



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 603 04 200 T2 2006.08.17**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 521 820 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 04 200.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP03/07121

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 763 699.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2004/007657

(86) PCT-Anmeldetag: 03.07.2003

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 22.01.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.04.2005

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 22.03.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17.08.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C11D 3/395 (2006.01)**

*C11D 3/16 (2006.01)*

*C07D 213/68 (2006.01)*

*C07D 213/74 (2006.01)*

*C11D 3/39 (2006.01)*

(30) Unionspriorität:

**02405591 11.07.2002 EP**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR**

(72) Erfinder:

**SCHLINGLOFF, Gunther, CH-4125 Riehen, CH;  
WIEPRECHT, Torsten, 79650 Schopfheim, DE;  
BACHMANN, Frank, 79104 Freiburg, DE;  
DANNACHER, Josef, CH-4059 Basel, CH; DUBS,  
Marie-Josée, F-68130 Wittersdorf, FR;  
HAZENKAMP, Menno, CH-4125 Riehen, CH;  
HEINZ, Uwe, 66740 Saarlouis, DE; FREY, Markus,  
CH-4310 Rheinfelden, CH; SCHNEIDER, Albert,  
79639 Grenzach-Wyhlen, DE**

(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 eingereicht, 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, welche mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom beinhalten, als Oxidationskatalysatoren. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner solche Metallkomplexverbindungen enthaltende Formulierungen, neue Metallkomplexverbindungen sowie neue Liganden.

**[0002]** Die Metallkomplexverbindungen dienen insbesondere zur Verbesserung der Wirkung von Peroxiden, beispielsweise bei der Behandlung von Textilmaterial, ohne dabei nennenswerten Schaden an Faser und Färbungen zu verursachen.

**[0003]** Peroxidhaltige Bleichmittel gelangen in Wasch- und Reinigungsprozessen seit geraumer Zeit zum Einsatz. Bei einer Flottentemperatur von 90°C oder höher wirken sie ausgezeichnet. Mit sinkender Temperatur fällt ihre Leistungsfähigkeit jedoch merklich ab. Es ist bekannt, dass diverse Übergangsmetallionen, zugesetzt in Form von geeigneten Salzen, bzw. derartige Kationen enthaltenden Koordinationsverbindungen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aktivieren. Auf diesem Wege kann die bei tieferen Temperaturen mangelhafte Bleichwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> freisetzenden Vorläufern und von andern Peroxoverbindungen gesteigert werden. Von Bedeutung für die Praxis sind dabei insbesondere jene Kombinationen aus Übergangsmetallionen und Liganden, deren Peroxidaktivierung sich in gesteigerter Oxidationsfreudigkeit bezüglich Substraten und nicht nur in einer katalaseähnlichen Disproportionierung niederschlägt. Die letztgenannte, im vorliegenden Fall eher unerwünschte Aktivierung, könnte die bei tiefen Temperaturen unzulänglichen Bleicheffekte von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und seinen Derivaten sogar verschlechtern.

**[0004]** WO 01/46368 offenbart photokatalytische Zusammensetzungen und insbesondere photokatalytische Reinigungszusammensetzungen, welche zum Ziel haben die Reinigungshäufigkeit und den Reinigungsaufwand zu verringern; offenbart werden auch Methoden solche Zusammensetzungen enthaltend Tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat) und tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) zu verwenden.

**[0005]** FR-2677766 offenbart einen Sensor um die Menge einer Komponente in Lösung zu messen. FR-2677766 lehrt die Verwendung eines Co(II)-Komplexes von (2,2',6',2"-Terpyridin) und (4'-Tolyl-2,2',6',2"-terpyridin) als Mediatoren für eine Oxidationsreaktion.

**[0006]** US 4690895 offenbart 2,2',6',2"-Terpyridinderivate, welche durch Fe, Co, Ni und Cu komplexiert sind. Diese Verbindungen sind nützlich als Farbstoffe mit hoher Nass-Hitze-Echtheit.

**[0007]** Lowe et al (in J. Med. Chem 42 (6), 1999, 999–1006) offenbart Terpyridinverbindungen, welche nicht quaternisiert sind.

**[0008]** E.C. Constable et al (in J. Chem. Soc. Dalton Trans.; EN; 4; 1990; 1405–1409) offenbart Terpyridinverbindungen, welche nicht quaternisiert sind.

**[0009]** Hinsichtlich bleichwirksamer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Aktivierung werden gegenwärtig ein- und mehrkernige Varianten von Mangankomplexen mit diversen Liganden, insbesondere mit 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazazyclonanon und gegebenenfalls sauerstoffhaltigen Brückenliganden, als besonders wirksam angesehen. Derartige Katalysatoren sind unter Praxisbedingungen hinreichend stabil und enthalten mit Mn<sup>n+</sup> ein ökologisch unbedenkliches Metallkation. Ihr Einsatz ist aber leider mit einer erheblichen Schädigung von Farbstoffen und Fasern verbunden.

**[0010]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte Metallkomplexkatalysatoren für Oxidationsprozesse bereitzustellen, welche die obigen Anforderungen erfüllen und insbesondere die Wirkung von Peroxidverbindungen auf den verschiedensten Anwendungsgebieten verbessern, ohne zu nennenswerten Schädigungen Anlass zu geben.

**[0011]** Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1)

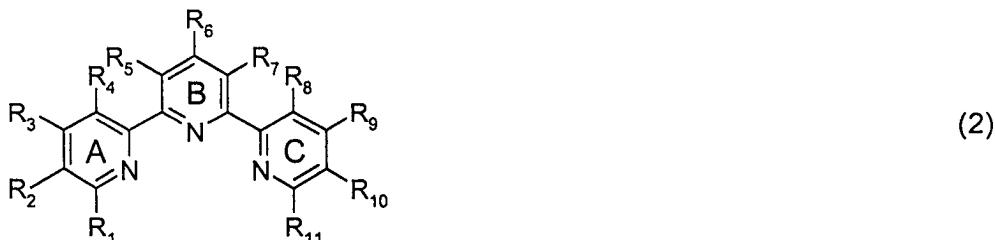


worin Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

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

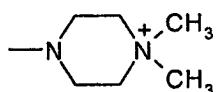
p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 32,  
 z die Ladung des Metallkomplexes,  
 Y ein Gegenion ist,  
 q = z/(Ladung Y), und  
 L ein Ligand der Formel (2)



ist, worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff; gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro; -COOR<sub>12</sub> oder -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub>, worin R<sub>12</sub> jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl ist; -SR<sub>13</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub> oder -OR<sub>13</sub>, worin R<sub>13</sub> jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl ist; -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N-R<sub>14</sub>R<sub>15</sub> oder -N(R<sub>13</sub>)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>13</sub> die oben angegebenen Bedeutungen hat und R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl sind, oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub> ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass
- (ii) Y weder I<sup>-</sup> noch Cl<sup>-</sup> ist, falls Me Mn(II) ist, R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> und R<sub>7</sub>-R<sub>11</sub> Wasserstoff sind und R<sub>6</sub>



bedeutet,  
 als Katalysatoren für Oxidationen.

**[0012]** Im Falle der genannten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste handelt es sich generell z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. Bevorzugt sind C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylreste und vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere durch Hydroxyl, substituiert sein. Bevorzugt sind die entsprechenden unsubstituierten Alkylreste. Ganz besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl.

**[0013]** Als Arylreste kommen generell z.B. unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl in Betracht. Bevorzugte Substituenten sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy. Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Phenylreste.

**[0014]** Im Falle der genannten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylengruppen handelt es sich generell z.B. um geradkettige oder verzweigte Alkylenreste, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, oder n-Butylen. Die genannten Alkylenreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein.

**[0015]** Halogen bedeutet generell vorzugsweise Chlor, Brom oder Fluor, wobei Chlor besonders bevorzugt ist.

**[0016]** Als Kationen kommen generell z.B. Alkalikationen, wie Lithium, Kalium oder vor allem Natrium, Erdalkalikation, wie Magnesium oder Calcium, oder Ammoniumkationen in Frage. Bevorzugt sind die entsprechenden Alkalikationen, insbesondere Natrium.

**[0017]** Geeignete Metallionen für Me sind z.B. Mangan in den Oxidationsstufen II–V, Titan in den Oxidationsstufen III und IV, Eisen in den Oxidationsstufen I bis IV, Kobalt in den Oxidationsstufen I bis III, Nickel in den Oxidationsstufen I bis III sowie Kupfer in den Oxidationsstufen I bis III. Besonders bevorzugt ist hierbei Mangan, insbesondere Mangan in den Oxidationsstufen II bis IV, vorzugsweise in der Oxidationsstufe II. Von Interesse sind ferner Titan IV, Eisen II–IV, Cobalt II–III, Nickel II–III und Kupfer II–III, insbesondere Eisen II–IV.

**[0018]** Für den Rest X kommen z.B.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{F}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ;  $\text{HOO}^-$ ;  $\text{O}_2^{2-}$ ;  $\text{O}^{2-}$ ;  $\text{R}_{17}\text{COO}^-$ ;  $\text{R}_{17}\text{O}^-$ ;  $\text{LMeO}^-$  oder  $\text{LMeOO}^-$  in Betracht, worin  $\text{R}_{17}$  Wasserstoff,  $-\text{SO}_3\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$  oder Aryl ist, und für  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ , Aryl, L und Me die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}_{17}$  Wasserstoff;  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ; Sulfophenyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff.

**[0019]** Als Gegenion Y kommen z.B.  $\text{R}_{17}\text{COO}^-$ ;  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{BF}_4^-$ ;  $\text{PF}_6^-$ ;  $\text{R}_{17}\text{SO}_3^-$ ;  $\text{R}_{17}\text{SO}_4^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{F}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$  in Betracht, worin  $\text{R}_{17}$  Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$  oder Aryl ist. Für  $\text{R}_{17}$  als  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$  oder Aryl gelten die zuvor und im folgenden angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}_{17}$  Wasserstoff;  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ; Phenyl oder Sulfophenyl, insbesondere Wasserstoff oder 4-Sulfophenyl. Die Ladung des Gegenions Y ist dementsprechend bevorzugt 1- oder 2-, insbesondere 1-.

**[0020]** Y kann auch ein übliches organisches Gegenion sein, wie z.B. Citrat, Oxalat oder Tartrat.

**[0021]** n ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 1.

**[0022]** m ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1.

**[0023]** p ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2.

**[0024]** z ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Wert von 8– bis 8+, insbesondere 4– bis 4+ und besonders bevorzugt 0 bis 4+. Ganz besonders bevorzugt ist z die Zahl 0.

**[0025]** q ist vorzugsweise eine ganze Zahl von 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 und besonders bevorzugt die Zahl 0.

**[0026]**  $\text{R}_{12}$  ist bevorzugt Wasserstoff, ein Kation,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}_{12}$  Wasserstoff, ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation.

**[0027]**  $\text{R}_{13}$  ist bevorzugt Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt ist  $\text{R}_{13}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , vorzugsweise Wasserstoff. Als Beispiele für den Rest der Formel  $-\text{OR}_{13}$  seien Hydroxyl und  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ , wie Methoxy und insbesondere Ethoxy, genannt.

**[0028]** Falls  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, handelt es sich bevorzugt um einen unsubstituierten oder durch  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, wobei bevorzugt die Stickstoffatome quaternisiert sind, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

**[0029]** Der Piperazinring kann z.B. am nicht mit dem Phenylrest verbundenen N-Atom durch eine oder zwei unsubstituierte  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und/oder substituierte  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituiert sein. Zudem sind  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  bevorzugt Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , vorzugsweise Wasserstoff.

**[0030]** Bevorzugt sind Liganden der Formel (2), worin  $\text{R}_6$  nicht Wasserstoff bedeutet.

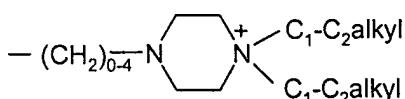
**[0031]**  $\text{R}_6$  ist bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ ; unsubstituiertes oder durch  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ , Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ amino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy sub-

stituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro;  $-\text{COOR}_{12}$  oder  $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ , worin  $\text{R}_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-\text{SR}_{13}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$  oder  $-\text{OR}_{13}$ , worin  $\text{R}_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-}(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}\text{-R}_{14}\text{R}_{15}$  oder  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $\text{R}_{13}$  eine der obigen Bedeutungen haben kann und  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und/oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann.

**[0032]** R<sub>6</sub> ist besonders bevorzugt unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; -COOR<sub>12</sub> oder -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub>, worin R<sub>12</sub> jeweils Wasserstoff, ein Kation, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl ist; -SR<sub>13</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub> oder -OR<sub>13</sub>, worin R<sub>13</sub> jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl ist; -N(CH<sub>3</sub>)-NH<sub>2</sub> oder -NH-NH<sub>2</sub>; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, worin R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> die oben genannten Bedeutungen haben können.

**[0033]** Ganz besonders bevorzugt ist  $R_6C_1-C_4$ -Alkoxy; Hydroxy; unsubstituiertes oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Phenyl oder Hydroxy substituiertes Phenyl; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1-C_4$ -Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder ein unsubstituierter oder durch eine oder zwei unsubstituierte  $C_1-C_4$ -Alkyl und/oder substituierte  $C_1-C_4$ -Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphin- oder Azepanring, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann.

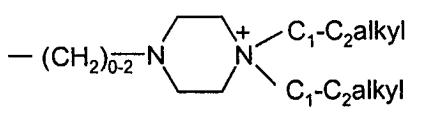
[0034] Als ebenfalls ganz besonders bevorzugter Rest für  $R_6$  sei



erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

**[0035]** Besonders wichtig als Reste  $R_6$  sind  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy; Hydroxy; Hydrazin; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der unsubstituierte oder durch mindestens ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituierte Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring, wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls quaternisiert sein können.

[0036] Als weiteres besonders wichtiges Beispiel für  $R_6$  sei der Rest

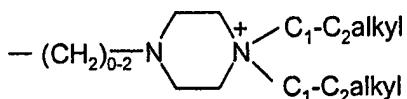


erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

**[0037]** Ganz besonders wichtig als Reste  $R_6$  sind  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy; Hydroxy; im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; oder der un-

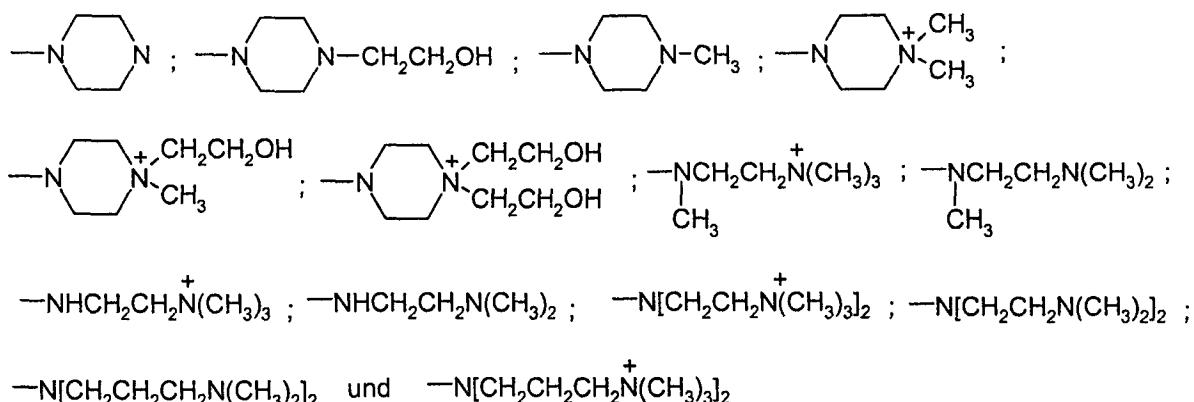
substituierte oder durch mindestens ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierter Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Aze-panring, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können.

**[0038]** Als weiteres ganz besonders wichtiges Beispiel für R<sub>6</sub> sei der Rest



erwähnt, worin der Ring und die beiden Alkylgruppen gegebenenfalls zusätzlich substituiert sein können.

**[0039]** Als Beispiele des Restes R<sub>6</sub> sind insbesondere



zu erwähnen.

**[0040]** Von besonderem Interesse ist hierbei Hydroxyl.

**[0041]** Für R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> gelten hierbei die oben für R<sub>6</sub> angegebenen Bevorzugungen, wobei diese Reste jedoch zusätzlich Wasserstoff bedeuten können.

**[0042]** Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> Wasserstoff und R<sub>6</sub> ist ein von Wasserstoff verschiedener Rest, für welchen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

**[0043]** Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>11</sub> Wasserstoff und R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>9</sub> sind von Wasserstoff verschiedene Reste, für welche jeweils die oben für R<sub>6</sub> angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

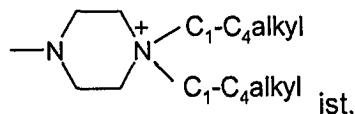
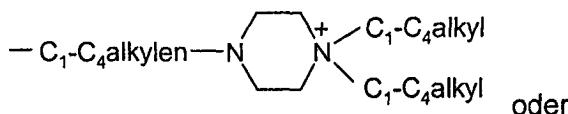
**[0044]** Eine ebenfalls bevorzugte Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysator für Oxidationen ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub>, bevorzugt R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> und/oder R<sub>9</sub>, einen der folgenden Reste -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>13</sub> die oben angegebenen Bedeutungen hat und R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl sind, oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weiteren Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder -(NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N-R<sub>14</sub>R<sub>15</sub> worin R<sub>13</sub> und R<sub>16</sub> die oben angegebenen Bedeutungen haben und R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weiteren Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

**[0045]** Eine ebenfalls mehr bevorzugte Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysator für Oxidationen ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub>, bevorzugt R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> und/oder R<sub>9</sub>, einen der folgenden Reste -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>13</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Aryl ist und R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Aryl sind, oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weiteren Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N-R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, worin R<sub>13</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Aryl sind und R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

**[0046]** Eine ebenfalls besonders bevorzugte Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub>, bevorzugt R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> und/oder R<sub>9</sub>, einen der folgenden Reste -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>13</sub> die oben angegebenen Bedeutungen hat und R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Aryl sind, oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N[(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkylen)-NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>]<sub>2</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N-R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, worin R<sub>13</sub> und R<sub>16</sub> die oben angegebenen Bedeutungen haben und R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin das Stickstoffatom, das nicht an eines der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

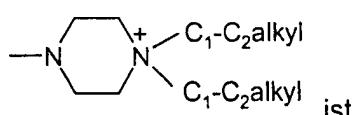
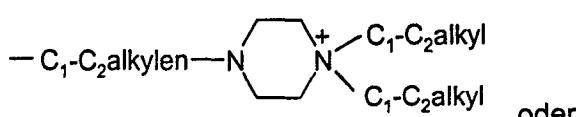
**[0047]** Eine ebenfalls wichtige Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub>, bevorzugt R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> und/oder R<sub>9</sub>, einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können.

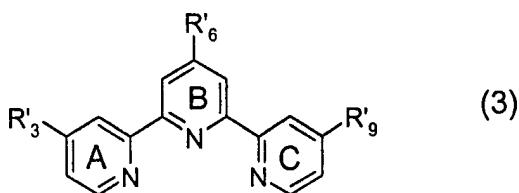
**[0048]** Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein.

**[0049]** Eine ebenfalls besonders wichtige Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub>, bevorzugt R<sub>3</sub>, R<sub>6</sub> und/oder R<sub>9</sub>, einen Rest



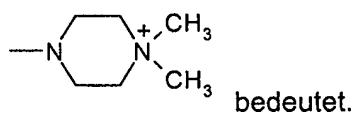
worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können.

**[0050]** Der Piperazinring kann gegebenenfalls auch substituiert sein. Bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3)

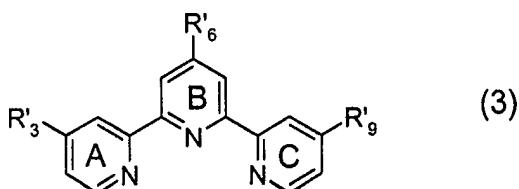


wobei für  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei  $R'_3$  und  $R'_9$  zusätzlich Wasserstoff sein können, ebenfalls mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass
- (ii) Y weder  $I^-$  noch  $Cl^-$  ist, falls  $Me\ Mn(II)$  ist,  $R'_3$  und  $R'_9$  Wasserstoff sind und  $R'_6$

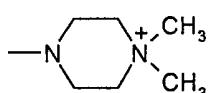


**[0051]** Mehr bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3)



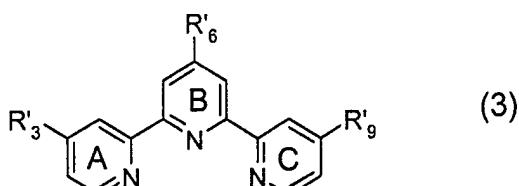
wobei für  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei  $R'_3$  und  $R'_9$  zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  einen Rest  $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ;  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1-C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-NR_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$ ;  $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$ , worin  $R_{13}$  und  $R_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen und dass
- (ii) Y weder  $I^-$  noch  $Cl^-$  ist, falls  $Me\ Mn(II)$  ist,  $R'_3$  und  $R'_9$  Wasserstoff sind und  $R'_6$



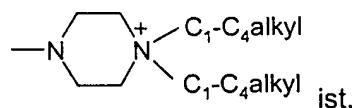
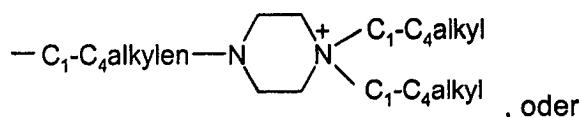
bedeutet.

**[0052]** Noch mehr bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3)



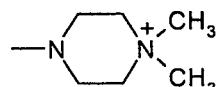
wobei für  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei  $R'_3$  und  $R'_9$  zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  einen der Reste



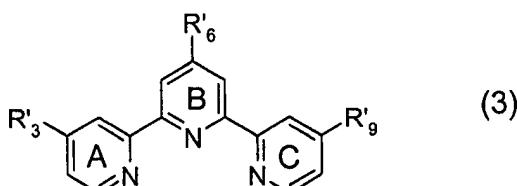
worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen und dass

(ii) Y weder I<sup>-</sup> noch Cl<sup>-</sup> ist, falls Me Mn(II) ist, R'<sub>3</sub> und R'<sub>9</sub> Wasserstoff sind und R'<sub>6</sub>



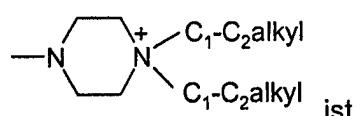
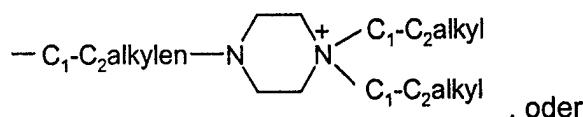
bedeutet.

**[0053]** Soeziell bevorzugt als Liganden L sind solche der Formel (3)



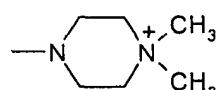
wobei für R'<sub>3</sub>, R'<sub>6</sub> und R'<sub>9</sub> die oben für R<sub>6</sub> angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, wobei R'<sub>3</sub> und R'<sub>9</sub> zusätzlich Wasserstoff sein können, mit der Massgabe, dass

(i) mindestens einer der Substituenten R'<sub>3</sub>, R'<sub>6</sub> und R'<sub>9</sub> einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellen und dass

(ii) Y weder I<sup>-</sup> noch Cl<sup>-</sup> ist, falls Me Mn(II) ist, R'<sub>3</sub> und R'<sub>9</sub> Wasserstoff sind und R'<sub>6</sub>

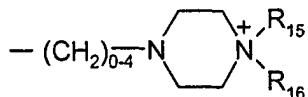


bedeutet.

**[0054]** Bevorzugt sind R'<sub>3</sub>, R'<sub>6</sub> und R'<sub>9</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro; -COOR<sub>12</sub> oder -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub>, worin R<sub>12</sub> jeweils Wasserstoff, ein Kation, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl ist; -SR<sub>13</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub> oder -OR<sub>13</sub>, worin R<sub>13</sub> jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl ist; -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> oder -NH-NH<sub>2</sub>; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N<sup>+</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind

oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-NR $_{14}$ R $_{15}$ , worin R $_{14}$  und R $_{15}$  die oben genannten Bedeutungen haben kann.

**[0055]** Insbesondere kann R' $_3$ , R' $_6$  und R' $_9$  einen Rest



worin R $_{15}$  und R $_{16}$  die oben genannten Bedeutungen haben und der Ring gegebenenfalls substituiert ist, bedeuten.

**[0056]** R' $_3$  und R' $_9$  können ebenfalls noch Wasserstoff sein.

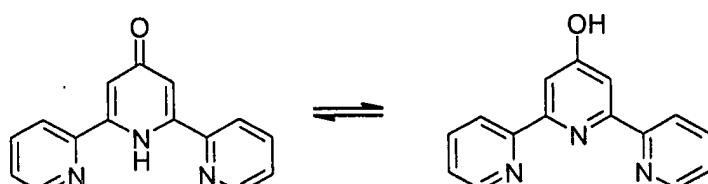
**[0057]** Bevorzugt sind Verbindungen, worin 1 quaternisiertes Stickstoffatom vorhanden ist.

**[0058]** Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen worin 2 oder 3 quaternisierte Stickstoffatome vorhanden sind.

**[0059]** Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin alle quaternisierte Stickstoffatome nicht direkt an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden sind.

**[0060]** Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) können in Analogie zu bekannten Verfahren erhalten werden. Man erhält sie auf an sich bekannte Art und Weise, indem man mindestens einen Liganden der Formel (2) im gewünschten molaren Verhältnis mit einer Metall-Verbindung, insbesondere einem Metallsalz, wie dem Chlorid, zum entsprechenden Metallkomplex umsetzt. Die Umsetzung erfolgt z.B. in einem Lösungsmittel, wie Wasser oder einem niederen Alkohol, wie Ethanol, bei einer Temperatur von beispielsweise 10 bis 60°C, insbesondere bei Raumtemperatur.

**[0061]** Liganden der Formel (2), welche durch Hydroxyl substituiert sind, können auch gemäss dem folgenden Schema als Verbindungen mit Pyridonstruktur formuliert werden:

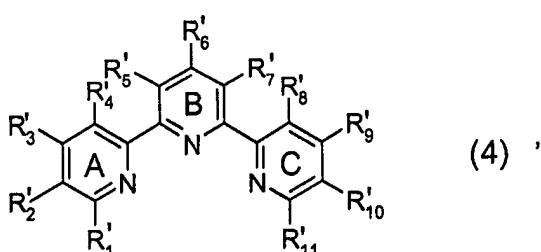


Terpyridin-4'-on-Gerüst

Terpyridin-4'-ol-Gerüst

**[0062]** Generell sind daher unter durch Hydroxyl substituierten Terpyridinen auch solche mit entsprechender Pyridon-Struktur zu verstehen.

**[0063]** Die Liganden der Formel (2) können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden. Hierzu kann man beispielsweise eine Verbindung der Formel (4)



welche keine quaternisierte Stickstoffatome enthält und worin R' $_1$ -R' $_{11}$  die für die Substituenten R $_1$ -R $_{11}$  angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben können,

mit der Ausnahme von quaternisierten Stickstoffatomen und der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten  $R'_1$ – $R'_{11}$  Halogen,  $NO_2$  oder  $OR_{18}$ , worin  $R_{18}$ – $SO_2CH_3$  oder Tosylat ist, enthält, bedeutet mit einer entsprechenden stöchiometrischen Menge einer Verbindung der Formel (5)

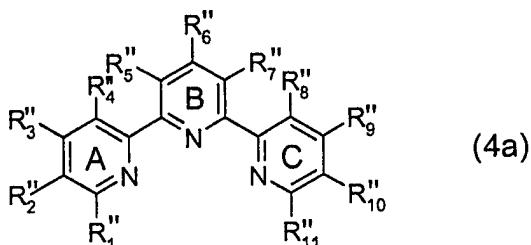
HNR (5),

wobei R eine der Bedeutungen von  $R_1$ – $R_{11}$  hat mit der Massgabe, dass diese eine quaternisierbare Stickstoffgruppe, welche nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden wird, enthält, umgesetzt. Die stöchiometrische Menge der Verbindung (5) richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Halogene,  $NO_2$  oder  $OR_{18}$ , worin  $R_{18}$  wie oben definiert ist, in der Verbindung der Formel (4). Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (4), welche 1, 2 oder 3 derartige Reste haben.

**[0064]** In einem weiteren Schritt wird das Reaktionsprodukt der Verbindung (4) und (5) mit bekannten Quaternisierungsmitteln, wie z.B. insbesondere Methyliodid oder Dimethylsulfat quaternisiert, so dass mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom vorliegt.

**[0065]** Es wurde nun gefunden, dass sich zur beschleunigten Substitution von Halogenid durch Amin am Terpyridingerüst auch katalytische Mengen an Nicht-Übergangsmetallsalzen wie z.B. Zink(II)-Salze verwenden lassen, was Reaktionsführung und Aufarbeitung wesentlich vereinfacht.

**[0066]** Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen Verbindungen der Formel (4a), welche Reaktionsprodukte der Verbindungen der Formel (4) mit den Verbindungen der Formel (5) sind, dar



worin  $R''_1$ – $R''_{11}$  die für die Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$  angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben können mit der Ausnahme von quaternisierten Stickstoffatomen und der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten  $R''_1$ – $R''_7$  eine quaternisierbare Stickstoffgruppe enthält, welche nicht direkt an einen der beiden Pyridinringe A und/oder B gebunden ist, enthält.

**[0067]** Die Verbindungen der Formel (4) können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Diese Verfahren sind beschrieben in K. T. Potts, D. Konwar, J. Org. Chem. 2000, 56, 4815–4816, E. C. Constable, M. D. Ward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 1405–1409, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, New. J. Chem. 1992, 16, 855–867, G. Lowe et al., J. Med. Chem. 1999, 42, 999–1006, E.C. Constable, P. Harveson, D.R. Smith, L. Whall, Polyhedron 1997, 16, 3615–3623, R. J. Sundberg, S. Jiang, Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 117–122, T. Sammakia, T. B. Hurley, J. Org. Chem. 2000, 65, 974–978 und J. Limburg et al., Science 1999, 283, 1524–1527

**[0068]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner die neuen Metallkomplexverbindungen der Formel (1a)

$[L_nMe_mX_p]^zY_q$  (1a),

worin Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

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

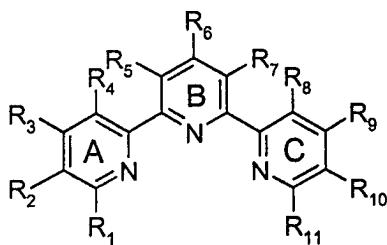
p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L ein Ligand der Formel (2a)



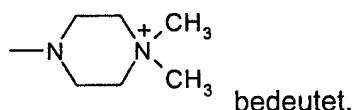
(2a)

ist, worin

$R_6$  gegebenenfalls substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro;  $-COOR_{12}$  oder  $-SO_3R_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-SR_{13}$ ,  $-SO_2R_{13}$  oder  $-OR_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-NR_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N[(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$ ;  $-N(R_{13})-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N[(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ;  $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$  oder  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet und

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Aryl sind, mit der Massgabe, dass

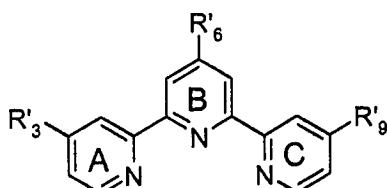
- (i) mindestens einer der Substituenten  $R_1\text{-}R_{11}$  ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass
- (ii)  $Y$  weder  $I^-$  noch  $Cl^-$  ist, falls  $Me$   $Mn$  ist,  $R_1\text{-}R_5$  und  $R_7\text{-}R_{11}$  Wasserstoff sind und  $R_6$



bedeutet.

**[0069]** Hierbei gelten für die Metallkomplexverbindungen der Formel (1a) die oben für die Verbindungen der Formel (1) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

**[0070]** Im Falle des Liganden L der Metallkomplexverbindungen der Formel (1a) handelt es sich insbesondere um eine Verbindung der Formel (3)



(3),

worin

$R'_6$   $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl; unsubstituiertes oder durch  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4$ -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro;  $-COOR_{12}$  oder  $-SO_3R_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation,  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-SR_{13}$ ,  $-SO_2R_{13}$  oder  $-OR_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-NR_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N[(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$ ;  $-N(R_{13})-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N[(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ;  $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$  oder  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  eine der obigen Bedeutungen haben kann und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann, und

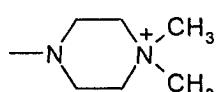
$R'_3$  und  $R'_9$  die oben angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff bedeuten, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  einen Rest  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ,  $-N(R_{13})-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ,  $-N[(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ,  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  die

oben angegebenen Bedeutungen hat und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder

$-NR_{14}R_{15}$ ,  $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ,  $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ,  $-N[(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$ ,  $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$  worin  $R_{13}$  und  $R_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellen und dass

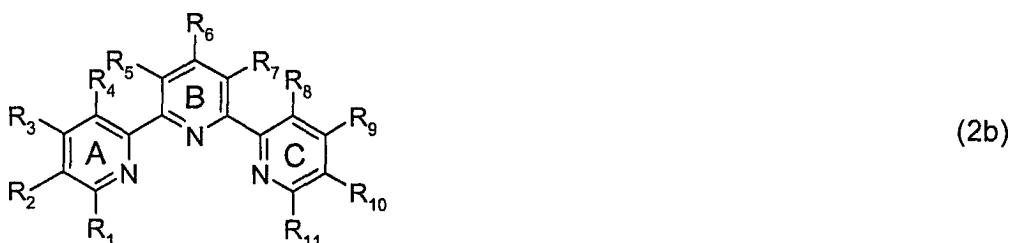
(i) Y weder  $I^-$  noch  $Cl^-$  ist, falls  $Me$   $Mn(II)$  ist,  $R'_3$  und  $R'_9$  Wasserstoff sind und  $R'_6$



bedeutet.

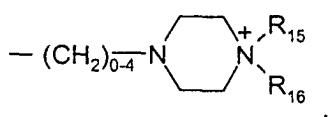
**[0071]** Hier gelten ebenfalls die oben für  $R'_6$  und  $R'_3$  und  $R'_9$  angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

**[0072]** Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen die neuen Liganden der Formel (2b)



dar, worin

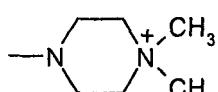
$R_6$  Cyano; Halogen; Nitro;  $-COOR_{12}$  oder  $-SO_3R_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-SR_{13}$ ,  $-SO_2R_{13}$  oder  $-OR_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-NR_{14}R_{15}$ ,  $-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ ,  $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}NR_{14}R_{15}$ ,  $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ ,  $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$  oder  $-N(R_{13})-N^+R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  eine der obigen Bedeutungen haben kann und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphin- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; oder einen Rest



worin der  $R_{15}$  und  $R_{16}$  die oben genannten Bedeutungen haben und der Ring gegebenenfalls substituiert sein kann, bedeutet und

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten  $R_1$ - $R_{11}$  ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass
- (ii) Y weder  $I^-$  noch  $Cl^-$  ist, falls  $R_1$ - $R_5$  und  $R_7$ - $R_{11}$  Wasserstoff sind und  $R_6$



bedeutet.

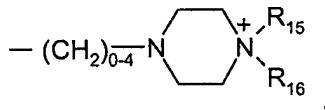
**[0073]** Hier gelten die oben für die Liganden der Formel (2) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

[0074] Bevorzugt sind Liganden der Formel (3)



worin

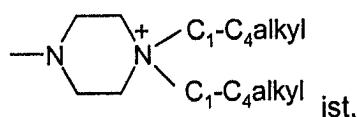
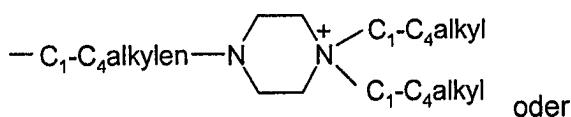
R'6 Cyano; Halogen; Nitro; -COOR<sub>12</sub> oder -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub>, worin R<sub>12</sub> jeweils Wasserstoff, ein Kation, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; -SR<sub>13</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub> oder -OR<sub>13</sub>, worin R<sub>13</sub> jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist; -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, -N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, -N(R<sub>13</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>, -N(R<sub>13</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, -N(R<sub>13</sub>)-N-R<sub>14</sub>R<sub>15</sub> oder -N(R<sub>13</sub>)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>13</sub> eine der obigen Bedeutungen haben kann und R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; oder einen Rest



worin R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> die oben genannten Bedeutungen, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, haben und der Ring gegebenenfalls substituiert sein kann, bedeutet und

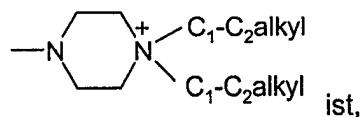
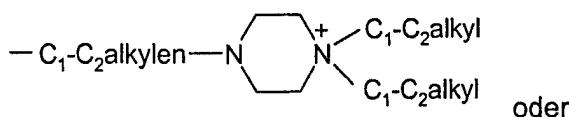
R'3 und R'9 die oben angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl bedeuten. Hier gelten ebenfalls die oben für R'6 und R'3 und R'9 für die Liganden der Metallkomplexverbindungen der Formel (3) angegebenen Bedeutungen, Massgaben und Bevorzugungen.

[0075] Speziell bevorzugte Liganden der Formel (3) sind dadurch gekennzeichnet, dass R'3, R'6 und R'9 die oben genannten Bedeutungen haben, und dass mindestens einer der Substituenten R'3, R'6 und R'9 einen Rest



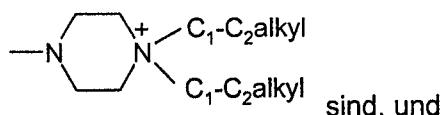
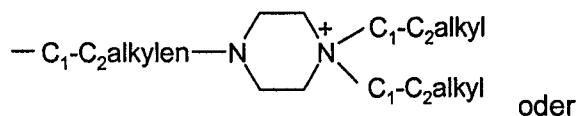
worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring gegebenenfalls substituiert sein kann.

[0076] Sehr speziell bevorzugte Liganden der Formel (3) sind dadurch gekennzeichnet, dass R'3, R'6 und R'9 die oben genannten Bedeutungen haben, und dass mindestens einer der Substituenten R'3, R'6 und R'9 einen Rest



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann und worin die unverzweigten Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Pipеразинring gegebenenfalls substituiert sein kann.

**[0077]** Noch spezieller bevorzugte Liganden der Formel (3) sind dadurch gekennzeichnet, dass R'<sub>3</sub> und/oder R'<sub>9</sub> einen Rest



R'<sub>6</sub> OH ist.

**[0078]** Bevorzugt finden die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) Verwendung zusammen mit Persauerstoffverbindungen. Als Beispiele hierzu seien die folgenden Anwendungen genannt:

- Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial im Rahmen eines Waschprozesses,
- Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen beim Waschen von Textilmaterial,
- Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Kacheln oder Fliesen, z.B. zum Entfernen von Flecken, die durch Einwirkung von Schimmelpilzen entstanden sind ("mold stains"),
- Verwendung in Wasch- und Reinigungslösungen, die eine antibakterielle Wirkung zeigen.
- als Vorbehandlungsmittel für die Textibleiche,
- als Katalysatoren in selektiven Oxidationen im Rahmen der organischen Synthese,
- als Katalysator für die Abwasserbehandlung.

**[0079]** Eine weitere Verwendung betrifft die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen im Rahmen der Papierherstellung. Dies betrifft insbesondere das Bleichen der sog. Pulpe, wobei dieses gemäß hierzu üblichen Verfahren erfolgen kann. Ferner von Interesse ist die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von bedrucktem Altpapier.

**[0080]** Bevorzugt ist das Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial, die Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines Waschprozesses, oder das Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere Kacheln oder Fliesen. Die bevorzugten Metalle sind in diesem Fall Mangan und/oder Eisen.

**[0081]** Hervorzuheben ist, dass die Metallkomplexverbindungen z. B. beim Bleichen von Textilmaterial keinen nennenswerten Schaden an Fasern und Färbungen verursachen.

**[0082]** Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte werden in der Regel so ausgeführt, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 75, insbesondere 3 bis 50 mg, pro Liter Waschflotte, einer oder mehrerer Metallkomplexverbindungen der Formel (1) zusetzt. Alternativ kann man ein Waschmittel zusetzen, welches schon einen oder zwei Metallkomplexverbindungen enthält. Selbstverständlich können in dieser wie auch in den anderen Anwendungen die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) auch alternativ *in situ* gebildet werden, wobei man das Metallsalz (z.B. Mangan(II)-Salz, wie Mangan(II)-Chlorid und/oder Eisen(II)-Salz, wie Ei-

sen(II)-Chlorid) und den Liganden in den gewünschten molaren Verhältnissen zugibt.

**[0083]** Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein kombiniertes Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen und gleichzeitigem Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial. Dazu werden Mischungen von Metallkomplexen der Formel (1) verwendet, insbesondere Mischungen von Mangankomplexen der Formel (1) mit Eisenkomplexen der Formel (1). Besonders bevorzugt sind Mischungen von Mangankomplexe der Formel (1) mit Eisenkomplexe der Formel (1'), welche der Formel (1) entspricht, jedoch keine quaternisierte Stickstoffatome enthält. Verfahren zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen in einer Waschflotte werden in der Regel so ausgeführt, dass man der Waschflotte, die ein peroxidhaltiges Waschmittel enthält, 0,1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 75, insbesondere 3 bis 50 mg, pro Liter Waschflotte, die Mischung von quaternisierten Mangankomplexen der Formel (1) und die nicht quaternisierten Eisenkomplexe der Formel (1') zusetzt. Alternativ kann auch ein Mittel zugesetzt werden, welches die entsprechende Metallkomplexmischung schon enthält. Selbstverständlich können in dieser wie auch in den anderen Anwendungen die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) auch alternativ *in situ* gebildet werden, wobei man das Metallsalz (z.B. Mangan(II)-Salz, wie Mangan(II)-Chlorid und/oder Eisen(II)-Salz, wie Eisen(II)-Chlorid) und den Liganden in den gewünschten molaren Verhältnissen zugibt.

**[0084]** Bestandteil der vorliegenden Erfindung sind Mischungen von Mangankomplexen der Formel (I) mit Eisenkomplexen der Formel (I'). Die Verbindungen der Formel (1') entsprechen denjenigen der Formel (1), jedoch sind keine quaternisierten Stickstoffatome enthalten.

**[0085]** Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0–50 %, vorzugsweise 0–30 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0–70 %, vorzugsweise 0–50 %, C) einer Buildersubstanz,
- III) 1–99 %, vorzugsweise 1–50 %, D) eines Peroxids oder einer ein Peroxid bildenden Substanz, und
- IV) E) Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0,5–50, vorzugsweise 1–30 mg/L Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0,5 bis 20 g/L des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt.

**[0086]** Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0–50 %, vorzugsweise 0–30 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0–70 %, vorzugsweise 0–50 %, C) einer Buildersubstanz,
- III) 0–10 %, vorzugsweise 0–5 % Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate),
- IV) 1–99 %, vorzugsweise 1–50 %, D) eines Peroxids oder einer ein Peroxid bildenden Substanz, und
- V) E) Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0,5–50, vorzugsweise 1–30 mg/L Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0,5 bis 20 g/L des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt.

**[0087]** Die obigen Prozentangaben sind jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Bevorzugt enthalten die Mittel 0,005–2 % einer Metallkomplexverbindung der Formel (1), insbesondere 0,01–1 % und vorzugsweise 0,05 bis 1 %.

**[0088]** Falls die erfindungsgemässen Mittel eine Komponente A) und/oder B) enthalten, so ist deren Menge vorzugsweise 1–50 %, insbesondere 1–30 %.

**[0089]** Falls die erfindungsgemässen Mittel eine Komponente C) enthalten, so ist deren Menge vorzugsweise 1–70 %, insbesondere 1–50 %. Besonders bevorzugt ist eine Menge von 5 bis 50 % und insbesondere eine Menge von 10 bis 50 %.

**[0090]** Entsprechende Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichverfahren werden in der Regel so ausgeführt, dass man eine wässrige Flotte verwendet, die ein Peroxid enthält und 0,1–200 mg einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1) pro Liter Flotte. Vorzugsweise enthält die Flotte 1 bis 30 mg der Verbindung der Formel (1) pro Liter Flotte.

**[0091]** Das erfindungsgemässen Mittel kann z.B. ein peroxidhaltiges Vollwaschmittel oder ein separates Bleichzusatzmittel sein. Ein Bleichzusatzmittel findet Verwendung bei der Entfernung von farbigen Anschmutzungen auf Textil in einer separaten Flotte, bevor die Kleider mit einem bleichmittelfreien Waschmittel gewaschen werden. Ein Bleichzusatzmittel kann auch in einer Flotte zusammen mit einem bleichmittelfreien Wasch-

mittel eingesetzt werden.

**[0092]** Granulate können z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühgetrocknen einer wässrigen Anschlammung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugibt und alles miteinander vermischt. Man kann auch die Komponente E) zu einer wässrigen Anschlammung, enthaltend die Komponenten A), B) und C), zugeben, danach sprühgetrocknen und dann die Komponente D) mit der trockenen Masse vermischen.

**[0093]** Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlammung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlammung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt.

**[0094]** Es ist auch möglich, alle Komponenten trocken zu mischen.

**[0095]** Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein. Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12–22 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10–20 C-Atome besitzt.

**[0096]** Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9–15 C-Atomen im Alkylrest. Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

**[0097]** Das anionischen Tensid kann z.B. ein Alkylbenzolsulfonat, ein Alkylsulfat, ein Alkylethersulfat, ein Olefinsulfonat, ein Alkansulfonat, ein Salz einer Fettsäure, ein Alkyl- oder Alkenylethercarboxylat oder ein  $\alpha$ -Sulfosatz einer Fettsäure oder ein Ester davon. Bevorzugt sind Alkylbenzolsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylsulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, und Salze einer Fettsäure, welche von Palmöl oder Talg abstammt und 8 bis 18 Kohlenstoffatome besitzt. Die durchschnittliche molare Anzahl an Ethylenoxid, welche an die Alkylethersulfate addiert werden, ist vorzugsweise 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10. Die Salze stammen vorzugsweise vom Alkalimetallen, wie Natrium oder Kalium, insbesondere Kalium. Sehr bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel  $R-CO(R_1)CH_2COOM_1$ , worin R Alkyl oder Alkenyl mit 9–17 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest,  $R_1 C_1-C_4$  Alkyl und  $M_1$  ein Alkalimetall, insbesondere Natrium bedeuten.

**[0098]** Das nichtionische Tensid kann z.B. ein primäres oder sekundäres Alkoholethoxylat, insbesondere die  $C_8-C_{20}$  aliphatischen Alkohole, welche mit durchschnittlich 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert sind, und mehr bevorzugt die  $C_{10}-C_{15}$  primären oder sekundären aliphatischen Alkohole, welche mit durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert sind. Nicht-ethoxylierte nichtionische Tenside umfassen Alkylpolyglycoside, Glycerolmonoether, und Polyhydroxyamid (Glucamid).

**[0099]** Die Gesamtmenge an anionischem Tensid und nichtionischem Tensid ist bevorzugterweise 5–50 Gewichts-%, mehr bevorzugt 5–40 Gewichts-% und noch mehr bevorzugt 5–30 Gewichts-%. Diese Tenside werden bevorzugterweise mit einer unteren Grenze von 10 Gewichts-% eingesetzt.

**[0100]** Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel  $R_{19}-CO-N(R_{20})-CH_2COOM^1$ , worin  $R_{19}$  Alkyl oder Alkenyl mit 8–18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest,  $R_{20} C_1-C_4$ -Alkyl und  $M^1$  ein Alkalimetall bedeutet.

**[0101]** Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3–8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9–15 C-Atome besitzt, sein.

**[0102]** Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Tripolyphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

**[0103]** Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel  $NaHSi_tO_{2t+1}\cdot pH_2O$  oder  $Na_2Si_tO_{2t+1}\cdot pH_2O$ , worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

**[0104]** Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

**[0105]** Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymers mit Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrolotriessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure sowie Ethyldiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch in der enantiomerenreinen (S,S)-Form.

**[0106]** Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrolotris(methylenphosphonsäure), Ethyldiamintetramethylenphosphonsäure, Hexamethylendiamin-N,N,N',N' tetrakis methanphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, sowie die Salze davon.

**[0107]** Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide (wie Natriumperoxide) in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschtemperaturen, beispielsweise bei 5 bis 95°C bleichen.

**[0108]** Bevorzugterweise handelt es sich bei den organischen Peroxiden z.B. Monoperoxide oder Polyperoxide mit mindestens 3, bevorzugterweise 6–20, mehr bevorzugt 6–12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette; bevorzugterweise handelt es sich um Diperoxydicarboxylate mit 6–12 Kohlenstoffatomen, wie Diperoxyperacetate, Diperoxypersebacate, Diperoxyphthalate und/oder Diperoxydodecanedioate, wobei die korrespondierenden freien Säuren von besonderem Interesse sind.

**[0109]** Speziell bevorzugt sind Mono- oder Polyperoxide, insbesondere organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxycapronsäure, Peroxybenzoësäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxynonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

**[0110]** Die Menge an Peroxiden ist bevorzugterweise 0.5–30 Gewichts-%, mehr bevorzugt 1–20 Gewichts-% und noch mehr bevorzugt 1–15 Gewichts-%. Für den Fall, dass ein Peroxid verwendet wird, ist die untere Grenze bevorzugterweise 2 Gewichts-%, mehr bevorzugt 5 Gewichts-%.

**[0111]** Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate und/oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

**[0112]** Die Zugabe der Peroxide zu dem Mittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z. B. mit Hilfe eines Schnekkendosiersystems und/oder eines Fliessbettmischers.

**[0113]** Die Mittel können zusätzlich zu der erfindungsgemässen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranyl biphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

**[0114]** Ferner können die Mittel Suspendiermittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, Salze zur pH-Regulierung, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, z. B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, beispielsweise Smectit; Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuancermittel enthalten. Diese Bestandteile sollten insbesondere stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein. Solche Mittel können z.B. in einer Menge von 0.1–20 Gewichts-%, bevorzugt 0.5–10 Gewichts-%, mehr bevorzugt 0.5–5 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung vorhanden sein.

**[0115]** Ausserdem können die Mittel gegebenenfalls Enzyme enthalten. Enzyme können den Mitteln für die Fleckenentfernung zugegeben werden. Die Enzyme verbessern üblicherweise die Leistung bezüglich Flecken auf Protein- oder Stärkebasis, wie solche, welche durch Blut, Milch, Gras oder Fruchtsäfte verursacht werden. Bevorzugte Enzyme sind Cellulasen, Proteasen, Amylasen und Lipasen. Bevorzugte Enzyme sind Cellulasen und Proteases, insbesondere Proteasen. Cellulasen sind Enzyme, welche auf Cellulose und dessen Derivate reagieren, indem sie diese zu Glukose, Cellobiose, Cellooligosaccharide hydrolysieren. Cellulasen entfernen Schmutz und haben den Effekt, die Rauheit des Griffes zu mildern.

**[0116]** Beispiele von Enzymen, welche benutzt werden können umfassen, ohne auf diese beschränkt zu werden, die folgenden:

Proteasen wie in US-B-6,242,405, column 14, lines 21–32 genannt;

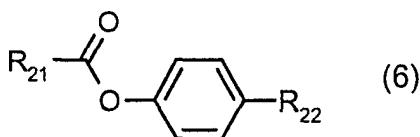
Lipasen wie in US-B-6,242,405, column 14, lines 33–46 genannt;

Amylasen wie in US-B-6,242,405, column 14, lines 47–56 genannt; und

Cellulasen wie in US-B-6,242,405, column 14, lines 57–64 genannt.

**[0117]** Die Enzyme sind gegebenenfalls im Mittel vorhanden. Falls Enzyme eingesetzt werden, so sind diese Enzyme normalerweise in einer Menge von 0.01–5 Gewichts-%, bevorzugt 0.05–5 Gewichts-% und mehr bevorzugt 0.1–4 Gewichts-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Mittels vorhanden.

**[0118]** Zusätzlich zu dem Bleichkatalysator gemäss Formel (1) können weitere als bleichaktivierende Wirkstoffe bekannte Übergangsmetallsalze beziehungsweise -komplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heisst Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzo- und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N,N-diacyetyl-N,N-dimethyl-harnstoff (DDU), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), Verbindungen der Formel (6):



worin  $R_{21}$  ein Sulfonat-, eine Carbonsäure- oder eine Carboxylat-Gruppe ist, und worin  $R_{22}$  lineares oder verzweigtes ( $C_7$ - $C_{15}$ )-Alkyl ist, speziell Aktivatoren, die bekannt sind unter den Namen SNOBS, SLOBS und DOBA, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit und acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Sucrosepolyacetat (SUPA), Pentaacetylfructase, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Weiter kommen Nitrilverbindungen, die mit Peroxiden Periminsäuren bilden, als Bleichaktivatoren in Betracht.

**[0119]** Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemäßen Mitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschflotte befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone oder Polyvinylpyridin-N-oxide, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0.05 bis 5 Gew. %, vor allem 0.2 bis 1.7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

**[0120]** Die Waschmittelzusammensetzungen können eine Reihe von physikalischen Formen, wie Pulver, Granulat, Tablette oder flüssige Form annehmen. Beispiele für konventionelle Pulver sind "heavy-duty"-Waschmittel, Kompakt- oder Superkompakt "heavy-duty"-Waschmittel und Tabletten, wie „heavy-duty"-Waschmittel-tabletten. Eine wichtige physikalische Form ist die sogenannte konzentrierte Granulatform, welche geeignet ist um zu einer Waschmaschine zugegeben zu werden.

**[0121]** Ebenfalls von Wichtigkeit sind die sogenannten Kompakt-(oder Superkompakt)-waschmittel. Auf dem Gebiet der Waschmittelherstellung hat sich kürzlich ein Trend in Richtung der Herstellung der Kompaktwaschmittel, welche eine erhöhte Menge an Wirksubstanz enthalten, entwickelt. Um den Energieverbrauch während des Waschprozesses zu minimieren, müssen die Kompaktwaschmittel bei einer Temperatur so um 40°C, oder sogar bei Raumtemperatur, also 25°C, effizient wirken. Derartige Waschmittel enthalten normalerweise eine geringe Menge an Füllmitteln oder Prozesshilfsmittel, wie Natriumsulfat oder Natriumchlorid. Die Menge an derartigen Füllmitteln liegt normalerweise zwischen 0–10 Gewichts-%, bevorzugt 0–5 Gewichts-%, mehr bevorzugt 0–1 Gewichts-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Waschmittels. Derartige Waschmittel haben normalerweise eine Schüttdichte von 650–1000 g/l, bevorzugt 700–1000 g/l und speziell bevorzugt 750–1000 g/l.

**[0122]** Die Waschmittel können auch in Form von Tabletten vorliegen. Die relevanten Eigenschaften von Ta-

bletten sind die einfache Dosierung und die praktische Handhabung. Tabletten sind die kompakteste Darreichungsform von festen Waschmitteln und haben eine Schüttdichte von z.B. 0.9 bis 1.3 kg/liter. Um eine schnelle Auflösung zu ermöglichen enthalten Textilwaschmitteltabletten üblicherweise spezielle Auflösehilfsmittel:

- Effervescentien wie Carbonat/Hydrogencarbonat/Citronensäure;
- Quellmittel, wie Cellulose, Carboxymethylcellulose, vernetztes Poly(N-vinylpyrrollidon);
- schnell auflösende Materialien wie Na (K)-acetat, oder Na (K)-citrat;
- schnell lösliche wasserlösliche erstarrte Coatings wie Dicarboxysäuren.

**[0123]** Die Tabletten können auch Kombinationen von den oben aufgeführten Auflösehilfsmittel enthalten.

**[0124]** Das Waschmittel kann auch als eine wässrige Lösung, welches 5–50 %, bevorzugt 10–35 % Wasser oder als nichtwässriges flüssiges Waschmittel, welches nicht mehr als 5, bevorzugt 0–1 Gew.-% Wasser, enthält.

**[0125]** Nichtwässrige flüssige Waschmittelformulierungen können auch andere Lösungsmittel as carrier enthalten. Niedermolekulare primäre oder sekundäre Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, und Isopropanol sind geeignet. Monohydriache Alkohole sind bevorzugt um Tenside zu solubilisieren, aber auch Polyole, wie solche, die 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatome besitzen und von 2 bis etwa 6 Hydroxygruppe tragen (z.B., 1,3-Propandiol, Ethyleneglycol, Glycerin, and 1,2-Propandiol) können ebenfalls verwendet werden. Die Zusammensetzungen können von 5% bis 90%, typischerweise 10% bis 50% solcher Carrier enthalten. Die Waschmittel können auch als sogenannte "unit liquid dose" Formulierungen vorliegen.

**[0126]** Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung sind Granulate, welche die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten, und die geeignet sind, um in ein pulver- oder granulatförmiges Wasch-, Reinigungs- oder Bleichmittel eingearbeitet zu werden. Solche Granulate enthalten vorzugsweise:

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

**[0127]** Als Bindemittel (b) kommen wasserlösliche, dispergierbare oder in Wasser emulgierbare, anionische Dispergatoren, nichtionische Dispergatoren, Polymere und Wachse in Betracht.

**[0128]** Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich z. B. um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiermittel für Farbstoffe, Pigmente etc. Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit ggf. chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und ggf. Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkylnaphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkylnaphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salze von Dialkylsulfobersteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfosäuren.

**[0129]** Besonders geeignete anionische Dispergatoren sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkylnaphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

**[0130]** Geeignete nichtionische Dispergatoren sind vor allem in Wasser emulgierbare, dispergierbare, oder lösliche Verbindungen mit einem Schmelzpunkt von vorzugsweise mindestens 35°C. Es handelt sich zum Beispiel um folgende Verbindungen:

1. Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, vor allem Cetylalkohol,
2. Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 80 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, wobei einzelne Ethylenoxideinheiten durch substituierte Epoxide, wie Styroloxid und/oder Propylenoxid ersetzt sein können, an höhere ungesättigte oder gesättigte Monoalkohole, Fettsäuren, Fettamine oder Fettamide mit 8 bis 22 C-Atomen oder an Benzylalkohole, Phenylphenole, Benzylphenole oder Alkylphenole, deren Alkyl-

- reste mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweisen,  
 3. Alkylenoxid-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate),  
 4. Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylen diamin,  
 5. Umsetzungsprodukte aus einer 8 bis 22 C-Atome aufweisenden Fettsäure und einem primären oder sekundären, mindestens eine Hydroxyniederalkyl- oder Niederalkoxyniederalkylgruppe aufweisenden Amin oder Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte dieser hydroxylgruppenhaltigen Umsetzungsprodukte,  
 6. Sorbitanester, vorzugsweise mit langkettigen Estergruppen, oder ethoxylierte Sorbitanester, wie z. B. Polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat mit 4 bis 10 Ethylenoxideinheiten oder Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten,  
 7. Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an einen drei- bis sechswertigen aliphatischen Alkohol von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Glycerin oder Pentaerythrit, und  
 8. Fettalkoholpolyglykolmischether, insbesondere Anlagerungsprodukte von 3 bis 30 Mol Ethylenoxid und 3 bis 30 Mol Propylenoxid an aliphatische Monoalkohole von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

**[0131]** Besonders geeignete nichtionogene Dispergatoren sind Tenside der Formel



worin

$R_{23}$  C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl;

$R_{24}$  Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; einen cycloaliphatischen Rest mit mindestens 6 C-Atomen oder Benzyl;

"Alkylen" einen Alkylenrest von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und

n eine Zahl von 1 bis 60

bedeuten.

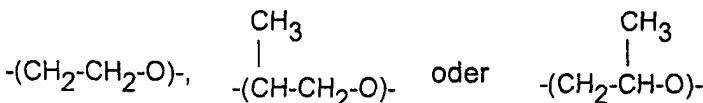
**[0132]** Die Substituenten  $R_{23}$  und  $R_{24}$  in der Formel (7) stellen vorteilhafterweise den Kohlenwasserstoffrest eines ungesättigten oder vorzugsweise gesättigten aliphatischen Monoalkohols mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen dar. Der Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise bedeuten  $R_{23}$  und  $R_{24}$  unabhängig voneinander je einen Alkylrest mit 9 bis 14 C-Atomen.

**[0133]** Als aliphatische gesättigte Monoalkohole können natürliche Alkohole, wie z.B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, sowie synthetische Alkohole, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 1,1,3,3-Tetramethylbutanol, Octan-2-ol, Isononylalkohol, Trimethylhexanol, Trimethylnonylalkohol, Decanol, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Oxoalkohol, Tridecylalkohol, Isotridecylalkohol oder lineare primäre Alkohole (Alfol) mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht kommen. Einige Vertreter dieser Alfol sind Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) oder Alfol (16-18). ("Alfol" ist ein eingetragenes Warenzeichen).

**[0134]** Ungesättigte aliphatische Monoalkohole sind beispielsweise Dodecenylalkohol, Hexadecenylalkohol oder Oleylalkohol.

**[0135]** Die Alkoholreste können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Komponenten vorhanden sein, wie z.B. Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenylgruppen, die sich von Sojafettsäuren, Palmkernfettsäuren oder Talgölen ableiten.

**[0136]** (Alkylen-O)-Ketten sind bevorzugt zweiwertige Reste der Formeln



**[0137]** Beispiele für einen cycloaliphatischen Rest sind Cycloheptyl, Cyclooctyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

**[0138]** Vorzugsweise kommen als nichtionogene Dispergatoren Tenside der Formel



in Betracht, worin

$R_{25}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl;

$R_{26}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;

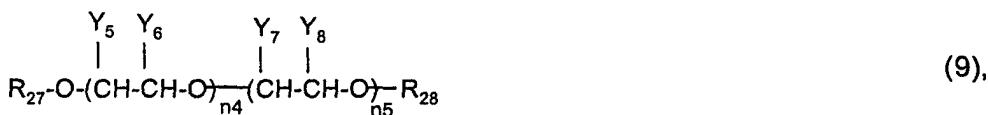
$Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$ , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

$n_2$  eine Zahl von 0 bis 8; und

$n_3$  eine Zahl von 2 bis 40;

bedeuten.

**[0139]** Weitere wichtige nichtionogene Dispergatoren entsprechen der Formel



worin

$R_{27}$   $C_9$ - $C_{14}$ -Alkyl;

$R_{28}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;

$Y_5$ ,  $Y_6$ ,  $Y_7$  und  $Y_8$ , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, wobei einen der Reste  $Y_5$ ,  $Y_6$  bzw.  $Y_7$ ,  $Y_8$  immer Wasserstoff ist; und

$n_4$  und  $n_5$ , unabhängig voneinander, eine ganze Zahl von 4 bis 8; bedeuten.

**[0140]** Die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (7) bis (9) können als Gemische eingesetzt werden. So kommen beispielsweise als Tensidgemische nicht-endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (7), z.B. Verbindungen der Formel (7), worin

$R_{23}$   $C_8$ - $C_{22}$ -Alkyl,

$R_{24}$  Wasserstoff und

die Alkylen-O-Kette den Rest  $-(CH_2-CH_2-O)-$

bedeuten sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholethoxylate der Formel (9) in Betracht.

**[0141]** Als Beispiele für die nichtionogenen Dispergatoren der Formeln (7), (8) oder (9) sind Umsetzungsprodukte eines  $C_{10}$ - $C_{13}$ -Fettalkohols, z.B. eines  $C_{13}$ -Oxoalkohols mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder das Umsetzungsprodukt aus einem Mol eines  $C_{13}$ -Fettalkohols mit 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Butylenoxid zu nennen, wobei die Additionsprodukte jeweils mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Butyl, endgruppenverschlossen sein können.

**[0142]** Diese Dispergatoren können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Dispergatoren verwendet werden.

**[0143]** Anstelle von oder zusätzlich zu dem anionischen oder nichtionischen Dispergator können die erfundungsgemäßen Granulate ein wasserlösliches organisches Polymer als Bindemittel enthalten. Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden.

**[0144]** Als wasserlösliche Polymere kommen z. B. Polyethylenglykole, Copolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyridin-N-oxide, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen  $\alpha$ -Olefinen, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidonen und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonatsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage.

**[0145]** Unter diesen organischen Polymeren sind Polyethylenglykole, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Copolymere aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate besonders bevorzugt.

**[0146]** Als wasseremulgierbare oder wasserdispergierbare Bindemittel kommen auch Paraffinwachse in Betracht.

**[0147]** Als Umhüllungsmaterialien (c) kommen vor allem wasserlösliche und wasserdispergierbare Polymere und Wachse in Betracht. Unter diesen sind Polyethylenglykole, Polyamide, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate, Paraffine, Fettsäuren, Copolymeren aus Ethylacrylat mit Methacrylat und Methacrylsäure und Polymethacrylate bevorzugt.

**[0148]** Als weitere Zusatzstoffe (d) kommen z.B. Netzmittel, Entstäuber, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger, optische Aufheller und Sequestermittel in Betracht.

**[0149]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate erfolgt z. B. ausgehend von:

- a) einer Lösung oder Suspension mit anschliessendem Trocknungs-/Formgebungsschritt oder
- b) einer Suspension des Wirkstoffes in einer Schmelze mit anschliessender Formgebung und Erstarrung.

**[0150]** a) Man löst zunächst den anionischen oder nichtionischen Dispergator und/oder das Polymer und gegebenenfalls die weiteren Zusätze in Wasser und röhrt, gegebenenfalls unter Erwärmen, solange, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Anschliessend wird in dieser wässrigen Lösung der erfindungsgemäße Katalysator gelöst oder suspendiert. Der Feststoffgehalt der Lösung sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew. %, vor allem 40 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 200 mPas.

**[0151]** Der so zubereiteten wässrigen Lösung, enthaltend den erfindungsgemäßen Katalysator wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden. Zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Lösung sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprührocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

**[0152]** Geeignet sind insbesondere Sprührocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heißer Luft gesprührt wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt z.B. mit Einstoff- oder 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprührocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitsteilchen mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluid-Spray). Die aus einem konventionellen Sprührocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel (< 100µm) können gegebenenfalls nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprührockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden.

**[0153]** Den Lösungen, enthaltend den erfindungsgemäßen Katalysator, Bindemittel und weitere Zusätze, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen. Ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen, bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt.

**[0154]** Falls erforderlich, werden die im Sprührockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B. durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung gelöst und anschliessend nochmals granuliert.

**[0155]** Eine weitere Herstellungsmethode gemäss a) ist ein Verfahren wobei das Polymer mit Wasser gemischt wird und anschliessend der Katalysator in die Polymerlösung gelöst/suspendiert wird. Hiermit wird eine wässrige Phase gebildet wobei der erfindungsgemäße Katalysator homogen in dieser Phase verteilt ist. Zur gleichen Zeit oder anschliessend wird die wässrige Phase in eine Flüssigkeit, die nicht mit Wasser mischbar ist, dispergiert in Anwesenheit eines Dispersionsstabilisators damit eine stabile Dispersion gebildet wird. Anschliessend wird das Wasser aus der Dispersion entfernt durch Destillation wobei im wesentlichen trockene Teilchen gebildet werden. In diesen Teilchen ist der Katalysator homogen in der Polymermatrix verteilt.

**[0156]** Die erfindungsgemäßen Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar. Sie können in der gewünschten Konzentration des erfindungsgemäßen Katalysators direkt einer Formulierung, wie einer Waschmittelformulierung, zugesetzt werden.

**[0157]** Soll der farbige Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs"), bzw. durch Zusatz eines weissen Pigmentes (z.B.  $\text{TiO}_2$ ) in die Formulierung des Granulats erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-A-0 323 407 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken.

**[0158]** b) Der erfindungsgemäss Katalysator wird vor der Schmelzgranulierung in einem separaten Schritt getrocknet und, falls erforderlich, in einer Mühle trocken gemahlen, so dass alle Feststoffpartikel  $< 50\mu\text{m}$  gross sind. Die Trocknung erfolgt in einer für diesen Zweck üblichen Anlage, z. B. in einem Schaufeltrockner, Vakumschrank oder Gefriertrockner.

**[0159]** Der feinkörnige Katalysator wird in der Schmelze des Trägermaterials suspendiert und homogenisiert. Die gewünschten Granulate werden aus der Suspension in einem Formgebungsschritt unter gleichzeitiger Erstarrung der Schmelze hergestellt. Die Wahl des geeigneten Schmelzgranulierungsverfahrens ist bedingt durch die gewünschte Grösse der Granulate. Prinzipiell eignen sich alle Verfahren, mit denen sich Granulate in einer Partikelgrösse zwischen 0,1 und 4 mm herstellen lassen. Dies sind Zertropfungsverfahren (mit Erstarrung auf einem Kühlband oder während einer freien Fall in kalter Luft), Schmelzprillierung (Kühlmedium Gas/Flüssigkeit), Schuppierung mit anschliessendem Zerkleinerungsschritt, wobei die Granulierungsanlage kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird.

**[0160]** Falls der farbige Aspekt der Granulate, die aus einer Schmelze hergestellt wurden, im Waschmittel unterdrückt werden soll, können neben dem Katalysator in der Schmelze auch weisse, bzw. farbige Pigmente suspendiert werden, die nach der Erstarrung dem Granulat den gewünschten Farbaspekt verleihen (z.B.  $\text{Ti}$ -tandioxyd).

**[0161]** Eventuell können die Granulate mit einem Umhüllungsmaterial umhüllt oder verkapselt werden. Als Methoden für diese Umhüllung kommen die üblichen Methoden sowie Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, wie z.B. in der EP-A-0 323 407 beschrieben, Koazervation, Komplexkoazervation und Oberflächenpolymerisation in Betracht.

**[0162]** Als Umhüllungsmaterialien (c) kommen z.B. wasserlösliche, -dispergierbare oder in Wasser emulgierbare Polymere und Wachse in Betracht.

**[0163]** Als weitere Zusatzstoffe (d) kommen z.B. Netzmittel, Entstäuber, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungbeschleuniger, optische Aufheller und Sequestermittel in Betracht.

**[0164]** Überraschenderweise haben die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) ausserdem eine deutlich verbesserte bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen, die sich z.B. auf Kacheln oder Fliesen befinden.

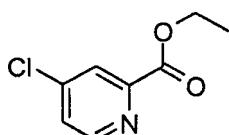
**[0165]** Die Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1) als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Kacheln oder Fliesen, ist daher von besonderem Interesse.

**[0166]** Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) besitzen ausserdem zusammen mit Persauerstoffverbindungen hervorragende antibakterielle Wirkung. Die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) zur Abtötung von Bakterien oder zum Schutz vor Befall mit diesen ist daher ebenfalls von Interesse.

**[0167]** Die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) eignen sich ausserdem hervorragend zur selektiven Oxidation im Rahmen der organischen Synthese. Hierbei handelt es sich im besonderen um die Oxidation von organischen Molekülen, wie z.B. Olefinen zu Epoxiden. Solche selektiven Transformationen werden insbesondere in der Prozesschemie benötigt. Die Verwendung der Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in selektiven Oxidationsreaktionen im Rahmen der organischen Synthese stellt daher einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

**[0168]** Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Temperaturen sind, falls nicht anders vermerkt, in Grad Celsius angegeben.

## Beispiel 1: 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester



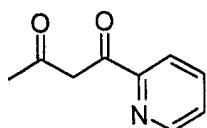
## a) Schritt 1:

**[0169]** Zu 295 ml (4.06 mol) Thionylchlorid werden unter Rühren bei 40°C 10.0 ml (0.130 mol) N,N-Dimethylformamid getropft. Anschliessend wird über eine halbe Stunde 100 g (0.812 mol) Picolinsäure zugegeben. Man erwärmt vorsichtig auf 70°C und röhrt bei dieser Temperatur während 24 Stunden, wobei die entstehenden Gase über eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche abgeleitet werden. Man engt ein, koevaporiert noch dreimal mit je 100 ml Toluol, verdünnt mit diesem Lösungsmittel auf 440 ml, und trägt die Lösung in ein Gemisch aus 120 ml abs. Ethanol und 120 ml Toluol ein. Die Mischung wird auf ca. die Hälfte des Volumens aufkonzentriert, auf 4°C gekühlt, abgenutscht und mit Toluol gewaschen. Man erhält 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylesterhydrochlorid als beiges, hygroskopisches Pulver.

## b) Schritt 2:

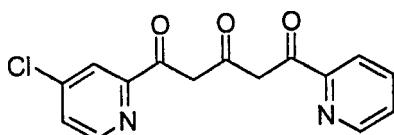
**[0170]** Das in Schritt 1 erhaltene Hydrochlorid wird in 300 ml Essigsäureethylester und 200 ml deionisiertem Wasser aufgenommen und mit 4N Natriumhydroxid-Lösung neutral gestellt. Nach Phasentrennung wird zweimal mit je 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Man erhält 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester als braunes Öl, welches bei Bedarf destillativ gereinigt werden kann.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.56 (d, 1H,  $J = 5.0$  Hz); 8.03 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz); 7.39 (dd, 1H,  $J = 5.4, 1.8$  Hz); 4.39 (q, 2H,  $J = 7.0$  Hz); 1.35 (t, 3H,  $J = 7.0$  Hz).

## Beispiel 2: 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion



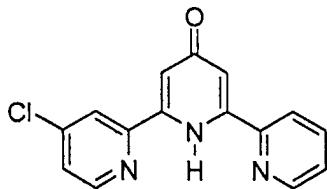
**[0171]** Zu einer Lösung von 20.42 g (300 mmol) Natriumethanolat in 300 ml abs. Tetrahydrofuran addiert man unter Argon eine Lösung von 8.71 g (150 mmol) trockenem Aceton in 100 ml abs. Tetrahydrofuran. Anschliessend wird eine Lösung von 22.68 g (150 mmol) Pyridin-2-carbonsäureethylester in 100 ml abs. Tetrahydrofuran innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Das Gemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur und vier Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Man engt am Rotationsverdampfer ein, versetzt mit 150 ml Wasser, und stellt mit Eisessig neutral. Man extrahiert zweimal mit Diethylether, vereinigt und trocknet (Natriumsulfat) die organischen Extrakte, und erhält nach Einengen am Rotationsverdampfer 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion als orangefarbenes Öl.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) für Enolautomer: 15.8–15.5 (br s, OH); 8.60–8.55 (dm, 1H); 8.20–7.95 (dm, 1H); 7.79–7.71 (tm, 1H); 7.35–7.29 (m, 1H); 6.74 (s, 1H); 2.15 (s, 3H). Ketautomer:  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei 4.20 ppm (Verhältnis Enol/Ketoform = 87:13).

## Beispiel 3: 1-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-5-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion



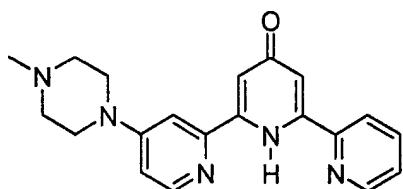
**[0172]** Zu 10.43 g (261 mmol, ca. 60 % Dispersion) Natriumhydrid in 200 ml abs. Tetrahydrofuran wird bei Siedetemperatur ein Gemisch aus 21.3 g (131 mmol) 1-Pyridin-2-yl-butan-1,3-dion und 36.3 g (196 mmol) 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester in 100 ml abs. Tetrahydrofuran innerhalb von zwei Stunden zugeropft. Man röhrt noch zwei Stunden bei 70°C nach, engt am Rotationsverdampfer ein, und gibt anschliessend bei 4°C vorsichtig 200 ml Wasser zu. Man stellt mit 5N Salzsäure neutral, und filtriert 1-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-5-(pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion als gelb-grünen Feststoff ab. Das getrocknete, schwerlösliche Produkt wird ohne besondere Reinigungsschritte weiterverarbeitet.

## Beispiel 4: 4-Chlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



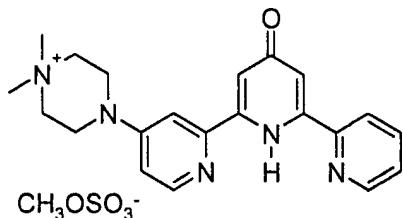
**[0173]** Zu wie vorstehend beschrieben erhaltenen 1-(4-Chlor-pyridin-2-yl)-5-pyridin-2-yl-pentan-1,3,5-trion in 100 ml Isopropanol gibt man 110 ml 25-prozentige Ammoniumhydroxid-Lösung und kocht für 4.5 Stunden am Rückfluss. Man stellt bei Raumtemperatur mit 6N Salzsäure auf pH = 5 und filtriert. Der Rückstand wird über Silikagel (Laufmittel: Chloroform/Methanol/Ammoniumhydroxid-Lösung 4:1:0.1) filtriert und eingeengt. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 4-Chlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on als grauen Feststoff, der ohne besondere Reinigungsschritte weiterverarbeitet wird.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 8.72–8.63 (m, 2H); 8.62–8.53 (m, 2H); 7.98 (ddd, 1H,  $J = 7.7, 7.7, 1.8$  Hz); 7.87 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz); 7.83 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz); 7.59 (dd, 1H,  $J = 5.4, 2.2$  Hz); 7.43–7.51 (m, 1H); 2.07 (s, 1H).

## Beispiel 5: 4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-1'H-(2,2';6',2")terpyridin-4'-on (Ligand L1)



**[0174]** Ein Gemisch aus 5.22 g (18.4 mmol) 4-Chlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on, 18.36 g (184 mmol, 20.4 ml) 1-Methyl-piperazin und 125 mg (0.92 mmol, 0.05 Äquivalente) Zink(II)-chlorid in 80 ml 2-Methyl-2-butanol wird für 30 Stunden am Rückfluss gekocht. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Man versetzt mit 100 ml Wasser und stellt mit konz. Salzsäure neutral. Nach viermaliger Extraktion mit Chloroform, Vereinigen und Trocknen (Natriumsulfat) der organischen Extrakte erhält man das Rohprodukt, welches anschliessend aus Acetonitril umkristallisiert wird. Man erhält 4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on als weissen Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.69 (d, 1H, 4.5 Hz); 8.32 (d, 1H,  $J = 5.9$  Hz); 7.92–7.74 (m, 2H); 7.37–7.30 (m, 1H); 7.20 (d, 1H,  $J = 2.3$  Hz); 7.01 (s, 1H); 6.98 (s, 1H); 6.71–6.63 (m, 1H); 3.45–3.35 (tm, 4H); 2.58–2.48 (tm, 4H); 2.32 (s, 3H).

## Beispiel 6: 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2"]terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat (Ligand L2)



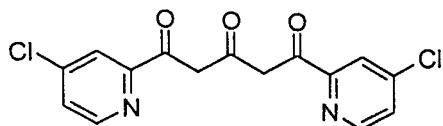
**[0175]** Zu einer Suspension von 1.22 g (3.5 mmol) 4-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 60 ml Aceton tropft man 0.33 ml (3.5 mmol, 442 mg) Dimethylsulfat zu. Nach 17 Stunden filtriert und wäscht (Aceton bzw. Dichlormethan) man das Rohprodukt, welches anschliessend aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2"]terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat als weissen Feststoff.  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_5\text{S} \cdot 0.09 \text{H}_2\text{O}$ , 475.17; berechnet C 55.61 H 5.77 N 14.74 S 6.75  $\text{H}_2\text{O}$  0.34; gefunden C 55.56 H 5.85 N 14.63 S 6.75  $\text{H}_2\text{O}$  0.33.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 8.31 (d, 1H,  $J = 4.1$  Hz); 7.76 (dd, 1H,  $J = 7.7$ ); 7.64 (d, 1H,  $J = 7.7$  Hz); 7.58 (d, 1H,  $J = 5.4$  Hz); 7.22 (dd, 1H,  $J = 7.2, 5.0$  Hz), 6.71 (s, 1H; 6.48 (dm, 1H); 6.46–6.39 (dm, 1H); 6.34 (dm, 1H); 3.67 (s, 3H); 3.48 (br s, 8H); 3.19 (s, 6H).

## Beispiel 7: Mangan(II)-Komplex mit 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2"]terpyridin-4-yl)-piperazin-1-ium methosulfat

**[0176]** Zu einer Suspension von 1,1-Dimethyl-4-(4'-oxo-1',4'-dihydro-[2,2';6',2"]terpyridin-4-yl)-piper-

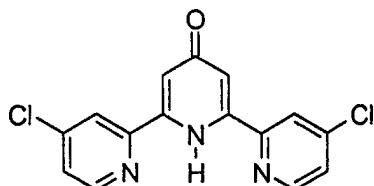
zin-1-ium methosulfat in 4 ml Methanol addiert man eine Lösung von 37.6 mg (0.19 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat in 4 ml Methanol. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer (30°C, 20 mbar Enddruck) eingeeengt. Man erhält den Mangankomplex der Formel  $C_{22}H_{27}Cl_2MnN_5O_5S \cdot 0.38 H_2O$  (Fw = 606.24) als gelbes Pulver; berechnet C 43.59 H 4.62 N 11.55 S 5.29 Cl 11.70 Mn 9.06  $H_2O$  1.13; gefunden C 43.54 H 4.50 N 11.73 S 5.07 Cl 11.69 Mn 9.06  $H_2O$  1.14. (Der Mangankomplex kann alternativ auch ohne Massenverlust durch eine Reaktion in Wasser gefolgt von einer Einengung der Lösung oder Lyophilisierung erhalten werden.)

Beispiel 8: 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion



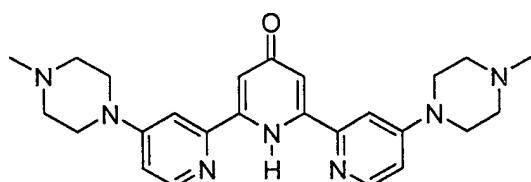
[0177] In einer Stickstoffatmosphäre werden 4 g (0.1 mol, ca. 60 % Dispersion) Natriumhydrid in 100 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei < 56°C tropft man innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 18.5 g (0.1 mol) 4-Chlor-pyridin-2-carbonsäureethylester und 2.32 g (0.04 mol) getrocknetem Aceton in 75 ml THF zu. Die rote Suspension wird sodann vorsichtig auf 900 ml Wasser gegossen. Man stellt mit 6N HCl neutral destilliert am Rotationsverdampfer Tetrahydrofuran ab, und filtriert das gebildete, gelbe bis beige 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion ab. Das getrocknete, schwerlösliche Produkt wird ohne besondere Reinigungs-schritte weiterverarbeitet. IR ( $cm^{-1}$ ): 1619 (m); 1564 (s); 1546 (s); 1440 (m); 1374 (s); 1156 (m); 822 (w).

Beispiel 9: 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



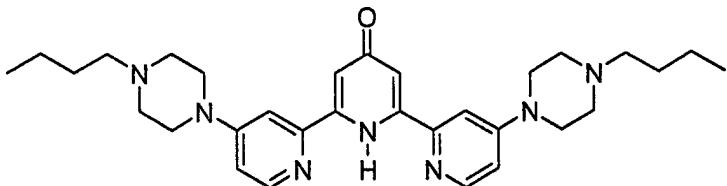
[0178] 38.5 g (0.114 mol) 1,5-Bis-(4-chlor-pyridin-2-yl)-pentan-1,3,5-trion werden in 1.25 L 2-Propanol suspendiert. Man addiert 60°C–70°C innerhalb von fünfeinhalb Stunden insgesamt 230 ml 25 % (w/w) Ammoniak-Lösung. Man kühl auf 4°C und filtriert das gebildete, weissliche 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on ab.  $^1H$ -NMR (360 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 8.65 (d, 2H, J = 5.4 Hz); 8.57 (d, 2H, J = 2.2 Hz); 7.82 (s, 2H); 7.59 (dd, 2H, J = 5.4, 2.2 Hz).

Beispiel 10: 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on (Ligand L3)



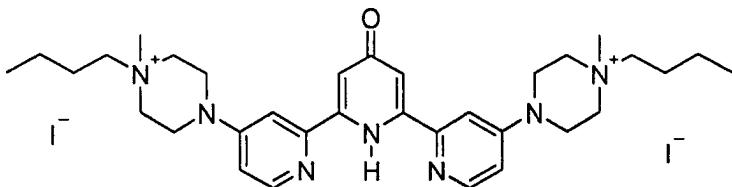
[0179] Ein Gemisch aus 10.89 g (34.2 mmol) 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on, 68.6 g (685 mmol, 76.1 ml) 1-Methyl-piperazin und 233 mg (1.71 mmol, 0.05 Äquivalente) Zink(II)-chlorid in 200 ml 2-Methyl-2-butanol wird für 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Man engt am Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Das Rohprodukt wird aus Essigsäureethylester/Methanol 33:1 (v/v) umkristallisiert. Man nimmt in 100 ml Wasser auf, stellt mit 4N Natronlauge auf pH = 8–9, und filtriert leicht beiges 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on ab.  $^1H$ -NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.32 (d, 2H, J = 5.9 Hz); 7.18 (dm, 2H); 6.93 (s, 2H); 6.66 (dd, 2H; J = 5.9, 2.3 Hz); 3.41–3.32 (tm, 8H); 2.55–2.44 (tm, 8H); 2.29 (s, 6H).

Beispiel 10a: 4,4"-bis-(4-Butyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



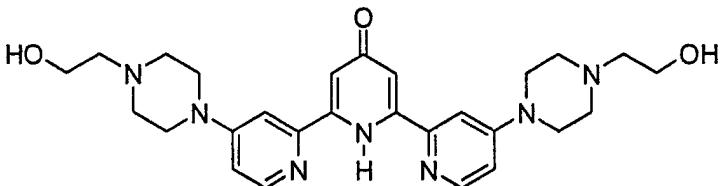
**[0180]** Eine Mischung von 1.12 g (3.52 mmol) 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on, 10.0 g (70 mmol) 1-Butyl-piperazin und 24 mg (0.18 mmol) Zn(II)-chlorid in 20 ml 2-Methyl-2-butanol wird für 18 Stunden am Rückfluss gekocht. Danach wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird aus einem Methanol/Wasser Gemisch umkristallisiert. Das gelbliche 4,4"-bis-(4-Butyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on wird erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.31 (d, 2H,  $J = 5.9$  Hz); 7.18 (sm, 2H); 6.94 (s, 2H); 6.65 (dd, 2H,  $J = 5.9, 1.8$  Hz); 3.39–3.31 (tm, 8H); 2.55–2.47 (tm, 8H); 2.36–2.28 (tm, 4H); 1.5–1.38 (m, 4H); 1.36–1.22 (m, 4H); 0.87 (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H).

Beispiel 10b: Zweifach-Quaternisierung von 4,4"-bis-(4-Butyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



**[0181]** 0.124 ml (1.99 mmol) Methyliodid werden tropfenweise zu einer Suspension von 568 mg (0.994 mmol) 4,4"-bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 18 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene weissliche Produkt ( $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{I}_2\text{N}_7\text{O}$ ) wird abgefiltert und gewaschen (mit Acetonitril).  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 7.48 (d, 2H,  $J = 6.8$  Hz); 6.88 (sm, 2H); 6.75 (s, 2H); 6.69–6.61 (dm, 2H); 3.84 (m, 4H); 3.71 (m, 4H); 3.37 (m, 8H); 3.17 (m, 4H); 2.88 (s, 6H); 1.44 (m, 4H); 1.40 (m, 4H); 0.58 (t, 6H, 7.2 Hz).

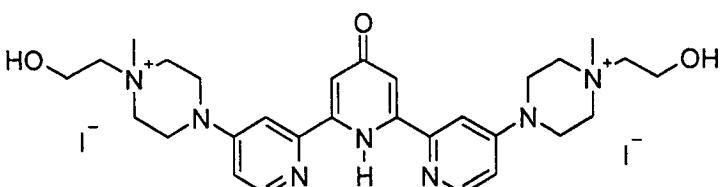
Beispiel 10c: 4,4"-bis-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-piperazin-1-yl]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



**[0182]** Ein Gemisch von 3.18 g (10 mmol) 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on, 5.21 g (40 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, und 30 mg Zn(II)-chlorid in 300 ml Chlorobenzol wird für 18 Stunden am Rückfluss gekocht. Danach wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird aus 40 ml Wasser resp. 30 ml Methanol umkristallisiert. Das weissliche 4,4"-Bis-[4-(2-hydroxy-ethyl)-piperazin-1-yl]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on wird erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ): 8.28 (dm, 2H); 8.08 (m, 2H); 7.75 (m, 2H); 6.92 (m, 2H); 3.64 (m, 4H); 3.44 (m, 8H); 2.57 (m, 8H); 2.52 (m, 4H).

Beispiel 10d: Zweifach-Quaternisierung von 4,4"-bis-[4-(2-Hydroxy-ethyl)-piperazin-1-yl]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on

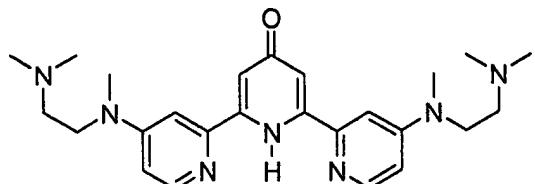


**[0183]** 0.181 ml (3 mmol) Methyliodid werden tropfenweise zu einer Suspension von 758 mg (ev. 1.5 mmol)

4,4"-bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 20 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene weissliche Produkt ( $C_{29}H_{41}I_2N_7O_3$ ) wird abgefiltert und gewaschen (mit Acetonitril).

$^1H$ -NMR (360 MHz,  $D_2O$  + DCl): 8.37 (d, 2H,  $J$  = 7.2 Hz); 8.17 (s, 2H); 7.99 (m, 2H); 7.39 (dm, 2H); 3.90–3.65 (m, H); 3.45–3.20 (m, 12H); 2.57 (m, 14H); 2.52 (m, 4H).

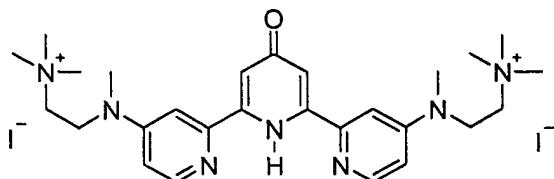
Beispiel 10e: 4,4"-Bis-[(2-dimethylamino-ethyl)-methyl-amino]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



**[0184]** Ein Gemisch von 1.70 g (5.34 mmol) 4,4"-Dichlor-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on, 13.8 ml (106 mmol) N,N,N',N"-Trimethylendiamin, und 36 mg Zn(II)-chlorid in 300 ml Chlorobenzol wird für 2.5. Tage am Rückfluss gekocht. Danach wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wird aus 40 ml Wasser resp. 30 ml Methanol umkristallisiert. Das weissliche 4,4"-bis-[(2-Dimethylamino-ethyl)-methyl-amino]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on wird erhalten.

$^1H$ -NMR (360 MHz,  $D_2O$ ): 7.95 (d, 2H, 6.7 Hz); 6.98 (d, 2H,  $J$  = 1.8 Hz); 6.90 (s, 2H); 6.71 (dd, 2H,  $J$  = 6.7, 1.8 Hz); 3.72 (m, 4H); 3.14–3.0 (m, 10H); 2.70 (s, 12H).

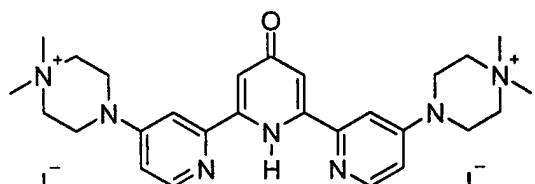
Beispiel 10f: Zweifach-Quaternisierung von 4,4"-bis-[(2-Dimethylamino-ethyl)-methyl-amino]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on



**[0185]** Eine Lösung von 0.036 ml (0.6 mmol) Methyliodid in 4 ml Acetonitril wird tropfenweise zu einer Suspension von 135 mg (0.3 mmol) 4,4"-Bis-[(2-dimethylamino-ethyl)-methyl-amino]-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 4 ml Acetonitril gegeben. Die Lösung wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene weissliche Produkt ( $C_{27}H_{41}I_2N_7O$ ) wird abfiltriert und gewaschen (mit Acetonitril).

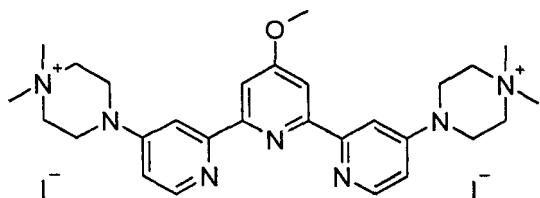
$^1H$ -NMR (360 MHz,  $D_2O$ ): 8.14 (d, 2H, 6.3 Hz); 7.09 (d, 2H,  $J$  = 2.2 Hz); 6.97 (s, 2H); 6.74 (dd, 2H,  $J$  = 6.3, 2.2 Hz); 3.95 (tm, 4H); 3.54 (tm, 4H); 3.20 (s, 18H); 3.06 (s, 6H).

Beispiel 11: Zweifach-Quaternisierung von 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on mit Methyliodid (Ligand L4)



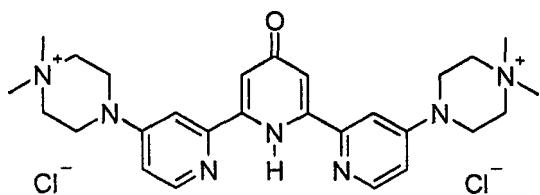
**[0186]** Zu einer Suspension von 3.12 g (7 mmol) 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 150 ml Acetonitril tropft man 8.7 ml (19.9 g, 140 mmol) Methyliodid zu. Man röhrt während fünf Stunden bei Raumtemperatur, filtriert und wäscht (Acetonitril) das entstandene, zweifach quaternisierte, weissliche 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on ( $C_{27}H_{37}I_2N_7O$ ).  $^1H$ -NMR (360 MHz,  $D_2O$ ): 7.73 (d, 2H,  $J$  = 5.9 Hz); 6.88 (s, 2H); 6.63–6.54 (dm, 2H); 6.45 (s, 2H); 3.69–3.43 (dm, 16H); 3.20 (s, 12H).

Beispiel 11a: Dreifach-Methylierung von 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on mit Methyliodid (Ligand L4a)



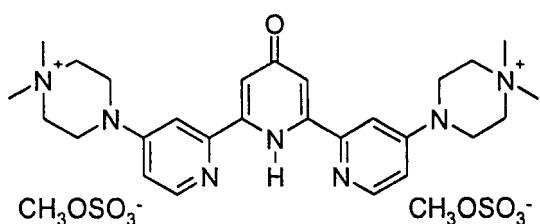
**[0187]** Zu einer Suspension von insgesamt ca. 30 mg Natriumhydrid (ca. 0.75 mmol, 60-proz. in Mineralöl) in 3 ml abs. N,N-Dimethylformamid werden bei 4°C 156 mg (0.35 mmol) 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on gegeben. Man röhrt noch 20 Minuten bei dieser Temperatur, erwärmt für eine Stunde auf Raumtemperatur, und kühlert erneut ab. Anschliessend werden 66 µl (1.05 mmol) Methyliodid zugetropft, und die Mischung für 20 Minuten in der Kälte bzw. dreissig Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen und Addition von 2 ml Wasser filtriert man weisses, dreifach methyliertes 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on der Formel  $C_{28}H_{39}I_2N_7O$  ab.  $^{13}C$ -NMR (40 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 167.2; 156.8; 155.6; 154.7; 149.8; 109.4; 106.4; 105.6; 59.9; 55.5; 50.4; 40.0.

Beispiel 12: Anionentausch bei L4 (Ligand L5)



**[0188]** Man löst 0.96 g (1.32 mmol) mit Methyliodid zweifach quaternisiertes 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 10 ml verdünnter HCl (pH = 6). Die Lösung wird über eine Ionenauftauscher-Säule (100 g DOWEX 1 × 8, 200–400 mesh, Chlorid-Form) eluiert und am Rotationsverdampfer eingeengt.  $C_{27}H_{37}Cl_2N_7O \cdot 1.8 HCl \cdot 2 H_2O$ , berechnet C 50.03 H 6.66 N 15.13 Cl 20.78, gefunden C 50.47 H 6.67 N 14.90 Cl 20.4 (I-Gehalt < 0.3).  $^1H$ -NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O): 8.17 (dm, 2H,  $J$  = 7 Hz); 7.59 (s, 2H); 7.46 (s, 2H); 7.15 (dm, 2H,  $J$  = 7 Hz); 4.14 (br s, 8H); 3.71 (br s, 8H); 3.30 (s, 12H).

Beispiel 13: Zweifach-Quaternisierung von 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on mit Dimethylsulfat (Ligand L6)



**[0189]** Zu einer Suspension von 6.22 g (13.96 mmol) 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on in 250 ml Aceton tropft man 2.66 ml (27.92 mmol) Dimethylsulfat zu. Nach zwanzig Stunden filtriert und wäscht (Aceton) man zweifach quaternisiertes, weissliches 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on ab.  $C_{29}H_{43}N_7O_9S_2 \cdot 0.39 H_2O$ , 704.86; berechnet C 49.42 H 6.26 N 13.91 S 9.10 H<sub>2</sub>O 1.00; gefunden C 49.30 H 6.19 N 13.85 S 8.99 H<sub>2</sub>O 1.00.  $^1H$ -NMR (360 MHz, D<sub>2</sub>O): 8.08 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 2H); 7.18 (dm, 2H); 6.79 (dd,  $J$  = 5.9, 2.3 Hz); 6.74 (s, 2H); 3.77–3.68 (m, 8H); 3.65 (s, 6H); 3.59–3.50 (m, 8H).

Beispiel 14: Mangan(II)-Komplex mit zweifach quaternisiertem 4,4"-Bis-(4-methyl-piperazin-1-yl)-1'H-[2,2';6',2"]terpyridin-4'-on

**[0190]** Zu einer Suspension von 419 mg (0.6 mmol) Ligand  $C_{29}H_{43}N_7O_9S_2$  addiert man eine Lösung von 119 mg (0.6 mmol) Mangan(II)-chlorid tetrahydrat in 11 ml Methanol. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer (30°C, 20 mbar Enddruck) eingeengt. Man erhält den Mangankomplex der Formel  $C_{29}H_{43}Cl_2MnN_7O_9S_2 \cdot 2.22 H_2O$ .

$\text{H}_2\text{O}$  (Fw 863.67) als gelbes Pulver; berechnet C 40.33 H 5.54 N 11.35 S 7.43 Cl 8.21 Mn 6.36  $\text{H}_2\text{O}$  4.63; gefunden C 41.10 H 5.35 N 11.77 S 7.18 Cl 8.36 Mn 5.91  $\text{H}_2\text{O}$  4.64.

### ANWENDUNGSBEISPIELE

#### Anwendungsbeispiel 1: (Bleichwirkung in Waschmitteln)

**[0191]** 7,5 g weisses Baumwollgewebe und 2,5 g einer Teeanschmutzung auf Baumwollgewebe werden in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält ein Standardwaschmittel (IEC 60456 A\*) in einer Konzentration von 7,5 g/l. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration beträgt 8,6 mmol/l. Die Katalysator-Konzentration (1:1-Komplex aus Mangan(II)chlorid-tetrahydrat mit dem jeweiligen Liganden, hergestellt in methanolischer oder wässriger Lösung) beträgt 20  $\mu\text{mol/l}$ . Der Waschprozess findet in einem Stahlbecher in einem LINITEST-Apparat während 30 Minuten bei 40°C statt. Zur Bewertung der Bleichergebnisse wird die durch die Behandlung hervorgerufene Helligkeitszunahme DY (Helligkeitsdifferenz gemäss CIE) der Anschmutzung spektrophotometrisch ermittelt, im Vergleich zu Werten ohne Zusatz von Katalysator.

**[0192]** Im Falle des zu Vergleichszwecken in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Mn-Komplexes der Formel (10) handelt es sich um die Verbindung der Formel

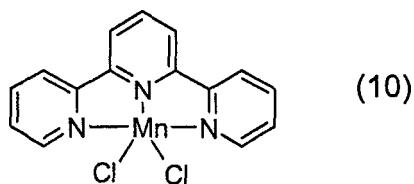


Tabelle 1

Mn-Komplex mit Ligand	DY Zunahme
L1 (Beispiel 5)	5.9
L2 (Beispiel 6)	8.6
L3 (Beispiel 10)	5.6
L4 (Beispiel 11)	9.7
L5 (Beispiel 12)	10.0
L6 (Beispiel 13)	10.1
Terpyridin (10)	1.4

**[0193]** Wie der obigen Tabelle 1 entnommen werden kann, zeigen die erfindungsgemässen Liganden mit quaternisierter Stickstofffunktion eine weit bessere Bleichwirkung als die entsprechenden Stammverbindungen. Alle Komplexe sind dem Referenzsystem Terpyridin deutlich überlegen.

#### Anwendungsbeispiel 2: (Katalytische Bleiche von Zellstoff)

**[0194]** 20 g Zellstoff [TMP-CT CSF129, Ref. Nr. P-178635 (ISO 57.4)] wird in einem Liter Wasser während 65 Stunden eingeweicht und anschliessend 2 Minuten im Mixer zu einer breiartigen Pulpe verrührt. Ein Bleichbad, enthaltend 50 g der derart hergestellten Pulpe in 180 ml Wasser, 100  $\mu\text{M}$  Dequest 2041 (Sequestriermittel), 8.6 mM Wasserstoffperoxid, und 5  $\mu\text{M}$  Katalysator aus Beispiel 14, wird während 30 Minuten bei 40°C gehalten. Dabei dosiert man 1 N Natronlauge so zu, dass ein pH-Wert von 10.0 eingehalten wird. Anschliessend wird filtriert und luftgetrocknet. Ein zu einem runden Blatt mit Durchmesser 10 cm gepresstes Muster wird anschliessend auf die erreichte Helligkeit Y (gemäss CIE, Remissionspektroskopie) hin untersucht. Die Resultate sind in der untenstehenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Prüfmuster	Helligkeit Y
unbehandelt	61.9
katalytisch gebleicht	62.9

Anwendungsbeispiel 3: (Wirkung als Katalysator für DTI (dye transfer inhibition))

**[0195]** Gemäss dieser Anwendung soll, insbesondere in Waschflotten, das Wiederaufziehen von migrierenden Farbstoffen verhindert werden.

**[0196]** 7.5 g weisses Baumwollgewebe wird in 80 ml Waschlauge behandelt. Diese Lauge enthält ein Standardwaschmittel (IEC 60456 A\*) in einer Konzentration von 7.5 g/L, 8.6 mmol/L Wasserstoffperoxid und eine Lösung des Testfarbstoffes Reactive Blue 238. Man stellt vorgängig in Methanol durch Mischen einer wässrigen Lösung von äquimolaren Mengen Eisen(III)-chlorid und Ligand L6 aus Beispiel 13 die Katalysatorlösung her. Damit wird eine Katalysator-Konzentration von 50  $\mu$ mol/l in der Flotte eingestellt. Der Waschprozess findet in einem Stahlbecher in einem LINITEST-Apparat während 30 Minuten bei 40°C statt. Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Katalysatoren wird die DTI (Dye transfer inhibition/Farbstofftransferverhinderung)-Wirksamkeit a ist als folgender Prozentsatz definiert:

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

wobei Y(W), Y(A) und Y(E) die CIE-Helligkeiten des weissen Materials, des ohne Katalysatorzusatz behandelten Materials und des mit Katalysatorzusatz behandelten Materials (in dieser Reihenfolge) bedeuten. a = 100 % entspricht einem perfekten Katalysator, der die Anfärbung des Weissmaterials vollständig unterbindet. Die Reflexionsspektren der Muster wurden mit einem SPECTRAFLASH 2000 gemessen und gemäss Standardprozedur nach CIE in Helligkeiten (D65/10) transformiert.

**[0197]** Nach dem vorstehend beschriebenen Prüfverfahren ergibt sich ein Wert a = 71 %.

**[0198]** Anwendungsbeispiel 4: Der Einsatz der erfindungsgemässen Katalysatoren verursacht kaum zusätzliches Ausbleichen der Farbstoffe von gefärbtem Baumwoll-Waschgut. Bei einer Verwendung in wie vorstehend in Anwendungsbeispiel 4 beschrieben, wird im Vergleich zum Katalysator-freien System, nach fünffacher Behandlung von farbigem Gewebe praktisch kein Farbschaden verzeichnet. Die Werte in der untenstehenden Tabelle 3 sind relative prozentuale Farbstoffverluste, ermittelt auf der Basis von Kubelka-Munk-Werten im jeweiligen Absorptionsmaximum.

Tabelle 3

Baumwollfärbung mit Farbstoff	Farbstoffverlust (%) im System	
	mit $MnCl_2$ -L4 (50 $\mu$ M)	ohne Katalysator
V Br 1	1	2
V Bl 4	7	4
R Br 17	13	15
D Bl 85	19	14

Anwendungsbeispiel 5: (katalytische Wirkung für die Epoxidierung von Olefinen)

**[0199]** Zu einer Lösung von 1.09 ml (10 mmol) Ethylacrylat in 0.5 ml Acetonitril werden 35 mg (0.05 mmol) Ligand L6 (Beispiel 13), 10 mg (0.04 mmol) Mangan(II)-acetat tetrahydrat, und 0.32 mmol Natriumascorbat gegeben. Man kühlt im Eisbad und tropft innerhalb von 20 Minuten eine 30-prozentige Lösung Wasserstoffperoxid (2.27 g, 20 mmol) zu. Man belässt anschliessend für 16 Stunden bei Raumtemperatur, verdünnt mit Diethylether, und trennt die Phasen. Der organische Auszug wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Die katalytische Wechselzahl für das gebildete Epoxid, Ethyloxiran-2-carboxylat, wird durch Vergleich der

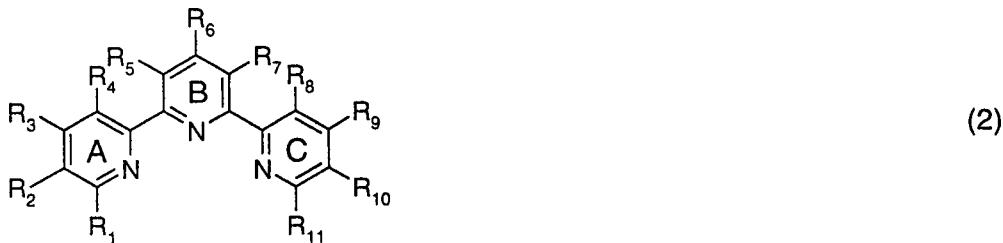
Intensität des Epoxid-Methinprotons bei 3.38–3.42 ppm mit einem Olefinsignal des verbliebenen Edukts bei 5.95 ppm als Referenz bestimmt und beträgt  $39 \pm 5$ . Ethyloxiran-2-carboxylat, Epoxid-Signale  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.68–2.89 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.38–3.42 (m, 1H,  $\text{CH}$ ). Ohne Zusatz von Ligand kann kein Epoxid nachgewiesen werden. (siehe auch Berkessel, A. et al., Tetrahedron Lett. 1999, 40, 7965–7968).

### Patentansprüche

#### 1. Die Verwendung von Metallkomplexverbindungen der Formel (1)



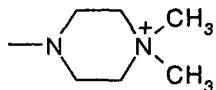
worin Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer ist,  
 X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,  
 n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 8 bedeuten,  
 p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 32,  
 z die Ladung des Metallkomplexes,  
 Y ein Gegenion ist,  
 $q = z/(\text{Ladung } Y)$ , und  
 L ein Ligand der Formel (2)



ist, worin

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  unabhängig voneinander je Wasserstoff; unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro;  $-\text{COOR}_{12}$  oder  $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ , worin  $\text{R}_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-\text{SR}_{13}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$  oder  $-\text{OR}_{13}$ , worin  $\text{R}_{13}$  jeweils Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$  oder  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $\text{R}_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $\text{R}_{14}, \text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden mit der Massgabe, dass

- (i) mindestens einer der Substituenten  $\text{R}_1\text{-R}_{11}$  ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass
- (ii) Y weder  $\text{I}^-$  noch  $\text{Cl}^-$  ist, falls Me Mn(II) ist,  $\text{R}_1\text{-R}_5$  und  $\text{R}_7\text{-R}_{11}$  Wasserstoff sind und  $\text{R}_6$



bedeutet,

als Katalysatoren für Oxidationen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Me Mangan ist, welches im Oxidationszustand II, III, IV oder V vorliegt.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Me Eisen ist, welches im Oxidationszustand II, III oder IV vorliegt.

4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass X  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HOO}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{R}_{17}\text{COO}^-$ ,  $\text{R}_{17}\text{O}^-$ ,  $\text{LMeO}^-$  oder  $\text{LMeOO}^-$  ist, worin  $\text{R}_{17}$  Wasserstoff,  $-\text{SO}_3\text{C}_1\text{-C}_4\text{alkyl}$  oder unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist, und L und Me die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y  $R_{17}COO^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $R_{17}SO_3^-$ ,  $R_{17}SO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , Citrat, Tartrat oder Oxalat ist, worin  $R_{17}$  Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1-C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist.

6. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, bedeutet.

7. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass m eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2, insbesondere 1, bedeutet.

8. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 4, insbesondere 2, bedeutet.

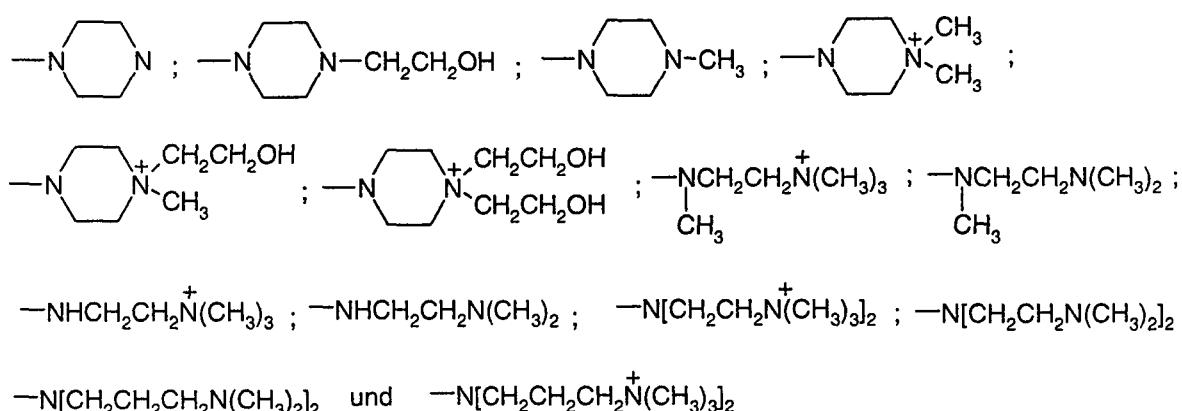
9. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass z eine ganze Zahl mit einem Wert von 8- bis 8+ bedeutet.

10. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass Aryl für unsubstituiertes oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1-C_4$ -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl steht.

11. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem von  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom gebildeten 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring um einen unsubstituierten oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azeapanring handelt, worin die Stickstoffatome gegebenenfalls quaternisiert sein können.

12. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_6$   $C_1-C_{12}$ -Alkyl; unsubstituiertes oder durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1-C_4$ -Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl; Cyano; Halogen; Nitro;  $-COOR_{12}$  oder  $-SO_3R_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-SR_{13}$ ,  $-SO_2R_{13}$  oder  $-OR_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-NR_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1-C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-N-R_{14}R_{15}$  oder  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  eine der obigen Bedeutungen haben kann und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin-, Morphin- oder Azeapanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann, und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben kann oder Wasserstoff bedeuten.

13. Verwendung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_6$



bedeutet und  
und

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}$  und  $R_{11}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff bedeuten.

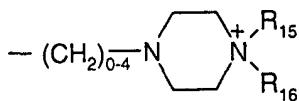
14. Verwendung gemäss Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Liganden L um eine Verbindung der Formel



handelt, worin

$R'_3, R'_6$  und  $R'_9$  die in Anspruch 12 oder 13 für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen haben, wobei  $R'_3$  und  $R'_9$  zusätzlich Wasserstoff sein können.

15. Verwendung gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass  $R'_3, R'_6$  und  $R'_9$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy, Halogen, Phenyl oder Hydroxyl substituiertes Phenyl; Cyano; Nitro;  $-\text{COOR}_{12}$  oder  $-\text{SO}_3\text{R}_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl oder Phenyl ist;  $-\text{SR}_{13}, -\text{SO}_2\text{R}_{13}$  oder  $-\text{OR}_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl oder Phenyl ist;  $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$  oder  $-\text{NH}-\text{NH}_2$ ; Amino; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4$ -Alkylamino, worin die Stickstoffatome, vor allem die nicht an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebundenen Stickstoffatome, gegebenenfalls quaternisiert sein können; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl- $\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $R_{14}, R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di- $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl- $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ , worin  $R_{14}$  und  $R_{15}$  die oben genannten Bedeutungen haben kann; oder einen einen Rest



worin  $R_{15}$  und  $R_{16}$  die oben genannten Bedeutungen, bevorzugt,  $C_1\text{-}C_6$ -alkyl, haben und der Ring gegebenenfalls substituiert ist, bedeuten, wobei  $R'_3$  und  $R'_9$  ebenfalls noch Wasserstoff sein können.

16. Verwendung gemäss Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_6$  Hydroxy ist.

17. Verwendung gemäss den Ansprüchen 1–13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R_1\text{--}R_{11}$ , bevorzugt einer der Substituenten  $R_3, R_6$  und/oder  $R_9$ , einen der folgenden Reste  $-(C_1\text{-}C_6\text{-alkylen})\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-}C_6\text{-alkylen)-N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{-}C_6\text{-alkylen})\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl oder Phenyl ist und  $R_{14}, R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}\text{-(C}_1\text{-}C_6\text{-alkylen)-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-}C_6\text{-alkylen)-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{-}C_6\text{-alkylen})\text{NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$  worin  $R_{13}$  und  $R_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

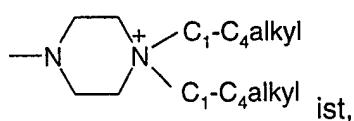
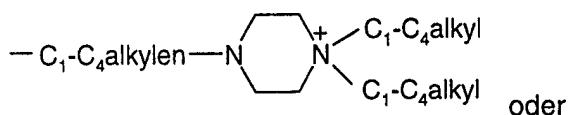
18. Verwendung gemäss den Ansprüchen 14–16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R_3, R_6$  und  $R_9$ , bevorzugt  $R'_3$  und/oder  $R'_9$  einen der folgenden Reste  $-(C_1\text{-}C_6\text{-alkylen})\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-(C}_1\text{-}C_6\text{-alkylen)-N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{-}C_6\text{-alkylen})\text{N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^\oplus\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl oder Phenyl ist und  $R_{14}, R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder substituierten und gegebenenfalls

falls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$  worin  $\text{R}_{13}$  und  $\text{R}_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und/oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

19. Verwendung gemäss den Ansprüchen 1–13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$ , bevorzugt einer der Substituenten  $R_3$ ,  $R_6$  und/oder  $R_9$ , einen der folgenden Reste  $-(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-}(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ – $C_{12}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-\text{NR}_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}R_{15}$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-}(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}R_{15}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}R_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-N-R}_{14}R_{15}$ , worin  $R_{13}$  und  $R_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_{14}$  und  $R_{16}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin das Stickstoffatom, das nicht an eines der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

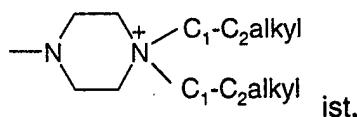
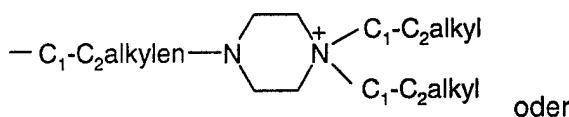
20. Verwendung gemäss den Ansprüchen 14–16, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$ , bevorzugt einer der Substituenten  $R_3$ ,  $R_6$  und/oder  $R_9$ , einen der folgenden Reste  $-(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-}(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}]_2$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig von einander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ – $C_{12}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-\text{NR}_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}R_{15}$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-}(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}R_{15}$ ;  $-\text{N}[(C_1\text{--}C_6\text{alkylen})\text{-NR}_{14}R_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(R_{13})\text{-N-R}_{14}R_{15}$ , worin  $R_{13}$  und  $R_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin das Stickstoffatom, das nicht an eines der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

21. Verwendung gemäss den Ansprüchen 19 und 20 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$ , bevorzugt einer der Substituenten  $R_3$ ,  $R_6$  und/oder  $R_9$ , einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt.

22. Verwendung gemäss Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$ , bevorzugt einer der Substituenten  $R_3$ ,  $R_6$  und/oder  $R_{10}$ , einen der Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt.

23. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmitteln verwendet.

24. Verwendung gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in dem Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel *in situ* gebildet werden.

25. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) zusammen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial oder zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen im Rahmen eines Waschprozesses, oder zum Reinigen von harten Oberflächen verwendet.

26. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 als Katalysatoren für Reaktionen mit Persauerstoffverbindungen zum Bleichen im Rahmen der Papierherstellung verwendet.

27. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 als Katalysatoren für die Abwasserbehandlung verwendet.

28. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallkomplexverbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 als Katalysatoren für die Delignifikation von Cellulose verwendet.

29. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 7 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen von Mangankomplexen der Formel (1) mit Eisenkomplexen der Formel (1) zur Verhinderung des Wiederaufziehens von migrierenden Farbstoffen und gleichzeitigem Bleichen von Flecken oder Anschmutzungen auf Textilmaterial verwendet.

30. Verwendung gemäss Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen von Mangankomplexe der Formel (1) mit Eisenkomplexe der Formel (1'), welche der Formel (1) entspricht jedoch keine quaternisierte Stickstoffatome enthält, verwendet.

31. Metallkomplexverbindungen der Formel (1a)



worin Me Mangan, Titan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Kupfer,

X ein koordinierender oder verbrückender Rest ist,

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

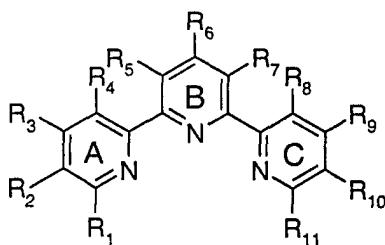
p eine ganze Zahl mit dem Wert von 0 bis 32,

z die Ladung des Metallkomplexes,

Y ein Gegenion ist,

q = z/(Ladung Y), und

L ein Ligand der Formel (2a)

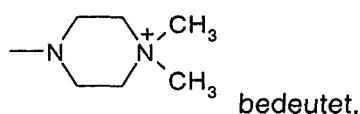


(2a)

ist, worin

$R_6$  gegebenenfalls substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl; Cyano; Halogen; Nitro;  $-COOR_{12}$  oder  $-SO_3R_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-SR_{13}$ ,  $-SO_2R_{13}$  oder  $-OR_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl ist;  $-NR_{14}R_{15}$ ;  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N[(C_1\text{-}C_6\text{alkylen})-NR_{14}R_{15}]_2$ ;  $-N(R_{13})-N\text{-}R_{14}R_{15}$  oder  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, bedeutet und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Aryl sind, mit der Massgabe, dass

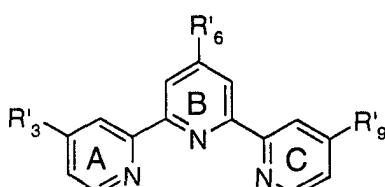
- (i) mindestens einer der Substituenten  $R_1\text{-}R_{11}$  ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass
- (ii) Y weder  $I^-$  noch  $Cl^-$  ist, falls Me Mn ist,  $R_1\text{-}R_5$  und  $R_7\text{-}R_{11}$  Wasserstoff sind und  $R_6$



32. Metallkomplexverbindungen gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Me Mangan ist, welches im Oxidationszustand II, III, IV oder V vorliegt.

33. Metallkomplexverbindungen gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Me Eisen ist, welches im Oxidationszustand II, III oder IV vorliegt.

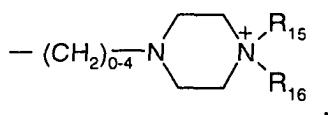
34. Metallkomplexverbindungen gemäss einem der Ansprüche 32 und 33, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Liganden L um eine Verbindung der Formel (3)



(3),

handelt, worin

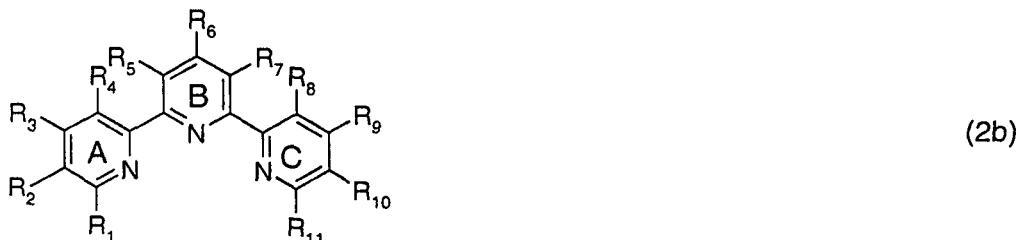
$R'_6$  Cyano; Halogen; Nitro;  $-COOR_{12}$  oder  $-SO_3R_{12}$ , worin  $R_{12}$  jeweils Wasserstoff, ein Kation,  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl,  $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder  $N,N$ -Di- $C_1\text{-}C_4$ -Alkylamino,  $N$ -Phenylamino,  $N$ -Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phenyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl;  $-SR_{13}$ ,  $-SO_2R_{13}$  oder  $-OR_{13}$ , worin  $R_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-NR_{14}R_{15}$ ;  $-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}NR_{14}R_{15}$ ;  $-N(R_{13})-(CH_2)_{1-6}N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ ;  $-N(R_{13})-N\text{-}R_{14}R_{15}$  oder  $-N(R_{13})-N^{\oplus}R_{14}R_{15}R_{16}$ , worin  $R_{13}$  eine der obigen Bedeutungen haben kann und  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  und  $R_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder  $R_{14}$  und  $R_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl und/oder substituiertes  $C_1\text{-}C_4$ -Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; oder einen Rest



worin  $R_{15}$  und  $R_{16}$  die oben genannten Bedeutungen haben und der Ring gegebenenfalls substituiert sein kann, bedeutet und

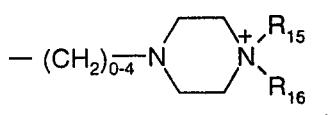
$R_3'$  und  $R_9'$  die oben angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl bedeuten.

### 35. Verbindungen der Formel (2b)



worin

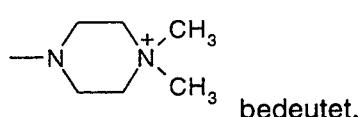
R<sub>6</sub> Cyano; Halogen; Nitro; -COOR<sub>12</sub> oder -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub>, worin R<sub>12</sub> jeweils Wasserstoff, ein Kation oder unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl ist; -SR<sub>13</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>13</sub> oder -OR<sub>13</sub>, worin R<sub>13</sub> jeweils Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Aryl ist; -NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>NR<sub>14</sub>R<sub>15</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-6</sub>N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>; -N(R<sub>13</sub>)-N-R<sub>14</sub>R<sub>15</sub> oder -N(R<sub>13</sub>)-N<sup>⊕</sup>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>R<sub>16</sub>, worin R<sub>13</sub> eine der obigen Bedeutungen haben kann und R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; oder einen Rest



worin der  $R_{15}$  und  $R_{16}$  die oben genannten Bedeutungen haben und der Ring gegebenenfalls substituiert sein kann, bedeutet und

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8, R_9, R_{10}$  und  $R_{11}$  unabhängig voneinander die oben für  $R_6$  angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl oder Aryl sind, mit der Massgabe, dass

- dass  
 (i) mindestens einer der Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$  ein quaternisiertes Stickstoffatom, welches nicht direkt an einen der drei Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, enthält und dass  
 (ii)  $Y$  weder  $\text{I}^-$  noch  $\text{Cl}^-$  ist, falls  $R_1$ – $R_6$  und  $R_7$ – $R_{11}$  Wasserstoff sind und  $R_7$ – $R_{11}$



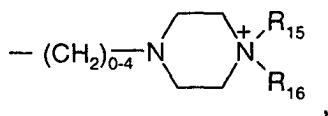
### 36. Verbindungen gemäss Anspruch 34 der Formel (3)



worin

R<sub>6</sub> Cyano; Halogen; Nitro; -COOR<sub>12</sub> oder -SO<sub>3</sub>R<sub>12</sub>, worin R<sub>12</sub> jeweils Wasserstoff, ein Kation, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder unsubstituiertes oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, Carboxyl, Sulfo, Hydroxyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, N-Phenylamino, N-Naphthylamino, wobei die Aminogruppen gegebenenfalls quaternisiert sein können, Phe-

nyl, Phenoxy oder Naphthoxy substituiertes Phenyl;  $-\text{SR}_{13}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{13}$  oder  $-\text{OR}_{13}$ , worin  $\text{R}_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl ist;  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{CH}_2)_{1-6}\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{CH}_2)_{1-6}\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$  oder  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $\text{R}_{13}$  eine der obigen Bedeutungen haben kann und  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl sind, oder  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und/oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituierten Pyrrolidin-, Piperidin-, Morphinol- oder Azepanring bilden, worin das Stickstoffatom quaternisiert sein kann; oder einen Rest



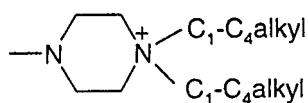
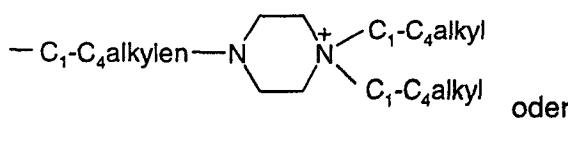
worin  $\text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  die oben genannten Bedeutungen haben und der Ring gegebenenfalls substituiert sein kann, bedeutet und

$\text{R}'_3$  und  $\text{R}'_9$  die oben angegebenen Bedeutungen haben oder Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ , oder unsubstituiertes oder wie oben angegeben substituiertes Phenyl bedeuten.

37. Verbindungen gemäss Anspruch 34 und 35, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $\text{R}'_3$ ,  $\text{R}'_6$  und  $\text{R}'_9$  einen der folgenden Reste  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $\text{R}_{13}$  jeweils Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder Phenyl ist und  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$  oder Aryl sind, oder  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$  worin  $\text{R}_{13}$  und  $\text{R}_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und/oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin mindestens ein Stickstoffatom, das nicht an einen der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

38. Verbindungen gemäss Anspruch 34 und 36, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $\text{R}'_3$ ,  $\text{R}'_6$  und  $\text{R}'_9$  einen der folgenden Reste  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ ;  $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N}^{\oplus}\text{R}_{14}\text{R}_{15}\text{R}_{16}$ , worin  $\text{R}_{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  und  $\text{R}_{16}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$  oder Aryl sind, oder  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen unsubstituierten oder durch mindestens ein unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  und/oder substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden; oder  $-\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}$ ;  $-\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylen})\text{-NR}_{14}\text{R}_{15}]_2$ ;  $-\text{N}(\text{R}_{13})\text{-N-R}_{14}\text{R}_{15}$  worin  $\text{R}_{13}$  und  $\text{R}_{16}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  zusammen mit dem sie verbindenden N-Atom einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls weitere Heteroatome enthaltenden 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, worin das Stickstoffatom, das nicht an eines der Pyridinringe A, B oder C gebunden ist, quaternisiert ist, darstellt.

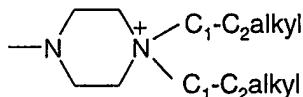
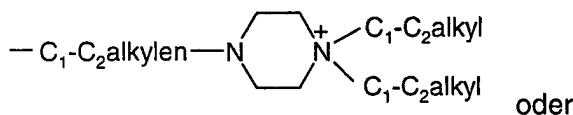
39. Verwendung gemäss Anspruch 34 und 36 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $\text{R}'_3$ ,  $\text{R}'_6$  und  $\text{R}'_9$  einen der folgenden Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die unabhängig voneinander unverzweigten oder verzweigten Alkylengruppen gegebenenfalls substituiert sein können

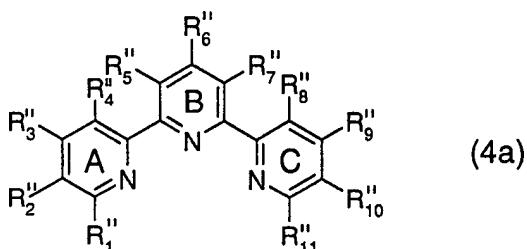
und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt.

40. Verwendung gemäss Anspruch 34 und 36 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten  $R'_3$ ,  $R'_6$  und  $R'_9$  einen der folgenden Reste



worin die unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe gegebenenfalls substituiert sein kann, und worin die Alkylgruppen unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiert sein können und worin der Piperazinring kann gegebenenfalls substituiert sein kann, darstellt

41. Verbindungen der Formel (4a)



worin  $R''_1$ – $R''_{11}$  die für die Substituenten  $R_1$ – $R_{11}$  angegebenen Bedeutungen haben können mit der Ausnahme von quaternisierten Stickstoffatomen und der Massgabe, dass mindestens einer der Substituenten  $R''_1$ – $R''_7$  eine quaternisierbare Stickstoffgruppe enthält, welche nicht direkt an einen der beiden Pyridinringe A und/oder B gebunden ist, enthält.

42. Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder Bleichmittel, enthaltend

- I) 0–50 %, A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
- II) 0–70 %, C) einer Buildersubstanz,
- III) 1–99 %, D) eines Peroxids und

IV) E) Metallkomplexverbindungen der Formel (1) in einer Menge, die in der Flotte eine Konzentration von 0,5–50, vorzugsweise 1–30 mg/l Flotte ergibt, wenn man der Flotte 0,5 bis 20 g/l des Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittels zusetzt, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels bedeuten.

43. Feste Zubereitungen, enthaltend

- a) 1 bis 99 Gew. % einer Metallkomplexverbindung gemäss Anspruch 31,
- b) 1 bis 99 Gew. % eines Bindemittels,
- c) 0 bis 20 Gew. % eines Umhüllungsmaterials,
- d) 0 bis 20 Gew. % eines weiteren Zusatzes sowie
- e) 0 bis 20 Gew. % Wasser.

44. Feste Zubereitungen gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Tabletten oder Granulate handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen