



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **225 991 A1**4(51) C 07 C 143/14
C 07 D 295/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 263 723 7

(22) 01.06.84

(44) 14.08.85

(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.; Rusche, Jochen, Dr. rer. nat.; Ohme, Roland, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Sulfosulfinierung von Allylammoniumsalzen

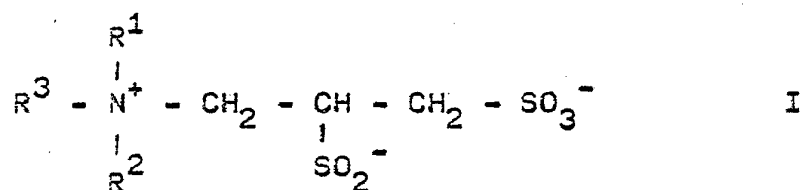
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sulfosulfinierung von Allylammoniumsalzen zu 2-Sulfinato-3-sulfopropyl-ammoniumbetainen der Formel I, welche als reaktive Zwischenprodukte oder als in weitem pH-Bereich wirksame Tenside verwendet werden. Die Allylammoniumsalze werden mit mindestens 2 Moläquivalenten eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich 2 bis 4 in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats umgesetzt. In sehr kurzen Reaktionszeiten werden die Sulfobetainsulfinate I in quantitativer Ausbeute erhalten. Formel I

Titel der Erfindung

Verfahren zur Sulfosulfinierung von Allylammoniumsalzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sulfosulfinierung von Allylammoniumsalzen zur Herstellung von neuen 2-Sulfonato-3-sulfopropyl-ammoniumbetainen der allgemeinen Formel I,



in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen, Hydroxyalkylreste, Oxyalkylenreste mit bis zu 10 Ethylenoxideinheiten oder zum Ring geschlossene Substituenten sein können und

R^3 Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, welcher in der Kette die Gruppen -NH-CO- oder -CO-NH- enthalten kann,

bedeutet.

Die erhaltenen Sulfosulfinierungsprodukte können als reaktive Zwischenprodukte oder als in einem breiten pH-Wert-Bereich wirksame Tenside verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2-Sulfinato-3-sulfopropyl-ammoniumbetaine (Sulfobetain-sulfinate) sind als Stoffklasse neu. Technische Lösungen zur Herstellung anderer Betainsulfinate sind ebenfalls nicht bekannt.

Aus DD-WP 200 739 sowie F. D. Smith und W. M. Linfield, J. Amer. Oil Chemists Soc. 55 (1978), 741 sind Sulfobetain-sulfonate bekannt. In diesen Sulfobetainsulfonaten erfolgte die Einführung der zweiten hydrophilen Säuregruppe mit dem Ziel, die Löslichkeit der zugrunde liegenden Sulfobetaine zu verbessern und die Hydrophilie des polaren Molekülteils zu erhöhen. Beide Synthesewege zu Sulfobetainsulfonaten haben jedoch den Nachteil, daß man die zusätzliche Säuregruppe durch Sulfopropylierungen einführt, wobei zwangsweise mit der SO_3^- -Gruppe zugleich ein weiterer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest eingeführt wird.

Weiter ist bekannt, daß die Bildung von Sulfinsäuren durch UV-induzierte Einwirkung von Schwefeldioxid auf Alkanen zu Gemischen isomerer Sulfinsäuren führt (F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, 1. Aufl., Akademie-Verlag Berlin 1959, Seite 562). Olefine sind dieser Reaktion viel schwieriger zugänglich. Bei ihnen erfolgt eine radikalische Difunktionalisierung, wenn unter dem Einfluß organischer Peroxide oder von Luft im pH-Wert-Bereich 4 bis 9 Hydrogensulfite zur Reaktion gebracht werden; in langen Reaktionszeiten von einer bis zu mehreren Stunden wurden in der Hitze Produkte mit endständiger Sulfonsäuregruppe und benachbarter Sulfinatgruppe als wahrscheinlicher, aber unbewiesener Struktur erhalten (DE-PS 11 17 565). Unter ähnlichen Bedingungen wurden aus Allylammoniumsalzen nach stundenlangen Reaktionszeiten Isosulfonate erhalten (J. Amer. Oil Chemists Soc. 53 (1976), 60). Aus der US-PS 4 267 123 (Beispiele 1 und 5) ist bekannt, daß man bei sauerstoffinduzierter Hydrogensulfitaddition an Allylheteroverbindungen in gepufferter Lösung Propansulfonate ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) neben

Propylsulfiten ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2^-$) erhält. In methanolhaltigen Reaktionsmischungen beträgt das Verhältnis Propylsulfid : Propansulfonat 80 : 15 %, in wäßriger Reaktionslösung sogar nur 93 : 3 %.

Nach DD-WP 154 443 werden demgegenüber Hydrogensulfite quantitativ an Allylammoniumsalze unter Bildung einheitlicher 3-Sulfopropylammoniumbetaine (Sulfobetaine) addiert, wenn die sauerstoffinduzierte Reaktion durch Übergangsmetalle katalysiert wird.

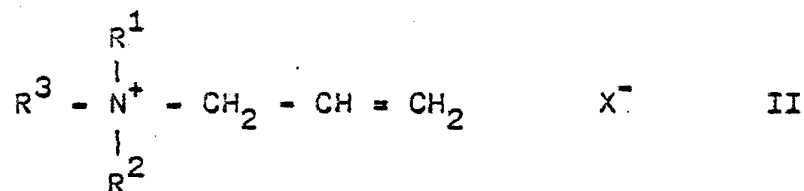
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Einführung der Sulfonsäuregruppe und einer zusätzlichen hydrophilen Säurefunktion in Allylammoniumsalzen derart zu ermöglichen, daß bei der Funktionalisierung die zwangsweise Einführung von weiteren kohlenwasserstoffhaltigen Resten entfällt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

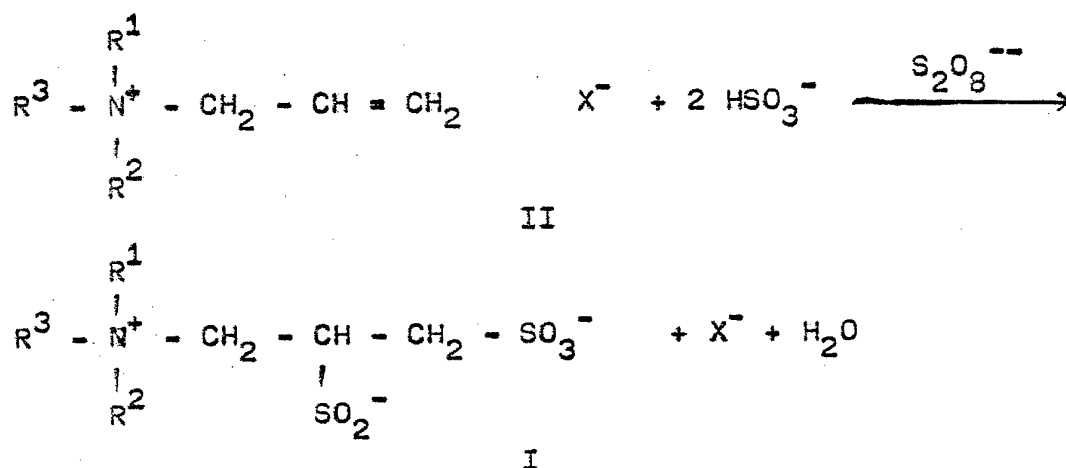
Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß Lösungen von Allylammoniumsalzen der allgemeinen Formel II,



in der

R^1 , R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben und X^- ein Anion, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, darstellt,

mit der mindestens zweifachen molaren Menge eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich 2 bis 4 in Gegenwart katalytischer Mengen eines Peroxodisulfates zu 2-Sulfinato-3-sulfo-propyl-ammoniumbetainen der allgemeinen Formel I, in der R^1 , R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben, umgesetzt werden.



Diese Difunktionalisierung mit zwei sauerstoffhaltigen Schwefelfunktionen soll als Sulfosulfinierung bezeichnet werden.

Die durch diese Verfahrensweise ausgelöste Reaktion unterscheidet sich grundlegend von allen bisher an Allylammoniumsalzen durchgeführten Hydrogensulfitadditionen: Man erhält praktisch bei vollständigem Umsatz ausschließlich die Sulfobetainsulfinat I durch Difunktionalisierung an der Doppelbindung; diese hohe Selektivität ist für eine nach einem Radikalmechanismus verlaufende Reaktion überraschend. Die erforderlichen Reaktionszeiten sind wesentlich kürzer als bei anderen Umsetzungen an der Allylammoniumgruppe. Die Reaktionen laufen in Minuten oder sogar Sekunden ab; sie gehören damit zu den schnellsten in Lösung verlaufenden Radikalreaktionen, welche die organische Chemie kennt.

Die Initiierung der Sulfosulfinierung mit Peroxodisulfat war auch insofern überraschend, als andere Perverbindungen, wie Wasserstoffperoxid oder Alkaliperborate (siehe Beispiel 12), eine vergleichbare Reaktion nicht auslösen, sondern

lediglich Sulfit zu Sulfat oxydieren. Auch nach den Angaben in der DE-OS 22 31 353 (Seite 4) gelten Kombinationen von Peroxiden mit Sulfiten als unbrauchbare Initiatorsysteme.

Im Unterschied zur Gewinnung der 3-Sulfopropyl-ammoniumbetaine (DD-WP 154 443) werden die Komponenten nicht simultan zugetropft, sondern Komponenten und Initiator werden auf einmal zusammengegeben. Da dies auch durch Vermischen am Anfang einer Verweilzeitstrecke geschehen kann, ist die Reaktion auch gut kontinuierlich durchführbar. Aufgrund der sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeuten des erfindungsgemäßen Verfahrens können sowohl bei diskontinuierlicher Arbeitsweise als auch bei kontinuierlicher Reaktionsführung relativ kleine Reaktionsräume verwendet werden.

Die anzuwendende Menge an Initiator ist für kurzkettige Allylammoniumsalze (Fig. 1) und langkettige Vertreter mit Tensidcharakter (Fig. 2) etwas unterschiedlich. Unter Praxisbedingungen sollten Initiatormengen zwischen 1 und 3 Mol-% $S_2O_8^{--}$ verwendet werden. Während ein geringerer Peroxodisulfateinsatz zu unvollständigem Umsatz führen kann, wird bei zu großen Initiatormengen die Sulfosulfinierung so beschleunigt, daß die Reaktion unkontrollierbar wird (siehe Beispiel 9); beschleunigend wirken auch die Erhöhung der Konzentration des Allylammoniumsalzes in der Lösung und die Steigerung der Starttemperatur; umgekehrt kann durch Verdünnen oder Kühlen die Sulfosulfinierung gemäßigt werden (siehe Beispiel 10). Es ist auch möglich, mit wenig Peroxodisulfat zu initiieren und dann die Reaktion durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff zu Ende zu führen (siehe Beispiel 9/Fig. 1; Beispiel 27/Fig. 2).

Wie sich gezeigt hat, verändert man beim Durchleiten von Luft durch Austragen von Schwefeldioxid sowohl das optimale Molverhältnis der Komponenten als auch den pH-Wert, wodurch die gleichzeitige Bildung von 3-Sulfopropyl-ammoniumbetain einsetzt (siehe Beispiel 11). Im Bereich oberhalb des pH-Wertes 4 werden dann merkliche Mengen dieses Nebenproduktes erhalten. Den starken Einfluß des pH-Wertes auf das Verhältnis von gebildetem Sulfobetainsulfinat zu Sulfobetain zeigen

die Beispiele 3 bis 8 in der Tabelle 1 und die Beispiele 19 bis 21 in der Tabelle 2.

Zur Herstellung der Sulfobetainsulfinate I arbeitet man vorzugsweise in wäßriger Lösung bei möglichst hohen Konzentrationen der Reaktionspartner, indem man Lösungen von Allylammoniumsalzen mit einer ca. 35 bis 41%igen Lösung des Hydrogensulfits mischt und den Initiator als Lösung oder als Feststoff zusetzt. In anderen Fällen wird man feste Alkalimetabisulfite $M_2S_2O_5$ in den Lösungen substituierter Allylammoniumsalze zur Auflösung bringen oder feste substituierte Allylammoniumsalze in Alkalihydrogensulfitlösungen lösen, um möglichst konzentriert arbeiten zu können. Lösungsvermittler in Form niederer Alkohole können im Bedarfsfalle verwendet werden; sie beeinflussen die Richtung der Reaktion nicht. Kühlen der Reaktionsgemische ist in der Regel nicht erforderlich, da - beginnend bei Zimmertemperatur - die Temperaturen maximal um etwa 30 bis 40 °C ansteigen. Der Anfangs-pH-Wert kann im Bedarfsfalle durch Zugabe von etwas Mineralsäure eingestellt werden, wenn z. B. technische Hydrogensulfitlösungen einen Anteil von Neutralsulfit enthalten (siehe Beispiele 9 und 10).

Die erhaltenen Sulfobetainsulfinate I können entweder isoliert oder als Zwischenprodukt ohne Isolierung weiter umgesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 8

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Sulfosulfinierung von Dimethylallylaminhydrochlorid in Abhängigkeit vom Start-pH-Wert zu reinem Natrium-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfo-propyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$ in der allgemeinen Formel I) und dessen Gemische mit Dimethyl-3-sulfo-propyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$; SO_2^- ist in der allgemeinen Formel I durch H ersetzt).

In einem mit Rührer, Thermometer und Glaselektrode versehenen Sulfierkolben werden nacheinander 185 g (1 mol) 65,65%ige Dimethylallylaminhydrochloridlösung, hergestellt durch Lösen von frisch destilliertem Dimethylallylamin in konzentrierter Salzsäure, 516,5 g (2,02 mol) 40,7%ige technische Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Eisengehalt von 60 mg/l, sowie die entsprechende Menge 37%ige Salzsäure oder 33%ige Natronlauge und Wasser eingetragen, so daß die in Tabelle 1 aufgeführten Start-pH-Werte der Reaktionsmischung vom pH-Wert 2 (Beispiel 1) bis zum pH-Wert 6 (Beispiel 8) bei einer Arbeitsmenge von 1 kg gewährleistet sind.

In den Fällen, wo größere Mengen Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes erforderlich sind, erwärmt sich die Ausgangslösung und sollte deshalb, um gleiche Starbedingungen zu garantieren, vor der Umsetzung auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Zu der so vorbereiteten fahlgelben Startlösung fügt man unter Rühren auf einmal 5,4 g (2 Mol-%) feingepulvertes Kaliumperoxodisulfat hinzu, wobei sich das Peroxodisulfat sofort auflöst, sich die reagierende Mischung erwärmt und - insbesondere bei Start-pH-Werten unter 5 - blutrot färbt. Folgende Übersicht zeigt den zeitlichen exothermen Verlauf der Sulfosulfinierung bei dem pH-Wert 4 (siehe Tab. 1; Beispiel 4):

Zeit (s)	0	30	50	70	90	120	180
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	22,5	25,5	33	43	45,5	46	46

Nach Erreichen des Temperaturmaximums ist die Umsetzung beendet. Ein aliquoter Teil der erhaltenen Reaktionslösung wird im Vakuum zu einem salzartigen Rückstand eingeeengt und seine Zusammensetzung durch den Vergleich der Intensitäten geeigneter Signale des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt.

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Sulfobetainsulfinat-^{Zeit}ausbeute, der bis zum Erreichen des Temperaturmaximums nach der Initiierung sowie der erreichten Temperaturdifferenz (Starttemperatur bis Temperaturmaximum) vom jeweils eingestellten pH-Wert.

Tab. 1: Sulfosulfinierung von Dimethylallylaminhydrochlorid unter Variation des pH-Wertes

Bei- spiel	pH-Wert	Sulfinat- ausbeute (%)	Temperaturmaximum nach Initiierung (min)	Temperatur- differenz (°C)
1	2,0	100	2	20,5
2	2,5	100	2	23
3	3,0	96	2	23
4	4,0	91	2	23,5
5	4,5	83	2	22,5
6	5,0	75	2	13,5
7	5,5	65	2	9,5
8	6,0	50	2	6,5

So kann das Sulfobetainsulfinat in reiner Form nur ab einem Start-pH-Wert $\leq 2,5$ erhalten werden. Bei höheren pH-Werten (Beispiele 3 bis 8) nimmt der Anteil an Dimethyl-3-sulfopropyl-ammoniumbetain stetig zu. Bei allen Beispielen ist das Temperaturmaximum zwar in 2 Minuten nach der Initiierung erreicht, jedoch bleibt insbesondere bei den Beispielen 6 bis 8 der Umsatz unvollständig, wie aus den gemessenen Temperaturdifferenzen hervorgeht. Entweder durch Erhöhung der Initiatorkonzentration oder durch zusätzliches Einrühren von Luftsauerstoff kann die Umsetzung vervollständigt

werden; eine Ausbeuteerhöhung an Sulfobetainsulfonat konnte bei diesen pH-Werten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 9

Sulfosulfinierung von Dimethylallylaminhydrochlorid unter Variation der Initiatorkonzentration zum Natrium-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = H$ in der allgemeinen Formel I)

In diesem Beispiel soll in einer Versuchsserie die Abhängigkeit der Dauer der exothermen Sulfosulfinierung einer Reaktionslösung vom pH-Wert 2,5 (1 mol Dimethylallylaminhydrochlorid und 2,1 mol Natriumhydrogensulfit/kg Reaktionslösung) von der eingesetzten Initiatormenge (Ammoniumperoxodisulfat = APS), die zwischen 0 Mol-% und 8 Mol-% variierte, dargestellt werden. Das Gesamtergebnis zeigt Figur 1.

In einem Bereich von 0,5 Mol-% Peroxodisulfat und weniger wird die Reaktion in der Anfangsphase von der Perverbindung initiiert und kann dann durch Sauerstoffeinwirkung weitergeführt werden. Die ausschließliche Initiierung mit Luftsauerstoff erfordert bis zum vollständigen Umsatz viel längere Reaktionszeiten; zwar wird nach 50 Minuten das Temperaturmaximum erreicht, der Umsatz ist jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig (vgl. Beispiel 12). Bei Einsatz höherer Peroxodisulfatkonzentrationen, beispielsweise 8 Mol-%, werden bis zum vollständigen Umsatz nur 20 Sekunden benötigt, noch höhere Initiatorkonzentrationen führen unmittelbar nach der Zugabe zum explosionsartigen Aufsieden der Mischung.

Stellvertretend soll aus der Versuchsserie die Initiierung mit 2 Mol-% Ammoniumperoxodisulfat beschrieben werden:

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Glaselektrode werden 185 g (1 mol) 65,65%ige Dimethylallylaminhydrochloridlösung, 618,5 g (2,1 mol) 35,33%ige technische Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Fe^{++} -Gehalt von 8 mg/l, 10 g 37%ige Salzsäure und 171,5 g Wasser unter Rühren miteinander vereinigt. Der pH-Wert der Lösung beträgt 2,5. Dann wird eine Lösung von 4,56 g (2 Mol-%) Ammoniumperoxodisulfat

in 10,44 g Wasser auf einmal zugefügt. Die Lösung färbt sich rot und nach 3 Minuten ist das Temperaturmaximum erreicht, was die Beendigung der Sulfosulfinierung anzeigt:

Zeit (min)	0	0,5	1	2	3	5
Temp. (°C)	20	31	40	42,5	43	43

Beispiel 10

Dieses Beispiel soll die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfosulfinierung von Dimethylallylaminhydrochlorid zu Natrium-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{H}$ in der allgemeinen Formel I) bei höherer Einsatzkonzentration der Partner sowie die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Absenkung der Starttemperatur demonstrieren.

Zur Herstellung einer Lösung, deren pH-Wert 2 beträgt, werden miteinander gemischt:

185 g (1 mol) 65,65%ige Dimethylallylaminhydrochloridlösung, 534,3 (2,1 mol) 40,9%ige technische Natriumhydrogensulfitlösung und 21,4 g 37%ige Salzsäure. Anschließend fügt man auf einmal 5,4 g (2 Mol-%) feingepulvertes Kaliumperoxodisulfat unter Rühren hinzu. Augenblicklich färbt sich die reagierende Lösung rot, und innerhalb einer Minuten erhöht sich die Temperatur von 22 auf 50 °C, wonach der Umsatz quantitativ ist. Wiederholt man jedoch den Versuch bei einer Starttemperatur von 0°C, färbt sich die zunächst fahlgelbe Reaktionslösung erst nach 1,5 Minuten rot und erreicht nach 4 Minuten das Temperaturmaximum. Zeitlicher Verlauf bei verschiedenen Starttemperaturen:

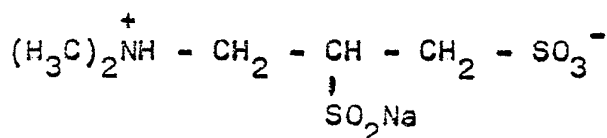
Zeit (min)	0	0,5	1	2	3	4	5
Temp. (°C)	0	5	10	22	29,5	30	30
	22	30	50	49,2	49	-	-

Von der Reaktionslösung werden im Vakuum 20 ml Wasser abdestilliert, um restliches Schwefeldioxid zu entfernen. Man

neutralisiert mit Natronlauge und setzt einige Tropfen 30%iges H_2O_2 zu. Nach Abfiltrieren vom Eisen(III)-hydroxid wird die farblose Reaktionslösung im Vakuum eingengt.

^{13}C -NMR-Spektrum (D_2O , externer Standard TMS):

45,5 57,5 57,9 49,1

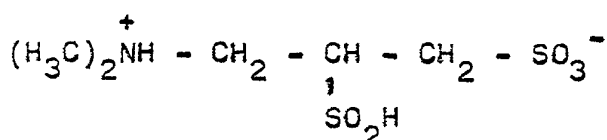


Die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen in ppm.

Zur Isolierung des freien Dimethyl-(2-sulfinsäure)-3-sulfo-propyl-ammoniumbetains wird das Natriumsalz mit der ausreichenden Menge konzentrierter Salzsäure durchgearbeitet. Dann filtriert man von anorganischen Salzen - vorwiegend Natriumchlorid - ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein, wobei die Sulfinsäure als farblose Substanz kristallisiert. Eine Umkristallisation aus Wasser unter Zusatz von Ethanol ist möglich.

^{13}C -NMR-Spektrum (D_2O , externer Standard TMS):

45,7/45,1 57,3 56,7 48,8



Gegenüber dem Natriumsalz sind die N-CH_3 -Gruppen der Sulfinsäure nichtäquivalent.

Durch Neutralisation der Sulfinsäure mit beliebigen Basen können im Bedarfsfalle die jeweiligen Salze (Sulfobetain-sulfinate bzw. Sulfinatsulfonate) formelrein gewonnen werden.

Beispiel 11

Dieses Beispiel und das folgende sollen die Initiierung der Sulfosulfinierung von Dimethylallylaminhydrochlorid mit weiteren Initiatoren, wie Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Natriumperborat demonstrieren, sowie deren Unterlegenheit gegenüber dem erfindungsgemäßen Verfahren veranschaulichen.

Sulfosulfinierung unter Einrühren von Sauerstoff:

Man stellt in Analogie zu Beispiel 10 eine Mischung mit dem pH-Wert 2 aus 1 mol Dimethylallylaminhydrochlorid, 2,1 mol Natriumhydrogensulfitlösung und Salzsäure her. Durch heftiges Einrühren von Luftsauerstoff in die Lösung, derart, daß darin ständig Luftbläschen fein verteilt werden, wird die Reaktion initiiert und bis zum vollständigen Umsatz weitergeführt. Der zeitliche Verlauf der exothermen Sulfosulfinierung ist in nachstehender Übersicht dargestellt:

Zeit (min)	0	30	60	75	85
Temp. (°C)	21,5	28	31	31,5	31

Nach 75 Minuten Reaktionszeit wird zwar das Temperaturmaximum der Umsetzung durchlaufen, jedoch zeigt das ^1H -NMR-Spektrum einer Probe, die nach 85 Minuten entommen wurde, noch Ausgangsmaterial an. Nach 150 Minuten ist der Umsatz jedoch quantitativ.

Das Reaktionsprodukt enthält das Sulfobetainsulfinat in einer Menge von 91 % neben 9 % Sulfobetain.

Bei der analogen Umsetzung bei einem pH-Wert von 2 sowie Initiierung mit Kaliumperoxodisulfat wird das Sulfosulfinierungsprodukt in wesentlich geringerer Reaktionszeit quantitativ erhalten (vgl. Beispiel 1, 2 und 10).

Beispiel 12

Sulfosulfinierung von Dimethylallylaminhydrochlorid mit Wasserstoffperoxid sowie Natriumperborat:

Man verfährt wie in Beispiel 10 beschrieben, fügt jedoch anstelle von Kaliumperoxodisulfat 2 Mol-% 30%iges Wasserstoffperoxid auf einmal zur Reaktionsmischung hinzu. Die Temperatur der Lösung steigt in 10 Sekunden um 2 °C und bleibt dann konstant. Es erfolgt keine Umsetzung zum Zielprodukt.

Mit Natriumperborat als Initiator erhält man bei gleichem Verlauf ebenfalls nur Ausgangsmaterial zurück. Erst durch zusätzliches Hinzufügen von Kaliumperoxodisulfat zur Reaktionslösung gelingt die quantitative Umsetzung zum Sulfobetainsulfinat, wie bereits in Beispiel 10 beschrieben.

Beispiel 13

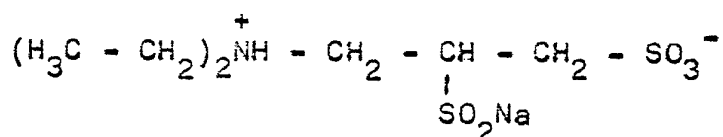
Natrium-diethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = C_2H_5$; $R^3 = H$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfosulfinierung von Diethylallylaminhydrochlorid

Man verfährt nach Beispiel 10 und setzt die vereinigten Lösungen von 855 g Gesamtmasse aus 1 mol Diethylallylaminhydrochlorid, 2,1 mol Natriumhydrogensulfit, Salzsäure und 2 Mol-% Kaliumperoxodisulfat bei einem pH-Wert von 2,5 miteinander um. Die exotherme Sulfosulfinierung nimmt folgenden zeitlichen Verlauf; nach etwa einer Minute färbt sich die Reaktionslösung blutrot:

Zeit (s)	0	30	60	90	110	150
Temp. (°C)	19	20	33	45	45,5	45,3

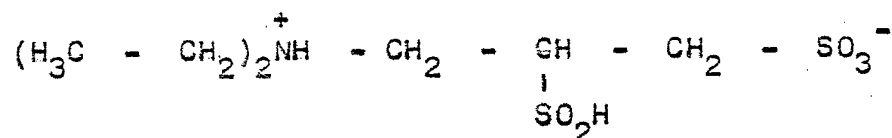
^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes (D_2O , externer Standard TMS, chemische Verschiebungen in ppm):

10,3 49,6 57,1 52,1 49,1



Das freie Diethyl-(sulfinsäure)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain kann nach der im Beispiel 10 beschriebenen Verfahrrensweise isoliert werden. Farblose, kristalline Substanz, aus Wasser unter Zusatz von Ethanol umkristallisierbar, mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum (D_2O , externer Standard TMS, chemische Verschiebungen in ppm):

10,0/9,6 50,0/49,8 56,8 51,2 48,8



Gegenüber dem Natriumsalz sind die Ethylgruppen in der freien Sulfinsäure nicht äquivalent.

Beispiel 14

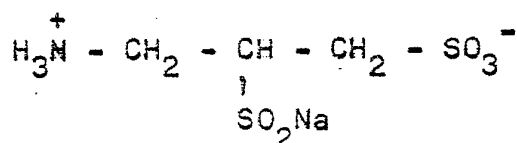
Natrium-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfo-sulfinierung von Allylaminhydrochlorid

Man verfährt wie im Beispiel 10 beschrieben und setzt die vereinigten Lösungen von 715 g Gesamtmasse aus 1 mol Allylaminhydrochlorid, 2,05 mol Natriumhydrogensulfit, Salzsäure und 2 Mol-% Kaliumperoxodisulfat bei dem pH-Wert von 2,5 miteinander um. Der zeitliche Verlauf des Temperaturanstiegs der exothermen Sulfosulfinierung ist in nachstehender Übersicht dargestellt:

Zeit (s)	0	10	20	30	40	50	100	180
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	24	30	48	54	55,5	55,7	55,7	55

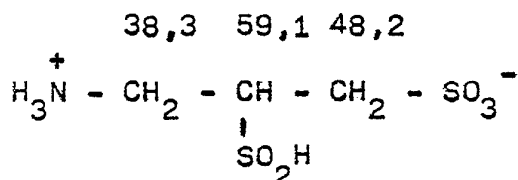
^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes (Angaben wie oben):

38,8 59,2 48,5



Das freie (2-Sulfinsäure)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain kann nach der im Beispiel 10 beschriebenen Arbeitsweise als kristalline Substanz isoliert werden.

^{13}C -NMR-Spektrum (Angaben wie oben):



Beispiele 15 bis 21

Diese Beispiele beschreiben die Herstellung von reinem Natrium-trimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ in der allgemeinen Formel I) und dessen Gemische mit Trimethyl-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{SO}_2^- = \text{H}$ in der allgemeinen Formel I) aus Trimethyl-allyl-ammoniumchlorid und die Abhängigkeit der Sulfosulfinierung vom Start-pH-Wert.

Man verfährt wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift der Beispiele 1 bis 8 angegeben und setzt bei Start-pH-Werten, die in Tabelle 2 aufgeführt sind, 1 mol Trimethylallyl-ammoniumchlorid, 2,02 mol Natriumhydrogensulfit und 2 Mol-% Kaliumperoxodisulfat/kg Reaktionsgemisch miteinander um.

Stellvertretend für die Versuchsserie wird die Sulfosulfinierung bei dem pH-Wert 4 beschrieben:

341,6 g (1 mol) 39,7%ige Trimethylallylammoniumchloridlösung, 516,5 g (2,02 mol) 40,7%ige technische Natriumhydrogensulfitlösung (Eisengehalt 60 mg/l), 2 g 37%ige Salzsäure und 134,5 g Leitungswasser werden mit 5,4 g (2 Mol-%) Kaliumperoxodisulfat zur Umsetzung gebracht.

Die reagierende Lösung erwärmt sich nach der Initiierung folgendermaßen:

Zeit (min)	0	1	2	3	3,5	4	6
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	24	27	36	46	47,5	48	48

Ein aliquoter Teil der erhaltenen Reaktionslösung wird im Vakuum zu einem salzartigen Rückstand eingeeengt und die Zusammensetzung durch Vergleich der Intensitäten geeigneter Signale des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt.

Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Sulfobetainsulfinat-ausbeute, der Zeitdauer bis zum Erreichen des Temperaturmaximums des Ansatzes nach der Initiierung sowie der erreichten Temperaturdifferenz von der Starttemperatur bis zum Temperaturmaximum vom jeweils eingestellten pH-Wert.

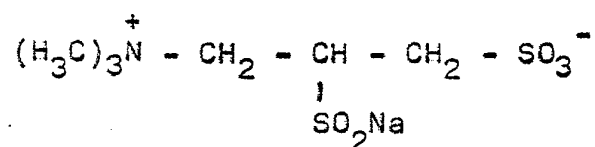
Tab. 2: Sulfosulfinierung von Trimethylallylammoniumchlorid unter Variation des pH-Wertes

Bei- spiel	pH-Wert	Sulfinat- ausbeute (%)	Temperaturmaximum nach Initiierung (min)	Temperatur- differenz (°C)
15	1,75	100	3	18
16	2,0	100	3	21
17	2,5	95	3	23
18	2,8	88	3	23
19	3,4	84	3	23
20	4,0	51	4	24
21	5,0	42	8	17

So kann das Sulfobetainsulfinat nur bei einem Start-pH-Wert ≤ 2 rein erhalten werden.

Das nach Beispiel 16 gewonnene Umsetzungsprodukt zeigt folgendes ^{13}C -NMR-Spektrum (Angaben wie oben):

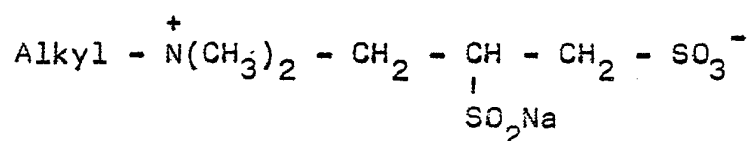
55,8 65,8 57,2 47,3



Bei höheren pH-Werten (Beispiele 17 bis 21) nimmt der Anteil an Trimethyl-3-sulfopropyl-ammoniumbetain stetig zu. Bei allen Beispielen ist das Temperaturmaximum 3 bis 8 Minuten nach der Initiierung zwar erreicht, jedoch bleibt - insbesondere bei den Beispielen 15 und 21 - der Umsatz zunächst unvollständig, wie aus den gemessenen Temperaturdifferenzen zu schließen ist. Erst durch Erhöhung der Initiatorkonzentration oder durch zusätzliches Einrühren von Luftsauerstoff kann die Umsetzung vervollständigt werden; eine Steigerung der Ausbeute an Sulfobetainsulfinat konnte bei diesen pH-Werten nicht beobachtet werden.

Beispiele 22 bis 26

Natrium-alkyldimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetaine ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{Alkyl}$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfosulfinierung von Alkyldimethylallylammoniumsalzen



Tab. 3: Natrium-alkyldimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetaine

Beispiel	$R^3(\text{Alkyl})$	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
22	C_4H_9	Zers. > 243
23	C_8H_{17}	Zers. > 232
24	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Zers. > 248
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Zers. > 244
26	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	147 bis 153 ^{*)}

^{*)} Na = H

Man verfährt nach einem der vorstehend beschriebenen Beispiele und setzt die vereinigten Lösungen aus dem jeweiligen Alkyldimethylallylammoniumsalz, Ammonium- oder Alkalihydrogensulfit bei dem pH-Wert 2 mit Ammonium- oder

Alkaliperoxodisulfat um. Dabei können auch die kristallinen Alkyldimethylallylammoniumsalze eingesetzt werden. Im Falle des Hexadecylammoniumsalzes muß die Hydrogensulfidlösung auf etwa 40 °C erwärmt werden, damit sich das Salz löst.

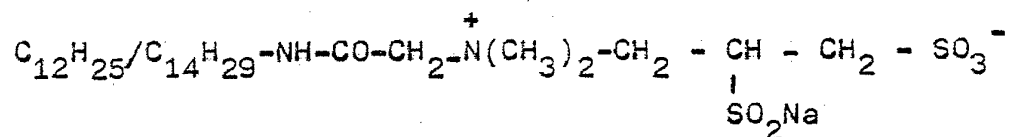
Nach erfolgter Sulfosulfinierung kristallisieren insbesondere die längerkettigen Sulfinat in der sich abkühlenden Reaktionslösung aus.

Die Abtrennung der reinen Sulfobetainsulfinat von den anorganischen Salzen kann auch durch Extraktion der eingedampften Lösungen mit etwa 80%igem wäßrigen Ethanol erfolgen.

Auch die Gewinnung der freien Sulfinsäuren kann nach den in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Methoden erfolgen. Durch Neutralisation der Sulfobetainsulfinsäuren mit beliebigen Basen können die jeweiligen Salze formelrein gewonnen werden.

Beispiel 27

Natrium-N-dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-N,N-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{CH}_2\text{-CONH-C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfosulfinierung von N-Dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-N,N-dimethylallylammoniumchlorid unter Variation der Initiatorkonzentration (vergl. Fig. 2)



Synthese des Ausgangsprodukts:

N-Methoxy-carbonyl-methyl-N,N-dimethylallylammoniumchlorid

850 g (10 mol) Allyldimethylamin werden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt. Dazu tropft man 1085 g (10 mol) Chloressigsäuremethylester. Während des Zutropfens steigt die Temperatur langsam an und wird durch gelegentliches Kühlen zwischen 60 und 70 °C gehalten. Das so erhaltene Reaktionspro-

dukt ist nach quantitativem Umsatz, der nach etwa 30 Minuten erreicht wird, klar durchsichtig und viskos.

N-Dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-N,N-dimethylallyl-ammoniumchlorid

Zu dem vorstehend beschriebenen Methylester-ammoniumchlorid tropft man innerhalb von 30 Minuten 1990 g (10 mol) verflüssigtes Dodecyl/tetradecylamin-Gemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis etwa 1 : 1) hinzu, und zwar derart, daß die Reaktionstemperatur 70 bis 80 °C nicht übersteigt. Man erhält ein hochviskoses Endprodukt mit dem pH-Wert 7.

Wie bereits in Beispiel 9 beschrieben, wurde in analoger Weise die Abhängigkeit der Dauer der exothermen Sulfosulfinierung von 1 mol des nach vorstehender Vorschrift hergestellten Allylammoniumchlorids mit 2,1 mol Natriumhydrogensulfit in 1,1 kg Reaktionsgemisch (pH-Wert 2,2) von der Initiatorkonzentration untersucht.

Das als Initiator eingesetzte Ammoniumperoxodisulfat (APS) wird zwischen 0 Mol-% und 8 Mol-% variiert. Die jeweilige Starttemperatur beträgt 20 °C.

Das Gesamtergebnis zeigt Fig. 2. Ein Vergleich mit Fig. 1 (Beispiel 9) weist bei Initiatormengen ab 0,5 bis 8 Mol-% einen sehr ähnlichen Verlauf, nämlich steigende Reaktionsgeschwindigkeit, aus. Weniger als 0,5 Mol-% initiieren die Sulfosulfinierung zwar in der Anfangsphase, jedoch kann die Vervollständigung der Umsetzung erst durch zusätzliches Einrühren von Luftsauerstoff erreicht werden, während man mit Luftsauerstoff allein keine technisch brauchbare Umsatzgeschwindigkeit erreicht.

Den zeitlichen Verlauf der Sulfosulfinierung mit beispielsweise 2 Mol-% APS zeigt die folgende Übersicht:

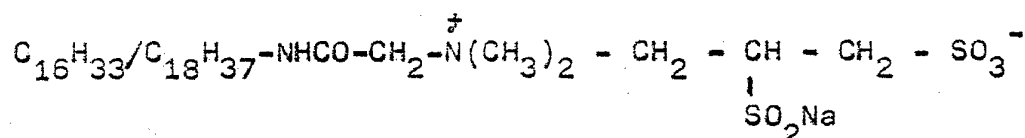
Zeit (s)	0	30	60	90	120	125	300
Temp. (°C)	20	23,5	29	36	41	41,5	41,5

Die anfänglich fahlgelbe Suspension färbt sich kurz nach der Initiatorzugabe orange, wird homogen und sieht dann durch eingerührte Luftbläschen milchig weiß aus. Die abgekühlte Reaktionslösung stellt eine homogene, klar durchsichtige, sirupöse Lösung von fahlgelber Farbe dar.

Die Abtrennung des reinen Sulfobetainsulfinats vom Schmelzpunkt 192 °C (Zers.) von den anorganischen Salzen kann durch Extraktion der eingedampften Lösung mit ca. 80%igem wäßrigen Alkohol erfolgen.

Beispiel 28

Natrium-N-hexadecyl/octadecyl-aminocarbonylmethyl-N,N-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{CH}_2\text{-CO-NH-C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ in der allgemeinen Formel I)



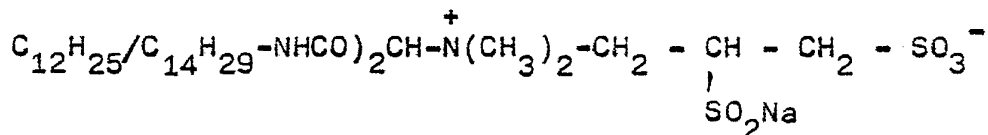
Das als Ausgangsprodukt benötigte N-Hexadecyl/octadecyl-aminocarbonylmethyl-N,N-dimethylallylammoniumchlorid (1 mol) wird nach Beispiel 27 aus N,N-Dimethyl-allylamin, Chloressigsäuremethylester sowie dem 1 : 1-Gemisch von Hexadecyl- bzw. Octadecylamin hergestellt und mit 2,1 mol Natriumhydrogensulfit in Gegenwart von 2,5 Mol-% Ammoniumperoxodisulfat in 1,6 kg Reaktionsgemisch vom pH-Wert 2,1 bei einer Starttemperatur von 40 °C umgesetzt.

Aus der sich abkühlenden Reaktionslösung scheidet sich das Sulfobetainsulfinat praktisch vollständig aus.

Schmelzpunkt: 128 °C (Zers.) aus 90%igem Ethanol

Beispiel 29

Natrium-N-/di-(dodecyl/tetradecylaminocarbonyl)/-methyl-N,N-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ $R^3 = \text{CH}(\text{CONH}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29})_2$ in der allgemeinen Formel I)



Das als Ausgangsprodukt benötigte Allylammoniumsalz wird folgendermaßen hergestellt:

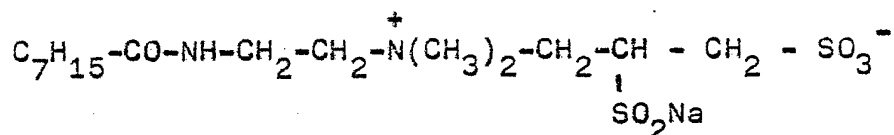
85 g (1 mol) Dimethylallylamin werden in 200 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren bei 20 °C 239 g (1 mol) Brommalonsäurediethylester hinzu und erwärmt danach noch 4 Stunden auf 78 °C. Zu dieser Lösung fügt man anschließend 398 g (2 mol) Dodecyl/tetradecylamin-Gemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis ca. 1 : 1) allmählich hinzu. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird nach 6 Stunden auf 80 °C erwärmt und danach die größte Menge des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Zum verbleibenden Allylammoniumbromid werden 2,1 mol Natriumhydrogensulfit, Wasser und konzentrierte Salzsäure gegeben, so daß 1,6 kg einer homogenen Ausgangslösung vom pH-Wert 2,3 resultieren. Nach Erwärmen dieser Mischung auf 40 °C sowie Zugabe von 3 Mol-% Ammoniumperoxodisulfat erfolgt die Sulfosulfinierung wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben.

Beim Abkühlen beginnt die Sulfobetainsulfinsäure als gelbliches Produkt aus der Lösung zu kristallisieren.

Eine aus Ethanol umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 74 bis 76 °C.

Beispiel 30

Natrium-N-octanoylamidoethyl-N,N-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH-CH}_2\text{-CH}_2$ in der allgemeinen Formel I)



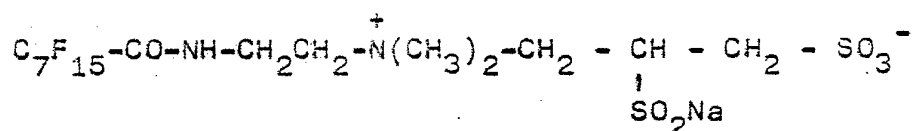
Das als Ausgangsprodukt benötigte Allylammoniumchlorid kann aus Octansäuremethylester, N,N-Dimethyl-ethylendiamin und Allylchlorid hergestellt werden.

1 mol des Allylammoniumchlorids, 2,1 mol Natriumhydrogensulfit, Salzsäure zum Einstellen des pH-Wertes auf 2,2 und Wasser werden zu einer Lösung von 1,6 kg vereinigt, sowie mit 2 Mol-% Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Die reagierende Mischung erwärmte sich innerhalb von 2,5 Minuten von 20 auf 33,5 °C, wonach die Umsetzung beendet war.

Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus 80%igem wäßrigen Ethanol konnte das Sulfobetainsulfinat in nahezu quantitativer Ausbeute vom Schmelzpunkt Zers. > 209 °C isoliert werden.

Beispiel 31

Natrium-N-pentadecafluoro-octanoylamidoethyl-N,N-dimethyl-(2-sulfinato)-3-sulfopropyl-ammoniumbetain ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; $R^3 = \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH-CH}_2\text{CH}_2$ in der allgemeinen Formel I)



Das als Ausgangsprodukt benötigte Allylammoniumchlorid kann aus Pentadecafluoro-octansäurechlorid, N,N-Dimethyl-ethylendiamin und Allylchlorid hergestellt werden.

0,1 mol des Allylammoniumchlorids, 0,21 mol Natriumhydrogensulfit, Salzsäure zum Einstellen des pH-Wertes auf 2,2

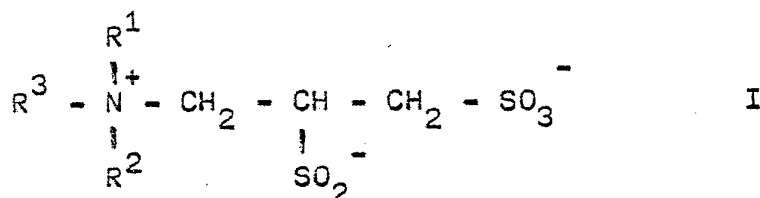
und Wasser werden zu einer Lösung von 160 g vereinigt, sowie mit 2 Mol-% Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Die reagierende Mischung erwärmte sich innerhalb von 2 Minuten von 20 auf 35 °C, wonach die Umsetzung beendet war.

Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus 50%igem wäßrigen sauren Ethanol konnte die Sulfobetainsulfinsäure in nahezu quantitativer Ausbeute vom Schmelzpunkt 138 bis 140 °C isoliert werden.

(Das Natriumsalz dieser Sulfobetainsulfinsäure ist stark hygroskopisch).

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Sulfosulfinierung von Allylammoniumsalzen zur Herstellung von neuen 2-Sulfinato-3-sulfopropyl-ammoniumbetainen der allgemeinen Formel I,



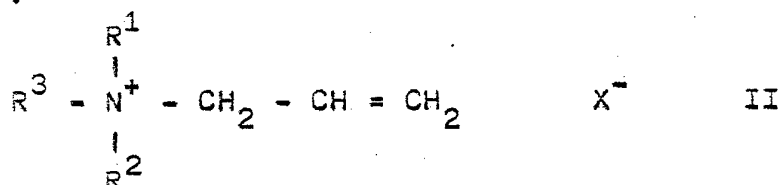
in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 3 C-Atomen, Hydroxyalkylreste, Oxyalkylenreste mit bis zu 10 Ethylenoxideinheiten oder zum Ring geschlossene Substituenten sein können und

R^3 Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen, welcher in der Kette die Gruppen $-\text{NH}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NH}-$ enthalten kann,

bedeutet,

gekennzeichnet dadurch, daß Lösungen von Allylammoniumsalzen der allgemeinen Formel II,



in der

R^1 , R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben und X^- ein Anion, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, darstellt, mit der mindestens zweifachen molaren Mengen eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich 2 bis 4 in Gegenwart katalytischer Mengen eines Peroxodisulfates umgesetzt werden.

- Hierzu 2 Blatt Zeichnungen -

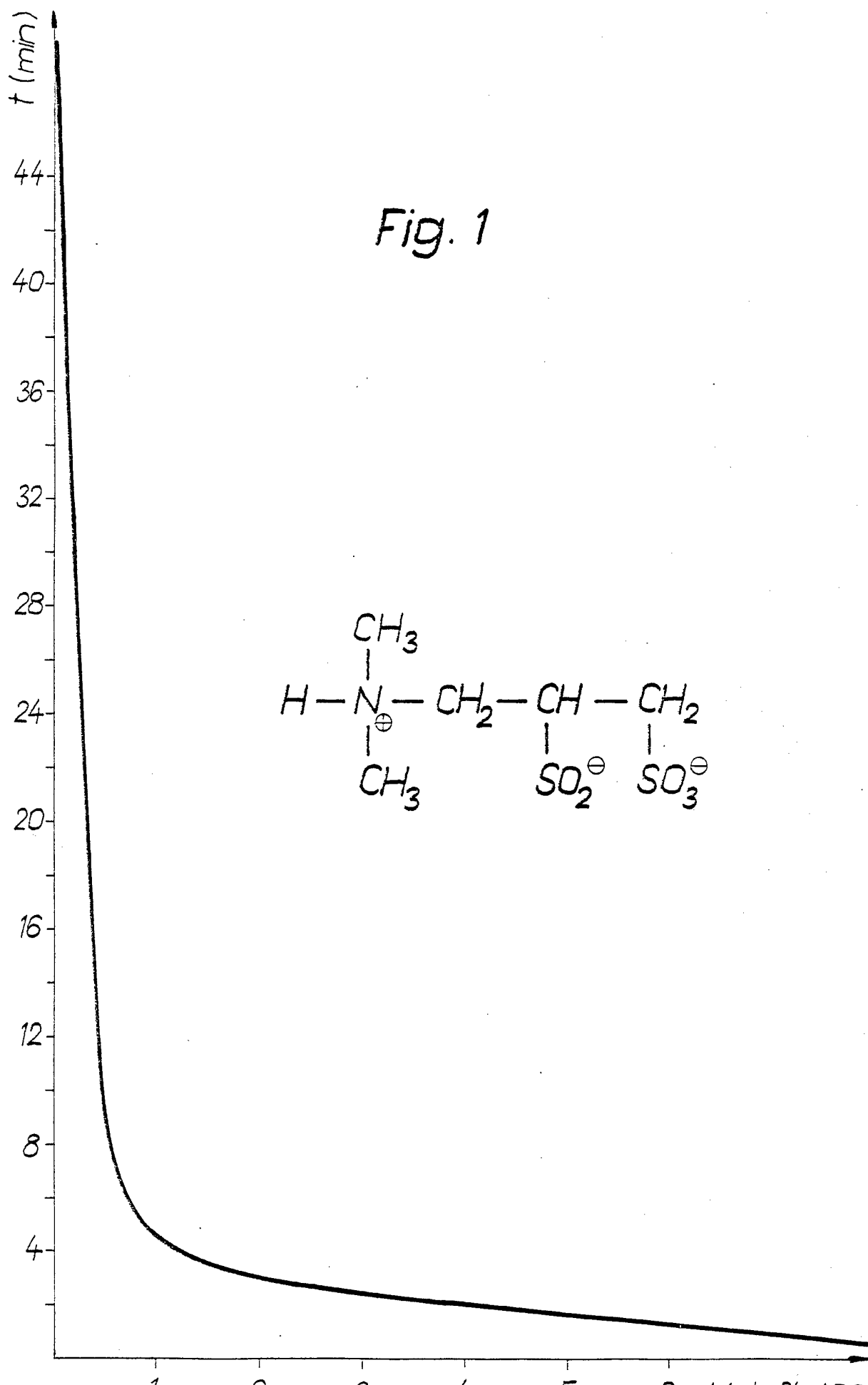


Fig. 2

