

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4290269号
(P4290269)

(45) 発行日 平成21年7月1日 (2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日 (2009.4.10)

(51) Int.Cl.

F I

D O 6 L

1 / 12

(2006.01)

C 1 1 D

3 / 26

(2006.01)

C 1 1 D

3 / 39

(2006.01)

C 1 1 D

3 / 395

(2006.01)

D O 6 L

1 / 12

C 1 1 D

3 / 26

C 1 1 D

3 / 39

C 1 1 D

3 / 395

請求項の数 10 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願平11-87332	(73) 特許権者	396023948
(22) 出願日	平成11年3月30日 (1999.3.30)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2000-54256 (P2000-54256A)		C i b a H o l d i n g I n c .
(43) 公開日	平成12年2月22日 (2000.2.22)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
審査請求日	平成18年3月22日 (2006.3.22)	(74) 代理人	100078662
(31) 優先権主張番号	98810289.3		弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成10年4月6日 (1998.4.6)	(74) 代理人	100149412
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 安藤 雅俊
		(74) 代理人	100075225
			弁理士 篠田 文雄
		(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

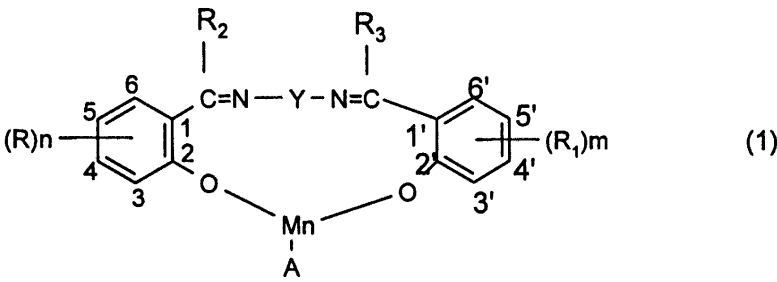
(54) 【発明の名称】 繊維材料を処理する方法

(57) 【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 (R₅)₂]_r - (ここで、r は、1 ~ 8 の整数で
あり、そして R₅ 基は、互いに独立して、水素又は C₁ - C₄ アルキルである) のアルキレ

20

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：

【化2】



10

の1, 2-シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

【化3】



（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、それらを結合する窒素原子と一緒にになって、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 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加えることを含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

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記載の方法。

【請求項3】

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-

50

C₄アルキルである)の基である、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

n及び/又はmが、1であり、そしてR及び/又はR₁が、ニトロ及びCOOR₅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1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

n及び/又はmが、1であり、そしてR及び/又はR₁が、ニトロ又はCOOR₅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R₅が、水素又は直鎖若しくは分岐鎖のC₁-C₄アルキルである、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

R及びR₁が、ニトロ、OR₅、COOR₅又はN(R₅)₂(ここで、R₅は、水素又はC₁-C₄アルキルである)である、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

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。

【請求項8】

ポリビニルピロリドン0.05～5重量%を更に含む、請求項7記載の洗剤。

【請求項9】

TAED0.05～5重量%を更に含む、請求項7又は8記載の洗剤。

【請求項10】

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(R₁)_m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】

【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。

【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】

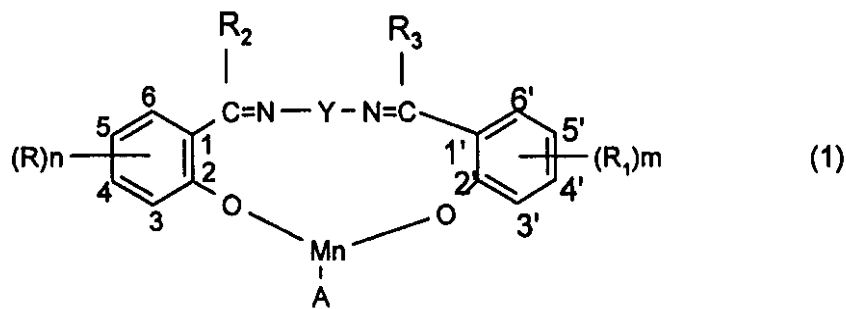
【化12】

10

20

30

40



10

【 0 0 0 6 】

(式中、

n は、0、1、2 又は 3 であり、

m は、1、2 又は 3 であり、

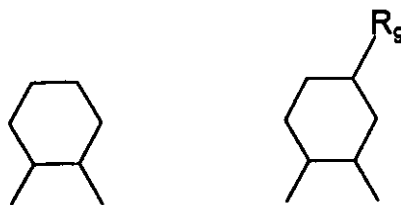
A は、アニオンであり；

Y は、直鎖若しくは分岐鎖の式 $- [C(R_5)_2]_r -$ (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

【 0 0 0 7 】

【 化 1 3 】



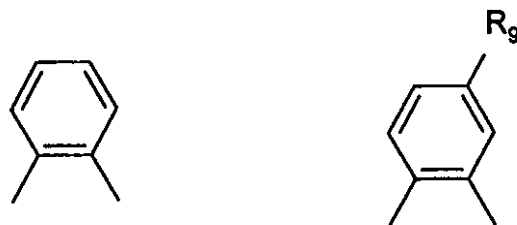
30

【 0 0 0 8 】

の 1, 2 - シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

【 0 0 0 9 】

【 化 1 4 】



40

【 0 0 1 0 】

(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

50

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、

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 0.5 ~ 150 mg を、洗濯液 1 リットルあたりに含む過酸化物含有洗剤を含む洗濯液に加える方法を提供する。

【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。

【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。

【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】

R 又は R_1 が、ジ ($C_1 - C_{12}$ 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。

【0019】

基 R 又は R_1 は、好適には、水素、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。

【 0 0 2 0 】

基 R_2 及び R_3 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。

【 0 0 2 2 】

R_6 及び R_3 がそれらと結合する窒素原子と一緒にあって 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 】

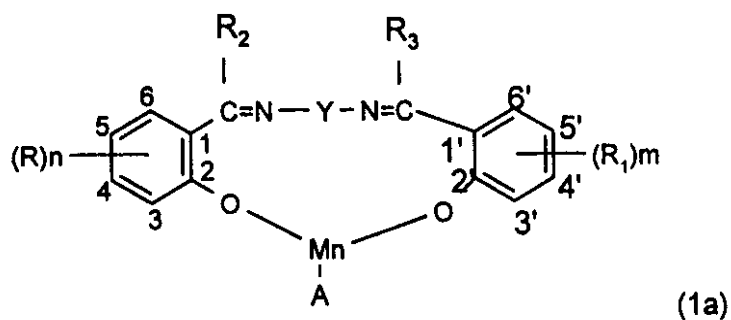
適切なアニオンの例は、クロリドのようなハライド、ペルクロラート、スルファート、ニトラート、ヒドロキシド、 BF_4^- 、 PF_6^- 、カルボキシラート、トリフラート及びトシラートである。それらのうちで好適なものは、クロリド、アセタート及びカルボキシラートである。

【 0 0 2 4 】

本発明は、式 (1 a) :

【 0 0 2 5 】

【 化 1 5 】



【 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 $- [C (R_5)_2]_r -$ (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、 $- C X = C X -$ (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)、 $- (C H_2)_q - N R_4$ 、 $- (C H_2)_q -$ (ここで、 R_4 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：

【 0 0 2 7 】

【 化 1 6 】



10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

の 1 , 2 - シクロヘキシレン基のいずれか、又は下記式：

【 0 0 2 9 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 3 0 】

(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、

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

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) で示される化合物を提供する。

【 0 0 3 1 】

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 (1 a) の化合物にも好適である。

40

【 0 0 3 2 】

式 (1) 及び (1 a) 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。

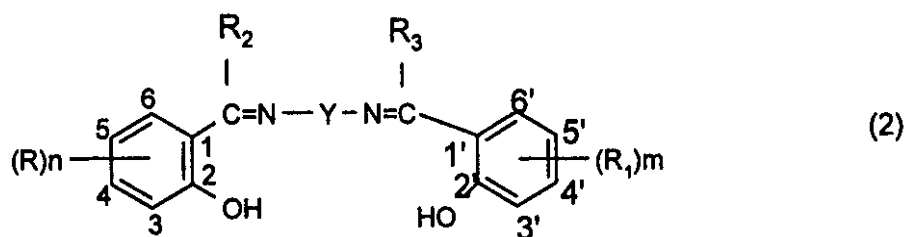
【 0 0 3 3 】

50

式 (2) :

【 0 0 3 4 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 3 5 】

(式中、

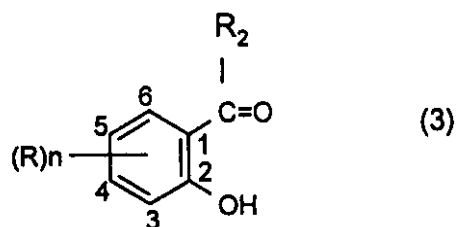
R、R₁、R₂、R₃、Y、n 及び m は、式 (1 a) と同義である) で示される配位子は、同様に新規である。

【 0 0 3 6 】

これらは、例えばまず式 H₂N - Y - NH₂ のジアミンを、式 (3) :

【 0 0 3 7 】

【 化 1 9 】



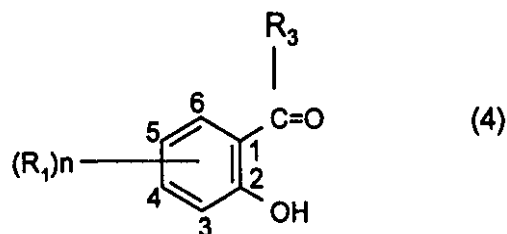
20

【 0 0 3 8 】

のアルデヒド又はケトンと反応させ、次いで式 (4) :

【 0 0 3 9 】

【 化 2 0 】



30

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

式 (3) 及び (4) において、R、R₁、R₂、R₃、n 及び m は、式 (1) と同義であるが、ただし R 及び R₁ は、n 及び m が同一ならば、同一の意味を有さない。

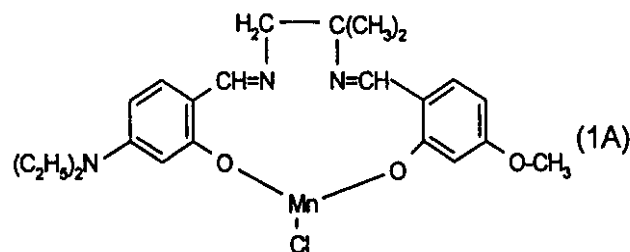
【 0 0 4 2 】

本発明の方法で用いるための特に興味のあるものは、式 (1 A) :

【 0 0 4 3 】

【 化 2 1 】

40

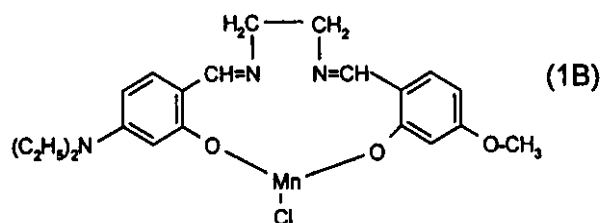


【 0 0 4 4 】

の化合物及び式 (1 B) :

【 0 0 4 5 】

【 化 2 2 】



【 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。

【 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 ~ 9 0 %、
- 2) ビルダー物質 C) 5 ~ 7 0 %、
- 3) 過酸化物 D) 0 . 1 ~ 3 0 % 及び
- 4) 請求項 1 記載の式 (1) の化合物 E) 0 . 0 0 5 ~ 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 , 1 5 8 , 4 5 4 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。

【 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 】

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 】

10

20

30

40

50

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 1 2 ~ 2 2 個の炭素原子を有するそれら単独、又はアルキル基が 1 0 ~ 2 0 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。

10

【 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 ~ 1 5 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 ~ 1 8 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。

20

【 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 ~ 1 5 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 ~ 2 0 の数である) の結晶のナトリウム塩類である。

30

【 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 H S 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。

40

【 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、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。

【 0 0 6 6 】

50

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プロン酸、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。

【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。

10

【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。

【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ベンゾフリル又はビスベンゾキサリル誘導体、ビスベ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。

20

【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。

【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。

40

【0074】

【実施例】

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】

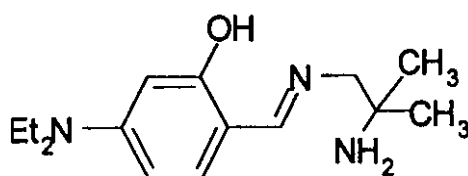
実施例 1 :

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

【0076】

50

【化 2 3】



【0077】

10

エタノール 50 ml に溶解した 1, 2 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン 4.56 g (0.0517 mol) の溶液を反応容器に入れ、エタノール 50 ml に溶解した 4 - N - ジエチルアミノサリシルアルデヒド 10.0 g (0.0517 mol) の溶液を、室温で 2 時間かけて撹拌しながら滴下した。2 時間撹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 13.6 g を、更に精製することなく次の反応に使用した。

【0078】

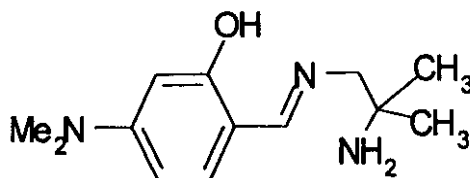
実施例 2 :

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

20

【0079】

【化 2 4】



30

【0080】

1, 2 - ジアミノ - 2 - メチルプロパン 6.4 ml (5.3 g, 60.5 mmol) に、エタノール 100 ml に溶解した 4 - N - ジメチルアミノサリシルアルデヒド 10.0 g (60.5 mmol) の溶液を室温で 2 時間かけて撹拌しながら滴下した。室温で 2 時間撹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 14 g を、更に精製することなく次の反応に使用した。

【0081】

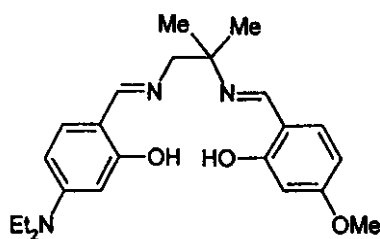
実施例 3 :

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)

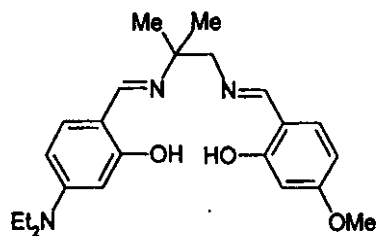
40

【0082】

【化 2 5】



I



II

【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%)。¹H及び¹³CのNMR分光法によって生成物を確認した。

¹³C NMR (CDCl₃): = 12.7 (CH₃CH₂N), 25.3, 25.4 ((CH₃)₂C-), 44.5 (NCH₂CH₃), 55.3 (OCH₃), 58.5, 59.3 (quat C, (CH₃)₂C-), 68.7, 69.3 (NCH₂), 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)⁺, 205, 192 (異性体 I), 233 (異性体 II)

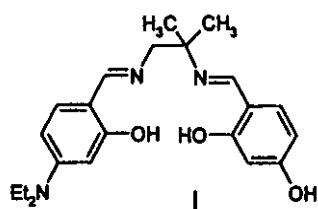
【0084】

実施例4:

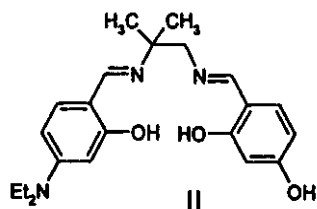
N-1-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-2-(4-ヒドロキシサリシリデン)-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン(構造式I)及びN-2-〔4-(ジエチルアミノ)サリシリデン〕-N-1-(4-ヒドロキシサリシリデン)-2-メチルプロパン-1,2-ジアミン(構造式II)

【0085】

【化26】



I



II

【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。

^{13}C NMR (CD_3OD): = 12.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.1, 24.5 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 44.6 (NCH_2CH_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 ($\text{C}=\text{N}$).

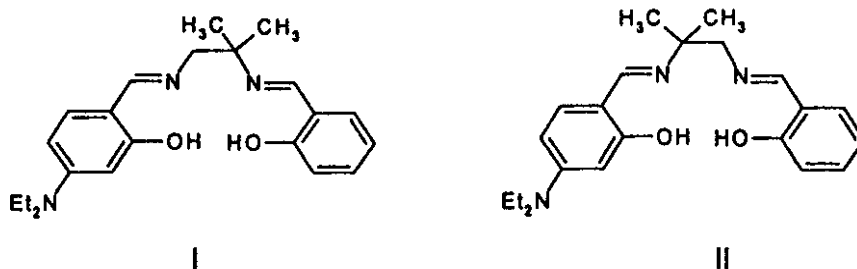
【 0 0 8 7 】

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)

【 0 0 8 8 】

【 化 2 7 】



10

20

【 0 0 8 9 】

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。

30

NMR データ I

^{13}C NMR (CD_3OD): = 12.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.9 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 44.5 (NCH_2CH_3), 60.1 (quat C (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}C NMR (CD_3OD): = 12.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.7 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 44.5 (NCH_2CH_3), 57.1 (quat C (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 ($\text{C}=\text{N}$).

【 0 0 9 0 】

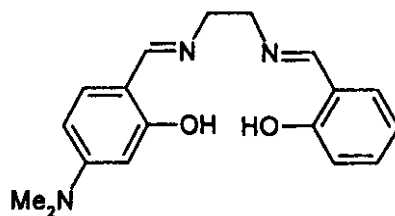
実施例 6 :

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

【 0 0 9 1 】

【 化 2 8 】

40



【 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}C NMR (CD_3OD): = 39.0 (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 ($\text{C}=\text{N}$).

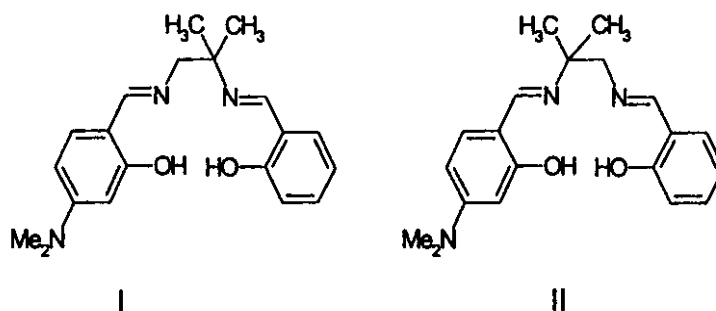
【 0 0 9 3 】

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〔 ^1H NMR に基づく組成：(I) の 1.75 g、(II) の 1.17 g〕。

異性体構造式 (I) :

^1H NMR (CDCl_3): = 1.40 (s, 6H, CH_3), 3.00 (s, 6H, 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, CH=N).

^{13}C NMR (CDCl_3): = 25.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 40.0 (NCH_3), 60.2 (quat $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.9 ($=\text{NC H}_2$), 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}C NMR (CDCl_3): = 25.5 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 40.1 (NCH_3), 58.8 (quat C), 70.7 (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 ($\text{C}=\text{N}$).

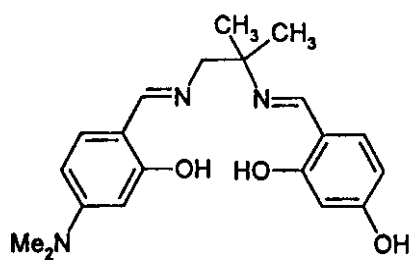
【0096】

実施例 8:

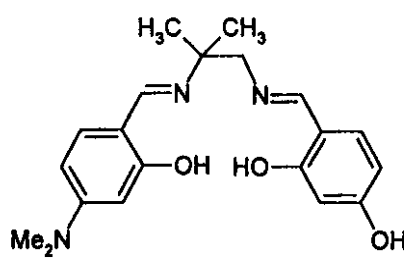
N - 1 - [4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン] - N - 2 - (4 - ヒドロキシサリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミン (構造式 I) 及び N - 2 - [4 - (ジメチルアミノ) サリシリデン] - N - 1 - (4 - ヒドロキシサリシリデン) - 2 - メチルプロパン - 1 , 2 - ジアミン (構造式 II)

【0097】

【化30】



I



II

【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、残渣を高真空中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}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$): = 26.0, 26.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 40.3 (NCH_3), 59.2, 59.7 (quat C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.6, 68.9 (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 ($\text{C}=\text{N}$).

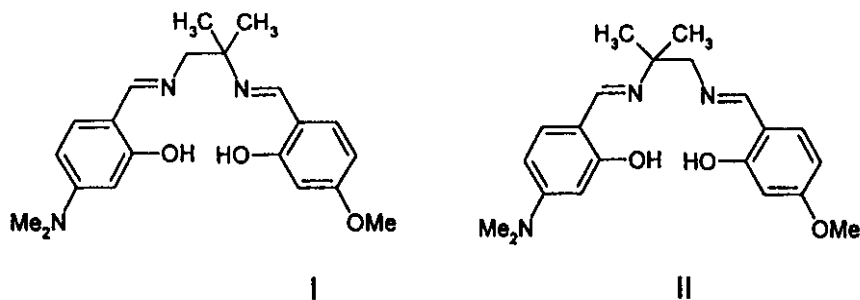
【0099】

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】

【化31】



10

【0101】

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}C NMR (CDCl_3): = 25.3 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 40.3 (NCH_3), 55.3 (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

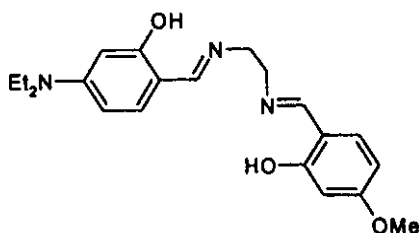
【0102】

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

【0103】

【化32】



30

【0104】

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}C NMR (CDCl_3): = 12.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.4 (NCH_2CH_3), 55.3 (OCH_3), 58.1, 58.7 (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 ($\text{C}=\text{N}$).

【0105】

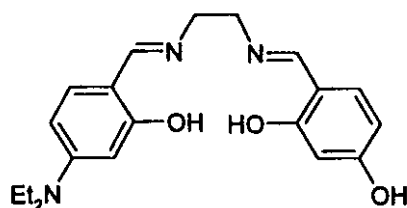
50

実施例 11 :

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 時間攪拌した。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}C NMR (DMSO- d_6): = 13.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.6 (NCH_2CH_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 ($\text{C}=\text{N}$).

【 0 1 0 8 】

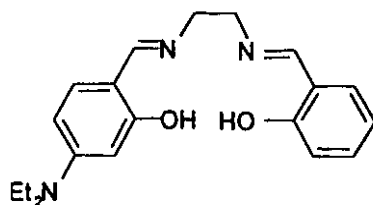
実施例 12 :

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

30

【 0 1 0 9 】

【 化 3 4 】



40

【 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、赤味があった褐色油状物質 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 %)。

^{13}C NMR (CD_3OD): = 13.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 46.0 (NCH_2CH_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 ($\text{C}=\text{N}$).

50

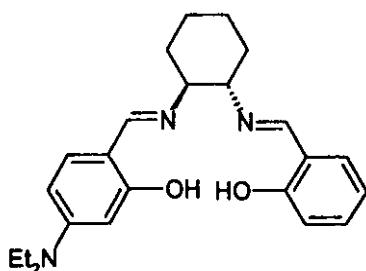
【 0 1 1 1 】

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) - 1 , 2 - シクロヘキサンジアミン

【 0 1 1 2 】

【 化 3 5 】



10

【 0 1 1 3 】

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 . 2 g (0 . 9 1 6 mmol) をエタノール 2 0 ml に溶解して製造した透明な黄色溶液に、エタノール 2 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 7 7 mg (0 . 9 1 6 mmol) の溶液を室温で滴下した。暗赤色の反応溶液を 6 0 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 3 8 6 mg をカラムクロマトグラフィー (固定相 : シリカゲル 3 0 g 、溶出溶媒 : 酢酸エチル) に付して精製した。収量 : 1 2 4 . 0 mg (3 4 %) 、蜂蜜色の蜂の巣様結晶。

20

^{13}C NMR (CDCl_3) : = 12.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$) , 24.2 , 24.4 , 33.2 , (シクリル CH_2) , 44.4 ($\text{CH}_3\text{C}_\text{H}_2\text{N}$) , 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 ($\text{C}=\text{N}$) .

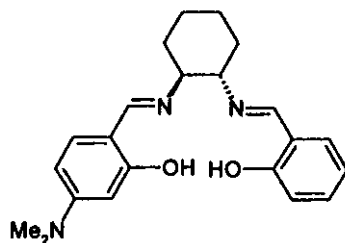
【 0 1 1 4 】

実施例 1 4 :

(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

【 0 1 1 5 】

【 化 3 6 】



30

40

【 0 1 1 6 】

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 . 5 g (2 . 2 9 mmol) を 4 - N - (ジメチルアミノ) サリシルアルデヒド 0 . 3 7 8 g (2 . 2 9 mmol) と反応させた。同様な後処理を行って粗生成物 (8 2 9 mg) 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 : 3 1 8 mg 、淡黄色固体。

^{13}C NMR (CDCl_3) : = 24.2 , 24.4 , 33.2 , (シクリル CH_2) , 40.0 (N - 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

50

-C), 108.7, 118.7, 153.6, 161.1 (quat アリール-C), 163.2, 164.7 (C=N).

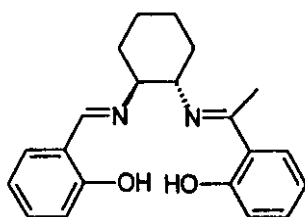
【0117】

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) - 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。

20

^{13}C NMR (CDCl_3): = 14.7 (CH_3), 24.2, 24.3, 32.3, 33.1 (シクリル 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 (C=N).

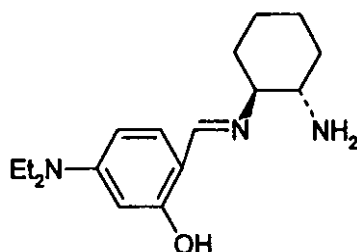
【0120】

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:

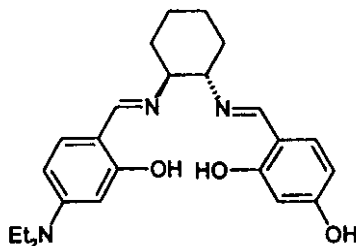
(R, R) - N - [4 - (ジエチルアミノ)サリシリデン] - N - (4 - ヒドロキシサ

50

リシリデン) - 1, 2 - シクロヘキサンジアミン

【 0 1 2 4 】

【 化 3 9 】



10

【 0 1 2 5 】

(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 2 . 5 g (8 . 6 4 mmol) をエタノール 2 0 0 ml に懸濁し、 2, 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒド 1 . 1 9 g (8 . 6 4 mmol) の溶液を 4 5 分かけて室温で滴下した。この懸濁液を 6 0 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： 5 7 0 mg (1 6 %)、黄橙色固体。

20

^{13}C NMR (CDCl_3): = 12.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.8, 32.7, 32.8 (シクリル- CH_2), 43.7 (CH_3CH_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 ($\text{C}=\text{N}$).

【 0 1 2 6 】

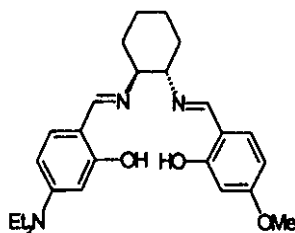
実施例 1 8 :

(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 - シクロヘキサンジアミン

【 0 1 2 7 】

【 化 4 0 】

30



【 0 1 2 8 】

(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 2 . 5 g (8 . 6 4 mmol) をエタノール 2 0 0 ml に懸濁し、エタノール 2 0 0 ml に溶解した 4 - メトキシサリシルアルデヒド 1 . 3 g (8 . 6 4 mmol) の溶液を 4 5 分かけて室温で滴下した。反応溶液を 6 0 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： 5 0 0 mg (1 4 %)、徐々に結晶化する帯赤色橙色油状物質。

40

^{13}C NMR (CDCl_3): = 12.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.3, 33.2 (シクリル- CH_2), 44.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 55.3 (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 ($\text{C}=\text{N}$).

50

【 0 1 2 9 】

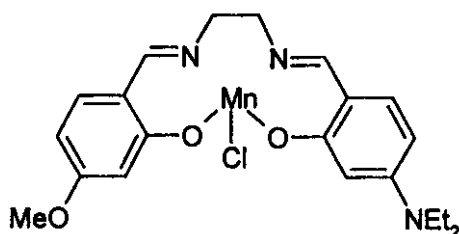
マンガン錯体の合成：

実施例 19：

〔 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 11 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 11 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

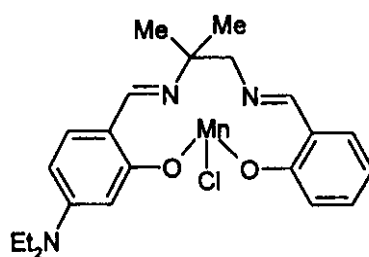
【 0 1 3 2 】

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 . 80 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 . 25 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 】

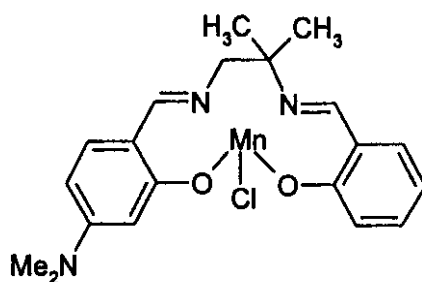
実施例 21：

〔 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 】

50

【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 (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: 924 mg (73%)、帯赤色褐色固体。

【 0 1 3 8】

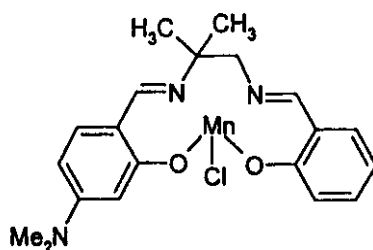
実施例 22:

〔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 - ジアミナト〕マンガ (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 529 mg (1.56 mmol) をエタノール 30 ml に溶解し、酢酸マンガ (II) 4 水和物 380 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: 929 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】

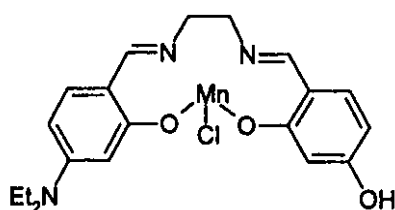
実施例 23:

〔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 - エチレンジアミナト〕マンガ (III) - クロリド

【 0 1 4 2】

【化 4 5】

40



【 0 1 4 3】

実施例 11 で得られた配位子 300 mg (0.844 mmol) をエタノール 17 ml に懸濁し、

50

この懸濁液に酢酸マンガン(II) 4水和物 207mg (0.844mmol)を加えた。赤色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419mg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：314mg (84%)、暗赤色固体。

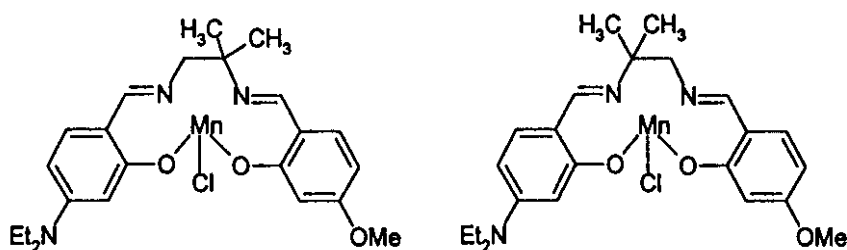
【0144】

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〕マンガンのクロリド(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〕マンガンのクロリド(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。

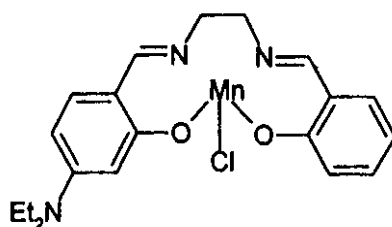
【0147】

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〕マンガンのクロリド

【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。

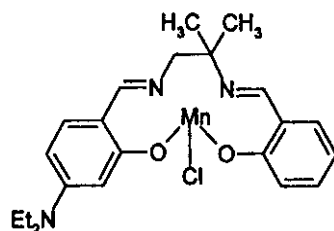
【 0 1 5 0 】

実施例 2 6 :

〔 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 - エチレンジアミナト 〕 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 %) 。

20

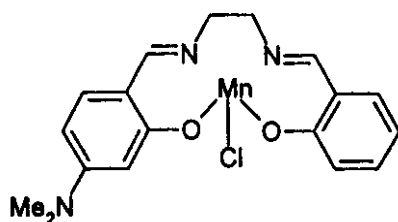
【 0 1 5 3 】

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 - エチレンジアミナト 〕 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 %) 。

40

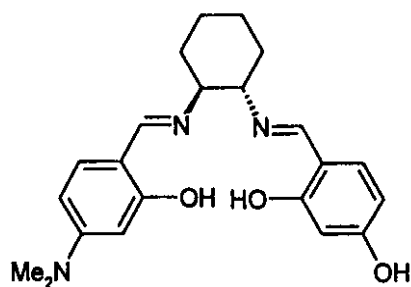
【 0 1 5 6 】

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 - シクロヘキサジアミン 〕

【 0 1 5 7 】

【 化 5 0 】



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 (3
0%)、黄橙色固体。

^{13}C NMR (DMSO- d_6): = 23.7, 32.7, 32.8 (シクリル CH_2), 40.0 (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

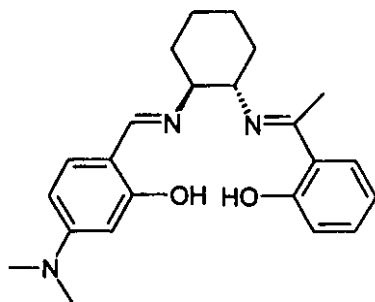
【0159】

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}C NMR (CDCl_3): = 14.7 (CH_3), 24.2, 24.3, 32.4, 33.2 (シクリル CH_2), 40.0 (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)

50

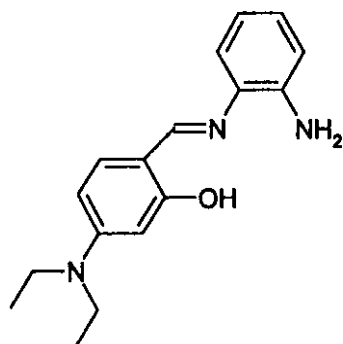
【 0 1 6 2 】

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 . 9 2 7 g (1 7 . 6 4 mmol) をエタノール 1 8 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 . 4 7 9 g (1 7 . 6 4 mmol) を少しずつ 5 で加え、温度を 1 0 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 . 3 4 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 (6 5 : 3 5) 〕に付して分離した。収量 : 1 . 2 7 g (2 6 %)、黄金色の黄色結晶。

20

^{13}C NMR (CDCl₃): = 12.7 (CH₃), 44.6 (CH₂), 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 】

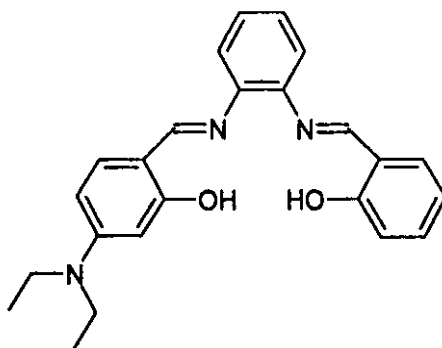
実施例 31 :

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

30

【 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 . 0 6 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 1 2 9 mg (1 1 2 μl、1 . 0 6 mmol) を 6 0 で滴下した。反応溶液を 7 5 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 (6 5 : 3 5) 〕に付して分離した。

50

収量：139mg (34%)、無色油状物質。

^{13}C NMR (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 ($\text{C}=\text{N}$).

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

【0168】

実施例32:

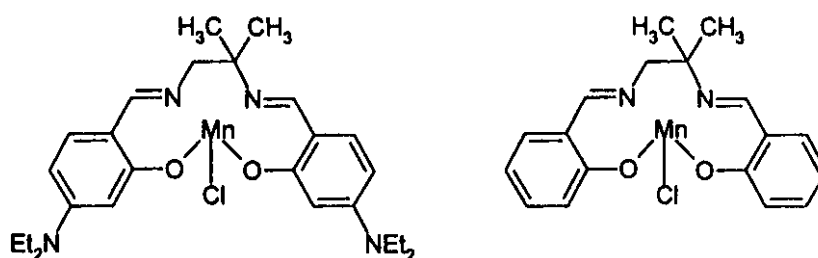
非対称及び対称のマンガン(III) - サレン錯体混合物の製造

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構造式:

【0169】

【化54】



【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; 染料移動阻害) 効率aは、以下のパーセントとして定義される:

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

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、白色の生地の色を完全に抑制する完全な触媒に相当する。

【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_2O_2 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

10

20

30

40

50

染料 9 (F 9) Direct Black 22
 染料 1 0 (F 1 0) Anionic Blue 113
 染料 1 3 (F 1 3) Disperse Violet 1
 染料 1 4 (F 1 4) Reactive Blue 19
 【 0 1 7 4 】

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

【 0 1 7 5 】

下記の表は実施例 2 4 で得られた触媒 (M n 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 D T I 効果 (a) を示している。

10

【 0 1 7 6 】

【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

20

【 0 1 7 7 】

下記の表は、実施例 2 4 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。

30

【 0 1 7 8 】

【表 2】

表 2

試験染料	染料濃度 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

【 0 1 7 9 】

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。

【 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

【 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。

【 0 1 8 2 】

【表 4】

10

20

30

40

50

表 4

試験染料	触媒喪失 %	
	触媒 50 $\mu\text{mol/l}$	TAED
Vat Brown 1	11	2
Reactive Brown 17	16	15
Reactive Red 123	14	13
Direct Blue 85	22	14

10

【 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。

【 0 1 8 4 】

【表 5】

20

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

30

【 0 1 8 5 】

実施例 3 4 :

以下の単離された配位子を用いて実施した D T I 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。

【 0 1 8 6 】

【表 6】

表 6:

実施例からの 配位子のMn錯体	a (%) 10 μ M (F1)	a (%) 20 μ M (F1)	a (%) 10 μ M (F4)	a (%) 20 μ 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

10

【 0 1 8 7 】

表 7 に、単離された Mn 錯体を用いて D T I 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。

20

【 0 1 8 8 】

【 表 7 】

表 7:

実施例からの マンガン錯体	a (%) 10 μ M (F1)	a (%) 20 μ M (F1)	a (%) 10 μ M (F4)	a (%) 20 μ 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				

30

40

【 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、過酸化物量を減らした場合、実施例 2 0 で得られた金属錯体の効果を示した。

50

【 0 1 9 0 】

【 表 8 】

表 8:

染料	a [%] 0.17 mM H ₂ O ₂	a [%] 0 mM H ₂ O ₂	a [%] 8.6 mM H ₂ O ₂
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

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 シェップェルシュトラーセ 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 ノイエンブルク エラスムスシュトラーセ 2

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 7 1 8 9 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 3 1 9 8 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 2 6 2 9 1 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 6 7 6 8 7 (J P , A)
国際公開第 9 7 / 0 0 7 1 9 2 (W O , A 1)
特開昭 6 0 - 2 5 2 7 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D06L1/00- 3/16

C11D1/00-19/00