



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 225 128 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 / 263 725 3

(22) 01.06.84

(44) 24.07.85

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

(54) Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Diallylammoniumsalzen

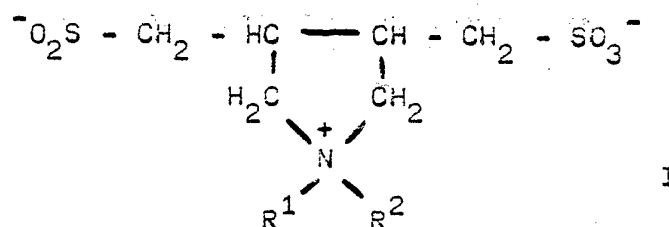
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Diallylammoniumsalzen zu 3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der Formel I, welche als reaktive Zwischenprodukte oder als Tenside verwendet werden können. Erfindungsgemäß werden Diallylammoniumsalze mit mindestens 2 Moläquivalenten eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich von 2 bis 4 in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats umgesetzt. In wenigen Sekunden Reaktionszeit können quantitative Ausbeuten von I erhalten werden. Formel I

Titel der Erfindung

Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Diallylammoniumsalzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Diallylammoniumsalzen zur Herstellung von neuen 3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I,



in welcher

R^1 und R^2 Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher in der Kette die Gruppen $-\text{NH}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NH}-$ enthalten kann, oder Hydroxyalkylreste darstellen und wobei R^1 mit R^2 gleich oder voneinander verschieden sein kann.

Die Salze der 3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine dienen als reaktive Zwischenprodukte für Synthesen sowie als Tenside.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine (cyclische Sulfobetainsulfinate) sind noch nicht beschrieben worden. Technische Lösungen zur Herstellung anderer Betainsulfinate sind ebenfalls nicht bekannt.

Aus dem DD-WP 200 739 sind 3-Methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine mit einem zusätzlichen Sulfopropylrest bekannt. In diesen bekannten Sulfobetainsulfonaten erfolgte die Einführung des zusätzlichen Säurerestes mit dem Ziel, die Löslichkeit der zugrundeliegenden Sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine zu verbessern. Dieser Weg hat wie auch die Synthese anderer Sulfobetainsulfonate (J. Amer. Oil Chemists Soc. 55 (1978), 741) den Nachteil, daß die Einführung einer weiteren hydrophilen Säuregruppe durch Sulfopropylierung erfolgt, wobei zwangsweise mit der Sulfonat-Gruppe zugleich ein weiterer aliphatischer Kohlenstoffrest eingeführt wird.

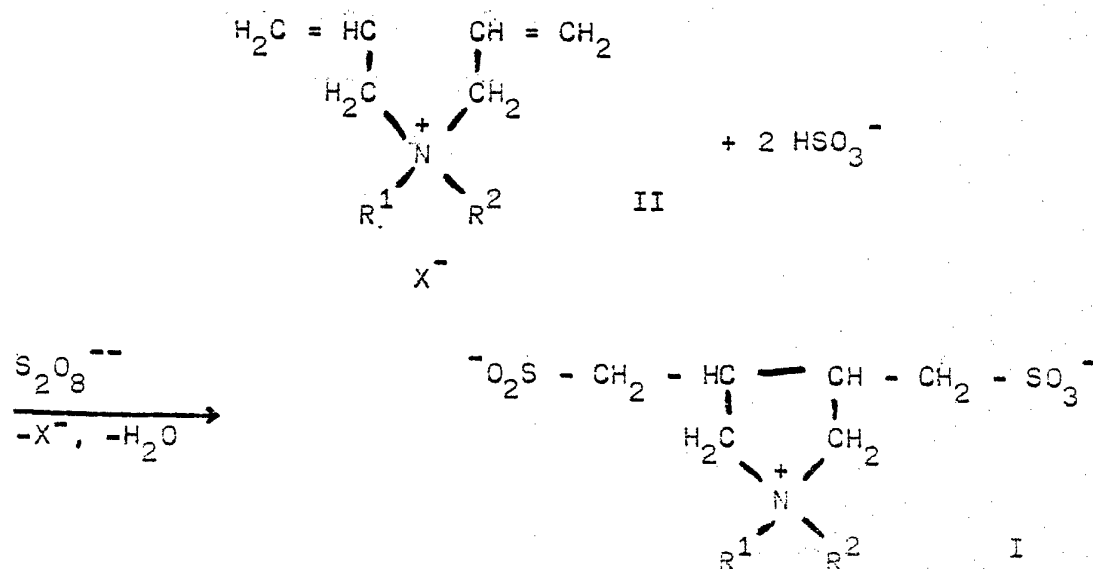
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Einführung eines zusätzlichen hydrophilen und reaktiven Säurerestes in Sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen in der Weise zu erreichen, daß die zwangsweise Einführung kohlenstoffhaltiger Substituenten entfällt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, zur Vermeidung eines weiteren zwangsweise eingeführten kohlenstoffhaltigen Substituenten die zweite funktionelle Gruppe schon im Verlauf der Sulfocyclisierungsreaktion der Diallylammoniumsalze mit einzuführen, wobei in erster Linie die Sulfinatgruppe in Betracht kommt.

Die Lösung der Aufgabe wurde überraschend ermöglicht, daß bei der Einwirkung von mindestens 2 Molen eines Hydrogensulfites im pH-Wert-Bereich von 2 bis 4 in Gegenwart von Peroxodisulfat auf Diallylammoniumsalze der Formel II, in welcher R^1 und R^2 die für Formel I genannten Bedeutungen haben und X^- ein Anion darstellt, die bekannte Sulfocyclisierung von Diallylammoniumsalzen zu 3-Methyl-4-sulfomethylpyrrolidiniumbetainen darüber hinaus von der Aufnahme einer zusätzlichen Sulfinatgruppe begleitet wird, eine Reaktion, die im folgenden als Sulfocyclosulfinierung bezeichnet werden soll. In einer außerordentlich schnellen Reaktion, welche in Minuten oder sogar Sekunden quantitativ abläuft, erhält man die 3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethylpyrrolidiniumbetaine I in großer Reinheit, wenn man im genannten pH-Wert-Bereich zu den vereinigten Lösungen von Diallylammoniumsalz II und Hydrogensulfit auf einmal eine katalytische Menge eines Peroxodisulfates zugibt. Als Hydrogensulfit werden vorzugsweise die Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt.



Die Bildung der Sulfobetain-sulfinate I war ferner auch deshalb überraschend, weil bekanntermaßen Sulfite durch Persulfate sehr leicht in Sulfate übergeführt werden und deshalb auch nach Angaben in der DE-OS 23 13 539 (Seite 4) ihre Kombination als ungeeignetes Initiatorsystem gelten mußte.

Die große Reaktionsgeschwindigkeit und die hohe Selektivität bei quantitativem Umsatz sind für eine in Lösung verlaufende, bei Raumtemperatur startende Radikalreaktion ganz überraschend. Bei der sauerstoffinduzierten Sulfocyclisierung der Diallylammoniumsalze in Gegenwart von Übergangsmetallen wird ohne großen Hydrogensulfitüberschuß gearbeitet, und zwar derart, daß die Komponenten über einen längeren Zeitraum simultan zum Reaktionsgemisch zugetropft werden, wobei durch vorgelegtes Neutralsulfit der pH-Wert der Reaktionsmischung im oberen Pufferbereich des Hydrogensulfit/Sulfit-Systems liegt. Diese Unterschiede in den Reaktionsbedingungen - im pH-Wert, in der Art der Vermischung der Reaktanden und des Angebots an schweflige Säuren sowie der Reaktionsinitiierung - bewirken gegenüber dem bekannten Verfahren gemäß DD-WP 154 444 einen völlig anderen Reaktionsverlauf. Die sehr kurzen Reaktionszeiten sowie die Möglichkeit des gleichzeitigen Vermischens der Komponenten und des Initiators ermöglichen die kontinuierliche Durchführung der Reaktion, indem die gleichzeitige Vermischung am Anfang einer Verweilzeitstrecke, z. B. eines Rohrreaktors, vorgenommen wird. Auf Grund der sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeuten des erfindungsgemäßen Verfahrens können sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Reaktionsführung relativ kleine Reaktionsräume verwendet werden. Zur Initiierung der Sulfocyclosulfinierung werden Peroxodisulfate verwendet, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 Mol-%; bei geringerer Initiatormenge erfolgt unvollständiger Umsatz, bei höherer Persulfatmenge wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit weiter gesteigert, jedoch besteht die Gefahr des unkontrollierbar heftigen Reaktionsverlaufs (vgl. Beispiel 12 sowie Fig. 2 und 3). Eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Sulfocyclo-

sulfinierungsreaktion wird auch erreicht, wenn die Konzentration der Ausgangsprodukte erhöht oder die Starttemperatur heraufgesetzt wird - was jedoch keine praktischen Vorteile (vgl. Beispiel 13) bringt. Die Initiierung der Reaktion ist nur mit Peroxodisulfat erfolgreich möglich; andere Perverbindungen, wie Wasserstoffperoxid (vgl. Beispiel 15) oder Perborat (vgl. Beispiel 16), sind als Initiatoren ungeeignet, da sie nur bevorzugt Sulfit zu Sulfat oxydieren; Luftsauerstoff als Initiator ist prinzipiell einsetzbar, ergibt aber verlängerte Reaktionszeiten und uneinheitliche Produkte (vgl. Beispiel 14). Oberhalb des optimalen pH-Wert-Bereichs entsteht in verstärktem Maße neben dem Sulfobetain-sulfinat I das Sulfobetain, welches bei pH-Werten über 5 schließlich zum Hauptprodukt wird (vgl. Fig. 1, Tab. 1 und die Beispiele 1 bis 11). In Sonderfällen kann man jedoch so verfahren, daß in Anwesenheit von Übergangsmetallen (im vorgegebenen Konzentrationsbereich wie beim Verfahren nach DD-WP 154 444) mit wenig Peroxodisulfat initiiert wird und anschließend die Reaktion mit Luftsauerstoff bis zum vollständigen Umsatz fortgeführt wird. Bei dieser Verfahrensweise läßt sich jedoch die Bildung von 3-Methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain nicht ganz vermeiden, da dann bei verlängerter Reaktionszeit ein Verlust an Schwefeldioxid eintritt.

Die erhaltenen 3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine I können aus ihrer Reaktionslösung entweder isoliert oder als Zwischenprodukt ohne Isolierung weiter umgesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 10 (vgl. Tab. 1/Fig. 1)

Sulfocyclosulfinierung von Dimethyldiallylammoniumchlorid zu reinem Natrium-1,1-dimethyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = R^2 = CH_3$ in der allgemeinen Formel I), Natrium-1,1-dimethyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain/1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain-Gemischen und reinem 1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = R^2 = CH_3$; $SO_2^- = H$ in der allgemeinen Formel I)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

zur Herstellung von reinem Natrium-1,1-dimethyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain und dessen Gemischen mit 1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain:

In einen mit Rührer, Thermometer und Glaselektrode versehenen Sulfierkolben werden nacheinander 307,4 g (1 mol) 52,6 %ige wäßrige technische Dimethyldiallylammoniumchloridlösung mit 4,85 % Natriumchloridgehalt, 516,5 g (2,02 mol) 40,7 %ige technische Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Eisengehalt von 60 mg/l, die entsprechende Menge 37 %ige Salzsäure oder 33 %ige Natronlauge zur Einstellung des jeweiligen pH-Wertes (vgl. Tab. 1) sowie soviel Wasser eingetragen und durch Rühren homogenisiert, daß eine Arbeitsmenge von 1000 g eingehalten wurde, um damit die Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse zu gewährleisten.

In den Fällen, wo größere Mengen Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes erforderlich sind, erwärmt sich die Ausgangslösung. Sie sollte vor der Umsetzung auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Zu der so vorbereiteten fahlgelben Startlösung fügt man auf einmal 5,4 g (2 Mol -%) feingepulvertes Kaliumperoxodisulfat unter Rühren hinzu, wobei das Peroxodisulfat sofort aufgelöst wird und die Reaktionslösung sich insbesondere bei pH-Werten unter 5 blutrot färbt. Bei pH-Werten zwischen 1,7 und 4,5 erhöht sich die Reaktionstemperatur innerhalb von einer Minute (vgl. Tab. 1) um 45 bis 50 °C. Nach Erreichen des Temperaturmaximums ist die Umsetzung beendet. Bei pH-Werten von 5 bis 6,2 verlängern sich die Reaktions-

zeiten bis auf 20 Minuten. Nach erfolgter Umsetzung kann man die durch den Einsatz eisenhaltiger Chemikalien erfolgte Rotfärbung der Reaktionsmischung durch Fe-III-sulfinat durch Zusatz von Komplexbildnern (z. B. Dimethylaminomethanbisphosphonsäure) entfärben oder durch Einstellen eines pH-Wertes um 7 das gelöste Eisensalz als Eisen(III)-hydroxid zur Fällung bringen und durch Filtration von der dann farblosen Reaktionsmischung abtrennen.

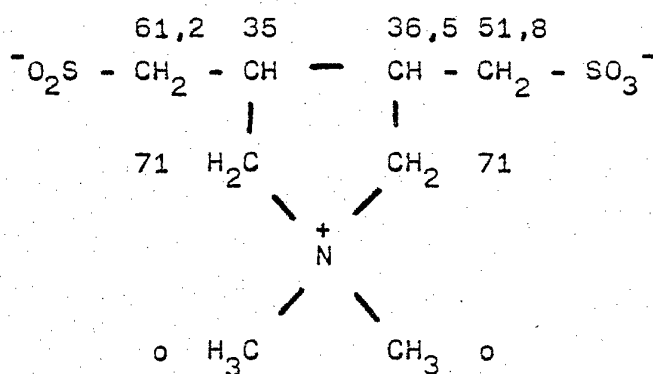
Tab. 1: Sulfocyclosulfinierung von Dimethyldiallylammoniumchlorid unter Variation des pH-Wertes

Beispiel	pH-Wert	Zusatz von 37 %iger HCl (g)	Zusatz von 33 %iger NaOH (g)	Reaktionszeit bis zum Tempe- raturmaximum (min)
1	1,7	60,0	-	1
2	2,0	35,0	-	1
3	2,5	12,8	-	1
4	3,0	5,5	-	1
5	4,0	-	-	1
6	4,5	-	4,0	1
7	5,0	-	7,6	2
8	5,5	-	20,0	4
9	6,0	-	42,7	15
10	6,2	-	121,2	20

Ein aliquoter Teil der nach Tabelle 1 erhaltenen Reaktionslösungen wurde zur Trockne zu einem salzartigen Rückstand eingeengt und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei man die quantitative Zusammensetzung durch den Vergleich der Intensitäten geeigneter Signale bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Fig. 1 zusammengefaßt. Danach sind reine Sulfobetainsulfinat nur ab einem pH-Wert ≤ 2 zugänglich (Beispiele 1 und 2). Bei höheren pH-Werten der Startlösung

(Beispiele 3 bis 10) nimmt der Anteil an 1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain stetig zu.

Ein aliquoter Teil der nach Beispiel 2 (vgl. Tab. 1) hergestellten Reaktionslösung wurde zunächst mit Natronlauge auf den pH-Wert 7 eingestellt, mit wenigen Tropfen H_2O_2 versetzt und nach Abfiltrieren des unlöslichen Eisen(III)-hydroxids unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht (D_2O , externer Standard TMS). Das Spektrum wies aus, daß das Natrium-1,1-dimethyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain vorwiegend in der cis-Konfiguration in bezug auf die Substituenten in der 3,4-Position neben geringen trans-Anteilen vorliegt.



Die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen für die cis-Konfiguration in ppm. o: 56,2; 56,0; 55,9/54,6; 54,5; 54,3. Die N-CH_3 -Gruppen sind nicht äquivalent; Signalaufspaltung durch ^{14}N -Quadrupolmoment. Die Signale der trans-Verbindung bei 38,6 ppm und 40,9 ppm entsprechen den beiden CH-Gruppen sowie bei 63,9 ppm der $-\text{CH}_2-\text{SO}_2^-$ -Gruppe.

Beispiel 11

Reines 1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = R^2 = CH_3$; $SO_2^- = H$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfocyclisierung von Dimethyldiallylammoniumchlorid bei pH-Werten $\geq 7,5$ (vgl. Fig. 1, gestrichelte Linie)

In einem offenen Gefäß, ausgerüstet mit einer Glaselektrode und einem Intensivrührer, werden 18,8 g (0,15 mol) Natriumsulfit in Leitungswasser zu 125 ml Lösung aufgelöst; der pH-Wert der Lösung beträgt 9,1. Unter heftigem Rühren wird Luft feinst verteilt in die Lösung eingeührt. Zu dieser tropft man aus zwei Büretten gleichzeitig und gleichmäßig eine Lösung von 46,1 g (0,15 mol) 52,6 %ige Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, verdünnt mit Leitungswasser auf 50 ml, und eine Lösung von 38,35 g (0,15 mol) 40,7 %iger technischer Natriumhydrogensulfitlösung, verdünnt mit Leitungswasser auf 50 ml, in dem Maße zu, daß ein pH-Wert von $\geq 7,5$ aufrecht erhalten werden kann. Zum Zutropfen der beiden Lösungen werden 39 Minuten benötigt; während dieser Zeit steigt die Reaktionstemperatur von 25 auf 39 °C an. Der pH-Wert hält sich in der Zutropfphase zwischen 7,65 und 8,0. Ein von der Reaktionslösung angefertigtes 1H -NMR-Spektrum wies den quantitativen Umsatz des Allylammoniumsalzes zum Sulfobetain aus.

Zur Prüfung auf Abwesenheit von Sulfinatanteilen vgl. Beispiele 1 bis 10. Zur Abtrennung des 1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetains von den anorganischen Salzen wurde die gesamte Reaktionslösung unter vermindertem Druck zur Trockne eingeeengt und der verbliebene kristalline Rückstand mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Die salzsaure Lösung wurde anschließend durch Filtration von den anorganischen Salzen abgetrennt und erneut unter vermindertem Druck zu einem hochviskosen noch salzsäurehaltigen Sirup eingeeengt, aus dem nach einigem Stehen das Sulfobetain in glänzenden Blättchen zu kristallisieren begann. Fügte man zu einer in Wasser aufgelösten Probe des hochviskosen Sirups einige Tropfen einer Eisen(III)-sulfat-Lösung hinzu, färbte sich die Lösung nicht blutrot, was die Abwesenheit

von Sulfinanteilen beweist. Durch Zusatz von Ethanol kann das Betain augenblicklich zur Kristallisation gebracht werden, wobei ein weißer Kristallbrei entsteht. Das Sulfobetain ist aus Wasser umkristallisierbar. Sein ^{13}C -NMR-Spektrum ergab chemische Verschiebungen für die einzelnen C-Atome, wie sie bereits in dem DD-WP 154 444 (Beispiel 1 a) beschrieben worden sind.

Verringert man z. B. den molaren Anteil von 1 mol Natriumsulfit auf 0,6 mol pro mol Dimethyldiallylammoniumchlorid und pro mol Natriumhydrogensulfit, wird damit automatisch die Pufferkapazität der Reaktionslösung herabgesetzt, wodurch sich die Dauer der Zutropfzeit von 39 auf 75 Minuten erhöht, wenn ein pH-Wert von 7,5 aufrecht erhalten werden soll. Bei weiterer Reduzierung des Natriumsulfit-Puffers können nur noch pH-Wert-Bereiche unterhalb von 7,5 realisiert werden, was die Bildung des Sulfobetainsulfins fördert (vgl. Fig. 1, gestrichelter Kurvenabschnitt).

Beispiel 12

Sulfocyclosulfinierung von Dimethyldiallylammoniumchlorid unter Variation der Initiatorkonzentration

In diesem Beispiel soll die Abhängigkeit der Dauer der exothermen Sulfocyclosulfinierungsreaktion des Dimethyldiallylammoniumchlorids zum Natrium-1,1-dimethyl-3-sulfinato-methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ in der allgemeinen Formel I) von der eingesetzten Menge Ammoniumperoxodisulfat (APS) bei einem pH-Wert von 2,5 und einer Konzentration von 1 mol der Diallylverbindung und 2,1 mol Natriumhydrogensulfit/kg Reaktionsgemisch dargestellt werden (16,2 Gew.-% Dimethyldiallylammoniumchlorid). Die eingesetzte Initiatormenge wird zwischen 0 Mol -% und 8 Mol -% APS variiert. Das Gesamtergebnis veranschaulicht Fig. 2.

Stellvertretend für die Versuchsserie soll die Initiierung mit 4 Mol -% APS näher beschrieben werden:

In einem Sulfierkolben mit Rührer und Thermometer wurden 307,4 g (1 mol) 52,6 %iges technisches Dimethyldiallylammoniumchlorid mit 4,85 % NaCl-Gehalt, 618,5 g (2,1 mol) 35,33 %iger technischer Natriumhydrogensulfitlösung mit einem Fe^{++} -Gehalt von 8 mg/l und 12,8 g 37 %iger Salzsäure unter Rühren miteinander vereinigt. Der pH-Wert betrug 2,5. Dann wurden in 52,2 g Leitungswasser 9,12 g (4 Mol -%) APS aufgelöst und auf einmal zu der bereiteten Mischung unter Rühren zugefügt. Die Reaktionsmischung färbt sich augenblicklich rot und erwärmt sich nach 10 Sekunden von 23 auf 45 °C; nach 15 Sekunden steigt die Temperatur weiter auf 68 °C an und erreicht schließlich nach 20 Sekunden das Maximum von 71 °C. Die Umsetzung ist zu diesem Zeitpunkt quantitativ. Nach 1 Minute ist die Reaktionstemperatur bereits wieder auf 70 °C abgefallen. Die ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung wies einen Gehalt von 98 % Sulfobetain-sulfinat in der Reaktionsmischung aus (vgl. Beispiel 3; Fig. 1). Bei der Initiierung mit noch höheren Initiatorkonzentrationen, z.B. 8 Mol -%, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit derart, daß das Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Initiatorzugabe innerhalb von wenigen Sekunden heftig aufsiedet.

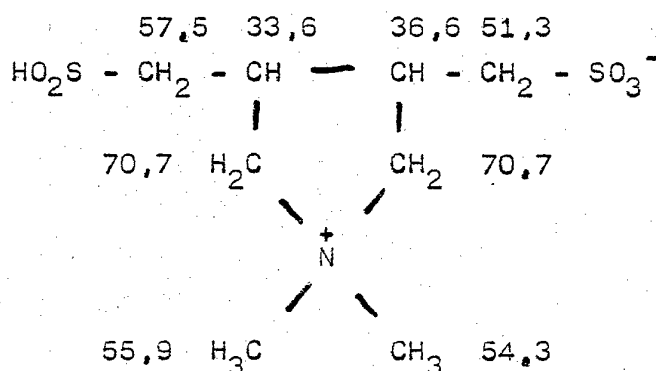
Beispiel 13

1,1-Dimethyl-3-sulfinsäuremethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ in der allgemeinen Formel I)
Es werden zu einer Lösung vom pH-Wert 2 miteinander gemischt:
307,4 g (1 mol) 52,6 %ige technische Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, 516,5 g (2,02 mol) 40,7 %ige technische Natriumhydrogensulfitlösung und 35 g 37 %ige Salzsäure. Anschließend fügt man auf einmal 5,4 g (2 Mol -%) feingepulvertes Kaliumperoxodisulfat unter Rühren hinzu. Augenblicklich färbt sich die Lösung rot; nach 30 Sekunden hat sich die Temperatur der Lösung von 21 auf 70,5 °C erhöht. Nach dieser Reaktionszeit ist der Umsatz bereits quantitativ. (Bei Einsatz einer noch höheren Konzentration an Diallylverbindung (z. B. 80 %) wird die Reaktionsgeschwindigkeit so

groß, daß unmittelbar nach der Initiatorzugabe (2 Mol.-%) das Reaktionsgemisch heftig auf siedet).

Zur Abtrennung der Sulfobetainsulfinsäure von den anorganischen Salzen wird die abgekühlte Reaktionslösung unter vermindertem Druck zu einem sirupösen, salzartigen Rückstand eingedampft und mit einer ausreichenden Menge konzentrierter Salzsäure (500 g) durchgearbeitet. Dann filtriert man von den anorganischen Salzen - vorwiegend Natriumchlorid - ab und dampft das Filtrat erneut zu einer gelblichen, glasigen Masse ein, aus der ein Teil der Sulfinsäure nach kurzer Zeit auskristallisiert. Durch Zusatz von 500 ml Ethanol kann nach intensivem Durcharbeiten die vollständige Kristallisation erreicht werden. Nach Absaugen des Ethanols sowie zweimaligem Nachwaschen mit je 250 ml Ethanol, Absaugen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz werden schließlich 222 g pulverförmige, farblose, kristalline Sulfinsäure mit einem Anteil von 1,8 % Natriumchlorid isoliert. Bromatometrisch wurde der Gehalt an Sulfinsäure zu 80 % bestimmt. Die Sulfinsäure beginnt sich bei einer Temperatur oberhalb 225 °C zu zersetzen.

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



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

Während für das Natriumsalz für die Gruppe $\text{NaO}_2\text{S}-\text{CH}_2-$ eine chemische Verschiebung von 61,2 ppm ermittelt wurde (vgl. Beispiel 2), lag der Wert für die Sulfinsäuregruppe $\text{HO}_2\text{S}-\text{CH}_2-$ bei 57,5 ppm.

Durch Neutralisation der Sulfobetainsulfinsäure mit beliebigen Basen können im Bedarfsfalle die jeweiligen Salze formelrein gewonnen werden.

Wiederholt man vorstehenden Versuch bei einer Anfangstemperatur von 0 °C, ergibt sich zwar eine Verlängerung der Reaktionszeit, jedoch keine Verminderung der Ausbeute an Sulfobetainsulfinat. Den zeitlichen Verlauf der exothermen Sulfocyclosulfinierung zeigt folgende Übersicht:

Zeit (min)	0	1	2	2,5	3	3,3	5
Temperatur (°C)	0	1,5	3	25	41	50,5	50,3

Nach 2 Minuten färbt sich die zunächst fahlgelbe Reaktionslösung orange und nach 2,5 Minuten blutrot.

Beispiel 14

Dieses Beispiel und die beiden folgenden sollen die Initiierung der Sulfocyclosulfinierung des Dimethyldiallylammoniumchlorids mit weiteren Initiatoren wie Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Natriumperborat demonstrieren sowie deren Unterlegenheit gegenüber dem erfindungsgemäßen Verfahren veranschaulichen.

a) Sulfocyclosulfinierung unter Einrühren von Luftsauerstoff bei einem pH-Wert von 2,5

Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben, setzt aber kein Ammoniumperoxodisulfat hinzu, sondern bringt durch intensives Einrühren von Luft 1 mol Dimethyldiallylammoniumchlorid mit 2,1 mol Natriumhydrogensulfit pro kg Reaktionsmischung bei dem pH-Wert 2,5 zur Umsetzung. Beginnend mit einer Starttemperatur von 23 °C erwärmt sich die Lösung in 38 Minuten auf 56 °C (Temperaturmaximum, vgl. Fig. 2), um bei fortgesetztem Rühren allmählich wieder abzufallen. Zum Zeitpunkt des Temperaturmaximums ist jedoch noch kein vollständiger Umsatz erreicht; erst nach 2 Stunden kann ¹H-NMR-spektroskopisch kein Allyl-ammoniumsalz mehr nachgewiesen werden.

b) Sulfocyclosulfinierung unter Durchleiten von Luft

bei einem pH-Wert von 4

In einem 100 l-Faß aus Polyethylen wurden 23,05 kg (75 mol) 52,6 %ige technische Dimethyldiallylammoniumchloridlösung mit 33,13 kg (112,5 mol) 35,33 %iger technischer Natriumhydrogensulfitlösung gemischt. Der pH-Wert der Lösung betrug 4. Unter heftigem Rühren wurde Luft durch die Lösung geleitet, derart, daß darin Luftbläschen fein verteilt waren. Die überschüssige Luft, die die Reaktionsmischung durchperlte, reicherte sich stark mit Schwefeldioxid an und wurde in einen Abzug geleitet. Den zeitlichen Verlauf der exothermen Sulfocyclosulfinierung zeigt folgende Übersicht:

Zeit (min)	0	10	20	30	40	45	50	60	120
Temperatur (°C)	15	28	37	63	84	86	85,5	84	73

Nach 2 Stunden enthielt der Ansatz kein Allylammoniumsalz mehr, während Sulfit noch jodometrisch nachweisbar war. Die analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte, daß das Sulfobetainsulfinat nur in einer Ausbeute von ca. 35 % neben dem Sulfobetain vorlag. Bei der analogen Umsetzung bei dem pH-Wert 4 sowie Initiierung mit Kaliumperoxodisulfat konnte das Sulfobetainsulfinat in viel höherer Ausbeute bei kürzerer Reaktionszeit erhalten werden (vgl. Fig. 1 sowie Beispiel 5 in Tab. 1).

Beispiel 15

Sulfocyclosulfinierung von Dimethyldiallylammoniumchlorid mit H_2O_2

Man verfährt wie in Beispiel 12 beschrieben, fügt jedoch anstelle von Ammoniumperoxodisulfat 2 Mol -% 30 %iges Wasserstoffperoxid auf einmal zur Reaktionsmischung hinzu. Die Temperatur der Lösung stieg danach in 15 Sekunden um 2 °C an. Eine weitere Temperaturerhöhung wurde nicht beobachtet. Erst nach 2-stündigem Einrühren von

Luft (analog Beispiel 14 a) erhöhte sich die Temperatur weiter, d.h. erst durch Lufteinwirkung wurde die Reaktion zu Ende geführt.

Beispiel 16

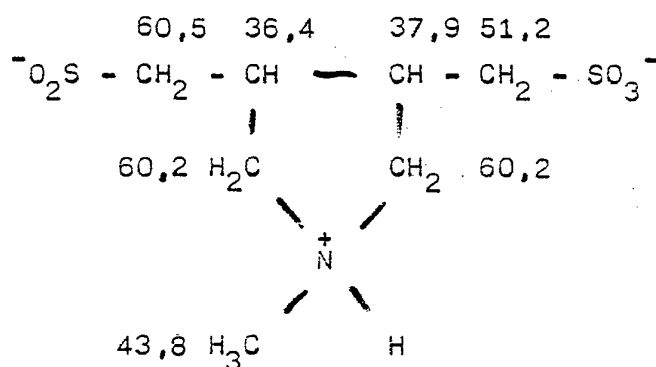
Sulfocyclosulfinierung von Dimethyldiallylammoniumchlorid mit Natriumperborat

Man verfuhr wie in Beispiel 15 beschrieben, fügte jedoch anstelle von Wasserstoffperoxid 2 Mol -% Natriumperborat zur Reaktionsmischung hinzu. Auch hierbei stieg die Reaktionstemperatur in 30 Sekunden nur um 2,5 °C an. Es konnte nur unumgesetztes Ausgangsmaterial im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

Beispiel 17

Natrium-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = CH_3$; $R^2 = H$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfocyclosulfinierung von Methyldiallylaminhydrochlorid

Man verfährt wie im Beispiel 12 und setzt mit 2 Mol -% Kaliumperoxodisulfat in einer Arbeitsmenge von 1 kg bei einem pH-Wert von 2 1 mol Methyldiallylaminhydrochlorid und 2,02 mol Natriumhydrogensulfit miteinander um. Das erhaltene Reaktionsprodukt zeigt folgendes ^{13}C -NMR-Spektrum (D_2O , externer Standard TMS):



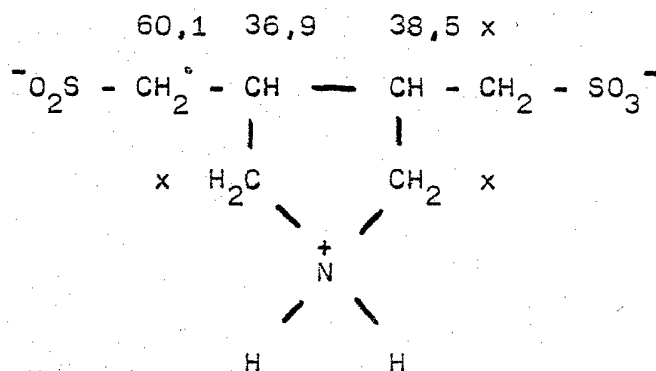
Die Zahlenangaben an den C-Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen für die cis-Konfiguration in ppm. Falls die freie Sulfinsäure isoliert werden soll, kann man diese in der im Beispiel 13 beschriebenen Verfahrensweise von den anorganischen Salzen abtrennen. Durch Neutralisation der Sulfinsäure mit einem oder zwei Moläquivalenten einer beliebigen Base können so die jeweiligen Salze, die Sulfobetainsulfinate oder die 1-Methyl-pyrrolidin-3-sulfinate-4-sulfonate, formelrein gewonnen werden.

Beispiel 18

Natrium-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = R^2 = H$ in der allgemeinen Formel I)

Man verfährt nach Beispiel 12 und setzt mit 2 Mol -% Kaliumperoxodisulfat in einer Arbeitsmenge von 1 kg bei einem pH-Wert von 2 1 mol Diallylaminhydrochlorid und 2,02 mol Natriumhydrogensulfit miteinander um.

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



Die Zahlenangaben an den C-Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen für die cis-Konfiguration in ppm.

x: 49,7; 50,2; 50,5.

Falls die freie Sulfinsäure isoliert werden soll, kann man diese in der im Beispiel 13 beschriebenen Verfahrensweise von den anorganischen Salzen abtrennen.

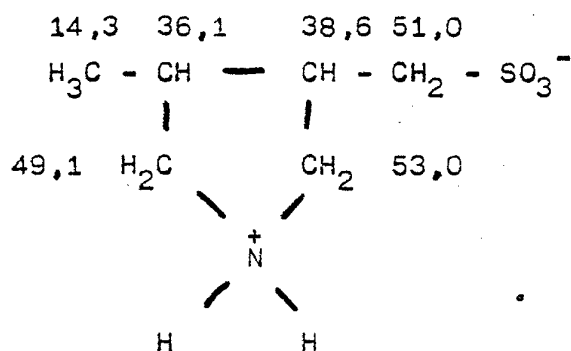
Durch Neutralisation der Sulfinssäure mit beliebigen Basen können die jeweiligen Salze, die Sulfobetainsulfinate oder die Pyrrolidin-3-sulfinate-4-sulfonate, formelrein gewonnen werden.

Beispiel 19

3-Methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = R^2 = H$; für $SO_2^- = H$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfocyclisierung von Diallylaminhydrochlorid

Man verfährt nach der im Beispiel 11 beschriebenen Verfahrensweise, indem bei einem pH-Wert $\geq 7,5$ Diallylaminhydrochlorid mit gepufferter Natriumhydrogensulfitlösung zur Umsetzung gebracht wird.

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



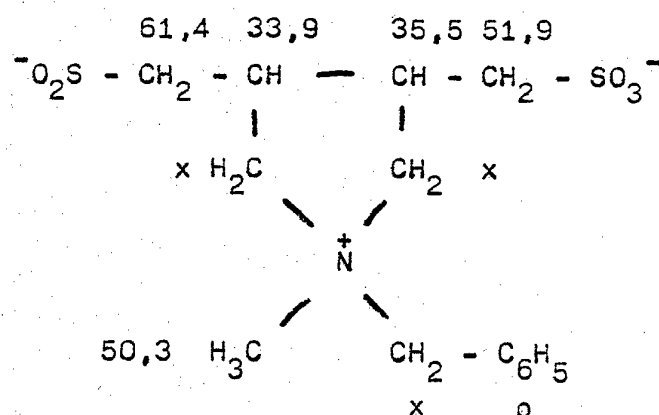
Die Zahlenangaben an den C-Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen für die cis-Konfiguration in ppm.

Beispiel 20

Natrium-1-benzyl-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ($R^1 = CH_3$; $R^2 = CH_2-C_6H_5$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfocyclosulfinierung von Benzylmethyldiallylammoniumchlorid

Man verfährt wie im Beispiel 12 und setzt mit 2 Mol -% Natriumperoxodisulfat in einer Arbeitsmenge von 1 kg bei einem pH-Wert von 2 1 mol Benzylmethyldiallylammoniumchlorid und 2,02 mol Natriumhydrogensulfit miteinander um.

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



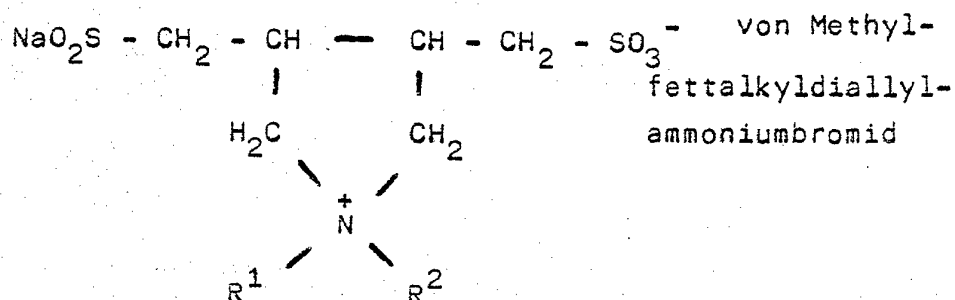
x: 68,5; 68,8; 70,2;

o: 129,6; 130,9; 132,4; 134,1

Die freie Sulfinsäure kann nach der in Beispiel 13 beschriebenen Arbeitsweise rein erhalten werden.

Beispiele 21 und 22

Natrium-1-fettalkyl-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}^2 = \text{Fettalkyl}$ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfocyclosulfinierung



Tab. 2: Natrium-1-fettalkyl-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine

Beispiel	R^1	R^2	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
21	CH_3	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	Zers. $> 226^{\circ}\text{C}$
22	CH_3	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	196°C (Zers., als Sulfinsäure)

Man löst zunächst jeweils 1 mol des kristallinen Methylfettalkyldiallylammoniumbromide in 2,1 mol einer 40,7 %igen technischen Natriumhydrogensulfitlösung auf; im Falle des Hexadecylammoniumsalzes muß die Bisulfitlösung auf etwa 40 °C erwärmt werden, damit sich das Salz löst. Anschließend wird mit konzentrierter Salzsäure der pH-Wert der Lösungen auf 2 eingestellt und die Umsetzung durch Zusatz von 2 Mol.-% einer 50 %igen Ammoniumper^{oxodi}sulfatlösung initiiert. Unmittelbar nach der Initiatorzugabe färben sich die reagierenden Lösungen rot und erreichen nach 50 Sekunden die maximale Reaktionstemperatur, wonach die Umsetzung bereits beendet ist. Während das Dodecylsulfinat gelöst bleibt, beginnt das Hexadecylsulfinat aus der sich abkühlenden Lösung zu kristallisieren. Die Abtrennung der reinen Sulfinate von den anorganischen Salzen kann auch durch Extraktion der eingedampften Reaktionslösungen mit Ethanol erfolgen.

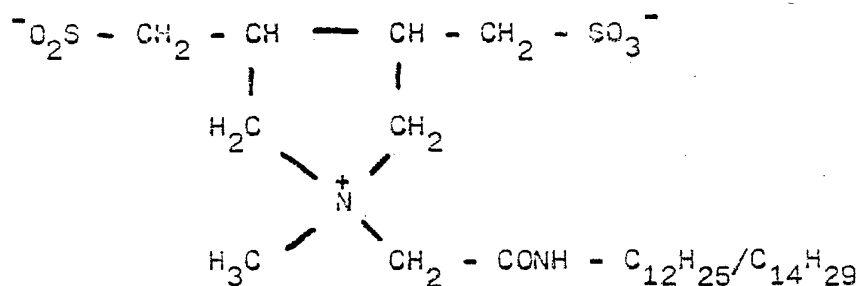
Auch die Gewinnung der freien Sulfinsäuren kann nach der im Beispiel 13 beschriebenen Methode erfolgen;

Durch Neutralisation der Sulfinsäuren mit beliebigen Basen können die jeweiligen Salze formelrein gewonnen werden.

Beispiel 23

Natrium-1-dodecyl/tetradecylaminocarbonylmethyl-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain
($R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{CH}_2\text{CO-NH-C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ in der allgemeinen Formel I)

Sulfocyclosulfinierung von N,N-Diallyl-N-methyl-ammonio-essigsäure-dodecyl/tetradecylamid-chlorid unter Variation der Initiatorkonzentration:



a) Synthese des Ausgangsproduktes

N,N-Diallyl-N-methyl-ammonio-essigsäuremethylester-chlorid

1112 g (10 mol) Methyldiallylamin werden in einem Rührgefäß vorgelegt. Dazu tropft man bei einer Starttemperatur von 35 °C 1085 g (10 mol) Chloressigsäuremethylester. Während des Zutropfens steigt die Temperatur auf 70 °C an und muß dann entweder durch Regulierung der Zutropfgeschwindigkeit oder durch gelegentliches Kühlen im Bereich von 70 bis 80 °C gehalten werden. Nach etwa 30 Minuten erzielt man vollständigen Umsatz und erhält eine klar durchsichtige, sehr viskose Flüssigkeit.

b) N,N-Diallyl-N-methyl-ammonio-essigsäure-dodecyl/tetradecylamidchlorid

Zu dem vorstehend beschriebenen Methylesterchlorid tropft man innerhalb von 30 Minuten 1990 g (10 mol) Dodecyl/tetradecylamin-Gemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis 1 : 1) hinzu, so daß die Reaktionstemperatur 80 °C nicht übersteigt. Das hochviskose Endprodukt hat einen pH-Wert von 7.

In einer Versuchsserie wurde die Abhängigkeit der Dauer der exothermen Sulfocyclosulfinierung von 1 mol des vorstehend beschriebenen Amid-chlorids mit 2,1 mol Natriumhydrogensulfit in 1,1 kg Reaktionsgemisch vom pH-Wert 2,2 untersucht (vgl. Beispiel 12).

Die eingesetzte Initiatormenge wurde zwischen 0 und 7 Mol -% Ammoniumperoxodisulfat variiert. Die jeweilige Starttemperatur betrug 40 °C. Das Gesamtergebnis veranschaulicht Fig. 3. Bei Initiatormengen unter 0,5 Mol -% wurden keine oder nur geringe Umsetzungsgrade erreicht, während bei Mengen über 7 Mol -% das Reaktionsgemisch unmittelbar nach Initiatorzugabe innerhalb von wenigen Sekunden heftig aufsieht.

Den zeitlichen Verlauf der exothermen Sulfocyclosulfinierung durch Initiierung mit 2 Mol -% Ammoniumperoxodisulfat zeigt die folgende Übersicht:

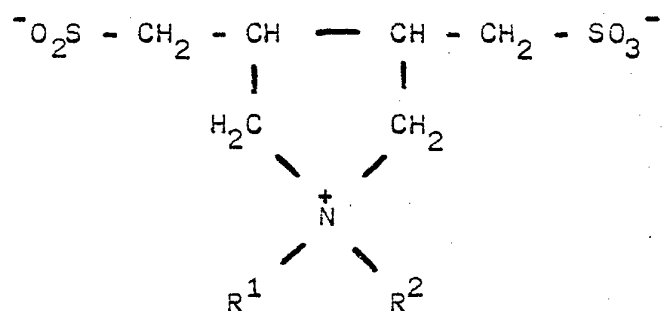
Zeit (s)	0	5	15	25	35	100	140	150	170
Temperatur (°C)	40	48	63	67	71	75	78	78	76

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 Lösung von fahlgelber Farbe dar. Beim Verdünnen einer Probe mit Wasser fällt der größere Teil des entstandenen Sulfobetainsulfinats aus. Die entstandene Suspension schäumt beim Durchschütteln sehr stark. Die Abtrennung der reinen Sulfobetainsulfinsäure vom Schmp. 219 °C (Zers.) von den anorganischen Salzen kann durch Extraktion der eingedampften sauren Lösung erfolgen.

Beispiele 24 bis 26

Natrium-1-alkylaminocarbonylmethyl-1-methyl-3-sulfinato-methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine

($R^1 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{CH}_2\text{-CO-alkylamid}$ in der allgemeinen Formel I)



Die Herstellung der Ausgangsprodukte, der N,N-Diallyl-N-methyl-ammonio-essigsäure-alkylamid-chloride, erfolgt nach der im Beispiel 23 beschriebenen Arbeitsweise. Die Sulfocyclosulfinierung zu den Sulfobetainsulfinaten erfolgt nach den Beispielen 21 und 22.

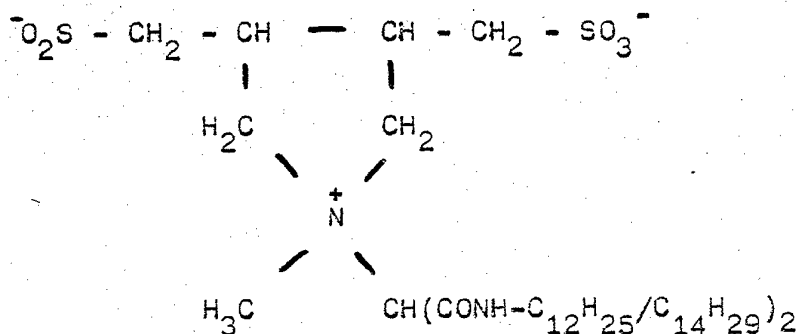
In Tabelle 3 werden die erhaltenen Reaktionsprodukte charakterisiert.

Tab. 3: Natrium-1-alkylaminocarbonylmethyl-1-methyl-3-sulfina, tomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetaine

Beispiel	R ¹	R ² -CH ₂ -CO-Alkylamid	Schmelzpunkt (°C)
24	CH ₃	-CH ₂ -CONH-C ₄ H ₉	Zers. > 264 °C
25	CH ₃	-CH ₂ -CONH-C ₆ H ₁₃	168 °C (Zers., als Sulfinsäure)
26	CH ₃	-CH ₂ -CONH-C ₈ H ₁₇	Zers. > 218 °C

Beispiel 27

Natrium-1-/di-(dodecyl/tetradecyl-aminocarbonyl)/methyl-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain (R¹ = CH₃; R² = CH(CONH-C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉)₂ in der allgemeinen Formel I) durch Sulfocyclosulfonierung von N,N-Diallyl-N-methyl-ammonio-malonsäure-di-dodecyl/tetradecylamid-bromid



N,N-Diallyl-N-methyl-ammonio-malonsäure-di-dodecyl/tetradecyl-amid-bromid:

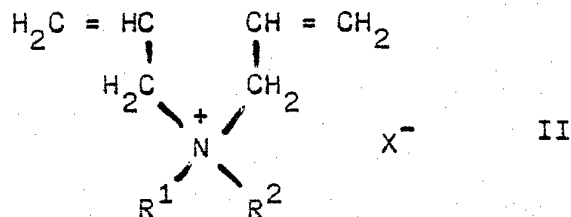
111 g (1 mol) Methyldiallylamin werden in 200 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren bei 40 °C 239 g (1 mol) Brommalonsäurediethylester und erwärmt danach noch 2 Stunden auf 80 °C. Zu dieser Lösung fügt man anschließend 398 g (2 mol) Dodecyl/tetradecylamin-Gemisch (Cocosamin, Komponentenverhältnis 1 : 1) allmählich hinzu. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 4 Stunden auf 80 °C erwärmt. Im Vakuum wird bei 40 °C etwa die Hälfte des Lösungsmittels entfernt.

Natrium-1-/di-(dodecyl/tetradecylaminocarbonyl)/methyl-1-methyl-3-sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain:

Das verbleibende Rohprodukt wird mit 400 ml Wasser verdünnt; zur Lösung werden 630 g einer 40,7 %igen Natriumhydrogensulfit-Lösung gegeben. Mit konzentrierter Salzsäure wird ein pH-Wert von 2,0 eingestellt. Anschließend wird das Gemisch auf 50 °C erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur erhält man eine gelbliche trübe Lösung, die anschließend mit 5,7 g (2,5 Mol.-%) Ammoniumperoxodisulfat versetzt wird. Dabei steigt die Temperatur auf 82 °C an. Beim Abkühlen fällt das entstandene Sulfobetainsulfonat aus. Es wird abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert (Schmp. 78 °C).

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Sulfocyclosulfinierung von Diallylammoniumsalzen der allgemeinen Formel II,

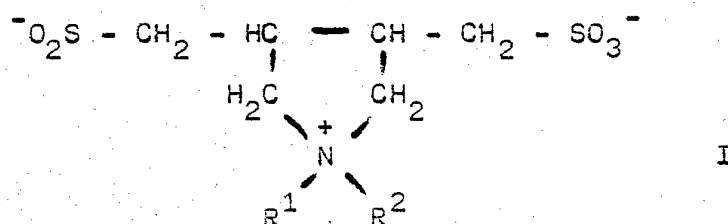


in welcher

R^1 und R^2 Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher in der Kette die Gruppen $-\text{NH}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{NH}-$ enthalten kann, oder Hydroxyalkylreste darstellen und wobei R^1 mit R^2 gleich oder voneinander verschieden sein kann und

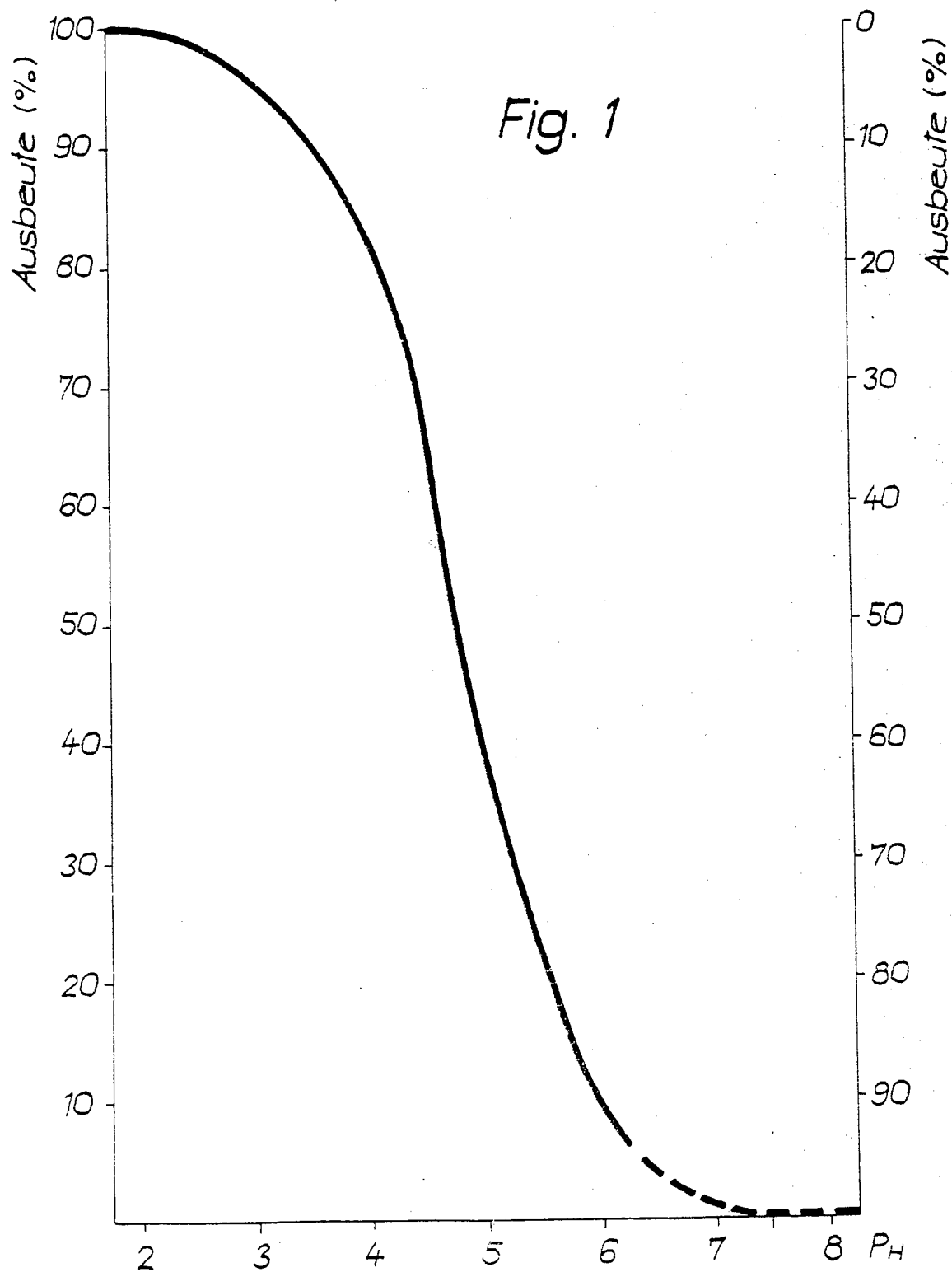
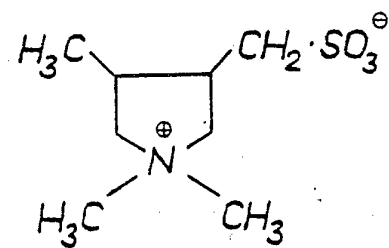
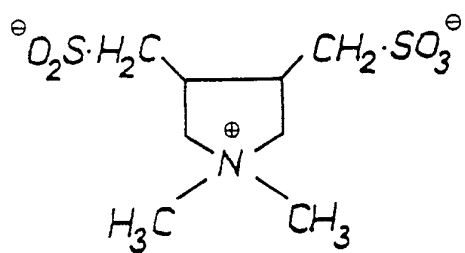
X^- ein Anion bedeutet,

gekennzeichnet dadurch, daß man ihre Lösungen mit der mindestens zweifach molaren Menge eines Hydrogensulfits im pH-Wert-Bereich von 2 bis 4 in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats zu 3-Sulfinatomethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetainen der allgemeinen Formel I,



in der R^1 und R^2 die vorstehend genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

- Hierzu 3 Blatt Zeichnungen -



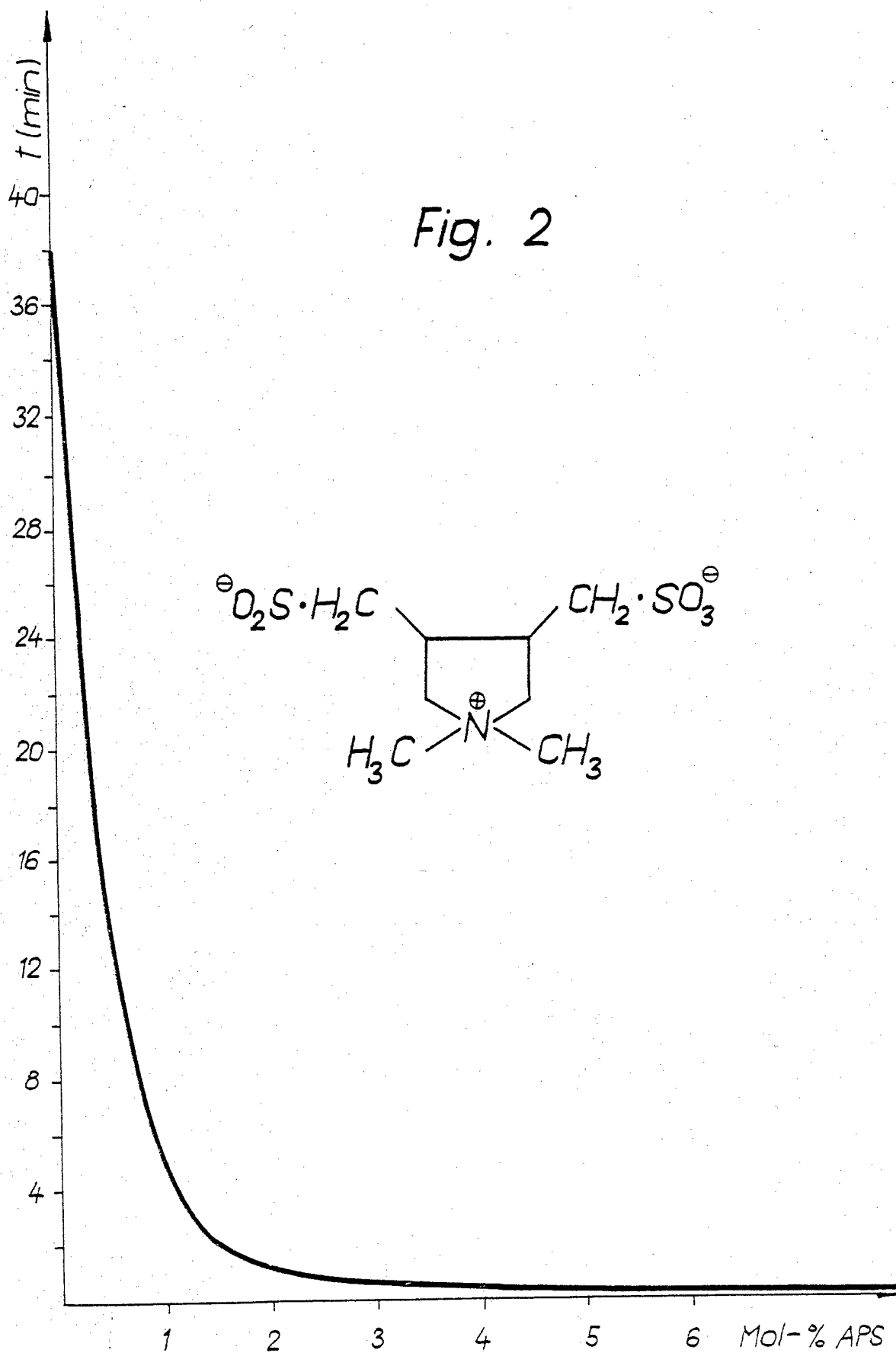


Fig. 3

