

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C11D 3/395
C07C251/24



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99104811.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1137978C

[22] 申请日 1999.4.5 [21] 申请号 99104811.3
[30] 优先权
[32] 1998. 4. 6 [33] EP [31] 98810289.3
[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 F·巴赫曼 G·施林洛夫
J·当纳赫尔 P·维恩加特纳
C·马科夫卡 G·里希特
审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 钟守期

权利要求书 7 页 说明书 33 页

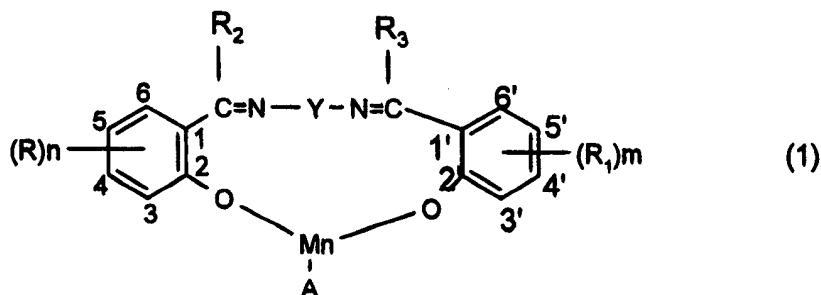
[54] 发明名称 纺织品处理方法
[57] 摘要

一种防止洗涤水溶液中迁移的染料再沉积的方法，该方法是向含有含过氧化物洗涤剂的洗涤水溶液中每升加 0.5 – 150mg 一种或多种不对称的 salen 型锰络合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种防止洗涤水溶液中迁移的染料再沉积的方法，该方法包括向含有含过氧化物洗涤剂的洗涤水溶液中加入每升洗涤水溶液 0.5 - 150mg 一种或多种下式化合物

5



其中 n 是 0、1、2 或 3，

m 是 1、2 或 3，

A 是一个阴离子；

10 Y 是式 $-[C(R_5)_2]_r-$ 的直链或支链亚烷基，其中 r 是 1 - 8 的整数， R_5 基团彼此独立地是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基； $-CX = CX-$ ，其中 X 是氰基，直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基或二（直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基）氨基； $-(CH_2)_q - NR_4 - (CH_2)_q -$ ，其中 R_4 是氢或直链或支链 $C_1 - C_4$ 烷基，q 为 1、2、3 或 4；或是下式的 1,2 - 亚环己基：

15



或是下式的 1,2 - 芳基：



20 其中 R_9 是 SO_3H 、 CH_2OH 或 CH_2NH_2 ；

R 和 R₁彼此独立地是氰基、卤素、OR₅或 COOR₅, 其中 R₅是氢或直链或支链 C₁-C₄烷基; 或者 R 和 R₁彼此独立地是硝基, 直链或支链 C₁-C₈烷基, 直链或支链的部分氟化或全氟化的 C₁-C₈烷基, NHR₆或 NR₆R₇, 其中 R₆和 R₇相同或不同, 各为直链或支链的 C₁-C₁₂烷基, 或其中 R₆和 R₇与连接它们的氮原子一起形成一个 5、6 或 7 元环, 该环可包括其它杂原子; 或者 R 和 R₁是直链或支链的 C₁-C₈烷基-R₈, 其中 R₈是具有以上定义的 OR₅、COOR₅或 NR₆R₇, 或是 NH₂; 或者 R 和 R₁是 -N[⊕]R₄R₆R₇, 其中 R₄、R₆和 R₇定义如上,

R₂和 R₃彼此独立地是氢, 直链或支链 C₁-C₄烷基或未取代的芳基; 或是被氰基、卤素、OR₅或 COOR₅取代的芳基, 其中 R₅是氢或直链或支链的 C₁-C₄烷基; 或是被硝基、直链或支链 C₁-C₈烷基、NHR₆或 NR₆R₇取代的芳基, 其中 R₆和 R₇相同或不同, 且定义如上; 或是被直链或支链 C₁-C₈烷基-R₈取代的芳基, 其中 R₈是以上定义的基团 OR₅、COOR₅或 NR₆R₇, 或是 NH₂; 或是被 -N[⊕]R₄R₆R₇取代的芳基, 其中 R₄、R₆和 R₇的定义如上, 条件是, 如果 n 和 m 相同, 则 R 和 R₁的定义不同。

2. 权利要求 1 的方法, 其中每升洗涤水溶液加入 1.5 - 75mg 一种或多种式 (1) 化合物。

3. 权利要求 2 的方法, 其中每升洗涤水溶液加入 7.5 - 40mg 一种或多种式 (1) 化合物。

4. 权利要求 1 至 3 中之一的方法, 其中 A 是卤素、高氯酸根、硫酸根、硝酸根、氢氧根、BF₄⁻、PF₆⁻、羧酸根、三氟甲磺酸根或甲苯磺酸根。

5. 权利要求 4 的方法, 其中阴离子 A 是氯或乙酸根。

6. 权利要求 1 的方法, 其中 Y 是式 -(CH₂)_r- 基团, r 为 1-8 的整数, 或是 -C(R₅)₂-(CH₂)_p-C(R₅)₂- 基团, 其中的 p 是 0-6 的数字, R₅是氢或 C₁-C₄烷基。

7. 权利要求 6 的方法, 其中 Y 是式 -(CH₂)_r- 基团, r 是 1-4 的整数, 或者 Y 是式 -(CR₅)₂-(CR₅)₂- 基团, 其中 R₅在各个情形独立地是氢或甲基。

8. 权利要求 1 的方法, 其中卤素是氯、溴或氟, 尤其是氯。

9. 权利要求 1 的方法, 其中 n 和/或 m 是 1, R 和/或 R₁是除硝基和 COOR₅之外的上述定义, 且位于各自苯环的 4 位。

10. 权利要求 1 的方法, 其中 n 和/或 m 是 1, R 和/或 R₁是硝基或

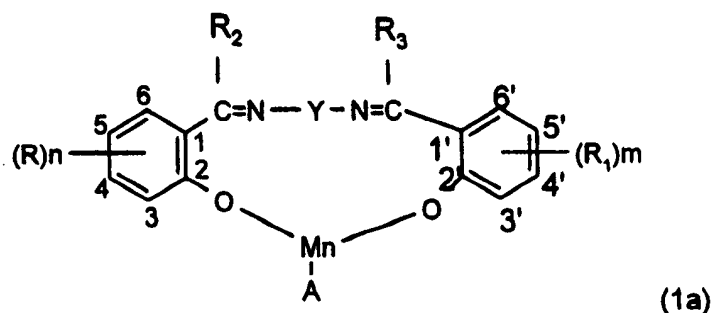
COOR₅, 且位于各自苯环的 4 位, R₅ 是氢或直链或支链 C₁-C₄烷基。

11. 权利要求 1 的方法, 其中 n 和/或 m 是 2, R 和/或 R₁ 是除硝基或 COOR₅ 之外的上述定义, 且位于各自苯环的 4 和 6 位。

12. 权利要求 1 的方法, 其中 n 和/或 m 是 2, R 和/或 R₁ 是硝基或 COOR₅, 且位于各自苯环的 3 和 5 位。

13. 权利要求 1 的方法, 其中 R 和 R₁ 是硝基、OR₅、COOR₅ 或 N(R₅)₂, 其中的 R₅ 是氢或 C₁-C₄烷基, 尤其是甲基或乙基。

14. 下式化合物



其中

n 是 0、1、2 或 3,

m 是 1、2 或 3,

A 是一个阴离子;

15 Y 是式 $-[C(R_5)_2]_r-$ 的直链或支链亚烷基, 其中 r 是从 1 到 8 的整数, R₅ 基团各自独立地是氢或 C₁-C₄烷基; $-CX=CX-$, 其中 X 是氰基, 直链或支链 C₁-C₈烷基或二(直链或支链 C₁-C₈烷基)氨基; $-(CH_2)_q-NR_4-(CH_2)_q-$, 其中 R₄ 的定义如上, q 是 1、2、3 或 4; 或是下式的 1,2-亚环己基:



或是下式的 1,2-芳基:



其中 R_9 是 SO_3H 、 CH_2OH 或 CH_2NH_2 ;

R 和 R_1 彼此独立地是氰基、卤素、 OR_5 或 COOR_5 , 其中 R_5 是氢或是直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基; 或者 R_1 和 R_2 是硝基, 直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基, 直链或支链的部分氟化或全氟化的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基, NHR_6 或 NR_6R_7 , 其中 R_6 和 R_7 相同或不同, 各为直链或支链的 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基, 或其中 R_6 和 R_7 与它们所连接的氮原子一起形成一个 5、6 或 7 元环, 该环可含其它的杂原子; 或者是直链或支链的 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基 - R_8 , 其中 R_8 是具有以上定义的基团 OR_5 、 COOR_5 或 NR_6R_7 , 或是 NH_2 ; 或者 R 和 R_1 是 - $\text{N}^{\oplus}\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$, 其中 R_4 、 R_6 和 R_7 的定义同上,

R_2 和 R_3 彼此独立地是氢, 直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基或未取代的芳基; 或是被氰基、卤素、 OR_5 或 COOR_5 取代的芳基, 其中 R_5 是氢或是直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基; 或是被硝基、直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基、 NHR_6 或 NR_6R_7 取代的芳基, 其中 R_6 和 R_7 相同或不同, 各为直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基, 或者其中 R_6 和 R_7 与连接它们的氮原子一起形成一个 5、6 或 7 元环, 该环可包含其它杂原子; 或是被直链或支链 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 烷基 - R_8 取代的芳基, 其中 R_8 是具有以上定义的 OR_5 、 COOR_5 或 NR_6R_7 , 或是 NH_2 ; 或者是被 - $\text{N}^{\oplus}\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$ 取代的芳基, 其中 R_4 、 R_6 和 R_7 的定义如上;

条件是, 如果 n 和 m 相同, 且 R_2 和 R_3 都是氢, 则 R 和 R_1 的定义不同, 而且基团 R_2 和 R_3 不能一个是氢, 另一个是苯基。

15. 权利要求 14 的化合物, 其中

n 和 m 在各情形彼此独立地是 1、2 或 3,

A 是氯、乙酸根、三氟甲磺酸根或甲苯磺酸根,

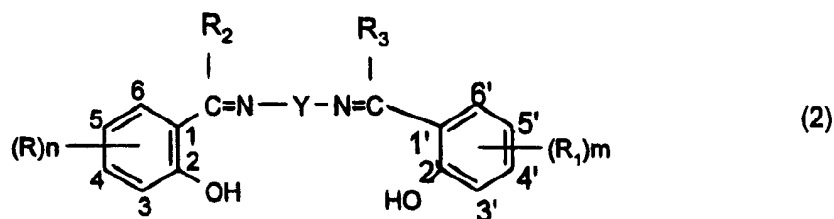
25 Y 是式 $-(\text{CH}_2)_r-$ 基团, 其中 r 是 1 - 8 的整数, 或者是式

- $\text{C}(\text{R}_5)_2 - (\text{CH}_2)_p - \text{C}(\text{R}_5)_2 -$ 基团, 其中 p 是 0 - 6 的数字, R_5 是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基,

R 和 R_1 是硝基、 OR_5 、 COOR_5 或 $\text{N}(\text{R}_5)_2$, 其中 R_5 是氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基,

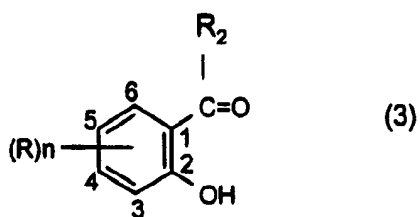
尤其是甲基或乙基。

16. 式 (2) 化合物

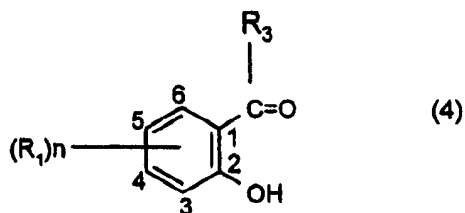


5 其中 R、R₁、R₂、R₃、Y、n 和 m 同式 (1a) 中的定义

17. 一种制备权利要求 16 的式 (2) 化合物的方法, 该方法包括使式 H₂N-Y-NH₂ 的二胺先与式 (3) 的醛或酮反应

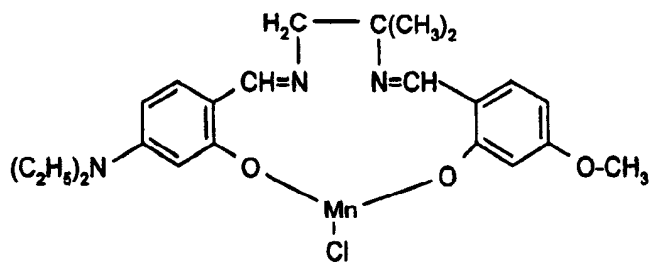


10 然后与式 (4) 的醛或酮反应

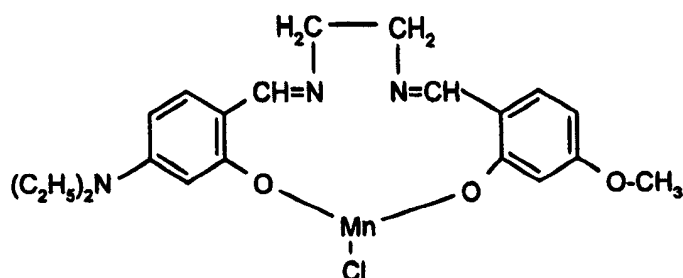


其中 R、R₁、R₂、R₃、n 和 m 同式 (1) 中的定义。

18. 以下化学式的化合物



或



19. 一种洗涤剂，其中含有

- 5 I) 5 - 90 % 的 A) 一种阴离子表面活性剂和/或 B) 一种非离子表面活性剂，
 II) 5 - 70 % C) 一种助洗剂，
 III) 0.1 - 30 % D) 一种过氧化物，和
 IV) 0.005 - 2 % E) 一种权利要求 1 的式 (1) 化合物，上述百分数
 10 是以洗涤剂的总重量为基础。

20. 权利要求 19 的洗涤剂，其中含有

- I) 5 - 70 % A) 一种阴离子表面活性剂和/或 B) 一种非离子表面活性剂，
 II) 5 - 50 % C) 一种助洗剂，
 15 III) 1 - 12 % D) 一种过氧化物，和
 IV) 0.02 - 1 % E) 一种上述定义的式 (1) 化合物，所述百分数均以洗涤剂总重量为基础。

21. 一种洗涤剂，其中含有

- I) 5 - 70 % A) 一种阴离子表面活性剂和/或 B) 一种非离子表面活性剂，
 20 II) 5 - 40 % C) 一种助洗剂，
 III) 1 - 12 % D) 一种过氧化物，和
 IV) 0.1 - 0.5 % E) 一种以上定义的式 (a) 化合物，所述百分数均以洗涤剂总重量为基础。

22. 权利要求 19 - 21 中之一的洗涤剂，其中另外还含有 0.05 - 5 % 重量，尤其是 0.2 - 1.7 % 重量的聚乙烯吡咯烷酮。

23. 权利要求 19 的一种洗涤剂，其中另外还含有 0.05 - 5 % 重量、

尤其是 0.2 - 1.7% 重量的 TAED。

24. 权利要求 1 的方法，其中将式 (1) 化合物与相应的类似的对称锰络合物，即与其中 $(R)_n$ 和 $(R_1)_m$ 相同的式 (1) 化合物一起使用。

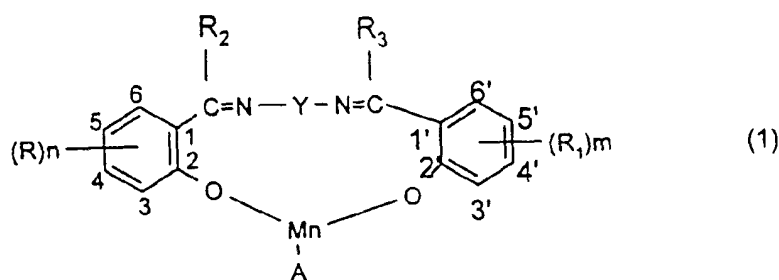
纺织品处理方法

本发明涉及在含过氧化物和锰催化剂的洗涤水溶液中防止迁移的染料再沉积的方法，适合此方法的锰催化剂，和含有这些催化剂的洗涤剂制剂。

已知某些 salen (2, 2' - [1, 2 - 乙二基双(次氮基次甲基)] 双苯酚) 型的锰络合物是用过氧化物进行氧化的合适催化剂，尤其是对于作为洗涤过程一部分的氧化。所涉及的 salen 型络合物全是对称的。此前还提到，某些其它的锰络合物对于洗涤水溶液中的污物和染料有显著的漂白作用。

现已发现，一些 salen 型的不对称的锰络合物作为催化剂显示出大得多的防止洗涤水溶液中迁移的染料再沉积的特殊作用，而对染料或纤维均无明显损伤。当络合物是通过 2mol 两种不同改性的水杨醛或邻羟基苯基酮与 1mol 乙二胺或另一种改性的二胺结构单元的反应形成，从而具有两种不同取代的芳族基团时，该络合物被称为不对称的。

本发明因此提供了一种防止洗涤水溶液中迁移的染料再沉积的方法，该方法包括向含有含过氧化物洗涤剂的洗涤水溶液中每升加入 0.5 - 150mg，优选 1.5 - 75mg，特别是 7.5 - 40mg 的一种或多种式 (1) 化合物



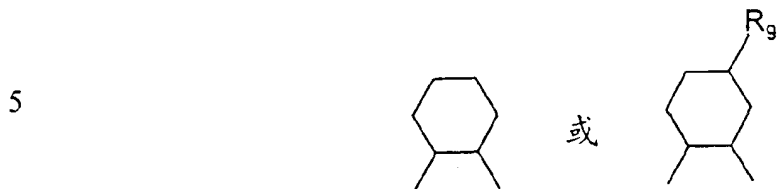
其中 n 是 0、1、2 或 3，

m 是 1、2 或 3，

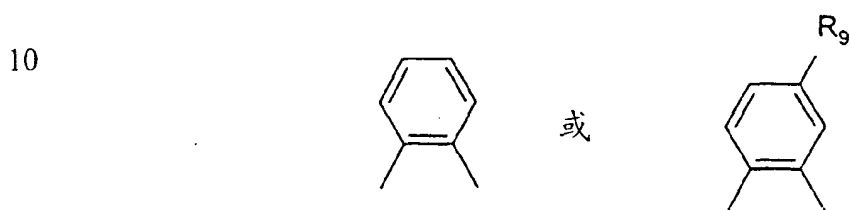
A 是一个阴离子；

Y 是式 $-[C(R_5)_2]_r-$ 的直链或支链亚烷基，其中 r 是 1 - 8 的整数， R_5 基团彼此独立地是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基； $-CX = CX-$ ，其中 X 是氰基，直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基或二(直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基)氨基；

$-(\text{CH}_2)_q-\text{NR}_4-(\text{CH}_2)_q-$, 其中 R_4 是氢或直链或支链 C_1-C_4 烷基, q 为 1、2、3 或 4; 或是下式的 1,2-亚环己基:



或是下式的 1,2-芳基:



其中 R_9 是 SO_3H 、 CH_2OH 或 CH_2NH_2 ;

- 15 R 和 R_1 彼此独立地是氰基、卤素、 OR_5 或 COOR_5 , 其中 R_5 是氢或直链或支链 C_1-C_4 烷基; 或者 R 和 R_1 彼此独立地是硝基, 直链或支链 C_1-C_8 烷基, 直链或支链的部分氟化或全氟化的 C_1-C_8 烷基, NHR_6 或 NR_6R_7 , 其中 R_6 和 R_7 相同或不同, 各为直链或支链的 C_1-C_{12} 烷基, 或其中 R_6 和 R_7 与连接它们的氮原子一起形成一个 5、6 或 7
- 20 元环, 该环可包括其它杂原子; 或者 R 和 R_1 是直链或支链的 C_1-C_8 烷基- R_8 , 其中 R_8 是具有以上定义的 OR_5 、 COOR_5 或 NR_6R_7 , 或是 NH_2 ; 或者 R 和 R_1 是 $-\text{N}^\oplus\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$, 其中 R_4 、 R_6 和 R_7 定义如上,

- R_2 和 R_3 彼此独立地是氢, 直链或支链 C_1-C_4 烷基或未取代的芳基; 或是被氰基、卤素、 OR_5 或 COOR_5 取代的芳基, 其中 R_5 是氢或直链或支链的 C_1-C_4 烷基; 或是被硝基、直链或支链 C_1-C_8 烷基、 NHR_6 或 NR_6R_7 取代的芳基, 其中 R_6 和 R_7 相同或不同, 且定义如上; 或是被直链或支链 C_1-C_8 烷基- R_8 取代的芳基, 其中 R_8 是以上定义的基团 OR_5 、 COOR_5 或 NR_6R_7 , 或是 NH_2 ; 或是被 $-\text{N}^\oplus\text{R}_4\text{R}_6\text{R}_7$ 取代的芳基, 其中 R_4 、 R_6 和 R_7 的定义如上, 条件是, 如果 n 和 m 相同, R 和 R_1 的定义不同。
- 30

在其中 n 是 2 或 3 的式 (1) 化合物中, 各 R 基可具有相同或不同的定义。对于其中 m 是 2 或 3 的式 (1) 化合物中的基团 R_1 , 情形也

相同。

在 Y 是 1,2 - 亚环己基的情形,它可以以其各立体异构的顺式或反式构型存在。

Y 优选是式 $-(CH_2)_r-$ 基团, 其中 r 是 1 - 8 的整数, 或 Y 为式
5 $-C(R_5)_2-(CH_2)_p-C(R_5)_2-$ 基团, 其中 p 是 0 - 6 的数字, R_5 是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基。

在特别优选的式 (1) 化合物中, Y 是式 $-(CH_2)_r-$ 基团, 其中 r 是 1 - 4 的整数, 或是式 $-(CR_5)_2-(CR_5)_2-$ 基团, 其中 R_5 在每种情形都独立地是氢或甲基。

10 卤素优选是氯、溴或氟, 特别优选是氯。

如果 n 或 m 是 1, 则基团 R 和 R_1 优选位于各自苯环的 4 位, 但 R 或 R_1 分别是硝基或 $COOR_5$ 的情形例外, 此时基团 R 或 R_1 优选分别位于 5 位。

15 如果 n 或 m 是 2, 则两个 R 基或 R_1 基优选位于各自苯环的 4 和 6 位, 但 R 和 R_1 分别是硝基或 $COOR_5$ 的情形例外, 此时两个 R 基或 R_1 基优选分别位于 3 和 5 位。

如果 R 和 R_1 是二 ($C_1 - C_{12}$ 烷基) 氨基, 则烷基可以是直链或支链烷基。它优选含 1 - 8 个、特别是 1 - 4 个, 尤其是 1 或 2 个碳原子。

20 基团 R 和 R_1 优选是氢、硝基、 OR_5 、 $COOR_5$ 或 $N(R_5)_2$, 其中 R_5 是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基, 尤其是甲基或乙基。

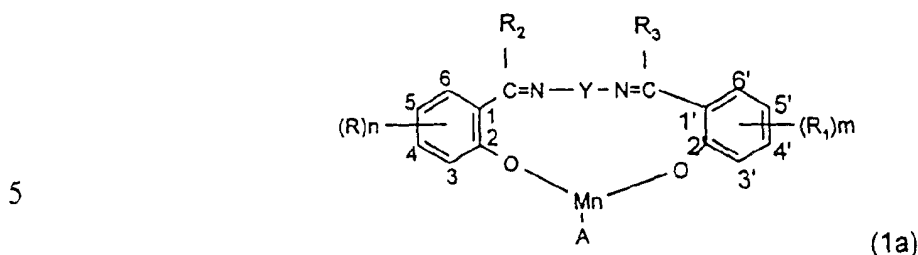
基团 R_2 和 R_3 特别是氢、甲基、乙基或未取代的苯基。

芳基是例如萘基, 尤其是苯基。

25 如果 R_6 和 R_7 与连接它们的氮原子一起形成一个 5、6 或 7 元环, 该环特别是吡咯烷、哌啶、吗啉或哌嗪环。哌嗪环可以在例如不与苯基相连的氮原子上被烷基取代。

合适的阴离子的实例是卤离子 (如氯离子)、高氯酸根、硫酸根、硝酸根、氢氧根、 BF_4^- 、 PF_6^- 、羧酸根、乙酸根、甲苯磺酸根和三氟甲磺酸根。其中优选氯、乙酸根和羧酸根。

本发明还提供了式 (1a) 化合物



其中

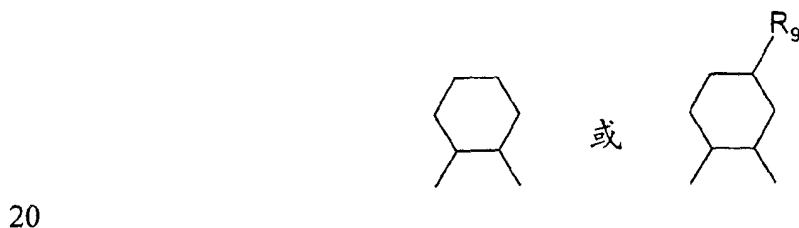
n 是 0、1、2 或 3，

m 是 1、2 或 3，

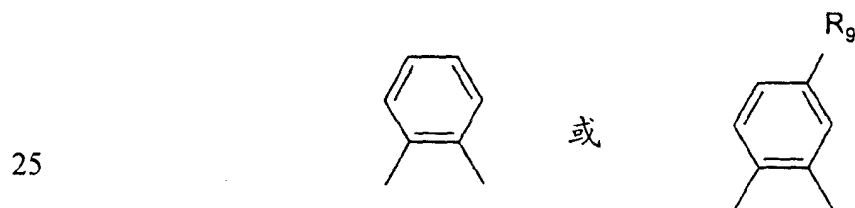
10 A 是一个阴离子；

Y 是式 $-[C(R_5)_2]_r-$ 的直链或支链亚烷基，其中 r 是从 1 到 8 的整数， R_5 基团各自独立地是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基； $-CX = CX-$ ，其中 X 是氰基，直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基或二（直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基）氨基； $-(CH_2)_q - NR_4 - (CH_2)_q -$ ，其中 R_4 的定义如上， q 是 1、2、3 或 4；或是下式的 1,2 - 亚环己基：

15



或是下式的 1,2 - 芳基：



其中 R_9 是 SO_3H 、 CH_2OH 或 CH_2NH_2 ；

R 和 R_1 彼此独立地是氰基、卤素、 OR_5 或 $COOR_5$ ，其中 R_5 是氢或是直链或支链 $C_1 - C_4$ 烷基；或者 R_1 和 R_2 是硝基，直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基，直链或支链的部分氟化或全氟化的 $C_1 - C_8$ 烷基， NHR_6 或 NR_6R_7 ，其中 R_6 和 R_7 相同或不同，各为直链或支链的 $C_1 - C_{12}$ 烷基，或其中 R_6 和 R_7 与它们所连接的氮原子一起形成一个 5、6 或 7 元环，

30

该环可含其它的杂原子；或者是直链或支链的 $C_1 - C_8$ 烷基 - R_8 ，其中 R_8 是具有以上定义的基团 OR_5 、 $COOR_5$ 或 NR_6R_7 ，或是 NH_2 ；或者 R_1 和 R_2 是 $-N^{\oplus}R_4R_6R_7$ ，其中 R_4 、 R_6 和 R_7 的定义同上，

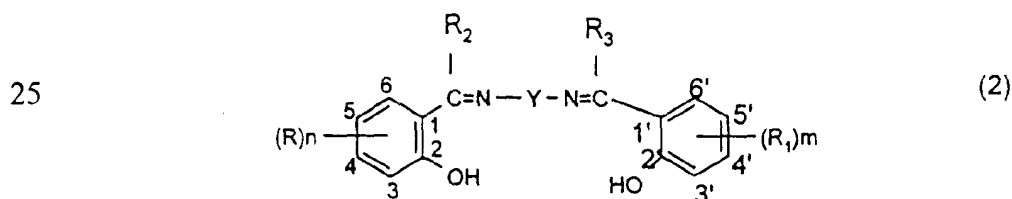
R_2 和 R_3 彼此独立地是氢，直链或支链 $C_1 - C_4$ 烷基或未取代的芳基；或是被氰基、卤素、 OR_5 或 $COOR_5$ 取代的芳基，其中 R_5 是氢或是直链或支链 $C_1 - C_4$ 烷基；或是被硝基、直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基、 NHR_6 或 NR_6R_7 取代的芳基，其中 R_6 和 R_7 相同或不同，各为直链或支链 $C_1 - C_{12}$ 烷基，或者其中 R_6 和 R_7 与连接它们的氮原子一起形成一个 5、6 或 7 元环，该环可包含其它杂原子；或是被直链或支链 $C_1 - C_8$ 烷基 - R_8 取代的芳基，其中 R_8 是具有以上定义的 OR_5 、 $COOR_5$ 或 NR_6R_7 ，或是 NH_2 ；或者是被 $-N^{\oplus}R_4R_6R_7$ 取代的芳基，其中 R_4 、 R_6 和 R_7 的定义如上；

条件是，如果 n 和 m 相同，且 R_2 和 R_3 都是氢，则 R 和 R_1 的定义不同，而且基团 R_2 和 R_3 不能一个是氢，另一个是苯基。

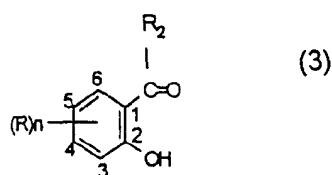
在对式 (1) 的锰络合物下所指出的以上 n 、 m 、 Y 、 A 、 R 、 R_1 、 R_2 和 R_3 的优选定义也是式 (1a) 化合物的优选定义。

式 (1) 和 (1a) 化合物用例如常规的方式由相应的配体和锰化合物制备。这类制备方法在例如美国专利 5,281,578 和 4,066,459 中有说明。但是，其中所述的所有锰络合物均有对称取代的配体。令人惊奇的是，本发明的具有不对称配体的锰络合物作为过氧化物氧化作用的催化剂表现出特定的增强作用。

式 (2) 的配位体同样是新颖的

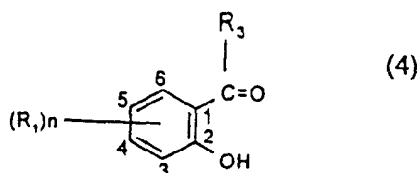


其中 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 Y 、 n 和 m 的定义与式 (1a) 的相同。它们是用常规方式制得，例如，式 $H_2N - Y - NH_2$ 的二胺先与式 (3) 的醛或酮反应



5

然后与式 (4) 的醛或酮反应

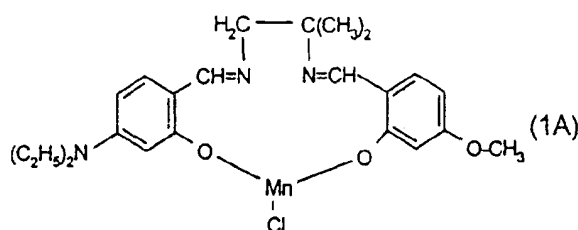


10

在式 (3) 和 (4) 中, R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 n 和 m 的定义同式 (1), 条件是, 如果 n 和 m 相同, 则 R 和 R_1 的意义不同。

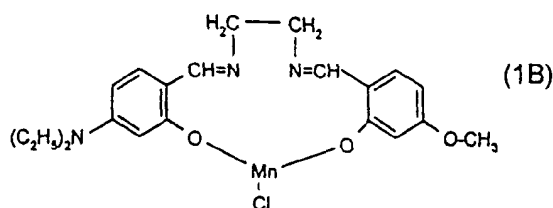
对于在本发明方法中使用, 特别有意义的是下式化合物

15



20

和



25

30 也可以将式 (1) 化合物与相应类似的对称锰络合物, 即, 与其中 $(R)_n$ 和 $(R_1)_m$ 相同的式 (1) 化合物一起使用。制备这种混合物, 例如可以在上式 (2) 配位体的合成中使式 $H_2N - Y - NH_2$ 的二胺与两种不

同的式(3)化合物的混合物反应,并将形成的含一种不对称和二种对称的式(2)配体的混合物转化成相应的Mn络合物。

本发明还提供了一种洗涤剂,其中含有

I) 5 - 90 %, 优选 5 - 70 % 的 A) 一种阴离子表面活性剂和/
5 或 B) 一种非离子表面活性剂,

II) 5 - 70 %, 优选 5 - 50 %, 特别是 5 - 40 % 的 C) 一种助
洗涤剂,

III) 0.1 - 30 %, 优选 1 - 12 % 的 D) 一种过氧化物, 和

IV) 0.005 - 2 %, 优选 0.02 - 1 %, 特别是 0.1 - 0.5 % 的 E)
10 一种以上定义的式(1)化合物, 其中各情形中的百分含量均以洗涤剂的
总重量为基础。

洗涤剂可以是固体或液体形式, 例如 GB - A - 2, 158, 454 中所
述, 作为非水液体洗涤剂, 其中含有不超过 5 %、优选 0 - 1 % 重量的
水, 并可含有作为洗涤剂基料的助剂在非离子表面活性剂中的悬浮液。

15 但是, 洗涤剂最好是粉状或粒状。

此洗涤剂的制备可以是例如先将含有除 D) 和 E) 外的所有上述
组分的水基浆体喷雾干燥, 制成初始粉末, 然后加入干的组分 D) 和 E),
并将所有组分彼此混合。

或者是, 可以将组分 E) 加到含组分 A)、B) 和 C) 的水基浆
20 体中。然后喷雾干燥, 随后将组分 D) 与干物料混合。

另一种作法是从含有组分 A) 和 C) 的水基浆出发, 该浆体中不
含或不含全部 B)。将该浆体喷雾干燥, 然后将组分 E) 与组分 B)
混合并加入, 随后以干物质形式混入组分 D)。

25 阴离子表面活性剂 A) 可以是例如硫酸盐、磺酸盐或羧酸盐表面活
性剂或它们的混合物。

优选的硫酸盐是在烷基中有 12 - 22 个碳原子的硫酸盐, 单独使用
或与烷基中有 10 - 20 个碳原子的烷基乙氧基硫酸盐相组合。

优选的磺酸盐是例如在烷基中有 9 - 15 个碳原子的烷基苯磺酸
盐。

30 阴离子表面活性剂中的阳离子优选是碱金属离子, 尤其是钠离子。

优选的羧酸盐是式 $R - CO - N(R^1) - CH_2COOM^1$ 的碱金属肌氨酸
盐, 其中 R 是有 8 - 18 个碳原子的烷基或链烯基, R^1 是 $C_1 - C_4$ 烷基,

M^I 是一种碱金属。

非离子型表面活性剂 B) 可以是例如 3 - 8mol 环氧乙烷与 1mol 有 9 - 15 个碳原子的伯醇的缩合产物。

合适的助洗剂 C) 的实例是碱金属磷酸盐类(尤其是三聚磷酸盐)、
5 碳酸盐类或碳酸氢盐类(尤其是它们的钠盐), 硅酸盐类, 硅酸铝类, 聚羧酸盐类, 多羧酸类, 有机膦酸盐类, 氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐类), 或这些化合物的混合物。

特别合适的硅酸盐是化学式为 $NaHSi_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 或 $Na_2Si_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 的晶状页硅酸钠盐, 其中 t 是 1.9 - 4 的数字, p 是
10 0 - 20 的数字。

在硅酸铝中, 优选名称为沸石 A、B、X 和 HS 的商业上可购得的那些硅酸铝, 以及含两种或多种以上组分的混合物。

在聚羧酸盐类中, 优选聚羟基羧酸盐, 尤其是柠檬酸盐, 以及丙烯酸盐及它们与马来酸酐的共聚物。

15 优选的多羧酸是次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸和乙二胺二琥珀酸, 它们是以外消旋的形式或对映异构的纯 S, S 形式。

特别合适的膦酸盐或氨基亚烷基聚(亚烷基膦酸盐)是 1 - 羟基乙烷 - 1, 1 - 二膦酸、次氨基三(亚甲基膦酸)、乙二胺四亚甲基膦酸和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的碱金属盐。

20 合适的过氧化物组分 D) 是例如文献中提到的和市售的有机和无机过氧化物, 它们在惯用的洗涤温度如 10 - 95 °C 下能漂白纺织品。

有机过氧化物类是例如单或多过氧化物, 尤其是有机过酸类或其盐类, 例如苯二甲酰亚氨基过氧己酸、过氧苯甲酸、二过氧十二烷二酸、二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧苯二甲酸, 或它们的盐。

25 但是, 优选使用无机过氧化物, 例如过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐和过硅酸盐。当然也可以使用无机和/或有机过氧化物的混合物。过氧化物可以以不同的晶型存在和具有不同的水含量, 并且也可以与其它无机或有机化合物一起使用以提高其贮存稳定性。

30 向洗涤剂中加入过氧化物最好是借助例如螺旋计量系统和/或流化床混合器将各组分混合来完成。

除了本发明的这种组合之外, 洗涤剂中还可含有一种或多种荧光增白剂, 选自例如以下各类: 双三嗪基氨基芪二磺酸、双三唑基芪二磺酸、

二苯乙烯基联苯或二苯并呋喃基联苯，或二苯并噻唑基衍生物、二苯并咪唑基衍生物、香豆素衍生物或吡唑啉衍生物。

此外，洗涤剂中可含有防污垢再沉积剂，例如羧甲基纤维素钠；pH调节剂，如碱金属或碱土金属硅酸盐；泡沫调节剂，如肥皂；用于调节
5 喷雾干燥和成粒性质的盐，如硫酸钠；芳香剂，以及如果需要，还含有抗静电剂和织物柔软剂，酶如淀粉酶，漂白剂，颜料和/或遮盖剂。这些组分当然必须要在所用的漂白剂下稳定。

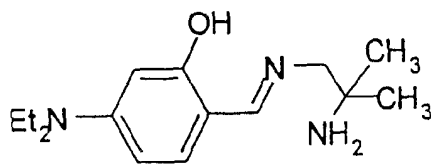
本发明洗涤剂的其它的优选添加物是聚合物，用于防止在洗涤纺织品时由于在洗涤条件下从织物上脱落的洗涤剂溶液中的染料造成染
10 斑。这些聚合物优选是未改性的或结合了阴离子或阳离子取代基改性的聚乙烯吡咯烷酮，其分子量为5000 - 60,000，特别是10,000 - 50,000。这些聚合物的用量优选为洗涤剂总重量的0.05 - 5%，特别是0.2 - 1.7%。

另外，本发明洗涤剂还可包含公知的为过硼酸盐活化剂的化合物，
15 例如TAED或TAGU。优选TAED，其用量为洗涤剂总重量的0.05 - 5%，特别是0.2 - 1.7%。

以下实施例用来说明本发明而不是对它的限制。除非另外指明，份数和百分含量均按重量计。

实施例 1

20 N - 单〔4 - (二乙基氨基)亚水杨基〕 - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺



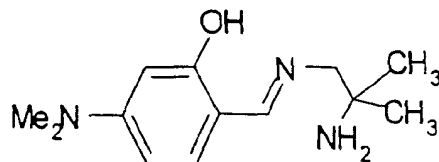
25

装入4.56g (0.0517mol) 1,2 - 二氨基 - 2 - 甲基丙烷在50ml乙醇中的溶液作为起始物料。在室温和搅拌下于2小时内逐滴加入10.0g (0.0517mol) 4 - N - 二乙基氨基水杨醛在50ml乙醇中的溶液。搅拌2小时后 (TLC监测，乙腈/水 9:1) 反应完全。小心地浓缩反应溶
30 液，残余物在高真空下干燥。得到的粗产物含13.6g深红色油状物，其不经进一步纯化，随后便可使用。

实施例 2

N - 单〔4 - (二甲基氨基) 亚水杨基〕 - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺

5

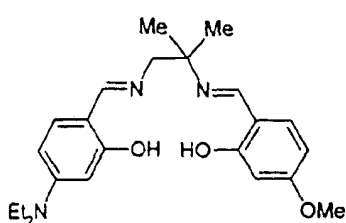


在室温和搅拌下于 2 小时内将 10.0g (60.53mmol) 4 - N - 二甲基氨基水杨醛在 100ml 乙醇中的溶液逐滴加到 6.4ml (5.3g ,
10 60.5mmol) 1,2 - 二氨基 - 2 - 甲基丙烷中。在室温下搅拌 2 小时后 (TLC 监测, 乙腈/水 9:1) 反应完全。小心地浓缩反应溶液, 残余物在高真空下干燥。得到的粗产物含 14g 深红色油状物, 它随后不经进一步纯化直接用于反应。

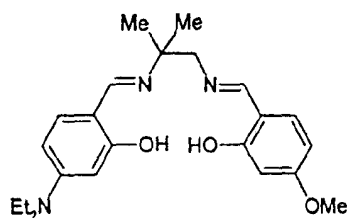
实施例 3

15 N - 1 - 〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - N' - 2 - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 I) 和 N - 2 - 〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - N' - 1 - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 II)

20



I



II

25

将 13.6g (0.0517mol) 实施例 1 中的 N - 单〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺在 50ml 乙醇中的悬浮液于 50 °C 下加热搅拌, 直到得到透明的溶液。加入 7.87g (0.0517mol) 4 - 甲氧基水杨醛 (固体) 并将混合物加热回流 2 小时。在这之后反应完全
30 (TLC 监测, 乙酸乙酯/甲醇 9:1)。随后小心地浓缩反应溶液, 残余物在高真空下干燥。得到的粗产物中含 20g 深红色油状物, 它慢慢固化。用柱层析法进行纯化 (洗脱剂混合物: 乙酸乙酯/甲醇, 9:1)。不对

称取代的 Salen 衍生物以非对映体混合物形式被分离 (结构式 I 和 II)。

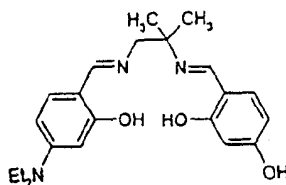
产量: 7g, 浅红色油 (34%)。产物用 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱鉴定。

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 12.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 25.3, 25.4 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 44.5 (NCH_2CH_3), 55.3 (OCH_3), 58.5, 59.3 (季 C, $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 68.7, 69.3 (NCH_2), 98.0, 98.5, 101.2, 101.5, 103.0, 103.1, 106.2, 106.3, 133.0, 133.1 (叔芳基-C), 108.3, 108.4, 112.1, 112.3, 151.6, 151.9, 163.7, 163.9, 166.0, 166.7, 167.4, 168.4, (quat aryl-C), 159.2, 160.2, 164.8, 165.5 ($\text{C}=\text{N}$).
MS (EI-MS) m/z : 397.3 (M) $^+$, 205, 192 (异构体 I), 233 (异构体 II)

实施例 4

- 10 N - 1 - [4 - (二乙基氨基)亚水杨基] - N' - 2 - (4 - 羟基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 I) 和 N - 2 - [4 - (二乙基氨基)亚水杨基] - N' - 1 - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 II)

15



- 20 将 1.36g (5.17mmol) 实施例 1 的 N - 单 [4 - (二乙基氨基)亚水杨基] - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺在 5ml 乙烷中的溶液与 715mg (5.17mmol) 4 - 羟基水杨醛混合, 在 60 °C 下加热该溶液 3 小时。反应结束后 (TLC 监测, 乙酸乙酯/甲醇 9:1), 小心地浓缩反应混合物, 残余物用柱层析法纯化 (250g 硅胶, 乙酸乙酯/甲醇 9:1)。产量: 244mg (12%), 异构体混合物。

25

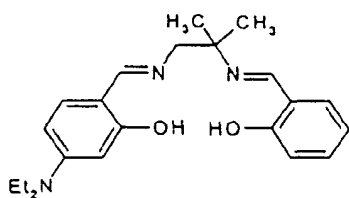
^{13}C NMR (CD_3OD): δ = 12.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.1, 24.5 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}-$), 44.6 (NCH_2CH_3), 57.3, 58.6 (季 C), 63.0, 66.3 ($=\text{NCH}_2$), 98.9, 99.4, 100.1, 104.1, 104.3, 107.7, 134.6, 135.2, 135.8 (叔芳基-C), 108.2, 111.3, 111.6, 154.6, 155.1, 164.2, 165.0, 173.9, 175.9 (季芳基-C), 158.3, 161.4, 163.5, 166.6 ($\text{C}=\text{N}$).

30 实施例 5

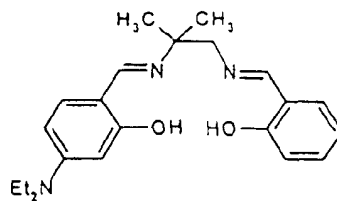
N - 1 - [4 - (二乙基氨基)亚水杨基] - N' - 2 - (亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 I) 和 N - 2 - [4 - (二乙基氨基)

亚水杨基〕 - N' - 1 - (亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 II)

5



I



II

将 13.62g (0.0517mol) 实施例 1 的 N - 单〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺在 50ml 乙醇中的溶液加热至 50℃, 在三分钟内逐滴加入 5.5ml (6.31g, 0.0517mol) 水杨醛。在加料期间溶液的温度升高 5℃。将反应溶液保持回流 3 小时, 放置冷却, 用旋转蒸发仪浓缩。这得到 19.31g 粗制混合物, 其中含 I 和 II 两种非对映体。此粗产物用柱层析法 (乙酸乙酯/甲醇, 9:1) 解析。

15 产量: 4.01g (21%) I, 浅褐色固体; 1.55g (8%) II, 浅褐色油状物。

NMR 数据 I

¹³C NMR (CD₃OD): δ = 12.2 (CH₃CH₂N), 23.9 ((CH₃)₂C), 44.5 (NCH₂CH₃), 60.1 (季 C(CH₃)₂), 62.0 (=NCH₂), 99.4, 104.3, 117.0, 118.6, 132.4, 132.8, 135.6 (叔芳基-C), 108.3, 119.1, 155.2, 162.2 (季芳基-C), 162.8, 163.5 (C=N).

20

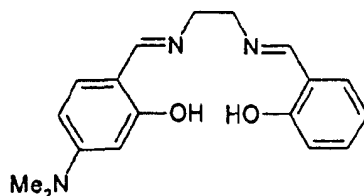
II

¹³C NMR (CD₃OD): δ = 12.2 (CH₃CH₂N), 24.7 ((CH₃)₂C-), 44.5 (NCH₂CH₃), 57.1 (季 C(CH₃)₂), 69.3 (=NCH₂), 99.6, 104.1, 116.8, 118.9, 132.2, 132.8, 135.9 (叔芳基-C), 108.1, 119.1, 155.4, 161.4, 177.0 (季芳基-C), 158.0, 168.4 (C=N).

25 实施例 6

N - 〔4 - (二甲基氨基) 亚水杨基〕 - N' - (亚水杨基) - 1,2 - 乙二胺

30

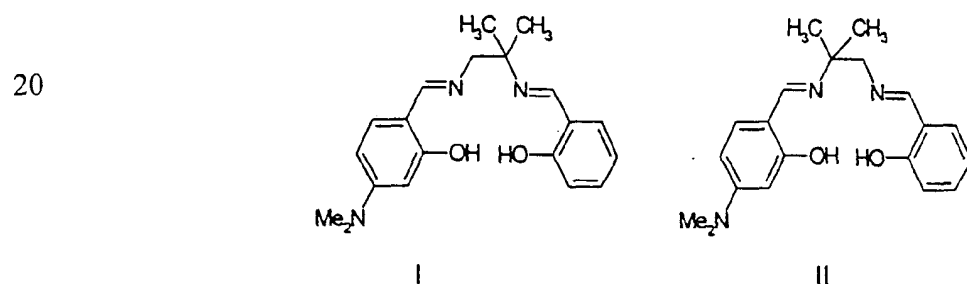


将 5.83g (35.3mmol) 4 - N - (二甲基氨基) 水杨醛和 4.36g (35.3mmol) 水杨醛加到 30ml 乙醇中并将混合物热至 50 °C。在 2 分钟内加入 2.27ml (2.03g, 33.6mmol) 乙二胺。加料期间内反应温度上升约 15 °C。将该悬浮液在 65 °C 下加热 4 小时。冷却后反应混合物固
5 化, 得到 14.2g 深棕色固体。向此固体中加入 100ml 9 : 1 的乙酸乙酯/甲醇混合物, 将所形成的混合物搅拌 2 小时。过滤出固体并再悬浮二次。滤掉剩余的固体, 将滤液浓缩。残余物用柱层析法 (450g 硅胶, 乙酸乙酯/甲醇 9 : 1) 纯化。产量: 1.3g (12 %)。

¹³C NMR (CD₃OD): δ = 39.0 (NCH₃), 53.3, 60.7 (=NCH₂), 104.3, 117.0, 131.9, 132.1,
10 132.8, 132.9, 135.0, 135.2, 163.7, 167.3 (叔芳基-C), 118.5, 157.3, 161.6, 162.3 (季芳基 C), 163.0, 168.0 (C=N).

实施例 7

N - 1 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 2 - (亚水杨基) -
15 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 I) 和 N - 2 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 1 - (亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺 (结构式 II)



25 将 7.67g (30.3mmol) 实施例 2 的 N - 单 [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺在 50ml 乙醇中的溶液加热至 50 °C。在此温度下逐滴加入 3.70g 水杨醛 (30.3mmol)。将反应溶液加热回流 1 小时。浓缩得到的深棕色悬浮液。这样得到 10.3g 粗产物, 将其通过柱层析纯化 (1kg 硅胶, 洗脱剂: 乙酸乙酯/甲醇 9 : 1)。产量:
30 1.7g (16 %) I, 浅黄色固体; 0.81g (8 %) II, 浅棕色固体。

还分离出 2.9g (28 %) 异构体混合物 (根据 ¹H NMR, 成分为 1.75g I, 1.17g II)。

异构体结构式 I:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (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, 均为1H, 叔芳基-H), 8.03, 8.32 (s, 均为1H, $\text{CH}=\text{N}$).

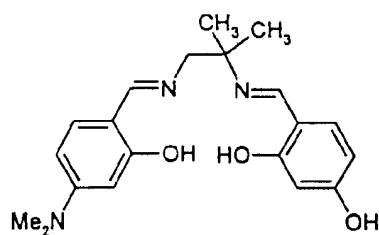
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.0$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 40.0 (NCH_3), 60.2 (季 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.9 ($=\text{NCH}_2$), 98.8, 103.5, 117.1, 131.4-132.1 (叔芳基-C), 108.8, 153.7 (季芳基-C), 118.8 (叔芳基-C 和季芳基-C), 161.3 ($\text{C}=\text{N}$ 和季芳基-C), 165.0 ($\text{C}=\text{N}$ 和季芳基-C).

异构体结构式 II:

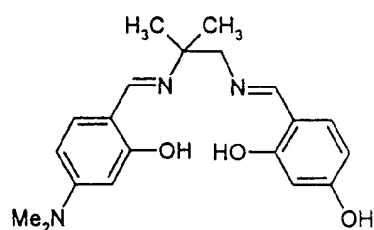
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.5$ ($(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 40.1 (NCH_3), 58.8 (季 C), 70.7 (NCH_2), 99.2, 103.4, 117.0, 118.6, 131.6, 132.3, 132.9 (叔芳基-C), 108.9, 154.0, 161.6 (季芳基-C), 159.5, 166.5 ($\text{C}=\text{N}$).

实施例 8

N - 1 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 2 - (4 - 羟基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1, 2 - 二胺 (结构式 I) 和 N - 2 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 1 - (4 - 羟基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1, 2 - 二胺 (结构式 II)



I



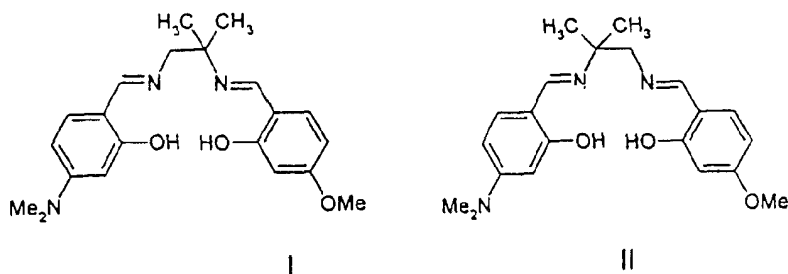
II

将 7.67g (30.3mmol) 实施例 2 的 N - 单 [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - 2 - 甲基丙 - 1, 2 - 二胺在 50ml 乙醇中的溶液加热至 55 $^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下加入 4.18g (30.3mmol) 2, 4 - 二羟基苯甲醛(固体)。随后将反应混合物加热回流, 直到起始物消失 (TLC 监测, 乙酸乙酯/ 甲醇 9 : 1)。将此浅棕灰色的悬浮液浓缩, 残余物在高真空下干燥。这样得到 10.8g 粗产物, 将其悬浮在 50ml 9 : 1 的乙酸乙酯/甲醇中。将悬浮液过滤, 浓缩 (1.38g 粗产物), 并用柱层析法分离 (乙酸乙酯 / 甲醇, 9 : 1)。产量: 290mg (3 %), I 和 II 的异构体混合物。

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

实施例 9

N - 1 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 2 - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1, 2 - 二胺 (结构式 I) 和 N - 2 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 1 - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1, 2 - 二胺 (结构式 II)



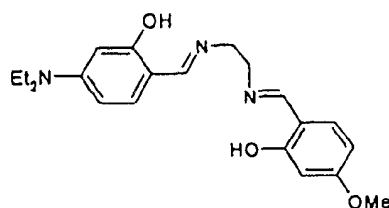
将 7.67g (30.27mmol) 实施例 2 的 N - 单 [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - 2 - 甲基丙 - 1, 2 - 二胺在 50ml 乙醇中的溶液加热至 50 $^{\circ}\text{C}$ 。在此温度下加入 4.6g (30.27mmol) 4 - 甲氧基水杨醛。将该混合物加热回流 2 小时后冷却。将反应溶液浓缩。得到的棕色固体 (12.2g) 用柱层析法纯化 (1kg 硅胶, 乙酸乙酯/甲醇 9 : 1)。产量: 4.69g (42 %) 异构体混合物。

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 25.3 ((\text{CH}_3)_2\text{C})$, $40.3 (\text{NCH}_3)$, $55.3 (\text{OCH}_3)$, $58.6, 59.2$ (季 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $68.8, 69.2 (= \text{NCH}_2)$, $98.8, 99.2, 101.2, 101.4, 103.4, 103.5, 106.2, 106.4, 132.8, 133.1$ (叔芳基-C), $108.7, 108.8, 112.1, 112.3, 153.8, 154.1, 163.7, 164.0, 166.8, 167.5$ (季芳基-C), $159.5, 160.2, 165.0, 165.5 (\text{C}=\text{N})$.

实施例 10

N - [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - N' - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 1, 2 - 乙二胺

5



10

加入 3.87g (0.0644mol) 乙二胺在 300ml 乙醇中的溶液作为起始物料, 在室温和搅拌下慢慢地逐滴加入 12.45g (0.0644mol) 4 - N - (二乙基氨基) 水杨醛在 60ml 乙醇中的溶液。将溶液加热回流 2 小时, 在冷却至室温后, 慢慢地逐滴加入 9.8g (0.0644mol) 4 - 甲氧基水杨醛在 25ml 乙醇中的溶液。随后将反应溶液在回流温度下加热 1 小时。放置令其慢慢冷却, 并在室温下搅拌 8 小时。形成的黄色悬浮液通过减压浓缩和通过在硅胶上柱层析纯化(洗脱剂: 乙酸乙酯/甲醇 9:1) 进行后处理。分离不对称的配位体, 为橙色油。产量: 4.00g (17 %)。

15

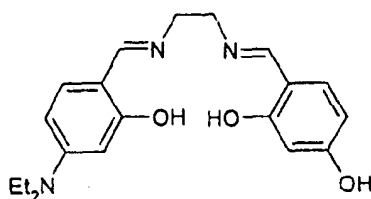
^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 12.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.4 (NCH_2CH_3), 55.3 (OCH_3), 58.1, 58.7 (NCH_2), 98.0, 101.2, 103.1, 106.3, 132.9, 133.0 (叔芳基-C), 108.3, 112.3, 151.5, 163.5 (季芳基-C), 164.5, 165.4 ($\text{C}=\text{N}$).

实施例 11

20

N - [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - N' - (4 - 羟基亚水杨基) - 1,2 - 乙二胺

25



30

将 6.09g (31.5mmol) 4 - N - (二乙基氨基) 水杨醛和 4.35g (31.5mmol) 2,4 - 二羟基苯甲醛加到 30ml 乙醇中, 将混合物加热至 50 $^{\circ}\text{C}$ 。在二分钟内加入 2ml (1.80g, 30mmol) 乙二胺。在加料期间反应温度上升约 10 $^{\circ}\text{C}$ 。将反应溶液在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 4 小时, 冷却后将溶液浓缩, 得到 14.2g 深棕色油状物。将此油与 100ml 9:1 的乙酸乙酯/甲醇混合物混合, 搅拌所形成的混合物 2 小时。将悬浮液过滤并浓缩。

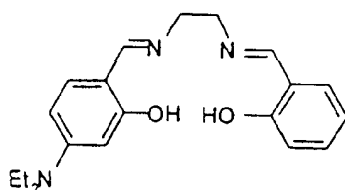
残余物用柱层析法纯化 (450g 硅胶, 乙酸乙酯/甲醇, 9:1)。

产量: 1.18g (11 %), 橙色油。

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 13.4 (CH₃CH₂N), 44.6 (NCH₂CH₃), 57.9, 58.6 (=NCH₂), 98.2, 103.5, 103.7, 107.8, 134.0, 134.3 (叔芳基-C), 108.6, 112.0, 126.3, 152.0, 162.8, 166.2 (季芳基-C), 165.7, 166.6 (C=N).

实施例 12

N - [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - N' - (亚水杨基) - 1,2 - 乙二胺



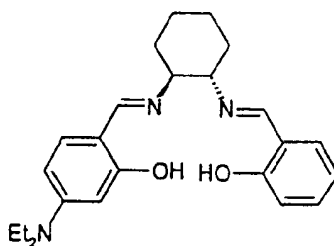
将 10g (51.7mmol) 4 - N - 二乙基氨基水杨醛和 6.31g (51.7mmol) 水杨醛溶在 50ml 乙醇中, 在室温下加入 3.1g (51.7mmol) 乙二胺。在加料期间溶液温热至约 40 °C。将其在 70 °C 下加热 3 小时后放置冷却。将反应溶液浓缩, 得到 21.6g 浅红棕色油状物。该粗产物用柱层析法纯化 (1kg 硅胶, 乙酸乙酯/甲醇 20:1)。

产量: 1.5g (8.5 %)。

¹³C NMR (CD₃OD): δ = 13.5 (CH₃CH₂N), 46.0 (NCH₂CH₃), 53.3, 60.7 (=NCH₂), 100.5, 105.7, 118.5, 120.3, 132.8, 133.5, 137.0 (叔芳基-C), 109.6, 156.6, 164.5, 177.2 (季型芳香物), 163.0, 169.5 (C=N).

实施例 13

(R,R) - N - [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - N' - (亚水杨基) - 1,2 - 环己二胺

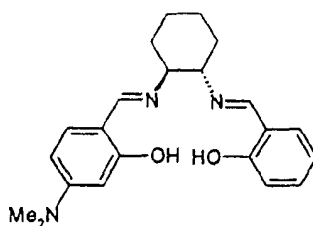


将 0.2g (0.916mmol) 根据四面体快报 (Tetrahedron Letters) 39 (1988) 4199 - 4202 制备的 (R,R) - N - 单(亚水杨基) - 1, 2 - 环己二胺溶在 20ml 乙醇中得到透明的黄色溶液。在室温下逐滴加入溶在 20ml 乙醇中的 177mg (0.916mmol) 4 - N - (二乙基氨基) 水杨醛。将此深红色的反应溶液在 60 °C 下加热 4 小时, 然后放置冷却至室温, 小心地在旋转蒸发仪上浓缩, 得到 386mg 红色固体。将粗产物用柱层析法纯化 (30g 硅胶, 洗脱剂: 乙酸乙酯)。产量: 124.0mg (34 %) 蜂蜜色的蜂窝状晶体。

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 12.7 (CH₃CH₂N), 24.2, 24.4, 33.2, (cycl. CH₂), 44.4 (CH₃CH₂N), 70.9, 72.9 (叔型环状CH), 97.9, 103.0, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.9 (叔芳基-C), 108.2, 118.8, 151.3, 164.6, 165.3 (季芳基-C), 161.1, 162.8 (C=N).

实施例 14

(R,R) - N - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - (亚水杨基) - 1, 2 - 环己二胺



如前一实施例所述, 使 0.5g (2.29mmol) (R,R) - N - 单(亚水杨基) - 1, 2 - 环己二胺与 0.378g (2.29mmol) 4 - N - (二乙基氨基) 水杨醛反应。经类似的后处理, 得到黄色固体状粗产物 (829mg), 将其在层析柱上分离纯化 (硅胶, 乙酸乙酯/甲醇 9:1)。产量: 318mg (38 %), 浅黄色固体。

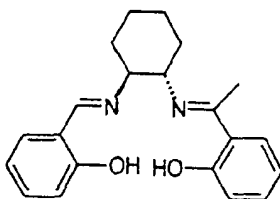
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 24.2, 24.4, 33.2, (环 CH₂), 40.0 (N-CH₃), 71.1, 72.9 (叔环 CH), 98.7, 103.4, 116.7, 118.5, 131.5, 132.0, 132.6 (叔芳基-C), 108.7, 118.7, 153.6, 161.1 (季芳基-C), 163.2, 164.7 (C=N).

实施例 15

(R,R) - N - [2 - 羟基乙酰苯] - N' - (水杨基) - 1, 2 - 环己

二胺

5



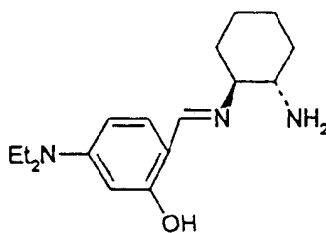
向 0.5g (2.29mmol) (R,R)-N-单(亚水杨基)-1,2-环己二胺在 50ml 乙醇中的溶液里逐滴加入 0.32g (2.29mmol) 2-羟基乙酰苯在 50ml 乙醇中的溶液。将该混合物加热回流 8 小时。将反应溶液冷却并浓缩, 得到 714mg 棕色固体。此粗产物用柱层析法纯化(洗脱剂, 甲苯/乙酸乙酯 3:1)。产量: 215.6mg (28%), 浅黄色浆体。

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 14.7 (CH_3), 24.2, 24.3, 32.3, 33.1 (环 CH_2), 62.3, 73.7 (叔型环 CH), 116.8, 117.1, 118.6, 118.7, 128.3, 131.6, 132.3, 132.4 (叔芳基-C), 119.2, 160.9, 163.9, 170.8 (季芳基-C), 164.8 ($\text{C}=\text{N}$).

实施例 16

(R,R)-N-单[4-(二乙基氨基)亚水杨基]-1,2-环己二胺

20



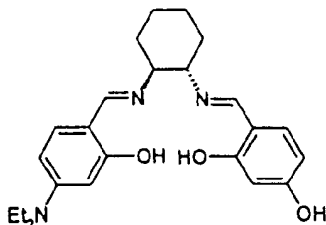
25

将 3.95g (34.55mmol) 反式-1,2-二氨基己烷在 770ml 氯仿中的溶液与 50g 分子筛 ($4\text{\AA}$) 混合并冷却到 -3°C 。在此温度下于 5 小时内逐滴加入溶在 250ml 氯仿中的 6.68g (34.55mmol) 4-N-(二乙基氨基)水杨醛。加完后令反应溶液温热至室温并搅拌 8 小时。反应过程用 TLC 监测(流动相: 乙酸乙酯/甲醇 9:1)。反应结束后将反应溶液过滤并浓缩, 得到 9.9g (100%) 粗产物, 不经进一步纯化直接

使用。

实施例 17

(R,R)-N-[4-(二乙基氨基)亚水杨基]-N'-(4-羟基亚水杨基)-1,2-环己二胺

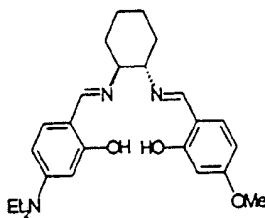


在室温下于 45 分钟内向 2.5g (8.64mmol) (R,R)-N-单[4-(二乙基氨基)亚水杨基]-1,2-环己二胺在 200ml 乙醇中的悬浮液逐滴加入 1.19g (8.64mmol) 2,4-二羟基苯甲醛。将该悬浮液在 60 °C 下加热 4 小时。冷却至室温后, 将形成的浅棕橙色的溶液浓缩至干。粗产物 (3.5g) 用柱层析法解析 (乙酸乙酯/甲醇 9:1)。产量: 570mg (16 %), 浅橙黄色固体。

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 12.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 23.8, 32.7, 32.8 (cycl.- CH_2), 43.7 (CH_3CH_2), 70.2, 70.6 (叔环 CH), 97.1, 102.3, 102.7, 106.7, 132.8, 133.1 (叔芳基-C), 107.6, 111.1, 150.7, 161.4, 163.9 (季芳基-C), 163.1, 163.8 ($\text{C}=\text{N}$).

实施例 18

(R,R)-N-[4-(二乙基氨基)亚水杨基]-N'-(4-甲氧基亚水杨基)-1,2-环己二胺



在室温下于 45 分钟内向 2.5g (8.64mmol) (R,R)-N-单[4-(二乙基氨基)亚水杨基]-1,2-环己二胺在 200ml 乙醇中的悬浮液逐滴加入 1.3g (8.64mmol) 4-甲氧基水杨醛在 200ml 乙醇中的溶液。将反应溶液在 60 °C 加热 4 小时。待反应溶液冷却至室温后, 将其

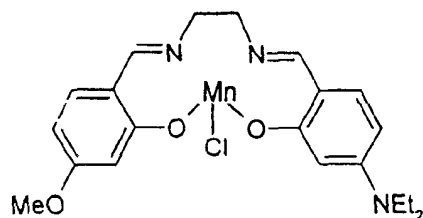
浓缩至干。得到的粗产物用柱层析法纯化（乙酸乙酯/甲醇 9:1）。产量：500mg（14%），浅橙红色油，其慢慢结晶。

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 12.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 24.3, 33.2 (cycl.- CH_2), 44.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 55.3 (OCH_3), 70.9, 71.5, 71.6 (叔环CH), 98.0, 101.1, 103.0, 106.1, 106.2, 132.9 (叔芳基-C), 108.2, 112.3, 151.3, 165.5 (季芳基-C), 162.9, 163.7 ($\text{C}=\text{N}$).

锰络合物的合成

实施例 19

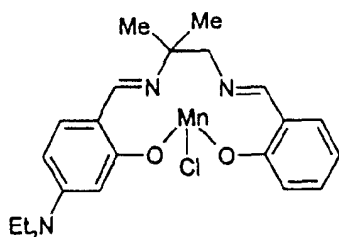
氯化〔N - 〔4 - (二乙基氨基)亚水杨基〕 - N' (4 - 甲氧基亚水杨基) - 1,2 - 乙二胺〕合锰 (III)



步骤：200mg（0.541mmol）实施例 10 的配位体溶于 11ml 乙醇中。向此透明的橙色溶液中加入 133mg（0.541mmol）乙酸锰 (II) 四水合物。此时颜色变为深红并形成沉淀。将该混合物在 70 °C 下加热 4 小时，此时沉淀溶解。随后将反应溶液在旋转蒸发器上浓缩至干。得到的 306mg 固体溶于 11ml 蒸馏水中。用 0.54g 氯化钠使产物沉淀。搅动 10 分钟，滤出和真空干燥（50 °C）以进行纯化。产量：220mg（89%），浅红黑色固体。

实施例 20

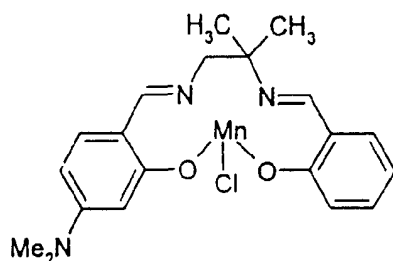
氯化〔N - 2 - 〔4 - (二乙基氨基)亚水杨基〕 - N' - 1 - (亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺〕合锰 (III)



将 1.2g (3.25mmol) 实施例 5 中的配位体 II 溶在 65ml 乙醇中。室温下向此浅黄橙色的溶液中加入 0.80g (3.25mmol) 乙酸锰 (II) 四水合物。此时颜色变为红色。将反应混合物在 65 - 70 °C 加热 4 小时。将反应混合物浓缩至干, 残余物用 65ml 蒸馏水溶解, 用 3.25g 氯化钠使络合物沉淀, 过滤分离, 在 50 °C 和高真空下干燥至恒重。产量: 1.1g (74 %), 浅红棕色固体。

实施例 21

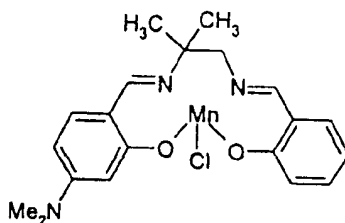
氯化 [N - 1 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 2 - (亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺] 合锰 (III)



将 1g (2.95mmol) 实施例 7 的配位体 1 在 60ml 乙醇中的悬浮液与 0.72g (2.95mmol) 乙酸锰 (II) 四水合物混合。反应机构和后处理 (用 6g 氯化钠沉淀) 与实施例 20 的相似。产量: 924mg (73 %), 浅红棕色固体。

实施例 22

氯化 [N - 2 - [4 - (二甲基氨基) 亚水杨基] - N' - 1 - (亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺] 合锰 (III)



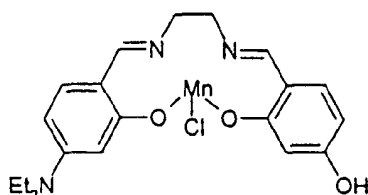
将 529mg (1.56mmol) 实施例 7 的配位体 II 在 30ml 乙醇中的溶液与 380mg (1.56mmol) 乙酸锰 (II) 四水合物反应, 按实施例 20 所述用 3.1g 氯化钠使产物沉淀。产量: 929mg。此金属络合物还含有

氯化钠, 不经进一步纯化直接使用。

实施例 23

氯化〔N - 〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - N' - (4 - 羟基亚水杨基) - 1,2 - 乙二胺〕合锰 (III)

5



10

将 300mg (0.844mmol) 实施例 11 的配位体悬浮在 17ml 乙醇中, 向该悬浮液中加入 207mg (0.844mmol) 乙酸锰 (II) 四水合物。此时颜色变红。将反应混合物加热回流 30 分钟, 然后在 65 - 70 °C 下保持 3 小时。将该溶液浓缩, 得到 419mg 固体, 将其溶在 17ml 蒸馏水中。

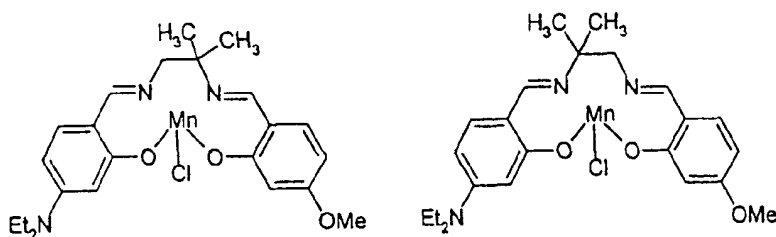
15 加入 0.84g 氯化钠使络合物沉淀, 过滤分离并干燥。产量: 314mg (84 %), 深红色固体。

实施例 24

氯化〔N - 1 - 〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - N' - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺〕合锰 (III) (结构 I) 和

20 氯化〔N - 2 - 〔4 - (二乙基氨基) 亚水杨基〕 - N' - 1 - (4 - 甲氧基亚水杨基) - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺〕合锰 (III) (结构 II)

25



30

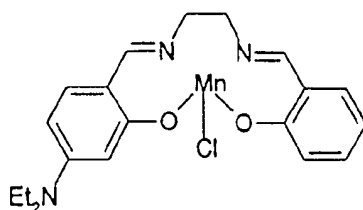
将 3g (7.5mmol) 实施例 3 的配位体 (异构体混合物) 溶于 150ml 乙醇中。此浅棕色溶液在高度稀释时呈黄色, 向其中加入 1.85g (7.5mmol) 乙酸锰 (II) 四水合物, 此时立即变成红色。将此透明溶液在 65 - 70 °C 下加热 4 小时, 冷却后浓缩。得到的深红色油状物 (4.33g) 溶在 150ml 蒸馏水中。用 7.5g 氯化钠沉淀出络合物, 过滤分

离并干燥。产量：2.68g（73%），深红色固体，异构体混合物。

实施例 25

氯化〔N - 〔4 - （二乙基氨基）亚水杨基〕 - N' - （亚水杨基） - 1,2 - 乙二胺〕合锰（III）

5



10

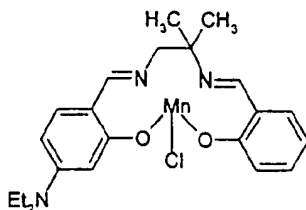
将 194mg（0.57mmol）实施例 12 的配位体在 10ml 乙醇中的溶液与 140mg（0.57mmol）乙酸锰（II）四水合物混合，此时颜色由浅红棕色变成血红色。将反应溶液煮沸回流 3 小时，在搅拌下放置过夜，再加热 3 小时。冷却后将其浓缩至干，残余物用 10ml 蒸馏水溶解，用 1.5g 氯化钠沉淀，过滤分离，在高真空下干燥。产物仍含有氯化钠，不经进一步分离直接使用。

15

实施例 26

氯化〔N - 1 - 〔4 - （二乙基氨基）亚水杨基〕 - N' - 2 - （亚水杨基） - 2 - 甲基丙 - 1,2 - 二胺〕合锰（III）

20



25

将 1.0g（4.08mmol）乙酸锰（II）四水合物加到 1.5g（4.08mmol）实施例 5 的配位体在 80ml 乙醇中的溶液里。所形成的溶液在 65℃ 下加热 2 小时。冷却后将其浓缩至干，残余物溶在 80ml 蒸馏水中，随后用 4.1g 氯化钠沉淀出产物，过滤分离并在高真空下干燥。产量：1.51g（81%）。

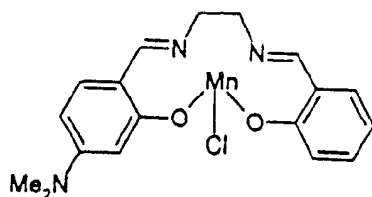
30

实施例 27

氯化〔N - 〔4 - （二甲基氨基）亚水杨基〕 - N' - （亚水杨基） -

1,2-乙二胺]合锰(III)

5

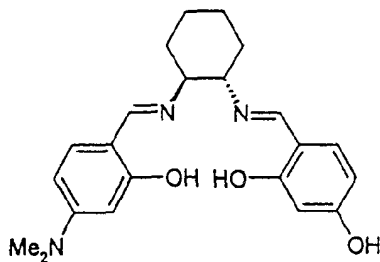


向 110mg (0.353mmol) 实施例 6 的配位体在 5ml 乙醇中的溶液里加入 86.5g (0.353mmol) 乙酸锰(II) 四水合物。将得到的浅红棕色溶液在 65 °C 下加热 2 小时。冷却后将溶液浓缩至干, 残余物溶在 5ml 蒸馏水中, 用 200mg 氯化钠沉淀出产物, 过滤分离并在高真空下干燥。产量: 61mg (43%)。

实施例 28

(R,R)-N-[4-(二甲基氨基)亚水杨基]-N'-(4-羟基亚水杨基)-1,2-环己二胺

15



20

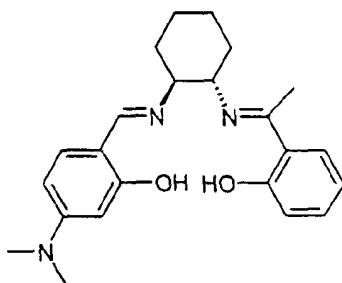
在室温下于 45 分钟内向 2.5g (9.56mmol) (R,R)-N-单(4-二甲基氨基亚水杨基)-1,2-环己二胺在 225ml 乙醇中的溶液逐滴加入 1.321g (9.56mmol) 2,4-二羟基苯甲醛在 225ml 乙醇中的溶液。将反应溶液在 60 °C 下加热 4 小时。冷却至室温后将所形成的浅红棕色溶液浓缩至干。粗产物(约 5g)用柱层析法(乙酸乙酯/甲醇 9:1)解析。产量: 1.09g (30%), 浅黄橙色固体。

¹³C NMR (DMSO-d₆): δ = 23.7, 32.7, 32.8 (环 CH₂), 40.0 (NCH₃), 70.3, 70.7 (叔环 CH), 97.9, 102.3, 103.2, 106.7, 132.5, 133.1 (叔芳基-C), 108.1, 111.1, 153.1, 161.4 (季芳基-C), 163.4, 163.9 (C=N).

30

实施例 29

(R, R) - N - [4 - (二甲基氨基) 水杨基] - N' - (2 - 羟基乙酰苯) - 1, 2 - 环己二胺



10

向 2.5g (9.56mmol) (R, R) - N - 单 [4 - (二甲基氨基亚水杨基) - 1, 2 - 环己二胺在 225ml 乙醇中的溶液滴加 1.30g (9.56mmol) 2 - 羟基乙酰苯在 225ml 乙醇中的溶液。将该反应溶液在 60 °C 加热 8 小时。形成的浅红棕色透明溶液在室温下再搅拌 4 小时，在高真空下浓缩至干。粗产物 (3.6g, 深红色油) 用柱层析法解析 (乙酸乙酯/甲醇 9 : 1)。产量: 1.60g (44 %)，浅红橙色泡沫体。

15

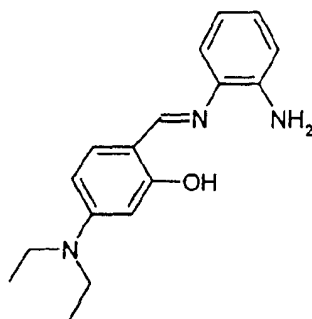
^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 14.7 (CH_3), 24.2, 24.3, 32.4, 33.2 (环 CH_2), 40.0 (NCH_3), 62.3, 72.2 (叔环 CH), 98.6, 103.4, 116.8, 118.6, 128.3, 132.3, 132.7 (叔芳基 $-\text{C}$), 108.6, 119.1, 153.6, 164.3, 170.9 (季芳基 $-\text{C}$), 163.2 ($\text{C}=\text{N}$).

20

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

实施例 30

N - 单 [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - 1, 2 - 亚苯基二胺



25

30

将 3.479g (17.64mmol) 4 - (N, N - 二乙基氨基) 水杨醛在 5

℃下分批加到 1.927g (17.64mmol) 1,2 - 亚苯基二胺在 18ml 乙醇中的溶液里, 保持温度低于 10 ℃。所形成的深红色悬浮液在室温下搅拌 8 小时, 减压浓缩至干。粗产物 (6.34g) 用柱层析法解析 (正己烷/乙酸乙酯 65 : 35)。产量: 1.27g (26 %), 金黄色晶体。

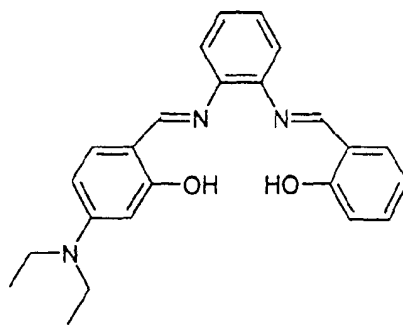
5

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 12.7 (CH_3), 44.6 (CH_2), 97.6, 103.7, 115.4, 118.2, 118.8, 126.6, 133.7 (叔芳基-C), 109.3, 136.4, 140.4, 151.6, 163.2 (季芳基-C), 160.9 ($\text{C}=\text{N}$).

实施例 31

10 N - [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - N' - (亚水杨基) - 1,2 - 亚苯基二胺

15



20 在 60 ℃下向 0.3g (1.06mmol) 实施例 30 的 N - 单 [4 - (二乙基氨基) 亚水杨基] - 1,2 - 亚苯基二胺在 2ml 乙醇中的浅棕黄色悬浮液中逐滴加入 129mg (112 μl , 1.06mmol) 水杨醛。将反应溶液在 75 ℃下搅拌 5 小时, 冷却至室温后浓缩至干。粗产物用柱层析法解析 (正己烷/乙酸乙酯 65 : 35)。产量: 139mg (34 %), 无色油状物。

25

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 11.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 44.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), 97.0, 102.4 (叔芳基-H), 116.5-119.0, 125.1, 126.6, 130.0-132.0 (tert. aryl-C), 108.3, 118.3, 141.1, 141.4, 151.2, 160.3 (季芳基-C), 159.5, 162.4 ($\text{C}=\text{N}$).

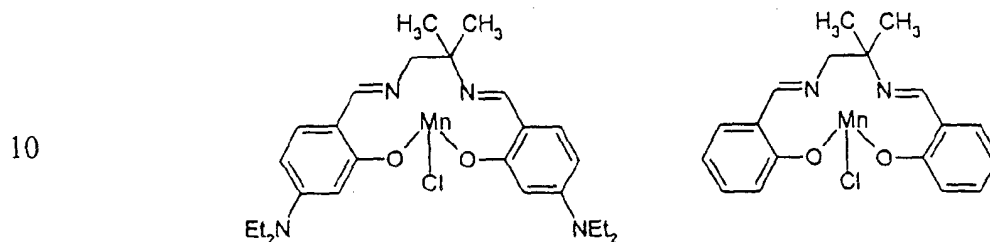
$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (387.5)

实施例 32

30 不对称和对称的锰 (III) salen 型络合物的混合物的制备

所述的不对称的 salen 型络合物也可以不经复杂的纯化, 作为不同金属络合物的混合物使用。

将 4.74g 实施例 5 的粗制混合物用 250ml 乙醇稀释，得到透明的棕色溶液。加入 3.17g (12.9mmol) 乙酸锰 (II) 四水合物，此时颜色变红。该混合物在 65 - 70 °C 下反应 4 小时，然后浓缩至干。形成的固体溶在 250ml 蒸馏水中，用 26g 氯化钠盐析，真空下干燥。粗制的混合物直接使用。此粗产物中含有实施例 20 和 26 中的不对称的金属络合物以及具有以下结构的对称配位体的金属络合物。



15 实施例 33： 为研究催化剂的效力，测定了 DTI 效能。DTI (染料转移抑制) 效能定义为以下百分数：

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

20 其中 Y (W)、Y (A) 和 Y (E) 依次是白色材料，不加催化剂处理的材料和加催化剂处理的材料的 CIE 光亮度。a = 0 表示产品完全无用，它加入到洗涤液中对染料转移无约束作用。另一方面，a = 100 % 对应着一种理想的催化剂，它完全抑制住白色材料被染污。

25 试验数据是用以下试验体系测定的：7.5g 白色棉织品在 80ml 洗涤水溶液中处理。该液体中含有浓度为 7.5g/l 的无磷酸盐的标准洗涤剂 ECE (456 IEC, EMPA, 瑞士)、8.6mmol/l H₂O₂ 和试验染料的溶液。洗涤过程在 LINITEST 装置的杯内于 40 °C 下进行 30 分钟。在此试验中催化剂按照在所述浓度下的标准量使用。

使用以下可购得的染料作为试验染料：

30	染料 1	(F1)	直接棕 172
	染料 4	(F4)	活性蓝 238
	染料 6	(F6)	活性黑 5
	染料 8	(F8)	直接蓝 71

染料 9	(F9)	直接黑 22
染料 10	(F10)	阴离子蓝 113
染料 13	(F13)	分散紫 1
染料 14	(F14)	活性蓝 19

5 样品的反射光谱用一台 SPECTRAFLASH 2000 测定并按照 CIE 的标准步骤转化成光亮度 (D 65/10) 。

 下表列出了用根据实施例 24 得到的催化剂 (Mn 络合物) 所得到的结果。它表示了在上述操作条件下 DTI 作用 (a) 随催化剂浓度的变化。

10 表 1

催化剂浓度 $\mu\text{mol/l}$	DTI 作用 (a)	
	染料 1	染料 2
5	62	76
20	85	90
30	89	90
50	91	91

 下表表明，根据实施例 24 得到的催化剂很有效地阻止了各类染料的再沉积。表中所列数值是在催化剂浓度为 $50\mu\text{mol/l}$ 和上述实验条件下得到的

15 表 2

试验染料	染料浓度 mg/l	DTI 作用 (a)
直接棕 172 250 %	10	91
活性蓝 238 100 %	6	91
活性黑 5 133 %	12	95
直接黑 022 400 %	6	85
活性黑 19 (特种)100 %	20	100
阴离子蓝 113 180 %	6	99
分散紫 1 100 %	6	86

此催化剂的另一特点是，即使在只有 20 ℃ 的操作温度下也能保持大部分在 40 ℃ 时观察到的保护作用。

表 3

催化剂浓度 $\mu\text{mol/l}$	DTI 作用 (a)	
	染料 1	染料 2
5	57	78
20	80	89
30	84	90
50	85	87

5

此催化剂的特征是损伤与着色洗衣之间显示出可接受的平衡。在染料损伤方面，即使使用已知是极其敏感的染料时，降解也只是与用 TAED 活化的漂白体系时观察到的降解处于同样大小量级。在氧漂白剂领域，后者被现有技术认为是具有可接受的损伤/效益平衡。当按如上所述使用时，经 5 次处理后发现染料损失百分数如下。

10

表 4

试验染料	染料损失 %	
	催化剂 50 $\mu\text{mol/l}$	TAED
瓮棕 1	11	2
活性棕 17	16	15
活性红 123	14	13
直接蓝 85	22	14

在染料材料的纤维损伤方面，催化剂比所述 TAED 体系显示出更好的平衡。当按如上所述使用时，在 5 次处理后发现 DP 相对降低如下：

15

表 5

试验染料	相对的 DP 降低 %	
	催化剂 50 μ mol/l	TAED
活性棕 017	2	5
靛棕 001	9	19
活性红 123	4	7
直接蓝 085	10	15

实施例 34

- 5 使用以下的分离的配体进行 DTI 筛选, 在筛选之前即刻用就地方法将配体转化成锰络合物, 得到表 6 中所列结果

表 6

形成 Mn 络合物的 配体的实施例编号	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 表 7 列出了用分离的 Mn 络合物进行 DTI 筛选时得到的结果

表 7

锰络合物的 实施例号	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				

实施例 35

- 5 所述的不对称的 Salen 型络合物即使在过氧化物浓度降低时也显示出优异的作用。如果过氧化物的浓度是由 8.6mM 降至 0.17mM，则 DTI 效应完全保留。下面的表 8 显示出实施例 20 的金属络合物在降低过氧化物量的条件下的作用。

表 8:

Dye	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	83	54	95
F8	79	1	75
F9	83	48	85
F10	90	71	95
F13	89	65	85
F14	93	31	95