



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 847 A1

4(51) C 07 D 207/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 263 722 0

(22) 01.06.84

(44) 17.07.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1086 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

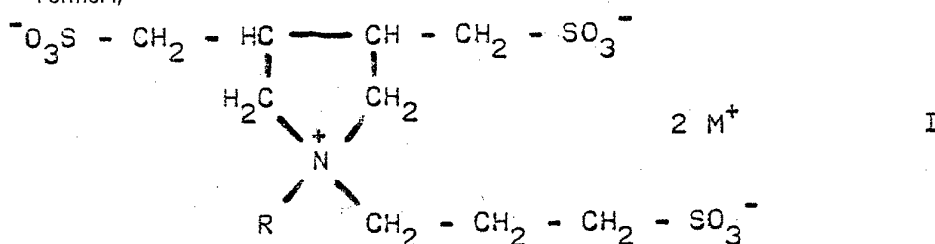
(72) Ballschuh, Detlef, Dr. rer. nat.; Seibt, Horst, Dr. rer. nat.; Krause, Elke, Dipl.-Chem.; Ohme, Roland, Dr. rer. nat.; Rusche, Jochen, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen 1-(3'-Sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Sulfobetain-disulfonaten. Verbindungen dieses Typs können als leitfähige Beschichtungsmittel, als Leitsalze oder zur Herstellung von Metallsalzen verwendet werden. Wenn der Substituent R langkettig ist, stellen die Verbindungen neuartige Tenside dar, die in einem weiten pH-Wert-Bereich eingesetzt werden können. Zur Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I werden Triallylammoniumsalze der Formel II mit 3 Moläquivalenten eines Hydrogensulfits und 1 Moläquivalent eines Peroxodisulfats zur Umsetzung gebracht, wobei ein pH-Wert-Bereich von vorzugsweise 4,0 bis 5,5 einzuhalten ist. Formeln I und II

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen 1-(3'-Sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I,

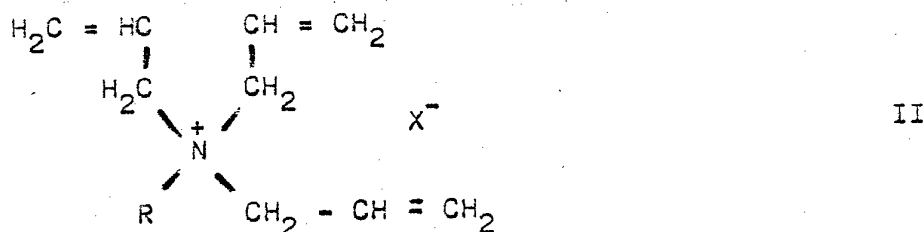


in welcher

R Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, der auch durch die Gruppierungen -CO-NH- oder -NH-CO- unterbrochen sein kann, ein Hydroxyalkylrest oder Oxyalkylenrest sein kann und

M⁺ gleiche oder verschiedene Kationen bedeutet,

gekennzeichnet dadurch, daß Triallylammoniumsalze der allgemeinen Formel II,



in der

R die oben genannte Bedeutung hat und

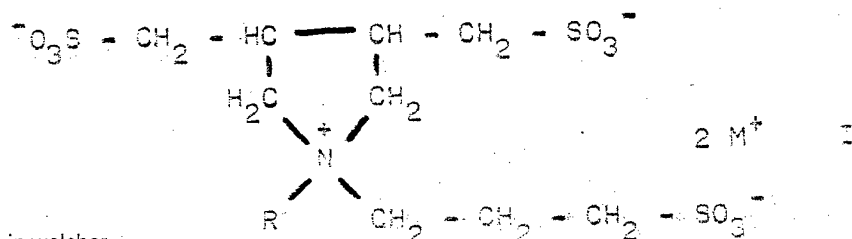
X⁻ ein Anion darstellt,

in Gegenwart der dreifach molaren Menge eines Hydrogensulfits mit Peroxodisulfaten allein oder Peroxodisulfaten und anderen Oxydationsmitteln bei pH-Werten von 2,5 bis 6,0, vorzugsweise 4,0 bis 5,5, umgesetzt werden, derart, daß pro mol Triallylammoniumsalz 1 mol Peroxodisulfat oder bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Oxydationsmittel 2 Oxydationsäquivalente verfügbar sind.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kationen M⁺ gleich oder verschieden sind und Na⁺, NH₄⁺, K⁺ oder H⁺ bedeuten.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Anion X⁻ der eingesetzten Triallylammoniumsalze Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Äquivalent Sulfat ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die in Kombination mit Peroxodisulfat eingesetzten Oxydationsmittel Chlor oder chlorabgebende Stoffe, Chlorate, Bromate oder Wasserstoffperoxid sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 1-(3'-Sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I,



in welcher

R Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, der auch durch die Gruppierungen -CO-NH- oder -NH-CO- unterbrochen sein kann, ein Hydroxyalkylrest oder Oxyalkylenrest sein kann und

M⁺ gleiche oder verschiedene Kationen, vorzugsweise Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder H⁺, bedeutet.

Die neuen Verbindungen I sind Sulfobetaine mit zwei zusätzlichen hydrophilen Sulfonatgruppen. Sie können aufgrund dieser ladungstragenden polaren Gruppen als Leitsalze oder als leitfähige Beschichtungsmittel oder auch zur Herstellung von Metallsalzen verwendet werden. Verbindungen mit langkettigem Substituenten R haben gute, in einem weiten pH-Wert-Bereich wirksame Tenseideigenschaften.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

1-(3'-Sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine (Sulfobetaindisulfonate) der allgemeinen Formel I sind als Stoffklasse neu.

Bekannt sind bisher aus DD-WP 200739 lediglich 1-(3'-Sulfo)propyl-3-methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine, welche aus Triallylammoniumsalzen und Hydrogensulfiten in einer homogenkatalytischen Reaktion im pH-Wert-Bereich von 5 bis 8 erhalten werden können, indem man die Reaktanden simultan zu einer vorgelegten Sulfitpufferlösung tropft.

Dieser Syntheseweg hat den Nachteil, daß neben geringer Raum-Zeit-Ausbeute bei der Umsetzung von Triallylammoniumsalzen Sulfobetaine mit nur einer zusätzlichen Sulfonatgruppe erhalten werden.

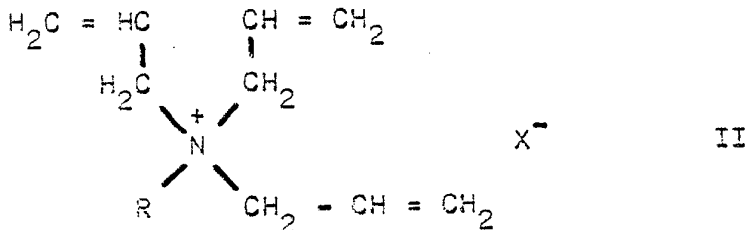
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, bei der Umsetzung von Triallylammmoniumsalzen in einem Reaktionsschritt und mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute Sulfobetaine mit zwei zusätzlichen Sulfonatgruppen zu erhalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Mehrfachfunktionalisierung von Triallylammmoniumsalzen vorzunehmen, bei der neue Sulfobetaine mit zusätzlichen anionischen Gruppen entstehen, wobei die Sulfobetaine in hoher Ausbeute leicht zugänglich sein sollen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß Lösungen von Triallylammmoniumsalzen der allgemeinen Formel II,

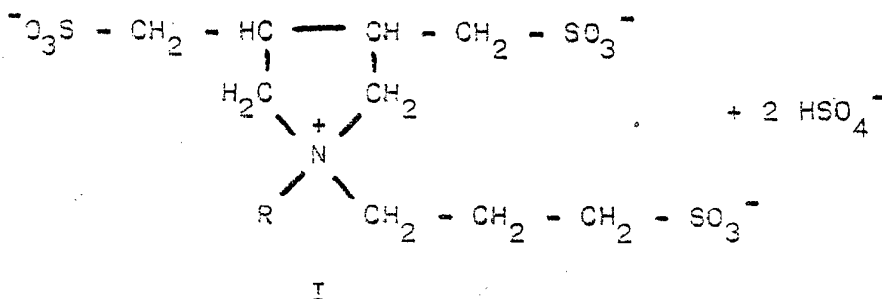
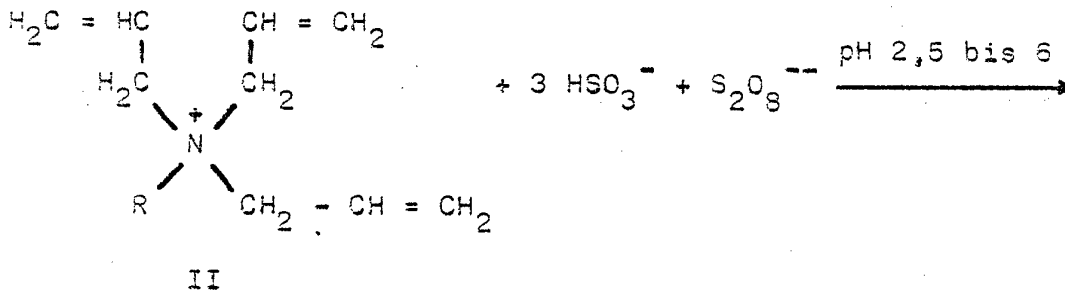


in der

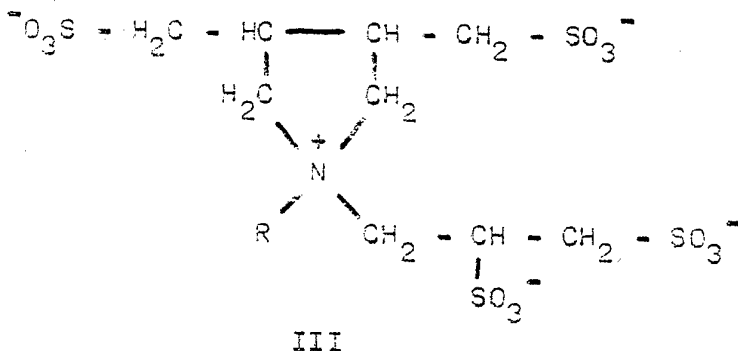
R die oben genannte Bedeutung hat und

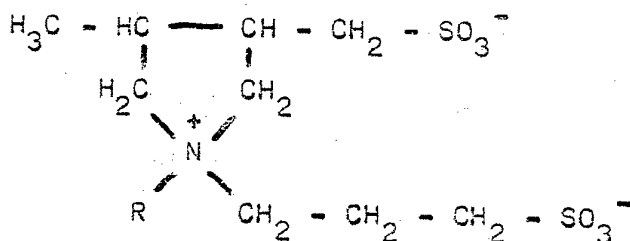
X⁻ ein Anion, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, aber auch Methosulfat oder Sulfat, darstellt,

mit mindestens der dreifach molaren Menge eines Hydrogensulfits und der molaren Menge eines Peroxodisulfats im pH-Wert-Bereich zwischen 2,5 und 6 zu 1-(3'-Sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I, in der R und M⁺ die oben genannten Bedeutungen haben, umgesetzt werden.



Die durch diese Verfahrungsweise ausgelöste exotherme Umsetzung läuft schnell ab und sulfoniert die eingesetzten Triallylammmoniumsalze in wenigen Minuten quantitativ. Die Selektivität des Reaktionsverlaufs ist jedoch in hohem Maße vom eingestellten Start-pH-Wert abhängig. So werden im pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 5,5 die neuen Sulfobetaindisulfonate I mit einem Anteil von 50 bis 70% neben dem vier Sulfonsäuregruppen enthaltenden 1-(2',3'-Disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen(III) und dem bekannten 1-(3'-Sulfo)propyl-3-methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen (IV) erhalten.





IV

Senkt man den Start-pH-Wert unter 4, so enthält das Reaktionsprodukt praktisch keine Verbindung IV mehr, während bei pH-Werten oberhalb von 5,5 praktisch keine Verbindung III gebildet wird. Der für die Durchführung des Verfahrens günstige pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 5,5 wird darüber hinaus bereits durch Mischung der Triallylammmoniums Salze mit technischer Hydrogensulfittlösung, gegebenenfalls unter Zusatz von geringen Mengen Natronlauge, erreicht.

Die zusätzliche Einführung weiterer Sulfonsäuregruppen unter den erfindungsgemäßen Bedingungen in Verbindungen der allgemeinen Formel IV ist völlig überraschend und wurde in dieser Form auch in anderen Verbindungsklassen noch nie beobachtet.

Ferner ist die Auslösung der Reaktion spezifisch an die Anwesenheit von Salzen der Peroxodischwefelsäure, vorzugsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, gebunden, denn andere Perverbindungen, beispielsweise Wasserstoffperoxid oder Perborate, vermögen eine vergleichbare Reaktion nicht auszulösen, sondern oxydieren das Sulfid zu Sulfat.

In speziellen Fällen ist es jedoch möglich, Peroxodisulfate und andere Oxydationsmittel gemeinsam einzusetzen, derart, daß dann weniger als ein mol Peroxodisulfat pro mol Triallylammmoniumsalz erforderlich ist.

Geeignete Oxydationsmittel, die gemeinsam mit Peroxodisulfaten kombiniert werden können, sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Chlor, Chlorate oder Bromate.

Zur Herstellung der Sulfobetaindisulfonate I arbeitet man vorzugsweise in wäßriger Lösung bei möglichst hohen Konzentrationen der Reaktionspartner, indem man die kristallinen Triallylammmoniumsalze oder ihre Lösungen mit gesättigter, technischer Hydrogensulfittlösung mischt, den pH-Wert der Mischung vorzugsweise zwischen 4 und 5,5 einstellt und das Oxydationsmittel als Lösung oder in kristalliner Form zusetzt.

Die fortschreitende Umsetzung ergibt sich dabei durch sehr schnelle Erwärmung der Reaktionsmischung zu erkennen. Die Mischung kann sich dabei bis zum Sieden erwärmen, wenn die Reaktionspartner in hoher Konzentration vorliegen. Die stark exotherme Reaktion kann jedoch leicht beherrscht werden, wenn man das Oxydationsmittel oder die Oxydationsmittelkombination im Verlaufe einiger Minuten zusetzt, oder durch Anwendung äußerer Kühlung die freiwerdende Reaktionswärme abführt.

Bei Einsatz langkettig substituierter Triallylammmoniumsalze fallen meist die freien Sulfobetaindisulfonsäuren I im Gemisch mit den Sulfonsäuren III und IV aus der sich abkühlenden Reaktionslösung aus und sind somit leicht von den anorganischen Begleitsalzen abtrennbar.

Durch Neutralisation der freien Sulfonsäuren mit beliebigen Basen können die Sulfobetainsulfonate mit wertvollen Tenseideigenschaften hergestellt werden.

In einer geeigneten Vorrichtung ist das erfindungsgemäße Verfahren auch kontinuierlich durchführbar, wenn die Reaktanden im entsprechenden Molverhältnis am Anfang einer Verweilzeitstrecke zusammengeführt werden.

Ausführungsbeispiele

Das in dem nachfolgenden Beispiel aufgeführte ^{13}C -NMR-Spektrum wurde in D_2O gemessen; als externer Standard diente TMS; chemische Verschiebungen in ppm.

Beispiel 1

Dinatrium-1-methyl-1-(3'sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($\text{R} = \text{CH}_3$ in der allgemeinen Formel I) aus Methyltriallylammmoniumchlorid

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer ausgerüsteten Sulfierkolben wurden 95,2 g (0,2 mol) 39,43%ige wäßrige Methyltriallylammmoniumchloridlösung, 160,1 g (0,6 mol) 39%ige technische wäßrige Natriumhydrogensulfittlösung mit einem Eisengehalt von 9 mg/mol Lösung sowie 3 Tropfen 33%ige Natronlauge miteinander zu einer homogenen Lösung vermischt, deren pH-Wert 4,5 (Glaselektrode) war. Zur so vorbereiteten fahlgelben Startlösung fügte man eine 40%ige wäßrige Natriumperoxodisulfatlösung, die aus 47,62 g (0,2 mol) und 71,4 g Wasser bereitete wurde, zügig hinzu.

Nach 2,5 Minuten waren etwa 50% der Peroxodisulfatlösung zudosiert; die inzwischen hell-orange gefärbte Mischung hatte sich von 23 auf 101°C erwärmt und siedete.

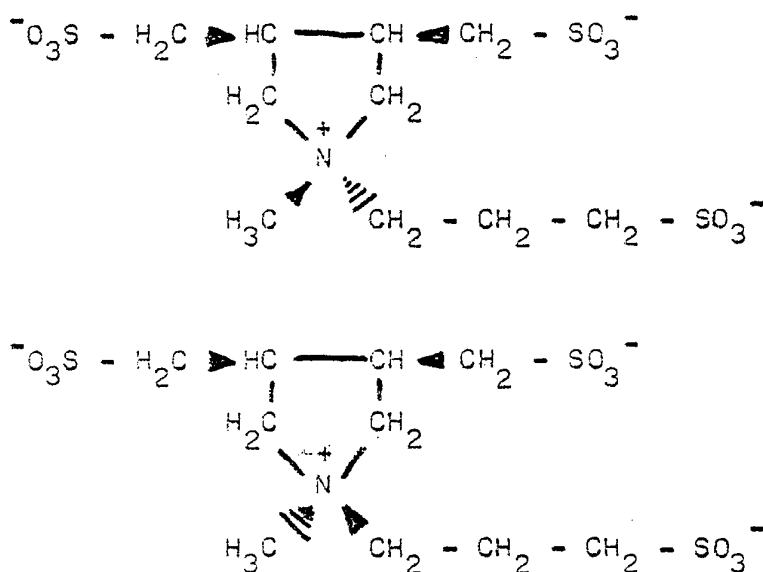
Man setzte die Zugabe des Oxydationsmittels so fort, daß die Reaktionswärme leicht durch Siedekühlung abgeführt werden konnte.

Im Verlaufe der weiteren Zudosierung der Peroxodisulfatlösung hellte sich die Reaktionsmischung zunehmend auf und war zum Schluß nach 3,5 Minuten praktisch farblos. Die folgende Übersicht zeigt den zeitlichen Verlauf der exothermen Reaktion während der Zudosierungsphase des Oxydationsmittels

Zeit (min)	0	1	2	2,5	3	3,5
Temp. (°C)	23	80	93	101	101	100

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wies die quantitative Sulfonierung des Methyltriallylammmoniumchlorids aus. Das Sulfobetaindisulfonat I wurde neben dem Sulfobetaintrisulfonat III und dem Sulfobetainsulfonat IV in etwa 50 bis 60%iger Ausbeute erhalten. Nach Neutralisation der stark sauren Reaktionslösung mit 33%iger Natronlauge flockte das durch

Verwendung von technischer Natriumhydrogensulfitlösung darin enthaltene Eisensalz als Eisen-III-hydroxid aus und konnte zusammen mit dem größten Teil des auskristallisierten Natriumsulfats abfiltriert werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des farblosen Filtrats zeigte, daß die chemischen Verschiebungen (ppm) einzelner Kohlenstoffatome Verdopplungen aufwiesen, was das Vorliegen der folgenden Strukturisomeren beweist:



N-CH ₂ (Ring)	: 69,0; 69,5
N-CH ₂	: 66,5; 63,6
N-CH ₃	: 53,2
CH ₂ -SO ₃ ⁻ (Ring)	: 51,0
CH ₂ -SO ₃ ⁻	: 49,2
CH	: 36,6; 35,8
CH ₂	: 21,2; 20,7

Ein durch Sulfonierung von Methyl-diallyl-3-sulfopropyl-ammoniumbetain (vgl. DD-WP 200 739) bei einem pH-Wert von 2,5 mit der zweimolaren Menge Hydrogensulfit und der molaren Menge Peroxodisulfat nach obiger Verfahrensweise erhaltenes Produkt zeigte ein identisches ^{13}C -NMR-Spektrum.

Beispiel 2

Man verfährt nach Beispiel 1 und vermischt 0,2 mol Methyltriallylammoniumchloridlösung, 0,6 mol Natriumhydrogensulfitlösung und 14 g 33%ige Natronlauge zu einer homogenen Lösung vom pH-Wert 5,5 und fügt dann 0,2 mol 40%ige Natriumperoxodisulfatlösung allmählich hinzu. Als Reaktionsprodukt wurde das Sulfobetaindisulfonat I zu etwa $\frac{2}{3}$ und das Sulfobetainsulfonat IV zu etwa $\frac{1}{3}$ erhalten.

Beispiel 3

Man verfährt nach Beispiel 1 und vermischt 0,2 mol Methyltriallylammoniumchloridlösung, 0,7 mol Natriumhydrogensulfitlösung und 2,8 g 37%ige Salzsäure zu einer homogenen Lösung vom pH-Wert 3,0 und fügt dann 0,3 mol 40%ige Natriumperoxodisulfatlösung allmählich hinzu. Als Reaktionsprodukt wurde das Sulfobetaindisulfonat I sowie das Sulfobetaintrisulfonat III zu etwa gleichen Teilen neben einer geringen Menge von etwa 5% des Sulfobetainsulfonats IV erhalten.

Beispiel 4

Dieses Beispiel soll die Eignung einer Oxydationsmittelkombination veranschaulichen.

Man verfährt nach Beispiel 1 und stellt eine homogene Startlösung vom pH-Wert 4,5 aus Methyltriallylammoniumchlorid, Natriumhydrogensulfit und Natronlauge her.

Zunächst fügt man in etwa 1,5 Minuten 15 Mol-% einer 50%igen Ammoniumperoxodisulfatlösung und anschließend 85 Mol-% 30%iges Wasserstoffperoxid in einer solchen Geschwindigkeit hinzu, daß die exotherme Reaktion durch Siedekühlung beherrscht werden konnte, wofür nochmals etwa 2 Minuten benötigt werden. Die Produktzusammensetzung war die gleiche, wie im Beispiel 1 beschrieben wurde.

Will man die Sulfonierungsprodukte vollständig von seinen anorganischen Begleitsalzen abtrennen, kann man wie folgt verfahren:

Nach Einengen der oben gewonnenen Reaktionslösung zur Trockne versetzt man den erhaltenen Salzzrückstand mit der ausreichenden Menge konzentrierter Salzsäure und arbeitet ihn durch, filtriert von den ungelösten Natriumsalzen ab und dampft die salzsaure Lösung der Sulfobetaindisulfonsäure unter vermindertem Druck ein. Durch Zusatz von Ethanol zum verbliebenden Rückstand kann die Sulfonsäure ausgefällt werden.

Beispiel 5

Dinatrium-1-tetradecyl-1-(3'-sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ in der allgemeinen Formel I) aus Tetradecyltriallylammoniumbromid

Man verfährt nach einem der vorstehend beschriebenen Beispiele und setzt die vereinigten Lösungen vom pH-Wert 4,5 aus 0,1 mol Tetradecyltriallylammoniumbromid und 0,3 mol Natriumhydrogensulfit mit Natriumperoxodisulfat um. Die

neutralisierte klare Reaktionslösung kann im Bedarfsfalle zur Trockne eingeeengt werden, um durch Extraktion mit Ethanol/Wasser (2:1) das Sulfonierungsprodukt von den anorganischen Salzen abzutrennen. Das aus Ethanol/Wasser umkristallisierte Produkt zersetzt sich bei einer Temperatur oberhalb 284°C.

Beispiel 6

Dinatrium-1-dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-1-(3'-sulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R = CH_2-CO-NH-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$ in der allgemeinen Formel I) Man verfährt nach Beispiel 4 und setzt Dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-triallylammoniumchlorid, das man aus Triallylamin, Chloressigsäuremethylester und Dodecyl/tetradecylamingemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis etwa 1:1) hergestellt hatte, zum Sulfobetaindisulfonatgemisch um. Nach Neutralisation mit 33%iger Natronlauge und Einengung bis zur Trockne wurde das Sulfobetaindisulfonatgemisch mit Ethanol/Wasser (Gewichtsverhältnis 2:1) extrahiert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Das Reaktionsprodukt zersetzt sich bei 234°C.