PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15559
C07C 317/28, 315/02	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00349

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1992 (19.02.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 06 106.3 27. Februar 1991 (27.02.91) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : MEIER, Michael [DE/DE]; Franz-Rücker-Allee 13, D-6000 Frankfurt am Main 90 (DE). ANGENENDT, Heinrich [DE/DE]; Geisenheimer Straße 95, D-6000 Frankfurt am Main 71 (DE). GRÖTSCH, Georg [DE/DE]; Wachtelweg 1, D-6238 Hofheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCAHFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Mit geänderten Ansprüchen.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING 3'-AMINOPROPYL-2-SULPHATOETHYLSULPHONE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3'-AMINOPROPYL-2-SULFATOETHYLSULFON

(57) Abstract

Method for preparing 3'-aminopropyl-2-sulphatoethylsulphone in good yields, characterized in that allylamine is reacted in a one-pot process with mercaptoethanol in aqueous sulphuric acid at temperatures of approximately 25 °C up to the boiling point of the reaction mixture in the presence of radical starters soluble in the reaction medium, the reaction mixture so obtained is oxidized with hydrogen peroxide in the presence of catalytic amounts of a compound of a transition metal of the periodic system of the elements as the oxydation catalyst to 3'-aminopropyl-2-oxethylsulphone-hemisulphate, mixed with a further quantity of sulphuric acid such that the total quantity of sulphuric acid in the mixture is equal to at least 1 mol, referred to the allylamine used, and the 3'-aminopropyl-2-oxethylsulphone-hemisulphate obtained after oxidation is esterified by reduction to dryness or with sulphuric acid or oleum or chlorosulphonic acid in solution.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon in guter Ausbeute, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Eintopfverfahren Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 25 °C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches in Gegenwart von im Reaktionsmedium löslichen Radikalstartern umsetzt, die so erhaltene Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Verbindung eines Übergangsmetalls des Periodischen Systems der Elemente als Oxidationskatalysator zum 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat oxidiert, mit soviel weiterer Schwefelsäure versetzt, bis die Gesamtschwefelsäuremenge im Gemisch mindestens 1 mol, bezogen auf das eingesetzte Allylamin, beträgt und das nach Oxidation erhaltene 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat durch Einengen zur Trockne oder mit Schwefelsäure oder Oleum oder Chlorsulfonsäure in Lösung verestert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon durch Addition von Mercaptoethanol an Allylamin in wäßriger Schwefelsäure in Gegenwart von Radikalstartern, Oxidation der so erhaltenen Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit katalytischer Mengen Übergangsmetall-Verbindungen und Veresterung mit Schwefelsäure oder Oleum oder Chlorsulfonsäure, in dem man im Reaktionsmedium lösliche Radikalstarter einsetzt.

3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon ist ein wichtiges Vorprodukt zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen (EP 0141776).

Die Herstellung von 3'-Aminopropyl-2'-sulfatoethylsulfon wird in der Deutschen Patentanmeldung P 40 07 049.2 beschrieben, wobei in einem Eintopfverfahren Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 50 °C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Radikalstartern umgesetzt wird, die hierbei anfallende Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Verbindung eines Übergangsmetalls des Periodischen Systems der Elemente bei Temperaturen von etwa 70 bis etwa 100 °C oxidiert wird, mit weiterer Schwefelsäure, bis die Gesamtschwefelsäuremenge im Gemisch mindestens 1 mol, bezogen auf das eingesetzte Allylamin, beträgt, versetzt und das erhaltene 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat durch Einengen zur Trockne verestert.

Die Reaktionszeiten für die radikalische Addition von Mercaptoethanol an das Allylamin liegen hierbei zwischen 35 und 45 h.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die Reaktionszeit des beschriebenen Verfahrens bei guten Ausbeuten erheblich verkürzen läßt, wenn man im Reaktionsmedium lösliche Radikalstarter, bevorzugt 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] oder dessen Dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) dihydrochlorid, einsetzt und die Umsetzung von Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei etwa 25 °C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches, bevorzugt bei der Temperatur, bei welcher der Radikalstarter eine Halbwertszeit von etwa 1 bis etwa 5 Stunden hat, durchführt, oxidiert und verestert.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon in guten Ausbeuten und in relativ kurzer Reakionszeit, in dem man in einem Eintopfverfahren Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 25 °C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches in Gegenwart von im Reaktionsmedium löslichen Radikalstartern umsetzt, die so erhaltene Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Verbindung eines Übergangsmetalls des Periodischen Systems der Elemente als Oxidationskatalysator zum 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat oxidiert, mit soviel weiterer Schwefelsäure versetzt, bis die Gesamtschwefelsäuremenge im Gemisch mindestens 1 mol, bezogen auf das eingesetzte Allylamin, beträgt und das nach Oxidation erhaltene 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat durch Einengen zur Trockne oder mit Schwefelsäure oder Oleum oder Chlorsulfonsäure in Lösung verestert.

Es ist zweckmäßig, 1 mol Allylamin in wäßriger Schwefelsäure bei einer Temperatur,bei welcher der Radikalstarter eine Halbwertszeit von etwa 1 bis 5 h hat, vorzulegen und 0,9 bis etwa 1,5 mol, vorzugsweise etwa 0,95

bis etwa 1,05 mol Mercaptoethanol, wobei 0,1 bis etwa 5 g, bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 1,5 g Radikalstarter pro mol Mercaptoethanol gelöst sind, zuzudosieren. Es ist auch möglich, Mercaptoethanol, wobei 0,1 bis etwa 5 g, bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 1,5 g Radikalstarter pro mol Mercaptoethanol gelöst sind, vorzulegen und 1 mol Allylamin in wäßriger Schwefelsäure bei einer Temperatur, bei welcher der Radikalstarter eine Halbwertszeit von etwa 1 bis 5 h hat, zuzudosieren. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man 1 mol Allylamin in wäßriger Schwefelsäure und etwa 0,1 bis etwa 1,0 mol Mercaptoethanol bei einer Temperatur, bei welcher der Radikalstarter eine Halbwertszeit von etwa 1 bis 5 h hat, vorzulegen und 0,1 bis 5 g, bevorzugt 0,5 bis 1,5 g Radikalstarter pro mol Mercaptoethanol, im restlichen Mercaptoethanol bzw. in Wasser gelöst, zuzudosieren. Es können auch alle Komponenten gemeinsam vorgelegt werden, jedoch ist dies auf Grund der freiwerdenden Reaktionswärme für eine technische Durchführung kritisch.

Der vorzugsweise Temperaturbereich für 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] oder dessen Dihydrochlorid ist etwa 45 bis ca. 65 °C und für 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid etwa 55 bis 75 °C.

Als Verbindungen eines Übergangsmetalls des Periodischen Systems der Elemente dienen vorzugsweise Verbindungen des Wolframs oder Vanadins als Oxidationskatalysator, wie beispielsweise $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ oder $NaVO_3$.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise bei Atmosphärendruck durchgeführt; eine Verfahrensdurchführung ist aber auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck möglich.

Gegenüber dem in der Deutschen Patentanmeldung P 40 07 049.2 beschriebenen Verfahrens wird durch die

Verwendung von Radikalstartern, die im Reaktionsgemisch löslich sind, wie beispielsweise 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] oder dessen Dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis[2-amidinopropan)dihydrochlorid, die Reaktionszeit der Umsetzung von Allylamin und Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure auf etwa 3 bis 8 h gegenüber 35 bis 45 h verkürzt. Durch die deutlich verkürzten Reaktionszeiten werden die Raum-Zeit-Ausbeuten stark erhöht, wodurch das Verfahren besonders wirtschaftlich wird.

Durch die nachstehenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu werden.

Beispiel 1

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 100,0 g Eis und 61,3 g (0,6 mol) Schwefelsäure 96 %ig vorgelegt. Dazu läßt man 57,1 g (1,0 mol) Allylamin zulaufen. Anschließend wird zu diesem Gemisch bei 55 °C 78,1 g (1,0 mol) Mercaptoethanol, das mit 1 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid versetzt ist, im Verlauf 1 h zudosiert. Dann wird bei 55 bis 60 °C insgesamt 3 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit 0,05 g Natriumwolframat-dihydrat versetzt und innerhalb von 1 h werden 113,3 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 80 °C zudosiert. Um die Temperatur von 80 °C zu halten, muß mit Eis-Wasser gekühlt werden. Dann werden nochmals 113,3 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 80 °C zudosiert. Nach beendeter Dosierung wird 1 h bei 80 °C nachgerührt. Zur Veresterung des angefallenen Oxethylsulfons werden 46,0 g (0,45 mol) Schwefelsäure 96 %ig zugegeben. Bei einer Temperatur von 80 °C/200 mbar wird die Reaktionsmischung in einen Laborkneter getropft. Dann wird die Temperatur langsam auf 150 °C/1 mbar gesteigert und schließlich zur

Trockne eingeengt. Es fallen 253,9 g 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon mit einem Reingehalt von 93,2 % an. Die Ausbeute beträgt 95,4 % d.Th.

Schmelzpunkt: 235 - 240 °C (Zersetzung)

^{1}H-NMR ([D_6]DMSO): δ = 2,0 (q, J=7Hz; $CH_2\underline{CH_2}CH_2CH_2$, 2H), 2,9 (m; $\underline{CH_2}NH_3^+$; 2H), 3,2 (m; $SO_2\underline{CH_2}CH_2$; 2H), 3,4 (t, J=7Hz; $CH_2\underline{CH_2}SO_2$), 4,1 (t, J=7Hz; $\underline{CH_2}OSO^-$; 2H), 7,7 (breit; NH_3^+; 3H).
IR (KBr): 3160, 2990, 2935, 1320, 1290, 1205, 1060 cm^{-1}.

Beispiel 2

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 100,0 g Eis und 61,3 g (0,6 mol) Schwefelsäure 96 %ig vorgelegt. Man läßt nun 57,1 g (1,0 mol) Allylamin zulaufen. Anschließend werden 78,1 g (1,0 mol) Mercaptoethanol, die mit 1 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid versetzt sind, bei ca. 70 °C zudosiert. Anschließend wird 4 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird bei 80 °C mit 0,025 g Natriumwolframatdihydrat versetzt und innerhalb von 1 h 97,1 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 35 %ig zudosiert. Um die Temperatur von 80 °C zu halten, wird mit Eis-Wasser gekühlt. Dann werden nochmals 97,1 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 80 °C zudosiert. Nach beendeter Zudosierung wird 1 h bei 80 °C nachgerührt. Zur Veresterung des Oxethylsulfons werden 46,0 g (0,45 mol) Schwefelsäure 96 %ig zugegeben. Bei einer Temperatur von 80 °C/200 mbar wird das Reaktionsgemisch in einen Laborkneter getropft und langsam die Temperatur auf 150 °C/1 mbar gesteigert und zur Trockne eingeengt. Es fallen 251,5 g 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon an mit einem Reingehalt von 95,3 %. Die Ausbeute beträgt somit 96,9 % d.Th..

Schmelzpunkt: 235 - 240 °C (Zersetzung)

Die spektroskopischen Daten sind mit denen, die in Beispiel 1 angegeben sind, identisch.

Beispiel 3

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 100,0 g Eis und 61,3 g (0,6 mol) Schwefelsäure 96 %ig vorgelegt. Man läßt nun 57,1 g (1,0 mol) Allylamin zulaufen. Zu diesem Gemisch werden 39,05 g (0,5 mol) Mercaptoethanol zudosiert. Dann wird auf 50 °C geheizt. Über einen Zeitraum von 30 min werden zu diesem Reaktionsgemisch 39,05 g (0,5 mol) Mercaptoethanol, das mit 1 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid versetzt ist, zudosiert. Dann wird bei 60 °C insgesamt 3 h nachgerührt. Die weitere Umsetzung erfolgt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Es fallen 250,3 g 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon mit einem Reingehalt von 93,8 % an. Die Ausbeute beträgt somit 94,9 % d.Th..

Schmelzpunkt: 235 - 240 °C (Zersetzung)

Die spektroskopischen Daten sind mit denen, die in Beispiel 1 angegeben sind, identisch.

Beispiel 4

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 100,0 g Eis und 61,3 g (0,6 mol) Schwefelsäure 96 %ig vorgelegt. Dazu läßt man 57,1 g (1,0 mol) Allylamin zulaufen. Anschließend werden zu diesem Gemisch bei 55 °C 78,1 g (1,0 mol) Mercaptoethanol, das mit 1 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid versetzt ist, im Verlauf 1 h zudosiert. Dann wird bei 55 bis 60 °C insgesamt 3 h nachgerührt. Nach beendeter

Reaktion wird die Lösung mit 0,05 g Natriumwolframat-dihydrat versetzt und innerhalb von 1 h werden 113,3 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 80 °C zudosiert. Um die Temperatur von 80 °C zu halten, muß mit Eis-Wasser gekühlt werden. Dann werden nochmals 113,3 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 80 °C zudosiert. Nach beendeter Dosierung wird 1 h bei 80 °C nachgerührt.

Die Oxidationslösung wird im Vakuum eingedampft, bis sie eben noch rührbar ist. Anschließend werden 47,6 g 100 %ige Schwefelsäure und 199,4 g 65 %iges Oleum zugegeben. Nach 2 h Nachrühren bis 120 °C wird auf 25 °C gekühlt und das Gemisch in kaltes Ethanol/Wasser-Gemisch eingetragen. Das entstandene Kristallisat wird abgesaugt, gut gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 235,9 g (95,4 % d.Th.) an 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon (Gehalt: 95 Gew.-%).

Schmelzpunkt: 235-240 °C (Zersetzung)

Die spektroskopischen Daten sind mit denen, die in Beispiel 1 angegeben sind, identisch.

Beispiel 5

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 100,0 g Eis und 61,3 g (0,6 mol) Schwefelsäure 96 %ig vorgelegt. Dazu läßt man 57,1 g (1,0 mol) Allylamin zulaufen. Anschließend werden zu diesem Gemisch bei 55 °C 78,1 g (1,0 mol) Mercaptoethanol, das mit 1 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid versetzt ist, im Verlauf 1 h zudosiert. Dann wird bei 55 bis 60 °C insgesamt 3 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit 0,05 g Natriumwolframat-dihydrat versetzt und innerhalb von 1 h werden 113,3 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei

80 °C zudosiert. Um die Temperatur von 80 °C zu halten, muß mit Eis-Wasser gekühlt werden. Dann werden nochmals 113,3 g (1,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 80 °C zudosiert. Nach beendeter Dosierung wird 1 h bei 80 °C nachgerührt.

Die Oxidationslösung wird im Vakuum eingedampft, bis der Ansatz gerade noch rührbar ist. Anschließend werden 169,5 g 100 %ige Schwefelsäure und 133,7 g Chlorsulfonsäure bei 80 °C zugegeben. Danach wird auf 25 °C gekühlt und das Gemisch in eiskaltes Ethanol/Wasser-Gemisch eingetragen. Das entstandene Kristallisat wird abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 225,4 g (91,1 % d.Th.) an 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon (Gehalt: 95 Gew.-%).

Schmelzpunkt: 235-240 °C (Zersetzung)

Die spektroskopischen Daten sind mit denen, die in Beispiel 1 angegeben sind, identisch.

Beispiel 6

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler werden 100,0 g Eis und 61,3 g (0,6 mol) Schwefelsäure 96 %ig vorgelegt. Dazu läßt man 57,1 g (1,0 mol) Allylamin zulaufen. Anschließend werden zu diesem Gemisch bei 55 °C 78,1 g (1,0 mol) Mercaptoethanol, das mit 1 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] versetzt ist, im Verlauf 1 h zudosiert. Dann wird bei 55 bis 60 °C insgesamt 3 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit 0,05 g Natriumwolframat-dihydrat versetzt und innerhalb von 1 h werden 226,6 g (2,0 mol) Wasserstoffperoxid 30 %ig bei 100 °C zudosiert. Nach beendeter Dosierung wird 1 h bei 100 °C nachgerührt.

Die Oxidationslösung wird im Vakuum eingedampft, bis der Ansatz gerade noch rührbar ist. Anschließend werden 169,5 g 100 %ige Schwefelsäure und 133,7 g Chlorsulfonsäure bei 80 °C zugegeben. Danach wird auf 25 °C gekühlt und das Gemisch in eiskaltes Ethanol/Wasser-Gemisch eingetragen. Das entstandene Kristallisat wird abgesaugt und gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 225,3 g (91,1 % d.Th.) an 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon (Gehalt: 96,8 Gew.-%).

Schmelzpunkt: 235-240 °C (Zersetzung)

Die spektroskopischen Daten sind mit denen, die in Beispiel 1 angegeben sind, identisch.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfon in guter Ausbeute, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Eintopfverfahren Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 25 °C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches in Gegenwart von im Reaktionsmedium löslichen Radikalstartern umsetzt, die so erhaltene Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Verbindung eines Übergangsmetalls des Periodischen Systems der Elemente als Oxidationskatalysator zum 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat oxidiert, mit soviel weiterer Schwefelsäure versetzt, bis die Gesamtschwefelsäuremenge im Gemisch mindestens 1 mol, bezogen auf das eingesetzte Allylamin, beträgt und das nach Oxidation erhaltene 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat durch Einengen zur Trockne oder mit Schwefelsäure oder Oleum oder Chlorsulfonsäure in Lösung verestert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei der Temperatur, bei welcher der Radikalstarter eine Halbwertszeit von etwa 1 bis etwa 5 h hat, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalstarter 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] oder dessen Dihydrochlorid verwendet wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalstarter 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid verwendet wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] oder dessen Dihydrochlorid die Umsetzung von Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei etwa 45 bis etwa 65 °C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid die Umsetzung von Allylamin in wäßriger Schwefelsäure mit Mercaptoethanol bei etwa 55 bis etwa 75 °C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart einer Verbindung des Wolframs oder Vanadiums als Oxidationskatalysator oxidiert wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ als Oxidationskatalysator oxidiert wird.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von $NaVO_3$ als Oxidationskatalysator oxidiert wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei vermindertem Druck, bei Atmosphärendruck oder bei Überdruck durchgeführt wird.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
[beim Internationalen Büro
am 25. Mai 1992 (25.05.92) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1,3 und 4 durch geänderten Anspruch 1
ersetzt; Ansprüche 5-10 durch geänderte Ansprüche 3-8 ersetzt;
Anspruch 2 unverändert (2 Seiten)]

1. Verfahren zur Herstellung von 3'-Aminopropyl-2-sulfatoethylsulfson in guter Ausbeute, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Eintopfverfahren Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 25°C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches in Gegenwart von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan], 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]-dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder Mischungen daraus umsetzt, die so erhaltene Reaktionsmischung mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit katalytischer Mengen einer Verbindung eines Übergangsmetalls des Periodischen Systems der Elemente als Oxidationskatalysator zum 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat oxidiert, mit soviel weiterer Schwefelsäure versetzt, bis die Gesamtschwefelsäuremenge im Gemisch mindestens 1 mol, bezogen auf das eingesetzte Allylamin, beträgt und das nach Oxidation erhaltene 3'-Aminopropyl-2-oxethylsulfon-hemisulfat durch Einengen zur Trockne oder mit Schwefelsäure oder Oleum oder Chlorsulfonsäure in Lösung verestert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei der Temperatur, bei welcher der Radikalstarter eine Halbwertszeit von etwa 1 bis etwa 5 h hat, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] oder dessen Dihydochlorid die Umsetzung von Allylamin mit Mercaptoethanol in wäßriger Schwefelsäure bei etwa 45° bis 65°C duchgeführt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Anspüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid die Umsetzung von Allylamin in wäßriger Schwefelsäure mit Mercaptoethanol bei etwa 55° bis etwa 75°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Anspüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart einer Verbindung des Wolframs oder Vanadiums als Oxidationskatalysator oxidiert wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ als Oxidationskatalysator oxidiert wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von $NaVO_3$ als Oxidationskatalysator oxidiert wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Anspüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei vermindertem Druck, bei Atmosphärendruck oder bei Überdruck durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP92/00349

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl[5] : C07C 317/28; C07C 315/02

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl[5]	C07C

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
P,X	WO, A, 9113866 (HOECHST) 19 September 1991 (cited in the application) * see the whole document *	1,2,7-10
A	US, A, 4450114 (T. FUJITA ET AL) 22 May 1984	
A	DE, A, 2040620 (HOECHST) 24 February 1972	

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
09 April 1992 (09.04.92)	16 April 1992 (16.04.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200349 SA 56382

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 09/04/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9113866	19-09-91	DE-A-	4007049	12-09-91
US-A-4450114	22-05-84	JP-C-	1119400	28-10-82
		JP-A-	55108848	21-08-80
		JP-B-	57005223	29-01-82
		CH-A-	646188	15-11-84
		DE-A,C	3005348	14-08-80
		US-A-	4351765	28-09-82
DE-A-2040620	24-02-72	CH-A-	567082	30-09-75
		FR-A-	2104416	14-04-72
		GB-A-	1354906	05-06-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 92/00349

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C07C317/28; C07C315/02

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C07C

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung [11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile [12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
P,X	WO,A,9 113 866 (HOECHST) 19. September 1991 in der Anmeldung erwähnt * insgesamt * ---	1,2,7-10
A	US,A,4 450 114 (T. FUJITA ET AL) 22. Mai 1984 ---	
A	DE,A,2 040 620 (HOECHST) 24. Februar 1972 ---	

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
09. APRIL 1992	16. 04. 92
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	ZAROKOSTAS K.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200349
SA 56382

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 09/04/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9113866	19-09-91	DE-A-	4007049	12-09-91
US-A-4450114	22-05-84	JP-C-	1119400	28-10-82
		JP-A-	55108848	21-08-80
		JP-B-	57005223	29-01-82
		CH-A-	646188	15-11-84
		DE-A,C	3005348	14-08-80
		US-A-	4351765	28-09-82
DE-A-2040620	24-02-72	CH-A-	567082	30-09-75
		FR-A-	2104416	14-04-72
		GB-A-	1354906	05-06-74

EPO FORM P0473