



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 09 272 T2 2005.02.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 159 389 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 09 272.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/01624**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 916 876.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/53708**

(86) PCT-Anmeldetag: **28.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**  
**C11D 3/395**

(30) Unionspriorität:

**42999 08.03.1999 CH**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR**  
**Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,**  
**LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**HAZENKAMP, Menno, CH-4056 Basel, CH;**  
**BACHMANN, Frank, D-79106 Freiburg, DE;**  
**MAKOWKA, Cornelia, D-79725 Laufenburg, DE;**  
**DUBS, Marie-Josée, F-68130 Wittersdorf, FR;**  
**RICHTER, Grit, D-79395 Neuenburg, DE;**  
**SCHLINGLOFF, Gunther, CH-4125 Riehen, CH;**  
**DANNACHER, Josef, CH-4059 Basel, CH**

(54) Bezeichnung: **WASCH-UND REINIGUNGSVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

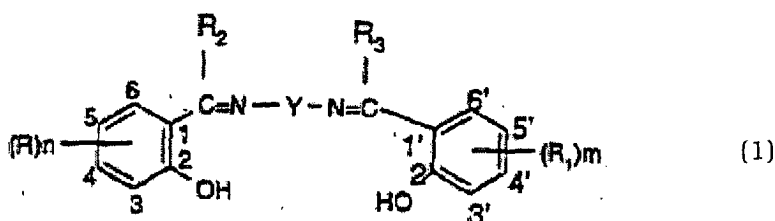
## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft neue Katalysatoren, welche die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid in der Behandlung von Textilmaterialien deutlich verbessert, ohne die Fasern und Farbstoffe in irgendeiner Weise wesentlich zu beschädigen, und Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen, welche diese Katalysatoren umfassen, sowie ein Verfahren zum Reinigen und/oder Bleichen von Substraten, welche solche Wasch- und Reinigungsmittelzubereitungen verwenden.

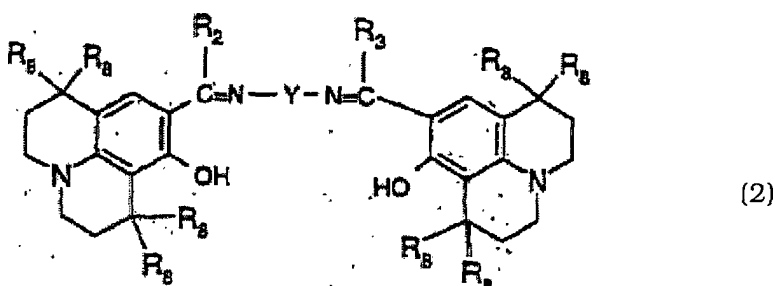
**[0002]** Peroxid enthaltende Bleichen wurden einige Zeit lang in Wasch- und Reinigungsverfahren verwendet. Bei einer Laugentemperatur von 90°C oder mehr sind sie äußerst wirksam. Wenn jedoch die Temperatur abfällt, nimmt ihre Leistungsfähigkeit deutlich ab. Es ist bekannt, daß diverse Übergangsmetallionen, welche in der Form geeigneter Salze oder Koordinationsverbindungen, welche diese Kationen enthalten, zugesetzt sind, die Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalysieren. Auf diese Weise ist es möglich, die Bleichwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder der Vorstufen, welche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> freisetzen, und ebenso von anderen Peroxidverbindungen zu erhöhen, wobei diese Wirkung bei niedrigeren Temperaturen unzureichend ist. Wichtig in der Praxis sind in diesem Fall nur jene Kombinationen von Übergangsmetallionen und Liganden, deren Peroxidaktivierung sich ebenso in einer erhöhten Bereitschaft zur Oxidation im Hinblick auf das Substrat und nicht nur in einer Katalase-ähnlichen Disproportionierung ausdrückt, wobei die letztere Aktivierung, welche in dem vorliegenden Fall unerwünscht ist, die Bleichwirkungen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dessen Derivaten weiter vermindern kann, welche bei niedrigen Temperaturen unzureichend sind.

**[0003]** Im Hinblick auf eine bleichwirksame H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Aktivierung werden momentan mono- und polynukleare Varianten von Mangankomplexen mit diversen Liganden, insbesondere mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und wahlweise Sauerstoff-haltigen Brückenliganden, als besonders wirksam angesehen. Solche Katalysatoren sind unter Praxisbedingungen ausreichend stabil und enthalten das ökologisch unbedenkliche Metallkation Mn<sup>(n+)</sup>. Jedoch führt deren Verwendung zu einer erheblichen Beschädigung der Farben und Fasern. Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung sind hingegen zum deutlichen Erhöhen des Bleicheffekts von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ohne ein Hervorrufen einer wesentlichen Beschädigung der Waschwaren in der Lage.

**[0004]** Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung Wasch- und Reinigungsverfahren, welche die Zugabe zu der Lauge, umfassend ein Peroxid-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel, von 1–500 µMol pro Liter Lauge einer Verbindung der Formel umfaßt



oder



worin n 0, 1, 2 oder 3 ist,

m 1, 2 oder 3 ist,

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt,

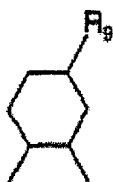
R<sub>8</sub> Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist,

Y einen linearen oder verzweigten Alkylrest der Formel  $-(C(R_4)_2)_r$  darstellt, worin r eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und die R<sub>4</sub>-Gruppen unabhängig voneinander die oben angegebene Bedeutung besitzen;

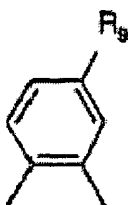
-CX=CX- ist, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder di(lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)amino darstellt,

-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-NR<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> ist, worin R<sub>4</sub> die oben angegebene Bedeutung aufweist und q 1, 2, 3 oder 4 ist; oder ein

1,2-Cyclohexylenrest der Formel ist:



oder einen 1,2-Arylrest der Formel



darstellt,

worin  $R_9$  Wasserstoff,  $SO_3H$ ,  $CH_2OH$  oder  $CH_2NH_2$  ist,

$R$  und  $R_1$  jeweils unabhängig voneinander Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$ , worin  $R_4$  die oben angegebene Bedeutung aufweist, Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, lineares oder verzweigtes, teilweise fluoriertes oder perfluoriertes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $NR_5R_6$ , worin  $R_5$  und  $R_6$  identisch oder unterschiedlich sind und jeweils Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl darstellen, oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- $R_7$ , worin  $R_7$   $NH_2$ ,  $OR_4$ ,  $CO-OR_4$  oder  $NR_5R_6$  darstellt, welche die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $-CH_2-N^{\oplus}R_4R_6R_7$  oder  $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$ , worin  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, darstellen,

$R_2$  und  $R_3$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder unsubstituiertes Aryl sind oder Aryl darstellen, welches durch Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$ , worin  $R_4$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist, durch Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $NHR_5$  oder  $NR_5R_6$ , worin  $R_5$  und  $R_6$  identisch oder unterschiedlich sind und jeweils Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl darstellen, oder durch lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- $R_7$ , worin  $R_7$   $NH_2$ ,  $OR_4$ ,  $CO-OR_4$  oder  $NR_5R_6$  ist, welche die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder durch  $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$ , worin  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, substituiert ist.

**[0005]** Bevorzugt werden 5 bis 350  $\mu$ Mol, besonders bevorzugt 10 bis 250  $\mu$ Mol, pro Liter Waschlauge der Verbindung der Formel (1) oder (2) zu der Wasch- und Reinigungslauge zugegeben.

**[0006]** Wenn in den Verbindungen der Formel (1)  $R$  und/oder  $R_1$   $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$  ist oder  $R_2$  und/oder  $R_3$   $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$ -substituiertes Aryl sind, worin  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, sind geeignete Anionen zum Ausgleich der positiven Ladung an den  $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$ -Gruppen Halogenide, wie Chlorid, Bromid und Iodid, Perchlorat, Sulfat, Nitrat, Hydroxid,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ , Carboxylat, Acetat, Tosylat oder Triflat. Bromid, Chlorid und Iodid sind bevorzugt.

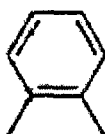
**[0007]** In diesen Verbindungen der Formel (1), worin  $n$  2 oder 3 ist, können die  $R$ -Gruppen die selben oder unterschiedliche Bedeutungen aufweisen. Das gleiche gilt für die Verbindungen der Formel (1), worin  $m$  2 oder 3 ist, im Hinblick auf die  $R_1$ -Gruppen.

**[0008]**  $Y$ , welches als 1,2-Cyclohexylenrest definiert ist, kann in jeder seiner stereoisomeren cis/trans-Formen vorliegen.

**[0009]**  $Y$  ist bevorzugt ein Rest der Formel  $-(CH_2)_r-$ , worin  $r$  eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, oder der Formel  $-C(R_4)_2-(CH_2)_p-C(R_4)_2-$ , worin  $p$  eine Zahl von 0 bis 6, bevorzugt von 0 bis 3, darstellt und die  $R_4$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, sind, oder ein 1,2-Cyclohexylenrest oder ein 1,2-Phenylenelement der Formel:



oder



**[0010]** Halogen stellt bevorzugt Chlor, Brom oder Fluor dar. Chlor ist besonders bevorzugt.

**[0011]** Wenn n oder m 1 ist, befinden sich die R- und R<sub>1</sub>-Gruppen bevorzugt in der 4-Position des jeweiligen Benzolrings, es sei denn, R oder R<sub>1</sub> ist Nitro oder COOR<sub>4</sub>. In diesem Fall befindet sich die R- oder R<sub>1</sub>-Gruppe bevorzugt in 5-Position. Wenn R oder R<sub>1</sub> -N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub> ist, befindet sich die R- oder R<sub>1</sub>-Gruppe bevorzugt in der 4- oder 5-Position.

**[0012]** Wenn n oder m 2 ist, befinden sich die zwei R- oder R<sub>1</sub>-Gruppen bevorzugt in 4,6-Position des jeweiligen Benzolrings, es sei denn, R oder R<sub>1</sub> ist Nitro oder COOR<sub>5</sub>. In diesem Fall befinden sich die R- oder R<sub>1</sub>-Gruppen bevorzugt in 3,5-Position.

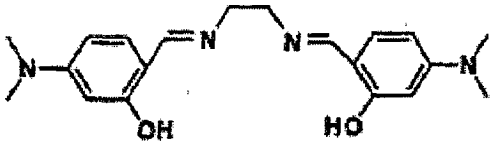
**[0013]** Wenn R oder R<sub>1</sub> Di(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)amino darstellt, kann die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein. Die Alkylgruppe enthält bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome.

**[0014]** R und R<sub>1</sub> sind bevorzugt Wasserstoff, OR<sub>4</sub>, COOR<sub>4</sub>, N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, worin in N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder N<sup>⊕</sup>(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub> die R<sub>4</sub>-Gruppen unterschiedlich sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Isopropyl, sind.

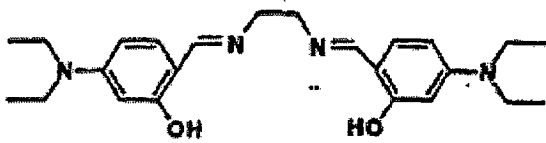
**[0015]** R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> stellen bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl dar.

**[0016]** In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (2) ist R<sub>8</sub> Wasserstoff. Aryl ist typischerweise Naphthyl oder bevorzugt Phenyl.

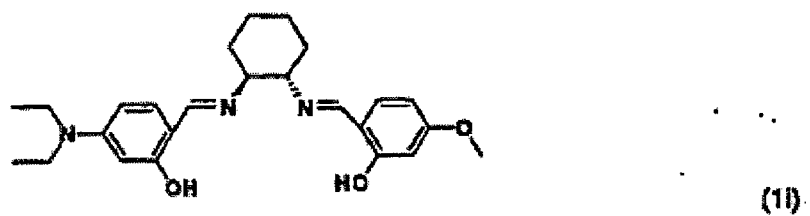
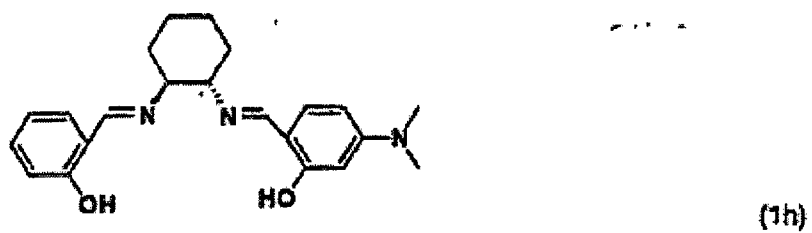
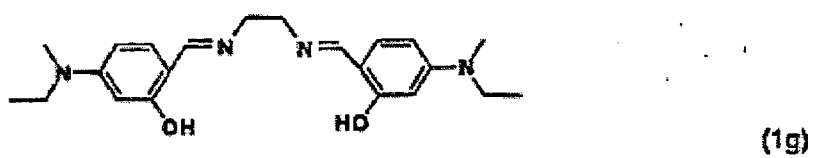
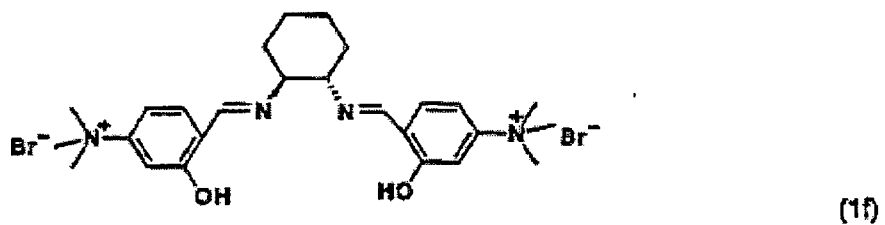
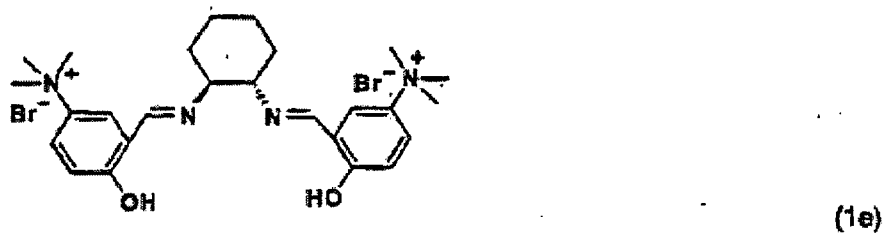
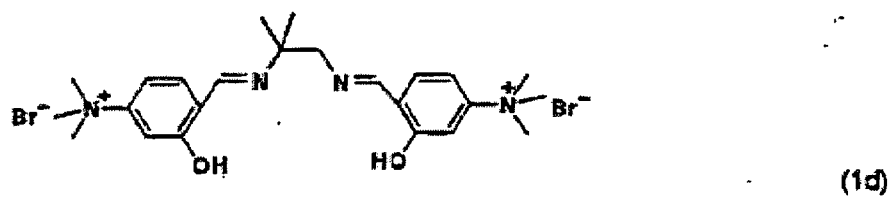
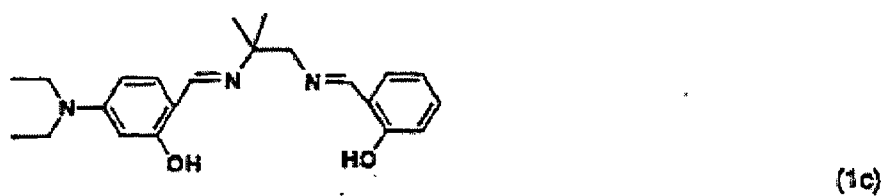
**[0017]** Besonders interessante Verbindungen zur Verwendung in dem neuen Verfahren sind jene der Formeln

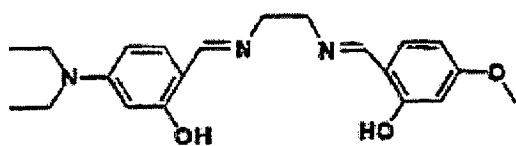


(1a)

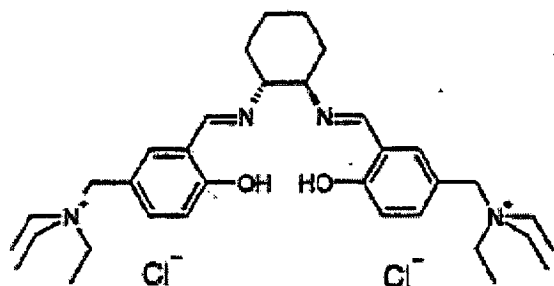


(1b)

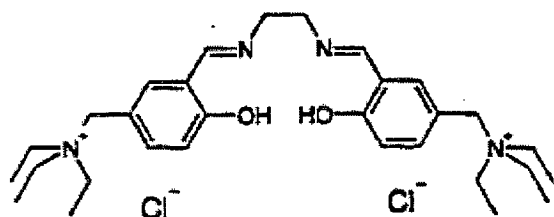




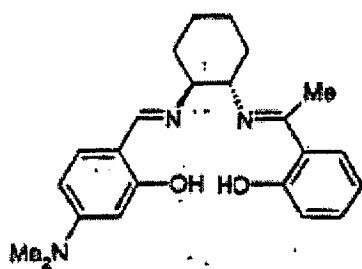
(1j)



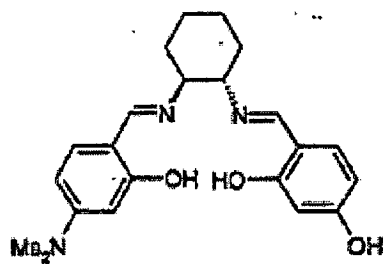
(1k)



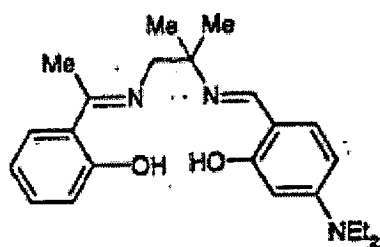
(1l)



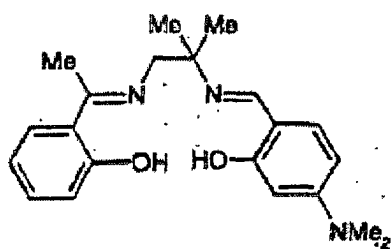
(1m)



(1n)



(1o)



(1p)

**[0018]** Die Verbindungen der Formel (1) und (2) sind bekannt oder können in einer per se bekannten Weise hergestellt werden. Allgemeine Verfahren zur Herstellung werden unter anderem in dem US-Patent 5,281,578 und von Bernardo et al. in: Inorg. Chem. 35 (1996), 387 beschrieben.

**[0019]** Die Verbindungen der Formel (1) oder (2) können alleine oder in Mischung mit zwei oder mehreren Verbindungen der Formel (1) oder (2) verwendet werden.

**[0020]** Es ist ebenso möglich, die Verbindungen der Formel (1) oder (2) zusammen mit Übergangsmetallsalzen oder -komplexen zu verwenden, beispielsweise mit Verbindungen oder Salzen von Mangan, Eisen, Kobalt oder Kupfer. Geeignet sind beispielsweise die Salenkomplexe, welche in den Europäischen Patentanmeldungen Nr. 98810870.0 und 98810289.3 offenbart werden.

**[0021]** Die Erfindung betrifft ebenso Wasch- und Reinigungsmittel, welches umfaßt  
I) 5–90 %, bevorzugt 5–70 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,  
II) 5–70 %, bevorzugt 5–50 %, besonders bevorzugt 5–40 %, C) einer Buildersubstanz,  
III) 0,1–30 %, bevorzugt 1–12 %, D) eines Peroxids und  
IV) eine Verbindung der Formel (1) oder (2) in einer Menge, welche in dem Wasch- oder Reinigungsverfahren in einer 1–500 µmolaren, bevorzugt 5–350 µmolaren, besonders bevorzugt 10–250 µmolaren, Lösung resultiert.

**[0022]** Das Wasch- und Reinigungsmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, beispielsweise in der Form eines flüssigen, nichtwäßrigen Mittels, enthaltend nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-%, Wasser und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid, wie unter anderem in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

**[0023]** Jedoch liegt das Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt in gepulverter oder granulierter Form vor, welche beispielsweise durch zuerst Herstellen eines Ausgangspulvers durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlammung, enthaltend all die oben genannten Komponenten, außer die Komponenten D) und E), und anschließende Zugabe der trockenen Komponenten D) und E) und Mischen all dieser Komponenten hergestellt werden kann. Es ist ebenso möglich, die Komponente E) zu einer wäßrigen Aufschlammung, enthaltend die Bestandteile A), B) und C), zuzugeben und nach dem Sprühtrocknen dieser Mischung die Komponente D) mit der Trockenmischung zu vermischen.

**[0024]** Es ist ebenso möglich, von einer wäßrigen Aufschlammung, welche die Komponenten A) und C), allerdings nicht oder nur teilweise die Komponente B) enthält, auszugehen. Nach dem Sprühtrocknen der Aufschlammung wird die Komponente E) mit der Komponente B) gemischt und zugesetzt, und die Komponente D) wird anschließend in trockener Form eingemischt.

**[0025]** Das anionische Tensid A) kann beispielsweise ein Sulfat-, Sulfanat- oder Carboxylattensid sein oder eine Mischung davon darstellen. Bevorzugte Sulfate sind jene, welche 12–22 Kohlenstoffatome in dem Alkylrest enthalten, wahlweise in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10–20 Kohlenstoffatome enthält.

**[0026]** Bevorzugte Sulfanate sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, welche 9–15 Kohlenstoffatome in dem Alkylrest enthalten. Das Kation in den anionischen Tensiden ist bevorzugt ein Alkalimetallkation, besonders bevorzugt Natrium.

**[0027]** Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel  $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$ , worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8–18 Kohlenstoffatomen in dem Alkyl- oder Alkenylrest ist,  $R^1$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellt und  $M^1$  ein Alkalimetall ist.

**[0028]** Das nichtionische Tensid B) kann beispielsweise ein Kondensat von 3–8 Molen Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, enthaltend 9–15 Kohlenstoffatome, sein.

**[0029]** Geeignete Buildersubstanzen C) sind beispielsweise Alkalimetallphosphate, bevorzugt Tripolyphosphate, Carbonate oder Bicarbonate, besonders bevorzugt deren Natriumsalze, Silicate, Aluminiumsilicate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen.

**[0030]** Besonders geeignete Silicate sind die Natriumsalze der kristallinen Phyllosilicate der Formel

$\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ , worin t eine Zahl von 1,9 bis 4 ist und p eine Zahl von 0 bis 20 darstellt.

**[0031]** Bevorzugte Aluminiumsilicate sind jene, welche kommerziell erhältlich sind unter dem Namen Zeolith A, B, X und HS, sowie Mischungen, welche zwei oder mehrere dieser Komponenten enthalten.

**[0032]** Bevorzugte Polycarboxylate sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, sowie Acrylate und deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure sowohl in racemischer Form als auch in (S,S)-Form.

**[0033]** Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind die Alkalimetallsalze von 1-Hydroxyethan-1,2-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

**[0034]** Geeignete Peroxidkomponenten D) sind beispielsweise die organischen und anorganischen Peroxide, welche in der Literatur bekannt und auf dem Markt erhältlich sind, welche Textilmaterialien bei Standardwaschtemperaturen, beispielsweise von 10 bis 95°C, bleichen.

**[0035]** Die organischen Peroxide sind beispielsweise Mono- oder Polyperoxide, bevorzugt organische Persäuren oder Salze davon, wie Phthalimidoperoxycapronsäure, Peroxybenzoesäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxynonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder die Salze davon.

**[0036]** Es ist jedoch bevorzugt, anorganische Peroxide, wie Persulfate, Perborate, Percarbonate oder Persilicate, zu verwenden. Es ist natürlich ebenso möglich, Mischungen anorganischer und/oder organischer Peroxide zu verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen vorliegen und können unterschiedliche Wassergehalte aufweisen, und sie können ebenso zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen verwendet werden, um ihre Lagerungsstabilität zu erhöhen.

**[0037]** Die Peroxide werden bevorzugt zu dem Wasch- und Reinigungsmittel durch Mischen der Komponenten, beispielsweise mittels eines Schneckenaufgebersystems und/oder eines Fließbettmischers, zugesetzt.

**[0038]** Zusätzlich zu der neuen Kombination können die Wasch- und Reinigungsmittel einen oder mehrere fluoreszierende Weißmacher, beispielsweise der Klasse der Bis-triazinylaminostilbendisulfonsäure, Bis-triazolystilbendisulfonsäure, Bis-styrylbiphenyl oder Bis-benzofuranlybiphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolyllderivat, ein Coumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat, enthalten.

**[0039]** Die Wasch- und Reinigungsmittel können ebenso Suspendierungsmittel für Schmutz, beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallsilicate, Schaumregulatoren, z. B. Seifen, Salze zum Regulieren der Sprühtrocknungs- und der Granulierungseigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe und wahlweise antistatische Mittel sowie Weichmacher, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wie TAED (Tetraacetylenethylendiamin) oder SNOBS (Natriumnonanoyloxybenzolsulfonat), Pigmente und/oder Farbtönungsmittel enthalten. Diese Komponenten müssen natürlich gegenüber dem verwendeten Bleichmittel stabil sein.

**[0040]** Andere zu den neuen Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt zugesetzte Additive sind Polymere, welche das Verunreinigen während des Waschens der Textilien durch Farbstoffe, welche in der Lauge vorliegen und von den Textilien unter den Waschbedingungen abgetrennt wurden, verhindern bzw. diesem vorbeugen. Diese Additive sind bevorzugt Polyvinylpyrrolidone, welche unmodifiziert oder durch das Einfügen von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere jene mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 60.000, bevorzugt von 10.000 bis 50.000. Diese Polymere werden bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 1,7 Gew.-%, auf der Basis des Gesamtgewichts des Waschmittels, verwendet.

**[0041]** Die folgenden nichtbegrenzenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung detaillierter. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, solange nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

**[0042]** Die Bleichtests werden wie folgt durchgeführt: Es werden 7,5 g eines weißen Baumwollgewebes und 2,5 g eines mit Tee, Rotwein oder Blaubeeren verschmutzten Baumwollgewebes in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge umfaßt das Standardwaschmittel ECE Phosphatfrei (456 IEC) EMPA, Schweiz, in einer Kon-



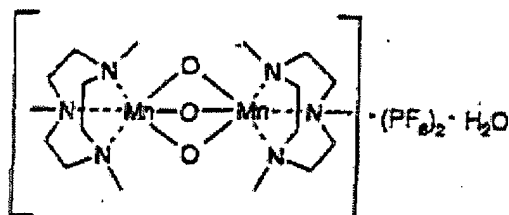
zentration von 7,5 g/l sowie die Oxidationsmittel, Katalysatoren und wahlweise Aktivatoren in den in den korrespondierenden Tabellen angegebenen Konzentrationen. Das Waschverfahren wird in einem Stahlbehälter in einem LINI-TEST-Apparat innerhalb von 30 Minuten bei 40°C durchgeführt. Um die Bleichergebnisse zu evaluieren, wird die Erhöhung der Helligkeit DY (Unterschied in der Helligkeit gemäß CIE), resultierend von der Behandlung der Flecken, verwendet. Tabelle 1 enthält die DY-Werte für alle 3 Flecken auf Baumwolle nach der Behandlung mit den Systemen a) bis n).

Tabelle 1

Baumwolle verschmutzt mit	Erhöhung der Helligkeit DY bei 40°C in dem System *													
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)	n)
Tee	0	18	27	25	24	21	24	21	23	23	25	25	24	23
Rotwein	3	11	22	23	21	17	22	15	18	16	19	22	20	20
Blaubeeren	8	20	31	22	21	22	27	22	23	23	21	26	21	20

\*a) Waschlauge ohne Bleichsystem. b) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. c) Waschlauge mit 1,125 g/l Natriumperboratmonohydrat und 0,3 g/l TAED. d) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 5 µMol/l Katalysator A. e) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 100 µMol/l Katalysator 1a. f) bis n) Ebenso, allerdings mit den Katalysatoren 1b bis 1j.

Katalysator A



Beispiel 2

**[0043]** Die Bleichwirkung der neuen Katalysatoren wird ebenso bei 20°C getestet. Die Tests und die Evaluierungen der Bleichergebnisse werden in ähnlicher Weise wie im Verfahren des Beispiels 1 durchgeführt. Tabelle 2 enthält die DY-Werte der Teeflecken auf Baumwolle nach Behandlung mit den Systemen a) bis n).

Tabelle 2

Baumwolle verschmutzt mit	Erhöhung der Helligkeit DY bei 20°C in dem System *													
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)	n)
Tee	0	5	16	21	14	3	15	16	21	16	10	18	13	16

\*a) Waschlauge ohne Bleichsystem. b) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. c) Waschlauge mit 1,125 g/l Natriumperboratmonohydrat und 0,3 g/l TAED. d) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 5 µMol/l Katalysator A. e) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 100 µMol/l Katalysator 1a. f) bis n) Ebenso, allerdings mit den Katalysatoren 1b bis 1j.

Beispiel 3

**[0044]** Die Verwendung der neuen Katalysatoren bedingt kaum ein jegliches zusätzliches Bleichen der Farbstoffe in gefärbten Baumwollwaschwaren. Wenn sie wie oben beschrieben verwendet werden, werden im Mit-

tel annähernd die selben relativen Farbstoffverluste nach 5 Behandlungen erhalten – sogar in dem Fall von Farbstoffen, welche als besonders empfindlich bekannt sind – wie in dem bleichfreien System. Die Ergebnisse in Tabelle 3 sind relative Farbstoffverluste in Prozent, bestimmt auf der Basis von Kubelka-Munk-Werten in dem entsprechenden Absorptionsmaximum.

Tabelle 3

Mit Farbstoff verschmutzte Baumwolle	Relative Abnahme (%) in dem System *													
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	j)	k)	l)	m)	n)
Vat Blue 4	10	10	5	20	35	5	5	5	5	15	30	10	15	25
Reactive Brown 17	10	20	15	45	15	5	15	15	10	15	15	10	15	15
Reactive Black 5	10	10	30	45	15	10	10	10	10	10	15	10	10	10
Vat Brown 1	5	0	0	0	5	0	0	5	5	5	0	0	0	0
Reactive Red 123	10	15	15	40	5	5	5	10	5	10	10	5	5	5
Direct Blue 85	20	20	15	15	20	20	15	20	20	25	15	15	10	15

\*a) bis n) wie in Tabelle 1.

Beispiel 4

**[0045]** Die neuen Katalysatoren werden in einer extrem faserbewahrenden bzw. -schonenden Weise verwendet. Wenn sie wie oben beschrieben verwendet werden, werden dieselben relativen Abnahmen in dem mittleren Polymerisationsgrad nach fünf Behandlungen – sogar in dem Fall von Baumwollfarbstoffen, welche als äußerst empfindlich gegenüber Faserbeschädigung bekannt sind – wie in dem bleichfreien System gefunden, siehe Tabelle 4.

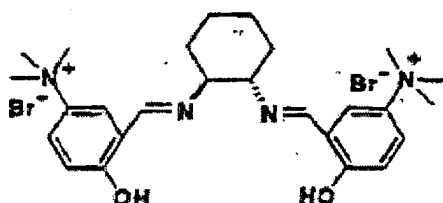
Tabelle 4

Mit Farbstoff gefärbte Baumwolle	Relative Abnahme (%) in dem System *				
	a)	b)	c)	d)	e)
Vat Blue 4	5	5	5	40	5
Reactive Brown 17	0	0	5	50	0
Reactive Black 5	0	0	0	20	0
Vat Brown 1	10	5	20	55	5
Reactive Red 123	5	0	5	40	5
Direct Blue 85	10	5	0	5	10

\*a) bis d) wie in Tabelle 1. e) Waschlauge mit 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 200 µMol/l Katalysator 1b.

Beispiel 5

**[0046]** Herstellung von



(1e)

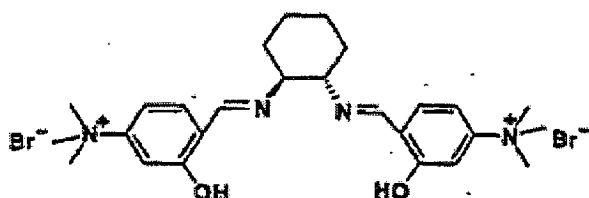
**[0047]** Eine Suspension von 500 mg (1,92 mMol) 3-Formyl-4-hydroxyphenyltrimethylammoniumbromid [Syntheseanleitung M. Ando, S. Emoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 51(8), 2433 (1978)] in 2 ml Ethanol wird tropfenweise bei 50°C mit 105 mg (0,915 mMol) trans-1,2-Diaminocyclohexan versehen. Die Reaktionsmischung wird bei 80°C 4 Stunden lang gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das resultierende Präzipitat durch Filtration gesammelt, mit einer geringen Menge an kaltem Ethanol gewaschen und unter Hochvakuum bei 40°C so lange getrocknet, bis die Masse konstant ist.

Ausbeute: 435 mg (79 %) eines gelblichen Feststoffs.

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 19,8, 25,5, 27,4, 29,2 (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 53,4 ( $\text{NCH}_3$ ), 63,6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 118,7, 121,9, 123,1 (tert. Aryl-C), 111,4, 131,5 172,4 (quart. Aryl-C), 163,2 (C=N).

## Beispiel 6

**[0048]** Herstellung von



(1f)

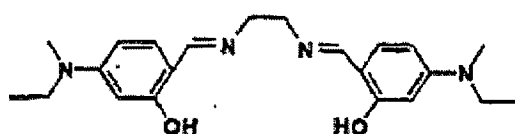
**[0049]** Die Synthese und die Aufarbeitung werden wie in Beispiel 5 durchgeführt, ausgehend von 500 mg (1,92 mMol) 4-Formyl-3-hydroxyphenyltrimethylammoniumbromid und 0,105 g (0,915 mMol) trans-1,2-Diaminocyclohexan.

Ausbeute: 299 mg (55 %)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  = 23,6, 29,5, 31,3, 33,1 (cycl.  $\text{CH}_2$ ), 56,8 ( $\text{NCH}_3$ ), 67,3 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 107,5, 112,0, 136,1 (tert. Aryl-C), 117,3, 152,4, 170,9 (quart. Aryl-C), 166,6 (C=N).

## Beispiel 7

**[0050]** Herstellung von



(1g)

**[0051]** Eine Lösung von 500 mg (2,79 mMol) 4-(N-Ethyl-N-methylamino)salicylaldehyd wird tropfenweise bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 80 mg (1,33 mMol) Ethyldiamin versehen, und die Reaktionslösung wird auf 70°C 4 Stunden lang erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das resultierende Präzipitat durch Filtration gesammelt, mit einer geringen Menge an kaltem Ethanol gewaschen und in einem Vakuumtrocknungsgefäß bei 30°C getrocknet.

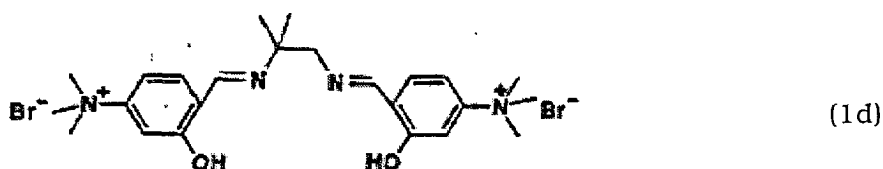
Ausbeute: 476 mg (94 %)

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 1,13 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 2,92 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 3,38 (m, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3,76 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 6,12 (m, 4H, Aryl-H), 6,98 (m, 2H, Aryl-H), 8,08 (s, 2H,  $\text{CH=N}$ ), 13,52 (s, br, 2H, OH).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 11,7 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 37,4 ( $\text{NCH}_3$ ), 46,6 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 58,4 ( $\text{NCH}_2$ ), 68,8 ( $\text{NCH}_2$ ), 98,6, 103,3, 132,8 (tert. Aryl-C), 108,6, 152,6, 165,4 (quart. Aryl-C), 164,6 (C=N).

## Beispiel 8

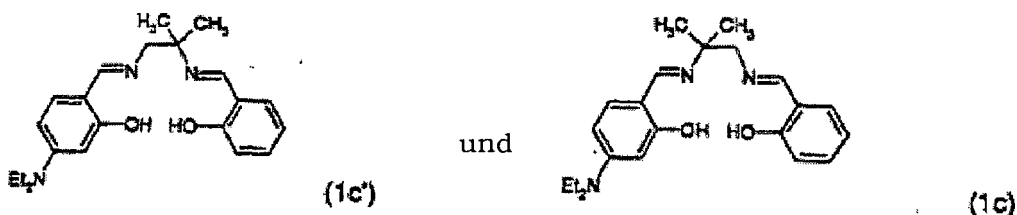
**[0052]** Herstellung von



**[0053]** Die Herstellung wird analog zu Beispiel 6 durchgeführt, allerdings wird 1,2-Diaminocyclohexan durch eine äquivalente Menge 1,2-Diamino-2-methylpropan ersetzt.

#### Beispiel 9

**[0054]** Herstellung von



**[0055]** Eine Lösung von 4,56 g (0,0517 Mol) 1,2-Diamino-2-methylpropan in 50 ml Ethanol wird in einen Behälter gegeben. Unter Rühren wird eine Lösung von 10,0 g (0,0517 Mol) 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd in 50 ml Ethanol tropfenweise bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Stunden zugesetzt. Nach 2-stündigem Rühren (DC-Kontrolle in Acetonitril/Wasser 9:1) ist die Umsetzung vollständig.

**[0056]** Die Reaktionslösung wird sorgfältig aufkonzentriert und unter einem Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene rohe Produkt ist 13,6 g 2-[(2-Amino-2-methylpropylimino)-methyl-5-diethylaminophenol in der Form eines dunkelroten Öls, welches anschließend ohne weitere Reinigung weiterverwendet wird.

**[0057]** Eine Lösung von 13,6 g (0,0517 Mol) 2-[(2-Amino-2-methylpropylimino)-methyl-5-diethylaminophenol in 50 ml Ethanol wird auf 50°C erwärmt, und anschließend werden 5,5 ml (6,31 g, 0,0517 Mol) Salicylaldehyd tropfenweise innerhalb von drei Minuten zugegeben. Die Temperatur der Lösung steigt um 5°C. Nach dem Refluxieren der Reaktionslösung innerhalb von drei Stunden läßt man abkühlen und konzentriert durch Evaporieren anschließend auf. Dadurch werden 19,31 g Rohprodukt erhalten, welches die zwei Diastereomeren (1c') und (1c) enthält. Die Rohmischung wird durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/Methanol 9:1) getrennt. Ausbeute: 4,01 g (21 %) (1c') eines schwach beigefarbenen Feststoffs, 1,55 g (8 %) (1c) eines hellbraunen Öls. NMR-Daten (1c'):

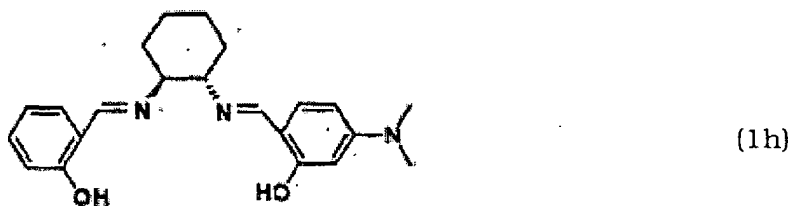
<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 12,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 23,9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C), 44,5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 60,1 (quart. C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 62,0 (=NCH<sub>2</sub>), 99,4 104,3, 117,0, 118,6, 132,4, 132,8, 135,6 (tert. Aryl-C), 108,3, 119,1, 155,2, 162,2 (quart. Aryl-C), 162,8, 163,5 (C=N).

NMR-Daten (1c)

<sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 12,2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 24,7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-), 44,5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 57,1 (quart. C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 69,3 (=NCH<sub>2</sub>), 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 (quart. Aryl-C), 158,0, 168,4 (C=N).

#### Beispiel 10

**[0058]** Herstellung von



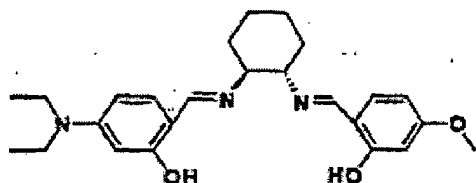
**[0059]** Es werden 0,5 g (2,29 mMol) 2-(2-Aminocyclohexylimino)methylphenol, hergestellt gemäß Tetrahedron Letters 39 (1998), 4199-4202, in 50 ml Ethanol gelöst, bis eine klare gelbe Lösung erhalten wird. Es werden 378 mg (2,29 mMol) 4-Dimethylaminosalicylaldehyd, gelöst in 50 ml Ethanol, tropfenweise bei Raumtemperatur zugesetzt. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf 60°C innerhalb von 4 Stunden läßt man auf

Raumtemperatur abkühlen und konzentriert anschließend in einem Rotationsverdampfer vorsichtig auf, wobei 829 mg eines gelben Feststoffs erhalten werden. Dieses Rohprodukt wird durch Trennen über eine Säulenchromatographie (Silicagel, Ethylacetat/Methanol 9:1) gereinigt. Ausbeute: 318 mg (38 %) eines leicht gelben Feststoffs.

$^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24,2, 24,4, 33,2 (cycl.- $\text{CH}_2$ ), 40,0 ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ), 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 (quart. Aryl-C), 163,2, 164,7 (C=N).

## Beispiel 11

[0060] Herstellung von



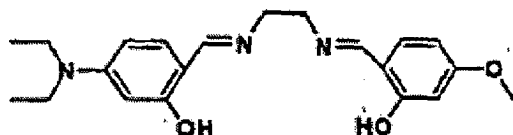
(1i)

[0061] Eine Suspension von 2,5 g (8,64 mMol) 2-[(2-Amino-cyclohexylimino)methyl]-5-diethylaminophenol in 200 ml Ethanol wird tropfenweise mit einer Lösung von 1,3 g (8,64 mMol) 4-Methoxysalicylaldehyd in 200 ml Ethanol innerhalb von 45 Minuten bei Raumtemperatur versehen. Diese Reaktionslösung wird 4 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird sie zur Trockne aufkonzentriert. Das Rohprodukt, welches so erhalten wird, wird durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/Methanol 9:1) gereinigt. Ausbeute: 500 mg (14 %) eines rötlich orangefarbenen Öls, welches langsam kristallisiert.

$^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12,7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 24,3, 33,2 (cycl.- $\text{CH}_2$ ), 44,4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 55,3 ( $\text{OCH}_3$ ), 70,9, 71,5, 71,6 (tert. 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 (quart. Aryl-C), 162,9, 163,7 (C=N).

## Beispiel 12

[0062] Herstellung von



(1j)

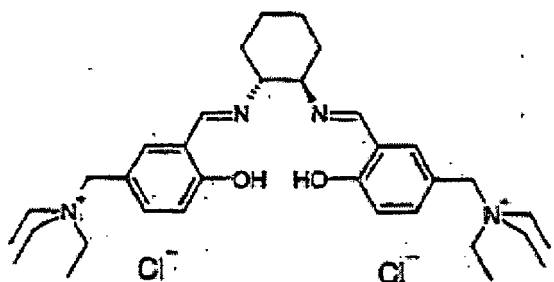
[0063] Eine Lösung von 3,87 g (0,0644 Mol) Ethylendiamin in 300 ml Ethanol wird in einen Behälter gegeben, und anschließend wird eine Lösung von 12,45 g (0,0644 Mol) 4-Diethylaminosalicylaldehyd in 60 ml Ethanol langsam unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise zugesetzt. Die Lösung wird 2 Stunden lang refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Lösung, bestehend aus 9,8 g (0,0644 Mol) 4-Methoxysalicylaldehyd in 25 ml Ethanol, langsam tropfenweise zugegeben, und die Reaktionslösung wird anschließend 1 Stunde lang auf Rückflußtemperatur erwärmt. Man läßt die Reaktionslösung langsam abkühlen und rührt 8 Stunden lang bei Raumtemperatur. Zum Aufarbeiten wird die resultierende gelbe Suspension unter Vakuum aufkonzentriert und durch Säulenchromatographie über Silicagel (Elutionsmittel: Ethylacetat/Methanol 9:1) aufgereinigt. Der asymmetrische Ligand wird in der Form eines orangefarbenen Öls isoliert.

Ausbeute: 4,00 g (17 %).

$^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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. Aryl-C), 108,3, 112,3, 151,5, 163,5 (quart. Aryl-C), 164,5, 165,4 (C=N).

## Beispiel 13

Herstellung von (R,R)-N,N'-Bis(5-(triethylammoniomethyl)salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin, Dihydrochlorid



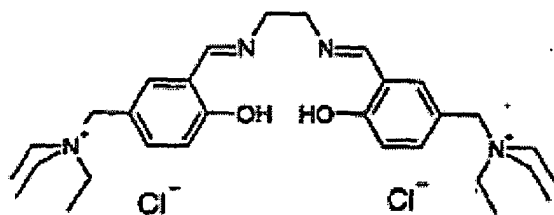
(1k)

**[0064]** Es werden 1,09 g (4 mMol) (5-Triethylammoniomethyl)salicylaldehydchlorid (zur Synthese siehe T. Tanaka et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997, 70, 615–629) in 10 ml Wasser gelöst und mit 0,228 g (2 mMol) 1,2-Diaminocyclohexan, gelöst in 2 ml Wasser, versehen. Die gelbe Lösung wird 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 60°C (10 mbar) aufkonzentriert. Es werden 2 × 50 ml Tetrahydrofuran zugesetzt, und die Mischung wird wiederum aufkonzentriert, wobei 1,22 g des gewünschten Produkts in der Form gelber Kristalle in > 90 % Reinheit (NMR) erhalten werden.

$^{13}\text{C}$  NMR(D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7,4 (CH<sub>3</sub>), 23,8, 31,3, 52,3, 59,6 (aliph. CH<sub>2</sub>), 67,7 (tert. C), 115,0, 116,5 (quart. Aryl-C), 121,5, 138,5, 139,4 (tert. Aryl-C), 166,9 (C=N), 171,5 (quart. Aryl-C).

## Beispiel 14

Herstellung von N,N'-Bis(5-(triethylammoniomethyl)salicyliden)-1,2-ethandiamin, Dihydrochlorid



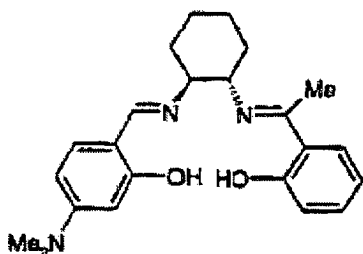
(1l)

**[0065]** Die Verbindung wird analog zu den Vorschriften des vorangehenden Beispiels hergestellt. Dieses ergibt gelbe Kristalle in > 90 % Reinheit (NMR).

$^{13}\text{C}$  NMR(D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7,4 (CH<sub>3</sub>), 52,2, 53,5, 59,6 (aliph. CH<sub>2</sub> in jedem Fall), 114,6, 116,4 (quart. Aryl-C), 120,5, 138,9, 139,6 (tert. Aryl-C), 168,7 (C=N), 172,3 (quart. Aryl-C).

## Beispiel 15

Herstellung von (R,R)-N-[4-(dimethylamino)salicylaldehyd]-N'-(2-hydroxyacetophenon)-1,2-cyclohexandiimin



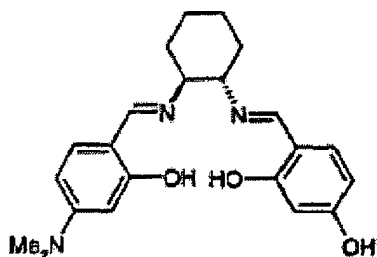
(1m)

**[0066]** Eine Lösung von 2,5 g (9,56 mMol) R,R-Mono[4-N-(dimethylamino)salicyliden]-1,2-cyclohexandiamin in 225 ml Ethanol wird tropfenweise mit 1,30 g (9,56 mMol) 2-Hydroxyacetophenon, gelöst in 225 ml Ethanol, versehen. Diese Mischung wird 8 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Die resultierende rötlich-braune klare Lösung wird weitere 4 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und unter Hochvakuum aufkonzentriert, wobei ein Rohprodukt (3,6 g, dunkelrotes Öl) erhalten wird, welches mittels Säulenchromatographie (Eluent: Ethylacetat/Methanol 9:1) aufgereinigt wird. Ausbeute: 1,60 g (44 %) eines rötlich-orangefarbenen Feststoffs, Schmelzpunkt 129°C.

$^{13}\text{C}$  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)

## Beispiel 16

Herstellung von (R,R)-N-[4-(Dimethylamino)salicyliden]-N'-(4-hydroxysalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin

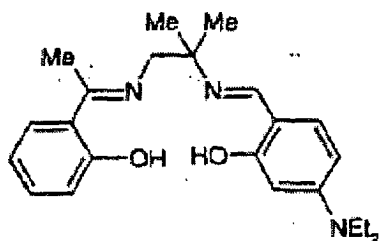


(1n)

**[0067]** Eine Lösung von 2,5 g (9,56 mMol) (R,R)-N-Mono(4-dimethylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin in 225 ml Ethanol wird tropfenweise mit einer Lösung von 1,321 g (9,56 mMol) 2,4-Dihydroxybenzaldehyd in 225 ml Ethanol innerhalb von 45 Minuten bei Raumtemperatur versehen. Die Reaktionslösung wird auf  $60^\circ\text{C}$  4 Stunden lang erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die resultierende rötlich-braune klare Lösung zur Trockne aufkonzentriert. Das Rohprodukt (ungefähr 5 g) wird durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/Methanol 9:1) getrennt. Ausbeute: 1,09 g (30 % eines gelblich orangefarbenen Feststoffs), Schmelzpunkt  $202^\circ\text{C}$ .  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 23,7$ , 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 ( $\text{C}=\text{N}$ ).  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$  (381,5)

## Beispiel 17

Herstellung von N-2-[4-(Diethylamino)salicyliden]-N'-1-(2-hydroxyacetophenon)-2-methylpropan-1,2-diamin

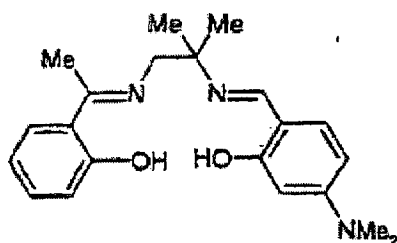


(1o)

**[0068]** Eine Lösung von 500 mg (2,42 mMol) N-1-Mono(2-hydroxyacetophenon)-2-methylpropan-1,2-diamin [hergestellt gemäß den Literaturvorschriften von H. Elias et al., Z. Naturforsch. 49b, 1089 (1994)] in 6 ml Methanol wird mit 478 mg (2,42 mMol) 4-N-Diethylaminosalicylaldehyd versehen. Die orangefarbene Lösung, welche auf diese Weise erhalten wird, wird zwei Stunden lang auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung aufkonzentriert, und der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: Toluol/Methanol 10:1). Ausbeute: 442 mg (48 %) eines gelblichen Öls.  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13,1$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 15,1 ( $\text{CH}_3$ ), 26,0 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 44,9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 59,1 (quart.  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 61,3 ( $\text{CH}_2$ ), 98,8, 103,5, 117,5, 119,0, 128,6 (tert. Aryl-C), 108,8, 119,7, 152,2, 164,2, 167,5 (quart. Aryl-C), 159,6 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 173,0 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ).

## Beispiel 18

Herstellung von N-2-[4-(Dimethylamino)salicyliden]-N'-1-(2-hydroxyacetophenon)-2-methylpropan-1,2-diamin



(1p)

**[0069]** Eine Lösung von 500 mg (2,42 mMol) N-1-Mono(2-hydroxyacetophenon)-2-methylpropan-1,2-diamin, hergestellt gemäß der in dem vorangehenden Beispiel angegebenen Literaturvorschrift, in 6 ml Methanol wird mit 400,3 mg (2,42 mMol) 4-N-Dimethylaminosalicylaldehyd versehen. Nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird die resultierende gelbe Lösung 1 Stunde lang auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung unter Vakuum aufkonzentriert, und das Rohprodukt, welches auf diese Weise erhalten wird, wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: Ethylacetat/Methanol 11:1). Ausbeute: 642 mg (75 % eines gelben Feststoffs), Schmelzpunkt 115°C.

<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 13,5 (CH<sub>3</sub>), 24,3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C), 38,9 (NCH<sub>3</sub>), 57,8 (quart. C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 59,7 (CH<sub>2</sub>), 97,9, 102,3, 106,7, 115,9, 117,4, 127,0, 131,3, 131,9 (tert. Aryl-C), 107,8, 118,2, 152,8, 162,6, 165,1 (quart. Aryl-C), 158,5 (C=N), 171,5 ((CH<sub>3</sub>)C=N).

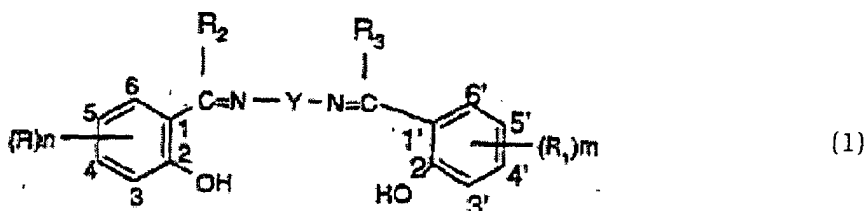
## Beispiel 19

**[0070]** Die folgenden Anwendungsdaten vervollständigen Beispiel 1. Die Waschbedingungen sind dieselben wie die in Beispiel 1 angegebenen: 8,6 mMol/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 100 μMol/l Katalysator.

Baumwolle befleckt mit	Erhöhung der Helligkeit DY bei 40°C in dem System mit Katalysator					
	(1k)	(1l)	(1n)	(1m)	(1o)	(1p)
Tee	24	22	22	23	24	23

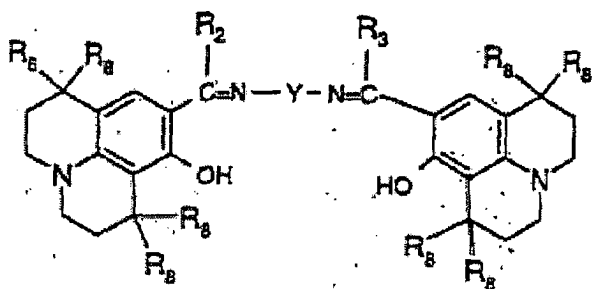
## Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsverfahren, welches die Zugabe zu der Lauge, umfassend ein Peroxid-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel, von 1–500 μMol pro Liter Lauge einer Verbindung der Formel



oder





(2)

umfaßt, worin

n 0, 1, 2 oder 3 ist,

m 1, 2 oder 3 ist,

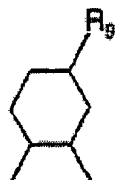
$R_4$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellt,

$R_8$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist,

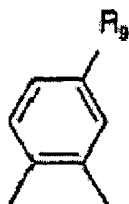
Y einen linearen oder verzweigten Alkylrest der Formel  $-[C(R_4)_2]_r$  darstellt, worin r eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und die  $R_4$ -Gruppen unabhängig voneinander die oben angegebene Bedeutung besitzen;

-CX=CX- ist, worin X Cyano, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder di(lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl)amino darstellt,

$-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q$  ist, worin  $R_4$  die oben angegebene Bedeutung aufweist und q 1, 2, 3 oder 4 ist; oder ein 1,2-Cyclohexylenrest der Formel ist:



oder einen 1,2-Arylrest der Formel



darstellt,

worin  $R_9$  Wasserstoff,  $SO_3H$ ,  $CH_2OH$  oder  $CH_2NH_2$  ist,

$R$  und  $R_1$  jeweils unabhängig voneinander Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$ , worin  $R_4$  die oben angegebene Bedeutung aufweist, Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, lineares oder verzweigtes, teilweise fluoriertes oder perfluoriertes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $NR_5R_6$ , worin  $R_5$  und  $R_6$  identisch oder unterschiedlich sind und jeweils Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl darstellen, oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- $R_7$ , worin  $R_7$   $NH_2$ ,  $OR_4$ ,  $CO-OR_4$  oder  $NR_5R_6$  darstellt, welche die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $-CH_2-N^{\oplus}R_4R_5R_6$  oder  $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$ , worin  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, darstellen,

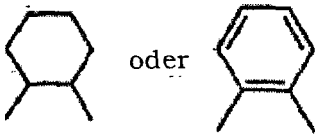
$R_2$  und  $R_3$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder unsubstituiertes Aryl sind oder Aryl darstellen, welches durch Cyano, Halogen,  $OR_4$  oder  $COOR_4$ , worin  $R_4$  Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl ist, durch Nitro, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $NHR_5$  oder  $NR_5R_6$ , worin  $R_5$  und  $R_6$  identisch oder unterschiedlich sind und jeweils Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl darstellen, oder durch lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl- $R_7$ , worin  $R_7$   $NH_2$ ,  $OR_4$ ,  $CO-OR_4$  oder  $NR_5R_6$  ist, welche die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder durch  $-N^{\oplus}R_4R_5R_6$ , worin  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, substituiert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, welches die Zugabe zu der Wasch- und Reinigungslauge von 5 bis 350  $\mu$ Mol, bevorzugt 10 bis 250  $\mu$ Mol, pro Liter Waschlauge einer Verbindung der Formel (1) oder (2) umfaßt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, welches die Verwendung einer Verbindung der Formel (1) oder (2) umfaßt, worin

Y bevorzugt ein Rest der Formel  $-(CH_2)_r$  ist, worin r eine ganze Zahl von 1 bis 8 darstellt, oder der Formel  $-C(R_4)_2-(CH_2)_p-C(R_4)_2-$  ist, worin p eine Zahl von 0 bis 6 ist, bevorzugt von 0 bis 3, und die  $R_4$ -Gruppen jeweils

unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl darstellen, oder ein 1,2-Cyclohexylenrest oder ein 1,2-Phenyleneinst der Formel ist:

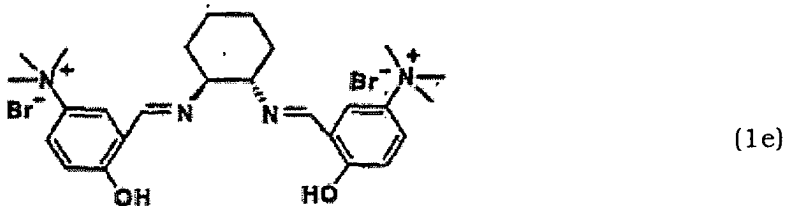
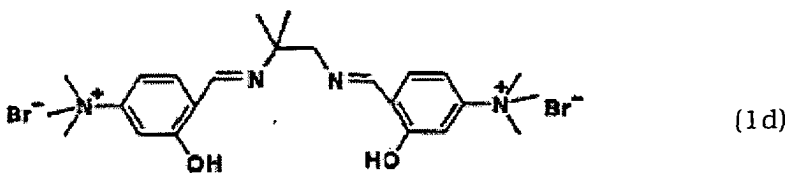
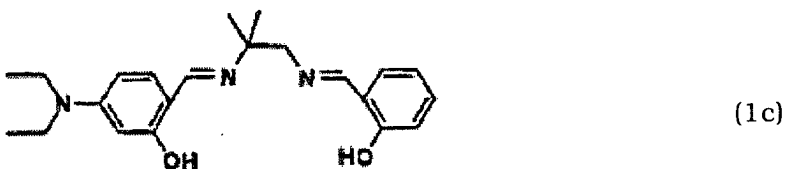
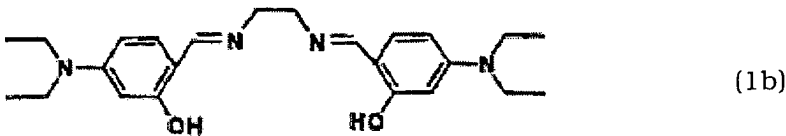
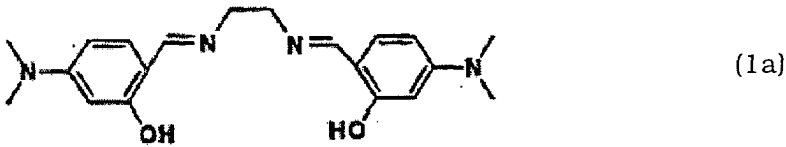


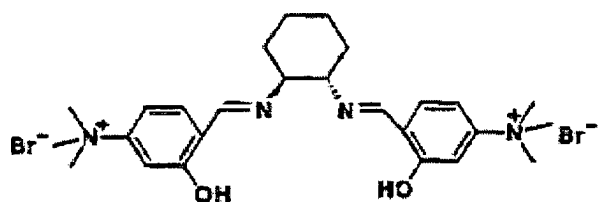
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, welches die Verwendung einer Verbindung der Formel (1) oder (2) umfaßt, worin R und R<sub>1</sub> Wasserstoff, OR<sub>4</sub>, COOR<sub>4</sub>, N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>R<sub>3</sub> sind, worin die R<sub>4</sub>-Gruppen in N(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oder N<sup>⊕</sup>R<sub>4</sub>R<sub>3</sub> unterschiedlich sein können und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Isopropyl, sind.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, welches die Verwendung einer Verbindung der Formel (1) oder (2) umfaßt, worin R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder unsubstituiertes Phenyl sind.

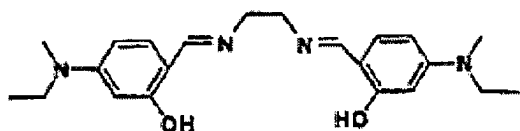
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, welches die Verwendung einer Verbindung der Formel (2) umfaßt, worin R<sub>8</sub> in jedem Fall Wasserstoff ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, welches die Verwendung einer Verbindung der Formel umfaßt

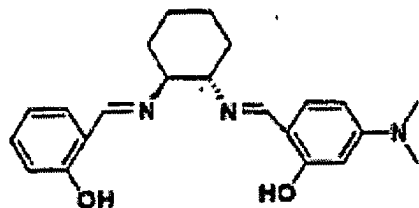




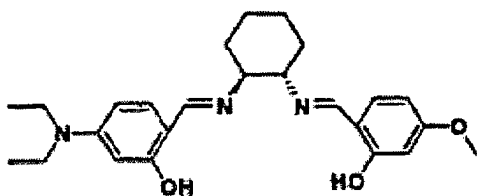
(1f)



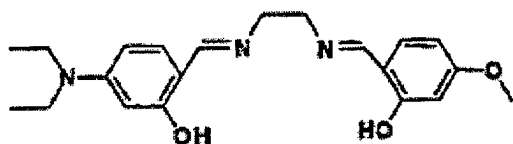
(1g)



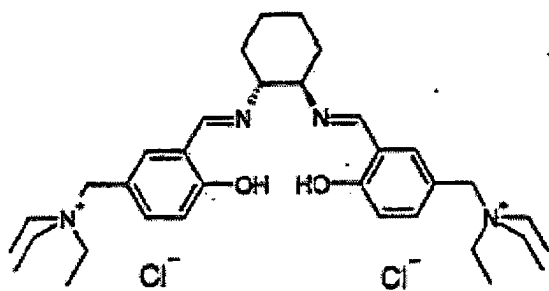
(1h)



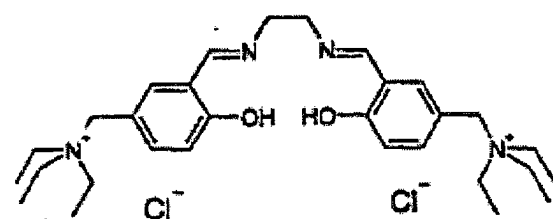
(1i)



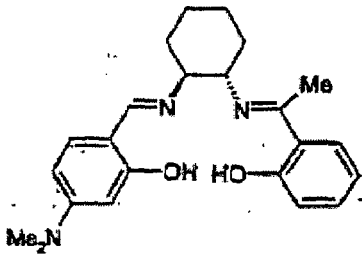
(1j)



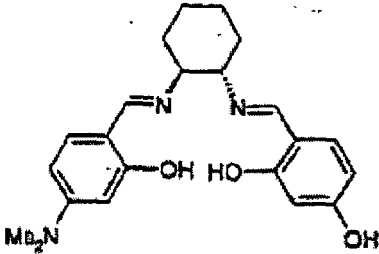
(1k)



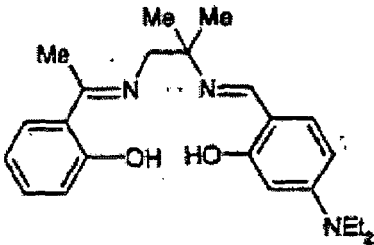
(1l)



(1m)

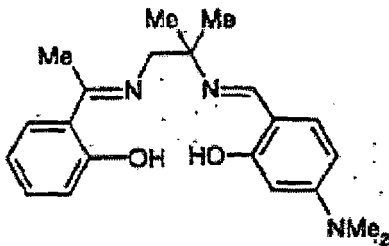


(1n)



(1o)

oder



(1p)

8. Wasch- und Reinigungsmittel, welches umfaßt

- I) 5–90 %, bevorzugt 5–70 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 5–70 %, bevorzugt 5–50 %, besonders bevorzugt 5–40 %, C) einer Buildersubstanz,
- III) 0,1–30 %, bevorzugt 1–12 %, D) eines Peroxids und
- IV) eine Verbindung der Formel (1) oder (2) in einer Menge, welche in dem Wasch- oder Reinigungsverfahren in einer 1-500  $\mu$ molaren, bevorzugt 5-350  $\mu$ molaren, besonders bevorzugt 10-250  $\mu$ molaren, Lösung resultiert.

9. Waschmittel nach Anspruch 8, welches zusätzlich 0,05 bis 5 Gew.-% TAED umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen