ)サリシリデン]-N-(4-メトキシサリシリデン)-1,2-シクロヘキサジアミン

## 【0127】

## 【化40】



30

## 【0128】

(R,R)-N-モノ〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-1,2-シクロヘキサジアミン 2.5 g (8.64 mmol) をエタノール 200 ml に懸濁し、エタノール 200 ml に溶解した 4-メトキシサリシルアルデヒド 1.3 g (8.64 mmol) の溶液を 45 分かけて室温で滴下した。反応溶液を 60 で 4 時間加熱し、室温に冷やした後、濃縮乾固した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー〔溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール (9:1)〕に付して精製した。収量：500 mg (14%)、徐々に結晶化する帯赤色橙色油状物質。

40

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 12.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.3, 33.2 (シクリル- $\text{CH}_2$ ), 44.4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.9, 71.5, 71.6 (tert シクリル CH), 98.0, 101.1, 103.0, 106.1, 106.2, 132.9 (tert アリール-C), 108.2, 112.3, 151.3, 165.5 (quat アリール-C), 162.9, 163.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

## 【0129】

マンガン錯体の合成:

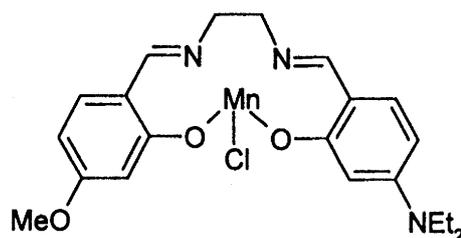
実施例 19:

50

〔N - { 4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン } - N - ( 4 - メトキシサリシリデン )  
- 1 , 2 - エチレンジアミナト〕マンガン ( III ) - クロリド

【 0 1 3 0 】

【 化 4 1 】



10

【 0 1 3 1 】

実施例 10 で得られた配位子 200 mg ( 0 . 5 4 1 mmol ) をエタノール 1 ml に溶解し、透明な橙色溶液に酢酸マンガン ( II ) 4 水和物 133 mg ( 0 . 5 4 1 mmol ) を加えた。溶液の色調は暗赤色に変化し、沈殿物を形成した。この混合物を 70 で 4 時間加熱して沈殿物を溶解した。次いで、ロータリエバポレーターを用いて反応溶液を濃縮乾固した。得られた固体 306 mg を蒸留水 1 ml に溶解し、塩化ナトリウム 0 . 5 4 g を加えて生成物を沈殿させ、10 分間攪拌し、濾取して真空下に 50 で乾燥した。収量 : 220 mg ( 89 % )、帯赤色黒色固体。

20

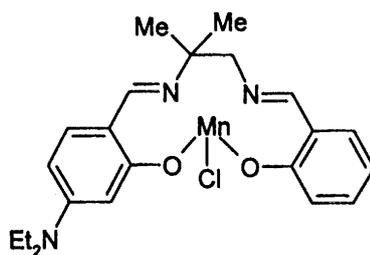
【 0 1 3 2 】

実施例 20 :

〔N - 2 - { 4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン } - N - 1 - ( サリシリデン ) - 2 -  
- メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミナト〕マンガン ( III ) - クロリド

【 0 1 3 3 】

【 化 4 2 】



30

【 0 1 3 4 】

実施例 5 で得られた配位子 ( II ) の 1 . 2 g ( 3 . 2 5 mmol ) をエタノール 65 ml に溶解し、この黄橙色溶液に酢酸マンガン ( II ) 4 水和物 0 . 8 0 g ( 3 . 2 5 mmol ) を室温で加えた。溶液の色調は赤色に変化した。反応混合物を 65 ~ 70 で 4 時間加熱して濃縮乾固した。残渣を蒸留水 65 ml に溶解し、塩化ナトリウム 3 . 2 5 g を加えて錯体を沈殿させ、濾取して単離し、恒量になるまで高真空下に 50 で乾燥した。収量 : 1 . 1 g ( 74 % )、赤味がかかった褐色固体。

40

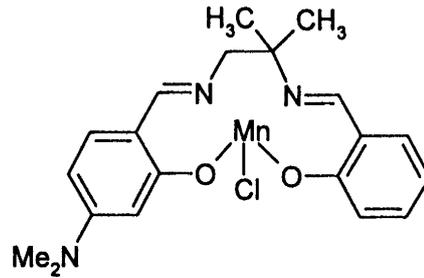
【 0 1 3 5 】

実施例 21 :

〔N - 1 - { 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン } - N - 2 - ( サリシリデン ) - 2 -  
- メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミナト〕マンガン ( III ) - クロリド

【 0 1 3 6 】

## 【化 4 3】



10

## 【 0 1 3 7】

実施例 7 で得られた配位子 (I) の 1 g (2.95 mmol) をエタノール 60 ml に懸濁し、酢酸マンガン (II) 4 水和物 0.72 g (2.95 mmol) を加えた。実施例 20 の方法に準じ、反応及び後処理を行った (塩化ナトリウム 6 g を加えて沈殿させた)。収量: 92.4 mg (73%)、帯赤色褐色固体。

## 【 0 1 3 8】

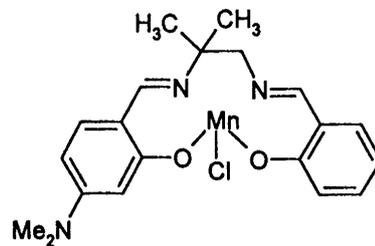
実施例 22:

〔N - 2 - {4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン} - N - 1 - (サリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1, 2 - ジアミン} マンガン (III) - クロリド

## 【 0 1 3 9】

20

## 【化 4 4】



## 【 0 1 4 0】

30

実施例 7 で得られた配位子 (II) の 52.9 mg (1.56 mmol) をエタノール 30 ml に溶解し、酢酸マンガン (II) 4 水和物 38.0 mg (1.56 mmol) と反応させ、実施例 20 の方法に準じ、塩化ナトリウム 3.1 g を加えて生成物を沈殿させた。収量: 92.9 mg。この金属錯体は塩化ナトリウムを含んでいたが、更に精製することなく使用した。

## 【 0 1 4 1】

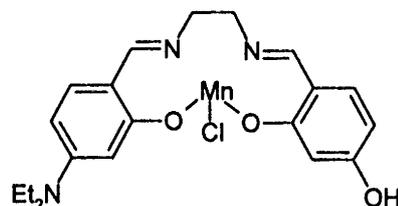
実施例 23:

〔N - {4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン} - N - (4 - ヒドロキシサリシリデン) - 1, 2 - エチレンジアミン} マンガン (III) - クロリド

## 【 0 1 4 2】

40

## 【化 4 5】



## 【 0 1 4 3】

実施例 11 で得られた配位子 30.0 mg (0.844 mmol) をエタノール 17 ml に懸濁し、この懸濁液に酢酸マンガン (II) 4 水和物 20.7 mg (0.844 mmol) を加えた。赤色

50

への色調変化があった。反応混合物を30分間還流加熱してから65～70℃に3時間保持した。この溶液を濃縮して生成させた固形物41.9mgを蒸留水17mlに溶解し、塩化ナトリウム0.84gを加えて錯体を沈殿させ、濾取して乾燥した。収量：31.4mg(84%)、暗赤色固体。

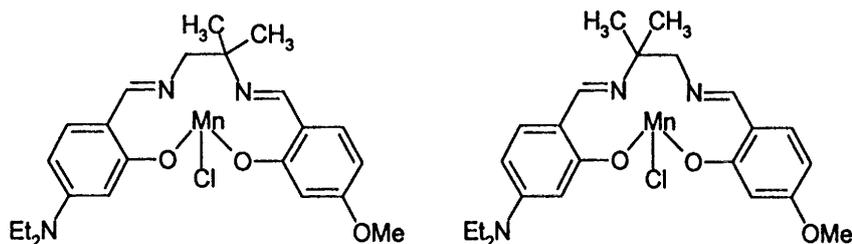
【0144】

実施例24：

〔N-1-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-2-(4-メトキシサリシリデン)-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン〕マンガン(III)-クロリド(構造式I)及び〔N-2-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-1-(4-メトキシサリシリデン)-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン〕マンガン(III)-クロリド(構造式II)

【0145】

【化46】



【0146】

実施例3で得られた配位子(異性体の混合物)の3g(7.5mmol)をエタノール150mlに溶解し、この淡褐色溶液(高レベルの希釈度では黄色)に酢酸マンガン(II)4水和物1.85g(7.5mmol)を加えた。色調は直ちに赤色に変化した。透明な溶液を65～70℃に4時間加熱し、冷却後、濃縮した。得られた暗赤色油状物質(4.33g)を蒸留水150mlに溶解し、塩化ナトリウム7.5gを加えて錯体を沈殿させ、濾過して単離し、乾燥した。収量：2.68g(73%)、暗赤色固体、異性体の混合物。

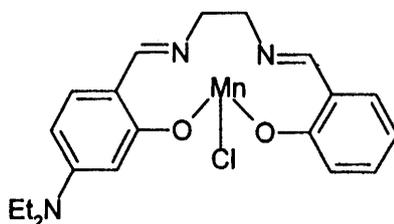
【0147】

実施例25：

〔N-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-(サリシリデン)-1,2-エチレンジアミン〕マンガン(III)-クロリド

【0148】

【化47】



【0149】

実施例12で得られた配位子194mg(0.57mmol)をエタノール10mlに溶解し、酢酸マンガン(II)4水和物140mg(0.57mmol)を加えた。帯赤色褐色から血赤色への色調変化があった。反応溶液を3時間還流下に沸騰させ、一夜攪拌しながら放置し、更に3時間加熱した。冷却後、反応溶液を濃縮乾固して残渣を蒸留水10mlに溶解し、塩化ナトリウム1.5gを加えて生成物を沈殿させ、濾過して単離し、高真空下に乾燥した。この生成物は塩化ナトリウムを含んでいたが、更に精製することなしに使用した。

【0150】

実施例26：

10

20

30

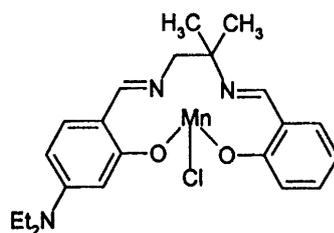
40

50

〔N - 1 - { 4 - (ジエチルアミノ) サリシリデン } - N - 2 - (サリシリデン) - 2 -  
- メチルプロパン - 1 , 2 - エチレンジアミン } マンガン ( III ) - クロリド

【 0 1 5 1 】

【 化 4 8 】



10

【 0 1 5 2 】

実施例 5 で得られた配位子 ( I ) の 1 . 5 g ( 4 . 0 8 mmol ) をエタノール 8 0 ml に溶解し、酢酸マンガン ( II ) 4 水和物 1 . 0 g ( 4 . 0 8 mmol ) を加えた。得られた溶液を 6 5 °C で 2 時間加熱した。冷却後、反応溶液を濃縮乾固して残渣を蒸留水 8 0 ml に溶解し、塩化ナトリウム 4 . 1 g を加えて生成物を沈殿させ、濾過して単離し、高真空下に乾燥した。収量 : 1 . 5 1 g ( 8 1 % ) 。

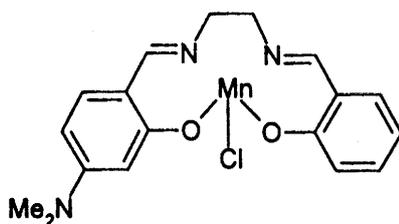
【 0 1 5 3 】

実施例 2 7 :

〔 N - { 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン } - N - ( サリシリデン ) - 1 , 2 - エチレンジアミン } マンガン ( III ) - クロリド

【 0 1 5 4 】

【 化 4 9 】



30

【 0 1 5 5 】

実施例 6 で得られた配位子 1 1 0 mg ( 0 . 3 5 3 mmol ) をエタノール 5 ml に溶解し、酢酸マンガン ( II ) 4 水和物 8 6 . 5 mg ( 0 . 3 5 3 mmol ) を加えた。得られた赤褐色の溶液を 6 5 °C で 2 時間加熱した。冷却後、反応溶液を濃縮乾固して残渣を蒸留水 5 ml に溶解し、塩化ナトリウム 2 0 0 mg を加えて生成物を沈殿させ、濾過して単離し、高真空下に乾燥した。収量 : 6 1 mg ( 4 3 % ) 。

【 0 1 5 6 】

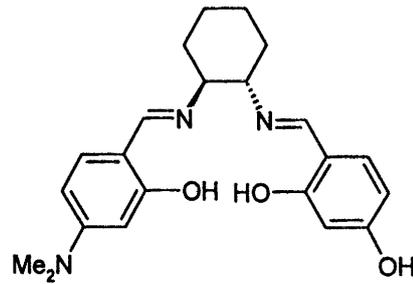
実施例 2 8 :

( R , R ) - N - { 4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン } - N - ( 4 - ヒドロキシサリシリデン ) - 1 , 2 - シクロヘキサンジアミン

【 0 1 5 7 】

40

【化50】



10

【0158】

(R,R)-N-モノ(4-ジメチルアミノサリシリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミン 2.5 g (9.56 mmol) をエタノール 225 ml に溶解し、エタノール 225 ml に溶解した 2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド 1.321 g (9.56 mmol) の溶液を室温で 45 分かけて滴下した。反応溶液を 60 で 4 時間加熱し、冷却後、生成した赤味を帯びた褐色溶液を濃縮乾固した。粗生成物(約 5 g) をカラムクロマトグラフィー〔溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール(9:1)〕に付して分割した。収量：1.09 g (30%)、黄橙色固体。

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): = 23.7, 32.7, 32.8 (シクリル  $\text{CH}_2$ ), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 70.3, 70.7 (tert. シクリル CH), 97.9, 102.3, 103.2, 106.7, 132.5, 133.1 (tert. アリール-C), 108.1, 111.1, 153.1, 161.4 (quart. アリール-C), 163.4, 163.9 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

20

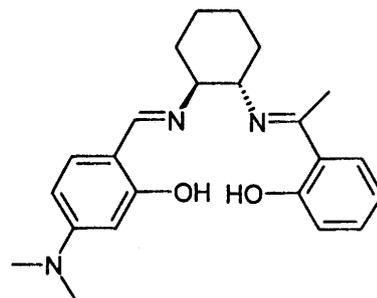
【0159】

実施例 29:

(R,R)-N-[4-(ジメチルアミノ)サリシルアルデヒド]-N-(2-ヒドロキシアセトフェノン)-1,2-シクロヘキサンジイミン

【0160】

【化51】



30

【0161】

(R,R)-N-モノ(4-ジメチルアミノサリシリデン)-1,2-シクロヘキサンジアミン 2.5 g (9.56 mmol) をエタノール 225 ml に溶解し、エタノール 225 ml に溶解した 2-ヒドロキシアセトフェノン 1.30 g (9.56 mmol) の溶液を滴下した。反応溶液を 60 で 8 時間加熱した。生成した赤味を帯びた褐色の透明な溶液を室温で、更に 4 時間攪拌し、高真空下に濃縮乾固した。粗生成物(3.6 g、暗赤色油状物質) をカラムクロマトグラフィー〔溶出溶媒：酢酸エチル/メタノール(9:1)〕に付して分割した。収量：1.60 g (44%)、帯赤色橙色泡状物質。

40

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): = 14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 24.2, 24.3, 32.4, 33.2 (シクリル  $\text{CH}_2$ ), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 62.3, 72.2 (tert. シクリル CH), 98.6, 103.4, 116.8, 118.6, 128.3, 132.3, 132.7 (tert. アリール-C), 108.6, 119.1, 153.6, 164.3, 170.9 (quart. アリール-C), 163.2 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$  (379.5)

【0162】

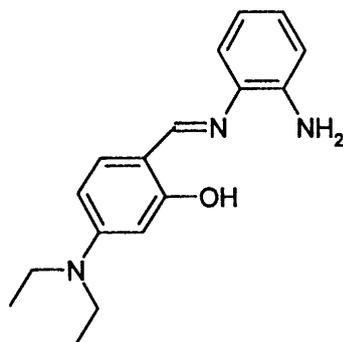
50

実施例 30 :

N - モノ [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - 1 , 2 - フェニレンジアミン

【 0 1 6 3 】

【 化 5 2 】



10

【 0 1 6 4 】

1, 2 - フェニレンジアミン 1.927 g ( 17.64 mmol ) をエタノール 18 ml に溶解し、4 - ( N , N - ジエチルアミノ ) サリシルアルデヒド 3.479 g ( 17.64 mmol ) を少しずつ 5 で加え、温度を 10 以下に保持した。生成した暗赤色の懸濁液を室温で 8 時間攪拌して、減圧下に濃縮乾固した。粗生成物 ( 6.34 g ) をカラムクロマトグラフィー [ 溶出溶媒 : n - ヘキサン / 酢酸エチル ( 65 : 35 ) ] に付して分離した。

20

収量 : 1.27 g ( 26% )、黄金色の黄色結晶。

$^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) : = 12.7 (  $\text{CH}_3$  ), 44.6 (  $\text{CH}_2$  ), 97.6, 103.7, 115.4, 118.2, 118.8, 126.6, 133.7 ( tert. アリール-C ), 109.3, 136.4, 140.4, 151.6, 163.2 ( quart. アリール-C ), 160.9 ( C=N ).

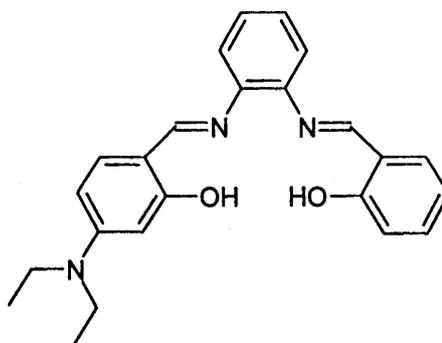
【 0 1 6 5 】

実施例 31 :

N - [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - N - ( サリシリデン ) - 1 , 2 - フェニレンジアミン

【 0 1 6 6 】

【 化 5 3 】



40

【 0 1 6 7 】

実施例 30 で得られた N - モノ [ 4 - ( ジエチルアミノ ) サリシリデン ] - 1 , 2 - フェニレンジアミン 0.3 g ( 1.06 mmol ) をエタノール 2 ml に懸濁した黄褐色の懸濁液に、サリシルアルデヒド 129 mg ( 112  $\mu\text{l}$  , 1.06 mmol ) を 60 で滴下した。反応溶液を 75 で 5 時間攪拌し、室温に冷やして濃縮乾固した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー [ 溶出溶媒 : n - ヘキサン / 酢酸エチル ( 65 : 35 ) ] に付して分離した。収量 : 139 mg ( 34% )、無色油状物質。

$^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) : = 11.7 (  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$  ), 44.4 (  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$  ), 97.0, 102.4 ( tert. アリール-H ), 116.5-119.0, 125.1, 126.6, 130.0-132.0 ( tert. アリール-C ), 108.3, 118.3, 141.1, 141.4, 151.2, 160.3 ( quart. アリール-C ), 159.5, 162.4 ( C=N ).

50

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (387.5)

【0168】

実施例32:

非対称及び対称のマンガン(III)-サレン錯体混合物の製造

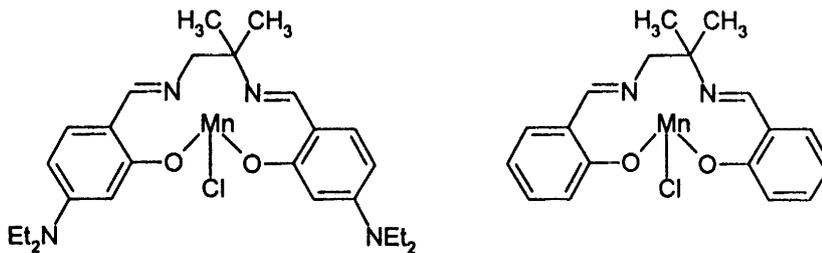
記載の非対称サレン錯体は、複雑な精製をすることなく、異なる金属錯体の混合物として使用することができる。

実施例5で得られた粗製の混合物4.74gをエタノール250mlに溶解して透明な褐色の溶液とし、酢酸マンガン(II)4水和物3.17g(12.9mmol)を加えた。反応液の色調は赤に変化した。反応混合物を65~70℃で4時間加熱してから濃縮乾固した。生成した固体を蒸留水250mlに溶解し、塩化ナトリウム26gを加えて塩析して真空下に乾燥した。この粗製混合物は、実施例20及び26で得られた非対称の金属錯体及び

10

【0169】

【化54】



20

【0170】

の対称配位子の金属錯体を含んでいた。

【0171】

実施例33:

触媒の有効性を調べるために、DTI効率を測定した。DTI(Dye transfer inhibition; 染料移動障害)効率aは、以下のパーセントとして定義される:

$$a = \left( \frac{Y(E) - Y(A)}{Y(W) - Y(A)} \right) * 100$$

式中、Y(W)、Y(A)及びY(E)は、その順に、白色材料、触媒を添加せずに処理した材料及び触媒を添加して処理した材料のCIE明度である。a=0は、洗濯液への添加が染料移動を制御しない完全に無効な製品の特性を表す。一方、a=100%は、白色の生地染色を完全に抑制する完全な触媒に相当する。

30

【0172】

試験データは、次の試験系を用いて決定した: 白色綿織物7.5gを洗濯液80ml中で処理する。この洗濯液は、7.5g/lの濃度で標準の洗剤ECEリン酸なし(456 IEC)EMPA(スイス)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の8.6mmol/l及び試験染料溶液を含んでいる。洗濯の方法は、LINITEST装置の計量カップ中、40℃で30分間行う。このテストで、触媒は所定の濃度で標準通りに用いた。

【0173】

試験染料として、以下の市販で得られる染料を使用した:

- 染料1 (F1) Direct Brown 172
- 染料4 (F4) Reactive Blue 238
- 染料6 (F6) Reactive Black 5
- 染料8 (F8) Direct Blue 71
- 染料9 (F9) Direct Black 22
- 染料10 (F10) Anionic Blue 113
- 染料13 (F13) Disperse Violet 1
- 染料14 (F14) Reactive Blue 19

40

【0174】

50

試料の反射スペクトルは、SPECTRAFLASH 2000 (Mn錯体) を用いて測定し、CIEの標準法によって明度 (D65/10) に変換した。

【0175】

下記の表は実施例24で得られた触媒 (Mn錯体) を用いた結果を示した。表は、上記の実施条件下で触媒濃度の関数としてDTI効果 (a) を示している。

【0176】

【表1】

**表1**

触媒濃度 $\mu\text{mol/l}$	DTI効果 (a)	
	染料1	染料2
5	62	76
20	85	90
30	89	90
50	91	91

10

20

【0177】

下記の表は、実施例24で得られた触媒は、各種クラスの染料の再沈殿を非常に有効に防止することを示す。ここに記載する数値は、 $50 \mu\text{mol/l}$ の触媒濃度及び上記と同じ実験条件に関連している。

【0178】

【表2】

**表2**

試験染料	染料濃度 $\text{mg/l}$	DTI効果 (a)
Direct Brown 172 250%	10	91
Reactive Blue 238 100%	6	91
Reactive Black 5 133%	12	95
Direct Black 022 400%	6	85
Reactive Black 19 (Special) 100%	20	100
Anionic Blue 113 180%	6	99
Disperse Violet 1 100%	6	86

30

40

【0179】

触媒は、20 のみの実施温度でさえも、40 で見られた保護作用の大多数が保持されるもう一つの特徴を有している。

50

【 0 1 8 0 】

【 表 3 】

表 3:

触媒濃度 μmol/l	DTI効果 (a)	
	染料 1	染料 2
5	57	78
20	80	89
30	84	90
50	85	87

10

【 0 1 8 1 】

触媒は、着色された洗濯物に関して許容される損傷の均衡を特徴とする。染料損傷に関しては、高度に感受性であることが知られている染料を用いる場合にも、分解はT A E D - 活性化漂白系で見られるのと同程度の量に過ぎない。酸素漂白剤の領域で、従来、後者は許容される損傷 / 利益の均衡を有すると考えられている。上記のように用いられる場合、以下の染料損失百分率は5回の処理後に見られる。

20

【 0 1 8 2 】

【 表 4 】

表 4

試験染料	触媒喪失 %	
	触媒 50 μmol/l	TAED
Vat Brown 1	11	2
Reactive Brown 17	16	15
Reactive Red 123	14	13
Direct Blue 85	22	14

30

【 0 1 8 3 】

染色された材料に及ぼす繊維損傷に関して、触媒は引用したT A E D系よりも優れた均衡を示す。上記のように用いられる場合、以下の相対的D P低下は、5回の処理後に見られる。

40

【 0 1 8 4 】

【表 5】

表 5:

試験染料	相対的DP低下 %	
	触媒 50 $\mu\text{mol/l}$	TAED
Reactive Brown 017	2	5
Vat Brown 001	9	19
Reactive Red 123	4	7
Direct Blue 085	10	15

10

【0185】

実施例 34 :

以下の単離された配位子を用いて実施したDTIスクリーニングは、本来の方法によってスクリーニングする直前にマンガン錯体に変換され、表6に示す結果を与えた。

【0186】

【表 6】

20

表 6:

実施例からの 配位子のMn錯体	a (%) 10 $\mu\text{M}$ (F1)	a (%) 20 $\mu\text{M}$ (F1)	a (%) 10 $\mu\text{M}$ (F4)	a (%) 20 $\mu\text{M}$ (F4)
4	70	77	74	84
8	74	81	77	79
9	72	79	75	80
13		76		53
14	82	85	84	88
15		73		
17	86	86	87	86
18	85	88	80	90

30

【0187】

表7に、単離されたMn錯体を用いてDTIスクリーニングを実施した場合に得られた結果を示した。

40

【0188】

【表 7】

表 7:

実施例からの マンガン錯体	a (%) 10 $\mu$ M (F1)	a (%) 20 $\mu$ M (F1)	a (%) 10 $\mu$ M (F4)	a (%) 20 $\mu$ M (F4)
19	78	87	85	93
20	86	91	94	87
21		80		62
22		90		96
23	62	89	82	95
24	81	88	95	94
25	80	89	90	95
26	77	81	83	86
27	78	77	54	72
28				

10

20

【 0 1 8 9 】

実施例 3 5 :

記載された非対称のサレン錯体は、過酸化濃度を減少した場合にも優れた作用を呈する。過酸化濃度を 8 . 6 mM から 0 . 1 7 mM に減らした場合にも、D T I 効果は十分に維持されている。以下の表 8 に、過酸化物を減らした場合、実施例 2 0 で得られた金属錯体の効果を示した。

【 0 1 9 0 】

30

【表 8】

表 8:

染料	a [%] 0.17 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	a [%] 0 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	a [%] 8.6 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
F1	82	48	90
F4	93	55	95
F6	93	54	95
F8	79	1	75
F9	83	48	85
F10	90	71	95
F13	89	65	85
F14	93	31	95

10

20

【手続補正書】

【提出日】平成20年9月22日(2008.9.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

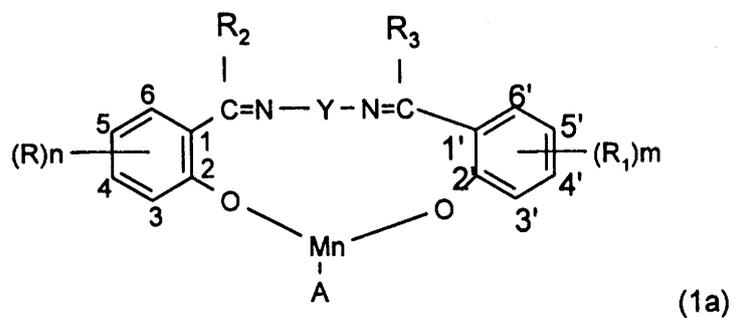
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1a):

【化4】



(式中、

nは、0、1、2又は3であり、

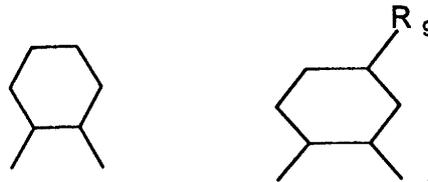
mは、1、2又は3であり、

Aは、アニオンであり；

Yは、直鎖若しくは分岐鎖の式  $- [C(R_5)_2]_r -$  (ここで、rは、1～8の整数であり、そしてR<sub>5</sub>基は、互いに独立して、水素又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルである)のアルキレ

ン基、 $-CX=CX-$ （ここで、 $X$ は、シアノ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル又はジ（直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル）-アミノである）、 $-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$ （ここで、 $R_4$ は、水素又は $C_1 - C_4$ アルキルであり、そして $q$ は、1、2、3又は4である）であるか、又は下記式：

【化5】



の1, 2 - シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

【化6】



（上記式中、

$R_9$ は、 $SO_3H$ 、 $CH_2OH$ 又は $CH_2NH_2$ である）

の1, 2 - アリーレン基のいずれかであり、

$R$ 及び $R_1$ は、互いに独立して、シアノ、ハロゲン、 $OR_5$ 若しくは $COOR_5$ （ここで、 $R_5$ は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキルである）、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル、直鎖若しくは分岐鎖の、かつ部分的にフルオロ若しくはペルフルオロ化 $C_1 - C_8$ アルキル、 $NHR_6$ 若しくは $NR_6R_7$ （ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_{12}$ アルキルであるか、又は $R_6$ と $R_7$ は、それらと結合する窒素原子と一緒にあって、5 - 、6 - 若しくは7 - 員環（それらは、ヘテロ原子を更に含んでいてもよい）を形成する）、又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル -  $R_8$ （ここで、 $R_8$ は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 若しくは $NHR_6R_7$ 、又は $NH_2$ である）、又は $-N^+R_4R_6R_7$ （ここで、 $R_4$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、上記と同義である）であり、

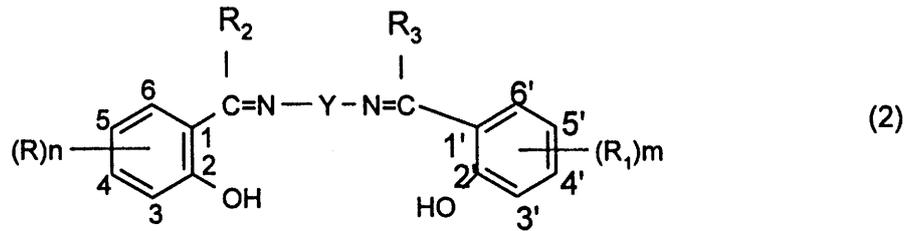
$R_2$ 及び $R_3$ は、互いに独立して、水素、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキル又は非置換アリール、あるいはシアノ、ハロゲン、 $OR_5$ 若しくは $COOR_5$ （ここで、 $R_5$ は、水素又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_4$ アルキルである）、又はニトロ、直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル、 $NHR_6$ 若しくは $NR_6R_7$ （ここで、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一若しくは異なり、かつそれぞれ直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_{12}$ アルキルであるか、又は $R_6$ と $R_7$ は、それらに結合する窒素原子と一緒にあって、5 - 、6 - 若しくは7 - 員環（それらは、ヘテロ原子を更に含んでいてもよい）を形成する）、又は直鎖若しくは分岐鎖の $C_1 - C_8$ アルキル -  $R_8$ （ここで、 $R_8$ は、上記の意味を有する、 $OR_5$ 、 $COOR_5$ 若しくは $NHR_6R_7$ 、又は $NH_2$ である）、又は $-N^+R_4R_6R_7$ （ここで、 $R_4$ 、 $R_6$ 及び $R_7$ は、上記と同義である）で置換されているアリールであるが、ただし

$n$ 及び $m$ が同一であり、かつ $R_2$ 及び $R_3$ が両方水素であるならば、 $R$ 及び $R_1$ は、同じ意味を有さず、かつ $R_2$ 及び $R_3$ のうち、一方が水素であり、他方がフェニルである場合はない）で示される化合物。

【請求項2】

式(2)：

【化 7】



(式中、

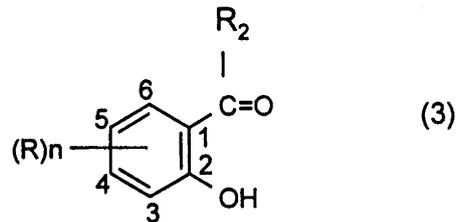
R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Y、n及びmは、請求項1記載の式(1a)と同義である)で示される化合物。

【請求項3】

請求項2記載の式(2)の化合物を製造する方法であって、

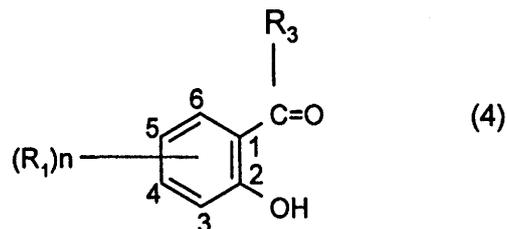
まず、式H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub>のジアミンを、式(3)：

【化 8】



のアルデヒド又はケトンと反応させ、次いで式(4)：

【化 9】



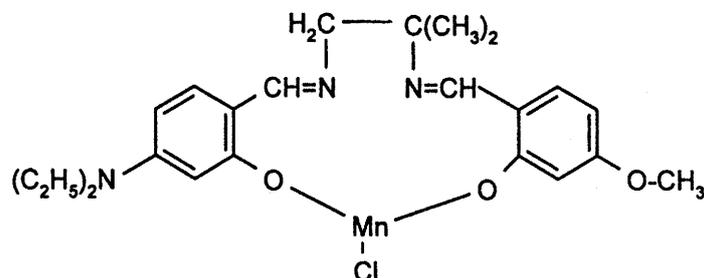
(上記式中、

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、n及びmは、請求項1記載の式(1a)と同義である)のアルデヒド又はケトンと反応させることを特徴とする方法。

【請求項4】

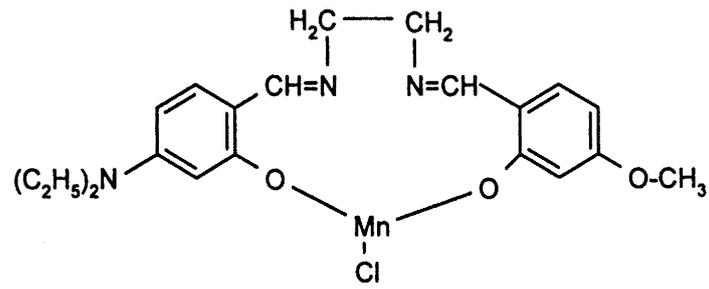
下記式：

【化 10】



の化合物又は下記式：

【化 1 1】



の化合物。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ヨーゼフ ダンナッハー  
スイス国 4 0 5 3 バーゼル パホーフェンシュトラーセ 2 5
- (72)発明者 コーネリア マコーカ  
ドイツ連邦共和国 7 9 7 2 5 ローフェンブルク シェッフエルシュトラーセ 1 4
- (72)発明者 グンター シュリングロフ  
スイス国 4 1 2 5 リーヘン ディンケルベルクシュトラーセ 6 4
- (72)発明者 ペーター ヴァインガートナー  
スイス国 4 4 5 7 ディークテン ハウプトシュトラーセ 8 7
- (72)発明者 グリット リヒター  
ドイツ連邦共和国 7 9 3 9 5 ノイエンプルク エラスムスシュトラーセ 2

Fターム(参考) 4H003 DA01 EB20 EB26 EE04 FA12 FA14  
4H006 AA01 AB80  
4H050 AA01 AA03 AB80 WB13 WB14 WB21

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

Process for treating textile materials

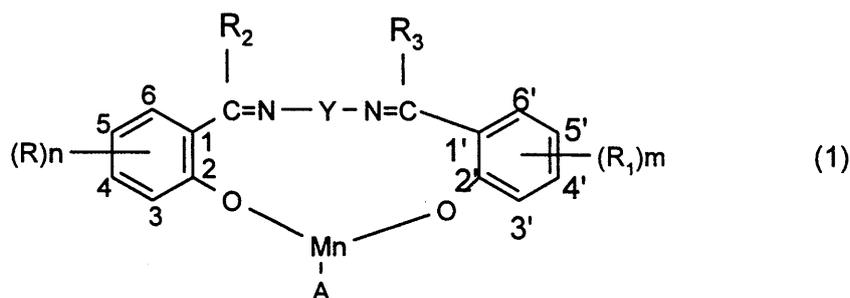
## 2. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a process for preventing the redeposition of migrating dyes in wash liquors comprising a peroxide and a manganese catalyst, to manganese catalysts suitable for the process, and to detergent formulations comprising these catalysts.

It is already known that some manganese complexes of the salen type are suitable catalysts for oxidations with peroxygen compounds, especially as part of a washing process. The salen complexes involved are exclusively symmetrical. It has also been described before that certain other manganese complexes possess a pronounced bleaching effect on dirt and dyes in wash liquors.

It has now been found that certain asymmetric manganese complexes of the salen type exhibit a much greater specific action as catalysts for preventing the redispersion of migrating dyes in wash liquors without notably damaging either dye or fibre. Complexes are termed asymmetric when they come about through the reaction of 2 mol of two differently modified salicylaldehydes or o-hydroxyphenyl ketones with 1 mol of ethylenediamine or another modified diamine building block and so possess two differently substituted aromatic radicals.

The present invention therefore provides a process for preventing the redeposition of migrating dyes in a wash liquor, which comprises adding to the wash liquor, which comprises a peroxide-containing detergent, from 0.5 to 150 mg, preferably from 1.5 to 75 mg and, in particular, from 7.5 to 40 mg per litre of wash liquor of one or more compounds of the formula



in which

n is 0, 1, 2 or 3,

m is 1, 2 or 3,

A is an anion;

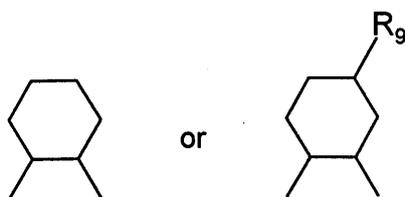
Y is a linear or branched alkylene radical of the formula  $-\text{C}(\text{R}_5)_2\text{]}_r-$ , where r is an integer from

1 to 8 and the  $\text{R}_5$  radicals independently of one another are hydrogen or  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl;

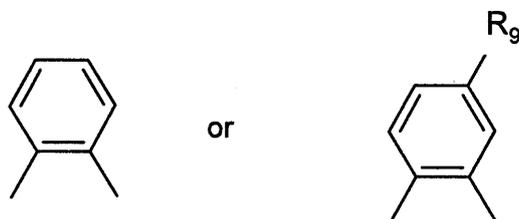
$-\text{CX}=\text{CX}-$ , in which X is cyano, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl or di(linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl)-amino,

$-(\text{CH}_2)_q\text{-NR}_4\text{-(CH}_2)_q-$ , in which  $\text{R}_4$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl and q is 1, 2, 3 or 4; or

a 1,2-cyclohexylene radical of the formula:



or a 1,2-aryl radical of the formula



in which  $\text{R}_9$  is  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,

$\text{R}$  and  $\text{R}_1$  independently of one another are cyano, halogen,  $\text{OR}_5$  or  $\text{COOR}_5$ , in which  $\text{R}_5$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, or are nitro, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl, linear or branched, partially fluorinated or perfluorinated  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl,  $\text{NHR}_6$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are identical or different and are each linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl or in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$ , together with the nitrogen atom connecting them, form a 5-, 6- or 7-membered ring which may include further heteroatoms, or are linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl- $\text{R}_8$ , in which  $\text{R}_8$  is a radical  $\text{OR}_5$ ,  $\text{COOR}_5$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  with the above definitions or is  $\text{NH}_2$ , or are  $-\text{N}^\oplus\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$ , in which  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are as defined above,

$\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  independently of one another are hydrogen, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$  alkyl or unsubstituted aryl, or aryl substituted by cyano, halogen,  $\text{OR}_5$  or  $\text{COOR}_5$ , in which  $\text{R}_5$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, or by nitro, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl,  $\text{NHR}_6$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are identical or different and are as defined above, or by linear or

branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl-R<sub>8</sub>, in which R<sub>8</sub> is a radical OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> or NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> with the above definitions or is NH<sub>2</sub>, or by -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, in which R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are as defined above, with the proviso that R and R<sub>1</sub> do not have the same definition if n and m are identical.

In the compounds of the formula (1) in which n is 2 or 3 the radicals R can have the same or different definitions. With respect to the radicals R<sub>1</sub> the same applies to compounds of the formula (1) in which m is 2 or 3.

Where Y is a 1,2-cyclohexylene radical it may be present in each of its stereoisomeric cis/trans forms.

Preferably Y is a radical of the formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>·, where r is an integer from 1 to 8, or of the formula -C(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>· in which p is a number from 0 to 6 and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl.

In particularly preferred compounds of the formula (1) Y is a radical of the formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>·, where r is an integer from 1 to 4, or of the formula -(CR<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-(CR<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·, in which R<sub>5</sub> independently at each occurrence is hydrogen or methyl.

Halogen is preferably chlorine, bromine or fluorine, with particular preference being given to chlorine.

If n or m is 1 the groups R and R<sub>1</sub> are preferably in position 4 of the respective benzene ring except when R or R<sub>1</sub>, respectively, is nitro or COOR<sub>5</sub>. In this case the group R or R<sub>1</sub>, respectively, is preferably in position 5.

If n or m is 2 the two R groups or R<sub>1</sub> groups are preferably in positions 4 and 6 of the respective benzene ring except when R or R<sub>1</sub>, respectively, is nitro or COOR<sub>5</sub>. In this case the two R groups or R<sub>1</sub> groups, respectively, are preferably in positions 3 and 5.

If R or R<sub>1</sub> is di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl)amino the alkyl group can be straight-chain or branched. It preferably contains from 1 to 8, in particular from 1 to 4 and, especially, 1 or 2 carbon atoms.

The radicals R and R<sub>1</sub> are preferably hydrogen, nitro, OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> or N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, with R<sub>5</sub> being hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, especially methyl or ethyl.

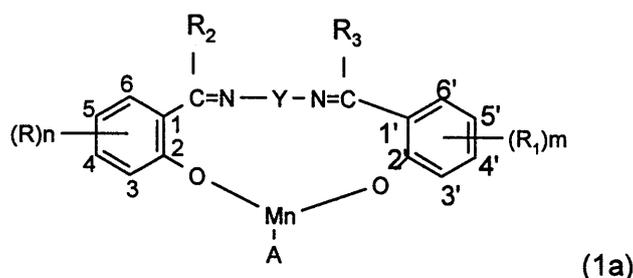
The radicals R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are especially hydrogen, methyl, ethyl or unsubstituted phenyl.

Aryl is, for example, naphthyl or especially phenyl.

If R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> together with the nitrogen atom connecting them form a 5-, 6- or 7-membered ring this ring is especially a pyrrolidine, piperidine, morpholine or piperazine ring. The piperazine ring can be substituted, by alkyl, for example, on the nitrogen atom that is not joined to the phenyl radical.

Examples of suitable anions are halide, such as chloride, perchlorate, sulfate, nitrate, hydroxide, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, carboxylate, acetate, tosylate and triflate. Preference among these is given to chloride, acetate and carboxylate.

The present invention also provides the compounds of the formula



in which

n is 0, 1, 2 or 3,

m is 1, 2 or 3,

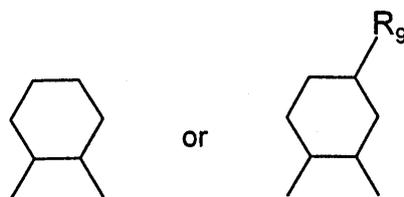
A is an anion;

Y is a linear or branched alkylene radical of the formula  $-\text{C}(\text{R}_5)_2\text{]}_r-$ , where r is an integer from 1 to 8 and the R<sub>5</sub> radicals independently of one another are hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl;

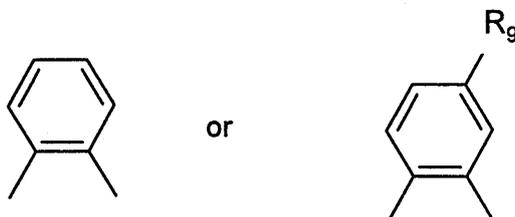
$-\text{CX}=\text{CX}-$ , in which X is cyano, linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl or di(linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl)-amino,

$-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_4-(\text{CH}_2)_q-$ , in which R<sub>4</sub> is as defined above and q is 1, 2, 3 or 4; or

a 1,2-cyclohexylene radical of the formula:



or a 1,2-aryl radical of the formula



in which R<sub>9</sub> is SO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>OH or CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,

R and R<sub>1</sub> independently of one another are cyano, halogen, OR<sub>5</sub> or COOR<sub>5</sub>, in which R<sub>5</sub> is hydrogen or linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, or are nitro, linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl, linear or branched, partially fluorinated or perfluorinated C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl, NHR<sub>6</sub> or NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are identical or different and are each linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl or in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, together with the nitrogen atom connecting them, form a 5-, 6- or 7-membered ring which may include further heteroatoms, or are linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl-R<sub>8</sub>, in which R<sub>8</sub> is a radical OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> or NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> with the above definitions or is NH<sub>2</sub>, or are -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, in which R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are as defined above,

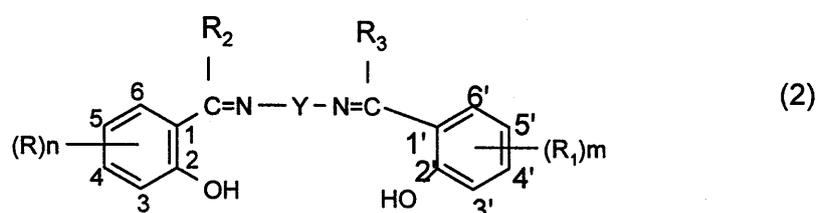
R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> independently of one another are hydrogen, linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl or unsubstituted aryl, or aryl substituted by cyano, halogen, OR<sub>5</sub> or COOR<sub>5</sub>, in which R<sub>5</sub> is hydrogen or linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, or by nitro, linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl, NHR<sub>6</sub> or NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are identical or different and are each linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkyl, or in which R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, together with the nitrogen atom connecting them, form a 5-, 6- or 7-membered ring which may include further heteroatoms, or by linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl-R<sub>8</sub>, in which R<sub>8</sub> is a radical OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> or NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> with the above definitions or is NH<sub>2</sub>, or by -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, in which R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are as defined above,

with the proviso that R and R<sub>1</sub> do not have the same definition if n and m are identical and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are both hydrogen and that, of the radicals R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>, it is not the case that one is hydrogen and the other is phenyl.

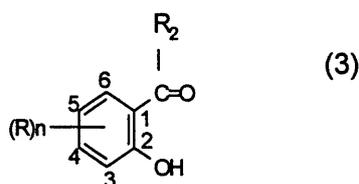
The preferred definitions indicated above below the manganese complexes of formula (1) for  $n$ ,  $m$ ,  $Y$ ,  $A$ ,  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  are also preferred for the compounds of formula (1a).

The compounds of the formula (1) and (1a) are prepared, for example, in a conventional manner from the corresponding ligands and a manganese compound. Preparation processes of this kind are described, for example, in the US Patents 5,281,578 and 4,066,459. All of the manganese complexes mentioned therein, however, have symmetrically substituted ligands. Surprisingly, the manganese complexes of the invention, having asymmetric ligands, feature an enhanced specific action as catalysts for oxidations with peroxides.

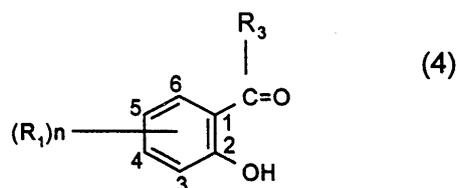
The ligands of the formula



in which  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Y$ ,  $n$  and  $m$  are as defined under the formula (1a) are likewise novel. They are prepared in a conventional manner by, for example, reacting a diamine of the formula  $H_2N-Y-NH_2$  first with an aldehyde or ketone of the formula

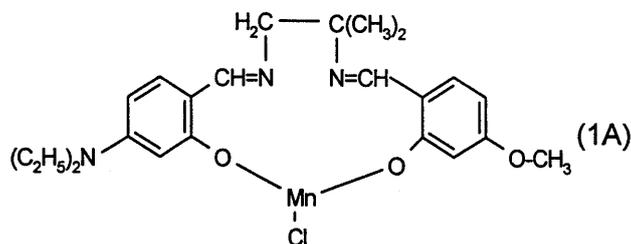


and then with an aldehyde or ketone of the formula

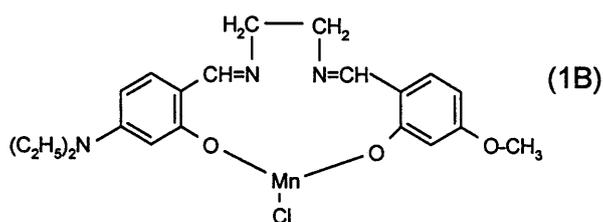


In the formulae (3) and (4) R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, n and m are as defined under the formula (1), with the proviso that R and R<sub>1</sub> do not have the same definition if n and m are identical.

Of particular interest for use in the process of the invention are the compounds of the formula



and



It is also possible to employ the compounds of the formula (1) together with corresponding analogous symmetrical manganese complexes, i.e. with compounds of the formula (1) in which (R)<sub>n</sub> and (R<sub>1</sub>)<sub>m</sub> are identical. Such mixtures are obtained, for example, by reacting a diamine of the formula H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> with a mixture of two different compounds of the formula (3) in the above synthesis of the ligands of the formula (2) and converting the resultant mixture comprising one asymmetric and two symmetrical ligands of the formula (2) into the corresponding Mn complexes.

The present invention additionally provides a detergent comprising

- I) 5 - 90%, preferably 5 - 70% A) of an anionic surfactant and/or B) of a nonionic surfactant,
- II) 5 - 70%, preferably 5 - 50% and, in particular, 5 - 40% C) of a builder substance,
- III) 0.1 - 30%, preferably 1 - 12% D) of a peroxide, and

IV) 0.005 - 2%, preferably 0.02 - 1% and, in particular, 0.1 - 0.5% E) of a compound of the above-defined formula (1), where the percentages are in each case by weight based on the overall weight of the detergent.

The detergent can be in solid or liquid form as, for example, a nonaqueous liquid detergent comprising not more than 5 and preferably from 0 to 1% by weight of water and as its base may have a suspension of a builder substance in a nonionic surfactant, as described, for example, in GB-A-2,158,454.

Preferably, however, the detergent is in powder or granule form.

This detergent can be prepared, for example, by first preparing an initial powder by spray-drying an aqueous slurry comprising all of the above-mentioned components with the exception of D) and E) and then adding the dry components D) and E) and mixing all of the components with one another.

Alternatively, component E) can be added to an aqueous slurry comprising components A), B) and C) which is then spray-dried, after which component D) can be mixed with the dry mass.

Yet another option is to start from an aqueous slurry which comprises components A) and C) but not, or not all of, component B). The slurry is spray-dried, then component E) is mixed with component B) and added, and, subsequently, component D) is admixed in dry form.

The anionic surfactant A) can be, for example, a sulfate, sulfonate or carboxylate surfactant or a mixture thereof.

Preferred sulfates are those with 12 - 22 carbon atoms in the alkyl radical, alone or in combination with alkyl ethoxy-sulfates whose alkyl radical has 10 - 20 carbon atoms.

Preferred sulfonates are, for example, alkylbenzenesulfonates with 9-15 carbon atoms in the alkyl radical.

The cation in the anionic surfactants is preferably an alkali metal cation, especially sodium.

Preferred carboxylates are alkali metal sarcosinates of the formula  $R\text{-CO-N(R}^1\text{)-CH}_2\text{COOM}^1$ , in which R is alkyl or alkenyl with 8-18 carbon atoms in the alkyl or alkenyl radical,  $R^1$  is  $C_1\text{-C}_4$ alkyl and  $M^1$  is an alkali metal.

The nonionic surfactant B) can be, for example, a condensation product of 3-8 mol of ethylene oxide with 1 mol of primary alcohol having 9-15 carbon atoms.

Examples of suitable builder substances C) are alkali metal phosphates, especially tripolyphosphates, carbonates or bicarbonates, especially their sodium salts, silicates, aluminium silicates, polycarboxylates, polycarboxylic acids, organic phosphonates, aminoalkylenepoly(alkylenephosphonates), or mixtures of these compounds.

Particularly suitable silicates are sodium salts of crystalline phyllosilicates of the formula  $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ , in which t is a number between 1.9 and 4 and p is a number between 0 and 20.

Of the aluminium silicates, preference is given to those obtainable commercially under the names zeolite A, B, X and HS and to mixtures comprising two or more of these components.

Among the polycarboxylates, preference is given to the polyhydroxycarboxylates, especially citrates, and acrylates and also their copolymers with maleic anhydride.

Preferred polycarboxylic acids are nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, and ethylenediaminedisuccinate, both in racemic form and in the enantiomerically pure S,S form.

Particularly suitable phosphonates or aminoalkylenepoly(alkylenephosphonates) are alkali metal salts of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, nitrilotris(methylenephosphonic acid), ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid and diethylenetriamine-pentamethylenephosphonic acid.

Suitable peroxide components D) are, for example, the literature-referenced and commercially available organic and inorganic peroxides which bleach textile materials at customary washing temperatures: for example, at from 10 to 95°C.

The organic peroxides are, for example, mono- or polyperoxides, especially organic peracids or their salts, such as phthalimidoperoxypropionic acid, peroxybenzoic acid, diperoxydodecanedioic acid, diperoxynonanedioic acid, diperoxydecanedioic acid, diperoxyphthalic acid, or salts thereof.

It is preferred, however, to use inorganic peroxides, examples being persulfates, perborates, percarbonates and persulfates. It is of course also possible to use mixtures of inorganic and/or organic peroxides. The peroxides can be present in different crystal forms and with varying water content and may also be employed together with other organic or inorganic compounds in order to enhance their stability on storage.

Addition of the peroxides to the detergent takes place preferably by mixing the components with the aid, for example, of a screw metering system and/or a fluidized-bed mixer.

In addition to the combination of the invention the detergents may comprise one or more fluorescent whitening agents from the classes, for example, of bistriazinylaminostilbenedisulfonic acid, bistriazolylstilbenedisulfonic acid, bisstyrylbiphenyl or bisbenzofurylbiphenyl, or a bisbenzoxallyl derivative, bisbenzimidazolyl derivative, coumarin derivative or pyrazoline derivative.

In addition, the detergents may comprise soil antiredeposition agents, such as sodium carboxymethylcellulose, pH regulators, such as alkali metal or alkaline earth metal silicates, foam regulators, such as soap, salts for regulating spray drying and granulating properties, such as sodium sulfate, fragrances and, if desired, antistats and fabric softeners, enzymes, such as amylase, bleaches, pigments and/or shading agents. These constituents must of course be stable to the bleach that is employed.

Further preferred additions to the detergents of the invention are polymers which prevent stains due, when washing textiles, to dyes in the wash liquor that have become detached

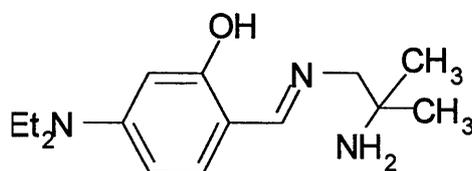
from the textiles under washing conditions. These are preferably polyvinylpyrrolidones, unmodified or modified by incorporation of anionic or cationic substituents, and especially those having a molecular weight in the range from 5000 to 60,000, in particular from 10,000 to 50,000. These polymers are employed preferably in an amount from 0.05 to 5% by weight, in particular from 0.2 to 1.7% by weight, based on the overall weight of the detergent.

In addition, the detergents of the invention may also include what are known as perborate activators, such as TAED or TAGU, for example. Preference is given to TAED, which is employed preferably in an amount from 0.05 to 5% by weight, in particular from 0.2 to 1.7% by weight, based on the overall weight of the detergent.

The examples which follow serve to illustrate the invention without restricting it to them. Parts and percentages are by weight unless specified otherwise.

Example 1:

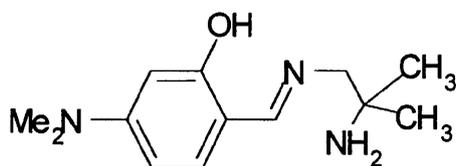
N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine



A solution of 4.56 g (0.0517 mol) of 1,2-diamino-2-methylpropane in 50 ml of ethanol is introduced as initial charge. At room temperature a solution of 10.0 g (0.0517 mol) of 4-N-diethylaminosalicylaldehyde in 50 ml of ethanol is added dropwise over the course of 2 h with stirring. After stirring for 2 h (TLC monitoring, acetonitrile/water 9:1) the reaction is complete. The reaction solution is carefully concentrated and the residue is dried under a high vacuum. The crude product obtained comprises 13.6 g of a dark red oil which is used subsequently without further purification.

Example 2:

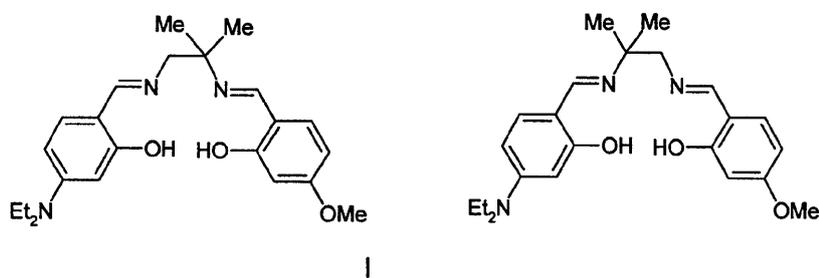
N-Mono[4-(dimethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine



At room temperature a solution of 10.0 g (60.53 mmol) of 4-N-dimethylaminosalicylaldehyde in 100 ml of ethanol is added dropwise over the course of 2 h with stirring to 6.4 ml (5.3 g, 60.5 mmol) of 1,2-diamino-2-methylpropane. After stirring for 2 h (TLC monitoring, acetonitrile/water 9:1) at room temperature the reaction is complete. The reaction solution is carefully concentrated and the residue is dried under a high vacuum. The crude product obtained comprises 14 g of a dark red oil which is reacted subsequently without further purification.

### Example 3:

N-1-[4-(diethylamino)salicylidene]-N'-2-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure I) and N-2-[4-(diethylamino)salicylidene]-N'-1-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure II)



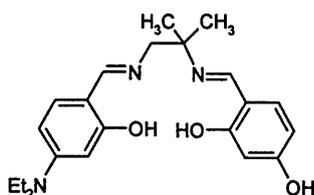
A suspension of 13.6 g (0.0517 mol) of N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine from Example 1 in 50 ml of ethanol is heated with stirring at 50°C until a clear solution is obtained. 7.87 g (0.0517 mol) of 4-methoxysalicylaldehyde (solid) are added and the mixture is heated at reflux for 2 h. After that time the reaction is complete (TLC monitoring, ethyl acetate/methanol 9:1). Thereafter the reaction solution is carefully concentrated and the residue is dried under a high vacuum. The crude product obtained comprises 20 g of a dark red oil, which slowly solidifies. Purification is by column chromatography (eluent mixture: ethyl acetate/methanol 9:1). The asymmetrically substituted salen derivative is isolated as the diastereomer mixture (structures I and II). Yield: 7 g, reddish oil (34%). The product is characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 25.3, 25.4 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}-$ ), 44.5 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.5, 59.3 (quat C,  $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}-$ ), 68.7, 69.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 98.0, 98.5, 101.2, 101.5, 103.0,

103.1, 106.2, 106.3, 133.0, 133.1 (tert aryl-C), 108.3, 108.4, 112.1, 112.3, 151.6, 151.9, 163.7, 163.9, 166.0, 166.7, 167.4, 168.4, (quat aryl-C), 159.2, 160.2, 164.8, 165.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).  
 MS (EI-MS) m/z: 397.3 (M)<sup>+</sup>, 205, 192 (isomer I), 233 (isomer II)

**Example 4:**

N-1-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-2-(4-hydroxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure I) and N-2-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-1-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure II)

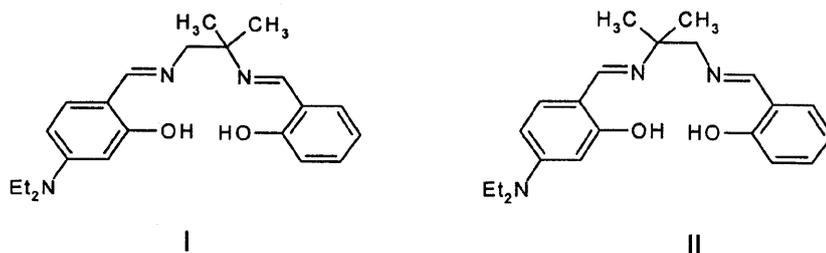


A solution of 1.36 g (5.17 mmol) of N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine from Example 1 in 5 ml of ethanol is admixed with 715 mg (5.17 mmol) of 4-hydroxysalicylaldehyde and the solution is heated at 60°C for 3 h. After the end of the reaction (TLC monitoring, ethyl acetate/methanol 9:1) the reaction mixture is carefully concentrated and the residue is purified by column chromatography (250 g of silica gel, ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 244 mg (12%), isomer mixture.

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 12.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.1, 24.5 ( $\underline{\text{C}}(\text{H}_3)_2\text{C}-$ ), 44.6 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 57.3, 58.6 (quat C), 63.0, 66.3 ( $=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 98.9, 99.4, 100.1, 104.1, 104.3, 107.7, 134.6, 135.2, 135.8 (tert aryl-C), 108.2, 111.3, 111.6, 154.6, 155.1, 164.2, 165.0, 173.9, 175.9 (quat aryl-C), 158.3, 161.4, 163.5, 166.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

**Example 5:**

N-1-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-2-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure I) and N-2-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-1-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure II)



A solution of 13.62 g (0.0517 mol) of N-mono[4-(diethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine from Example 1 in 50 ml of ethanol is heated to 50°C and 5.5 ml (6.31 g, 0.0517 mol) of salicylaldehyde are added dropwise over the course of three minutes. During this addition the temperature of the solution rises by 5°C. The reaction solution is held at reflux for three hours, left to cool and concentrated on a rotary evaporator. This gives 19.31 g of a crude mixture which comprises the two diastereomers I and II. The crude mixture is resolved by column chromatography (ethyl acetate/methanol 9:1).

Yield: 4.01 g (21%) I, light brown solid, 1.55 g (8%) II, light brown oil.

#### NMR data I

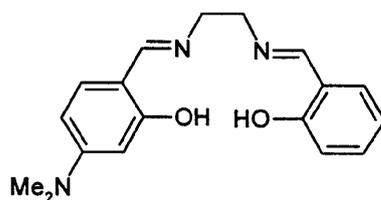
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 12.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 23.9 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$ ), 44.5 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 60.1 (quat  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 62.0 ( $=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 99.4, 104.3, 117.0, 118.6, 132.4, 132.8, 135.6 (tert aryl-C), 108.3, 119.1, 155.2, 162.2 (quat aryl-C), 162.8, 163.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

#### II

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 12.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.7 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}$ ), 44.5 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 57.1 (quat  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 69.3 ( $=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 99.6, 104.1, 116.8, 118.9, 132.2, 132.8, 135.9 (tert aryl-C), 108.1, 119.1, 155.4, 161.4, 177.0 (quat aryl-C), 158.0, 168.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

#### Example 6:

##### N-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-ethylenediamine



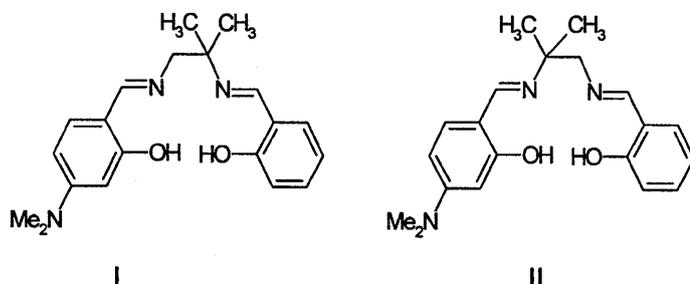
5.83 g (35.3 mmol) of 4-N-(dimethylamino)salicylaldehyde and 4.36 g (35.3 mmol) of salicylaldehyde are introduced into 30 ml of ethanol and the mixture is heated to 50 °C. 2.27 ml (2.03 g, 33.6 mmol) of ethylenediamine are added over the course of 2 minutes.

During the addition the reaction temperature rises by about 15°C. The suspension is heated at 65°C for 4 h. After cooling the reaction mass solidifies to give 14.2 g of a dark brown solid. 100 ml of a 9:1 ethyl acetate/methanol mixture are added to this solid and the resultant mixture is stirred for 2 h. The solid is filtered off and resuspended twice. The remaining solid is filtered off and the filtrate is concentrated. The residue is purified by column chromatography (450 g of silica gel, ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 1.3 g (12%).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 39.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 53.3, 60.7 ( $=\text{NCH}_2$ ), 104.3, 117.0, 131.9, 132.1, 132.8, 132.9, 135.0, 135.2, 163.7, 167.3 (tert aryl-C), 118.5, 157.3, 161.6, 162.3 (quat aryl-C), 163.0, 168.0 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

#### Example 7:

N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-2-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure I) and N-2-[4-(dimethylamino)salicylidene]-N'-1-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure II)



A solution of 7.67 g (30.3 mmol) of N-mono[4-(dimethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine from Example 2 in 50 ml of ethanol is heated to 50°C. At this temperature 3.70 g of salicylaldehyde (30.3 mmol) are added dropwise. The reaction solution is heated at reflux for 1 h. The dark brown suspension is concentrated. This gives 10.3 g of crude product which is purified by column chromatography (1 kg of silica gel, eluent: ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 1.7 g (16%) I yellowish solid, 0.81 g (8%) II, brownish solid.

Also isolated are 2.9 g (28%) of isomer mixture (composition according to  $^1\text{H}$  NMR 1.75 g of I, 1.17 g of II).

Isomer structure I:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.00 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.60 (m, 2H,  $=\text{NCH}_2$ ), 6.12, 6.18, 6.83, 6.90, 6.98, 7.21, 7.25 (m, each 1H, tert aryl-H), 8.03, 8.32 (s, each 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

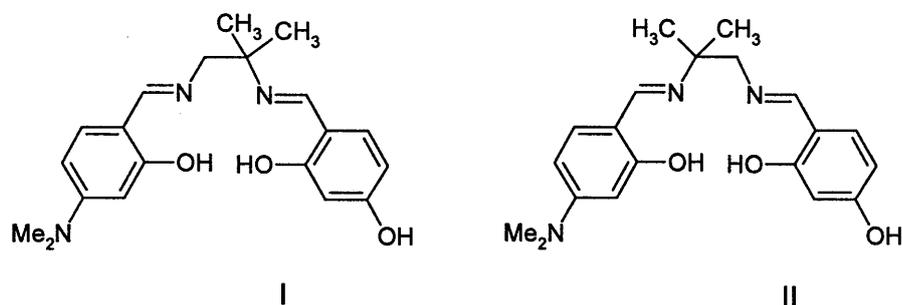
$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.0$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ -), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 60.2 (quat  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.9 ( $=\text{NCH}_2$ ), 98.8, 103.5, 117.1, 131.4-132.1 (tert aryl-C), 108.8, 153.7 (quat aryl-C), 118.8 (tert aryl-C and quat aryl-C), 161.3 ( $\text{C}=\text{N}$  and quat aryl-C), 165.0 ( $\text{C}=\text{N}$  and quat aryl-C).

Isomer structure II:

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.5$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 58.8 (quat C), 70.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 99.2, 103.4, 117.0, 118.6, 131.6, 132.3, 132.9 (tert aryl-C), 108.9, 154.0, 161.6 (quat aryl-C), 159.5, 166.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

### Example 8:

N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-2-(4-hydroxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure I) and N-2-[4-(dimethylamino)salicylidene]-N'-1-(4-hydroxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure II)

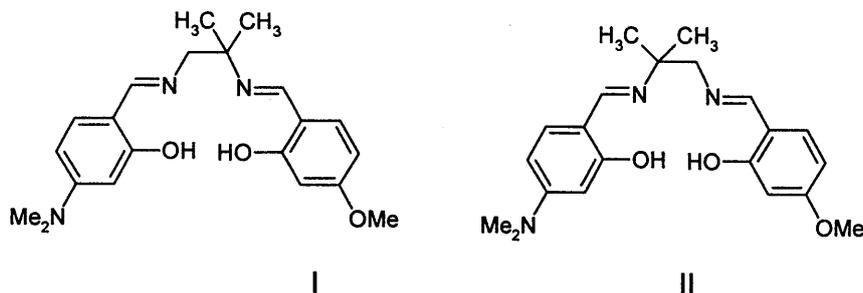


A solution of 7.67 g (30.3 mmol) of N-mono[4-(dimethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine from Example 2 in 50 ml of ethanol is heated to 55°C. At this temperature 4.18 g (30.3 mmol) of 2,4-dihydroxybenzaldehyde (solid) are introduced. The reaction mixture is subsequently heated at reflux until the starting material has disappeared (TLC monitoring, ethyl acetate/methanol 9:1). The greyish brown suspension is concentrated and the residue is dried under a high vacuum. This gives 10.8 g of crude product which is suspended in 50 ml of 9:1 ethyl acetate/methanol. The suspension is filtered, concentrated (1.38 g of crude product) and separated by column chromatography (ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 290 mg (3%), isomer mixture of I and II.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 26.0, 26.1$  ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ -), 40.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 59.2, 59.7 (quat C,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.6, 68.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 99.0, 99.2, 103.4, 103.6, 104.1, 104.3, 107.4, 107.7, 133.6, 134.0, 134.3, 134.6 (tert aryl-C), 109.2, 109.4, 112.1, 154.4, 154.5, 162.7, 165.2, 165.5 (quat aryl-C), 161.3, 162.0, 166.3, 166.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

**Example 9:**

N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-2-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure I) und N-2-[4-(dimethylamino)salicylidene]-N'-1-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diamine (structure II)

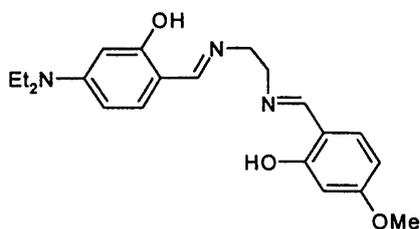


A solution of 7.67 g (30.27 mmol) of N-mono[4-(dimethylamino)salicylidene]-2-methylpropane-1,2-diamine from Example 2 in 50 ml of ethanol is heated to 50°C. At this temperature 4.6 g (30.27 mmol) of 4-methoxysalicylaldehyde are introduced. The mixture is heated at reflux for 2 h and cooled and the reaction solution is concentrated. The brown solid obtained (12.2 g) is purified by column chromatography (1 kg of silica gel, ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 4.69 g (42%), isomer mixture.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.3$  ( $\underline{\text{C}}(\text{H}_3)_2\text{C}$ ), 40.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.6, 59.2 (quat C,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.8, 69.2 ( $=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 98.8, 99.2, 101.2, 101.4, 103.4, 103.5, 106.2, 106.4, 132.8, 133.1 (tert aryl-C), 108.7, 108.8, 112.1, 112.3, 153.8, 154.1, 163.7, 164.0, 166.8, 167.5 (quat aryl-C), 159.5, 160.2, 165.0, 165.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

**Example 10:**

N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-methoxysalicylidene)-1,2-ethylenediamine



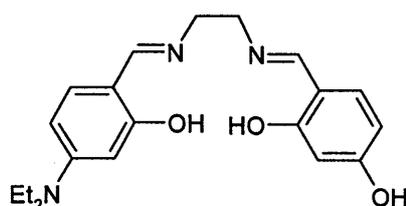
A solution of 3.87 g (0.0644 mol) of ethylenediamine in 300 ml of ethanol is introduced as initial charge and at room temperature a solution of 12.45 g (0.0644 mol) of 4-N-(diethylamino)salicylaldehyde in 60 ml of ethanol is slowly added dropwise with stirring. The solution is heated at reflux for 2 h. After it has cooled to room temperature, a solution of 9.8 g (0.0644 mol) of 4-methoxysalicylaldehyde in 25 ml of ethanol is slowly added dropwise. The reaction solution is subsequently heated at reflux temperature for 1 h. It is

left to cool slowly and stirred at room temperature for 8 h. The resultant yellow suspension is worked up by concentration in vacuo and purified by column chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate/methanol 9:1). The asymmetric ligand is isolated as an orange oil. Yield: 4.00 g (17%).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.7$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 44.4 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 58.1, 58.7 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 98.0, 101.2, 103.1, 106.3, 132.9, 133.0 (tert aryl-C), 108.3, 112.3, 151.5, 163.5 (quat aryl-C), 164.5, 165.4 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

#### Example 11:

N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-ethylenediamine



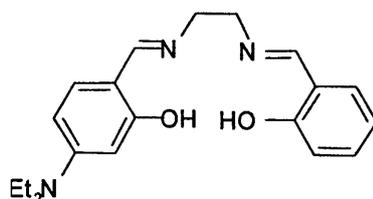
6.09 g (31.5 mmol) of 4-N-(diethylamino)salicylaldehyde and 4.35 g (31.5 mmol) of 2,4-dihydroxybenzaldehyde are introduced into 30 ml of ethanol and the mixture is heated to 50°C. 2 ml (1.80 g, 30 mmol) of ethylenediamine are added over the course of two minutes. During the addition the reaction temperature rises by about 10°C. The reaction solution is heated at 65°C for 4 h. After cooling, the solution is concentrated to give 14.2 g of a dark brown oil. This oil is admixed with 100 ml of a 9:1 ethyl acetate/methanol mixture and the resultant mixture is stirred for 2 h. The suspension is filtered and concentrated. The residue is purified by column chromatography (450 g of silica gel, ethyl acetate/methanol 9:1).

Yield: 1.18 g (11%), orange oil.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 13.4$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 44.6 ( $\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 57.9, 58.6 ( $=\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 98.2, 103.5, 103.7, 107.8, 134.0, 134.3 (tert aryl-C), 108.6, 112.0, 126.3, 152.0, 162.8, 166.2 (quat aryl-C), 165.7, 166.6 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

#### Example 12:

N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-ethylenediamine



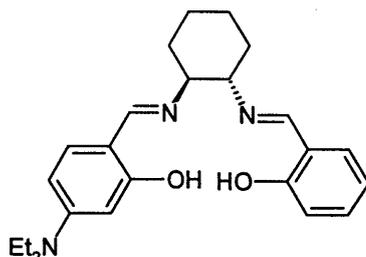
10 g (51.7 mmol) of 4-N-diethylaminosalicylaldehyde and 6.31 g (51.7 mmol) of salicylaldehyde are dissolved in 50 ml of ethanol. 3.1 g (51.7 mmol) of ethylenediamine are added at room temperature. During this addition the solution warms to about 40 °C. It is heated at 70°C for 3 h and left to cool. The reaction solution is concentrated to leave 21.6 g of a reddish brown oil. The crude product is purified by column chromatography (1 kg silica gel, ethyl acetate/methanol 20:1).

Yield: 1.5 g (8.5%).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 13.5 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 46.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 53.3, 60.7 ( $=\text{NCH}_2$ ), 100.5, 105.7, 118.5, 120.3, 132.8, 133.5, 137.0 (tert aryl-C), 109.6, 156.6, 164.5, 177.2 (quat aromatics), 163.0, 169.5 (C=N).

#### Example 13:

(R,R)-N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine

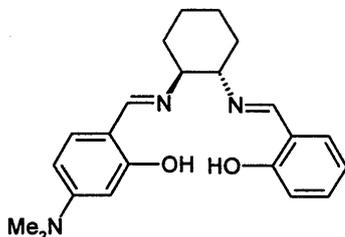


0.2 g (0.916 mmol) of (R,R)-N-mono(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine prepared in accordance with *Tetrahedron Letters* **39** (1998) 4199-4202 is dissolved in 20 ml of ethanol to give a clear yellow solution. At room temperature 177 mg (0.916 mmol) of 4-N-(diethylamino)salicylaldehyde dissolved in 20 ml of ethanol is added dropwise. The dark red reaction solution is heated at 60°C for 4 h, then left to cool to room temperature and carefully concentrated on a rotary evaporator. This gives 386 mg of a red solid. This crude product is purified by column chromatography (30 g of silica gel, eluent: ethyl acetate). Yield: 124.0 mg (34%) of honey-coloured honeycomb-like crystals.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.7$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24.2, 24.4, 33.2, (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 44.4 ( $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$ ), 70.9, 72.9 (tert cycl. CH), 97.9, 103.0, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.9 (tert aryl-C), 108.2, 118.8, 151.3, 164.6, 165.3 (quat aryl-C), 161.1, 162.8 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

**Example 14:**

(R,R)-N-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine

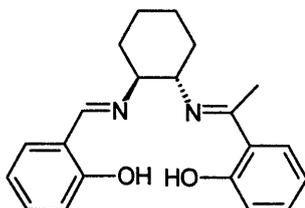


0.5 g (2.29 mmol) of (R,R)-N-mono(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine is reacted with 0.378 g (2.29 mmol) of 4-N-(dimethylamino)salicylaldehyde as described in the preceding example. Analogous workup gives a yellow solid as crude product (829 mg) which is purified by separation on a chromatography column (silica gel, ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 318 mg (38%), pale yellow solid.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.2$ , 24.4, 33.2, (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 40.0 (N- $\text{CH}_3$ ), 71.1, 72.9 (tert cycl. CH), 98.7, 103.4, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.6 (tert aryl-C), 108.7, 118.7, 153.6, 161.1 (quat aryl-C), 163.2, 164.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

**Example 15:**

(R,R)-N-[2-hydroxyacetophenone]-N'-(salicylaldehyde)-1,2-cyclohexanediimine

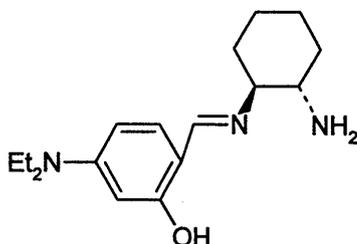


To a solution of 0.5 g (2.29 mmol) of (R,R)-N-mono(salicylidene)-1,2-cyclohexanediamine in 50 ml of ethanol is added dropwise 0.32 g (2.29 mmol) of 2-hydroxyacetophenone dissolved in 50 ml of ethanol. The mixture is heated at reflux temperature for 8 hours. Cooling and concentration of the reaction solution gives 714 mg of a brown solid. This crude product is purified by column chromatography (eluent: toluene/ethyl acetate 3:1). Yield: 215.6 mg (28%), yellowish syrup.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 24.2, 24.3, 32.3, 33.1 (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 62.3, 73.7 (tert cycl. CH), 116.8, 117.1, 118.6, 118.7, 128.3, 131.6, 132.3, 132.4 (tert aryl-C), 119.2, 160.9, 163.9, 170.8 (quat aryl-C), 164.8 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

**Example 16:**

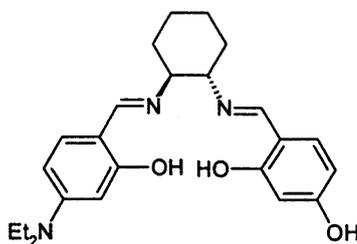
(R,R)-N-mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine



A solution of 3.95 g (34.55 mmol) of trans-1,2-diaminohexane in 770 ml of chloroform is admixed with 50 g of molecular sieve (4 Å) and cooled to  $-3^\circ\text{C}$ . At this temperature 6.68 g (34.55 mmol) of 4-N-(diethylamino)salicylaldehyde dissolved in 250 ml of chloroform are added dropwise over the course of 5 h. Following the addition the reaction solution is allowed to warm to room temperature and is stirred for 8 h. The course of the reaction is monitored by TLC (mobile phase: ethyl acetate/methanol 9:1). After the end of the reaction the reaction solution is filtered and concentrated to give 9.9 g (100%) of crude product which is used subsequently without further purification.

**Example 17:**

(R,R)-N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine



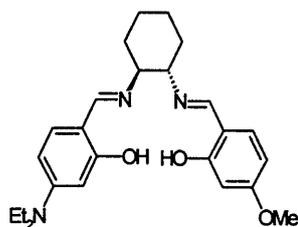
To a suspension of 2.5 g (8.64 mmol) of (R,R)-N-mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine in 200 ml of ethanol is added dropwise at room temperature over the course of 45 minutes a solution of 1.19 g (8.64 mmol) of 2,4-dihydroxybenzaldehyde. The suspension is heated at  $60^\circ\text{C}$  for 4 h. After cooling to room temperature the resultant

brownish orange solution is concentrated to dryness. The crude product (3.5 g) is resolved by column chromatography (ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 570 mg (16%), yellowish orange solid.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.4(\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N})$ , 23.8, 32.7, 32.8 (cycl.- $\text{CH}_2$ ), 43.7 ( $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 70.2, 70.6 (tert cycl. CH), 97.1, 102.3, 102.7, 106.7, 132.8, 133.1 (tert aryl-C), 107.6, 111.1, 150.7, 161.4, 163.9 (quat aryl-C), 163.1, 163.8 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

#### Example 18:

(R,R)-N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-methoxysalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine



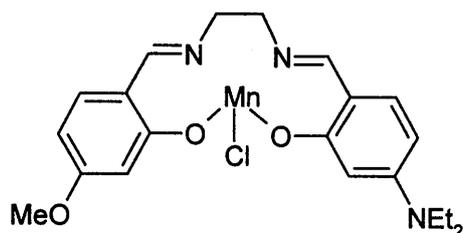
To a suspension of 2.5 g (8.64 mmol) of (R,R)-N-mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-cyclohexanediamine in 200 ml of ethanol is added dropwise over the course of 45 minutes at room temperature a solution of 1.3 g (8.64 mmol) of 4-methoxysalicylaldehyde in 200 ml of ethanol. The reaction solution is heated at 60°C for 4 h. After the reaction solution has been cooled to room temperature it is concentrated to dryness. The crude product obtained is purified by column chromatography (ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 500 mg (14%), reddish orange oil, which slowly crystallizes.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.7 (\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N})$ , 24.3, 33.2 (cycl.- $\text{CH}_2$ ), 44.4 ( $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$ ), 55.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 70.9, 71.5, 71.6 (tert cycl. CH), 98.0, 101.1, 103.0, 106.1, 106.2, 132.9 (tert aryl-C), 108.2, 112.3, 151.3, 165.5 (quat aryl-C), 162.9, 163.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

Synthesis of the manganese complexes:

#### Example 19:

[N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-methoxysalicylidene)-1,2-ethylendiaminato]mangan(III)-chlorid

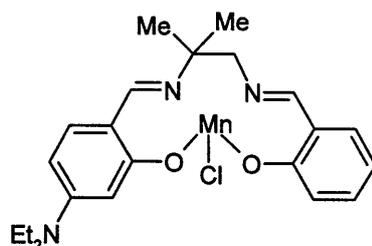


Procedure: 200 mg (0.541 mmol) of ligand from Example 10 are dissolved in 11 ml of ethanol. 133 mg (0.541 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate are introduced into this clear orange solution. There is a colour change to dark red, and a precipitate is formed. The mixture is heated at 70°C for 4 h, during which the precipitate goes into solution. The reaction solution is subsequently concentrated to dryness on a rotary evaporator. This gives 306 mg of a solid which is dissolved in 11 ml of distilled water. The product is precipitated with 0.54 g of sodium chloride. It is purified by stirring for 10 minutes, filtered off and dried in vacuo at 50°C.

Yield: 220 mg (89%), reddish black solid.

#### Example 20:

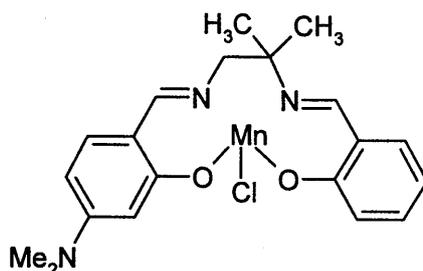
[N-2-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-1-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid



1.2 g (3.25 mmol) of ligand II from Example 5 are dissolved in 65 ml of ethanol. At room temperature 0.80 g (3.25 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate is added to this yellowish orange solution. There is a colour change to red. The reaction mixture is heated at 65-70°C for 4 h. The reaction mixture is concentrated to dryness, the residue is taken up with 65 ml of distilled water, and the complex is precipitated with 3.25 g of sodium chloride, isolated by filtration and dried to constant mass under a high vacuum at 50°C. Yield: 1.1 g (74%), reddish brown solid.

#### Example 21:

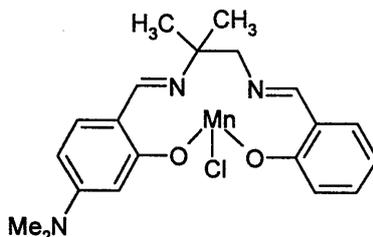
[N-1-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-2-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid



A suspension of 1 g (2.95 mmol) of ligand I from Example 7 in 60 ml of ethanol is admixed with 0.72 g (2.95 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate. The reaction machine and work-up (precipitation with 6 g of sodium chloride) are analogous to those of Example 20. Yield: 924 mg (73%), reddish brown solid.

**Example 22:**

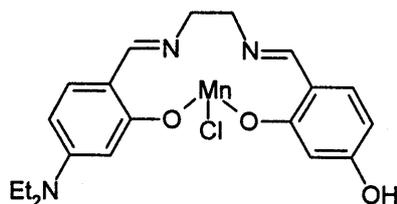
[N-2-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-1-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid



A solution of 529 mg (1.56 mmol) of ligand II from Example 7 in 30 ml of ethanol is reacted with 380 mg (1.56 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate and the product is precipitated with 3.1 g of sodium chloride as described in Example 20. Yield: 929 mg. The metal complex still contains sodium chloride and was used without further purification.

**Example 23:**

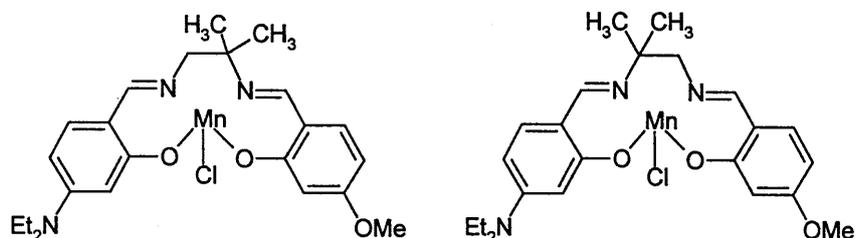
[N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-ethylendiaminato]mangan(III)chlorid



300 mg (0.844 mmol) of ligand from Example 11 are suspended in 17 ml of ethanol, and 207 mg (0.844 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate are added to the suspension. There is a colour change to red. The reaction mixture is heated to reflux over the course of 30 minutes and then held at 65-70°C for 3 h. The solution is concentrated to give 419 mg of a solid which is taken up in 17 ml of distilled water. The complex is precipitated by introducing 0.84 g of sodium chloride, isolated by filtration and dried. Yield: 314 mg (84%), dark red solid.

#### Example 24:

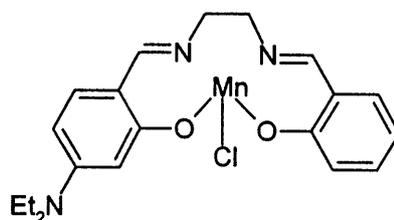
[N-1-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]mangan(III)-chlorid (structure I) and [N-2-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-1-(4-methoxysalicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]mangan(III)chlorid (structure II)



3 g (7.5 mmol) of ligand (mixture of isomeres) from Example 3 are dissolved in 150 ml of ethanol. To this light brown solution, which is yellow at high levels of dilution, are added 1.85 g (7.5 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate. There is an immediate colour change to red. The clear solution is heated at 65-70°C for 4 h and, after cooling, is concentrated. The dark red oil obtained (4.33 g) is taken up in 150 ml of distilled water. The complex is precipitated with 7.5 g of sodium chloride, isolated by filtration and dried. Yield: 2.68 g (73%), dark red solid, mixture of isomeres.

#### Example 25:

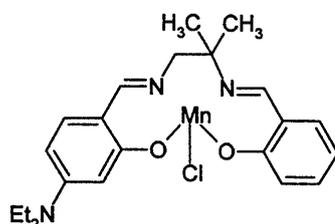
[N-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-ethylenediaminato]mangan(III)chlorid



A solution of 194 mg (0.57 mmol) of ligand from Example 12 in 10 ml of ethanol is admixed with 140 mg (0.57 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate. There is a colour change from reddish brown to blood-red. The reaction solution is boiled under reflux for 3 h, left overnight with stirring and heated for a further 3 h. After cooling, it is concentrated to dryness and the residue is taken up with 10 ml of distilled water, precipitated with 1.5 g of sodium chloride, isolated by filtration and dried under a high vacuum. The product still contains sodium chloride and is used without further purification.

#### Example 26:

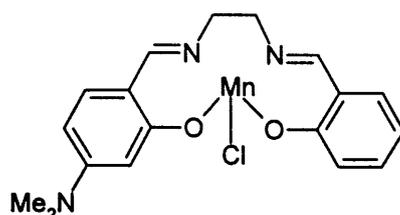
[N-1-[4-(Diethylamino)salicylidene]-N'-2-(salicylidene)-2-methylpropane-1,2-diaminato]mangan(III)chlorid



1.0 g (4.08 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate is introduced into a solution of 1.5 g (4.08 mmol) of ligand I from Example 5 in 80 ml of ethanol. The resultant solution is heated at 65°C for 2 hours. After cooling it is concentrated to dryness and the residue is taken up in 80 ml of distilled water, after which the product is precipitated with 4.1 g of sodium chloride, isolated by filtration and dried under a high vacuum. Yield: 1.51 g (81%).

#### Example 27:

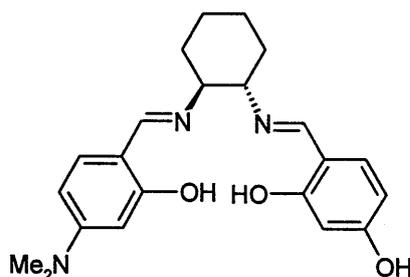
[N-[4-(Dimethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-ethylendiaminato]mangan(III)chlorid



86.5 mg (0.353 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate are introduced into a solution of 110 mg (0.353 mmol) of the ligand from Example 6 in 5 ml of ethanol. The reddish brown solution obtained is heated at 65°C for 2 hours. After cooling, the solution is concentrated to dryness, the residue is taken up in 5 ml of distilled water, and the product is precipitated with 200 mg of sodium chloride, isolated by filtration and dried under a high vacuum. Yield: 61 mg (43%).

**Example 28:**

(R,R)-N-[4-(dimethylamino)salicylidene]-N'-(4-hydroxysalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine

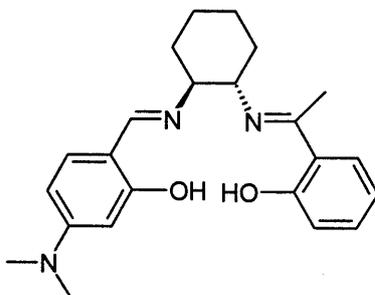


To a solution of 2.5 g (9.56 mmol) (R,R)-N-mono(4-dimethylaminosalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine in 225 ml of ethanol is added dropwise at room temperature over the course of 45 minutes a solution of 1.321 g (9.56 mmol) 2,4-dihydroxybenzaldehyde in 225 ml ethanol. The reaction solution is heated at 60°C for 4 h. After cooling to room temperature the resultant reddish brown solution is concentrated to dryness. The crude product (ca. 5 g) is resolved by column chromatography (ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 1.09 g (30%), yellowish orange solid.

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 23.7, 32.7, 32.8 (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 70.3, 70.7 (tert. cycl. CH), 97.9, 102.3, 103.2, 106.7, 132.5, 133.1 (tert. aryl-C), 108.1, 111.1, 153.1, 161.4 (quart. aryl-C), 163.4, 163.9 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

**Example 29:**

(R,R)-N-[4-(dimethylamino)salicylaldehyde]-N'-(2-hydroxyacetophenone)-1,2-cyclohexanediamine



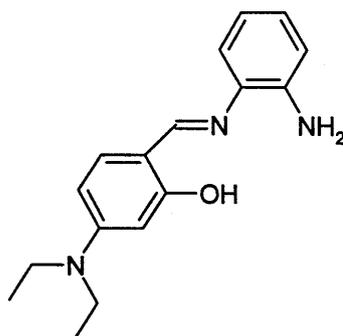
To a solution of 2.5 g (9.56 mmol) (R,R)-N-mono(4-dimethylaminosalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine in 225 ml of ethanol is added dropwise a solution of 1.30 g (9.56 mmol) 2-hydroxyacetophenone in 225 ml ethanol. The reaction solution is heated at 60°C for 8 h. The resulting reddish brown clear solution is stirred for further 4 hours at room temperature and concentrated to dryness in high vacuo. The crude product (3,6 g, dark red oil) is resolved by column chromatography (ethyl acetate/methanol 9:1). Yield: 1,60 g (44%), reddish orange foam.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.7 ( $\text{CH}_3$ ), 24.2, 24.3, 32.4, 33.2 (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 62.3, 72.2 (tert. cycl. CH), 98.6, 103.4, 116.8, 118.6, 128.3, 132.3, 132.7 (tert. Aryl-C), 108.6, 119.1, 153.6, 164.3, 170.9 (quart. Aryl-C), 163.2 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$  (379.5)

#### Example 30:

N-Mono[4-(diethylamino)salicylidene]-1,2-phenylenediamine

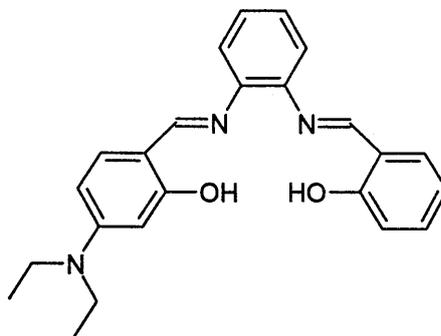


3.479 g (17.64 mmol) 4-(N,N-Diethylamino)-salicylaldehyde are added at 5° C in portions to a solution of 1.927 g (17.64 mmol) 1,2-phenylenediamine in 18 ml ethanol, the temperature being kept below 10° C. The resultant dark red suspension is stirred for 8 hours at room temperature and and concentrated to dryness in vacuo. The crude product (6,34 g) is resolved by column chromatography (n-hexane/ethyl acetate 65:35). Yield: 1,27 g (26%), golden yellow crystals.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.7$  ( $\text{CH}_3$ ),  $44.6$  ( $\text{CH}_2$ ),  $97.6$ ,  $103.7$ ,  $115.4$ ,  $118.2$ ,  $118.8$ ,  $126.6$ ,  $133.7$  (tert. aryl-C),  $109.3$ ,  $136.4$ ,  $140.4$ ,  $151.6$ ,  $163.2$  (quart. aryl-C),  $160.9$  ( $\text{C}=\text{N}$ ).

**Example 31:**

N-[4-(diethylamino)salicylidene]-N'-(salicylidene)-1,2-phenylenediamine



To a yellowish brown suspension of 0.3 g (1.06 mmol) N-Mono[4-(diethylamino)-salicylidene]-1,2-phenylenediamine from example 30 in 2 ml ethanol are added dropwise at 60 °C 129 mg (112  $\mu\text{l}$ , 1.06 mmol) salicylaldehyde. The reaction solution is stirred for 5 hours at 75° C and after cooling to room temperature concentrated to dryness. The crude product is resolved by column chromatography (n-hexane/ethyl acetate 65:35). Yield: 139 mg (34 %), colourless oil.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.7$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}$ ),  $44.4$  ( $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$ ),  $97.0$ ,  $102.4$  (tert. aryl-H),  $116.5$ - $119.0$ ,  $125.1$ ,  $126.6$ ,  $130.0$ - $132.0$  (tert. aryl-C),  $108.3$ ,  $118.3$ ,  $141.1$ ,  $141.4$ ,  $151.2$ ,  $160.3$  (quart. aryl-C),  $159.5$ ,  $162.4$  ( $\underline{\text{C}}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$  (387.5)

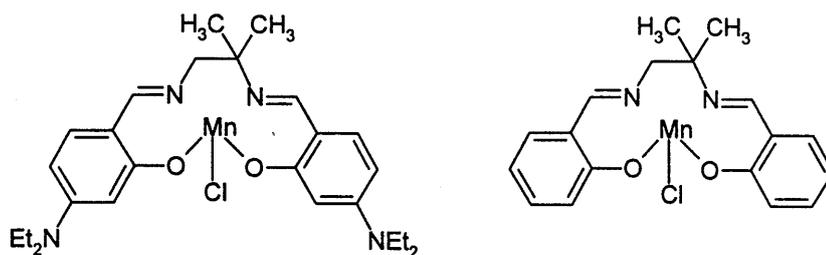
**Example 32:**

Preparation of a mixture of asymmetric and symmetrical manganese(III)-salene complexes

The asymmetric salene complexes described can also be used, without complicated purification, as a mixture of different metal complexes.

4.74 g of crude mixture from Example 5 are diluted with 250 ml of ethanol to give a clear brown solution. 3.17 g (12.9 mmol) of manganese(II) acetate tetrahydrate are added, accompanied by a colour change to red. The mixture is reacted at 65-70°C for 4 hours and then concentrated to dryness. The resultant solid is taken up in 250 ml of distilled water, salted out with 26 g of sodium chloride and dried under a vacuum. The crude mixture is

applied directly. The crude product comprises the asymmetric metal complexes from Examples 20 and 26 and also the metal complexes of the symmetrical ligand of structure:



**Example 33:** To investigate the effectiveness of the catalysts, the DTI efficacy is measured. The DTI (Dye transfer inhibition) efficacy  $a$  is defined as the following percentage:

$$a = ([Y(E) - Y(A)] / [Y(W) - Y(A)]) * 100$$

where  $Y(W)$ ,  $Y(A)$  and  $Y(E)$  are the CIE lightnesses of the white material, of the material treated without added catalyst and of the material treated with added catalyst, in that order.  $a=0$  characterizes a completely useless product whose addition to the washing liquor gives free rein to dye transfer.  $a=100\%$ , on the other hand, corresponds to a perfect catalyst which completely suppresses the staining of the white material.

The test data are determined using the following test system: 7.5 g of white cotton fabric are treated in 80 ml of washing liquor. This liquor contains the standard detergent ECE phosphate-free (456 IEC) EMPA, Switzerland, in a concentration of 7.5 g/l, 8.6 mmol / l  $H_2O_2$  and a solution of the test dye. The washing process takes place in a cup in a LINITEST apparatus at 40°C for 30 minutes. In this test the catalysts are employed as per standard in the stated concentrations.

The following commercially obtainable dyes are employed as test dyes:

Dye 1	(F1)	Direct Brown 172
Dye 4	(F4)	Reactive Blue 238
Dye 6	(F6)	Reactive Black 5
Dye 8	(F8)	Direct Blue 71
Dye 9	(F9)	Direct Black 22
Dye 10	(F10)	Anionic Blue 113

Dye 13	F(13)	Disperse Violet 1
Dye 14	(F14)	Reactive Blue 19

The reflection spectra of the samples were measured with a SPECTRAFLASH 2000 and converted into lightnesses (D65/10) by a standard procedure in accordance with CIE.

The following table shows the results with the catalyst obtained according to Example 24 (Mn complex). It shows the DTI effects (a) as a function of catalyst concentration under service conditions as described above.

Table 1

Catalyst concentration $\mu\text{mol/l}$	DTI effect (a)	
	Dye 1	Dye 2
5	62	76
20	85	90
30	89	90
50	91	91

The following table shows that the catalyst obtained in accordance with Example 24 very effectively prevents the redeposition of dyes of various classes. The values indicated here relate to a catalyst concentration of 50  $\mu\text{mol/l}$  and experimental conditions as described above.

Table 2

Test Dye	Dye concentration mg/l	DTI effect (a)
Direct Brown 172 250%	10	91
Reactive Blue 238 100%	6	91

Reactive Black 5 133%	12	95
Direct Black 022 400%	6	85
Reactive Black 19 (Special) 100%	20	100
Anionic Blue 113 180%	6	99
Disperse Violet 1 100%	6	86

The catalyst has the further feature that even at a service temperature of only 20°C the great majority of the protective effect observed at 40°C is retained.

Table 3:

Catalyst concentration μmol/l	DTI effect (a)	
	Dye 1	Dye 2
5	57	78
20	80	89
30	84	90
50	85	87

The catalyst features an acceptable balance of damage relative to coloured laundry. In terms of dye damage, even when using dyes known to be highly sensitive, the degradation is only of the same order of magnitude as observed with the TAED-activated bleaching system. In the sector of oxygen bleaches, the latter is considered prior art with an acceptable damage/benefit balance. When used as described above, the following percentage dye loss is found after fivefold treatment.

**Table 4**

<b>Test dye</b>	<b>Dye loss %</b>	
	<b>Catalyst 50 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	<b>TAED</b>
Vat Brown 1	11	2
Reactive Brown 17	16	15
Reactive Red 123	14	13
Direct Blue 85	22	14

In terms of fibre damage on dyed materials, the catalyst exhibits a better balance than the quoted TAED system. When used as described above, the following relative DP lowering is found after fivefold treatment.

**Table 5:**

<b>Test dye</b>	<b>Relative DP lowering %</b>	
	<b>Catalyst 50 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	<b>TAED</b>
Reactive Brown 017	2	5
Vat Brown 001	9	19
Reactive Red 123	4	7
Direct Blue 085	10	15

**Example 34:**

Conducting DTI screening with the following isolated ligands, which were converted into the manganese complexes immediately before the screening by the an in situ process, gives the results shown in Table 6.

**Table 6:**

<b>Mn-complexes of the ligands from Example No.</b>	<b>a (%) 10 <math>\mu</math>M (F1)</b>	<b>a (%) 20 <math>\mu</math>M (F1)</b>	<b>a (%) 10 <math>\mu</math>M (F4)</b>	<b>a (%) 20 <math>\mu</math>M (F4)</b>
<b>4</b>	<b>70</b>	<b>77</b>	<b>74</b>	<b>84</b>
<b>8</b>	<b>74</b>	<b>81</b>	<b>77</b>	<b>79</b>
<b>9</b>	<b>72</b>	<b>79</b>	<b>75</b>	<b>80</b>
<b>13</b>		<b>76</b>		<b>53</b>
<b>14</b>	<b>82</b>	<b>85</b>	<b>84</b>	<b>88</b>
<b>15</b>		<b>73</b>		
<b>17</b>	<b>86</b>	<b>86</b>	<b>87</b>	<b>86</b>
<b>18</b>	<b>85</b>	<b>88</b>	<b>80</b>	<b>90</b>

Table 7 shows the results obtained when DTI screening is conducted with the isolated Mn complexes.

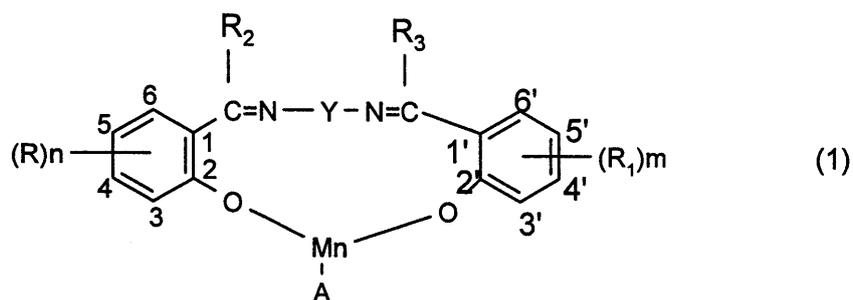
**Table 7:**

Manganese complexes from Example No.	a (%) 10 $\mu$ M (F1)	a (%) 20 $\mu$ M (F1)	a (%) 10 $\mu$ M (F4)	a (%) 20 $\mu$ M (F4)
<b>19</b>	78	87	85	93
<b>20</b>	86	91	94	87
<b>21</b>		80		62
<b>22</b>		90		96
<b>23</b>	62	89	82	95
<b>24</b>	81	88	95	94
<b>25</b>	80	89	90	95
<b>26</b>	77	81	83	86
<b>27</b>	78	77	54	72
<b>28</b>				

**Example 35:**

The asymmetric salen complexes described exhibit an excellent action even at reduced peroxide concentration. If the concentration of peroxide is reduced from 8.6 mM to 0.17 mM, then the DTI effect is fully retained. Table 8 below shows the effect of the metal complex from Example 20 with a reduced amount of peroxide.

1. A process for preventing the redeposition of migrating dyes in a wash liquor, which comprises adding to the wash liquor, which comprises a peroxide-containing detergent, from 0.5 to 150 mg per litre of wash liquor of one or more compounds of the formula



in which

$n$  is 0, 1, 2 or 3,

$m$  is 1, 2 or 3,

$A$  is an anion;

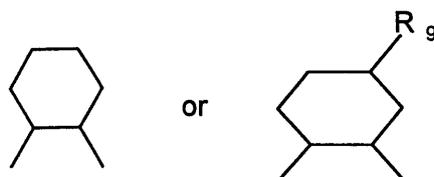
$Y$  is a linear or branched alkylene radical of the formula  $-[C(R_5)_2]_r-$ , where  $r$  is an integer from

1 to 8 and the  $R_5$  radicals independently of one another are hydrogen or  $C_1$ - $C_4$ alkyl;

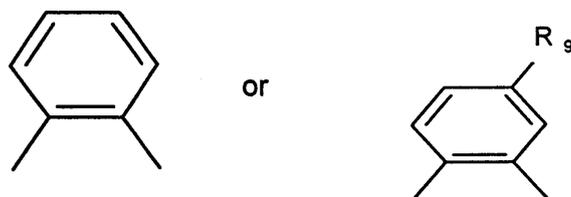
$-CX=CX-$ , in which  $X$  is cyano, linear or branched  $C_1$ - $C_8$ alkyl or di(linear or branched  $C_1$ - $C_8$ alkyl)-amino,

$-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$ , in which  $R_4$  is hydrogen or linear or branched  $C_1$ - $C_4$ alkyl and  $q$  is 1, 2, 3 or 4; or

a 1,2-cyclohexylene radical of the formula:



or a 1,2-aryl radical of the formula



in which  $R_9$  is  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,

$R$  and  $R_1$  independently of one another are cyano, halogen,  $\text{OR}_5$  or  $\text{COOR}_5$ , in which  $R_5$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, or are nitro, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl, linear or branched, partially fluorinated or perfluorinated  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl,  $\text{NHR}_6$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  in which  $R_6$  and  $R_7$  are identical or different and are each linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl or in which  $R_6$  and  $R_7$ , together with the nitrogen atom connecting them, form a 5-, 6- or 7-membered ring which may include further heteroatoms, or are linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl- $R_8$ , in which  $R_8$  is a radical  $\text{OR}_5$ ,  $\text{COOR}_5$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  with the above definitions or is  $\text{NH}_2$ , or are  $-\text{N}^\oplus\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$ , in which  $R_4$ ,  $R_6$  and  $R_7$  are as defined above,

$R_2$  and  $R_3$  independently of one another are hydrogen, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$  alkyl or unsubstituted aryl, or aryl substituted by cyano, halogen,  $\text{OR}_5$  or  $\text{COOR}_5$ , in which  $R_5$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, or by nitro, linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl,  $\text{NHR}_6$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  in which  $R_6$  and  $R_7$  are identical or different and are as defined above, or by linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl- $R_8$ , in which  $R_8$  is a radical  $\text{OR}_5$ ,  $\text{COOR}_5$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  with the above definitions or is  $\text{NH}_2$ , or by  $-\text{N}^\oplus\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$ , in which  $R_4$ ,  $R_6$  and  $R_7$  are as defined above, with the proviso that  $R$  and  $R_1$  do not have the same definition if  $n$  and  $m$  are identical.

2. A process according to claim 1, wherein from 1.5 to 75 mg per litre of washing liquor of one or more compounds of the formula (1) are added.

3. A process according to claim 2, wherein from 7.5 to 40 mg per litre of washing liquor of one or more compounds of the formula (1) are added.

4. A process according to one of claims 1 to 3, wherein the anion  $A$  is halide, perchlorate, sulfate, nitrate, hydroxide,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , carboxylate, triflate or tosylate.

5. A process according to claim 4, wherein the anion  $A$  is chloride or acetate.

6. A process according to one of claims 1 to 5, wherein  $Y$  is a radical of the formula  $(\text{CH}_2)_r$ , where  $r$  is an integer from 1 to 8, or of the formula  $-\text{C}(\text{R}_5)_2-(\text{CH}_2)_p-\text{C}(\text{R}_5)_2-$ , in which  $p$  is a number from 0 to 6 and  $R_5$  is hydrogen or  $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl.

7. A process according to Claim 6, wherein Y is a radical of the formula  $-(CH_2)_r-$ , where r is an integer from 1 to 4, or of the formula  $-(CR_5)_2-(CR_5)_2-$ , in which  $R_5$  independently at each occurrence is hydrogen or methyl.

8. A process according to one of claims 1 to 7, wherein halogen is chlorine, bromine or fluorine, especially chlorine.

9. A process according to one of claims 1 to 8, wherein n and/or m is 1 and R and/or  $R_1$  are as defined with the exception of nitro and  $COOR_5$  and are located in position 4 of the respective benzene ring.

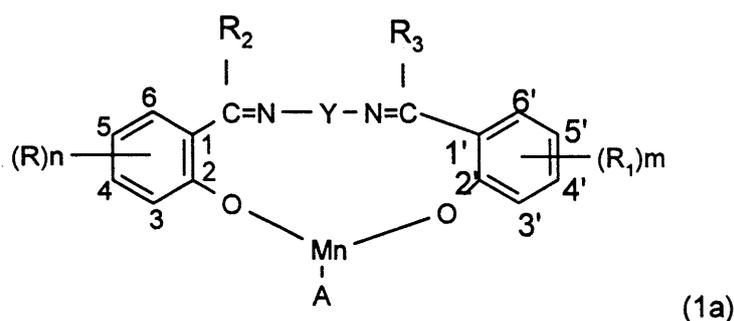
10. A process according to one of claims 1 to 8, wherein n and/or m is 1, R and/or  $R_1$  are nitro or  $COOR_5$  and are located in position 4 of the respective benzene ring, and  $R_5$  is hydrogen or linear or branched  $C_1$ - $C_4$ alkyl.

11. A process according to one of claims 1 to 10, wherein n and/or m is 2 and R and/or  $R_1$  are as defined with the exception of nitro and  $COOR_5$  and are located in positions 4 and 6 of the respective benzene ring.

12. A process according to one of claims 1 to 10, wherein n and/or m is 2 and R and/or  $R_1$  are nitro or  $COOR_5$  and are located in positions 3 and 5 of the respective benzene ring.

13. A process according to one of claims 1 to 12, wherein R and  $R_1$  are nitro,  $OR_5$ ,  $COOR_5$  or  $N(R_5)_2$ , where  $R_5$  is hydrogen or  $C_1$ - $C_4$ alkyl, especially methyl or ethyl.

14. A compound of the formula



in which

n is 0, 1, 2 or 3,

m is 1, 2 or 3,

A is an anion;

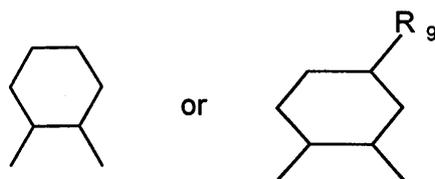
Y is a linear or branched alkylene radical of the formula  $-\text{C}(\text{R}_5)_2]_r-$ , where r is an integer from

1 to 8 and the  $\text{R}_5$  radicals independently of one another are hydrogen or  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ alkyl;

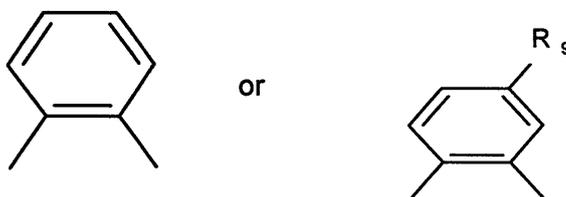
$-\text{CX}=\text{CX}-$ , in which X is cyano, linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ alkyl or di(linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ alkyl)-amino,

$-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_4-(\text{CH}_2)_q-$ , in which  $\text{R}_4$  is as defined above and q is 1, 2, 3 or 4; or

a 1,2-cyclohexylene radical of the formula:



or a 1,2-aryl radical of the formula



in which  $\text{R}_9$  is  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,

$\text{R}$  and  $\text{R}_1$  independently of one another are cyano, halogen,  $\text{OR}_5$  or  $\text{COOR}_5$ , in which  $\text{R}_5$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ alkyl, or are nitro, linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ alkyl, linear or branched, partially fluorinated or perfluorinated  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ alkyl,  $\text{NHR}_6$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are identical or different and are each linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ alkyl or in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$ , together with the nitrogen atom connecting them, form a 5-, 6- or 7-membered ring which may include further heteroatoms, or are linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ alkyl- $\text{R}_8$ , in which  $\text{R}_8$  is a radical  $\text{OR}_5$ ,  $\text{COOR}_5$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  with the above definitions or is  $\text{NH}_2$ , or are  $-\text{N}^\oplus\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$ , in which  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are as defined above,

$\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  independently of one another are hydrogen, linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkyl or unsubstituted aryl, or aryl substituted by cyano, halogen,  $\text{OR}_5$  or  $\text{COOR}_5$ , in which  $\text{R}_5$  is hydrogen or linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ alkyl, or by nitro, linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ alkyl,  $\text{NHR}_6$  or  $\text{NR}_6\text{R}_7$  in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$  are identical or different and are each linear or branched  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ alkyl, or in which  $\text{R}_6$  and  $\text{R}_7$ , together with the nitrogen atom connecting them, form a 5-,

6- or 7-membered ring which may include further heteroatoms, or by linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl-R<sub>8</sub>, in which R<sub>8</sub> is a radical OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> or NR<sub>6</sub>R<sub>7</sub> with the above definitions or is NH<sub>2</sub>, or by -N<sup>+</sup>R<sub>4</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, in which R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> are as defined above, with the proviso that R and R<sub>1</sub> do not have the same definition if n and m are identical and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are both hydrogen and that, of the radicals R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>, it is not the case that one is hydrogen and the other is phenyl.

15. A compound according to Claim 14, wherein

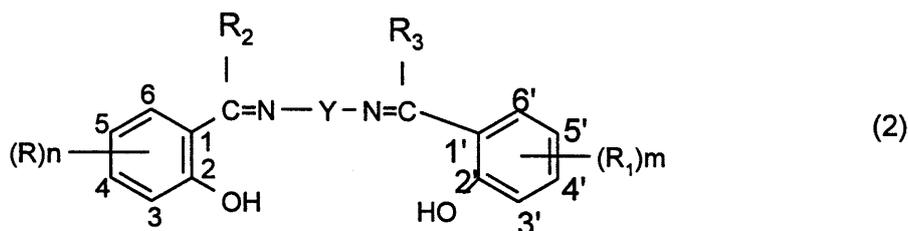
n and m are in each case independently of one another 1, 2 or 3,

A is chloride, acetate, triflate or tosylate,

Y is a radical of the formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, where r is an integer from 1 to 8, or of the formula -C(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-, in which p is a number from 0 to 6 and R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl,

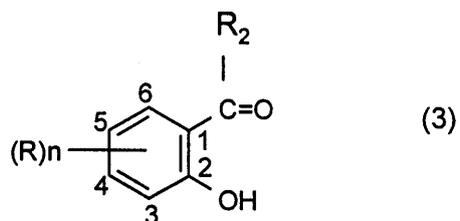
R and R<sub>1</sub> are nitro, OR<sub>5</sub>, COOR<sub>5</sub> or N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> where R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, especially methyl or ethyl.

16. A compound of the formula

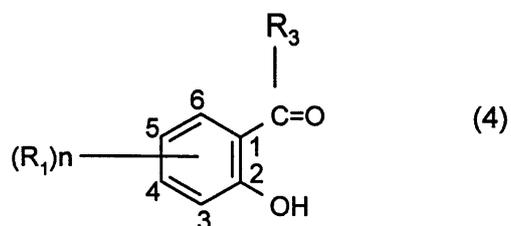


in which R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, Y, n and m are as defined under the formula (1a).

17. A process for preparing a compound of the formula (2) according to claim 16, which comprises reacting a diamine of the formula H<sub>2</sub>N-Y-NH<sub>2</sub> first with an aldehyde or ketone of the formula

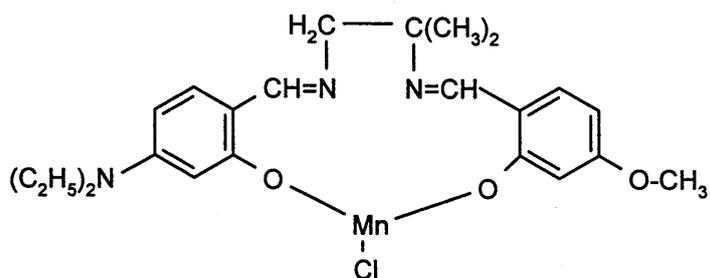


and then with an aldehyde or ketone of the formula

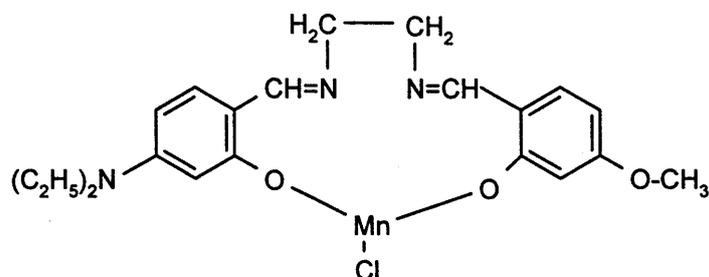


where R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, n and m are as defined under the formula (1).

18. A compound of the formula



or



19. A detergent comprising

I) 5 - 90% A) of an anionic surfactant and/or B) of a nonionic surfactant,

II) 5 - 70% C) of a builder substance,  
III) 0.1 - 30% D) of a peroxide, and  
IV) 0.005 - 2% E) of a compound of the formula (1) according to claim 1, the percentages being by weight based on the overall weight of the detergent.

20. A detergent according to claim 19 comprising

I) 5 - 70% A) of an anionic surfactant and/or B) of a nonionic surfactant,  
II) 5 - 50% C) of a builder substance,  
III) 1 - 12% D) of a peroxide, and  
IV) 0.02 - 1% E) of a compound of the formula (1) defined above, the percentages being by weight based on the overall weight of the detergent.

21. A detergent comprising

I) 5 - 70% A) of an anionic surfactant and/or B) of a nonionic surfactant,  
II) 5 - 40% C) of a builder substance,  
III) 1 - 12% D) of a peroxide, and  
IV) 0.1 - 0.5% E) of a compound of the formula (a) defined above, the percentages being by weight based on the overall weight of the detergent.

22. A detergent according to one of claims 19 to 21 additionally comprising from 0.05 to 5% by weight, especially from 0.2 to 1.7% by weight, of polyvinylpyrrolidone.

23. A detergent according to one of claims 19 to 22 additionally comprising from 0.05 to 5% by weight, especially from 0.2 to 1.7% by weight, of TAED.

24. A process according to claim 1, wherein a compound of the formula (1) is employed together with a corresponding analogous symmetrical manganese complex, i.e. with a compound of the formula (1) in which  $(R)_n$  and  $(R_1)_m$  are identical.

## 1. Abstract

A process for preventing the redeposition of migrant dyes in a washing liquor by adding to each litre of the washing liquor, which comprises a peroxide-containing detergent, from 0.5 to 150 mg of one or more asymmetric manganese complexes of the salen type.

## 2. Representative Drawing

None