



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 602 11 884 T2 2006.11.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 383 857 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 11 884.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/04572

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 740 514.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/088289

(86) PCT-Anmeldetag: 25.04.2002

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 07.11.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.01.2004

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 31.05.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.11.2006

(51) Int Cl.⁸: C11D 3/39 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

C07D 213/70 (2006.01)

C07D 213/61 (2006.01)

C07D 213/77 (2006.01)

C07D 213/74 (2006.01)

C07D 213/30 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01810425 30.04.2001 EP
227801 13.12.2001 CH

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

SCHLINGLOFF, Gunther, CH-4125 Riehen, CH;
WIEPRECHT, Torsten, D-79650 Schopfheim, DE;
BACHMANN, Frank, D-79104 Freiburg, DE;
DANNACHER, Joseph, CH-4059 Basel, CH; DUBS,
Marie-Josee, F-68130 Wittersdorf, FR;
HAZENKAMP, Menno, CH-4125 Riehen, CH;
HÄNSLER, Grit, D-79395 Neuenburg, DE;
SCHMIDT, Brigitte, D-79540 Lörrach, DE;
SCHNEIDER, Albert, D-79576 Weil am Rhein, DE;
WEINGARTNER, Peter, CH-4457 Diegten, CH

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON METALLKOMPLEXVERBINDUNGEN ALS OXIDATIONSKATALYSATOREN

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 eingeleitet, 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 die Verwendung von Metallkomplexverbindungen mit Terpyridinliganden als Oxidationskatalysatoren. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Formulierungen, die solche Metallkomplexverbindungen umfassen, neue Metallkomplexverbindungen und neue Liganden.

[0002] Die Metallkomplexverbindungen werden insbesondere zum Verbessern der Wirkung von Peroxiden, beispielsweise bei der Behandlung von Textilmaterial, ohne gleichzeitiges Verursachen von jeglicher nennenswerter Schädigung für Fasern und Färbung, verwendet.

[0003] FR-2677766 offenbart einen Sensor zum Messen der Menge einer Komponente in Lösung. FR-2677766 lehrt die Verwendung von Cobalt(II)komplexen von (2,2',6',2"-Terpyridin) und (4'-Tolyl-2,2',6',2"-terpyridin) als Vermittler für eine Oxidationsreaktion.

[0004] US 4690895 offenbart 2,2',6',2"-Terpyridinderivate, die durch Fe, Co, Ni und Cu komplexiert werden. Diese Verbindungen sind als Farbstoffe mit einer hohen Feuchtwärmeechtheit verwendbar.

[0005] Peroxid enthaltende Bleichmittel wurden seit einiger Zeit bei Wasch- und Reinigungsverfahren verwendet. Sie haben eine ausgezeichnete Wirkung bei einer Laugentemperatur von 90°C und darüber, jedoch sinkt deren Leistung bei niederen Temperaturen stark. Es ist auch bekannt, dass verschiedene Übergangsmetallionen, die in Form von geeigneten Salzen zugesetzt werden, oder Koordinationsverbindungen, die solche Kationen enthalten, die Zersetzung von H₂O₂ katalysieren. Auf diese Weise ist es möglich, die Bleichwirkung von H₂O₂ oder von Vorstufen, die H₂O₂ freisetzen, oder von anderen Peroxoverbindungen, zu erhöhen, deren Bleichwirkung bei niederen Temperaturen unbefriedigend ist. Besonders wesentlich für praktische Zwecke sind jene Kombinationen von Übergangsmetallionen und Liganden, deren Peroxidaktivierung sich in einer erhöhten Tendenz zur Oxidation bezüglich Substrate und nicht nur in einer Katalase artigen Disproportionierung niederschlägt. Die letztere Aktivierung, die im vorliegenden Fall in der Regel eher unerwünscht ist, könnte die Bleichwirkungen von H₂O₂ und seinen Derivaten, die bei niederen Temperaturen unzureichend sind, beeinträchtigen.

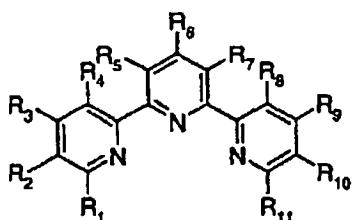
[0006] Bezuglich H₂O₂ Aktivierung mit wirksamer Bleichwirkung werden derzeit einkernige und mehrkernige Varianten von Mangankomplexen mit verschiedenen Liganden, insbesondere mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triaza-cyclonanon und gegebenenfalls Sauerstoff enthaltende Brückenliganden, als besonders wirksam angesehen. Solche Katalysatoren haben unter praktischen Bedingungen eine hinreichende Stabilität und mit Mnⁿ⁺ enthalten sie ein ökologisch verträgliches Metallkation, jedoch ist deren Verwendung leider mit einer starken Schädigung für Farbstoffe und Fasern verbunden.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, verbesserte Metallkomplexkatalysatoren für Oxidationsprozesse bereitzustellen, die die vorstehenden Forderungen erfüllen und insbesondere die Wirkungen von Peroxyverbindungen auf einem sehr breiten Bereich von Anwendungsgebieten zu verbessern, ohne Anlass zu einer Erhöhung von irgendwelcher nennenswerter Schädigung zu geben.

[0008] Die Erfindung betrifft folglich die Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel



worin Me Mangan, Titan, Eisen, Cobalt, Nickel oder Kupfer darstellt,
X einen koordinierenden oder Brücken bildenden Rest darstellt,
n und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 sind,
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32 ist,
z die Ladung des Metallkomplexes ist,
Y ein Gegenion darstellt,
q = z/(Ladung Y) und
L einen Liganden der Formel



(2)

darstellt,
worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ und R_{11} jeweils unabhängig von den anderen Wasserstoff; unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; $-\text{COOR}_{12}$ oder $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl darstellt; $-\text{SR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ oder $-\text{OR}_{13}$, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl darstellt; $-\text{N}(R_{13})\text{-NR}'_{13}\text{R}''_{13}$, worin R_{13}, R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ oder $-\text{N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, worin R_{14}, R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl darstellen oder R_{14} und R_{15} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, darstellen, mit der Maßgabe, dass $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}$ und R_{11} nicht gleichzeitig Wasserstoff darstellen, als ein Katalysator für Oxidationsreaktionen.

[0009] Die erwähnten $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ -reste sind im Allgemeinen beispielsweise geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind $C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl}$ -reste, insbesondere $C_1\text{-}C_8\text{-Alkyl}$ -reste und vor allem $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ -reste. Die erwähnten Alkylreste können unsubstituiert oder beispielsweise mit Hydroxyl, $C_1\text{-}C_4\text{-Alkoxy}$, Sulfo oder mit Sulfato, insbesondere mit Hydroxyl, substituiert sein. Die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

[0010] Beispiele für Arylreste, die im Allgemeinen in Betracht kommen, sind Phenyl oder Naphthyl, unsubstituiert oder substituiert mit $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-}C_4\text{-Alkoxy}$, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4\text{-alkyl}$ amino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy. Bevorzugte Substituenten sind $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$, $C_1\text{-}C_4\text{-Alkoxy}$, Phenyl und Hydroxy.

[0011] Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

[0012] Halogen ist im Allgemeinen insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

[0013] Beispiele für Kationen, die im Allgemeinen in Betracht kommen, sind Alkalimetallkationen, wie Lithium-, Kalium- und insbesondere Natrium-, Erdalkalimetallkationen, wie Magnesium- und Calcium- und Ammoniumkationen. Die entsprechenden Alkalimetallkationen, insbesondere Natrium, sind bevorzugt.

[0014] Geeignete Metallionen für Me sind beispielsweise Mangan in Oxidationszuständen II-V, Titan in Oxidationszuständen III und IV, Eisen in Oxidationszuständen I bis IV, Cobalt in Oxidationszuständen I bis III, Nickel in Oxidationszuständen I bis III und Kupfer in Oxidationszuständen I bis III, wobei Mangan, insbesondere Mangan in Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in Oxidationsstufe II, besonders bevorzugt ist.

[0015] Auch von Interesse sind Titan IV, Eisen II-IV, Cobalt II-III, Nickel II-III und Kupfer II-III, insbesondere Eisen II-IV.

[0016] Für den Rest X kommen beispielsweise in Betracht CH_3CN , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- , HOO^- , O_2^{2-} , O^{2-} , $\text{R}_{17}\text{COO}^-$, R_{17}O^- , LMeO^- und LMeOO^- , worin R_{17} Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl darstellt, und $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$, Aryl, L und Me die Definitionen aufweisen, und bevorzugte Bedeutungen hierin vorstehend und hierin nachstehend gegeben werden. R_{17} ist insbesondere Wasserstoff, $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ oder Phenyl, vor allem Wasserstoff.

[0017] Als Gegenion Y kommen beispielsweise in Betracht $\text{R}_{17}\text{COO}^-$, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$, $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$, SO_4^- , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- und I^- , worin R_{17} Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl darstellt. R_{17} als $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$ oder Aryl hat die hierin vorstehend und hierin nachstehend angegebenen Definitionen und bevorzugten Bedeutungen. R_{17} ist insbesondere Wasserstoff, $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ oder Phenyl, spezieller Wasserstoff. Die Ladung des Gegenions Y ist folglich vorzugsweise 1^- oder 2^- , insbesondere 1^- .

[0018] n ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

[0019] m ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

[0020] p ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

[0021] z ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8⁻ bis 8⁺, insbesondere 4⁻ bis 4⁺ und vor allem 0 bis 4⁺. z ist vor allem die Zahl 0.

[0022] q ist vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und ist vor allem die Zahl 0.

[0023] R₁₂ ist vorzugsweise Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen. R₁₂ ist insbesondere Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, Erdalkalimetallkation oder Ammoniumkation, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, vor allem Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation, Erdalkalimetallkation oder Ammoniumkation.

[0024] R₁₃, R'₁₃ und R"₁₃ sind vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen. R₁₃, R'₁₃ und R"₁₃ sind insbesondere Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, vor allem Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Beispiele für den Rest der Formel -N(R₁₃)-NR'₁₃R"₁₃, der erwähnt werden kann, schließen -N(CH₃)-NH₂ und insbesondere -NH-NH₂ ein. Beispiele für den Rest der Formel -OR₁₃, der erwähnt werden kann, schließen Hydroxyl und C₁-C₄-Alkoxy, wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, ein.

[0025] Wenn R₁₄ und R₁₅, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, ist es vorzugsweise ein unsubstituierter oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring. Der Piperazinring kann mit C₁-C₄-Alkyl, beispielsweise an dem Stickstoffatom, das nicht an den Phenylrest gebunden ist, substituiert sein. Zusätzlich sind R₁₄, R₁₅ und R₁₆ vorzugsweise Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen. Besonders bevorzugt ist Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff. Beispiele für den Rest der Formel -NR₁₄R₁₅, die erwähnt werden können, schließen -NH₂, -NHCH₂CH₂OH, -N(CH₂CH₂OH)₂, -N(CH₃)CH₂CH₂OH und den Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring und auch 4-Methyl-piperazin-1-yl ein.

[0026] Bevorzugt sind Liganden der Formel (2), worin R₆ nicht Wasserstoff darstellt.

[0027] R₆ ist vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl; Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₁₈-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ in jedem Fall Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; -N(R₁₃)-N'R'₁₃R"₁₃, worin R₁₃, R'₁₃ und R"₁₃ wie vorstehend für R₁₃ definiert sind; -N₁₄R₁₅ oder -N⊕R₁₄R₁₅R₁₆ worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen, oder R₁₄ und R₁₅, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden.

[0028] R₆ ist insbesondere Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder mit Hydroxyl; Cyano; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl darstellt; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ in jedem Fall Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl darstellt; -N(CH₃)-NH₂ oder -NH-NH₂; Amino; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit; oder einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring darstellt.

[0029] R₆ ist insbesondere C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder mit Hydroxy; Hydrazino; Amino; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit; oder ein unsubstituierter oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring.

[0030] Besonders wichtig als Reste R₆ sind C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Hydrazino; Amino; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit; oder der unsubstituierte oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring.

[0031] Als Reste R₆ sind vor allem C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit; oder der unsubstituierte oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring von Bedeutung, wobei Hydroxyl von besonderem Interesse ist.

[0032] Die vorstehend ausgewiesenen, bevorzugten Bedeutungen für R₆ gelten auch für R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁, jedoch können jene Reste zusätzlich Wasserstoff bedeuten.

[0033] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ Wasserstoff und R₆ ist ein Rest, der von Wasserstoff verschieden ist, mit den wie vorstehend ausgewiesenen Definitionen und bevorzugten Bedeutungen.

[0034] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R₁, R₂, R₄, R₅, R₇, R₈, R₁₀ und R₁₁ Wasserstoff und R₃, R₆ und R₉ sind Reste, die von Wasserstoff verschieden sind, mit den Definitionen und wie vorstehend für R₆ ausgewiesenen Bedeutungen.

[0035] Bevorzugte Liganden L sind jene der Formel



worin R'₃ und R'₉ die Definitionen und vorstehend für R₃ und R₉ ausgewiesenen und bevorzugten Bedeutungen aufweisen, und R'₆ die Definitionen und vorstehend für R₆ ausgewiesenen, bevorzugten Bedeutungen aufweisen.

[0036] R'₃, R'₆ und R'₉ sind vorzugsweise unabhängig von den anderen C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder mit Hydroxy; Hydrazino; Amino; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit; oder ein unsubstituierter oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring.

[0037] Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) sind bekannt oder können analog zu bekannten Verfahren erhalten werden. Sie werden in einer an sich bekannten Weise durch Umsetzen von mindestens einem Liganden der Formel (2) in dem gewünschten Molverhältnis mit einer Metallverbindung, insbesondere einem Metallsalz, wie dem Chlorid, unter Bildung des entsprechenden Metallkomplexes erhalten. Die Reaktion wird beispielsweise in einem Lösungsmittel, wie Wasser, oder einem Niederalkohol, wie Ethanol, bei einer Temperatur von beispielsweise 10 bis 60°C, insbesondere bei Raumtemperatur, ausgeführt.

[0038] Liganden der Formel (2), die mit Hydroxyl substituiert sind, können gemäß dem nachstehenden Schema auch als Verbindungen mit einer Pyridonstruktur formuliert werden (erläutert hier unter Verwendung des Beispiels eines Terpyridins, das mit Hydroxyl in der 4'-Position substituiert ist):



Terpyridin-4'-on-Struktur Terpyridin-4'-ol-Struktur

[0039] Deren besonderer Platz in der Terpyridinfamilie ergibt sich aus der Tatsache, dass solche Liganden deprotoniert werden können und deshalb als anionische Liganden wirken können.

[0040] Im Allgemeinen werden deshalb mit Hydroxyl substituierte Terpyridine auch als jene verstanden, die eine entsprechende Pyridonstruktur einschließen.

[0041] Die Liganden der Formel (2) sind bekannt oder können in einer an sich bekannten Weise hergestellt

werden. Für diesen Zweck beispielsweise können zwei Teile Pyridin-2-carbonsäureester und ein Teil Aceton mit Natriumhydrid umgesetzt werden und das Zwischenprodukt, ein 1,3,5-Triketon, das nach wässriger Aufarbeitung erhalten wird, kann mit Ammoniumacetat, um den zentralen Pyridinring zu synthetisieren, umgesetzt werden. Die entsprechenden Pyridonderivate werden erhalten, die in die Chlorverbindungen durch Reaktion mit einem Chlorierungsmittel, wie $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$, umgewandelt werden können. Reaktionen von solchen Verbindungen mit Aminen, falls erwünscht, in Gegenwart eines Überschusses von Redox-aktiven Übergangsmetallsalzen, wie Eisen oder Ruthenium, um die Substitution zu beschleunigen, ergeben mit Amin substituierte Terpyridine. Solche Herstellungsverfahren werden beispielsweise in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990, 1405–1409 (E. C. Constable et al.) und New. J. Chem. 1992, 16, 855–867, beschrieben.

[0042] Es wurde nun gefunden, dass für die beschleunigte Substitution von Halogenid durch Amin an der Terpyridinstruktur es auch möglich ist, katalytische Mengen von Nicht-Übergangsmetallsalzen, wie Zink(II)salzen, anzuwenden, was das Reaktionsverfahren und die Aufarbeitung stark vereinfacht.

[0043] Die vorliegende Erfindung betrifft auch neue Metallkomplexverbindungen der Formel

$$[\text{L}_n \text{Me}_m \text{X}_p]^z \text{Y}_q \quad (1\text{a}),$$

worin Me Mangan oder Titan darstellt,

X einen koordinierenden oder Brücken bildenden Rest darstellt,

n und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 sind,

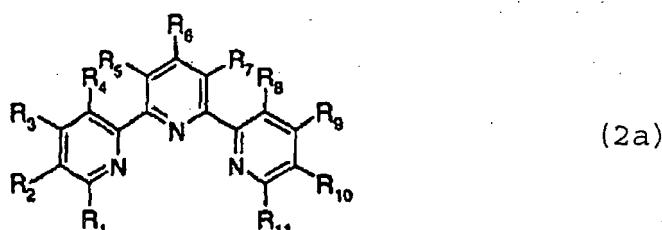
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32 ist,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion darstellt,

q = z/(Ladung Y) und

L einen Liganden der Formel



darstellt,

worin

R_6 unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-\text{COOR}_{12}$ oder $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellt; $-\text{SR}_{13}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$ oder $-\text{OR}_{13}$, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellt; $-\text{N}(R_{13})\text{-NR}'_{13}\text{R}''_{13}$, worin R_{13} , R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ oder $-\text{N}^+\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellen, oder R_{14} und R_{15} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, darstellt; und

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} jeweils unabhängig von den anderen wie vorstehend für R_6 definiert sind oder Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl darstellen,

mit der Maßgabe, dass, wenn Me Titan darstellt,

R_3 und R_9 nicht Wasserstoff darstellen und die drei Reste R_3 , R_6 und R_9 keine identischen Bedeutungen aufweisen.

[0044] Die vorliegende Erfindung betrifft auch neue Metallkomplexverbindungen der Formel

$$[\text{L}_n \text{Me}_m \text{X}_p]^z \text{Y}_q \quad (1\text{a})$$

worin Me Eisen, Cobalt, Nickel oder Kupfer darstellt,

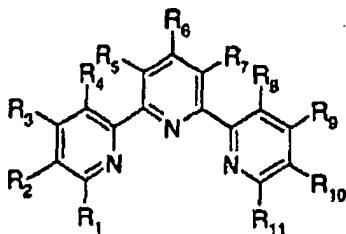
X einen koordinierenden oder Brücken bildenden Rest darstellt,

n und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 sind,

p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32 ist,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion darstellt,
 $q = z/(Ladung Y)$ und
L einen Liganden der Formel



(2a)

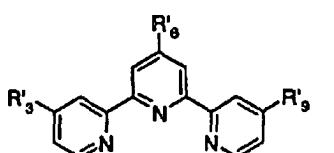
darstellt,
worin

R_6 unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellt; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OH$, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellt; $-N(R_{13})\text{-}NR'_{13}\text{-}R''_{13}$, worin R_{13} , R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; $-NR_{14}\text{-}R_{15}$ oder $-N^{\oplus}R_{14}\text{-}R_{15}R_{16}$, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellen, oder R_{14} und R_{15} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, darstellt; und

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} jeweils unabhängig von den anderen wie vorstehend für R_6 definiert sind oder Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl darstellen, mit der Maßgabe, dass R_3 und R_9 nicht Wasserstoff darstellen und die drei Reste R_3 , R_6 und R_9 keine identischen Bedeutungen aufweisen.

[0045] Die Definitionen und vorstehend für die Verbindungen der Formel (1) angegebenen, bevorzugten Bedeutungen gelten auch für die Metallkomplexverbindungen der Formel (1a).

[0046] Der Ligand L der Metallkomplexverbindungen der Formel (1a) ist insbesondere eine Verbindung der Formel



(3)

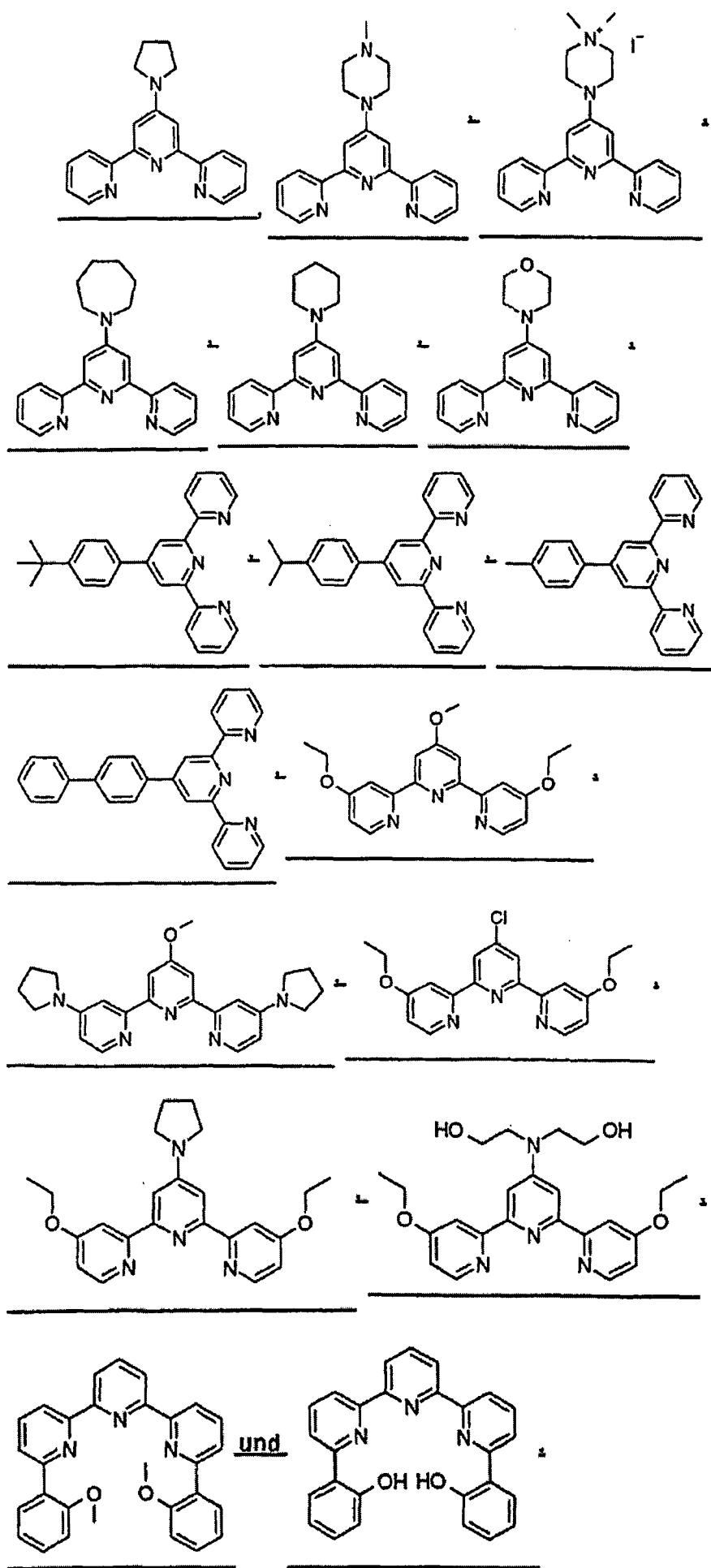
worin

R'_6 $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4$ -alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy, darstellt; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OR_{13}$, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; $-N(R_{13})\text{-}NR'_{13}\text{-}R''_{13}$, worin R_{13} , R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; $-NR_{14}\text{-}R_{15}$ oder $-N^{\oplus}R_{14}\text{-}R_{15}R_{16}$, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen, oder R_{14} und R_{15} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder mit $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, darstellt; und

R'_3 und R'_9 wie vorstehend definiert sind oder Wasserstoff oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen.

[0047] Die vorstehend für R'_6 und R'_3 und R'_9 ausgewiesenen Definitionen und bevorzugten Bedeutungen gelten hier gleichfalls.

[0048] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die neuen Liganden der Formel



[0049] Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) werden vorzugsweise zusammen mit Peroxyverbindungen verwendet. Beispiele, die in dieser Hinsicht erwähnt werden können, schließen die nachstehenden Anwendungen ein:

- a) Das Bleichen von Flecken oder Verfleckungen auf Textilmaterial im Zusammenhang mit einem Waschvorgang;
- b) die Verhinderung von Wiederablagerung von wandernden Farbstoffen während des Waschens von Textilmaterial;
- c) das Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Tafel- und Küchengeschirr oder Glas;
- d) das Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Wandfliesen oder Bodenfliesen, insbesondere zum Entfernen von Schimmelflecken;
- e) die Verwendung bei Wasch- und Reinigungslösungen mit einer antibakteriellen Wirkung;
- f) als Vorbehandlungsmittel zum Bleichen von Textilien;
- g) als Katalysatoren in selektiven Oxidationsreaktionen im Zusammenhang mit organischen Synthesen.

[0050] Eine weitere Verwendung betrifft die Verwendung von den Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysatoren für Reaktionen mit Peroxyverbindungen zum Bleichen im Zusammenhang mit der Papierherstellung. Dies betrifft insbesondere das Bleichen von Zellstoff, das gemäß üblichen Verfahren ausgeführt werden kann. Von Interesse ist auch die Anwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysatoren für Reaktionen mit Peroxyverbindungen zum Bleichen von bedrucktem Abfallpapier.

[0051] Bevorzugt ist Bleichen von Flecken oder Verfleckungen auf Textilmaterial, das Verhinderung von Wiederablagerung von wandernden Farbstoffen im Zusammenhang mit dem Waschvorgang oder das Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Tafel- oder Küchengeschirr oder Glas. Für jene Zwecke ist es bevorzugt, wässrige Formulierungen der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) anzuwenden.

[0052] Es sollte betont werden, dass die Metallkomplexverbindungen keine nennenswerte Schädigung für Fasern und Färbung, beispielsweise beim Bleichen von Textilmaterial, verursachen.

[0053] Verfahren zum Verhindern der Wiederablagerung von wandernden Farbstoffen in einer Waschlauge werden gewöhnlich durch Zusetzen zu der Waschlauge, welche ein Peroxid enthaltendes Waschmittel, eine oder mehrere Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in einer Menge von 0,1 bis 200 mg, vorzugsweise 1 bis 75 mg, insbesondere 3 bis 50 mg, pro Liter Waschlauge, enthält, ausgeführt. Es ist selbstverständlich, dass bei einer solchen Anwendung sowie bei den anderen Anwendungen die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) alternativ *in situ* formuliert werden können, wobei das Metallsalz (beispielsweise Mangan(II)salz, wie Mangan(II)chlorid) und der Ligand in gewünschten Molverhältnissen zugesetzt werden können.

[0054] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, umfassend

- I) 0–50 %, vorzugsweise 0–30 %, A) von einem anionischen Tensid und/oder B) von einem nichtionischen Tensid,
- II) 0–70 %, vorzugsweise 0–50 %, C) von einer Buildersubstanz,
- III) 1–99 %, vorzugsweise 1–50 %, D) von einem Peroxid oder einer Peroxid bildenden Substanz und
- IV) E) eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) in einer Menge, die in der Lauge eine Konzentration von 0,5–50 mg/Liter Lauge, vorzugsweise 1–30 mg/l Lauge, ergibt, wenn 0,5 bis 20 g/l des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektionsoder Bleichmittels zu der Lauge gegeben werden.

[0055] Die vorstehend genannten Prozentsätze sind in jedem Fall Gewichtsprozentsätze, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Die Mittel enthalten vorzugsweise 0,005 bis 2 % einer Metallkomplexverbindung der Formel (1), insbesondere 0,01 bis 1 % und vorzugsweise 0,05 bis 1 %.

[0056] Wenn die erfindungsgemäßen Mittel eine Komponente (A) und/oder (B) umfassen, ist die Menge davon vorzugsweise 1–50 %, insbesondere 1–30 %.

[0057] Wenn die erfindungsgemäßen Mittel eine Komponente (C) umfassen, ist die Menge davon vorzugsweise 1–70 %, insbesondere 1–50 %. Besonders bevorzugt ist eine Menge von 5 bis 50 %, insbesondere eine Menge von 10 bis 50 %.

[0058] Entsprechende Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichvorgänge werden gewöhnlich durch Anwenden einer wässrigen Lauge, die ein Peroxid und 0,1 bis 200 mg von einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) pro Liter Lauge enthält, ausgeführt. Die Lauge enthält vorzugsweise 1 bis 30 mg der Verbindung

der Formel (1) pro Liter Lauge.

[0059] Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise ein Peroxid enthaltendes Vollwaschmittel oder ein getrennter Bleichzusatz sein. Ein Bleichzusatz wird zum Entfernen von gefärbten Flecken auf Textilien in einer getrennten Lauge, bevor die Bekleidungen mit einem bleichmittelfreien Waschmittel gewaschen werden, verwendet. Ein Bleichzusatz kann auch in einer Lauge zusammen mit einem bleichmittelfreien Waschmittel verwendet werden.

[0060] Das Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß der Erfindung kann in fester oder flüssiger Form, beispielsweise in Form eines flüssigen, nichtwässrigen Waschmittels, das nicht mehr als 5 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, Wasser umfasst, und als Grundlage eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid umfasst, wie beispielsweise in GB-A-2 158 454 beschrieben, vorliegen.

[0061] Das Wasch- oder Reinigungsmittel liegt vorzugsweise in Form eines Pulvers oder insbesondere Granulaten vor.

[0062] Das Letztere kann beispielsweise durch zuerst Herstellen eines Anfangspulvers durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension, die alle vorstehend aufgeführten Komponenten, mit Ausnahme für Komponenten D) und E), enthält, und dann Zusetzen der trockenen Komponenten D) und E) und Vermischen von allem miteinander, hergestellt werden. Es ist auch möglich, Komponente E) zu einer wässrigen Suspension, die Komponenten A), B) und C) enthält, und dann Ausführen von Sprühtrocknen und dann Vermischen von Komponente D) mit der Trockenmasse, zuzusetzen.

[0063] Es ist ebenfalls möglich, mit einer wässrigen Suspension zu beginnen, die Komponenten A) und C) enthält, jedoch keine oder nur etwas von Komponente B). Die Suspension wird sprühgetrocknet, dann wird Komponente E) mit Komponente B) vermischt und zugesetzt und dann wird Komponente D) im trockenen Zustand angemischt.

[0064] Es ist ebenfalls möglich, alle Komponenten miteinander im trockenen Zustand zu vermischen.

[0065] Das anionische Tensid A) kann beispielsweise ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylattensid oder ein Gemisch davon sein. Bevorzugte Sulfate sind jene mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest, gegebenenfalls in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, worin der Alkylrest 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.

[0066] Bevorzugte Sulfonate sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen in dem Alkylrest. Das Kation ist im Fall von anionischen Tensiden vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

[0067] Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel R-CO-N(R¹)-CH₂COOM¹, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in dem Alkyl- oder Alkenylrest darstellt, R¹ C₁₋₄Alkyl darstellt und M¹ ein Alkalimetall darstellt.

[0068] Das nichtionische Tensid B) kann beispielsweise ein Kondensationsprodukt von 3 bis 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol eines primären Alkohols mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen sein.

[0069] Als Buildersubstanz C) kommen beispielsweise Alkalimetallphosphate, insbesondere Tripolyphosphate, Carbonate oder Hydrogencarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminosilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Gemische von diesen Verbindungen in Betracht.

[0070] Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel NaHSi_tO_{2t+1}·pH₂O oder Na₂HSi_tO_{2t+1}·pH₂O, worin t eine Zahl von 1, 9 bis 4 ist und p eine Zahl von 0 bis 20 ist.

[0071] Unter den Aluminosilikaten sind jene bevorzugt, die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlich sind, und auch Gemische, die zwei oder mehrere von diesen Komponenten umfassen.

[0072] Unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate und Acrylate, und auch Copolymere davon mit Maleinsäureanhydrid bevorzugt. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitritotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Ethylendiamindisuccinat, entweder in racemischer Form oder in der enantiomer reinen (S,S)-Form.

[0073] Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate), die besonders geeignet sind, sind Alkalimetallsalze von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitritotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

[0074] Als die Peroxidkomponente D) kommen beispielsweise die organischen und anorganischen Peroxide, die in der Literatur bekannt und kommerziell erhältlich sind, die Textilmaterialien bei herkömmlichen Waschtemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95°C, bleichen, in Betracht.

[0075] Die organischen Peroxide sind beispielsweise Mono- oder Polyperoxide, insbesondere organische Persäuren oder Salze davon, wie Phthalimidoperoxycapronsäure, Peroxybenzoësäure, Diperoxidodecandisäure, Diperoxynonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder Salze davon.

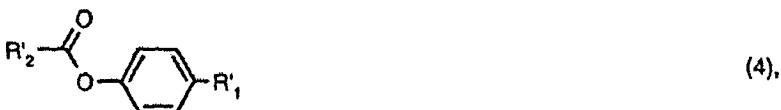
[0076] Vorzugsweise werden jedoch anorganische Peroxide verwendet, beispielsweise Persulfate, Perborate, Percarbonate und/oder Persilikate. Es ist verständlich, dass auch Gemische von anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwendet werden können. Die Peroxide können in einer Vielzahl von kristallinen Formen vorliegen und haben verschiedene Wasseranteile, und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen verwendet werden, um deren Lagerungsstabilität zu verbessern.

[0077] Die Peroxide werden zu dem Mittel vorzugsweise durch Vermischen der Komponenten, beispielsweise unter Verwendung eines Schneckenmesssystems, und/oder eines Wirbelschichtmischers gegeben.

[0078] Die Mittel können zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilbendisulfonsäure, Bis-triazolyl-stilbendisulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranyl biphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat oder Cumarinderivat, oder ein Pyrazolinderivat umfassen.

[0079] Das Mittel kann auch suspendierende Mittel für Schmutz, beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulierungsmittel, beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, beispielsweise Seife, Salze zum Regulieren des Sprühtrocknens und der Granulierungseigenschaften, beispielsweise Natriumsulfat, Parfüms und gegebenenfalls antistatische Mittel und Weichmacher, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder tönende Mittel, umfassen. Solche Bestandteile müssen gegen das angewandte Bleichmittel besonders stabil sein.

[0080] Zusätzlich zu dem Bleichkatalysator gemäß Formel (1) ist es auch möglich, weitere Übergangsmetallsalze oder Komplexe, die als bleichaktivierende Wirkbestandteile bekannt sind, und/oder herkömmliche Bleichmittelaktivatoren, zu verwenden; das heißt, Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen unsubstituierte oder substituierte Perbenzo- und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, ergeben. Geeignete Bleichmittelaktivatoren schließen die üblichen Bleichmittelaktivatoren, die am Beginn erwähnt wurden, die O- und/oder N-Acylgruppen mit der ausgewiesenen Anzahl an Kohlenstoffatomen und/oder unsubstituierte oder substituierte Benzoylgruppen tragen, ein. Bevorzugt sind polyacylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin (TAED), acyierte Glycolure, insbesondere Tetraacetylglycoluril (TAGU), N,N-Diacetyl-N,N-dimethylharnstoff (DDU), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DRDHT), Verbindungen der Formel (4)



worin R'_1 eine Sulfonatgruppe, eine Carbonsäuregruppe oder eine Carboxylatgruppe darstellt, und worin R'_2 lineares oder verzweigtes ($\text{C}_{7}\text{-C}_{15}$)-Alkyl darstellt, insbesondere Aktivatoren, die unter den Namen SNOBS, SLOSS und DOBA bekannt sind, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat und 2,5-Diacet-oxy-2,5-dihydrofuran, und ebenfalls acetyliertes Sorbit und Mannit, und acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Saccharosepolyacetat (SUPA), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Es ist ebenfalls möglich, die Kombinationen von herkömmlichen Bleichmittelaktivatoren, die aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannt sind, anzuwenden. Nitrilverbindungen, die Periminsäuren mit Peroxiden bilden, kommen auch als Bleichmittelaktivatoren in Betracht.

[0081] Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemäßen Mitteln sind Polymere, die während des Waschens von Textilien das Verflecken verhindern, welches durch Farbstoffe in der Waschlauge verursacht wird,

welche von den Textilien unter den Waschbedingungen freigesetzt werden. Solche Polymere sind vorzugsweise Polyvinylpyrrolidone oder Polyvinylpyridin-N-oxide, die durch den Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert wurden, insbesondere jene mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60 000, spezieller 10 000 bis 50 000. Solche Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, verwendet.

[0082] Die Erfindung betrifft auch Granulate, die die erfundungsgemäßen Katalysatoren umfassen und sind zur Einarbeitung in ein Wasch-, Geschirrspül-, Reinigungs- oder Bleichmittel, das in Pulver- oder Granulatform vorliegt, geeignet. Solche Granulate umfassen vorzugsweise:

- a) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, einer Metallkomplexverbindung der Formel (1), insbesondere Formel (1a),
- b) 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 99 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, eines Bindemittels,
- c) 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, eines Einkapselungsmaterials,
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines weiteren Additivs und
- e) 0 bis 20 Gew.-% Wasser.

[0083] Als Bindemittel (b) kommen anionische Dispersantien, nichtionische Dispersantien, Polymere und Wachse, die in Wasser löslich, dispergierbar oder in Wasser emulgierbar sind, in Betracht.

[0084] Die verwendeten anionischen Dispersantien sind beispielsweise kommerziell erhältliche in Wasser lösliche, anionische Dispersantien für Farbstoffe, Pigmente, usw.

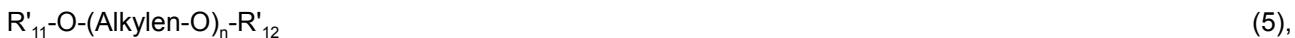
[0085] Die nachstehenden Produkte kommen insbesondere in Betracht: Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit unsubstituierten oder chlorierten Diphenylen- oder Diphenyloxiden und gegebenenfalls Formaldehyd, (Mono-/Di-)alkylnaphthalinsulfonate, Natriumsalze von polymerisierten organischen Sulfonsäuren, Natriumsalze von polymerisierten Alkylnaphthalinsulfonsäuren, Natriumsalze von polymerisierten Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkylarylsulfonate, Natriumsalze von Alkylpolyglycolethersulfaten, polyalkylierte mehrkernige Arylsulfonate, Methylen-verbundene Kondensationsprodukte von Arylsulfonsäuren und Hydroxyarylsulfonsäuren, Natriumsalze von Dialkylsulfonylsteinsäuren, Natriumsalze von Alkyldiglycolethersulfaten, Natriumsalze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignosulfonate oder Oxylignosulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

[0086] Besonders geeignete anionische Dispersantien sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd, Natriumsalze von polymerisierten organischen Sulfonsäuren, (Mono-/Di-)alkylnaphthalinsulfonate, polyalkylierte mehrkernige Arylsulfonate, Natriumsalze von polymerisierten Alkylbenzolsulfonsäuren, Lignosulfonate, Oxylignosulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

[0087] Geeignete nichtionische Dispersantien sind insbesondere Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von vorzugsweise mindestens 35°C, die in Wasser emulgierbar, dispergierbar oder löslich sind, beispielsweise die nachstehenden Verbindungen:

1. Fettalkohole mit 8 bis 22, Kohlenstoffatomen, insbesondere Cetylalkohol;
2. Additionsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, worin einige der Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt wurden, mit höher ungesättigten oder gesättigten Monoalkoholen, Fettsäuren, Fettaminen oder Fettaminen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder mit Benzylalkoholen, Phenylphenolen, Benzylphenolen oder Alkylphenolen, wobei die Alkylreste davon mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen;
3. Alkylenoxid, insbesondere Propylenoxid, Kondensationsprodukte (Blockpolymere);
4. Ethylenoxid/Propylenoxidaddukte mit Diaminen, insbesondere Ethylen diamin;
5. Reaktionsprodukte einer Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und einem primären oder sekundären Amin mit mindestens einer Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe oder Alkylenoxidadditionsprodukte, wie Hydroxyalkylgruppe enthaltende Reaktionsprodukte;
6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langketigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie Polyoxyethylensorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxideinheiten, oder Polyoxyethylensorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten;
7. Additionsprodukte von Propylenoxid mit drei- bis sechswertigem aliphatischem Alkohol mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Glycerin oder Pentaerythrit; und
8. Gemischte Fettalkoholpolyglycolether, insbesondere Additionsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid mit aliphatischen Monoalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

[0088] Besonders geeignete nichtionische Dispersantien sind Tenside der Formel



worin

R'_{11} C_8-C_{22} -Alkyl oder C_8-C_{18} -Alkenyl darstellt;

R'_{12} Wasserstoff; C_1-C_4 -Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen oder Benzyl darstellt;

„Alkylen“ einen Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und n eine Zahl von 1 bis 60 ist.

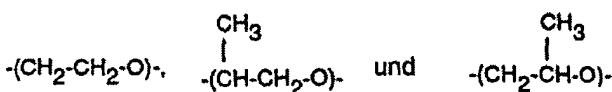
[0089] Ein Substituent R'_{11} oder R'_{12} in Formel (5) ist vorteilhafterweise der Kohlenwasserstoffrest von einem ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. R'_{11} und R'_{12} sind vorzugsweise jeweils unabhängig von dem anderen ein Alkylrest mit 9 bis 14 Kohlenstoffatomen.

[0090] Aliphatische gesättigte Monoalkohole, die in Betracht kommen, schließen natürliche Alkohole, beispielsweise Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, und auch synthetische Alkohole, beispielsweise 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C_9-C_{11} -Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol, und lineare primäre Alkohole (Alfols) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ein. Einige Beispiele für solche Alfolen sind Alfol (8–10), Alfol (9–11), Alfol (10–14), Alfol (12–13) und Alfol (16–18). („Alfol“ ist eine eingetragene Handelsmarke).

[0091] Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenylalkohol, Hexadecenylalkohol und Oleylalkohol.

[0092] Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen von zwei oder mehreren Komponenten, beispielsweise Gemische von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen abgeleitet sind, vorliegen.

[0093] (Alkylen-O)-Ketten sind vorzugsweise zweiwertige Reste der Formeln



[0094] Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl und vorzugsweise Cyclohexyl.

[0095] Als nichtionische Dispersantien kommen insbesondere Tenside der Formel



in Betracht,

worin

R_{13} C_8-C_{22} -Alkyl darstellt;

R_{14} Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl darstellt;

Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 , jeweils unabhängig von den anderen, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

n_2 eine Zahl von 0 bis 8 ist und

n_3 eine Zahl von 2 bis 40 ist.

[0096] Weitere wichtige nichtionische Dispersantien entsprechen der Formel



worin

R_{15} C_9-C_{14} -Alkyl darstellt;

R_{16} C_1-C_4 -Alkyl darstellt;

Y_5 , Y_6 , Y_7 und Y_8 , jeweils unabhängig von den anderen, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen, wobei einer der Reste Y_5 , Y_6 und einer der Reste Y_7 und Y_8 immer Wasserstoff darstellt; und n_4 und n_5 , jeweils unabhängig von dem anderen, eine ganze Zahl von 4 bis 8 sind.

[0097] Die nichtionischen Dispersantien der Formeln (5) bis (7) können in Form von Gemischen verwendet werden. Beispielsweise kommen als Tensidgemische Nicht-End-Gruppen-beendete Fettalkoholethoxylate der Formel (5), beispielsweise Verbindungen der Formel (5), in Betracht, worin
 $R_{11} C_8-C_{22}$ -Alkyl darstellt,
 R_{12} Wasserstoff darstellt und
die Alkylen-O-Kette den Rest $-(CH_2-CH_2-O)$ darstellt
und auch Endgruppen-beendete Fettalkoholethoxylate der Formel (7).

[0098] Beispiele für nichtionische Dispersantien der Formeln (5), (6) und (7) schließen Reaktionsprodukte eines $C_{10}-C_{13}$ -Fettalkohols, beispielsweise einen C_{13} -Oxoalkohol mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, oder das Reaktionsprodukt von einem Mol eines C_{13} -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid, ein, wobei es möglich ist, dass die Additionsprodukte jeweils mit C_1-C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl, Endgruppen-beendet sind.

[0099] Solche Dispersantien können einzeln oder in Form von Gemischen mit zwei oder mehreren Dispersantien verwendet werden.

[0100] Anstelle von oder zusätzlich zu dem anionischen oder nichtionischen Dispersant können die erfindungsgemäßen Granulate ein in Wasser lösliches organisches Polymer als Bindemittel enthalten. Solche Polymere können einzeln oder in Form von Gemischen von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden.

[0101] In Wasser lösliche Polymere, die in Betracht kommen, sind beispielsweise Polyethylenglycole, Copolymeren von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridin-N-oxide, Copolymeren von Vinylpyrrolidon mit langketigen α -Olefinen, Copolymeren von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, Poly(vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten), Copolymeren von Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymeren von Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylacrylamiden, quaternisierte Copolymeren von Vinylpyrrolidonen und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymeren von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymeren von Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamiden, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetat, hydrolysiertes Polyvinylacetat, Copolymeren von Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymeren von Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, und auch vermischtene Polymerisationsprodukte der erwähnten Polymere.

[0102] Von jenen organischen Polymeren sind Polyethylenglycole, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, hydrolysierte Polyvinylacetate, Copolymeren von Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und auch Polyacrylate, Copolymeren von Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylaten bevorzugt.

[0103] Geeignete, in Wasser emulgierbare oder in Wasser dispergierbare Bindemittel schließen auch Paraffinwachse ein. Einkapselungsmaterialien (c) schließen insbesondere in Wasser lösliche und in Wasser dispergierbare Polymere und Wachse ein. Von jenen Materialien sind Polyethylenglycole, Polyamide, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, hydrolysierte Polyvinylacetate, Copolymeren von Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, und auch Polyacrylate, Paraffine, Fettsäuren, Copolymeren von Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate bevorzugt.

[0104] Weitere Zusätze (d), die in Betracht kommen, sind beispielsweise Benetzungsmittel, Staubentferner, in Wasser unlösliche oder in Wasser lösliche Farbstoffe oder Pigmente, und auch Auflösungsbeschleuniger, optische Aufhellungsmittel und Maskierungsmittel.

[0105] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate wird beispielsweise ausgeführt, ausgehend von:
a) einer Lösung oder Suspension mit einem anschließenden Färbe/Formungsschritt oder
b) einer Suspension des Wirkbestandteils in einer Schmelze mit anschließendem Formen und Verfestigen.
a) Zuerst werden das gesamte anionische oder nichtionische Dispersant und/oder das Polymer und, falls geeignet, weitere Zusätze in Wasser gelöst und gerührt, falls erwünscht, unter Erhitzen, bis eine homogene

Lösung erhalten wurde. Der erfindungsgemäße Katalysator wird dann gelöst oder in der erhaltenen wässrigen Lösung suspendiert. Der Feststoffgehalt der Lösung sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, insbesondere 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, sein. Die Viskosität der Lösung ist vorzugsweise weniger als 200 mPa·s.

[0106] Die hergestellte, wässrige Lösung, die den erfindungsgemäßen Katalysator umfasst, wird dann einem Trocknungsschritt unterzogen, in dem das gesamte Wasser, mit Ausnahme einer Restmenge, entfernt wird, wobei gleichzeitig feste Teilchen (Granulate) gebildet werden. Bekannte Verfahren zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Lösung sind geeignet. Im Prinzip sind sowohl kontinuierliche Verfahren als auch diskontinuierliche Verfahren geeignet. Kontinuierliche Verfahren, insbesondere Sprühtrocknen und Wirbelschicht-Granulierungsverfahren, sind bevorzugt.

[0107] Besonders geeignet sind Sprühtrocknungsverfahren, worin die Wirkbestandteilslösung in eine Kammer mit zirkulierender heißer Luft gesprührt wird. Die Versprühung der Lösung wird beispielsweise unter Anwendung von gleichlaufenden oder binären Düsen bewirkt oder wird durch die Schleuderwirkung einer sich schnell drehenden Scheibe hervorgebracht. Um die Teilchengröße zu erhöhen, kann das Sprühtrocknungsverfahren mit einer zusätzlichen Agglomeration der flüssigen Teilchen mit festen Kernen in einer Wirbelschicht, die einen inneren Teil der Kammer (so genanntes Wirbelsprühen) bildet, kombiniert werden. Die durch ein herkömmliches Sprühtrocknungsverfahren erhaltenen feinen Teilchen (< 100 µm) können, falls erforderlich, nach Abtrennen von dem Abgasstrom als Kern, ohne weitere Behandlung, direkt in den Zerstäubungskegel des Zerstäubers von dem Sprühtrockner für den Zweck der Agglomeration mit den flüssigen Tröpfchen des Wirkbestandteils zugeführt werden.

[0108] Während des Granulierungsschritts kann das Wasser schnell von den, den erfindungsgemäßen Katalysator, das Bindemittel und die weiteren Zusätze umfassenden Lösungen entfernt werden. Es ist ausdrücklich beabsichtigt, dass Agglomeration der Tröpfchen, die den Zerstäubungskegel bilden, oder die Agglomeration von Tröpfchen mit festen Teilchen, stattfinden wird.

[0109] Falls erforderlich, werden die in dem Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlichen Verfahren, beispielsweise durch einen Siebvorgang, entfernt. Die feinen und die übergroßen Teilchen werden entweder direkt zu dem Verfahren (ohne wieder aufgelöst zu werden) zurückgeführt oder werden in der flüssigen Wirkbestandteilsformulierung gelöst und anschließend erneut granuliert.

[0110] Ein weiteres Herstellungsverfahren gemäß a) ist ein Verfahren, worin das Polymer mit Wasser vermischt und dann der Katalysator in der Polymerlösung gelöst/suspendiert wird, was somit eine wässrige Phase bildet, wobei der erfindungsgemäße Katalysator homogen in der Phase verteilt wird. Gleichzeitig oder anschließend wird die wässrige Phase in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators, damit sich eine stabile Dispersion bildet, dispergiert. Das Wasser wird dann aus der Dispersion durch Destillation entfernt, unter Bilden von im Wesentlichen trockenen Teilchen. In jenen Teilchen wird der Katalysator in der Polymermatrix homogen verteilt.

[0111] Die erfindungsgemäßen Granulate sind verschleißfest, staubarm und leicht zu dosieren. Sie können direkt zu einer Formulierung, wie einer Waschmittelformulierung, in der gewünschten Konzentration des erfindungsgemäßen Katalysators zugesetzt werden.

[0112] Wenn das gefärbte Aussehen der Granulate in dem Waschmittel unterdrückt werden soll, kann dies beispielsweise durch Einbetten der Granulate in ein Tröpfchen einer weißen, schmelzbaren Substanz („in Wasser lösliches Wachs“) oder durch Zusetzen eines weißen Pigments (beispielsweise TiO₂) zu der Granulat-formulierung oder vorzugsweise durch Einkapseln der Granulate in eine Schmelze, beispielsweise einem in Wasser löslichen Wachs, wie in EP-A-0 323 407 beschrieben, wobei ein weißer Feststoff zu der Schmelze gegeben wird, um die Maskierungswirkung der Kapsel zu verstärken, erreicht werden.

b) Der erfindungsgemäße Katalysator wird in einem getrennten Schritt vor der Schmelzgranulierung getrocknet und, falls erforderlich, in einer Mühle trocken vermahlen, sodass die festen Teilchen in der Größe < 50 µm sind. Das Trocknen wird in einer für den Zweck üblichen Apparatur, beispielsweise in einem Padeltrockner, einer Vakuumkammer oder einem Gefriertrockner, ausgeführt.

[0113] Der feine, teilchenförmige Katalysator wird in dem geschmolzenen Trägermaterial suspendiert und homogenisiert. Die gewünschten Granulate werden aus der Suspension in einem Formsschritt bei gleichzeitiger Verfestigung der Schmelze hergestellt. Die Auswahl eines geeigneten Schmelz-Granulierungs-Verfahrens erfolgt gemäß der gewünschten Größe der Granulate. Im Prinzip ist jedes Verfahren, das angewendet werden

kann, um Granulate in einer Teilchengröße von 0,1 bis 4 mm herzustellen, geeignet. Solche Verfahren sind Tröpfchenverfahren (mit Verfestigung an einem Kühlgürtel oder während des freien Falls in kalter Luft), Schmelzprilling (Kühlmedium Gas/flüssig) und Flockenbildung mit einem anschließenden Pulverisierungsschritt, wobei die Granulierungsapparatur kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitet.

[0114] Wenn das gefärbte Aussehen der in einer Schmelze hergestellten Granulate in dem Waschmittel unterdrückt werden soll, ist es auch möglich, zusätzlich zu dem Katalysator in der Schmelze weiße oder gefärbte Pigmente (beispielsweise Titandioxid) zu suspendieren, die nach Verfestigung den Granulaten das gewünschte gefärbte Aussehen verleihen.

[0115] Falls erwünscht, können die Granulate mit einem Einkapselungsmaterial bedeckt oder darin eingekapselt sein. Verfahren, die für eine solche Einkapselung geeignet sind, schließen die üblichen Verfahren und auch die Einkapselung der Granulate durch eine Schmelze, die beispielsweise aus einem in Wasser löslichen Wachs, wie beispielsweise in EP-A-0 323 407 beschrieben, besteht, Koazervierung, Komplexkoazervierung und Oberflächenpolymerisation ein.

[0116] Einkapselungsmaterialien (c) schließen beispielsweise in Wasser lösliche, in Wasser dispergierbare oder in Wasser emulgierbare Polymere und Wachse ein.

[0117] Weitere Zusätze (d) schließen beispielsweise Benetzungsmittel, Staubentferner, in Wasser unlösliche oder in Wasser lösliche Farbstoffe oder Pigmente und auch Auflösungsbeschleuniger, optische Aufhellungsmittel und Maskierungsmittel ein.

[0118] Überraschenderweise zeigen auch die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) eine stark verbesserte bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Flecken von harten Oberflächen. Der Zusatz von solchen Komplexen in katalytischen Mengen zu einem Geschirrspülmittel, das eine Peroxyverbindung und gegebenenfalls TAED (N,N,N',N'-Tetraacetylendiamin) umfasst, führt zur wesentlichen Entfernung von beispielsweise Teeflecken auf Porzellan. Dies ist der Fall, auch wenn hartes Wasser verwendet wird; es ist bekannt, dass Teeabscheidungen schwieriger in hartem Wasser als in weichem Wasser zu entfernen sind. Die Verbindungen sind auch zum Reinigen harter Oberflächen bei niederen Temperaturen sehr geeignet.

[0119] Die Anwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysatoren für Reaktionen mit Peroxyverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Küchen- und Tafelgeschirr, ist deshalb von besonderem Interesse.

[0120] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Tafel- und Küchengeschirr, und unter solchen Mitteln, vorzugsweise jene zur Verwendung in Reinigungsverfahren, die durch die Maschine ausgeführt werden, wobei die Mittel eine der vorstehend beschriebenen Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Bleichmittelkatalysator umfasst. Geeignete Formulierungen für solche Reinigungsmittel schließen beispielsweise die vorstehend für die Waschmittel erwähnten Formulierungen ein.

[0121] Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) haben zusammen mit Peroxyverbindungen auch ausgezeichnete antibakterielle Wirkung. Die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) zum Abtöten von Bakterien oder für den Schutz gegen bakteriellen Angriff ist deshalb gleichfalls von Interesse.

[0122] Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) sind auch außergewöhnlich geeignet für die selektive Oxidation im Zusammenhang mit organischer Synthese, insbesondere der Oxidation mit organischen Molekülen, beispielsweise von Olefinen, unter Bildung von Epoxiden. Solche selektiven Überführungsreaktionen sind insbesondere in der Verfahrenschemie erforderlich. Die Erfindung betrifft folglich auch die Anwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in selektiven Oxidationsreaktionen im Zusammenhang mit organischer Synthese.

[0123] Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, begrenzen die Erfindung jedoch nicht darauf. Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders ausgewiesen.

BEISPIELE

SYNTHESE VON 4'-SUBSTITUIERTEN TERPYRIDINEN UND 4-PYRIDONEN

Beispiel 1: 1'H-[2,2';6',2"]Terpyridin-4'-on (nachstehend als L1 bezeichnet)



a) Schritt 1:

[0124] In einer Stickstoffatmosphäre wird unter Rückfluss eine Lösung von 20,2 ml (22,7 g, 150 mMol) Pyridin-2-carbonsäureethylester und 3,6 ml (50 mMol) trockenem Aceton in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran im Verlauf von 4 Stunden zu einer Suspension von 6 g (ungefähr 60 %ige Dispersion in Paraffinöl, etwa 150 mMol) Natriumhydrid in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Das Gemisch wird weitere 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann unter Anwendung eines Rotationsverdampfers auf konzentriert. Nach der Zugabe von 200 ml Eiswasser wird das Gemisch mit 50 % starker Essigsäure neutralisiert und das erhaltene gelbe 1,5-Di-pyridin-2-yl-pantan-1,3,5-trion wird abfiltriert. IR (cm^{-1}): 2953 (s); 2923 (vs); 2854 (m); 1605 (m); 1560 (s); 1447 (w); 1433 (w); 1374 (m); 1280 (w); 786 (w).

b) Schritt 2:

[0125] Ein Gemisch von 10 g (37 mMol) 1,5-Di-pyridin-2-yl-pantan-1,3,5-trion und 20 g (260 mMol) Ammoniumacetat wird in 250 ml Ethanol 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das so erhaltene Gemisch wird auf die Hälfte seines Volumens aufkonzentriert. Nach Filtration wird 1'H-[2,2';6',2"]Terpyridin-4'-on in Form eines weißen Feststoffs erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): 7,40–7,50 (qm, 2 H); 7,87 (s, 2 H); 7,92–8,0 (tm, 2 H); 8,57 (d, 2 H, 7,7 Hz); 8,68 (d, 2 H, $J = 4,5$ Hz); 10,9 (s, 1 H). MS (EI pos., 70 eV), $m/z = 249$ (100, $[\text{M}^+]$); 221 (40); (zur Herstellung siehe auch K. T. Potts, D. Konwar, J. Org. Chem. 2000, 66, 4815–4816 und E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405–1409).

Beispiel 2: 4'-Chlor-[2,2';6',2"]Terpyridin (nachstehend als L2 bezeichnet)



[0126] Ein Gemisch von 3,99 g (16 mMol) 1'H-[2,2';6',2"]Terpyridin-4'-on (L1) und 8,0 g (38 mMol) Phosphorpentachlorid wird in 200 ml Phosphoroxychlorid sechzehn Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird abkühlen lassen und zur Trockne aufkonzentriert. 200 ml Eiswasser werden dann vorsichtig zu dem Rückstand gegeben und die Lösung wird dann mit wässriger Kaliumhydroxidlösung auf pH 9 eingestellt. Die Extraktion wird dreimal unter Anwendung von Chloroform ausgeführt und die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert. Nach Umkristallisation aus Ethanol wird 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin in Form von weißen Nadeln erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): 7,20–7,29 (m, 2 H); 7,70–7,79 (tm, 2 H); 8,37 (s, 2 H); 8,47 (d, 2 H, 7,6 Hz); 8,56–8,63 (dm, 2 H).

[0127] (Zur Herstellung siehe auch E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405–1409).

Beispiel 3: 4'-Ethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L3 bezeichnet)



[0128] In einer Stickstoffatmosphäre werden 900 mg (3,4 mMol) 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin zu 15 ml einer 0,7 M ethanolischen Natriumethanolatlösung gegeben. Das Gemisch wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird abkühlen lassen und 20 ml Wasser werden zugegeben, und 4'-Ethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin wird in Form eines weißen Feststoffs abfiltriert. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d₆): 1,40 (t, 3 H, 6,8 Hz); 4,28 (q, 2 H, 6,8 Hz); 7,42–7,53 (m, 2 H); 7,93 (s, 2 H); 7,95–8,02 (m, 2 H); 8,58 (d, 2 H, J = 8,1 Hz); 8,69 (d, 2 H, J = 4 Hz).

[0129] (Zur Herstellung siehe auch E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, New. J. Chem. 1992, 16, 855–867).

Beispiel 4: [2,2';6',2"]Terpyridin-4'-yl-hydrazin (nachstehend als L4 bezeichnet)



[0130] 4 ml (126 mMol) Hydrazin werden zu 600 mg (2,2 mMol) 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin in 12 ml 2-Butanol gegeben. Das Gemisch wird 17 Stunden unter Rückfluss erhitzt und gekühlt und [2,2';6',2"]Terpyridin-4'-yl-hydrazin wird in Form eines weißen Feststoffs abfiltriert.

$^1\text{H-NMR}$ 360 MHz, DMSO-d₆): 4,38 (s br, 2 H); 7,38–7,45 (m, 2 H); 7,84 (s, 2 H); 7,88–7,97 (m, 3 H); 8,52–8,57 (m, 2 H); 8,64–8,76 (m, 2 H).

[0131] (Zur Herstellung siehe auch G. Lowe et al., J. Med. Chem. 1999, 42, 999–1006).

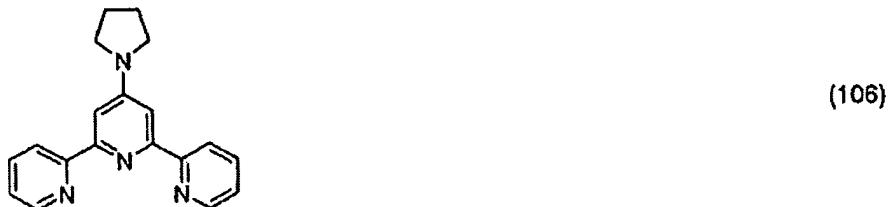
Beispiel 5: 2-(Methyl-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino)-ethanol (nachstehend als L5 bezeichnet)



[0132] Eine Lösung in 20 ml Dichlormethan von 1,61 g (6 mMol) 4'-Chlor-2,2';6',2"-terpyridin und 20 ml N-Methylaminoethanol wird in Folge zu einer Lösung von 1,35 g (6,8 mMol) Eisen(II)chloridtetrahydrat in 100 ml Isopropanol gegeben. Das Gemisch wird dann 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird auf konzentriert und eine Lösung von 1,66 g Ammoniumhexafluorophosphat in 10 ml Methanol wird zugegeben. Der erhaltene violette Niederschlag wird viermal unter Verwendung von 50 ml Diethylether jeweils und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen. Der Rückstand wird dann 14 Stunden in einer Lösung aus 4 g Natriumhydroxid in 300 ml Wasser/Acetonitril (1:1 Volumen/Volumen) in einer Sauerstoffatmosphäre gerührt. Die Filtration wird über Kieselgur ausgeführt und der Rückstand wird mit 50 ml Wasser, 50 ml Acetonitril und 100 ml Dichlormethan gewaschen. Die Filtrate werden auf konzentriert. Die Extraktion wird viermal mit Dichlormethan ausgeführt und die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Aceton/Petrolether und Acetonitril umkristallisiert; 2-(Methyl-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino)-ethanol wird in Form eines weißen Feststoffs erhalten. MS (ESI pos., KF), m/z = 345 (100, [M+K]⁺); 307 (35, [M+K]⁺).

[0133] (Zur Herstellung siehe auch G. Lowe et al., J. Med. Chem. 1999, 42, 999–1006).

Beispiel 6: 4'-Pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L6 bezeichnet)



[0134] 28 mg (< 5 Mol%) Zink(II)chlorid und 4,4 g (61,5 mMol) Pyrrolidin werden nacheinander zu einem Gemisch von 1,1 g (4,1 mMol) 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin in 15 ml 2-Methyl-2-butanol gegeben. Das Gemisch wird 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, gekühlt und filtriert. Nach Umkristallisation aus Toluol wird reines 4'-Pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin in Form eines weißen Feststoffs erhalten. MS (EI, 70 eV): m/z = 303 (15); 302 (90, [M⁺]); 273 (100); 233 (25).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 1,9–2,0 (m, 4 H); 3,39–3,49 (m, 4 H); 7,18 (dd, 2 H, J = 6,7, 5,2 Hz); 7,51 (s, 2 H); 7,66–7,76 (tm, 2 H); 8,51 (d, 2 H, J = 7,7 Hz); 8,54–8,60 (m, 2 H).

Beispiel 7: 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol (nachstehend als L7 bezeichnet)



[0135] 3,41 g (17,2 mMol) Mangan(II)chloridtetrahydrat und 98 g (0,93 Mol) Diethanolamin werden nacheinander zu einem Gemisch von 2,14 g (8 mMol) 4'-Chlor-[2,2';6',2"]-terpyridin in 200 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wird 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt, gekühlt und aufkonzentriert. Der so erhaltene Rückstand wird in 250 ml Natriumhydroxidlösung in Acetonitril/Wasser 1:1 (Volumen/Volumen, pH > 12) für 20 Stunden in Luft gerührt. Acetonitril wird unter Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt und der wässrige Teil wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Der organische Extrakt wird über Natriumsulfat filtriert und auf konzentriert. Diethylether wird zu dem Rückstand gegeben und das Gemisch wird gerührt und filtriert, unter Gewinnung von 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]-terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol in Form eines weißen Feststoffs. ¹H-NMR (360 MHz, CD₃OD): 3,76 (t, J = 5,4 Hz, 4 H); 3,85 (t, J = 5,4 Hz, 4 H); 7,38–7,47 (tm, 2 H); 7,69 (s, 2 H); 7,94 (dt, J = 8,1, 1,8 Hz, 2 H); 8,53 (d, J = 8,1 Hz, 2 H); 8,58–8,65 (dm, 2 H).

Beispiel 8: 4'-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L8 bezeichnet)



[0136] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 ausgewiesenen Verfahren hergestellt, jedoch wird 1-Methylpiperazin als Aminkomponente verwendet. 4'-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-[2,2'; 6',2"]-terpyridin, weißer Feststoff. ¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 157, 1 (2 Signale, quart.); 156,3 (quart.); 149,1 (tert.); 137,0 (tert.); 123,8 (tert.); 121,6 (tert.); 105,7 (tert.); 55,0 (sec.); 46, 6 (sec.); 46,4 (prim.). MS (EI pos., 70 eV), m/z = 331 (100, [M⁺]), 261 (95); 233 (40); 70 (40); 50 (43).

Beispiel 8b: 1,1-Dimethyl-4-[2,2';6',2'"]terpyridin-4'-yl-piperazin-1-iumjodid (nachstehend als L8b bezeichnet)



[0137] 211 mg (0,64 mMol) von Ligand L8 werden in 11 ml Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur wird ein Überschuss an Methyljodid (2,1 ml) tropfenweise dazugegeben. Das Gemisch wird dann 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und aufkonzentriert und 10 ml Dichlormethan werden zu dem Rückstand gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, 1,1-Dimethyl-4-[2,2';6',2'"]terpyridin-4'-yl-piperazin-1-iumjodid, beigebarbener Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_3OD) 3,34 (s, 6 H), 3,62–3,80 (m, 4 H); 3,85–4,03 (m, 4 H); 7,39–7,52 (m, 2 H); 7,86–8,03 (m, 4 H); 8,57 (d, $J = 7,7$ Hz, 2 H); 8,63 (d, $J = 4,5$ Hz, 2 H).

Beispiel 9: 4'-Azepan-1-yl-[2,2';6',2'"]terpyridin (nachstehend als L9 bezeichnet)



[0138] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 ausgewiesenen Verfahren hergestellt, jedoch wird Hexamethylenimin als Aminkomponente verwendet. 4'-Azepan-1-yl-[2,2';6',2'"]terpyridin, weißer Feststoff. $^{13}\text{C-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 157,7 (quart.); 156,1 (quart.); 155,6 (quart.); 149,2 (tert.); 137,0 (tert.); 123,7 (tert.); 121,8 (tert.); 103,7 (tert.); 49,4 (sec.); 27,9 (sec.); 27,4 (sec.). MS (EI pos., 70 eV), $m/z = 330$ (100, $[\text{M}^+]$); 287 (45); 273 (25); 233 (20).

Beispiel 10: 4'-Piperidin-1-yl-[2,2';6,2'"]terpyridin (nachstehend als L10 bezeichnet)



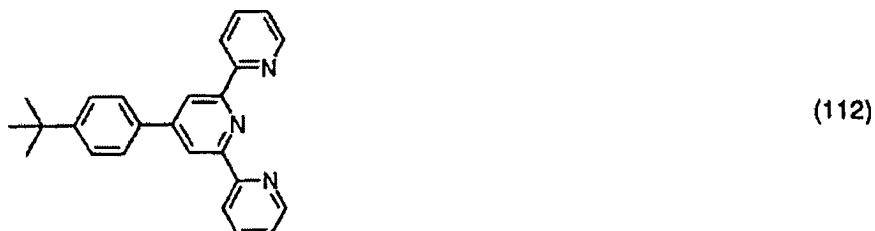
[0139] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung von Ligand L7 in Beispiel 7 ausgewiesenen Verfahren hergestellt, jedoch wird Piperidin als Aminkomponente verwendet. 4'-Piperidin-1-yl-[2,2';6,2'"]terpyridin, weißer Feststoff. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 157,4 (quart.); 157,3 (quart.); 156,2 (quart.); 149,2 (tert.); 137,1 (tert.); 123,8 (tert.); 121,8 (tert.); 105,7 (tert.); 48,1 (sec.); 25,9 (sec.); 24,9 (sec.). MS (EI pos., 70 eV), $m/z = 316$ (100, $[\text{M}^+]$); 287 (35); 261 (25); 233 (70).

Beispiel 11: 4'-Morpholin-4-yl-[2,2';6',2'"]terpyridin (nachstehend als L11 bezeichnet)



[0140] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung des Liganden L7 in Beispiel 7 ausgewiesenen Verfahren hergestellt, jedoch wird Morpholin als Aminkomponente verwendet. 4'-Morpholin-yl-[2,2';6',2"]terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 157,6 (quart.); 157,0 (quart.); 156,5 (quart.); 149,2 (tert.); 137,2 (tert.); 124,0 (tert.); 121,8 (tert.); 105,7 (tert.); 67,0 (sec.); 47,0 (sec.). MS (EI pos., 70 eV), m/z = 318 (100, [M $^+$]); 287 (35); 261 (45); 233 (85).

Beispiel 12: 4'-(4-tert-Butyl-phenyl)-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L12 bezeichnet)



[0141] 4,06 g (25 mMol) 4-tert-Butylbenzaldehyd werden in 150 ml Ethanol gelöst. Natriumhydroxidlösung (5,13 g in 40 ml Wasser) wird zugegeben und dann werden 10,54 g (87 mMol) 2-Acetylpyridin tropfenweise innerhalb eines Zeitraums von 10 Minuten zugegeben. Das Gemisch wird dann 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der so erhaltene, schwach rosafarbene Niederschlag wird unter Saugen filtriert und jeweils mit 10 ml Methanol und Wasser gewaschen. Eine zweite Fraktion wird aus der Mutterlauge durch Zusetzen von Wasser erhalten. 2,54 g des so erhaltenen Rückstands werden dann in 160 ml Eisessig aufgenommen; 32 g (Überschuss) Ammoniumacetat werden zugegeben und das Gemisch wird 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird gekühlt, mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Das Gemisch wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert und der organische Extrakt wird aufkonzentriert. Nach Umkristallisation aus Methanol wird 4'-(4-tert-Butyl-phenyl)-[2,2';6',2"]terpyridin in Form eines weißen Feststoffs erhalten. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 156,8 (quart.); 156,3 (quart.); 152,7 (quart.); 150,5 (quart.); 149,5 (tert.); 137,2 (tert.); 135,9 (quart.); 127,4 (tert.); 126,3 (tert.); 124,1 (tert.); 121,8 (tert.); 119,2 (tert.); 35,0 (quart.); 31,6 (prim.).

[0142] (Zur Herstellung siehe auch E. C. Constable, P. Harveson, D. R. Smith, L. Whall, Polyhedron 1997, 16, 3615–3623).

Beispiel 13: 4'-(4-Isopropyl-phenyl)-(2,2';6',2")terpyridin (nachstehend als L13 bezeichnet)



[0143] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung des Liganden L12 in Beispiel 12 beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch wird 4-Isopropylbenzaldehyd als Carbonylkomponente verwendet. 4'-(4-Isopropyl-phenyl)-[2,2';6',2"]terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 155,4 (quart.); 155,0 (quart.); 149,3 (quart.); 149,1 (quart.); 148,2 (tert.); 135,9 (tert.); 135,0 (quart.); 126,4 (tert.); 125,8 (tert.); 122,8 (tert.); 120,5 (tert.); 117,6 (tert.); 30,0 (tert.); 23,0 (prim.).

Beispiel 14: 4'-p-Tolyl-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L14 bezeichnet)



[0144] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung des Liganden L12 in Beispiel 12 beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch wird 4-Methylbenzaldehyd als Carbonylkomponente verwendet. 4'-p-Tolyl-[2,2';6',2'']terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 155,8 (quart.); 155,3 (quart.); 149,6 (quart.); 148,5 (tert.); 138,5 (quart.); 136,0 (tert.); 134,9 (quart.); 128,7 (tert.); 126,6 (tert.); 123,2 (tert.); 120,8 (tert.); 118,0 (tert.); 20,7 (prim.).

Beispiel 15: 4'-Biphenyl-4-yl-[2,2';6',2'']terpyridin (nachstehend als L15 bezeichnet)



[0145] Diese Verbindung wird analog zu dem vorstehend für die Herstellung des Liganden L12 in Beispiel 12 beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch wird 4-Phenylbenzaldehyd als Carbonylkomponente verwendet. 4'-Biphenyl-4-yl-[2,2';6',2'']terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 156,6 (quart.); 156,3 (quart.); 150,0 (quart.); 149,5 (tert.); 142,2 (quart.); 140,8 (quart.); 137,6 (quart.); 136,9 (tert.); 129,3 (tert.); 128,1 (tert.); 128,0 (tert.); 127,9 (tert.); 126,3 (tert.); 124,2 (tert.); 121,8 (tert.); 119,1 (tert.).

SYNTHESE VON BAUSTEINEN FÜR POLYSUBSTITUIERTE LIGANDEN DES PYRIDONTYPUS

Beispiel 16: 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäuremethylester

a) Schritt 1:

[0146] 36,9 g (0,3 Mol) Pyridin-2-carbonsäure werden in 105 ml Thionylchlorid gelöst. Nach der Zugabe von 3,1 g (30 mMol) Natriumbromid wird das Gemisch vorsichtig auf die Rückflusstemperatur erhitzt. Das Sieden wird 24 Stunden fortgesetzt, die gebildeten Gase werden über eine Waschflasche, die mit Natriumhydroxidlösung gefüllt ist, entfernt. Wenn die Reaktion vollständig ist, wird das Gemisch abkühlen lassen und unter Anwendung eines Rotationsverdampfers auf konzentriert.

b) Schritt 2:

[0147] 300 ml Methanol werden vorsichtig unter Rühren bei 0°C zu dem in Schritt 1 erhaltenen braunen Rückstand gegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erhitzt und weitere 30 Minuten zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Das Gemisch wird auf konzentriert und 750 ml 5 % starke Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben; Extraktion wird dreimal unter Anwendung von Essigsäureethylester ausgeführt. Die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf konzentriert. Das so erhaltene Rohprodukt wird in einem Säbelkolben (etwa 100–120°C, 0,1 mbar) destilliert. 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäuremethylester wird in Form eines weißen Feststoffs erhalten. ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): 4,01 (s, 3 H); 7,44 (dd, 1 H, $J = 5,4, 1,8$ Hz); 8,12 (d, 1 H, $J = 1,8$ Hz); 8,4 (d, 1 H, $J = 5,4$ Hz).

[0148] (Zur Herstellung siehe auch R. J. Sundberg, S. Jiang, Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 117–122).

Beispiel 17: 4-Ethoxy-pyridin-2-carbonsäureethylester

[0149] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 16 beschrieben wurde, erhalten, mit der Ausnahme, dass in Schritt 2 Ethanol anstelle von Methanol verwendet wird und das Gemisch 24 Stunden nach der Zugabe des Alkohols unter Rückfluss erhitzt wird. Die Reinigung des Rohprodukts wird durch Destillation (100–105°C, 0,08 mbar) bewirkt. 4-Ethoxy-pyridin-2-carbonsäureethylester wird in Form eines farblosen Öls erhalten. ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): 1,44 (m, 6 H); 4,15 (q, 2 H, $J = 7,0$ Hz); 4,47 (q, 2 H, $J = 7,0$ Hz); 6,94 (dd, 1 H, $J = 5,1, 2,7$ Hz); 7,65 (d, 2 H, $J = 2,7$ Hz); 8,54 (d, 1 H, $J = 5,7$ Hz).

Beispiel 18: 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäureethylester

a) Schritt 1:

[0150] Dieser Schritt wird in einer analogen Weise zu dem in Schritt 1 in Beispiel 16 beschriebenen ausgeführt.

b) Schritt 2:

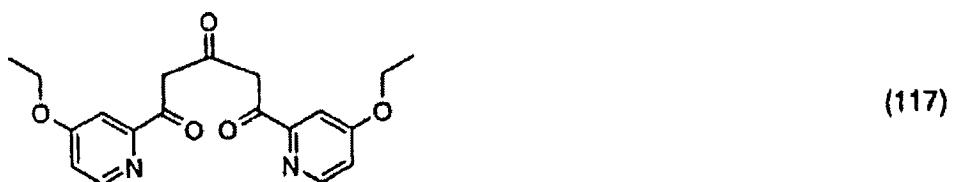
[0151] Dieser Schritt wird wie in T. Sammakia, T. B. Hurley, J. Org. Chem. 2000, 65, 974–978 beschrieben ausgeführt: Zu dem erhaltenen Rohsäurechlorid in Dichlormethan wird tropfenweise bei 0°C eine Dichlormethanlösung von einem dreifachen Überschuss an Pyrrolidin und katalytischen Mengen an N,N-Dimethylamino-pyridin gegeben. Das Gemisch wird dann eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und unter Anwendung eines Rotationsverdampfers auf konzentriert. Der Rückstand wird dann fünfmal mit Diethylether extrahiert. Die etherischen Extrakte werden aufkonzentriert. Der Rückstand wird dann in 6 M Salzsäure aufgenommen und 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei Aufkonzentrierung unter Anwendung eines Rotationsverdampfers wird reines 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäure ausgefällt. Für die Synthese von 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäureethylester wird die Carbonsäure in Thionylchlorid aufgenommen und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Aufkonzentrierung wird unter Anwendung eines Rotationsverdampfers ausgeführt und das Verfahren wird dann wie in Beispiel 16, Schritt 2, beschrieben, mit der Ausnahme, dass Ethanol als Alkohol verwendet wird, ausgeführt.

Beispiel 19: 1,5-Bis(4-chlor-pyridin-2-yl)pentan-1,3,5-trion



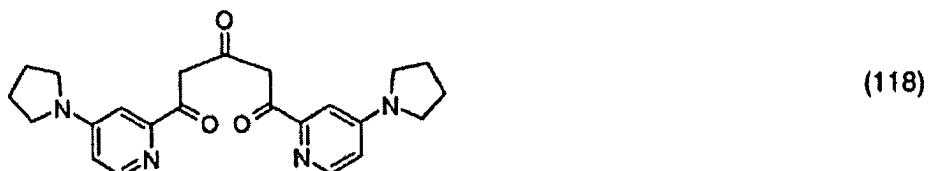
[0152] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 1, Schritt 1, für Pyridin-2-carbonsäureethylester beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäuremethylester von Beispiel 16 verwendet. Das beigefarbene, feste Rohprodukt wird für weitere Synthesen ohne spezielle Reinigungsschritte verwendet. IR (cm^{-1}): 1619 (m); 1564 (s); 1546 (s); 1440 (m); 1374 (s); 1156 (m); 822 (w).

Beispiel 20: 1,5-Bis(4-ethoxy-pyridin-2-yl)pentan-1,3,5-trion



[0153] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 1, Schritt 1, für Pyridin-2-carbonsäureethylester beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen 4-Ethoxy-pyridin-2-carbonsäureethylester von Beispiel 17 verwendet. Das gelbliche Rohprodukt wird für weitere Synthesen ohne spezielle Reinigungsschritte verwendet. IR (cm^{-1}): 1557 (vs); 1469 (w); 1436 (w); 1300 (m); 1207 (m); 1186 (m); 1035 (m); 818 (m).

Beispiel 21: 1,5-Bis(4-pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion



[0154] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 1, Schritt 1, für Pyridin-2-car-

bonsäureethylester beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen 4-Pyrrolidin-1-yl-pyridin-2-carbonsäureethylester von Beispiel 18 verwendet. Das gelb-orange Rohprodukt wird für weitere Synthesen ohne spezielle Reinigungsschritte verwendet. IR (cm^{-1}): 1548 (s); 1504 (s); 1453 (s); 1381 (s); 1349 (m); 1276 (w); 1243 (M); 1207 (w); 796 (w).

SYNTHESE VON POLYSUBSTITUIERTEN TERPYRIDINEN UND PYRIDONEN

Beispiel 22: 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (nachstehend als L16 bezeichnet)



[0155] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 1, Schritt 2, für 1,5-Di-pyridin-2-yl-pantan-1,3,5-trion beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen das mit Chlor substituierte Triketon von Beispiel 19 verwendet. Reines 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on kann durch Umkristallisation aus Toluol in Form eines weißen, kristallinen Pulvers erhalten werden. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 165,6 (quart.); 156,5 (quart.); 154,9 (quart.); 150,2 (tert.); 143,6 (quart.); 123,7 (tert.); 120,2 (tert.); 108,5 (tert.).

Beispiel 23: 4,4"-Diethoxy-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (nachstehend als L17 bezeichnet)



[0156] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 1, Schritt 2, für 1,5-Di-pyridin-2-yl-pantan-1,3,5-trion beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen das mit Ethoxy substituierte Triketon von Beispiel 20 verwendet. Reines 4,4"-Diethoxy-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on kann durch Chromatographie an Kieselgel (Chloroform/Methanol 9:1, 0,1 % NH_4OH) in Form eines weißen, kristallinen Pulvers erhalten werden. ^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3): 1,37 (t, 6 H, 7,2 Hz); 4,05 (q, 4 H, 7,2 Hz); 6,77 (dd, 2 H, $J = 5,9, 2,3$ Hz); 6,99 (br s, 2 H); 7,30 (br s, 2 H); 8,42 (d, 2 H, $J = 5,9$ Hz). MS (EI pos., 70 eV), m/z = 337 (75, [M^+]); 322 (90); 309 (100); 281 (75); 28 (85).

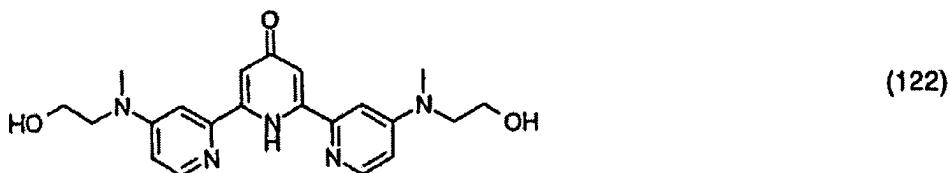
Beispiel 24: 4,4"-Di-pyrrolidin-1-yl-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (nachstehend als L18 bezeichnet)



[0157] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 1, Schritt 2, für 1,5-Di-pyridin-2-yl-pantan-1,3,5-trion beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen das mit Pyrrolidin substituierter Triketon von Beispiel 21 verwendet. Reines 4,4"-Di-pyrrolidin-1-yl-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on kann durch Umkristallisation aus Methanol in Form eines fast farblosen Feststoffs erhalten werden. 1,81–2,05 (m, 8 H); 3,17–3,33 (m, 8 H); 6,32 (dd, 2 H, $J = 5,7, 2,3$ Hz); 6,84 (d, 2 H, $J = 2,3$ Hz); 6,90 (s, 2 H); 8,19 (d, 2 H, $J = 5,7$ Hz). MS (EI pos., 70 eV), m/z = 387 ([M^+]), 359 (100); 358 (85); 330 (20); 28 (60).

[0158] Diese Verbindung kann auch durch Erhitzen von Pyrrolidin und 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on, falls erwünscht, in Gegenwart von Metallsalzen (siehe beispielsweise Beispiel 6), erhalten werden.

Beispiel 25: 4,4"-Bis[(2-hydroxy-ethyl)-methylamino]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (nachstehend als L19 bezeichnet)



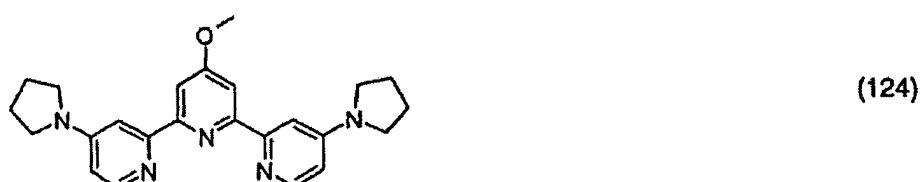
[0159] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 6 für 4'-Pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen 2-(N-Methylamino)ethanol als Amin verwendet und 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on von Beispiel 22 als Vorstufe verwendet. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, DMSO-d_6): 3,12 (s, 6 H); 3,20–4,00 (m, 8 H); 6,73–6,82 (m, 2 H); 7,70–7,95 (m, 4 H); 8,23 (d, 2 H, 5,9 Hz).

Beispiel 26: 4,4"-Diethoxy-4'-methoxy-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L20 bezeichnet)



[0160] In einer Argonatmosphäre werden 506 mg (1,5 mMol) 4,4"-Diethoxy-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (L17, Beispiel 23) bei 0°C zu einer Suspension von 78 mg (ungefähr 60 %ige Dispersion in Paraffinöl, 1,95 mMol) von Natriumhydrid in 15 ml absolutem N,N-Dimethylformamid gegeben. Das Gemisch wird dann 15 Minuten bei 0°C und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen werden 0,12 ml (1,95 mMol) Methyljodid zugegeben. Das Rühren wird dann bei Raumtemperatur für weitere 45 Minuten ausgeführt. 15 ml Wasser werden zugegeben und Filtration wird ausgeführt, was 4,4"-Diethoxy-4'-methoxy-[2,2';6',2"]terpyridin in Form eines beigefarbenen Pulvers ergibt. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1,39 (t, 6 H, $J = 7,2$ Hz); 3,90 (s, 3 H); 4,12 (q, 4 H, $J = 7,2$ Hz); 6,73 (dd, 2 H, $J = 5,6, 2,5$ Hz); 7,88 (s, 2 H); 8,01 (d, 2 H, $J = 2,5$ Hz); 8,39 (d, 2 H, 5,6 Hz). MS (EI pos., 70 eV), $m/z = 351$ (90, $[\text{M}^+]$); 350 (70); 336 (100); 323 (70); 295 (45).

Beispiel 27: 4'-Methoxy-4,4"-di-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L21 bezeichnet)



[0161] 26 mg Natriumhydriddispersion (60 % stark, 0,65 mMol) werden unter Argon in 5 ml absolutem N,N-Dimethylformamid suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dann werden 193 mg (0,5 mMol) 4,4"-Di-pyrrolidin-1-yl-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (L18 von Beispiel 24) zugegeben. Die gelbe Suspension wird 30 Minuten bei 0°C gerührt und dann 15 Minuten auf Raumtemperatur erhitzt. Das Gemisch wird erneut gekühlt und eine Lösung von 40 μl (0,65 mMol) Methyljodid wird zugegeben. Das Gemisch wird weitere 45 Minuten gerührt und der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. 4'=Methoxy-4,4"-di-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin wird in Form eines weißen Feststoffs erhalten. 168,1 (quart.); 157,9 (quart.); 156,6 (quart.); 152,9 (quart.); 149,5 (tert.); 107,4 (tert.); 107,1 (tert.); 105,0 (tert.); 55,9 (prim.); 47,3 (sec.); 25,8 (sec.). MS (EI, 70 eV), $m/z = 401$ (50, $[\text{M}^+]$); 373 (80); 372 (100); 332 (20); 28 (40).

Beispiel 28: 4,4',4"-Trichlor-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L22 bezeichnet)



[0162] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 2 für 1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen das mit Dichlor substituierte Pyridon L16 von Beispiel 22 verwendet. 4,4',4"-Trichlor[2,2';6',2"]terpyridin, weißer Feststoff.

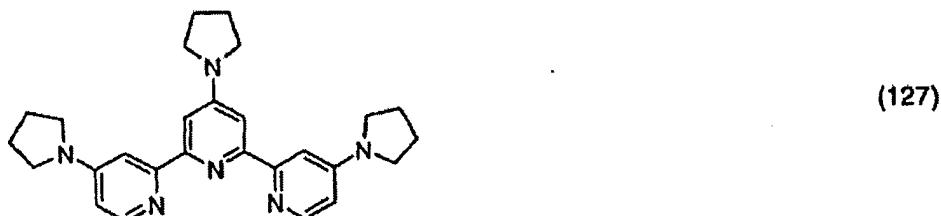
¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 7,24–7,31 (m, 2 H), 8,38 (s, 2 H); 8,45 (d, 2 H, 1,8 Hz); 8,48 (d, 2 H, 5,0 Hz).

Beispiel 29: 4,4',4"-Triethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L23 bezeichnet)



[0163] 53 mg (0,15 mMol) 4,4',4"-Trichlor[2,2';6',2"]-terpyridin von Beispiel 28 werden zu 2,5 ml einer 0,72 M ethanolischen Lösung gegeben. Das Gemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird gekühlt, 2,5 ml Wasser werden zugegeben und das 4,4',4"-Triethoxy[2,2';6',2"]-terpyridin wird in Form eines schwach rosafarbenen Pulvers abfiltriert. ¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃): 167,4 (quart.); 166,2 (quart.); 158,4 (quart.); 157,1 (quart.); 150,7 (tert.); 110,6 (tert.); 108,1 (2 Signale, tert.); 64,2 (sec.); 64,1 (2 Signale, sec.); 15,0 (3 Signale, prim.).

Beispiel 30: 4,4',4"-Tri-pyrrolidin-1-yl[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L24 bezeichnet)



[0164] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 7 für 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin beschrieben wird, hergestellt, jedoch werden stattdessen das mit Trichlor substituierte Terpyridin L22 von Beispiel 28 und Pyrrolidin als Aminkomponente verwendet. 4,4',4"-Tri-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin, bei gefärbenes Pulver. MS (EI pos., 70 eV), m/z = 440 (50, [M⁺]); 412 (80); 411 (100); 371 (20); 220 (20), 28 (15). IR (cm⁻¹): 2850 (w); 1608 (vs); 1537 (s); 1515 (m); 1480 (m); 1458 (m); 1019 (m); 799 (m).

Beispiel 31: 2-(4',4"-Bis[(2-hydroxy-ethyl)methylamino]-[2,2';6',2"]terpyridin-4-yl)-methyl-amino)-ethanol (nachstehend als L25 bezeichnet)



[0165] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 7 für 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin beschrieben wird, hergestellt, jedoch werden stattdessen das mit Trichlor substituierte Terpyridin L22 von Beispiel 28 und 2-Methylaminoethanol als Aminkomponente verwendet. 2-(4',4"-Bis[(2-hydroxy-ethyl)-methyl-amino]-[2,2';6',2"]terpyridin-4-yl)-methyl-amino)-ethanol, weißer Feststoff.

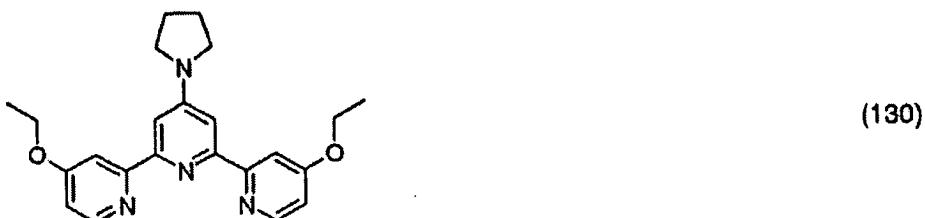
¹³C-NMR (90 MHz, DMSO-d₆): 156,4 (quart.); 155,7 (quart.); 155,3 (quart.); 154,4 (quart.); 149,2 (tert.); 106,7 (tert.); 103,4 (tert.); 103,1 (tert.); 58,4 (2 Signale, sec.); 58,2 (sec.); 53,6 (sec.); 53,5 (2 Signale, sec.); 38,6 (prim.); 38,3 (2 Signale, prim.).

Beispiel 32: 4'-Chlor-4,4"-diethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L26 bezeichnet)



[0166] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 2 für 1'H-[2,2';6',2"]Terpyridin-4'-on beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen das mit Diethoxy substituierte Pyridon L17 von Beispiel 23 verwendet. 4'-Chlor-4,4"-diethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 166,3 (quart.); 157,0 (quart.); 156,9 (quart.); 150,8 (tert.); 146,5 (quart.); 121,7 (tert.); 110,8 (tert.); 108,4 (tert.); 64,2 (sec.); 14,9 (prim.).

Beispiel 33: 4,4"-Diethoxy-4'-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin (nachstehend als L27 bezeichnet)



[0167] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 7 für 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin beschrieben wird, hergestellt, jedoch werden stattdessen das mit Chlor substituierte Terpyridin L26 von Beispiel 32 und Pyrrolidin als Aminkomponente verwendet. 4,4"-Diethoxy-4'-pyrrolidin-1-yl-[2,2';6',2"]terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 166,2 (quart.); 159,4 (quart.); 157,1 (quart.); 155,6 (quart.); 150,4 (tert.); 110,5 (tert.); 107,9 (tert.); 104,8 (tert.); 63,9 (sec.); 47,8 (sec.); 25,8 (sec.); 15,0 (prim.). MS (EI pos., 70 eV), $m/z = 390$ (100, $[\text{M}^+]$); 333 (70); 305 (20); 28 (25).

Beispiel 34: 2-[(4,4"-Diethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol (nachstehend als L28 bezeichnet)



[0168] Diese Verbindung wird in einer analogen Weise zu jener, die in Beispiel 7 für 4'-Chlor-[2,2';6',2"]terpyridin beschrieben wird, hergestellt, jedoch wird stattdessen das mit Chlor substituierte Terpyridin L26 von Beispiel 32 als Aminkomponente verwendet. Umkristallisation aus Methanol ergibt 2-[(4,4"-Diethoxy-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol in Form eines weißen Feststoffs. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 165,5 (quart.); 158,0 (quart.); 155,0 (quart.); 154,6 (quart.); 150,6 (tert.); 110,4 (tert.); 107,0 (tert.); 103,5 (tert.); 63,6 (sec.); 57,9 (sec.); 52,7 (sec.); 14,5 (prim.).

Beispiel 35: 6,6"-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2';6',2"-terpyridin (nachstehend als L29 bezeichnet)



[0169] Eine Lösung von 7,6 g (24 mMol) Cäsiumcarbonat in 8 ml Wasser wird zu einer Lösung von 0,9 g (2,3 mMol) 6',6"-Dibrom-2,2';6',2"-terpyridin in 14 ml Dimethoxyethan gegeben. 8,9 mg (0,02 mMol) μ -Brom(triiso-

propylphosphin)(η^3 -allyl)palladium(II) (siehe WO-A-99/47474) und 0,89 g (5,88 mMol) 2-Methoxyphenylboronsäure werden zugegeben. Das Gemisch wird dann unter Argon 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird gekühlt und die Phasen werden getrennt; der organische Extrakt wird dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Kieselgel, Hexan/Essigsäureethylester 10:1). 6,6"-Bis (2-methoxyphenyl)2,2';6',2"-terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 157,7 (quart.); 138,2 (tert.); 137,1 (tert.); 131,9 (tert.); 130,5 (tert.); 129,3 (quart.); 125,6 (tert.); 121,6 (tert.); 121,5 (tert.); 119,5 (tert.); 112,0 (tert.); 56,1 (prim.).

Beispiel 36: 6,6"-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2';6',2"-terpyridin (nachstehend als L30 bezeichnet)



[0170] 1,12 g (4,49 mMol) Bortribromid, die in 5 ml Dichlormethan gelöst werden, werden tropfenweise bei -75°C zu einer Lösung von 200 mg (0,448 mMol) 6,6"-Bis (2-methoxyphenyl)-2,2';6',2"-terpyridin (L29, Beispiel 35) in 15 ml Dichlormethan gegeben. Nach einer Stunde wird das Kühlbad entfernt und die Lösung wird 10 Stunden bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Reaktion gerührt. Die Lösung wird in Eisswasser gegossen und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert.

[0171] Die Extraktion wird zweimal mit Dichlormethan ausgeführt und die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 20:1). 6,6"-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2';6',2"-terpyridin, weißer Feststoff. ^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3): 160,2 (quart.); 157,7 (quart.); 154,5 (quart.); 153,1 (quart.); 139,4 (tert.); 139,2 (tert.); 132,1 (tert.); 130,2 (quart.); 126,9 (tert.); 121,9 (tert.); 121,6 (tert.); 120,0 (tert.); 119,5 (tert.); 119,2 (tert.); 118,9 (tert.).

SYNTHESE VON METALLKOMPLEXEN MIT TERPYRIDINLIGANDEN UND 4-PYRIDONLIGANDEN

Beispiel 37: Mangan(II)komplex, der einen Pyridonliganden enthält: {[2,2';6',2"]Terpyridin-4'-ol}mangan(II)chlorid.



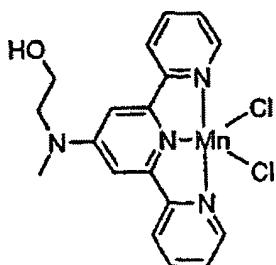
[0172] 198 mg (1 mMol) Mangan(II)chloridtetrahydrat werden in 10 ml Ethanol gelöst und 249 mg (1 mMol) 1'H-[2,2';6',2"]-Terpyridin-4'-on L1 werden zugegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert und der hellgelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{MnN}_3\text{O}$, 375,12; berechnet C 48,03 H 2,96 N 11,20 Mn 14,65, gefunden C 48,22 H 3,14 N 11,13 Mn 14,6. IR (cm^{-1}): 3082 (br, vs), 1613 (s), 1600 (s), 1558 (s), 1429 (m), 1224 (s), 1011 (m), 798 (m).

Beispiel 38: Mangan(II)komplex mit einem substituierten Terpyridinliganden: {2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol}mangan(II)-chlorid



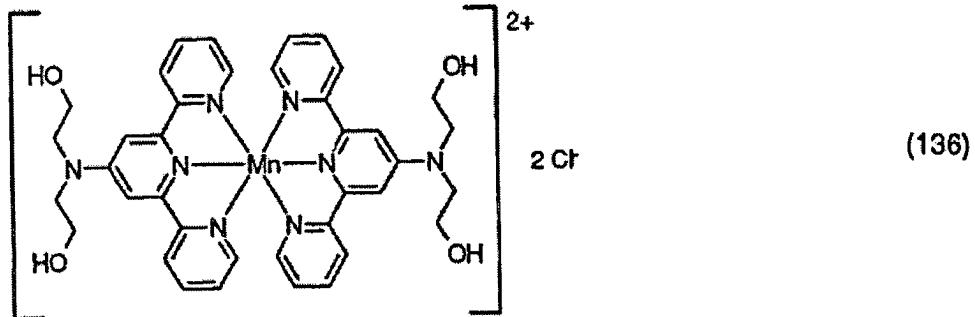
[0173] 336 mg (1 mMol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7, gelöst in 5 ml Wasser werden tropfenweise zu 5 ml einer wässrigen Lösung von 198 mg (1 mMol) Mangan(II)chloridtetrahydrat gegeben. Das Gemisch wird dann 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und filtriert und der hellgelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet. $C_{19}H_{20}Cl_2MnN_4O_2 \cdot 0,11 H_2O$; berechnet C 49,16 H 4,39 N 12,07 Mn 11,83, gefunden C 49,23 H 4,38 N 12,07 Mn 12,1. IR (cm^{-1}): 3512 (w), 3456 (m), 1609 (vs), 1569 (w), 1518 (s), 1532 (w), 1569 (w), 1473 (w), 1444 (s), 1055 (w), 1055 (s), 1013 (vs), 789 (vs).

Beispiel 38a: {2-(Methyl-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino)-ethanol}mangan(II)chlorid



[0174] 7,66 g (25 mMol) 2-(Methyl[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino)ethanol L5 werden in fünf Portionen über einen Zeitraum von 30 Minuten zu 100 ml einer ethanolischen Mangan(II)chloridtetrahydratlösung (4,95 g, 25 mMol) gegeben. Das Gemisch wird mit 70 ml Ethanol verdünnt, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert und der hellgelbe Feststoff wird im Vakuum getrocknet. $C_{18}H_{18}Cl_2MnN_4O$; berechnet C 50,02 H 4,20 N 12,96 Mn 12,71 Cl 16,41, gefunden C 49,90 H 4,12 N 12,78 Mn 12,9 Cl 16,33.

Beispiel 39: Mangan(II)komplex mit zwei substituierten Terpyridinliganden: Bis{2-[(2-hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol}mangan(II)chlorid



[0175] 336 mg (1 mMol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7 werden in 5 ml Ethanol/Wasser suspendiert und eine ethanolische Lösung von 99 mg (0,5 mMol) Mangan(II)chloridtetrahydrat wird zugegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 90 Minuten gerührt und filtriert und der orange-gelbe Feststoff wird getrocknet. $C_{38}H_{40}Cl_2MnN_8O_4 \cdot H_2O$, berechnet C 55,89 H 5,18 N 13,72 Mn 6,73, gefunden C 56,08 H 5,44 N 13,58 Mn 6,66.

IR (cm^{-1}): 3240 (br), 1598 (vs), 1570 (w), 1510 (m), 1473 (m), 1442 (s), 1046 (w), 1011 (vs), 792 (w).

[0176] Modifizierung von Mangan gebundenen, substituierten Terpyridin-artigen Liganden, direkte Komplexsynthese:

Beispiel 40: Bis{4,4"-bis[(2-hydroxy-ethyl)-methylamino]-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-ol}-mangan(II)chlorid

[0177] 318 mg (1 mMol) L16 werden in 25 ml Methanol mit 426 mg (2,2 mMol) Mangan(II)chloridtetrahydrat und 8,8 g (117 mMol) N-Methylaminoethanol unter Argon für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird aufkonzentriert und der Rückstand wird an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol 4:1) aufkonzentriert. $C_{42}H_{50}Cl_2MnN_{10}O_6$, gelber Feststoff. IR (cm^{-1}): 3238 (br, m), 1603 (vs), 1511 (s), 1536 (m), 1484 (m), 1450 (m), 1356 (w), 1010 (s).

[0178] Synthese von höherwertigen Mangankomplexen mit substituierten Liganden von dem Terpyridintyp (Beispiele 41 bis 44) [vergleiche Verfahren von J. Limburg et al., Science 1999, 283, 1524-1527 für Terpyridin]:

[0179] Beispiel 41: 1,78 g (7,14 mMol) 1'H-[2,2';6',2"]Terpyridin-4'-on L1 werden zu einer Lösung von 1,75 g (7,14 mMol) Mangan(II)acetattetrahydrat in 35 ml Wasser gegeben. Dann wird eine Lösung von 3,28 g (9,93 mMol aktiver Sauerstoff als $KHSO_5$) von Kaliumperoxomonosulfat in 20 ml Wasser tropfenweise dazugegeben. Das Gemisch wird dann 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann unter Saugen filtriert und mit 25 ml Wasser gewaschen. Das Trocknen wird 12 Stunden bei 50°C im Vakuum ausgeführt, was 2,05 g olivegrünes Pulver ergibt. IR (cm^{-1}): 3068 (m), 1613 (m), 1602 (m), 1587 (s), 1480 (m), 1099 (vs), 1053 (w), 1028 (s), 1011 (s), 788 (m).

[0180] Beispiel 42: 1,23 g (5 mMol) Mangan(II)acetattetrahydrat werden zu einer Suspension von 1,68 g (5 mMol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7 gegeben. Eine Lösung von 1,44 g (4,37 mMol aktiver Sauerstoff als $KHSO_5$) von Kaliumperoxomonosulfat in 30 ml Wasser wird dann tropfenweise dazugegeben. Zu der erhaltenen roten Lösung werden dann tropfenweise insgesamt 25 ml 1M Ammoniumhexafluorophosphat gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und zweimal jedes Mal unter Verwendung von 10 ml Wasser gewaschen. Der rote Feststoff wird dann in 30 ml Acetonitril aufgenommen, durch ein Papierfilter filtriert und aufkonzentriert. Der verbleibende Rückstand wird mit Dichlormethan 16 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und dann bei 50°C im Vakuum getrocknet. 2,15 g weinrotes Pulver werden erhalten. IR (cm^{-1}): 2981 (s), 2923 (s), 2866 (m), 2844 (m), 1621 (s), 1571 (w), 1537 (w), 1475 (s), 1356 (m), 1055 (s), 1032 (vs), 1011 (s), 829 (vs), 784 (s), 740 (w).

[0181] Beispiel 43: 99 mg (0,5 mMol) Mangan(II)chloridtetrahydrat werden zu einer Suspension von 168 mg (5 mMol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol L7 gegeben. Eine Lösung von 144 mg (4,40 mMol aktiver Sauerstoff als $KHSO_5$) von Kaliumperoxomonosulfat in 3 ml Wasser wird dann tropfenweise dazugegeben. Der fast schwarze Feststoff wird abfiltriert und bei 50°C im Vakuum getrocknet. IR (cm^{-1}): 3324 (br m), 3076 (br), 1614 (s), 1523 (w), 1476 (m), 1154 (w), 1055 (w), 1025 (vs), 925 (w), 647 (s).

ANWENDUNGSBEISPIELE

Anwendungsbeispiel 1: (Stabilität der Mn-Komplexe)

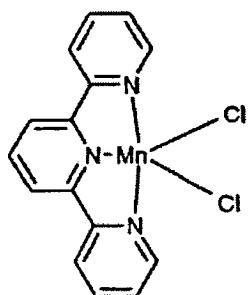
[0182] Für diesen Zweck werden 50 μmolare wässrige Lösungen eines Komplexes von Mangan(II)chloridtetrahydrat und eines Terpyridin-artigen Liganden, gelöst in einem Boraxpuffer von pH 10,0, hergestellt.

[0183] Zum Testen der Stabilität werden die Lösungen bei 40°C einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 8,6 mM für 30 Minuten ausgesetzt.

[0184] Für Vergleichszwecke wird die entsprechende Lösung des unsubstituierten Terpyridinliganden hergestellt (ohne Wasserstoffperoxid).

[0185] Die optische Dichte wird mit Hilfe des entsprechenden UV/VIS-Spektrums bei der nachstehend in Tabelle 1 ausgewiesenen Wellenlänge bestimmt und ist ein Maß der Stabilität.

[0186] Der Mn-Komplex der nachstehend in Tabelle 1 angegebenen Formel (137) ist die Verbindung der Formel



(137)

Tabelle 1

| Verbindung | Zeit | Optische Dichte |
|-----------------------------|--|-----------------|
| Unsubstituiertes Terpyridin | - | 0,03 (335 nm) |
| Mn Komplex (137) | T = 0 min. | 0,43 (335 nm) |
| Mn Komplex (137) | T = 30 min. (ohne H ₂ O ₂) | 0,11 (335 nm) |
| Mn Komplex (137) | T = 30 min. (mit H ₂ O ₂) | 0,08 (335 nm) |
| Mn Komplex (134) | T = 0 min. | 0,60 (320 nm) |
| Mn Komplex (134) | T = 30 min. (ohne H ₂ O ₂) | 0,60 (320 nm) |
| Mn Komplex (134) | T = 30 min. (mit H ₂ O ₂) | 0,60 (320 nm) |

[0187] Das vorstehende Beispiel zeigt, dass der Mangankomplex mit substituiertem Terpyridin eine deutlich größere Stabilität im Vergleich mit dem Mangankomplex mit unsubstituiertem Terpyridin aufweist. Im Fall des Mangankomplexes mit unsubstituiertem Terpyridin hat sich der Komplex nach 30 Minuten größtenteils zerstellt, und das erhaltene UV/VIS-Spektrum ist tatsächlich das gleiche wie jenes des Liganden (Terpyridin), wohingegen der Mangankomplex mit dem substituierten Terpyridin stabil ist.

[0188] Anwendungsbeispiel 2: (Bleichwirkung in Waschmitteln) 7,5 g von weißem Baumwolltextil und 2,5 g von mit Tee verflecktem Baumwolltextil werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Die Lauge enthält ein Standardwaschmittel (ECE, 456 IEC) in einer Konzentration von 7,5 g/l. Die Wasserstoffperoxidkonzentration ist 8,6 mMol/l. Die Katalysatorkonzentration (1:1 Komplex von Mangan(II)chloridtetrahydrat mit dem in Frage kommenden Liganden, hergestellt in methanolischer Lösung, mit dem Zusatz einer kleinen Menge an Lithiumhydroxid) ist 50 µmol/l. Das Waschverfahren wird in einem Stahlbecher in einer LINI-TEST-Apparatur für 30 Minuten bei 40°C ausgeführt. Zum Bewerten der Bleichergebnisse wird die Erhöhung der Lichtechntheit DY (Unterschied in der Lichtechntheit gemäß CIE) der Verfleckungen, die durch die Behandlung hervorgerufen wird, im Vergleich mit dem ohne den Zusatz von Katalysator erhaltenen Werten spektrophotometrisch bestimmt.

Tabelle 2

| 1:1 Mn Komplex mit Liganden | DY Erhöhung | Ligand | DY Erhöhung |
|-----------------------------|-------------|--------|-------------------|
| L1 | 5,0 | L10 | 4,4 |
| L4 | 5,0 | L11 | 5,5 |
| L5 | 5,2 | L17 | 5,3 |
| L6 | 5,8 | L18 | 3,0 |
| L7 | 5,6 | L19 | 5,3 ¹⁾ |
| L8 | 5,0 | L25 | 6,2 |
| L8a | 4,5 | L28 | 4,3 |
| L9 | 3,8 | | |

1) angewendete Halbkonzentration

[0189] Wie aus vorstehender Tabelle 2 ersichtlich, zeigen die Mangankomplexe eine sehr gute Bleichwirkung.

Anwendungsbeispiel 3:

(Reinigungsleistung auf verschmutzten Oberflächen bei 53°C)

[0190] Ein mit Tee verfleckter Becher wird mit 100 ml einer Pufferlösung (10 mM Carbonat, pH = 10,0), der 1,1 mM Wasserstoffperoxid und 7,3 µM 1:1 Mangankomplex (hergestellt wie in Anwendungsbeispiel 2 beschrieben) enthält, gefüllt. Unter Anwendung eines Thermostaten wird die Temperatur der Lösung von 23° auf 53°C über einen Zeitraum von 12 Minuten erhöht und bei der Endtemperatur 23 Minuten gehalten. Nach Spülen und Trocknen an der Luft werden die Ergebnisse visuell auf einer Skala von 1 (kein Reinigen) bis 10 (sauber) bewertet. Das von Katalysator freie System wird als Bezug verwendet.

Tabelle 3

| 1:1 Mangankomplex mit Ligand | Einstufung (Einstufung von Bezug) | Unterschied |
|------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| L1 | 5,0 (3,1) | 1,9 |
| L6 | 7,2 (3,3) | 3,9 |
| L7 | 6,9 (3,3) | 3,6 |
| L10 | 5,2 (3,1) | 2,1 |
| L11 | 5,7 (3,3) | 2,4 |
| L28 | 5,2 (3,0) | 2,2 |
| Unsubstituiertes Terpyridin | 3,8 (3,9) | -0,1 |

Anwendungsbeispiel 4:

(Reinigungsleistung auf verschmutzten Oberflächen bei 23°C)

[0191] Das Verfahren ist wie in Anwendungsbeispiel 3, jedoch wird das Reinigen bei einer konstanten Temperatur von 23°C (Dauer: 45 Minuten) ausgeführt.

Tabelle 4

| Angewendete Verbindung | Einstufung (Einstufung von Bezug) | Unterschied |
|---|-----------------------------------|-------------|
| Mangankomplex der Formel (136) | 7,6 (3,8) | 3,8 |
| N,N'-Tetraacetylenthylendiamin (TAED), 0,16 g/l | 6,8 (3,9) | 2,9 |

[0192] TAED ist ein kommerziell erhältlicher Bleichmittelaktivator, der für Vergleichszwecke in Tabelle 4 eingeschlossen ist.

Anwendungsbeispiel 5:

(Zersetzung von Wasserstoffperoxid)

[0193] Das Verfahren ist wie in Anwendungsbeispiel 3, jedoch der Verbrauch an H₂O₂ wird jodometrisch bestimmt.

Tabelle 5

| 1:1 Mangankomplex mit Ligand | Restliches H ₂ O ₂ (mM) | Verbrauch (%) |
|------------------------------|--|------------------|
| L1 | 0,73 | 34 |
| Unsubstituiertes Terpyridin | 0,02 | 98 |

[0194] Wie in Tabelle 5 ersichtlich werden kann, ist im Fall der Anwendung des 1:1 Mangankomplexes mit dem substituierten Terpyridinliganden die unerwünschte Zersetzung von H₂O₂ zu O₂ und H₂O im Wesentlichen verminder.

Anwendungsbeispiel 6:

(Aktivität der Mangankatalysatoren nach dem Bleichzyklus)

[0195] Das Verfahren, wie in Anwendungsbeispiel 2 beschrieben, wird für den 1. Zyklus ausgeführt, das Baumwolltextil wird entfernt und für den 2. Zyklus wird das Verfahren erneut mit einem neuen, bis jetzt unbehandelten Baumwolltextil ausgeführt. Die DY-Werte werden, wie in Anwendungsbeispiel 2 beschrieben, bestimmt.

Tabelle 6

| | Bleichwert mit H ₂ O ₂ (ohne Mn Komplex) | Bleichwert mit H ₂ O ₂ und dem 1:1 Mn-Komplex mit dem Liganden L7 | Unterschied DDY |
|-----------|---|--|-----------------|
| 1. Zyklus | DY = 14,9 | DY = 23,0 | 8,1 |
| 2. Zyklus | DY = 11 | DY = 19,0 | 8,0 |

[0196] Wie aus Tabelle 6 ersichtlich werden kann, können die Laugen, die den Mangankomplex umfassen, für weitere Bleichzyklen ohne eine nennenswerte Verminderung der Bleichwirkung verwendet werden.

Anwendungsbeispiel 7:

(Katalytisches Bleichen von Cellulose)

[0197] 20 g Cellulose [TPP-CT CSF129, Bezugs-Nr. P-178635 (ISO 57.4)] werden in einem Liter Wasser für 65 Stunden eingeweicht und dann in einem Mischer 2 Minuten gerührt, um einen pastenartigen Zellstoff zu ergeben.

[0198] Ein Bleichbad, das 50 g so hergestellten Zellstoff in 180 ml Wasser, 100 µM Dequest 2041 (Maskierungsmittel), 8,6 mM Wasserstoffperoxid und 20 µM Katalysator von Beispiel 35 enthält, wird 30 Minuten bei 40°C gehalten. Zur gleichen Zeit wird 1 N Natriumhydroxidlösung in einer derartigen Weise abgemessen, dass ein pH-Wert von 10,0 gehalten wird. Filtration und Lufttrocknen werden dann ausgeführt. Eine Probe, die unter Bildung eines kreisförmigen Bogens von 10 cm Durchmesser verdichtet wird, wird dann auf die erhaltene Lichtechtheit Y getestet (gemäß CIE, Reflexions-Spektroskopie). Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7

| | Lichtechtheit Y |
|----------------------------------|-----------------|
| Unbehandelte Testprobe | 63,4 |
| Katalytisch gebleichte Testprobe | 66,9 |

Anwendungsbeispiel 8:

(Wirkung als Katalysator auf DTI (Farbstoffübertragungsinhibierung))

[0199] Gemäß dieser Anwendung sollte insbesondere die Wiederablagerung von Farbstoffen in Waschläufen vermieden werden.

[0200] 7,5 g weißes Baumwolltextil werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Die Lauge enthält ein Standardwaschmittel (ECE, 456 IEC) in einer Konzentration von 7,5 g/l. Die Wasserstoffperoxidkonzentration ist 8,6 mMol/l. Die Katalysatorkonzentration (von Mangan(II)chloridtetrahydrat mit dem Liganden, hergestellt in methanolischer Lösung mit dem Zusatz einer kleinen Menge Lithiumhydroxid), ist 50 µMol/l, wobei eine Lösung des Testfarbstoffs Direct Brown 172 10 mg/l der 250 %-Formulierung aufweist. Das Waschverfahren wird in einem Stahlbecher in einer LINITEST-Apparatur für 30 Minuten bei 40°C ausgeführt. Zum Testen der Katalysatoraktivität wird die DTI-Aktivität bestimmt. Die DTI- (Dye Transfer Inhibition) (Farbstoffübertragungsinhibierung) -Aktivität wird als der nachstehende Prozentsatz definiert.

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

worin Y(W), Y(A) und Y(E) die CIE-Lichtechtheitswerte des weißen Materials von dem ohne dem Zusatz von Katalysator behandelten Material und von dem mit dem Zusatz des Katalysators behandelten Materials in der Reihenfolge darstellen. a = 0 bedeutet ein vollständig inaktives Produkt, wobei der Zusatz davon zu der Waschlauge keine Farbstoffübertragung verhindert; wohingegen a = 100 % einem perfekten Katalysator entspricht, der vollständig das Verflecken des weißen Materials verhindert.

[0201] Die Reflexionsspektren der Proben wurden unter Verwendung eines SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäß einem Standard-CIE-Verfahren in Lichtechtheitswerte (D65/10) umgewandelt.

[0202] Ein 1:1 Mangankomplex mit Ligand L7 ergibt einen Wert von a = 90 % gemäß dem vorstehend beschriebenen Testverfahren.

[0203] Anwendungsbeispiel 9: Die Verwendung von den erfindungsgemäßen Katalysatoren verursacht kaum zusätzliches Ausbleichen der Farbstoffe in der gefärbten Baumwollewäsche. Wenn, wie vorstehend beschrieben, in Anwendungsbeispiel 8 verwendet, werden nach Behandlung von fünf Mal im Durchschnitt tatsächlich keine Farbstoffverluste aufgezeichnet. Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Werte sind relative Prozent Farbstoffverluste, die auf der Grundlage der Kubelka-Munk-Werte bei dem entsprechenden Absorptionsmaximum bestimmt werden.

Tabelle 8

| Baumwolleanfärben mit Farbstoff | Farbstoffverlust (%) in System | |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------|
| | mit Mn-L7 (50 µM) | ohne Katalysator |
| Cibanone Brown BR | 0 | 0 |
| Cibanone Blue RS | 3 | 2 |
| Procion Brown H-4RD | 9 | 11 |
| Levafix Scarlet E-2GA | 10 | 10 |

Anwendungsbeispiel 10:

(Katalytische Wirkung für die Epoxidierung von Olefinen)

[0204] 17 mg (0,05 mMol) 2-[(2-Hydroxy-ethyl)-[2, 2'; 6', 2''] terpyridin-4'-yl-amino]-ethanol (L7, Beispiel 7), 10 mg (0,04 mMol) Mangan(II)acetattetrahydrat und 0,32 mMol Natriumascorbat werden zu einer Lösung von 1,09 ml (10 mMol) Essigsäureethylester in 0,5 ml Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird in einem Eisbad gekühlt und eine 30 % starke Wasserstoffperoxidlösung (2,27 g, 20 mMol) wird tropfenweise im Verlauf von 20 Minuten dazugegeben. Das Gemisch wird dann 14 Stunden bei Raumtemperatur belassen, dann mit Diethylether verdünnt und die Phasen werden getrennt. Der organische Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf konzentriert. Die katalytische Turnover-Zahl des gebildeten Epoxids, Oxiran-2-carbonsäureethylester, wird durch Vergleichen der Intensität des Epoxidmethinprotons bei 3,34–3,38 ppm mit dem Ligandenignal L7 bei 8,53 ppm als Bezug bestimmt und ist 35 ± 8 . Oxiran-2-carbonsäureethylester, Epoxidsignale

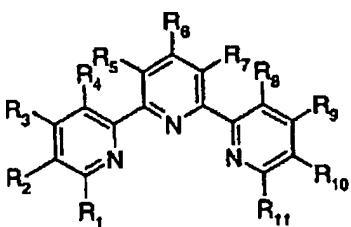
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): 2,68–2,89 (m, 2 H, CH₂); 3,34–3,38 (m, 1 H, CH). Ohne den Zusatz von Ligand kann Epoxid nicht bestimmt werden. (Siehe in diesem Zusammenhang auch Berkessel, A. et al., Tetrahedron Lett. 1999, 40, 7965–7968).

Patentansprüche

1. Verwendung einer Metallkomplexverbindung der Formel



worin Me Mangan, Titan, Eisen, Cobalt, Nickel oder Kupfer darstellt,
 X einen koordinierenden oder Brücken bildenden Rest darstellt,
 n und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 sind,
 p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32 ist,
 z die Ladung des Metallkomplexes ist,
 Y ein Gegenion darstellt,
 $q = z/(Ladung\ Y)$ und
 L einen Liganden der Formel



(2)

darstellt,
 worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ jeweils unabhängig von den anderen Wasserstoff; unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellt; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ in jedem Fall Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellte -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃ worin R₁₃, R'₁₃ und R''₁₃ wie vorstehend für R₁₃ definiert sind; -NR₁₄R₁₅ oder -N⁺R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ jeweils unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellen oder R₁₄ und R₁₅, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, darstellen, mit der Maßgabe, dass R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ nicht gleichzeitig Wasserstoff darstellen, als ein Katalysator für Oxidationsreaktionen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin Me Mangan darstellt, das in dem Oxidationszustand II, III, IV oder V vorliegt.

3. Verwendung nach entweder Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei X CH₃CN, H₂O, F⁻, Cl⁻, Br⁻, HO⁻, O₂²⁻, O²⁻, R₁₇COO⁻, R₁₇O⁻, LMeOO⁻ oder LMeOO⁻ darstellt, worin R₁₇ Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellt, und L und Me wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Y R₁₇COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₁₇SO₃, R₁₇SO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ oder I⁻ darstellt, worin R₁₇ Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellt.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1, ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2, ist.

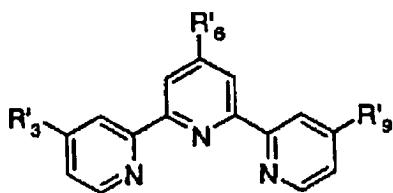
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei z eine ganze Zahl mit einem Wert von 8⁻ bis 8⁺ ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei Aryl Phenyl oder Naphthyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy, darstellt.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring, der durch R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, das an sie binden, gebildet wird, einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring darstellt.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei R₆ C₁-C₁₂-Alkyl; Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation, C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ in jedem Fall Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃, worin R₁₃, R'₁₃ und R''₁₃ wie vorstehend für R₁₃ definiert sind; -NR₁₄R₁₅ oder -N[⊕]R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen, oder R₁₄ und R₁₅, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden, darstellt; und R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ wie vorstehend definiert sind oder Wasserstoff darstellen.

12. Verwendung nach Anspruch 11, worin der Ligand L eine Verbindung der Formel



(3)

darstellt,

worin

R'₃, R'₆ und R'₉ wie vorstehend für R₆ in Anspruch 11 definiert sind.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei R'₃, R'₆ und R'₉ jeweils unabhängig von den anderen C₁-C₄-Alkoxy; Hydroxy; Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder mit Hydroxy; Hydrazino; Amino; N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit; oder einen unsubstituierten oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring, darstellen.

14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei R₆ Hydroxy darstellt.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) in einem Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel verwendet wird.

16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) in situ in dem Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel gebildet wird.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) zusammen mit einer Peroxyverbindung für das Bleichen von Flecken oder Verfleckungen auf Textilmaterial oder für die Verhinderung von Wiederablagerung von wandernden Farbstoffen im Zusammenhang mit einem Waschvorgang oder für das Reinigen von harten Oberflächen verwendet wird.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Metallkomplexverbindung der Formel (1) nach Anspruch 1 als ein Katalysator für die Reaktionen mit einer Peroxyverbindung zum Bleichen im Zusammenhang mit der Papierherstellung verwendet wird.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) als Katalysator für selektive Oxidationsreaktionen im Zusammenhang mit organischer Synthese verwendet wird.

20. Metallkomplexverbindung der Formel



worin Me Mangan oder Titan darstellt,

X einen koordinierenden oder Brücken bildenden Rest darstellt,

n und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 sind,

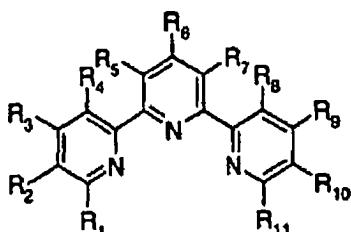
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32 ist,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion darstellt,

q = z/(Ladung Y) und

L einen Liganden der Formel



(2a)

darstellt,

worin

R₆ unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR₁₂ oder -SO₃R₁₂, worin R₁₂ in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellt; -SR₁₃, -SO₂R₁₃ oder -OR₁₃, worin R₁₃ in jedem Fall Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellt; -N(R₁₃)-NR'₁₃R''₁₃, worin R₁₃, R'₁₃ und R''₁₃ wie vorstehend für R₁₃ definiert sind; -NR₁₄R₁₅ oder -N⁺R₁₄R₁₅R₁₆, worin R₁₄, R₁₅ und R₁₆ jeweils unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl oder Aryl darstellen, oder R₁₄ und R₁₅, zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, darstellt; und

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉, R₁₀ und R₁₁ jeweils unabhängig von den anderen wie vorstehend für R₆ definiert sind oder Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl darstellen,

mit der Maßgabe, dass, wenn Me Titan darstellt,

R₃ und R₉ nicht Wasserstoff darstellen und die drei Reste R₃, R₆ und R₉ keine identischen Bedeutungen aufweisen.

21. Metallkomplexverbindung der Formel



worin Me Eisen, Cobalt, Nickel oder Kupfer darstellt,

X einen koordinierenden oder Brücken bildenden Rest darstellt,

n und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 sind,

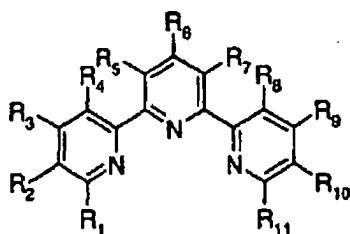
p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 32 ist,

z die Ladung des Metallkomplexes ist,

Y ein Gegenion darstellt,

q = z/(Ladung Y) und

L einen Liganden der Formel



(2a)

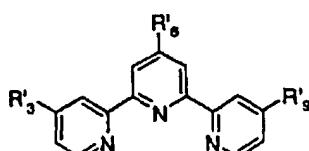
darstellt,

worin

R_6 unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellt; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OH$, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellt; $-N(R_{13})\text{-}NR'_{13}R''_{13}$, worin R_{13} , R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; $-NR_{14}R_{15}$ oder $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} jeweils unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl darstellen, oder R_{14} und R_{15} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder substituierten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten kann, darstellt; und

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} jeweils unabhängig von den anderen wie vorstehend für R_6 definiert sind oder Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl darstellen, mit der Maßgabe, dass R_3 und R_9 nicht Wasserstoff darstellen und die drei Reste R_3 , R_6 und R_9 keine identischen Bedeutungen aufweisen. 22, Metallkomplexverbindung nach Anspruch 20, worin Me Mangan darstellt, das im Oxidationszustand II, III, IV oder V vorliegt.

22. Metallkomplexverbindung nach entweder Anspruch 20 oder Anspruch 22, worin der Ligand eine Verbindung der Formel



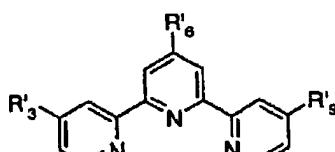
(3)

darstellt,

worin

R'_6 $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4$ -alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy, darstellt; $-SR_{13}$, $-SO_2R_{13}$ oder $-OR_{13}$, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; $-N(R_{13})\text{-}NR'_{13}R''_{13}$, worin R_{13} , R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; $-NR_{14}R_{15}$ oder $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen, oder R_{14} und R_{13} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder mit $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, darstellt; und R'_3 und R'_9 wie vorstehend definiert sind oder Wasserstoff oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen.

23. Metallkomplexverbindung nach Anspruch 21, worin der Ligand eine Verbindung der Formel



(3)

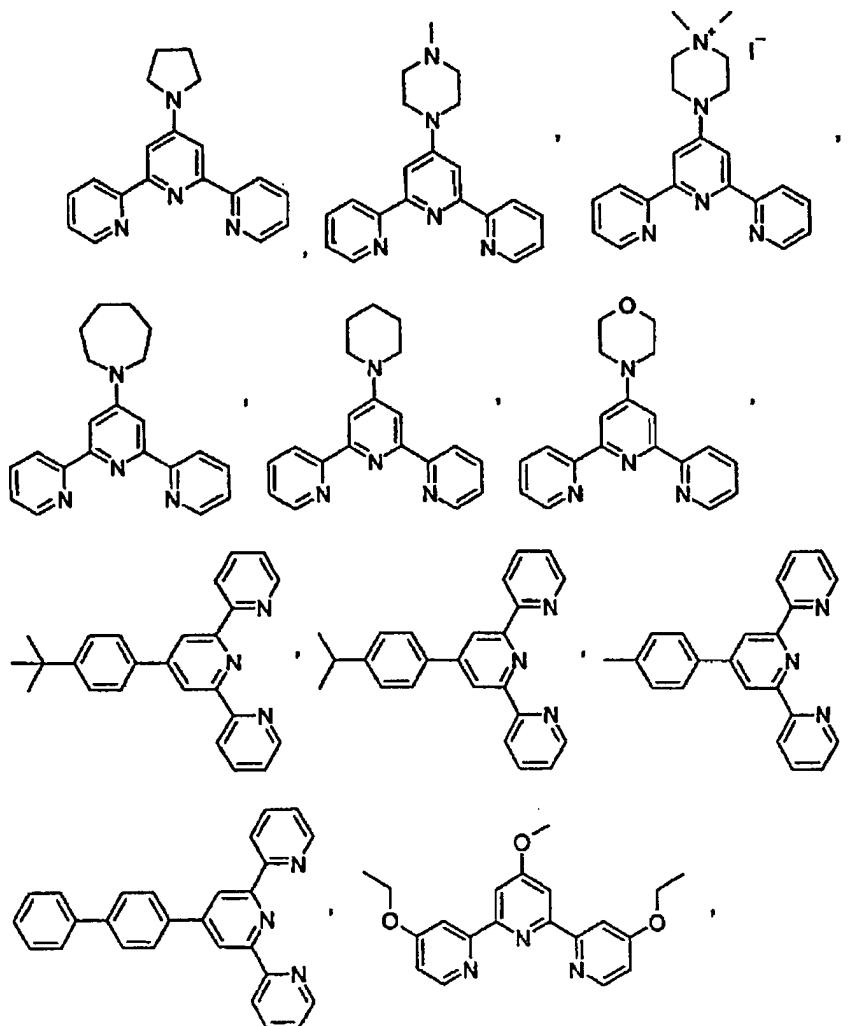
darstellt,

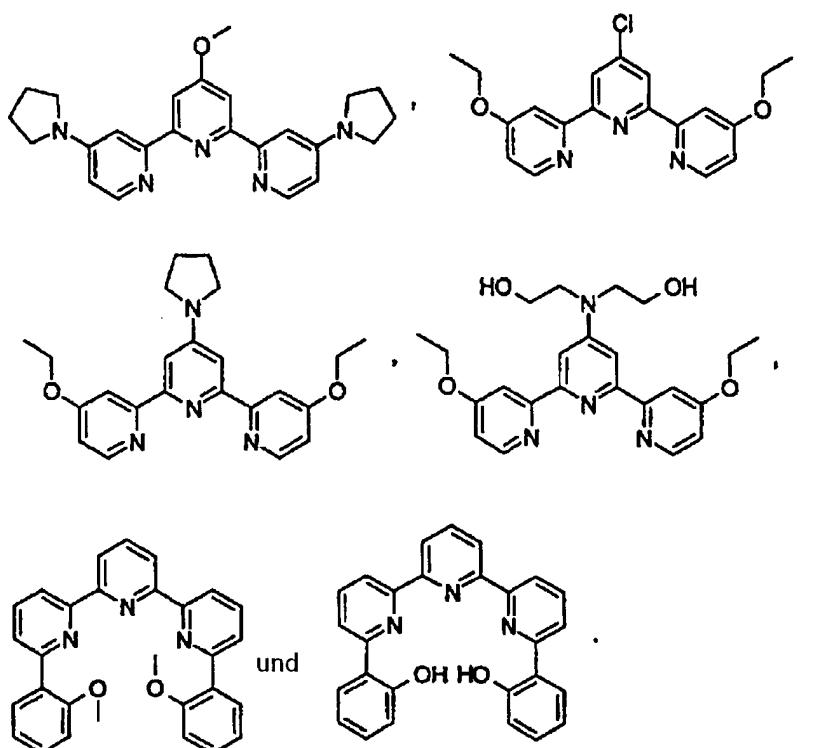
worin

R'_6 $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl; Cyano; Halogen; Nitro; $-COOR_{12}$ oder $-SO_3R_{12}$, worin R_{12} in jedem Fall Wasserstoff, ein Kation,

C_1 - C_{12} -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, N-Mono- oder N,N-Di- C_1 - C_4 -alkylamino, unsubstituiert oder substituiert mit Hydroxy in der Alkyleinheit, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder mit Naphthoxy, darstellt; - SR_{13} , - SO_2R_{13} oder -OH, worin R_{13} in jedem Fall Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert, wie vorstehend ausgewiesen, darstellt; - $N(R_{13})-NR'_{13}R''_{13}$, worin R_{13} , R'_{13} und R''_{13} wie vorstehend für R_{13} definiert sind; - $NR_{14}R_{15}$ oder - $N^+R_{14}R_{15}R_{16}$, worin R_{14} , R_{15} und R_{16} unabhängig von dem/den anderen Wasserstoff, unsubstituiertes oder mit Hydroxyl substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen, oder R_{14} und R_{15} , zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie binden, einen unsubstituierten oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden, darstellt; und R'_3 und R'_9 wie vorstehend definiert sind oder Wasserstoff oder Phenyl, unsubstituiert oder substituiert wie vorstehend ausgewiesen, darstellen.

24. Verbindung der Formel





25. Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, umfassend

I) 0–50 % A) von einem anionischen Tensid und/oder B) von einem nichtionischen Tensid,
II) 0–70 % C) von einer Buildersubstanz,

III) 1–99 % D) von einem Peroxid und

IV) E) eine Metallkomplexverbindung der Formel (1) in einer Menge, die in der Lauge eine Konzentration von 0,5–50 mg/Liter Lauge, vorzugsweise 1–30 mg/l Lauge, ergibt, wenn 0,5 bis 20 g/l des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittels zu der Lauge gegeben werden,
wobei die Prozentsätze in jedem Fall Gewichtsprozentsätze, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, sind.

26. Feste Zubereitung, umfassend

- a) 1 bis 99 Gew.-% einer Metallkomplexverbindung nach Anspruch 20 oder Anspruch 21;
- b) 1 bis 99 Gew.-% eines Bindemittels;
- c) 0 bis 20 Gew.-% eines Einkapselungsmaterials;
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines weiteren Additivs und
- e) 0 bis 20 Gew.-% Wasser.

27. Feste Zubereitung nach Anspruch 27, die in granulärer Form vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen