



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 845 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 / 263 726 1

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

(54) Verfahren zur Sulfocyclosulfonierung von Triallylammoniumsalzen

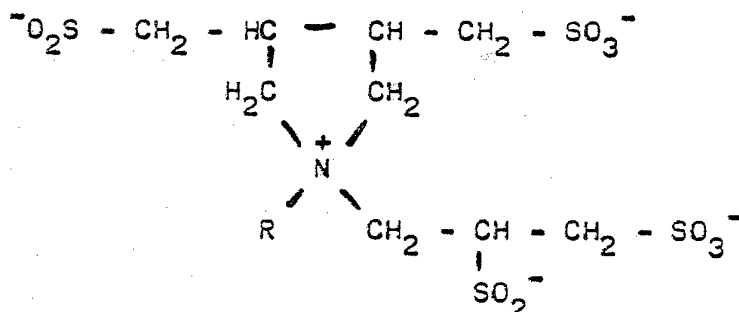
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sulfocyclosulfonierung von Triallylammoniumsalzen zu neuen 1-(2'Sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I, welche als reaktive Zwischenprodukte oder – wenn R einen längerkettigen Alkylrest bedeutet – als wertvolle Tenside eingesetzt werden können. Zur Herstellung der neuen Sulfobetainsulfinate I werden erfindungsgemäß Triallylammoniumsalze mit mindestens 4 Moläquivalenten eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich von 1,5 bis 2,5 in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats bei Raumtemperatur umgesetzt. In Reaktionszeiten von 1 bis 3 Minuten können die Verbindungen I in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Formel I

Titel der Erfindung

Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Triallylammoniumsalzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Triallylammoniumsalzen zur Herstellung von neuen 1-(2'-Sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfo-methyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I,



in welcher

R Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher in der Kette die Gruppen -NH - CO - oder - CO - NH - enthalten kann, bedeutet.

Gegenüber den bekannten Sulfobetainsulfonaten wird durch zusätzlich eingeführte Sulfin säuregruppen die Löslichkeit erhöht; zugleich gestattet die Reaktivität der Sulfinatgruppen weiterführende Syntheseschritte, wodurch die neuen Sulfobetainsulfonat-sulfinat auch wertvolle Zwischenprodukte darstellen, beispielsweise für polyfunktionelle Sulfonsäure-

verbindungen. Ist R ein längerkettiger Alkylrest, so werden wertvolle Tenside erhalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verbindungen der allgemeinen Formel I sind neu. Verfahren zur Herstellung anderer Betain-sulfinat sind ebenfalls nicht bekannt geworden.

Aus dem DD-WP 200 739 sind Sulfobetaine mit einer zusätzlichen Sulfonatgruppe bekannt, welche aus Triallylammoniumsalzen und Hydrogensulfiten im Molverhältnis 1 : 2 in einer homogenkatalytischen Reaktion mit dem Initiator Sauerstoff/Übergangsmetallion im pH-Wert-Bereich 5 bis 8 erhalten werden können.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Einführung weiterer zusätzlicher hydrophiler und reaktiver Säurereste in Sulfomethylpyrrolidiniumbetaine in der Weise zu erreichen, daß die weitere Einführung funktioneller Gruppen schon im Verlaufe der Sulfocyclisierungsreaktion von Triallylammoniumsalzen erfolgt.

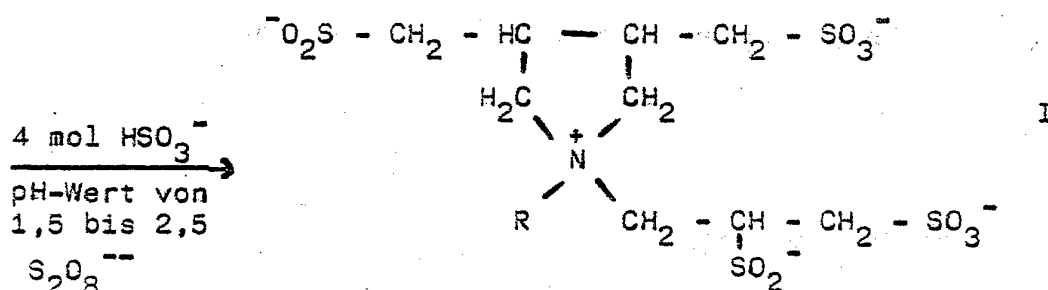
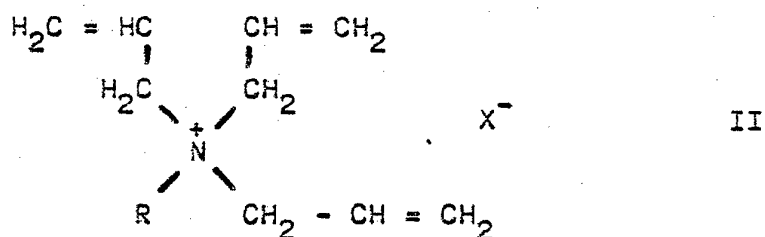
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erreichung dieses Zieles wurde Überraschend ermöglicht, daß bei der Einwirkung von mindestens vier mol Hydrogensulfit auf ein mol eines Triallylammoniumsalzes der allgemeinen Formel II, in der X^- ein Anion ist und R die obengenannte Bedeutung hat, im pH-Wert-Bereich von 1,5 bis 2,5 in Gegenwart von Salzen der Peroxodischwefelsäure um zwei Schwefelfunktionen reichere Verbindungen der Formel I erhalten werden.

Diese Überraschende Reaktion von Triallylammoniumverbindungen mit Hydrogensulfiten zu Reaktionsprodukten mit Schwefelfunktionen verschiedener Wertigkeit verläuft schnell und mit hoher Selektivität und Ausbeute.

Daß die Schwefelfunktionen des Moleküls zu einem Teil als Sulfonsäuregruppen und zum anderen Teil als Sulfinatgruppen gebunden sind, läßt sich sowohl durch Farbreaktion mit Fe^{+++} -Ionen qualitativ zeigen als auch durch Bromatometrie quantitativ bestimmen.

Die angegebenen Strukturformeln für die Verbindungen der allgemeinen Formel I wurden mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt.

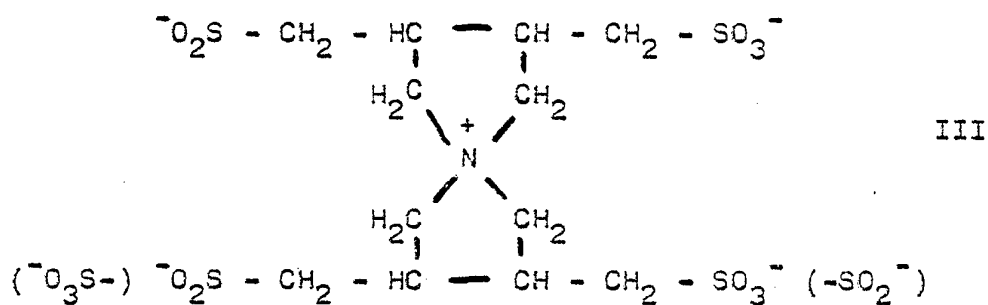


Diese Reaktion, die durch Initiierung mit Peroxodisulfat in glatter Reaktion zu Sulfinaten führt, war darüber hinaus aus weiteren Gründen überraschend. Einerseits sind die Reaktanden Hydrogensulfit und Peroxodisulfat nebeneinander unbeständig, da sie leicht durch Redoxreaktion in Sulfat übergehen, was allgemein für Peroxide in der DE-OS 23 13 539 festgestellt und mit dem Schluß verbunden wird, daß Systeme aus Peroxid-Hydrogensulfit für die Initiierung von Radikalreaktionen zur Addition von Hydrogensulfit an Doppelbindungen ungeeignet sind. Andererseits hat das entstehende Produkt aufgrund der Sulfinatgruppen reduzierende Eigenschaften, die auch in einer unerwünschten Nebenreaktion den Peroxodisulfat-Initiator reduktiv beseitigen könnten.

Die erfindungsgemäße Durchführung der Reaktion erfolgt in einfacher Weise so, daß man 1 mol einer wäßrigen Lösung eines Triallylammmoniums Salzes mit 4 mol eines Alkali- oder Ammoniumhydrogensulfits versetzt, den pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 1,5 bis 2,5 einstellt und dann eine katalytische Menge von 1 bis 4 Mol-% eines Ammonium- oder Alkali-peroxodisulfats als Feststoff oder gelöst auf einmal zusetzt; bei Raumtemperatur beginnend, ist die exotherme Umsetzung zu den Sulfinaten I in etwa 1 bis 3 Minuten beendet. Der Umsatz ist nahezu quantitativ, wie sich anhand des Sulfidverbrauchs und der bromatometrischen Produktbestimmung ermitteln läßt.

^1H -NMR-spektroskopisch läßt sich die Beendigung der Reaktion am Verschwinden der Allyl-protonensignale erkennen. Die erfindungsgemäße Eingrenzung des pH-Wert-Bereiches auf 1,5 bis 2,5 ist für die Selektivität entscheidend, da mit höherem pH-Wert der Anteil an mitgebildeten Sulfonaten erhöht wird. Auch bei sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff wird die Reaktion durch Peroxodisulfate eingeleitet, wodurch deren ausschlaggebende Rolle als Initiatoren belegt wird. In Sonderfällen läßt sich eine durch Peroxodisulfat eingeleitete Reaktion bei Peroxodisulfatmangel (weniger als 0,5 Mol-%) mit Luftsauerstoff fortführen, allerdings nur mit Verlust an Selektivität und Zunahme von Reaktionsprodukten ohne Sulfinatgruppen.

In dem speziellen Falle, daß das eingesetzte Allylammmoniumsalz Tetraallylammmoniumhalogenid ist, erhält man in einer doppelten Sulfocyclosulfinierungsreaktion die isomeren Spiroverbindungen III, welche Bis-sulfobetainsulfinate darstellen.



Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Sulfocyclosulfinierung von Triallylaminhydrochlorid zum Trinatrium-1-(2'-sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinato-methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain (R=H in der allgemeinen Formel I)

In einem mit Rührer, Thermometer und Glaselektrode versehenen Sulfierkolben werden zu einer Mischung von 12 g 37 %iger Salzsäure und 10 g Wasser 13,7 g (0,1 mol) frisch destilliertes Triallylamin unter Kühlung hinzugefügt. Danach versetzt man die salzsaure Triallylaminhydrochloridlösung mit 108,7 g (0,425 mol) 40,7 %iger technischer Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Eisengehalt von 60 mg/l. Die homogene fahlgelbe Startlösung hat einen pH-Wert von 2,1. Nun fügt man unter Rühren auf einmal 1,08 g (4 Mol-%) feingepulvertes Kaliumperoxodisulfat zu, wobei sich das Peroxodisulfat sofort auflöst, die reagierende Mischung sich erwärmt und blutrot färbt. Den zeitlichen Verlauf der exothermen Sulfocyclosulfinierung zeigt folgende Übersicht:

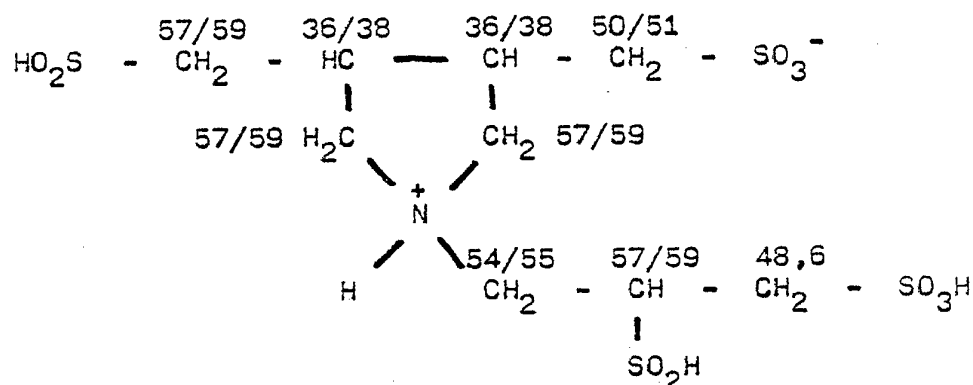
Zeit (s)	0	20	30	40	60
Temp. (°C)	23	35	63	68	67

Nach Erreichen des Temperaturmaximums ist die Umsetzung beendet. Die Rotfärbung der Reaktionsmischung ist auf den Einsatz eisenhaltiger technischer Chemikalien durch Bildung von Eisen-III-sulfinat zurückzuführen. Durch Zusatz geeigneter Komplexbildner kann die Lösung entfärbt werden. Zur Isolierung der freien Säure 1-(2'-Sulfinsäure-3'-sulfonsäure)propyl-3-sulfinsäuremethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain verfährt man wie folgt:

Die Reaktionslösung wird im Vakuum unter Austreiben von SO₂ eingeeengt, mit wenig Natronlauge auf den pH-Wert 7 gebracht, einige Tropfen Wasserstoffperoxidlösung zugefügt und das ausgefällte Eisen-III-hydroxid abfiltriert.

Nach Einengen des Filtrats zur Trockne wird das Produkt in konzentrierter Salzsäure aufgenommen und das Natriumchlorid durch Filtration abgetrennt. Einengen der salzsauren Lösung und anschließende Zugabe von Ethanol liefert die freie Sulfinsäure.

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



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

Eine exakte Signalzuordnung wurde nicht getroffen, da die Sulfobetainsulfon-disulfinsäure als cis/trans-Isomerengemisch (vier Isomere) vorliegt.

Beispiel 2

Sulfocyclosulfinierung von N,N,N-Triallyl-ammonio-essigsäure-dodecyl/tetradecylamid-chlorid zum Trinatrium-1-dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-1-(2'-sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain ($\text{R} = \text{CH}_2\text{-CO-NH-C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ in der allgemeinen Formel I)

Zunächst soll die Synthese des Ausgangsproduktes N,N,N-Triallyl-ammonio-essigsäuremethylester-chlorid beschrieben werden:

13,7 g (0,1 mol) frisch destilliertes Triallylamin und 10,85 g (0,1 mol) säurefreier Chloressigsäuremethylester werden in 30 ml Methanol solange zum Sieden erhitzt, bis der pH-Wert der Reaktionslösung auf 7 abgefallen ist.

N,N,N-Triallyl-ammonio-essigsäure-dodecyl/tetradecylamid-chlorid

Zu dem vorstehend beschriebenen Methylestarchlorid fügt man eine Lösung von 19,9 g (0,1 mol) Dodecyl/tetradecylamin-Gemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis 1 : 1) und 100 ml Methanol hinzu, worauf die Lösung bis zum Erreichen eines pH-Wertes um 7 erneut erhitzt wird. Anschließend wird das Methanol unter vermindertem Druck abdestilliert und der verbleibende Rückstand so zur Sulfocyclosulfinierung eingesetzt.

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, indem man 0,1 mol des oben hergestellten Dodecyl/tetradecylamid-chlorids in 0,42 mol einer 40,7 %igen technischen Natriumhydrogensulfitlösung und 80 g Wasser aufnimmt und mit konzentrierter Salzsäure den pH-Wert auf 2,0 einstellt. Zu der so erhaltenen milchig-weißen Startlösung von 32 °C fügt man auf einmal 4 Mol-% einer 50 %igen Ammoniumperoxodisulfatlösung unter Rühren hinzu. Bereits nach 15 Sekunden beginnt ein Teil des Umsetzungsproduktes aus der reagierenden Lösung auszufallen.

Den gesamten zeitlichen Verlauf der exothermen Sulfocyclosulfinierung zeigt folgende Übersicht:

Zeit (s)	0	15	35	60	80	120
Temp. (°C)	32	35	42	49	50	49

Nach erfolgter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch mit Natronlauge neutralisiert, und bei Abkühlung kristallisiert das Sulfobetaindisulfinat-sulfonat als beigefarbene Masse, die sich leicht von der Mutterlauge abtrennen läßt, nahezu quantitativ aus.

Ein völlig farbloses, kristallines sowie von anorganischen Salzen und Eisen-III-hydroxid freies Produkt vom Schmelzpunkt Zers. > 216 °C erhält man, wenn das neutralisierte Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert wird.

Die freie Sulfobetain-disulfinsäure-sulfonsäure kann leicht kristallin isoliert werden, wenn man zur heiß gesättigten Lösung des Trinatriumsalzes die äquivalente Menge konzentrierte Salzsäure hinzufügt und abkühlen läßt.

Beispiel 3

Sulfocyclosulfinierung von N,N,N-Triallyl-ammonio-essigsäure-octadecylamid-chlorid zum Trinatrium-1-octadecylaminocarbonylmethyl-1-(2'-sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain
($R = CH_2-CO-NH-C_{18}H_{37}$ in der allgemeinen Formel I)

Man verfährt nach Beispiel 1 und nimmt 0,1 mol N,N,N-Triallyl-ammonio-essigsäure-octadecylamid-chlorid (hergestellt aus Triallylamin, Chloressigsäuremethylester und Octadecylamin nach der in Beispiel 2 angegebenen Vorschrift) in 108,7g (0,425 mol) 40,7 %iger technischer Natriumhydrogensulfitlösung und 140 g Wasser unter Erwärmen auf. Man stellt den pH-Wert mit 37 %iger Salzsäure auf 2,0 ein und fügt zu der Startlösung von 49 °C auf einmal 4 Mol-% einer 30 %igen Natriumperoxodisulfatlösung hinzu. Den Zeit- und Temperaturverlauf der Sulfocyclosulfinierungsreaktion zeigt die folgende Übersicht:

Zeit (s)	0	15	30	80	150	180
Temp. (°C)	49	59	62,5	63	63	62,5

Noch während der Umsetzung beginnt das Endprodukt sich aus der Reaktionslösung als beigefarbene Masse abzuscheiden und kann nach Abkühlen quantitativ von der Mutterlauge abgetrennt werden. Die weitere Reinigung des Sulfinats bzw. die Isolierung der freien Sulfobetain-disulfinsäure-sulfonsäure kann analog den in Beispiel 2 beschriebenen Methoden erfolgen. Schmelzpunkt der Sulfobetain-disulfinsäure-sulfonsäure (Ethanol) 98 °C.

Beispiele 4 bis 6

Sulfocyclosulfinierung von Alkyltriallylammoniumbromid zu Trinatrium-1-alkyl-1-(2'-sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain
(R = Alkyl in der allgemeinen Formel I)

Man verfährt nach einem der vorstehend beschriebenen Beispiele und setzt die vereinigten Lösungen vom pH-Wert 2,0 aus dem jeweiligen Alkyltriallylammoniumbromid und Natriumhydrogensulfit mit Ammonium- oder Alkaliperoxodisulfat um. Nach erfolgter Sulfocyclosulfinierung beginnt insbesondere die Octadecyl-sulfobetain-disulfinsäure-sulfonsäure aus der sich abkühlenden Reaktionslösung zu kristallisieren und kann so leicht von der Mutterlauge getrennt und im Bedarfsfalle nach den vorstehend beschriebenen Methoden weiter gereinigt werden. Die kürzerkettigen Sulfocyclosulfinierungsprodukte werden mit 33 %iger Natronlauge neutralisiert und lassen sich im Bedarfsfalle von den anorganischen Salzen durch Extraktion ihrer eingedampften Lösung mit Ethanol/Wasser (2 : 1) abtrennen.

Beispiel	R (Alkyl)	Schmelzpunkt (°C)
4	C ₈ H ₁₇	Zers. > 244
5	C ₁₂ H ₂₅	Zers. > 226
6	C ₁₈ H ₃₇	118 ⁺

⁺ als Sulfobetain-disulfinsäure-sulfonsäure

Beispiel 7

Sulfocyclosulfinierung von Tetraallylammoniumbromid

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben und setzt eine homogene Lösung (pH-Wert 2,3) von 25,8 g (0,1 mol) kristallinem Tetraallylammoniumbromid, 25,8 g Wasser und 112 g (0,42 mol) einer 39 %igen technischen Natriumhydrogensulfitlösung sowie 4,5 g 37 %iger Salzsäure mit 1,08 g (4 Mol-%)

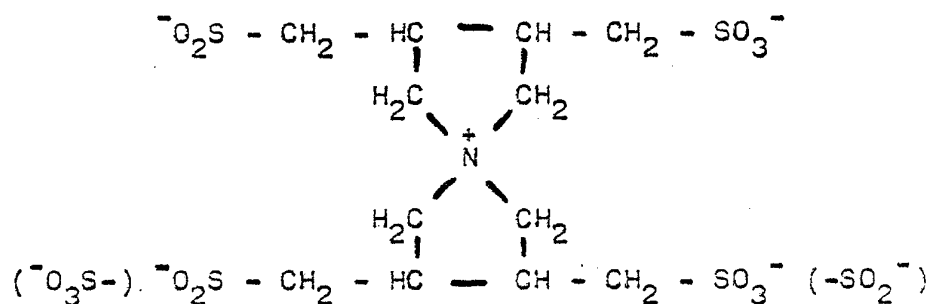
feingepulvertem Kaliumperoxodisulfat um.

Den zeitlichen Verlauf der exothermen Sulfocyclosulfinierung zeigt folgende Übersicht:

Zeit (s)	0	15	30	40	60	120
Temp. (°C)	28	29	41	71	72	71

Nach beendeter Umsetzung hatte sich der pH-Wert auf 2,0 erniedrigt. Zur Entfernung von überschüssigem Schwefeldioxid destilliert man unter vermindertem Druck 1 bis 2 ml Wasser ab und stellt den pH-Wert der Lösung danach mit 33 %iger Natronlauge auf 7 ein.

Vom Trinatriumsalz der isomeren Spiro-sulfobetain-disulfinsulfonsäuren wurde das folgende ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten (D_2O , externer Standard TMS):



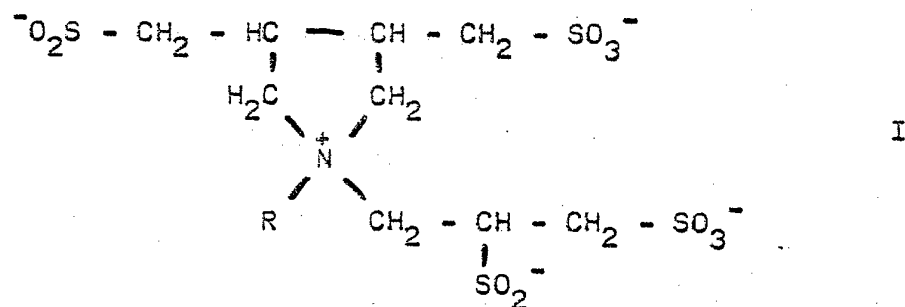
Die Zahlenangaben entsprechen den chemischen Verschiebungen in ppm (in Klammern die Angaben für die trans-verknüpften Isomeren).

-CH	: 35,0; 35,2; 36,7; 36,7 (38,6; 40,7)
-CH ₂ SO ₃ ⁻	: 51,8; 51,8
-CH ₂ SO ₂ ⁻	: 61,3; 61,5
-CH ₂ N ⁺	: 69,6; 69,9; 69,9; 70,8

Die chemischen Verschiebungen für die einzelnen Baugruppen treten mehrfach auf, da auch hier für cis-(Sulfomethyl- bzw. Sulfinatomethylgruppen)Verbindungen zwei Diastereomere möglich sind.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Triallylammoniumsalzen zur Herstellung von 1-(2'-Sulfinato-3'-sulfo)propyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I,

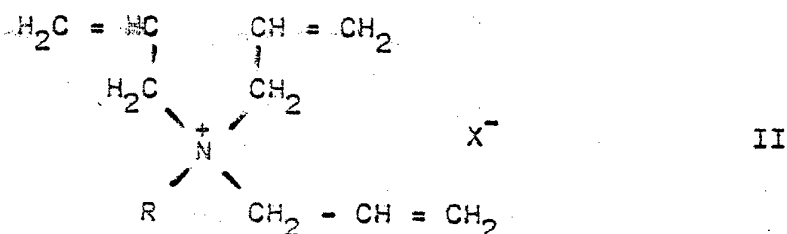


in welcher

R Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher in der Kette die Gruppen -NH-CO- oder -CO-NH- enthalten kann,

bedeutet,

gekennzeichnet dadurch, daß Triallylammoniumsalze der allgemeinen Formel II,



in welcher

R die o. g. Bedeutung besitzt und

X⁻ ein Anion ist,

mit der mindestens vierfach molaren Menge eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich von 1,5 bis 2,5 in Gegenwart einer katalytischen Menge von Salzen der Peroxodischwefelsäure umgesetzt werden.