



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 846 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 / 263 721 2

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

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen 1-(2',3'-Disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Sulfobetaintrisulfonaten. Verbindungen dieses Typs können zur Herstellung von Metallsalzen, als leitfähige Beschichtungsmittel oder als Leitsalze verwendet werden. Wenn R ein langkettiger Substituent ist, stellen diese Verbindungen neuartige Tenside dar, die in einem weiten pH-Bereich eingesetzt werden können. Zur Herstellung der neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I werden Triallylammoniumsalze der allgemeinen Formel II mit 4 Moläquivalenten eines Hydrogensulfits und 2 Moläquivalenten eines Peroxodisulfats zur Umsetzung gebracht, wobei ein pH-Wert-Bereich von 1,5 bis 2,5 einzuhalten ist. Anstelle des Peroxodisulfats allein können auch Kombinationen von Peroxodisulfaten mit gebräuchlichen Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffperoxid, eingesetzt werden. Die Verbindungen I werden in rascher exothermer Reaktion in wenigen Minuten quantitativ gebildet. Formel I und II

ISSN 0433-6461

14 Seiten

Zur PS Nr. 224 846

ist eine Zweitschrift erschienen.

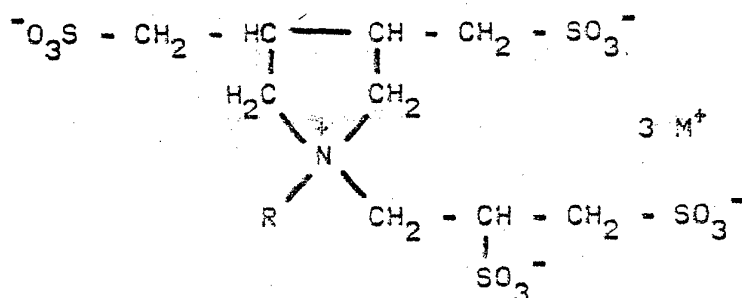
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von neuen 1-(2',3'-Disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 1-(2',3'-Disulfo)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, vorzugsweise Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder H⁺.

Die Verbindungen I sind Sulfobetaine mit 3 zusätzlichen hydrophilen Sulfonatgruppen. Sie können aufgrund dieser ladungstragenden Gruppen zur Herstellung von Metallsalzen, als Leitsalze oder als leitfähige Beschichtungsmittel verwendet werden.

Langkettig substituierte Vertreter der neuen Verbindungs-
klasse haben gute, in einem weiten pH-Wert-Bereich wirksame
Tensideigenschaften.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verbindungen der Struktur I sind neu; bekannt sind aus
DD-WP 154 444 3-Methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine
und aus DD-WP 200 739 Derivate dieses Ringsystems mit einer
zusätzlichen Sulfopropylgruppe am Stickstoffatom.

In diesen bekannten Sulfobetainsulfonaten erfolgte die Ein-
führung eines zusätzlichen Säurerestes mit dem Ziel, die
Löslichkeit der zugrunde liegenden Sulfomethylpyrrolidinium-
betaine zu verbessern. Dieser Weg hat wie die Synthese einer
anderen Gruppe von Sulfobetainsulfonaten (J. Amer. Oil
Chemists Soc. 55 (1978), 741) den Nachteil, daß nur
e i n e zusätzliche Sulfonsäuregruppe eingeführt werden
kann.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, Sulfomethylpyrrolidinium-
betaine mit mehreren zusätzlichen Sulfonsäuregruppen in ein-
facher Weise zugänglich zu machen.

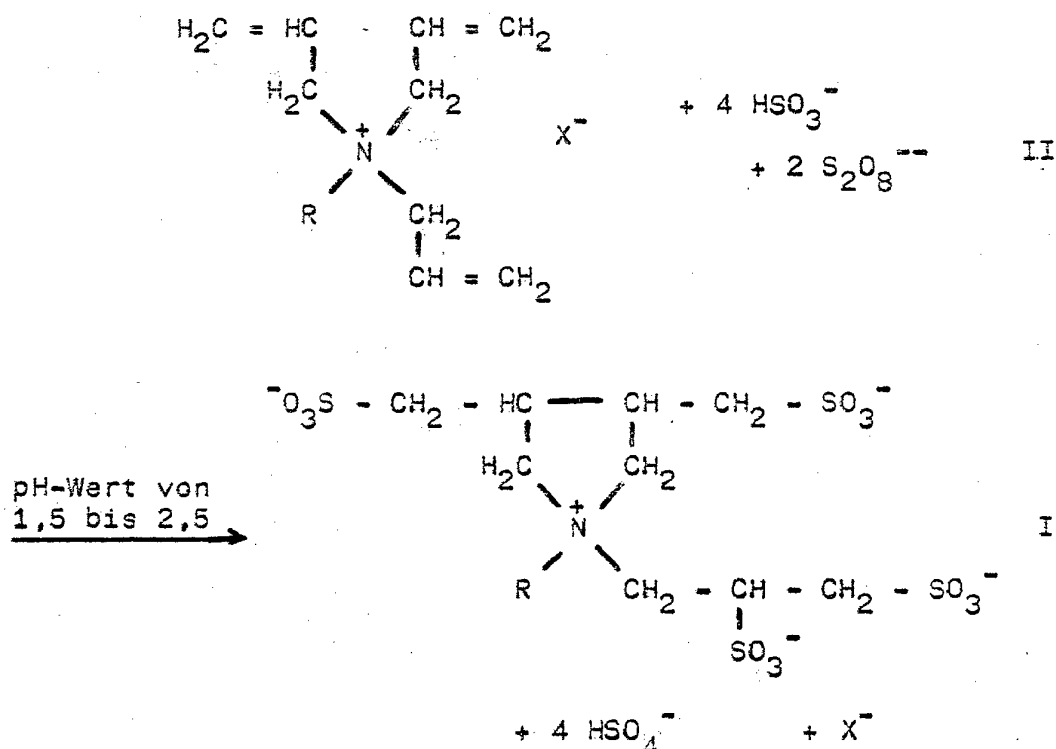
Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht, indem erfindungsgemäß
Triallylammoniumsalze der allgemeinen Formel II,
in der

R die o. g. Bedeutung hat und

X⁻ ein Anion, vorzugsweise Bromid oder Chlorid, darstellt,
im pH-Wert-Bereich von 1,5 bis 2,5 mit Hydrogensulfit und
Peroxydisulfat im Molverhältnis 1 : 4 : 2 zu

1-(2',3'-Disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidinium-
betainen der allgemeinen Formel I umgesetzt werden.



Die durch diese Verfahrensweise ausgelöste Reaktion verläuft rasch, exotherm und quantitativ und unterscheidet sich in Verlauf und Endprodukt grundlegend von der Sulfo-cyclisierung gemäß DD-WP 154 444 von Diallylammioniumsalzen bei Initiierung mit Luftsauerstoff/Übergangsmetall. Der Einbau von 3 weiteren Sulfonsäuregruppen unter den erfindungsgemäßen Bedingungen ist überraschend und wurde in dieser Form auch in anderen Verbindungsklassen noch nie beobachtet.

Die Reaktion ist spezifisch an die Anwesenheit von Peroxodisulfaten gebunden. Andere Perverbindungen, z. B. Wasserstoffperoxid oder Alkaliperborate, lösen eine vergleichbare Reaktion nicht aus, sondern oxydieren lediglich Sulfid zu Sulfat. Es ist jedoch möglich, in speziellen Fällen Peroxodisulfate und andere Oxydationsmittel gemeinsam einzusetzen, derart, daß dann weniger als 2 mol Peroxodisulfat pro mol Triallylammioniumsalz erforderlich sind.

Als kombinierbare Oxydationsmittel eignen sich beispielsweise Wasserstoffperoxid, Chlor, Chlorat, Bromat u. a. m.

Vorzugsweise arbeitet man erfindungsgemäß so, daß man in wäßriger Lösung die Triallylammoniumsalze mit 4 Molen Hydrogensulfit mischt, den pH-Wert z. B. auf 2,0 einstellt und unter Rühren das Peroxodisulfat einträgt, wobei sich die fortschreitende Reaktion durch sehr rasche Erwärmung der Reaktionsmischung zu erkennen gibt, die dabei bis zum Sieden kommen kann.

Langkettig substituierte Triallylammoniumsalze ergeben Pyrrolidiniumtrisulfonate I mit Tensideigenschaften, die bei der beschriebenen Verfahrensweise in den meisten Fällen aus dem Reaktionsgemisch ausfallen und leicht isoliert werden können. In anderen Fällen wird vor der Aufarbeitung neutralisiert und das Betaintrisulfonat im Bedarfsfalle extraktiv vom anorganischen Bestandteil abgetrennt.

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

Ausführungsbeispiele

Die in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten ^{13}C -NMR-Spektren wurden in D_2O gemessen; als externer Standard diente TMS. Die Zahlenangaben an den Atomsymbolen der Strukturformeln entsprechen den chemischen Verschiebungen in ppm.

Beispiel 1

Trinatrium-1-methyl-1-(2',3'-disulfo)propyl-3,4-disulfo-methyl-pyrrolidiniumbetain ($\text{R}=\text{CH}_3$ in der allgemeinen Formel I) aus Methyltriallylammoniumchlorid

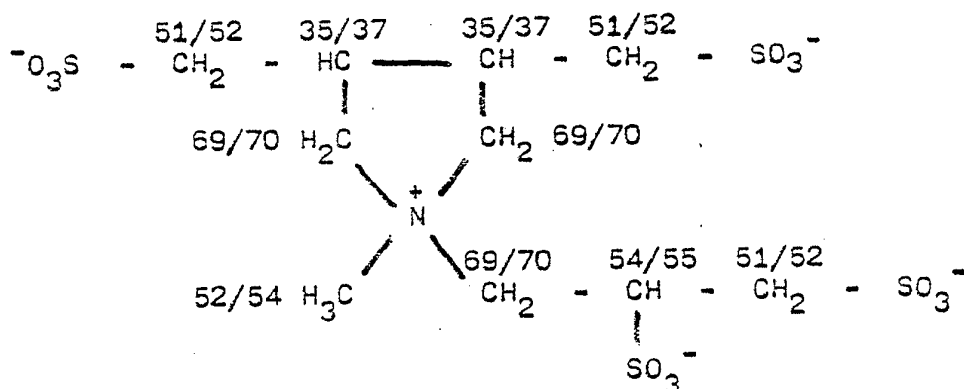
In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer ausgerüsteten Sulfierkolben werden 238 g (0,5 mol) 39,43 %ige wäßrige Methyltriallylammoniumchloridlösung, 533,6 g (2 mol) 39 %ige technische wäßrige Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Eisengehalt von 9 mg/mol Lösung sowie 35 g 37 %ige Salzsäure miteinander zu einer homogenen Lösung vermischt, deren pH-Wert 2,0 (Glaselektrode) war. Zur so vorbereiteten fahlgelben Startlösung fügt man

eine 40 %ige wäßrige Natriumperoxodisulfatlösung, die aus 238,1 g (1 mol) und 357,15 g Wasser bereitet war, zügig hinzu. Nach 1,5 Minuten waren etwa 50 % dieser Lösung zudosiert; die inzwischen blutrot gefärbte Mischung hatte sich von 21 auf 100 °C erwärmt und begann zu siedern. Man setzte die Zugabe des Oxydationsmittels fort, wobei sich die Reaktionslösung zunehmend aufhellte und schließlich gelb wurde, nachdem etwa 70 % der Peroxodisulfatlösung hinzugefügt waren. Nach 4 Minuten war die Zudosierung der Peroxodisulfatlösung beendet, wobei die Reaktionswärme leicht durch Siedekühlung abgeführt werden konnte.

Die folgende Übersicht zeigt den zeitlichen Verlauf der exothermen Reaktion während der Zudosierungsphase des Oxydationsmittels:

Zeit (min)	0	0,5	1	1,5	3	4
Temp. (°C)	21	65	80	100	102	98

Ein zu diesem Zeitpunkt von der Lösung angefertigtes ¹H-NMR-Spektrum bestätigte die quantitative und selektive Umwandlung des Methyltriallylammoniumchlorids in das Sulfobetain-trisulfonat. 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 farblose Filtrat zeigte folgendes ¹³C-NMR-Spektrum:



Eine exakte Signalzuordnung wurde nicht getroffen, da die Sulfobetain-trisulfonsäure als cis/trans-Isomerengemisch (drei Isomere) vorliegt.

Wird jedoch der pH-Wert der homogenen Startlösung auf Werte $> 2,5$ eingestellt, nimmt die Selektivität der ablaufenden Reaktion ab, wobei in zunehmendem Maße neben 1-Methyl-1-(2',3'-disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetain auch 1,3-Dimethyl-1-(3'-sulfo)propyl-4-sulfo-methyl-pyrrolidiniumbetain (vgl. DD-WP 200 739, Beispiel 2) gebildet wird, welches schließlich zum Hauptprodukt der Umsetzung werden kann.

Beispiel 2

1-(2',3'-Disulfonsäure)propyl-3-sulfonsäuremethyl-4-sulfo-methyl-pyrrolidiniumbetain (R=H in der allgemeinen Formel I) aus Triallylaminhydrochlorid

Man verfährt, wie in Beispiel 1 beschrieben, und vermischt miteinander 13,72 g (0,1 mol) Triallylamin, 16 g Wasser, 16 g 37 %ige Salzsäure sowie 106,8 g (0,4 mol) 39 %ige Natriumhydrogensulfitlösung zu einer homogenen Lösung, deren pH-Wert 2,0 war. Zu dieser Lösung tropft man im Verlaufe von 2,5 Minuten 0,2 mol einer 40 %igen Natriumperoxydisulfatlösung hinzu. Die folgende Übersicht verdeutlicht den zeitlichen Verlauf der exothermen Reaktion während der Zudosierungsphase des Oxydationsmittels:

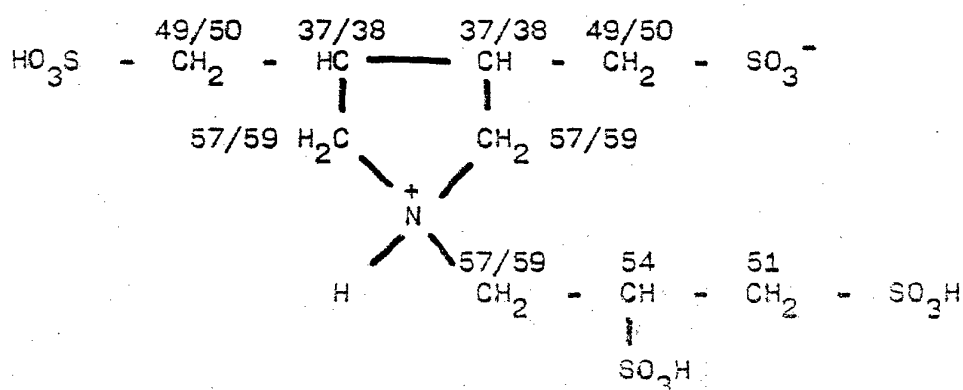
Zeit (min)	0	0,5	1	1,5	2,5
Temp. (°C)	22	70	90	104	104

Die anfänglich fahlgelbe Lösung wurde bald nach der Peroxodisulfatzugabe blutrot, hellte sich dann allmählich auf und war zum Schluß klargelb. Die Umsetzung war zu diesem Zeitpunkt quantitativ und selektiv zum Sulfobetaintrisulfonat erfolgt, wie ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Soll jedoch die Sulfobetaintrisulfonsäure vollständig von ihren anorganischen Begleitsalzen abgetrennt werden, kann man wie folgt verfahren:

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

^{13}C -NMR-Spektrum:



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

Beispiel 3

Dieses Beispiel soll die Eignung von Oxydationsmittel-Kombinationen veranschaulichen:

Man verfährt nach Beispiel 2 und stellt aus 0,1 mol Triallylamin, 0,4 mol Natriumhydrogensulfit, Salzsäure und Wasser eine homogene Startlösung vom pH-Wert 2,0 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 3,5 Minuten benötigt wurden. ^1H -NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß das Triallylaminhydrochlorid quantitativ zum Sulfobetaintrisulfonat umgewandelt wurde.

Die Wiederholung dieses Versuchs ausschließlich mit Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel führte neben unverändertem Ausgangsmaterial und Polymeranteilen lediglich zu einer Oxydation des Sulfits zu Sulfat.

Beispiel 4

Trinatrium-1-octyl-1-(2',3'-disulfo)propyl-3,4-disulfo-methyl-pyrrolidiniumbetain ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ in der allgemeinen Formel I) aus Octyltriallylammoniumbromid

Man verfährt nach einem der vorstehend beschriebenen Beispiele und setzt eine homogene Lösung vom pH-Wert 2,0 aus 1 mol Octyltriallylammoniumbromid, 4 mol eines Hydrogensulfits, Salzsäure und Wasser mit 2 mol einer 50 %igen Ammoniumperoxodisulfatlösung um.

Da sich die freie Sulfobetaintrisulfonsäure nicht von der Reaktionslösung abtrennte, wurde die Lösung mit 33 %iger Natronlauge neutralisiert, filtriert, zur Trockne eingengt und das Sulfobetaintrisulfonat mit dem Zersetzungspunkt $> 264^\circ\text{C}$ mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1 : 1) von den anorganischen Salzen abgetrennt.

Beispiel 5

1-Tetradecyl-1-(2',3'-disulfo)propyl-3-sulfonsäuremethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R = C_{14}H_{29}$ in der allgemeinen Formel I) aus Tetradecyltriallylammoniumbromid

Man verfährt nach einem der vorstehend beschriebenen Beispiele und setzt 1 mol Tetradecyltriallylammoniumbromid mit Natriumperoxodisulfat um. Noch während der Umsetzung begann sich die Sulfobetaintrisulfonsäure aus der stark sauren Reaktionslösung in gelblich braunen Flocken auszuscheiden.

Nach Umkristallisation (Ethanol) wurde die Sulfobetaintrisulfonsäure mit einem Schmelzpunkt von $162^{\circ}C$ (Zers.) erhalten.

Beispiel 6

Trinatrium-1-dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-1-(2',3'-disulfo)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 einem der vorstehend beschriebenen Beispiele und setzt die homogene Lösung vom pH-Wert 2,0 aus 1 mol Dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-triallylammoniumchlorid, das aus Triallylamin, Chloressigsäuremethylester und Dodecyl/tetradecylamin-Gemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis etwa 1 : 1) hergestellt wurde, sowie 4 mol Natriumhydrogensulfit und Salzsäure mit Natriumperoxodisulfat/Wasserstoffperoxid unter Anwendung äußerer Kühlung so um, daß die Reaktionstemperatur nicht über $60^{\circ}C$ stieg. Nach erfolgter Umsetzung wird sofort mit 33 %iger Natronlauge neutralisiert, um eine Hydrolyse der Säureamidfunktion zu vermeiden.

Will man jedoch nach Beispiel 1 nur mit Peroxodisulfat umsetzen, sollte, nachdem etwa 10 Mol-% der Peroxodisulfatlösung zum Triallylammoniumsalz hinzugesetzt worden sind, gleichzeitig mit dem restlichen Peroxodisulfat mindestens die zweifach molare Menge Natronlauge unter Einhaltung einer Temperatur um $60^{\circ}C$ hinzugefügt werden.

Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Sulfobetaintrisulfonat wurde nach Einengung der Reaktionslösung bis zur Trockne mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2 : 1) von den anorganischen Salzen abgetrennt und umkristallisiert. Der Zersetzungspunkt des Trinatriumsalzes liegt bei $> 252^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 7

Trinatrium-1-octadecylaminocarbonylmethyl-1-(2',3'-disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetain

($R = \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ in der allgemeinen Formel I)

Man verfährt nach Beispiel 6 und setzt Octadecylaminocarbonylmethyl-triallylammoniumchlorid, das man aus Triallylamin, Chloressigsäuremethylester und Octadecylamin herstellte, quantitativ zum Sulfobetaintrisulfonat um. Das Trinatriumsalz wurde durch ein Ethanol/Wasser-Gemisch (2 : 1) aus der zur Trockne eingeeengten Reaktionsmischung von den anorganischen Salzen abgetrennt. Es zersetzt sich bei $> 248^{\circ}\text{C}$.

Beispiel 8

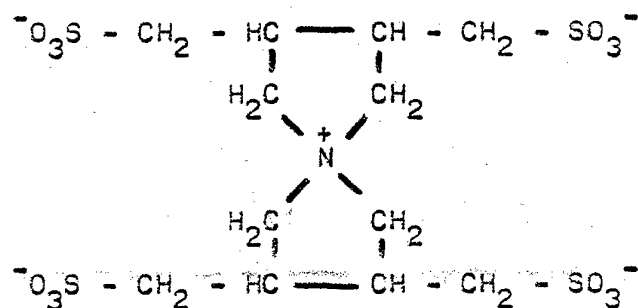
Trinatrium-1,1-(2',3'-disulfomethyl)tetramethylen-3,4-disulfomethyl-pyrrolidiniumbetain aus Tetraallylammoniumbromid

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben und setzt eine homogene Lösung vom Start-pH-Wert 2,05 aus 25,8 g (0,1 mol) kristallinem Tetraallylammoniumbromid, 25,8 g Wasser, 8,3 g 37 %ige Salzsäure und 106,8 g (0,4 mol) 39 %ige Natriumhydrogensulfitlösung mit 119,05 g (0,2 mol) 40 %iger Natriumperoxodisulfatlösung in 4,5 Minuten um. Den zeitlichen Verlauf der exothermen Reaktion während der Zudosierungsphase des Peroxodisulfats zeigt die folgende Übersicht:

Zeit (min)	0	1	2	3	4	4,5
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	26	82	96	101	101	100

Zu diesem Zeitpunkt war das Tetraallylammoniumbromid bereits quantitativ zum Zielprodukt umgesetzt worden, wie anhand des ^1H -NMR-Spektrums festgestellt werden konnte.

Nachdem die Reaktionslösung mit Natronlauge neutralisiert sowie im Kühlschrank aufbewahrt und danach vom ausgeflockten Eisen-III-hydroxyd und auskristallisierten Natriumsulfathydraten abgetrennt wurde, erhielt man nach Abdestillieren des Wassers vom Filtrat ein farbloses Kristallpulver mit dem folgenden ^{13}C -NMR-Spektrum:

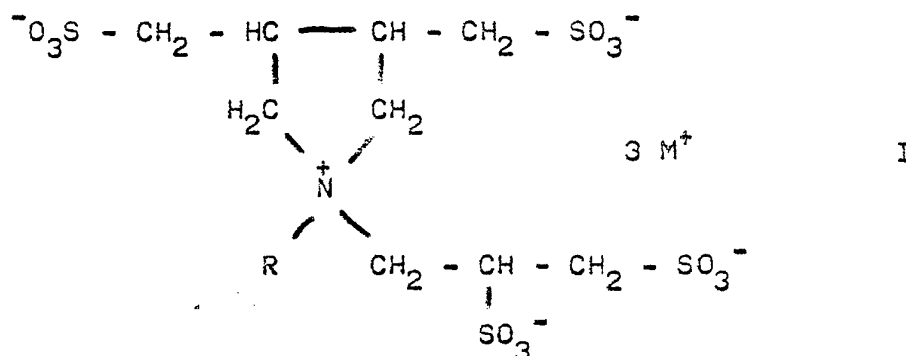


- CH : 36,4; (39,8)
- CH₂-SO₃⁻ : 50,8; (53,6)
- CH₂-N⁺ : 69,7; 69,2; (70,6)

Die Zahlenangaben in Klammern entsprechen den chemischen Verschiebungen für die trans-verknüpften Isomeren.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von neuen
1-(2',3'-Disulfo)propyl-3,4-disulfomethyl-pyrroli-
diniumbetainen der allgemeinen Formel I,

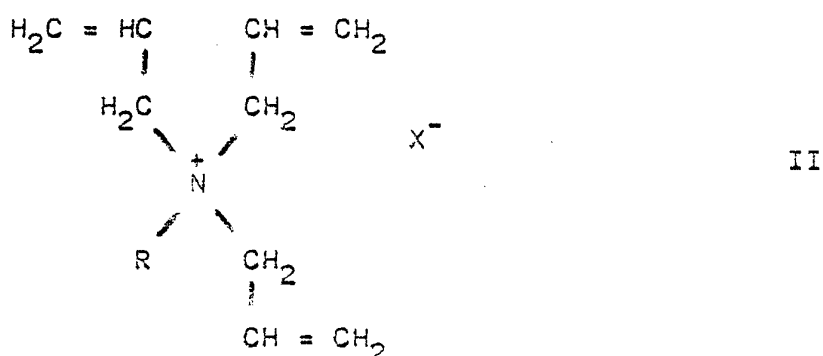


in welcher

R Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher auch durch die Gruppierungen -CO-NH- oder -NH-CO- unterbrochen sein kann, einen Hydroxyalkylrest oder Oxyalkylenrest darstellt, und

M⁺ gleiche oder verschiedene Kationen bedeutet,

gekennzeichnet dadurch, daß Triallylammoniumsalze der allgemeinen Formel II,



in welcher

R die oben genannte Bedeutung hat und

X⁻ ein Anion bedeutet,

in Gegenwart der vierfach molaren Menge eines Hydrogensulfits mit Peroxodisulfat allein oder zusammen mit

anderen Oxydationsmitteln bei einem pH-Wert zwischen 1,5 bis 2,5 umgesetzt werden, derart, daß pro 1 mol Triallylammoniumsalz 2 mol Peroxodisulfat oder - bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Oxydationsmittel - 4 Oxydationsäquivalente verfügbar sind.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kationen M^+ gleich oder verschieden sind und Na^+ , NH_4^+ , K^+ oder H^+ bedeuten.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Anion X^- der eingesetzten Triallylammoniumsalze Chlorid, Bromid, Methosulfat oder ein 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.