



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0154 443

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 07 C143/14

C 07 D211/14

C 07 D295/02

C 11 D 1/92

C 07 C 139/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 222 562

(22) 11.07.80

(45) 24.03.82

- (71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN;DD;  
(72) BALLSCHUH, DETLEF,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;OHME, ROLAND,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;  
RUSCHE, JOCHEN,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;SEIBT, HORST,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;DD;  
GENEIS, KRISTINA,DIPL.-CHEM.;SCHAURICH, KURT,DIPL.-CHEM.;DD;  
(73) siehe (72)  
(74) ADW. D. DDR, INSTITUT FUER CHEMISCHE TECHNOLOGIE, BFSN, 1199 BERLIN, RUDOWER  
CHAUSSEE 5

[54] VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SULFOBETAINEN

[57]Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-substituierten 3-Sulfopropylammoniumbetainen. N-substituierte Allylammoniumverbindungen werden in Gegenwart von Initiatoren, wie Sauerstoff, und katalytisch wirkenden Uebergangsmetallionen der 1., 5., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodischen Systems mit Salzen der schwefligen Saeure unter milden Reaktionsbedingungen umgesetzt. Das Verfahren ist in einfachen Apparaturen durchfuehrbar, erfordert nur einen geringen Energieaufwand und die erfindungsgemaessen Verbindungen entstehen selektiv in nahezu quantitativer Ausbeute. Weitere Vorteile des Verfahrens: Der Einsatz cancerogener Alkylantien wird vermieden, Chemikalien technischer Reinheit und Leitungswasser sind verwendbar und es entstehen kaum Nebenprodukte. Die Substanzen besitzen Tensideigenschaften und sind anwendungstechnisch vielseitig einsetzbar, insbesondere fuer Waschmittelformulierungen fuer energiesparende Waschprozesse.

222562 -1-

### Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Sulfobetainen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten 3-Sulfopropylammoniumbetainen.

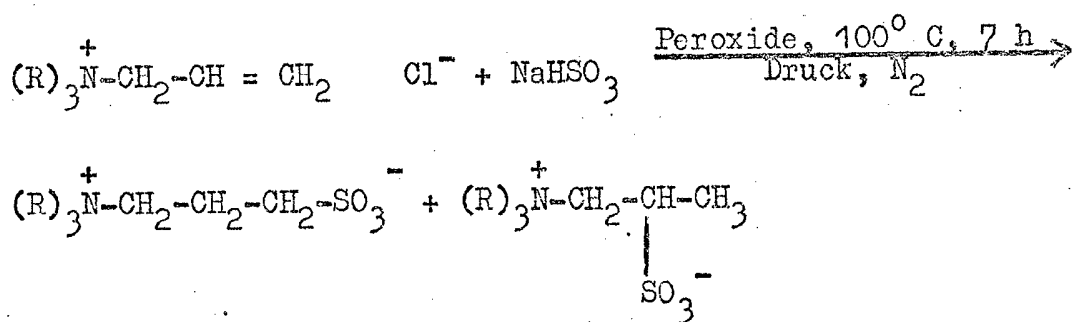
Vertreter dieser Verbindungsklasse werden als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet, da sie in geeigneter Formulierung eine ausgezeichnete Waschkraft bei niederen Temperaturen besitzen; sie finden ferner Verwendung als thermostabile Antistatikmittel für Kunststoff-Formmassen sowie als Beschichtungsmittel für Folien und Gewebe. Sulfobetaine werden auch als Emulgatoren und als Flotationsmittel eingesetzt. Die gute biologische Abbaubarkeit ist für die genannten Verwendungszwecke von besonderem Interesse.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Sulfobetaine, welche sich von der 2-Hydroxypropansulfonsäure ableiten, durch Alkylierung tert. Amine mit 3-Chlor-2-hydroxy-propansulfonsäure-1 zu erhalten (BRD-OS 24 31 031). Die Synthese erfordert die Anwendung von Temperaturen von 100-135° C, Druck sowie Einsatz eines erheblichen Überschusses an Alkylierungsmittel, wobei jedoch nur Ausbeuten von durchschnittlich 75 % erzielt werden. Die Produkte sind unrein und schwer kristallisierbar. Als weiterer Nachteil dieses Syntheseverfahrens ist die vielstufige Synthese des erforderlichen Alkylierungsmittels anzusehen:

ausgehend vom Allylchlorid muß durch HOCl-Addition das Glycerin-1,3-dichlorhydrin, daraus das Epichlorhydrin und schließlich durch Umsetzung mit Natriumsulfit das Natrium-salz der 3-Chlor-2-hydroxy-propansulfonsäure-1 gewonnen werden. Diese Sulfobetainsynthese ist deshalb wenig wirtschaftlich. Weiter ist bekannt, Sulfobetaine aus tert. Aminen durch Alkylierung mit Propansulton herzustellen (BRD-AS 24 09 412). Das Propansulton muß ausgehend von Allylchlorid über Allylalkohol aus 3-Hydroxypropansulfonsäure-1 als Zwischenstufen gewonnen werden. Propansulton zählt zu den gefährlichsten krebserregenden Stoffen und sein Einsatz erfordert insbesondere bei in technischem Maßstab durchgeführten Syntheseverfahren besondere Vorsichtsmaßnahmen (N. Druckrey, R. Preußmann und Mitarbeiter, Z. Krebsforschung 75 (1970), 69; Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, National Institute for Occupational Safety and Health, Maryland, U.S. (1975), 826).

Außerdem wurde zur Synthese von Sulfobetainen der Formel II vorgeschlagen (W.M. Linfield u. Mitarbeiter, J. Am. Oil Chem. Soc. 53 (1976), 60; 55 (1978), 87), an Trialkylallylammoniumsalze Hydrogensulfit anzulagern. Die Umsetzung erfordert die gleichzeitige Einwirkung organischer Peroxide und Hydrogensulfite auf Allylammoniumsalze, wobei Temperaturen von 90-100° C und 7-stündige Reaktionszeiten erforderlich sind:



II

III

Durch Spülen des Reaktionsgemisches mit Stickstoff muß auf sorgfältigen Ausschluß von Luftsauerstoff geachtet werden. Die Verwendung organischer Lösungsmittel, die langen Reaktionszeiten sowie die Arbeitsweise unter Druck im Auto-

klaven sind weitere Nachteile dieser Sulfobetainsynthese. Die erhaltenen Produkte sind chemisch nicht einheitlich, sondern enthalten neben dem Hauptprodukt II das isomere Sulfobetain III.

Darüber hinaus waren radikalische Additionen von Hydrogensulfit an unsubstituierte Olefine in Gegenwart von Peroxiden schon aus Houben-Weyl, Bd. 9, S. 380 bekannt. Sie führen zu Ausbeuten von ca. 60 %. In Houben-Weyl loc. cit. S. 382, Kap. B wird am Beispiel der radikalischen Addition von Hydrogensulfit an Allylalkohol darauf hingewiesen, daß der Einsatz katalytisch wirkender Schwermetallionen in Gegenwart von Sauerstoff gegenüber der Verwendung von Peroxiden als Katalysatoren neben anderen Vorteilen eine Ausbeutesteigerung um 50 % zur Folge hat. Die DE-OS 23 31 515 beinhaltet ein diesbezügliches Verfahren zur radikalischen Addition von Hydrogensulfit an unsubstituierte Olefine, in welchem an Stelle von Peroxiden Übergangsmetalle der 1., 7. und 8. Nebengruppe des PSE als Katalysatoren eingesetzt werden.

Die in diesen Verfahren eingesetzten Olefine sind jedoch mit den erfindungsgemäßen Trialkylallylammoniumsalzen (positiv in Allylstellung substituiert) nicht vergleichbar, da sie unsubstituiert sind bzw. isolierte Doppelbindungen enthalten (DE-OS 23 31 515) oder negativ substituiert sind (Houben-Weyl, Bd. 9, S. 382) und sich somit in ihrer Elektronenkonfiguration und Reaktivität erheblich von den erfindungsgemäß eingesetzten Allylammoniumsalzen unterscheiden.

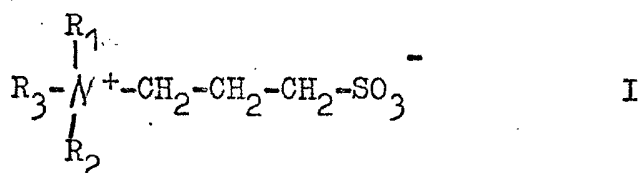
### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der bekannten technischen Lösungen zu vermeiden und ein Verfahren zur Herstellung von Sulfobetainen zu entwickeln, das den Einsatz krebserregender Stoffe vermeidet und durch welches unter milden Reaktionsbedingungen, bei kurzen Reaktionszeiten und hoher Selektivität zu einem möglichst quantitativen Umsatz führt.

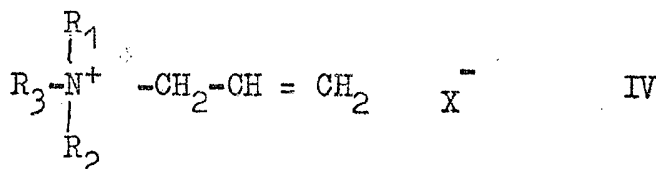
Dabei soll der Anfall organischer Abprodukte möglichst gering gehalten werden.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung von Sulfobetainen der Formel I,



in der  $\text{R}_1$  Wasserstoff, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen, Hydroxyalkyl oder Aralkyl,  $\text{R}_2$  Alkylreste, wie bei  $\text{R}_1$  genannt, bedeuten,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich oder verschieden oder zum Ring geschlossen sein können, und  $\text{R}_3$  Alkylreste der Formel  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n -$ , mit  $n = 0$  bis 25, oder verzweigte Alkylreste oder Hydroxyalkylreste oder substituierte Alkylreste darstellen, durch Umsetzung von Trialkylallylammoniumsalzen mit Hydrogensulfit, indem erfindungsgemäß eine Allylammoniumverbindung der allgemeinen Formel IV,



in der  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  die genannte Bedeutung haben und X Fluorid, Chlorid, Bromid, Methosulfat oder ein Äquivalent Sulfat, Sulfit oder Phosphat darstellt, in Lösung bei einem pH-Wert von 2-9 bei Temperaturen von 0 bis 100° C in Gegenwart von Initiatoren

und von Ionen der Übergangsmetalle der 1., 5., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodischen Systems mit Salzen der schwefligen Säure unter guter Durchmischung umgesetzt werden.

Die Hydrogensulfitanlagerung an Allylammoniumsalze erfolgt in Gegenwart von Luftsauerstoff leicht und unter milden Bedingungen quantitativ, wenn in Anwesenheit von Schwermetallspuren im pH-Bereich von 2-9, vorzugsweise von 5-8, gearbeitet wird.

Hierbei wird selektiv nur das 1-Sulfonat erhalten, wie durch  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie gezeigt werden kann.

Die Reaktion unterliegt einer Homogenkatalyse durch Ionen der Übergangsmetalle der 1., 5., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodischen Systems (z. B.  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ) und folgt darin ähnlichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Oxidation von  $\text{SO}_3^{--}$  zu  $\text{SO}_4^{--}$  in wässriger Lösung bekannt sind (A. Huss, J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978), 19, 6252). Die Homogenkatalyse erfordert außerordentlich geringe Katalysatormengen;  $10^{-4}$  Grammatom eines Übergangsmetallpro Liter sind völlig ausreichend, da die Sulfitoxidation noch durch  $10^{-8}$  Grammatom/Liter nachweislich katalysiert wird. Unter Praxisbedingungen - d. h. beim Arbeiten mit technischen Chemikalien und Leitungswasser und in technischen, metallischen Gefäßen und Vorrichtungen - sind fast immer genügende Mengen an  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$  oder  $\text{Ni}^{++}$  vorhanden, um den Katalyseeffekt auszulösen. Durch Blockierung der Schwermetalle (als Sulfid, Mercaptid) oder durch starke Komplexbildung (Äthylendiamintetraessigsäure) läßt sich die Homogenkatalyse jedoch ausschalten.

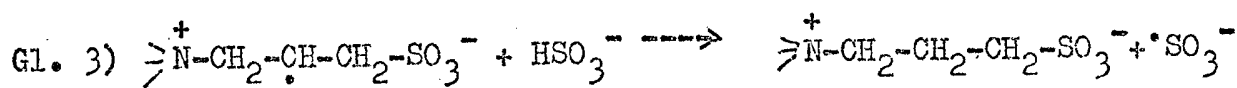
Die katalysierenden Metalle können als Salze oder Oxide zugesetzt werden. Oxide werden im  $\text{HSO}_3^-$ -haltigen Reaktionsmedium so hinreichend gelöst, daß die Homogenkatalyse einsetzen kann. Auf diese Weise sind auch ausgesprochen technische Oxidgemische (wie z. B. Braunkohlenasche) als Katalysatoren verwendbar. Auch in Kontakt mit metallischem Cu, Fe oder Ni oder im Kontakt mit Legierungen nimmt das Reaktionsmedium in Gegenwart von Luftsauerstoff ausreichende Mengen an Metallionen auf, um den Katalyseeffekt auszulösen.

Im Temperaturbereich von 20-40° C ist der pH-Bereich von 5-8 als Optimum anzusehen. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit zum Sulfobetain am größten, die Nebenreaktion der bloßen Sul-

fitoxidation zu Sulfat gering. Der pH-Bereich kann durch Pufferung oder durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  gehalten werden. Sehr zweckmäßig ist erfindungsgemäß die Pufferung durch ein Gemisch von Alkali- oder Ammoniumhydrogensulfit mit Alkali- bzw. Ammoniumsulfit. Neben der Konstanthaltung des pH-Optimums wird bei Verwendung von zusätzlichem Sulfit auch der Verlust ausgeglichen, der durch die gleichzeitig ablaufende Sulfatbildung eintritt.

Die Sulfobetainbildung hat durch Verbrauch des  $\text{HSO}_3^-$  eine Erhöhung des pH-Wertes zur Folge; die Oxidation zum Hydrogensulfat bewirkt demgegenüber pH-Erniedrigung, so daß die Pufferkapazität des Reaktionsgemisches nicht sehr groß zu sein braucht.

Die Addition des Hydrogensulfits an die Allylammoniumgruppe erfolgt ausschließlich als Anti-Markownikoff-Addition zum 1-Sulfonat über ein Sulfitanionradikal als Zwischenstufe, welches nach Gl. 1 (bei Homogenkatalyse durch  $\text{Cu}^{++}$ ) entsteht:



Nach Gl. 2 wird das Sulfitanionradikal an die Allylammoniumgruppe addiert, wobei ein Sulfobetainradikal entsteht, welches mit dem - im Pufferbereich reichlich vorhandenen - Hydrogensulfitanion nach Gl. 3 zum Sulfobetain reagiert. Das hierbei entstehende neue Sulfitanionradikal setzt nach Gl. 2 die Reaktion fort, so daß die Sulfobetainbildung im Sinne einer Radikalkettenreaktion verläuft. Luftsauerstoff regeneriert nach Gl. 4 den Homogenkatalysator  $\text{Cu}^{++}$ . Demzufolge ist Sauerstoff ebenfalls nur in katalytischen Mengen erforderlich, so daß langsames Lufteinleiten für den Fortgang der Sulfobetainbildung ausreicht. Sauerstoffausschluß führt jedoch zum Abbruch der Reaktion. Anstelle von Sauerstoff kann die Reaktion auch mit herkömm-

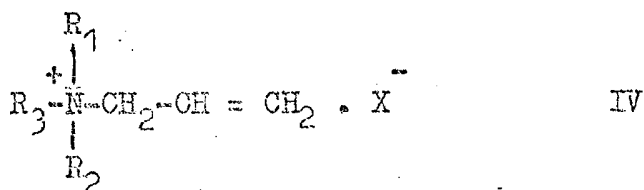
lichen radikalischen Initiatoren eingeleitet werden, beispielsweise durch Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, durch organische Peroxide oder Hydroperoxide oder durch Nitrate bzw. Nitrite. Diese Arbeitsweise bringt jedoch in der Regel keinen Vorteil wegen des höheren Aufwands; beim Arbeiten mit schäumenden Reaktionsgemischen kann der Einsatz solcher Initiatoren jedoch von Vorteil sein. Auch der gleichzeitige Einsatz von Radikalinitiatoren und begrenzten Sauerstoffmengen kann von Vorteil sein, wenn schäumende Substrate ohne schaubremsende Zusätze verarbeitet werden sollen. Die Initiierung durch UV- oder Gammastrahlen ist ebenfalls möglich.

Erfindungsgemäß kann in wässrigen Lösungen gearbeitet werden. Zweckmäßig verfährt man so, daß sowohl die Lösung der Allylammoniumverbindung als auch die Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösung dem Reaktionsgemisch gleichzeitig allmählich zudosiert werden.

Wenn Löslichkeitseigenschaften der Allylammoniumsalze es erfordern, können Wasser-Alkohol-Gemische verwendet werden, wobei tert. Butanol oder Propanol-2 besonders geeignet sind. Bei langkettigen Verbindungen mit Tensideigenschaften wird durch Einsatz von alkoholhaltigen Lösungen der Schaumbildung entgegengewirkt, z. B. kann das Propanol-2 : Wasser - Verhältnis 70 : 30 betragen, ohne daß Sulfit und Hydrogensulfit unlöslich werden. Bei der Synthese stark schäumender Sulfobetaine kann es im Einzelfall darüber hinaus von Vorteil sein, wenn Rührgeschwindigkeit und Belüftung herabgesetzt werden und statt eines Luftstromes reiner Sauerstoff in geringer Dosierung eingeleitet wird.

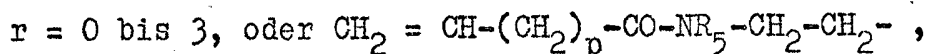
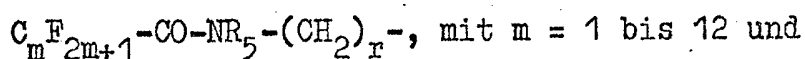
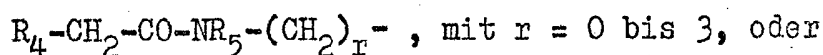
Wenn die Löslichkeitseigenschaften der Allylammoniumsalze es erfordern, kann auch bei höheren Temperaturen gearbeitet werden; in diesen Fällen erweitert sich der optimale pH-Bereich nach unten.

Die für die Sulfobetainsynthese benötigten Allylammoniumsalze



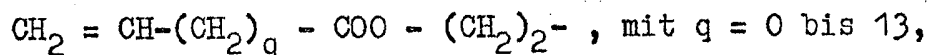
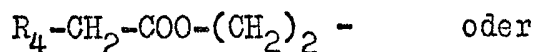
werden durch schrittweise Akylierungen erhalten, wobei in der Regel der meist größere Rest  $R_3$  oder der Allylrest im letzten Reaktionsschritt eingeführt wird.

Die Alkylreste  $R_3$  in Formel I und IV können substituiert sein. Dabei kann der Substituent in  $R_3$  ein Aminoalkyl-, ein Carbonsäureamid-, ein Fluorcarbonsäureamid-, ein Carbonsäureester- oder ein Sulfonamidrest sein. Die Carbonsäureamidreste bzw. Fluorcarbonamidreste können folgende Struktur besitzen:



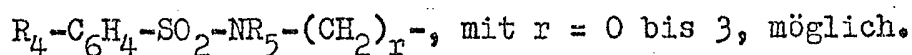
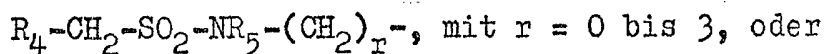
mit  $p = 0$  bis 13, wobei  $R_4$  sowie  $R_5$  die Bedeutung von  $R_1$  in Formel I oder Formel IV haben können.

Carbonsäureester-Reste folgender Struktur sind möglich:



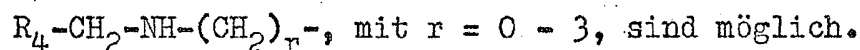
und  $R_4$  die Bedeutung von  $R_1$  haben kann.

Falls als Substituent in  $R_3$  ein Sulfonamidrest vorliegt, sind Strukturen wie



$R_4$  und  $R_5$  können dabei die Bedeutung von  $R_1$  haben.

Aminoalkylreste mit der Struktur



Wenn  $R_1$  und  $R_2$  zu einem Ring geschlossen sind, so kann dieser die Struktur des Piperidiniums oder des Morpholiniums haben.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß

- die Reaktion unter milden Bedingungen durchführbar und der Energieaufwand infolgedessen gering ist;
- der Einsatz von Ausgangsprodukten technischer Reinheit möglich ist;
- der Einsatz cancerogener Alkylantien vermieden wird;
- die Umsetzung in relativ einfachen Apparaturen durchgeführt werden kann;
- die Reaktionszeiten kurz sind;
- die Selektivität der Reaktion sehr gut und demzufolge die Ausbeute sehr hoch ist.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

#### 3-Sulfopropyltrimethylammonium-betain

$R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$  in der allgem. Formel I

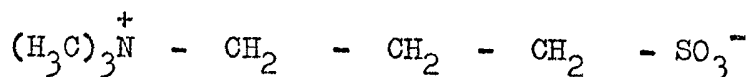
In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsröhr werden 1,26 g (0,01 Mol) Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) in 60 ml Leitungswasser gelöst. Dann werden zwei wässrige Lösungen von je 45 ml hergestellt; die eine wird aus 13,55 g (0,1 Mol) Trimethylallylammoniumchlorid, die andere aus 9,5 g (0,05 Mol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und 6,3 g (0,05 Mol)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  durch Lösen in Leitungswasser hergestellt. Unter Rühren und unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft tropft man die bereiteten Lösungen gleichzeitig im Verlaufe von 1 Stunde zu, wobei sich das Reaktionsgemisch um  $8,5^\circ \text{C}$  erwärmt. Während der Umsetzung hält sich der pH-Wert im Bereich 7. Nach einer Nachreaktionszeit von 15 Min. zeigt sich durch Absinken der Temperatur das Ende der Reaktion an. Der Umsatz ist zu diesem Zeitpunkt quantitativ, wie durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie am Verschwinden der Allylprotonensignale nachweisbar ist.

Wenn man die Reaktionslösung zur Trockne einengt, erhält man das Sulfobetain als farblose, kristalline Substanz im Gemisch mit Natriumsulfit, Natriumsulfat und Natriumchlorid, aus dem das Betain nicht extrahierbar ist. Salzfrei erhält man das Produkt durch Ionenaustausch. Schmp.:  $325^\circ \text{C}$  (Zersetzung).

Das zur Herstellung der Reaktionslösungen verwendete Leitungswasser enthält  $2 \cdot 10^{-6}$  Grammatom Fe/l. Anstelle von Leitungswasser kann destilliertes Wasser verwendet werden, wenn man als homogene Katalysatoren Übergangsmetallionen zusetzt.

Das Produkt zeigt folgendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{D}_2\text{O}$ , externer Standard TMS); die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen in ppm:

54,5<sup>x</sup>      66,3<sup>x</sup>      20,2      49,0



x) Signalaufspaltung durch  $^{14}\text{N}$ -Quadrupolmoment

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{D}_2\text{O}$ ; innerer Standard Natriumtrimethylsilylpropansulfonat (TMSPS). Chemische Verschiebungen,  $\tau$ -Werte in ppm:

s 6,82      N-CH<sub>3</sub>

m 6,3 - 8,1 Sulfopropylgruppe

Die NMR-Spektren sind vollkommen identisch mit den Spektren eines aus Trimethylamin und Propansulton erhaltenen Vergleichsproduktes.

#### Beispiel 2

#### 3-Sulfopropyltriäthylammoniumbetain

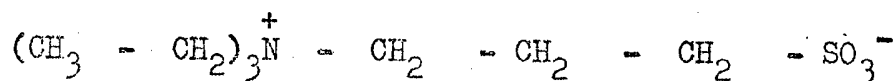
$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5$  in der allgem. Formel I

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, und setzt als Trialkylallylammoniumverbindung 17,75 g (0,1 Mol) Triäthylallylammoniumchlorid ein. Umsatz quantitativ.

Schmp.: 287-290° C.

Das Produkt zeigt folgendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{D}_2\text{O}$ , Externer Standard TMS); die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen in ppm:

8,2      56,25<sup>x</sup>      54,2      18,8      48,8



x) Signalaufspaltung durch  $^{14}\text{N}$ -Quadrupolmoment

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Datenangabe wie in Beispiel 1):

t 8,7 J = 7 Hz (CH<sub>3</sub>)

q 6,67 J = 7 Hz - CH<sub>2</sub> -

m 6,3 - 8,2 Sulfopropylgruppe

Die NMR-Spektren sind vollkommen identisch mit den Spektren eines aus Triäthylamin und Propansulton hergestellten Vergleichsproduktes.

### Beispiel 3

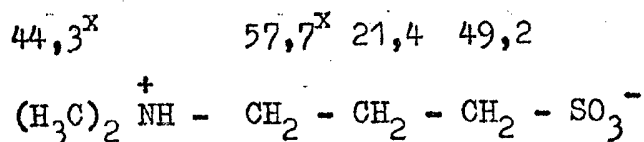
#### 3-Sulfopropyldimethylammoniumbetain

$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ;  $R_3 = \text{H}$  in der allgem. Formel I

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, und setzt als Alkylallylammoniumverbindung 12,16 g (0,1 Mol) Dimethylallylaminhydrochlorid ein. Umsatz quantitativ.

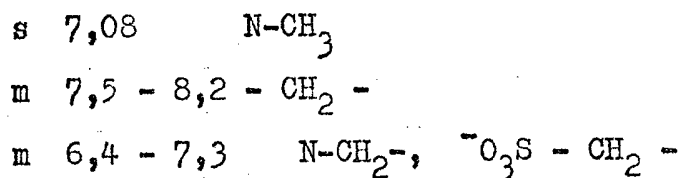
Schmp.:  $210^{\circ} \text{C}$

Das Produkt zeigt folgendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Angaben wie oben)



x) Signalaufspaltung durch  $^{14}\text{N}$ -Quadrupolmoment

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Angaben wie vorstehend)



Die NMR-Spektren sind identisch mit den Spektren eines aus Dimethylamin und Propansulton hergestellten Vergleichsproduktes.

### Beispiel 4

#### 3-Sulfopropyl-dimethyl-n-dodecylammoniumbetain

$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$   $R_3 = \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$  in der allgem. Formel I

Dimethyl-n-dodecyl-allylammoniumchlorid wurde durch Allylierung von Dimethyldodecylamin mit Allylchlorid durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser hergestellt.

Das zum Versuch verwendete Wasser enthielt  $10^{-5}$  Grammatom  $\text{Cu}^{++}/\text{l}$ .

Mit diesem Wasser bereitet man folgende 3 Lösungen:

1. 1160 g einer 25 proz. Lösung von Dimethyl-dodecylallyl-ammoniumchlorid (1 Mol)
2. 95 g (0,5 Mol) Natriummetabisulfit und 63 g Natriumsulfit werden zu einer Lösung von 1160 g gelöst
3. 12,6 g Natriumsulfit (0,1 Mol) werden in 200 ml des Wassers gelöst.

In einem mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Thermometer versehenen Sulfierkolben wird die Lösung 3. vorgelegt. Aus zwei Tropftrichtern tropft man nun simultan Lösung 1. und 2. im Verlaufe von 90 Min. zu; beginnend bei einer Starttemperatur von  $24^{\circ}\text{C}$ . Während des Zutropfens wird Luft eingeleitet und durch heftiges Rühren eine weiß-milchige Emulsion von Luftbläschen erzeugt, um eine möglichst feine Verteilung des Sauerstoffs zu erzielen. Da das Reaktionsgemisch hierbei stark schäumt, wird die Schaumbildung durch Zusatz von Isopropanol gemäßigt. In der Zutropfzeit erhöht sich die Temperatur um etwa  $10^{\circ}\text{C}$ ; der pH-Wert hält sich während der Umsetzungsdauer um 7. Nach Abfall der Temperatur wird noch etwa 30 Min. unter Belüften heftig gerührt. Der Umsatz ist nun quantitativ ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt).

Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man das Sulfobetain im Gemisch mit Natriumsalzen von restlichem Sulfit, Sulfat und Chlorid. Durch Extraktion mit Äthanol kann das Sulfobetain quantitativ von den Salzen getrennt werden.

Schmp.:  $209^{\circ}\text{C}$

Das erhaltene Produkt ist identisch mit einer aus Dimethyl-dodecylamin mit Propansulton erhaltenen Vergleichsubstanz.

Beispiel 53-Sulfopropyl-dimethyl-iso-tetradecylammoniumbetain

(technisches Gemisch mit Anteilen  $C_{10}$ - $C_{18}$  im längsten Substituenten).

In Formel I:  $R_1 = R_2 = CH_3$ ,  $R_3 =$  durchschnittliche Kettenlänge  
 $i-C_{14}H_{29}$

$Iso-C_{14}H_{29}N(CH_3)_2$  wurde hergestellt durch Chlorieren der Iso-Kohlenwasserstoffe  $C_{10} - C_{18}$  (aus dem Parex-Verfahren) und Umsetzung des verzweigten Alkylchloridgemisches mit Dimethylamin; anschließende Quarternisierung mit Allylchlorid lieferte eine 42 proz. wässrige iso-Alkyldimethylallylammoniumchloridlösung; der Versuch wurde in Leitungswasser durchgeführt.

Man bereitet folgende drei Lösungen:

1. 755 g (1 Mol) 42 proz. Iso-Tetradecyldimethylallylammoniumchloridlösung
2. 95 g (0,5 Mol) Natriummetabisulfit und 63 g (0,5 Mol) Natriumsulfit werden mit Leitungswasser zu 755 g Lösung gelöst.
3. 12,6 g Natriumsulfit (0,1 Mol) werden in 200 ml Leitungswasser gelöst.

Man verfährt, wie in Beispiel 4 beschrieben, und tropft Lösung 1. und Lösung 2. im Verlaufe einer Stunde zur Lösung 3. Ein Zusatz von schaubremsenden Mitteln ist nicht erforderlich. Der Umsatz ist quantitativ. Man erhält nach Abdampfen des Lösungsmittels ein nicht kristallisierendes Sulfobetaingemisch, das durch Extraktion mit Äthanol abgetrennt wird.

Beispiel 63-Sulfopropyl-dimethyl-n-tetradecylammoniumbetain

$R_1 = R_2 = CH_3$ ,  $R_3 = n-C_{14}H_{29}$  in der allgem. Formel I

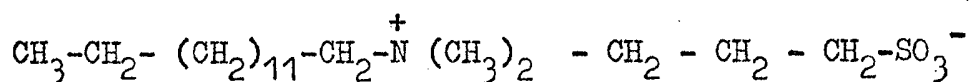
Durch Umsetzung von Dimethylallylamin mit n-Tetradecylbromid wurde Dimethyl-n-tetradecyl-allylammoniumbromid gewonnen, das analog vorstehenden Beispielen in das Sulfobetain überführt wurde. Als homogener Katalysator wurde  $\text{Mn}^{++}$ -sulfat eingesetzt ( $10^{-4}$  Grammatom  $\text{Mn}^{++}/1$ ).

Der Umsatz war quantitativ.

Schmp.: ab  $125^{\circ}\text{C}$  Zersetzung.

Das Produkt zeigt folgendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Angaben wie oben)

6,9 15,3 30,6 67,1<sup>x</sup> 54,2; 53,3 67,2<sup>x</sup> 49,9



x = chemische Verschiebungen können auch vertauscht sein.

### Beispiel 7

#### 3-Sulfopropyl-dimethyl-n-hexadecylammoniumbetain

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$        $\text{R}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$  - in der allgem. Formel I

Dimethyl-n-hexadecyl-allyl-ammoniumchlorid wurde analog vorstehenden Beispielen in das Sulfobetain übergeführt, jedoch betrug das Verhältnis der Reaktionskomponenten Allylammoniumsalze : Hydrogensulfit : Sulfit = 1 : 1 : 0,1. Um den pH-Wert des Reaktionsgemisches um 7 zu halten, wurde die Dosierung der Komponenten in Abhängigkeit von jeweiligen, elektrisch gemessenen pH-Wert vorgenommen. Auf diese Weise kann der Überschuß an Sulfit vermindert werden.

Als homogener Katalysator wurden  $10^{-4}$  Grammatom  $\text{Fe}^{++}/1$  (als Sulfat eingesetzt) verwendet.

Schmp.:  $108^{\circ}\text{C}$

Das Produkt ist identisch mit einem aus Dimethylhexadecylamin und Propansulton erhältlichen Vergleichsprodukt.

Beispiel 8Sulfobetain-Gemisch C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>3-Sulfopropyl-dimethyl-n-hexadecyl-ammoniumbetain und3-Sulfopropyl-dimethyl-n-octadecyl-ammoniumbetain

$R_1=R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  in der allgem. Formel I

Das Gemisch der Alkyldimethylallylammoniumsalze wurde aus den Alkyldimethylaminen durch Umsetzung mit Allylchlorid in Wasser erhalten. Das Verhältnis C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> betrug 1 : 1.

Das Gemisch von je 0,5 Mol obiger Allylammoniumsalze wurde als 10 proz. wässrige Lösung, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, in das entsprechende Sulfobetaingemisch übergeführt. Als schaubremsendes Mittel wurde nach Bedarf Isopropylalkohol verwendet. Das Sulfobetaingemisch ist gering wasserlöslich und fällt aus dem Reaktionsgemisch während der Umsetzung aus.

Der Umsatz ist wie in obigen Beispielen quantitativ.

Schmp.: 102-106° C.

Beispiel 93-Sulfopropyl-dimethyl-2-acetamidoäthyl-ammoniumbetain

$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  ;  $R_3 = \text{CH}_3\text{CO-NH-CH}_2\text{CH}_2-$  in der allgem. Formel I

Die Ausgangsallylverbindung wird hergestellt, indem man zunächst Essigsäureäthylester mit N,N-Dimethyläthylendiamin zum Amid umsetzt und nachfolgend mit Allylhalogenid quarternisiert.

Man verfährt, wie in Beispiel 1 beschrieben, und setzt als Allylammoniumverbindung obiges Amid ein. Der Umsatz ist quantitativ.

Schmp.: ab 190° C (Zersetzung).

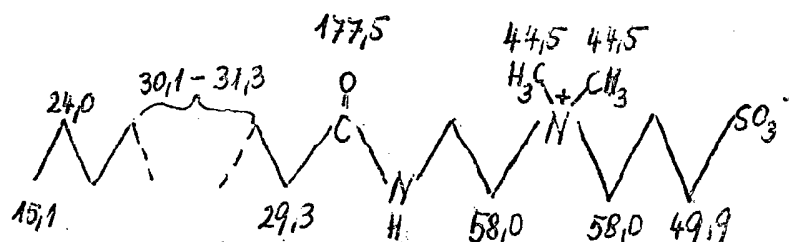
Beispiel 103-Sulfopropyl-dimethyl-2-tetradecanoylamidoäthyl-ammoniumbetain

$R_1=R_2=CH_3$  ;  $R_3=C_{13}H_{27}-CO-NH-CH_2-CH_2-$  in der allgem. Formel I

Die Ausgangsallylverbindung wird hergestellt, indem man zunächst Myristinsäuremethylester mit N,N Dimethyläthylendiamin zum Amid umsetzt und nachfolgend mit einem Allylhalogenid quarternisiert.

Man verfährt, wie in Beispiel 4 beschrieben, setzt jedoch anstelle von Kupferionen zur Herstellung der Reaktionsmischung nur Leitungswasser ein. Aus dem eingeeengten und mit Alkohol extrahierten Reaktionsgemisch kann das Sulfobetain in quantitativer Ausbeute (Schmp.:  $58^{\circ}C$ ) gewonnen werden.

Das Produkt zeigt folgendes  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (Angaben wie oben):



nicht zuzuordnende Signale : 44,8 und 33,3 ppm.

Das NMR-Spektrum ist identisch mit dem eines über Propansul-ton hergestellten Produktes.

Beispiel 113-Sulfopropyl-dimethyl-hexadecanoylamidoäthyl-ammoniumbetain

$R_1=R_2=CH_3$  ;  $R_3=C_{15}H_{31}-CO-NH-CH_2-CH_2-$  in der allgem. Formel I

Die Ausgangsallylverbindung wird hergestellt, indem man Palmitinsäuremethylester mit N,N-Dimethyläthylendiamin zum Amid umsetzt und nachfolgend allyliert.

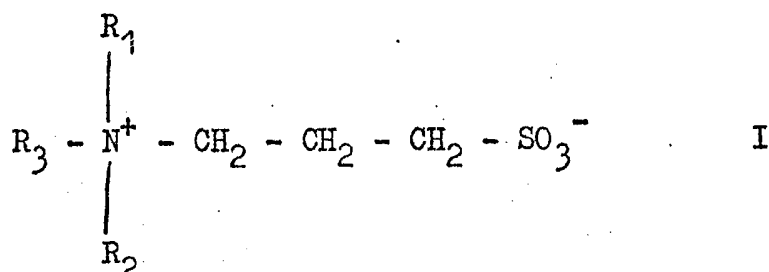
Man verfährt, wie in Beispiel 4 beschrieben, setzt jedoch anstelle von  $\text{Cu}^{++}$  0,9 mg  $\text{MnO}_2$ /liter Reaktionsgemisch ( $10^{-5}$  Grammatom Mn/l) als Katalysator zu. Umsatz quantitativ. Schmp.:  $85^\circ \text{C}$

Weitere Beispiele:

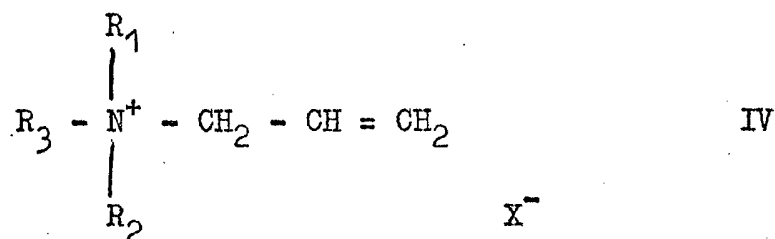
In gleichen Verfahrensweisen, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, lassen sich auch die allylierten Amide des N,N-Dimethyläthylendiamins der Ölsäure, der Perfluorooctansäure, der 4-Alkylbenzolsulfonsäuren, der Alkylsulfonsäuren und der Undecylensäure zu den entsprechenden Sulfo-  
betainen umsetzen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfobetainen der Formel I,



in der  $R_1$  Wasserstoff, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen, Hydroxyalkyl oder Aralkyl,  $R_2$  Alkylreste, wie bei  $R_1$  genannt, bedeuten können,  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden oder zum Ring geschlossen sein können, und  $R_3$  Alkylreste der Formel  $CH_3 - (CH_2)_n -$  mit  $n = 0$  bis 25, oder verzweigte Alkylreste oder Hydroxyalkylreste oder substituierte Alkylreste darstellen, durch Umsetzung von Trialkylallylammoniumsalzen mit Hydrogensulfid, gekennzeichnet dadurch, daß eine Allylammoniumverbindung der allgemeinen Formel IV,

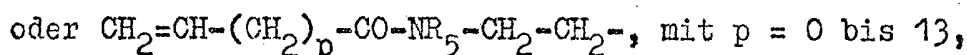
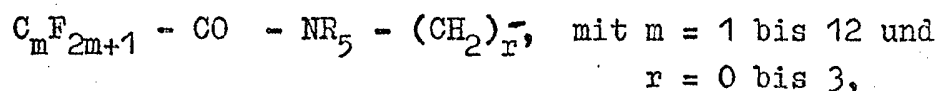
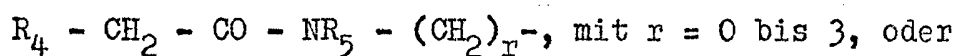


in der  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die genannte Bedeutung haben und  $X$  Fluorid, Chlorid, Bromid, Methosulfat oder ein Äquivalent Sulfat, Sulfid oder Phosphat darstellt, in Lösung bei einem pH-Wert von 2 bis 9 bei Temperaturen von 0 bis 100° C in Gegenwart von Initiatoren und von Ionen der Übergangsmetalle der 1., 5., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodischen Systems mit Salzen der schwefligen Säure unter guter Durchmischung umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Wasser, Alkohole, wie tert. Butanol, Propanol-2, Methanol oder Äthanol, oder Alkohol-Wassergemische dienen.

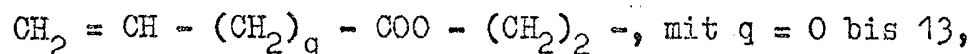
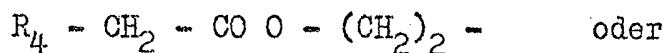
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiatoren Sauerstoff oder Luft oder Salze der Peroxydischwefelsäure eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 - 3, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Umsetzung vorzugsweise Ionen der Übergangsmetalle Kupfer, Vanadium, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel in einer Konzentration von  $10^{-8}$  bis  $10^{-3}$  Grammatom/Liter vorliegen.
5. Verfahren nach Punkt 1 - 4, gekennzeichnet dadurch, daß die katalytisch wirkenden Übergangsmetalle dem Reaktionsgemisch in Form von Metallsalzen oder Metalloxiden oder in elementarer Form zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 - 5, gekennzeichnet dadurch, daß die katalytisch wirkenden Übergangsmetalle dem Reaktionsgemisch durch die verwendeten Chemikalien technischer Reinheit und/oder das Leitungswasser und/oder durch den Kontakt mit metallischen Apparaturen zugeführt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 - 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Alkali-, Magnesium- oder Ammoniumsalze der schwefligen Säure oder die Salze der schwefligen Säure mit aliphatischen primären, sekundären oder tertiären Aminen verwendet werden.
8. Verfahren nach Punkt 1 - 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Salze der schwefligen Säure entweder als Hydrogensulfitlösungen oder als Disulfite ( $S_2O_5^{--}$ ) eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Punkt 1 - 8, gekennzeichnet dadurch, daß die schweflige Säure in molarem Verhältnis oder in geringem Überschuß zur eingesetzten Allylammoniumverbindung verwendet wird.
10. Verfahren nach Punkt 1 - 9, gekennzeichnet dadurch, daß der angegebene pH-Bereich durch Puffersysteme eingestellt wird.

11. Verfahren nach Punkt 1 - 10, gekennzeichnet dadurch, daß als Puffersysteme  $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{--}$ -Gemische eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Punkt 1 - 11, gekennzeichnet dadurch, daß das durch die Reaktion verbrauchte Hydrogensulfit durch Einleiten von Schwefeldioxid ergänzt und dadurch der pH-Bereich eingehalten wird.
13. Verfahren nach Punkt 1 - 12, gekennzeichnet dadurch, daß man die Lösung der Allylammoniumverbindung und die Lösung des Salzes der schwefligen Säure kontinuierlich und simultan zusetzt.
14. Verfahren nach Punkt 1 - 13, gekennzeichnet dadurch, daß, wenn der Substituent in  $R_3$  einen Carbonsäureamidrest bedeutet, dieser eine der folgenden Strukturen haben kann:



wobei  $R_4$  sowie  $R_5$  die Bedeutungen von  $R_1$  haben können.

15. Verfahren nach Punkt 1 - 13, gekennzeichnet dadurch, daß, wenn der Substituent in  $R_3$  einen Carbonsäure-esterrest bedeutet, dieser eine der folgenden Strukturen besitzen kann



wobei  $R_4$  die Bedeutung von  $R_1$  haben kann.

16. Verfahren nach Punkt 1 - 13, gekennzeichnet dadurch, daß, wenn der Substituent in  $R_3$  einen Sulfonamidrest enthält, dieser eine der folgenden Strukturen haben kann

$R_4-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_r-$ , mit  $r = 0$  bis  $3$ , oder

$R_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NR}_5-(\text{CH}_2)_r-$ , mit  $r = 0$  bis  $3$ , wobei  $R_4$  sowie

$R_5$  die Bedeutungen von  $R_1$  haben können.

17. Verfahren nach Punkt 1 - 13, gekennzeichnet dadurch, daß, wenn der Substituent in  $R_3$  einen Aminoalkylrest enthält, dieser die Struktur

$R_4 - \text{CH}_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_r-$ , mit  $r = 0$  bis  $3$ , haben kann,

und  $R_4$  gleich  $R_1$  bedeutet.

18. Verfahren nach Punkt 1 - 17, gekennzeichnet dadurch, daß, wenn  $R_1$  und  $R_2$  zum Ring geschlossen sind, dieser die Struktur des Piperidiniums oder des Morpholiniums besitzt.