



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 013 A1

4(51) C 07 C 143/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 254 787 0

(22) 14.09.83

(44) 08.05.85

(71) VEB Berlin-Chemie, 1199 Berlin, Glienicker Weg 125-127, DD

(72) Keilert, Manfred, Dr. rer. nat.; Bauwe, Reinhard, Dr., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von N-substituierten alpha-Aminoalkansulfonsäuren

(57) Durch ein neues Verfahren zur Herstellung N-substituierter α -Aminoalkansulfonsäuren soll bei freier Wahl von Aldehyd- und Aminkomponente eine Vielzahl von Substanzen in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Aldehyd und Amin in Gegenwart von Hydrogensulfitionen direkt in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt werden, ohne die Stufe der Aldehyd-Bisulfitaddukte zu durchlaufen. Dabei werden erfindungsgemäß entweder die Hydrogensulfite substituierter Amine mit Aldehyden umgesetzt, oder ein Gemisch aus Amin- und Aldehydkomponente wird mit gasförmigem SO_2 zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Verbindungen sind als Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln geeignet.

1

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten
 α -Aminoalkansulfonsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-N-Aralkyl- und N-Aryl- α -aminoalkansulfonsäuren durch Umsetzung der entsprechenden Ammoniumhydrogensulfite mit Aldehyden. Die so enthaltenen Verbindungen sind Sulfa-Analoga von N-substituierten α -Aminosäuren, sie sind als Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

1960 wurde von Frankel (M. Frankel u. P. Moses; Tetrahedron 9, 289 [1960]) erstmals die Synthese einiger weniger Vertreter der Reihe der N-Benzyl- α -aminoalkansulfonsäuren beschrieben. Das dabei vorgeschlagene Verfahren basiert auf der Umsetzung von Aldehyden mit NaHSO_3 und nachträglicher Einwirkung von Benzylamin in wäßriger Lösung, wodurch die entstehenden, gut wasserlöslichen Verbindungen nur schwierig zu isolieren sind. So resultieren einerseits niedrige Ausbeuten und andererseits Verunreinigungen durch andere gut wasserlösliche Produkte wie z. B. substituierte Ammoniumsulfite, anorganische Sulfite bzw. Aldehydbisulfitaddukte.

Ziel der Erfindung:

Das Ziel der Erfindung ist es, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung N-substituierter α -Aminoalkansulfonsäuren in hoher Ausbeute und hoher Reinheit vorzuschlagen. Durch freie Wahl der Aldehyd- und der Aminkomponente soll eine Vielzahl von Verbindungen zu erhalten sein, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Um die oben genannten Mängel zu beseitigen, ist es notwendig, die Aldehydkomponente direkt mit der Aminkomponente in Gegenwart von Hydrogensulfitionen im wasserfreien Medium umzusetzen, ohne die Zwischenstufe der Aldehydbisulfitaddukte zu durchlaufen. Demgemäß wird in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in einem Lösungsmittel aus der Reihe der niedrigmolekularen Alkanole, das Hydrogensulfitsalz des einzusetzendenamins dargestellt bzw. gelöst und nachfolgend mit dem gewählten Aldehyd bei mäßig erhöhter Temperatur umgesetzt. Die so entstandene substituierte α -Aminoalkansulfonsäure fällt entweder direkt aus oder wird durch Zugabe eines unpolaren organischen Lösungsmittels ausgefällt. Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden zunächst Aminkomponente und Aldehydkomponente in einem organischen Lösungsmittel vermischt und die Reaktion durch Einleiten eines SO_2 -Stromes bei mäßig erhöhter Temperatur vervollständigt. Die erfindungsgemäß hergestellten N-substituierten α -Aminoalkansulfonsäuren werden bei hoher Reinheit nach beiden Ausführungsformen der Erfindung in durchschnittlichen Ausbeuten von 60-90 % erhalten.

Ausführungsbeispiel:

18 g Ethylamin (0,4 Mol) werden in 300 ml Methanol gelöst und auf 0 °C abgekühlt, dann werden im Verlauf von 30 Minuten 17,6 g (0,4 Mol) frisch durch Depolymerisation erhaltenen Acetaldehyds (gelöst in 100 ml Methanol) zu der gekühlten Lösung getropft.

Nach dieser Zeit wird während einer Stunde bei 0 °C ein mäßiger SO₂-Strom durch die Lösung geleitet, nach Erhöhung der Temperatur auf 40 °C wird das Einleiten von SO₂ über 2 Stunden fortgesetzt. Danach wird die Lösung mit 300 ml Ether versetzt und gekühlt. Nach Stehen über Nacht wird das Produkt abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

F. 136–38 °C, Ausbeute 39 g = 64 %. C₄H₁₁NO₃S, Mg = 153,21.

	C	H	N	S
gefunden:	31,02 %	6,80 %	8,75 %	21,09 %
berechnet:	31,36 %	7,24 %	9,14 %	20,93 %

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl-, N-Aralkyl- und N-Aryl- α -aminoalkansulfonsäuren, gekennzeichnet dadurch, daß in einem organischen Lösungsmittel die entsprechenden substituierten Ammoniumhydrogensulfite mit der gewählten Aldehydkomponente umgesetzt und die Endprodukte entweder direkt isoliert oder durch Zugabe unpolarer organischer Lösungsmittel ausgefällt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das benötigte substituierte Ammoniumhydrogensulfit erst in Gegenwart der Aldehydkomponente durch Einleitung eines SO_2 -Stromes in die Lösung von Amin und Aldehyd in einem organischen Lösungsmittel dargestellt und sofort umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel vorzugsweise ein niedrigmolekulares Alkanol eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 0°C und 90°C , vorzugsweise zwischen 40°C und 70°C , durchgeführt wird.