〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
C07D 207/08

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 85 1 05497 A

CN 85 1 05497 A

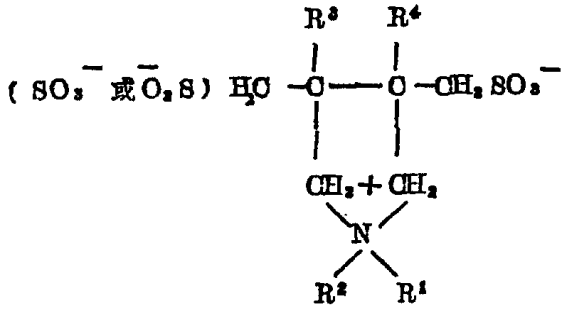
〔43〕公开日 1986年10月22日

〔21〕申请号 85 1 05497
〔22〕申请日 85.7.18
〔30〕优先权
〔32〕85.4.26 〔33〕民主德国 〔31〕WPC07D/275642-8
〔71〕申请人 德意志民主共和国科学院
地址 民主德国柏林1086奥托·纽斯克街22/23号
〔72〕发明人 德特利福·伯斯查 豪斯特·塞伯特 罗兰德·奥姆 乔切·鲁斯克 埃甘·格鲁特曼 埃尔克·克罗斯
〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 俞辉君 戴真秀

〔54〕发明名称 新的3-亚磺酸盐甲基-或3-磺酸盐甲基-4-磺甲基四氢吡咯内铵盐及其盐类的制备工艺

〔57〕摘要

新的3-亚磺酸甲基-或3-磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐及其盐类的制备。此类新化合物可用甲基丙烯衍生物与亚硫酸氢盐在过硫酸盐或其它氧化剂共存下，pH值为1.5至6.0在溶液中反应制得，根据与过硫酸盐化合时亚硫酸氢盐选用的量可分别生成相应的SO_2-或SO_3-取代磺甲基四氢吡咯内铵盐。这类化合物在广pH值范围内用作特殊去垢剂也可用作多种用途中间产物。

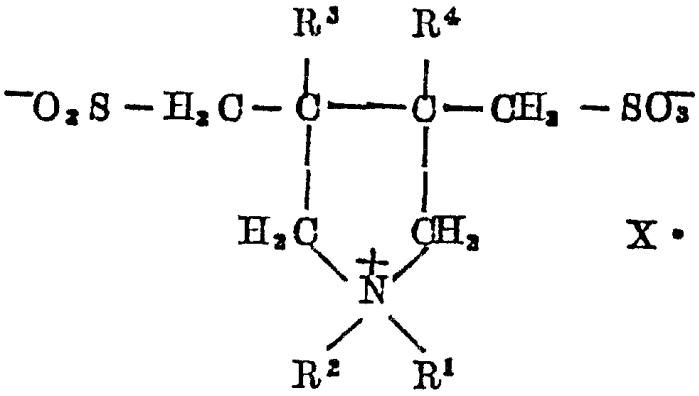


242/8604000/12

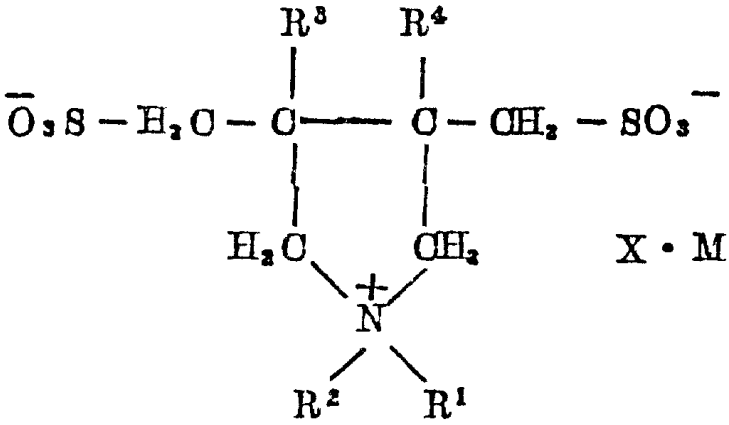
北京市期刊登记证第1405号

权　利　要　求　书

1、式Ⅰa及Ⅰb表示的新的3－亚磺酸甲基－或3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐



Ⅰa



Ⅰb

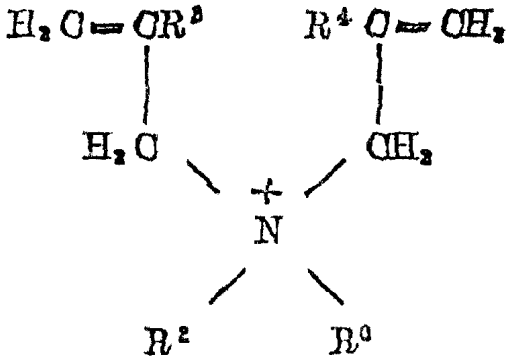
（其中

R^1　代表氢、C_{1-22}的直链或支链烷基链中可含—NHCO—或—CONH—、羟烷基、氧代次烷基、苄基、$-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$、$-CH_2-\underset{\underset{SO_3^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_3^-$或$-CH_2-\underset{\underset{SO_3^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_3^-$；

R^2　为不取决于R^1的氢、C_{1-22}直链或支链烷基链中可含—NHCO—或—CONH—、羟烷基或氧代次烷基或与R^1共

同构成一闭环取代基；

R^3 和 R^4 为氢或甲基；M^+为相同的或不同的阳离子，优先为钠、钾、铵或氢的阳离子及X代表整数1至3）的制备方法其特征在于该方法是将式II的二烯丙基铵盐



II

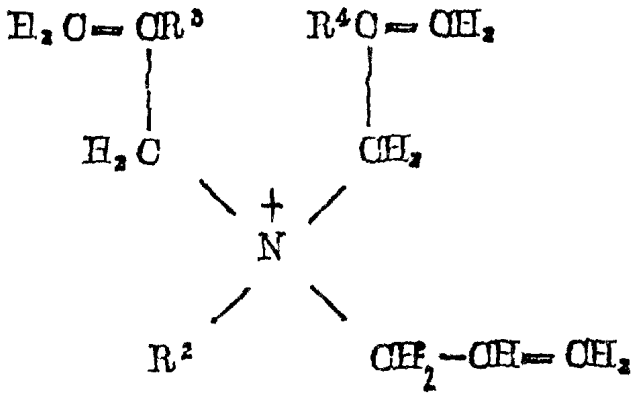
（其中

R^2 、R^3 及 R^4 其含义同上，

R^0 为与 R^2 互不依赖而含义相当的基团，二者可共同形成环状取代基，

Y^- 阴离子）

或式III 的三烯丙基铵盐



（其中

R^2 、R^3 、R^4 以及Y^-含义同上。）

与摩尔量的某亚硫酸盐在过硫酸盐单独或与其他氧化剂共同存在下，PH为1.5到6范围内进行反应。

2、根据权利要求1所述的新的式Ⅰa 3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐的制备方法，其特征为

a）式Ⅱ的二烯丙基铵盐与二倍摩尔量的亚硫酸氢盐，在催化量过硫酸盐存在下在pH值2至4下反应

b）当R^1含义为$-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$时，式Ⅲ的三烯丙基铵盐与三倍摩尔量的亚硫酸氢盐在催化量的过硫酸盐单独存在下或同时结合空气中氧或继续与空气中氧作用，在pH值为2.5至6，优先为4.0至5.5下反应。

C）当R^1含义为$-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3^-}{\underset{|}{CH}}-CH_2-SO_3$时。式Ⅲ的三烯丙基铵盐与最低四倍摩尔量的亚硫酸氢盐在催化量过硫酸盐存在下，在pH为1.5至2.5进行反应.

3、根据权利要求1所述的新的式Ⅰb的3－磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐的制备方法，其特征为

a）式Ⅱ的二烯丙基铵盐每摩尔与二倍摩尔量的亚硫酸氢盐及1摩尔量过硫酸盐或在其他氧化剂同时存在下，总氧化当量为2，在pH值2至4时反应。

b）当R^1含义为$-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$时式Ⅲ的三烯丙基铵盐每摩尔与三倍摩尔量的亚硫酸氢盐及一摩尔量过硫酸盐或在其他氧化剂同时存在下，总氧化当量为2，在pH值为2.5至6，最好是4.0至5.5 时反应.

C）当R^1含义为$-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3^-}{\underset{|}{CH}}-CH_2-SO_3^-$时式Ⅲ的三烯丙基铵盐每摩尔与四倍摩尔量的亚硫酸氢盐及二倍摩尔量的过硫酸盐或在其他氧化剂同时存在下，总氧化当量为4，在pH值为1.5至2.5时反应。

4、根据权利要求1至3所述的新的式Ⅰa及Ⅰb的3－亚磺酸甲基－或3－磺酸甲基－4－磺甲基四氢吡咯内铵盐的制备方法，其特征在于所加二及三烯丙铵盐的Y^-为氯化物，溴化物，甲磺酸盐或相应当量的硫酸盐。

5、根据权利要求1至3所述的新的式Ⅰa及Ⅰb的3－亚磺酸甲基－或3－磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐的制备方法其特征在于与过硫酸盐共同加入的氧化剂为氯或能放出氯的物质，氯酸盐、溴酸盐、过氧化氢或空气。

6、根据权利要求4所述的新的式Ⅰa及Ⅰb的3－亚磺酸甲基－或3－磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐的制备方法其特征在于与过硫酸盐共同加入的氧化剂为氯或能放出氯的物质，氯酸盐，溴酸盐，过氧化氢或空气。

说　　明　　书

新的3—亚磺酸盐甲基—或3—磺酸盐甲基—4—磺甲基四氢吡咯内铵及其盐类的制备工艺

本发明系关于新的3—取代—4—磺甲基四氢吡咯内铵及其盐类以及其制备工艺。

已知的磺内铵盐其阳离子不是环系的组成部分。此等磺内铵盐主要由羟烷磺酸衍生物使三级胺烷化而制成。（Parris Weil，Linfield，J。Amer。Oil Chemists Soc。53 (1976) 97；DD—PS 139 719）。丙烷基磺酸内脂是主要用以输入磺丙基的（DE—AS 2431031，2409412）。例如Smith及Linfield（J。Amer。Oil Chemists soc。55（1978）741）用2摩尔丙烷基磺酸内脂作用于羟乙基胺化合物得到具一额外磺酸基的磺内铵盐。此物以具有优良的去除钙肥皂的能力而著称。此种生产工艺的严重缺点除步骤多外，首先是丙烷基磺酸内脂属于危险的致癌剂（Z。Krebsforschung，75（1970）69；化学物质毒性作用目录，职业保护与健康国立研究所，马里兰，美国，1975年版，826）因此仅能在采取特殊劳动保护措施下才能进行工业合成。Linfield 及其同工作者后来建议用三烷基烯丙基铵盐与亚硫酸氢盐（J。Amer。Oil Chemists Soc。53(1978)60；55(1973)37）。此工艺的不足处一方面是要在排除空气，以及在压力下进行操作，另一方面在长时间反应中经常生成复杂的反应产物。添加亚硫酸氢盐缓冲液于二烯丙基铵盐，如二乙醇基二烯丙基氯化铵在DE—PS 11 73906 已有所叙

述。按此仅能得到开链的双重加成产物－磺内铵磺酸盐。

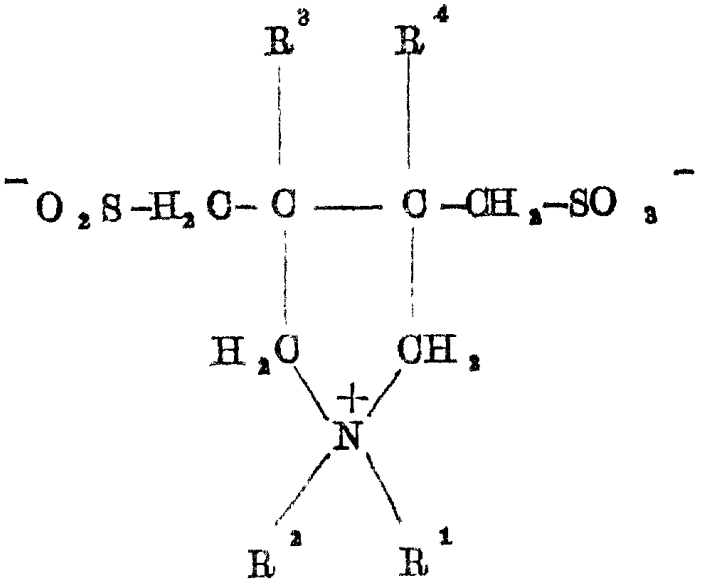
DE－OS 23 31 515叙述了用硫酸氢盐在未取代的双链上进行自由基加成的方法。使用的催化剂为周期表1，7，8副族的过渡金属。此工艺适用的烯化合物与按本发明所用的烯丙基铵化合物不同，是未取代的，游离双链，它在电子排列及反应性上均与本发明所用化合物不同。

按DD－WP 154 444及DD－WP 200 739成功地避免致癌的烷化剂的条件下生成了磺内铵盐，是通过二或三烯丙基铵化合物行匀相催化自由基亚硫酸基盐加成而形成。照此等工艺磺内铵盐分子中最多仅能引入一个额外的磺丙基。

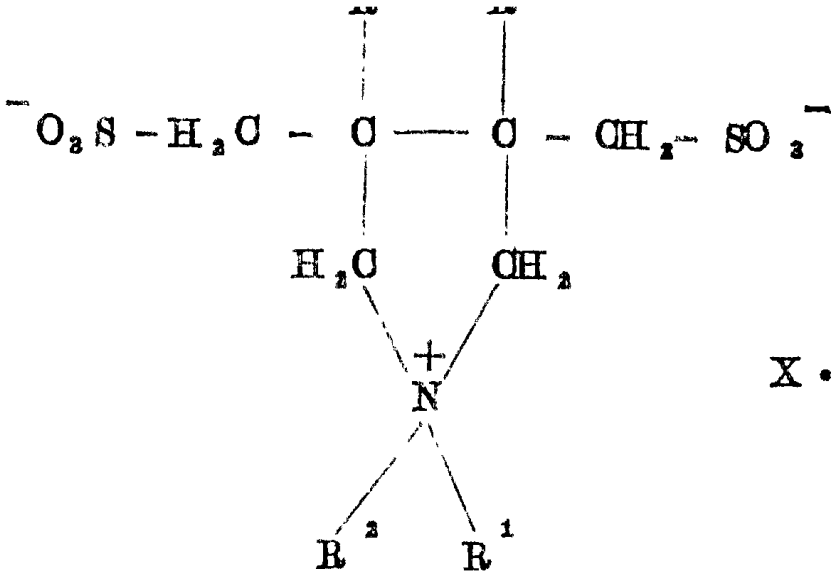
本发明的任务在于，能在一磺甲基四氢吡咯内铵盐中引入一个或多个额外的亲水性或具亲水性及反应活性的酸根而不被迫引入含有碳原子的取代基以得到新型磺内铵亚磺基－磺酸盐，从而可在廉价的工业原料的基础上用简单的方法进行生产。

此任务符合要求地得到解决。

新的3-亚磺酸甲基-或3-磺酸甲基－磺甲基四氢吡咯内铵盐如式Ⅰa及Ⅰb所示



Ⅰa



Ib

其中

R^1 代表　氢，具1－22碳原子的直链或支链的烷基，链中可含

$-NHCO-$ 或 $-CONH-$；

羟烷基，氧亚烷基，苄基，

$-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$

$-CH_2-CH(SO_3^-)-CH_2-SO_3^-$ 或

$-CH_2-CH(SO_3^-)-CH_2-SO_3^-$

R^2表示，　与R^1不相依赖的 氢，具1－22碳原子的直链或支链烷基，链中可含 $-NHCO-$ 或 $-CO-NH-$，羟烷基或氧亚烷基 或与R^1共同成合环的取代基。

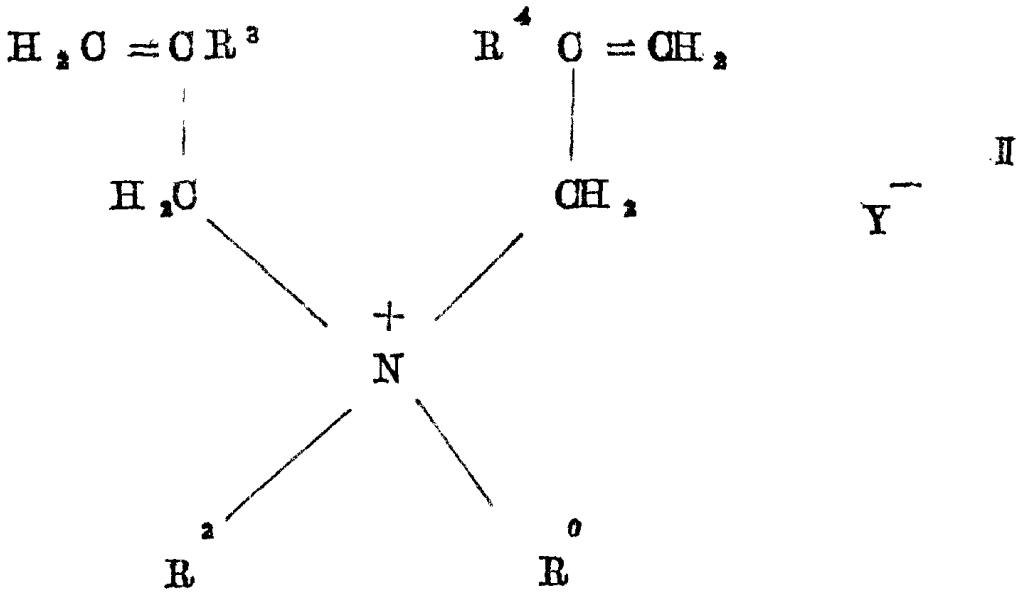
R^3，R^4　氢或甲基

M^1　　相同或不同的正离子，优先为钠、钾、铵或氢离子。

X　　代表1至3的整数。

此外，发明的主题是制备式Ⅰa及Ⅰb化合物的工艺方法。

式Ⅰa及Ⅰb的新的化合物，据本发明是由式Ⅱ的二烯丙基铵盐

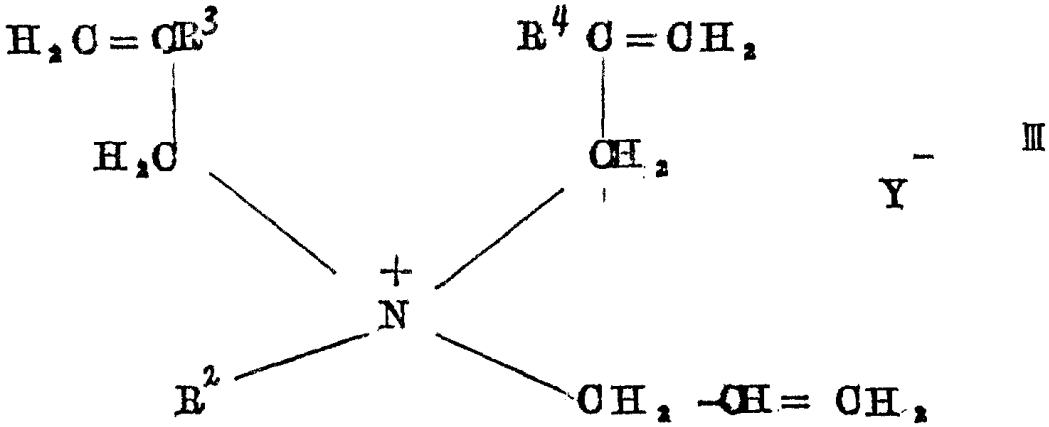


其中　R^2，R^3 及 R^4 含义如上

R^0　　与 R^2 含义相同但互不依赖，两者也可共同代表环状的取代基。

Y^-　　负离子

或Ⅲ　的三烯丙基铵盐

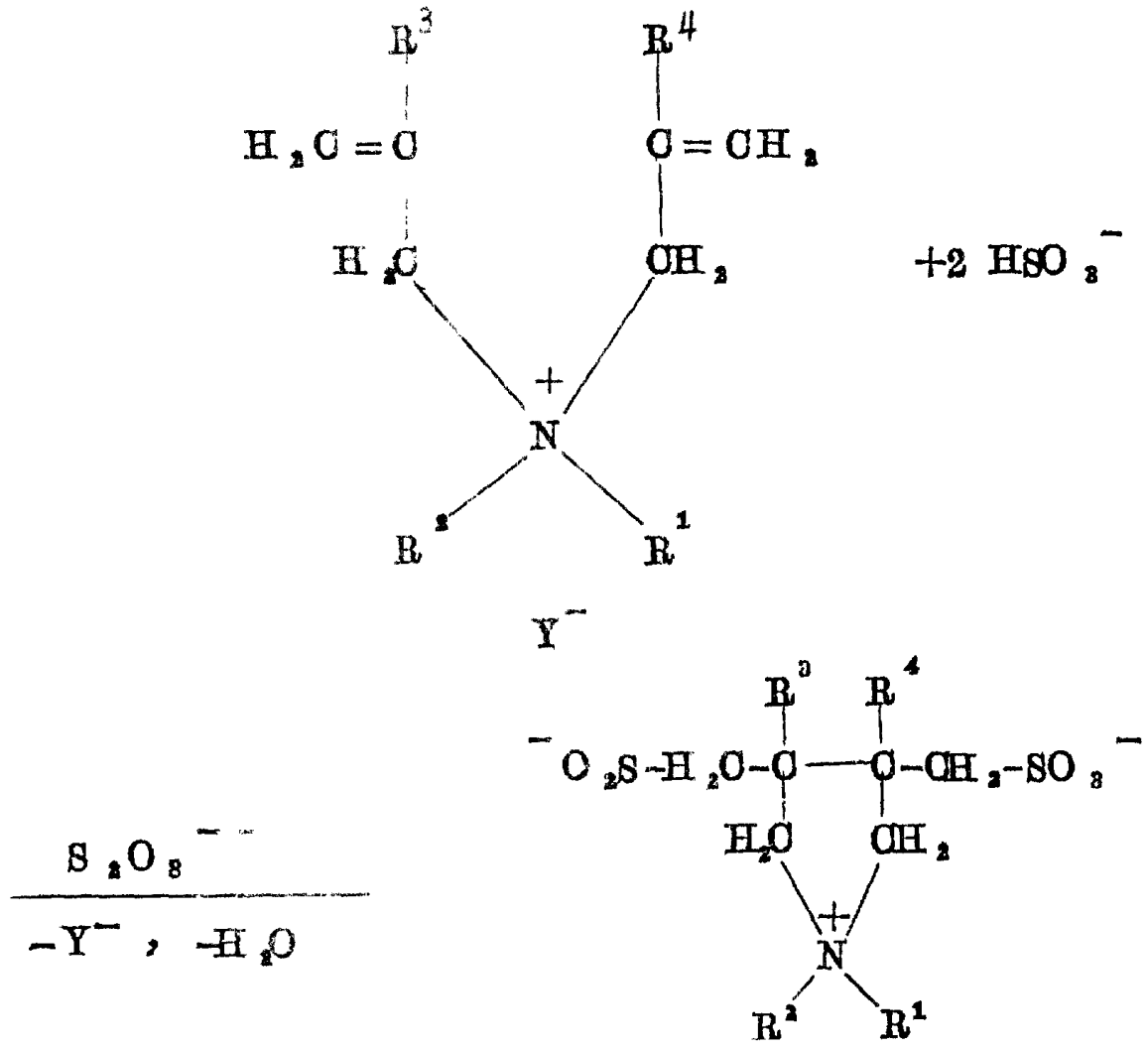


其中 R^2，R^3 及 R^4 以及 Y^- 含义如上

与摩尔量的亚硫酸氢盐在单一的过硫酸盐或它与其他氧化剂的混合物存在下，在PH值1.5至6进行反应制得。

此时新的式Ⅰa的3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐系由式Ⅱ的二烯丙基化合物与二倍摩尔量的亚硫酸氢盐在催化量的过硫酸盐存在下在PH值2至4反应而得。此反应以下将称为磺环合亚磺酸化反应。当在所述PH范围，在二烯丙基铵盐Ⅱ及亚硫酸氢盐混合溶液中一次加入催化量的过硫酸盐，反应进行的异常迅速，在数分钟甚至数秒钟内即定量地完成了转化，且所得产物纯度甚高。亚硫酸氢盐优先使用碱金属或铵盐。

反应按下列方程式进行：



此外生成磺内铵－亚磺酸盐Ⅰa也是出乎意料的，因为已知亚硫酸盐极易被过硫酸盐转化为硫酸盐，因此据DE－OS　2 3　1 3　5 3 9（页4）所述，它们的配伍不适用作引发剂。

在一溶液中，室温下开始的自由基反应能如此高速度，高选择性，定量的进行是完全异常的。二烯丙基铵盐在过渡金属存在下由氧气引发的磺环合反应是在无大量过剩亚硫酸氢盐情况下进行的。而且在将组分在较长时间内滴加到反应混合物中，以使反应混合物的PH值因加入中性亚硫酸钠盐维持在上述亚硫酸氢盐／亚硫酸盐缓冲系统规定的范围内。本发明在反应条件－PH值，反应物的混合方法及亚硫酸盐给予量以及反应的引发，均不同于已知的DD－WP　1 5 4　4 4 4的工艺方法，而是一全新的反应历程。

各组分及引发剂混合后可以同时加料，如在一具有搅拌装置的反应器中，每间隔一段时间加一次上述混合物，因反应时间很短，使反应有可能连续地进行。

基于按本发明的工艺方法有很高的容器空间－时间－产率效益，不仅能间断也可连续进行反应，故能使用相对来说较小的反应容器。用过硫酸盐引发磺环合亚磺酸化反应，用量最好在1－3摩尔％，引发剂量少时反应不完全。过硫酸盐量较高时，虽然反应速度进一步提高，但反应进行激烈有不易控制的危险。（参见例12以及图2及3）。提高起始物的浓度或提高起始反应的温度，磺环合亚磺酸化反应速度增快。但无实际的优点（参见例13）。反应只能用过硫酸盐引发，其他过氧化物如过氧化氢（参见例15）或过硼酸盐（参见例16），不适用作引发剂。因它们仅优先将亚硫酸盐氧化成硫酸盐，空气中氧气原则上可作为引发剂，但使反应时间延长及产物不一致（参见例14）。高于最佳PH范围，除磺内铵－亚磺酸盐外，极大地增加了磺内铵盐的生成，在PH值大于5时最终成为主要产物。（参见图1，表1及例1至11）。

在特殊情况下也可在过渡金属存在下（按DD-WP 154 444工艺方法所用浓度范围内）用少量过硫酸盐引发反应然后用空气中氧气使反应进行完全。用此法仍不能完全避免3-甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐的生成，此外由于长时间反应引起二氧化硫的损失。

所得3-亚磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐Ⅰa可从反应溶液中加以游离，或作为中间体不加游离继续进行反应。

其他新颖处为当式Ⅲ所示三烯丙基铵盐与三倍摩尔量的亚硫酸氢盐在催化量的过硫酸盐单独存在下或同时并用或随后继用空气中氧在PH值为2.5-6.0，优先在4.0-5.5范围内反应可得具反应活性的1-（3′-磺基）丙基-3-亚磺酸甲基-4-磺甲基四氢吡咯内铵盐。

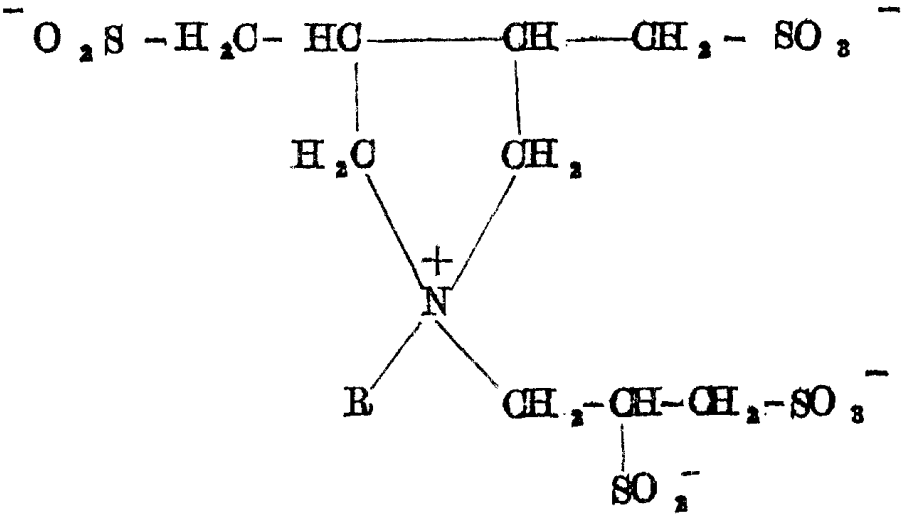
三烯丙基铵盐的三功能基化反应生成含三个含氧的硫原子功能基用磺环合-亚磺酸 化反应表示。

用此工艺方法意外进行的放热反应基本上与至今所有的三烯丙基铵盐所进行的亚硫酸-氢盐加成反应不同，同时组成一个亚磺酸基和两个磺酸基，这是一新的反应。按自由基反应机制进行反应其反应速度也是出乎意料的。磺环合亚磺酸化反应在引发剂浓度＜2摩尔%时仅数分钟，或在浓度＞2摩尔%仅数秒钟实际上即进行完毕。此反应在有机化学中已知在溶液中进行的自由基反应中，反应速度是最快的。

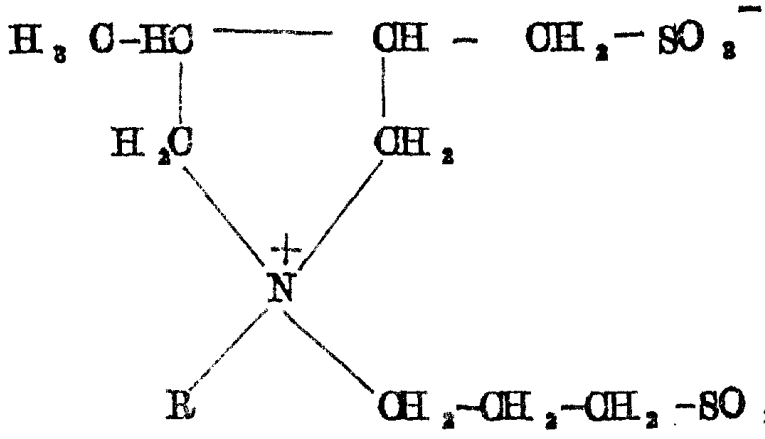
磺环合亚磺酸化反应特异性地进行是由过硫酸盐的存在所决定，优先使用是其钠、钾或铵盐，其他过氧化物如过氧化氢，过硼酸盐不能使同样反应进行，而是将亚硫酸盐氧化成硫酸盐。

在特殊情况下过硫酸盐也可与其他氧化剂如氧气特别是空气共同使用。既在反应开始时用1摩尔%或更少剂量的过硫酸盐以引发反应，同时搅入或通入空气使反应终结。用此种方法需要忍受反应时间的延长，但不改变反应产物的组成。

反应进程的选择性在很大程度上与起始时的PH值有关。在前述PH值范围4·0－5·5内，新的磺内铵亚磺酸盐－磺酸盐含量为50－70%。副产物有进一步亚磺酸化产物1－(2′－亚磺酸基－3′－磺基)丙基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐A及已知(参见DD－WP 200 739)1－(3′－磺基)－丙基－3－甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐B。



A



B

将起始PH值降至4以下，则反应产物中实际不再含B，当PH值高于5·5时实际上无A生成。

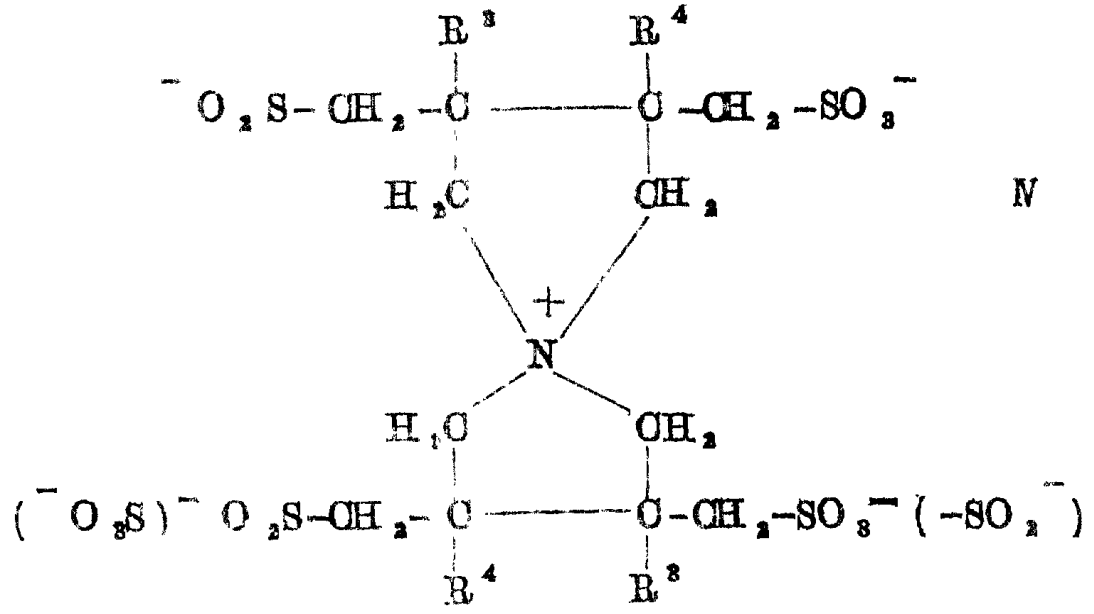
为实施此工艺方法，PH值宜为4·0－5·5。此值已可于将三烯丙基铵盐与工业亚硫酸氢钠溶液混合时达到，必要时可再加少量的碱。

按本发明三烯丙基铵盐Ⅲ也可与至少四倍摩尔量的亚硫酸氢盐在催化量的过硫酸盐存在下，在PH值为1·5至2·5时反应。

按本发明反应的实施可以简便方式完成，即将1摩尔三烯丙基铵盐水溶液与4摩尔亚硫酸氢的碱金属盐或铵盐混合，反应混合物的PH值调至1·5至2·5，然后一次性加入1至4摩尔%固体或溶解的过硫酸铵或碱金属盐。在室温开始生成亚磺酸盐的放热反应在1至3分钟进行完毕，根据亚硫酸盐消耗量及碘量法测定产物转化几乎是定量的。核磁共振^1H谱可根据烯丙基质子信号的消失而确定反应的终点。

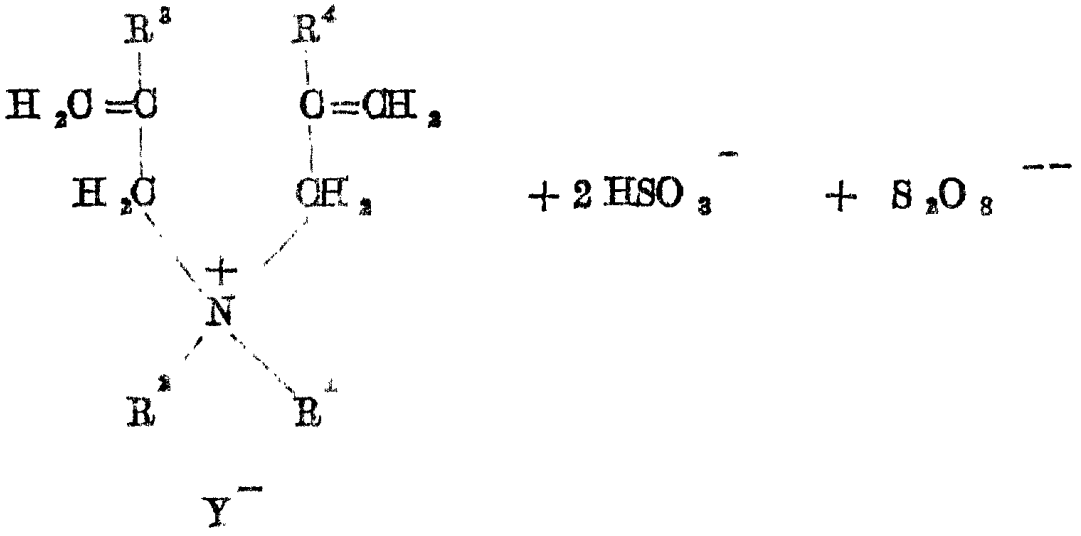
据本发明PH值范围规定为1·5至2·5是为了反应的选择性。因在较高PH值，副产的磺酸盐含量增高。另外，在仔细排除空气中氧的情况下反应仍可由过硫酸盐引起，故过硫酸盐作为引发剂起决定性作用。在各别情况下，过硫酸盐引起的反应可用少量过硫酸盐（少于0·5摩尔%）及空气中氧来进行，当然反应选择性将失去，而不含亚磺酸根的反应产物增加。

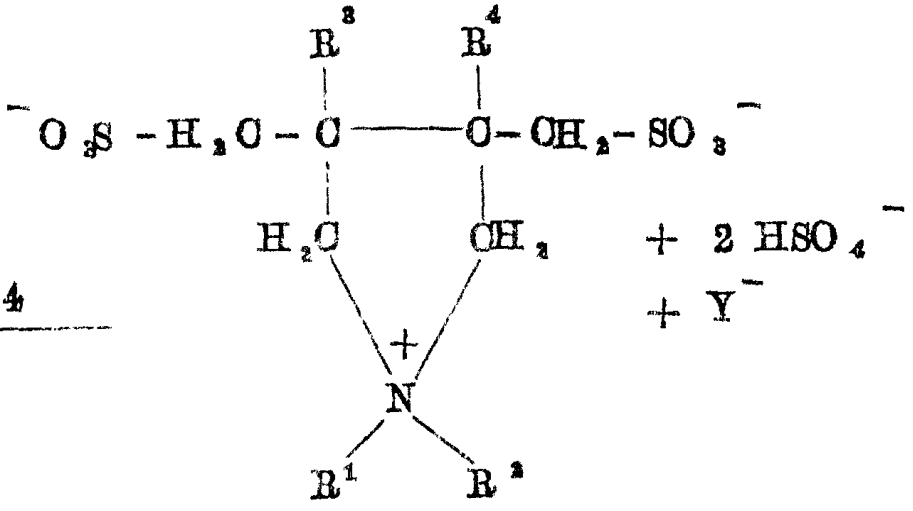
在特殊情况下，即所用的烯丙基铵盐为四烯丙基卤化铵时，在双重磺环合亚磺酸化反应中生成异构体，螺环化合物N，以双-磺内铵亚磺酸盐表示。



式Ⅰb的新的3-磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐可由式Ⅱ的二烯丙基铵盐每摩尔与二倍摩尔量的亚硫酸氢盐和一摩尔量过硫酸盐或同时有其他氧化剂存在下，氧化剂总量为二氧化当量，在PH值为2至4互相反应而得。

此反应过程如下方程式





按此工艺方法进行的反应，在反应历程和最终产物上根本上与仅用1摩尔亚硫酸氢盐／摩尔二烯丙基铵盐和用空气中氧／过渡金属引发的转化为相应的3-磺甲基-四氢吡咯内铵盐的方法（DD-WP 154 444）不同。在本条件下引入第二个磺酸基是出乎意料的。在其他

化合物类型中至今尚未发现此种形式反应。

反应的特异性与过硫酸盐的存在相联系。其他过氧化合物，例如过氧化氢或过硼酸碱金属盐，不能引起同样反应，而仅使亚硫酸盐氧化成硫酸盐。在特殊情况下，按本发给过硫酸盐也可和其他过氧化物共同使用，或过硫酸盐与其他氧化剂如此配伍应用，即每摩尔烯丙基化合物要用少于一摩尔量的过硫酸盐。对此适用的有例如过氧化氢、氯、过氯酸盐、溴酸盐等。

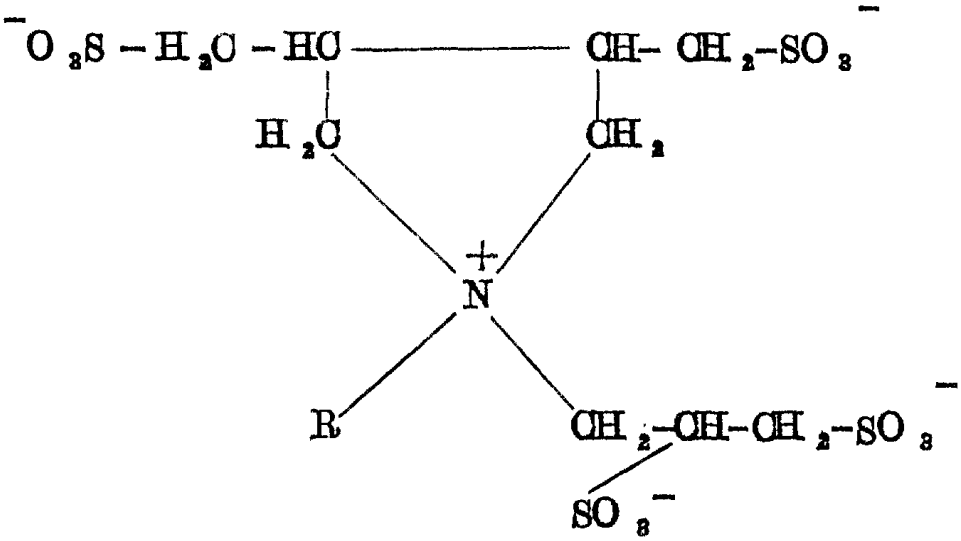
按本发明较优的操作方法为，在二烯丙基铵盐水溶液中混合2摩尔亚硫酸氢盐，将PH值调至2（最高到4），在搅拌下加入过硫酸盐，此时前述反应的进行可由反应混合物的迅速升温，甚至达到沸腾而显示。

长链取代基的代表物给出的四氢吡咯内铵磺酸盐具有去垢作用，按上述操作时可从反应混合物中沉淀出，易于分离且可得纯品。在其他情况下，在处理前将生成的硫酸中和掉，必要时提取内铵磺酸盐以与无机盐分开。

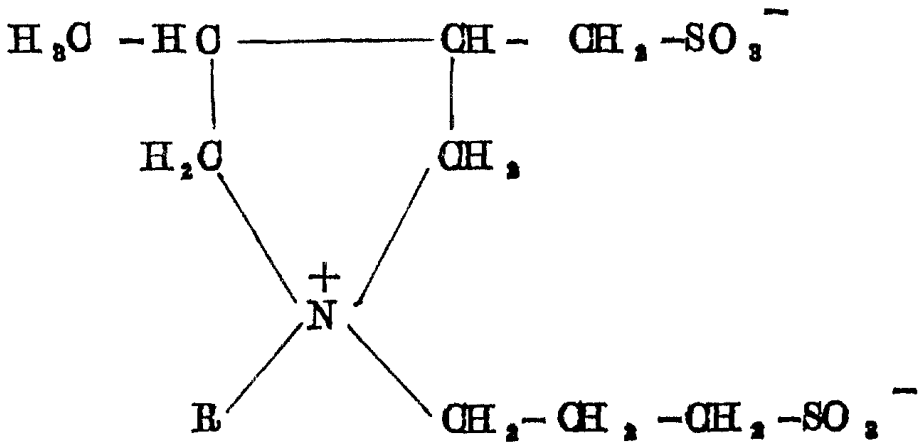
如按确定的摩尔比的组分，间隔一段时间同时加入，因反应时间极短，在适宜装置中本发明的工艺可连续进行。

当式Ⅲ三烯丙基铵盐每摩尔与三倍摩尔量的亚硫酸氢盐及一摩尔量过硫酸盐或同时有其他氧化存在下，总计二氧化当量，在PH值为2.5至6.0，最好为4.0至5.5互相反应可得新的1-（3′-磺基）丙基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵盐。

按此工艺方法放热反应进行同样迅速，所加三烯丙基铵盐在数分钟内即定量地磺化完毕。反应历程的选择性在很大程度上与所确定的开始时的PH值有关。在PH值范围为4.0至5.5新的磺内铵二磺酸盐含量为50至70%，副产物有具4个磺酸基的1-（2′，3′-二磺基）丙基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵盐C及已知的1-（3′-磺基）-丙基-3-甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐B。



C



B

将起始的PH值降至4以下，所得产物实际上不再有化合物B。当PH值在5．5以上实际上无化合物C生成。宜于进行反应的PH值范围为4．0至5．5，此值已在三烯丙基铵盐与工业的亚硫酸氢盐溶液混合时即可达到，必要时可加少量氢氧化钠溶液调节。

在本发明的条件下在通式B的化合物中引入额外的磺酸基是完全意料不到的，在其他化合物类型中也未观察到此种形式反应。

为生产磺内铵二磺酸盐，最好在水溶液中进行，各反应物的浓度尽可能高，为此使结晶的三烯丙基铵盐或其溶液与饱和的工业亚硫酸氢盐溶液混合，混合物的PH值最好调至4及5．5，氧化剂以溶液或结晶

形式加入。

上述反应的进行情况可由反应混合物非常迅速的升温而了解。当各反应物浓度高时，混合物可升温到沸腾程度。放热反应非常激烈，将氧化剂或配伍的氧化剂在数分钟内逐步加入，或使反应器外部冷却释放的反应热，径而使温度得到控制。

同样，每摩尔Ⅲ的三烯丙基铵盐与四倍摩尔量的亚硫酸氢盐及两倍摩尔量的过硫酸盐或同时有其他氧化剂存在下，总氧化当量为4，在PH值为1·5至2·5进行反应，生成新的1－(2′，3′－二磺基)丙基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵盐，此种内铵盐有三个额外的亲水的磺酸盐基。基于这种带电基团的形成，这种化合物的金属盐可用作导体盐或作为有导电性的膜材料。这种有用的化合物过去尚属未知。

此类新化合物具长链取代基者，在很广的PH范围内，有很好的表面活性。

按本发明工艺方法进行的反应，为放热反应，速度快，反应可定量地进行，依其反应过程及最终产物本质上有别于DD－WP 154 444由二烯丙基铵盐用空气中的氧／过渡金属引发的磺环合反应。在本发明条件下，输入三个额外的磺酸盐是出乎意料的，其他化合物中未观察到此。

用作二或三烯丙基铵盐的主要是氯化物、溴化物，甲磺酸盐或符合当量要求的硫酸盐。

其他与过硫酸盐混合应用的氧化剂，如上所述首先使用的是氯或能放出氯的物质，氯酸盐，溴酸盐，过氧化氢或空气。

新的3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐具有价值的特性，具长链取代基者可用作特殊的表面活性剂。

此种新的化合物还可用为其他合成的活性中间产物，因具有额外的

亲水性及极性基团：亚磺酸基，基于其反应活性（亲核性，可烷基化，形成络合物，还原性）此等新化合物可多方面用为中间产物，磺酸基增加了物质的极性及溶解性，并付予了表面活性。

实施例

实施例1至10（参见表1／图1）

二甲基二烯丙基氯化铵进行磺环合亚磺化反应生成纯的1，1－二甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中$R^1=R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_2^-$，$R^4=R^5=H$）1，1－二甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐／1，1，3－三甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐混合物及纯的1，1，3－三甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=R^2=R^3=CH_3$；$R^4=R^5=H$）

操作通法

制备纯的1，1－二甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐及与1，1,3－三甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐混合物：

在一具搅拌器，温度计及玻璃电极的磺化烧杯中依次加入307.4克（1摩尔）含4.85%氯化钠的52.6%工业的二甲基二烯丙基氯化铵水溶液，516.5克（2.02摩尔）40.7%工业亚硫酸氢钠溶液，含铁量为60毫克／升，用37%盐酸或33%氢氧化钠调节每批的PH值（参见表1）以及加适量水搅拌均匀，总量为1000克，以保证所得结果的可比性。

为调节PH到适宜值，需加较大量氢氧化钠，致使原料溶液温度升高时，应在反应前将温度降至室温。在所制备的淡黄色原料液中，每次在搅拌下加5.4克（2摩尔%）细粉状的过硫酸钾，此时过硫酸盐立即溶解，反应液特别是在PH值在5以下时变成血红色。在PH值在

1．7至4．5之间时反应液温度在一分钟内（参见表1）自行升高至45－50℃。达到最高温度后反应即行终了。在PH值为5－6．2时，反应时间延长至20分钟。由于化学试剂中含铁，反应完成后，生成亚磺酸三铁，使反应液呈红色，可加螯合剂（如二甲氨基甲烷双磷酸）脱色，或将PH调至7使可溶性铁盐成氢氧化三铁析出，过滤以与无色的反应混合液分开。

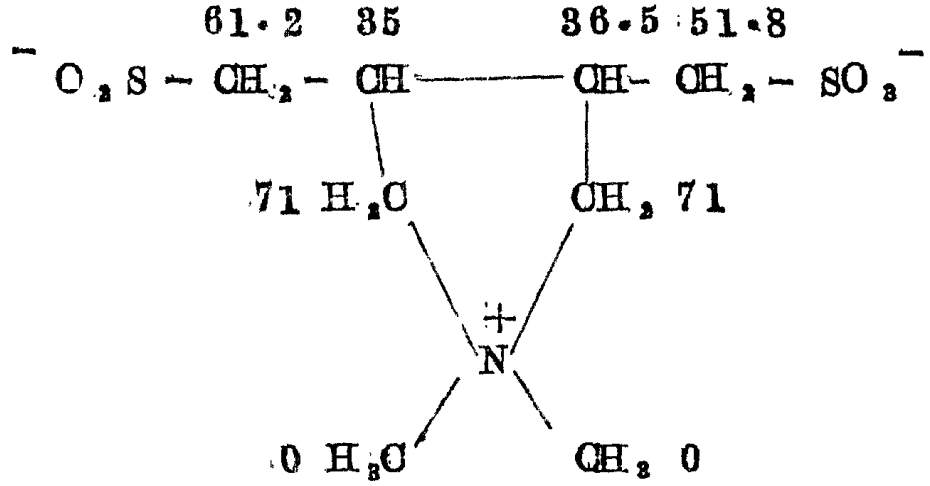
表1　在不同PH值下二甲基二烯丙基氯化铵的磺环合亚磺化反应

例	PH值	加37%HCl盐(克)	加33%NaOH量(克)	达到最高温度所需反应时间(分)
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

表1所列反应液各取等分量，浓缩干燥至盐状残渣，测其核磁共振氢谱，比较相应符号的强度测定其组分的量。所得结果综合在图1中。据所得结果纯的磺酸内铵亚磺酸盐仅在PH≤2情况下生成（例1及2）起始溶液的PH值较高时1，1，3－三甲基－4－磺甲基－四氢吡咯

内铵盐成分增加例3—10。

取等量例2（参见表1）的反应溶液先用氢氧化钠将PH调至7，加数滴过氧化氢，滤去不溶的三价氢氧化铁，减压浓缩至干，残渣测定核磁共振^{13}C谱（D_2O，外标TMS），图谱表明1，1—二甲基—3—亚磺酸甲基—4—磺甲基—四氢吡咯内铵钠盐的3，4—位取代基的构型以顺式为主，含少量反式成分。



顺式构型各原子化学位移值，（PPm）为0：56.2；56.0；55.9／54.6；54.5；54.3。N—CH_3基由于^{14}N四极矩使信号裂分是不等价的。反式化合物相应于二个CH—基的值是38.6ppm和40.9ppm —$CH_2-SO_3^{-}$基位移值为63.9ppm

实施例11

纯的1，1，3—三甲基—4—磺甲基—四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=R^2=R^3=CH_3$；$R^4=R^5=H$）由二甲基二烯丙基氯化铵在PH≥7.5下（参见图1，虚线所示）进行磺环化反应而制备。

在一备有玻璃电极及强力搅拌器的开口容器内加18.8克(0.15摩尔）亚硫酸钠，溶于自来水中的125毫升溶液PH值达9.1，在

激烈搅拌下将空气细流搅入，用两支滴管同时等量滴加由46.1克（0.15摩尔）52.6%二甲基二烯丙基氯化铵，用自来水稀释到50毫升的溶液和38.35克（0.15摩尔）40.7%工业亚硫酸氢钠用自来水稀释到50毫升的溶液。加时要保持PH值≥7.5。二种溶液滴加需39分钟。在此期内反应温度自25℃升高到39℃。PH值在滴加时期保持在7.65及8.0。由反应溶液所测核磁共振^{1}H谱表明烯丙铵盐均已转化成磺内铵盐。

为证明不含亚磺酸成分可参照例1－10。为将1，1，3－三甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐与无机盐分开可将总的反应溶液减压浓缩至干，残存的结晶性残渣用浓盐酸处理。然后将盐酸溶液过滤与无机盐分开，重新减压浓缩至粘稠的尚含有盐酸的糖浆状物，放置一些时间后磺内铵盐开始成有光泽的片状结晶析出。从粘稠的糖浆状物取样溶于水加若干滴硫酸高铁溶液，溶液不呈血红色证明不含亚磺酸盐成分。加乙醇可使内铵盐立即形成结晶，而成白色结晶粥状。磺内铵盐可从水重结晶。其核磁共振^{13}C谱各碳原子的化学位移值已在DD－WP 154 444（例Ⅰa）述及。

降低分子比例如将亚硫酸钠由1摩尔对每1摩尔二甲基二烯丙基氯化铵和每1摩尔亚硫酸氢钠降至0.6摩尔，可自动降低反应液的缓冲能力，当欲将PH值维持在7.5，需将滴加时间从39分钟延长到75分钟。在进一步减少亚硫酸钠缓冲剂的量，也仅在PH在7.5以下情况下能实现，因这是生成磺内铵硫酸盐所必需的（参见图1虚线曲线部分）。

实施例12

在改变引发剂浓度情况下二甲基二烯丙基氯化铵的磺环合亚磺化反应。

在此例中表明二甲基二烯丙基氯化铵在PH值为2·5及每公斤反应混合物含1摩尔二烯丙基化合物与2·1摩尔亚硫酸氢钠（二甲基二烯丙基氯化铵为16·2%（重量））情况下生成1，1-二甲基-3-亚磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）的放热磺环合成亚磺酸化反应进行的时间与所用过硫酸铵量（APS）有关。所加引发剂的量在0摩尔%到3摩尔APS之间变化，综合结果列在图2。

下述为以用4摩尔%APS引发的反应作为一系列试验的代表。

在一具搅拌器、温度计的磺化烧杯中在搅拌下依次加入307·4克（1摩尔）52·6%的工业二甲基二烯丙基氯化铵，其中含4·85% NaCl，618·5克（2·1摩尔）35·38%工业亚硫酸氢钠液，二价铁离子含量为8毫克/升，和12·8克37%盐酸。PH值达2·5。然后将9·12克（4摩尔%）APS溶于52·2克自来水，在搅拌下加入制得的混合液中，反应混合物即呈红色，且在10秒钟后温度自23℃升高到45℃；15秒钟后温度继续升高至68℃，20秒钟后达到最高点71℃，此时反应定量地进行完了。1分钟后反应温度已下降至70℃。核磁共振^1H谱测定产量表明反应混合物中磺内铵亚磺酸盐的含量为98%（见例3；图1）。当引发剂浓度再提高如8摩尔%进行引发反应，反应速度增加，反应混合物在加入引发剂后立即在数秒钟内达到激烈沸腾。

实施例13

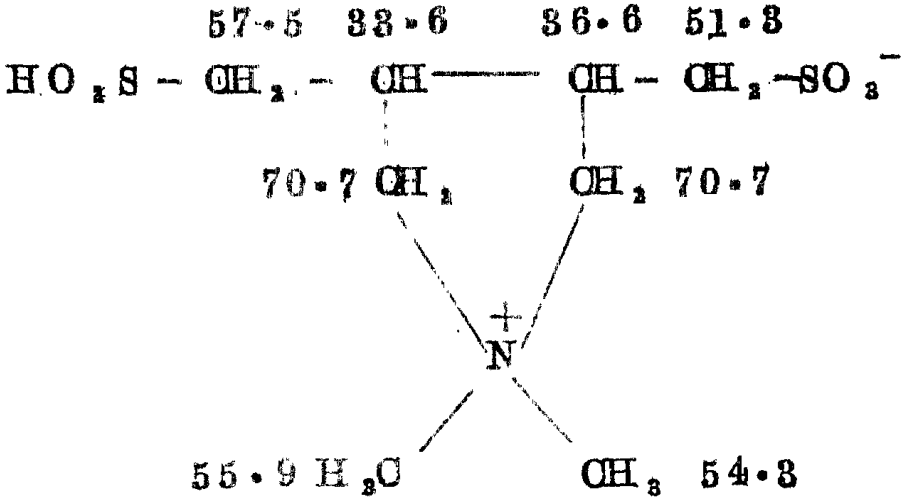
1，1-二甲基-3-亚磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐（通式1中$R^1=R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_2H$；$R^4=R^5=H$）

将下列原料彼此混合成PH值为2的溶液：

807.4克（1摩尔）52.6%工业二甲基二烯丙基氯化铵，516.5克（2.02摩尔）40.7%工业亚硫酸氢钠溶液及3.5克37%盐酸。然后在搅拌下一次加入5.4克（2摩尔%）细粉状过硫酸钾，溶液立即呈红色，30秒钟后溶液的温度从21° 升高到70.5℃。在此反应时间后转化已定量地进行（如二烯丙基化合物浓度再高时（例如80%）反应速度快到在加入引发剂（2摩尔%）后反应混合物立即激烈沸腾）。

为使磺内铵亚硫酸盐与无机盐分开，将冷却了的反应液在减压下浓缩至糖浆状。用足够量的浓盐酸（500克）处理，然后滤去无机盐—主要是氯化钠－滤液重新浓缩成淡黄色粘稠状物，短时间放置后有部分亚磺酸成结晶析出，加500毫升乙醇处理可使结晶析出完全。抽滤掉乙醇，再两次各用250毫升乙醇洗涤，抽滤，干燥至恒重可得220克粉状，无色、结晶性亚磺酸，其中氯化钠含量约1.8%。溴量法测定亚磺酸含量为80%。亚磺酸在225℃以上温度开始分解。

顺式亚磺酸的核磁共振 ^{13}C 谱（D_2O，外标TMS



各原子相应的化学位移值以ppm 表示。

钠盐NaO3S－CH2 中的碳原子的化学位移值为61.2ppm（参见例2）。亚磺酸基HO3S－CH2 －的值实为57.5ppm。

需要时可用任意碱中和磺内铵亚磺酸得到相应的单一的盐。

上述试验在起始温度为0℃时重复，虽然反应时间延长，但产品磺内铵亚磺酸盐的产率不降低。放热的磺环合亚磺酸化反应时间历程表列如下：

时间（分钟）	0	1	2	2·5	3	3·3	5
温度（℃）	0	1·5	3	25	41	50·5	55·3

2分钟后原来淡黄的反应溶液呈橙色，2·5分钟后呈血红色。

实施例14

此列及后面两例是用其他引发剂如氧气，过氧化氢，过硼酸钠引发二甲基二烯丙基氯化铵的磺环合亚磺酸化反应，并以实例表明，此法逊于本发明的方法。

a）在PH2·5情况下搅拌，通空气中的氧进行磺环合亚磺酸化反应。

如例12所述操作但不加过硫酸铵而是激烈搅入空气到每公斤反应液合1摩尔二甲基二烯丙基氯化铵和2·1摩尔亚硫酸氢钾，PH为2·5的混合液中使之反应。起始反应温度为23℃，经38分钟升高到56℃（最高温度见图2）。继续搅拌时逐渐下降。当温度达最高点时反应仍未进行完全；2小时后用核磁共振^{1}H谱测定可证明已无烯丙基铵存在。

b）在PH值为4时通空气行磺环合亚磺酸化反应。

在100升聚乙烯容器中加23·05公斤（75摩尔）52·6%的工业二甲基二烯丙基氯化铵溶液与33·13公斤（112·5摩尔）35·33%工业亚硫酸氢钠溶液混合，调PH至4，在激烈搅拌下通入空气以使气流分散成微小气泡，通过反应混合物多余的空气含有二

氧化硫，应通入通风橱中。放热的磺环合亚磺酸化反应的时间历程列表如下：

时间（分钟）	0	10	20	30	40	45	50	60	120
温度（℃）	15	28	37	63	84	86	85.5	84	73

两小时以后已不再含有烯丙基铵盐，此时仍可用碘量法测得亚磺酸存在。反应产物的分析表明磺内铵亚磺酸盐的产率仅约35%，副产物有磺内铵盐。在PH＝4条件下，相同反应用过硫酸钾为引发剂磺内铵亚磺酸盐在较短时间内可得较高产率（参见图1以及表1中例5）

实施例15

用H_2O_2行二甲基二烯丙基氯化铵的磺环合亚磺酸化反应

如例12所述操作但用2摩尔% 30%的过氧化氢代替过硫酸钾，一次加入到反应混合物中，反应液温度在15秒钟内升高约2℃。未观察到反应温度的进一步升高。通2小时空气后（类似例14a）始见温度进一步升高，即由于空气的作用才使反应进行终了。

实施例16

用过硼酸钠进行二甲基二烯丙基氯化铵的磺环合亚磺酸化反应

如例15所述进行操作，但以2摩尔%过硼酸钠代替过氧化氢加入到反应混合物中，同样此时反应液温度在30秒钟内仅升高2.5℃。反应产物中仅能测到未反应的原料。

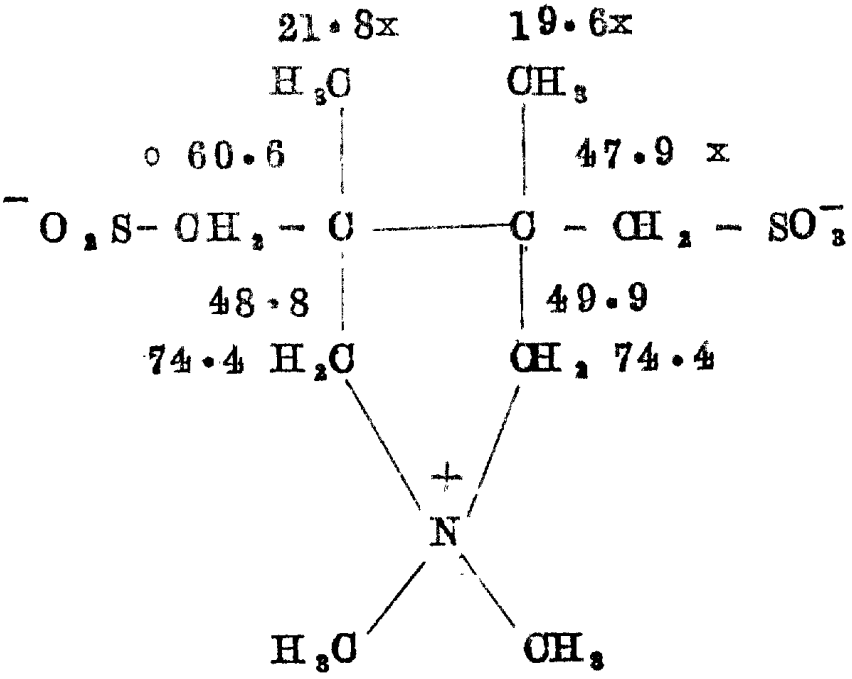
实施例17

二甲基-二-2-甲代烯丙基氯化铵的磺环合亚磺酸化反应。

如例12所述操作，使由5.32克（30毫摩尔）二甲基-二-

2－甲代烯丙基氯化铵〔核磁共振^{13}C谱（ppm）：134.9（C）；129.1（$CH_2=$）；72.2（$-CH_2-$）；51.8；51.6；51.5（$N-CH_3$），25.0（$C-CH_3$）〕，65毫摩尔亚硫酸氢钠，盐酸及自来水构成的总量为73克的混合溶液在PH值为2.1下与5摩尔%过硫酸钠进行反应，在反应进程中反应混合物从22℃升温至33℃。

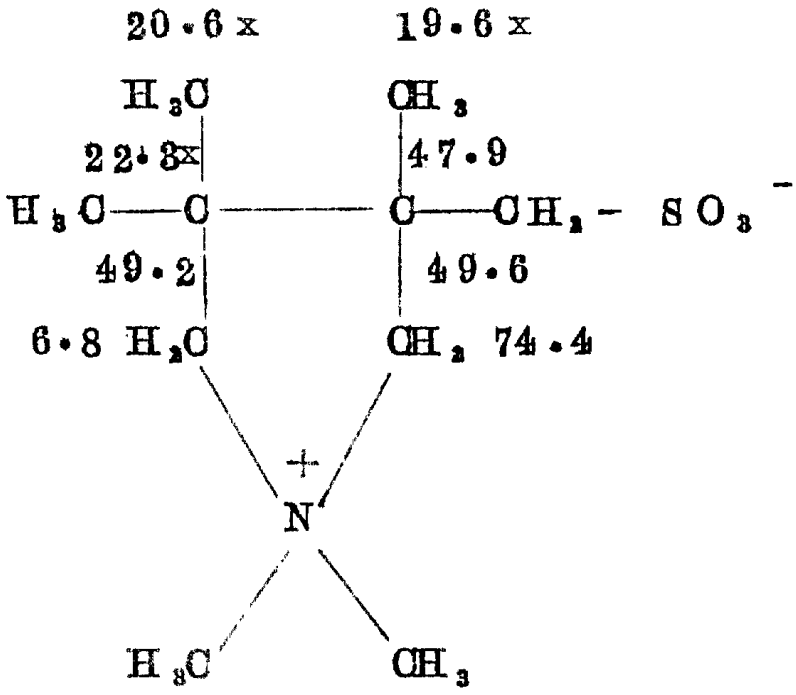
中和后反应产物的核磁共振^{13}C谱表明产物不均一，为1，1，3，4－四甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐顺式反式异构体



57.5／56.5

x；o：信号可以互换。

和1，1，3，3，4－五甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐



o 60.6; 60.5; 60.3; 60.1

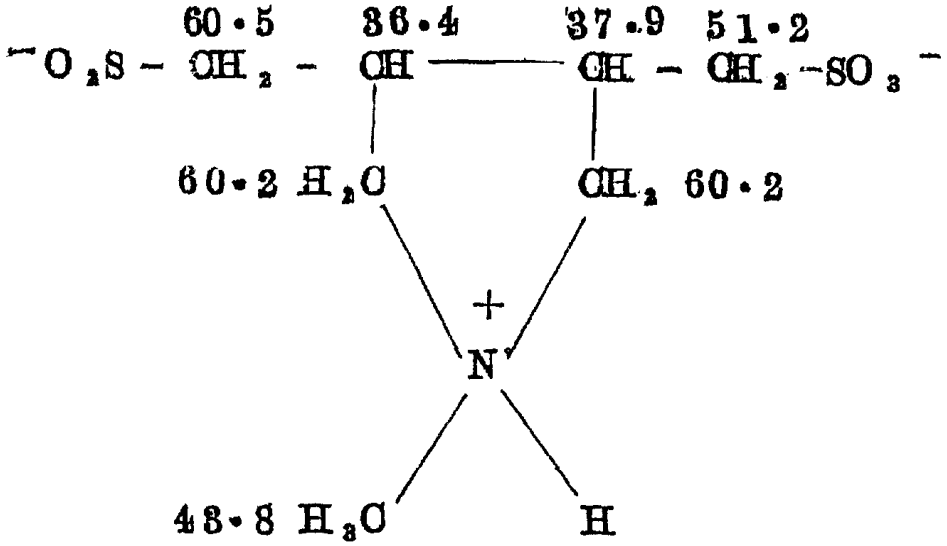
x; o: 信号也可互换

化学位移系仅指顺式化合物，N－CH_2基是不等价的。

实施例18

由甲基二烯丙基氯化铵经磺环合亚磺酸化得1－甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=R^4=R^5=H$; $R^2=CH_3$; $R^3=-CH_2-SO_3^-$）

如例12操作，将2摩尔%过硫酸钾于PH值2情况下与操作量为1公斤的1摩尔甲基－二烯丙基氯化铵和2.02摩尔亚硫酸氢钠互相反应，所得产物给出下列核磁共振^{13}C谱（D_2O，外标TMS）：



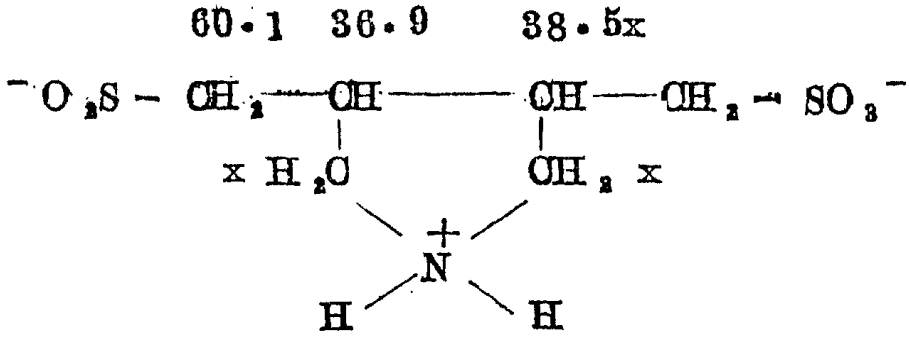
碳原子信号数据相应于顺式构型的化学位移（ppm）。如欲得到游离的亚磺酸可按例1-3所述方法与无机盐处理分开，用一或二当量的任一碱中和亚磺酸可得相应纯的磺内铵亚磺酸盐或1－甲基－四氢吡咯－3－亚磺酸－4－磺酸盐。

实施例19

3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中$R^1=R^2=R^4=R^5=H$；$R^3=-CH_2-SO_2^-$）

按例12操作，使2摩尔%过硫酸钾在PH 2下与准确由1摩尔＝二烯丙胺盐酸盐和2·02摩尔亚硫酸氢钠与操作量为1公斤反应物相互作用。

反应产物的核磁共振^{13}C谱为（D_2O 外标TMS）：



碳原子符号数据相当于顺式构型的化学位移（p·p m）。x：49·7；50·2；50·5。

如欲得游离的亚磺酸可按例13所述方法与无机盐处理分开。

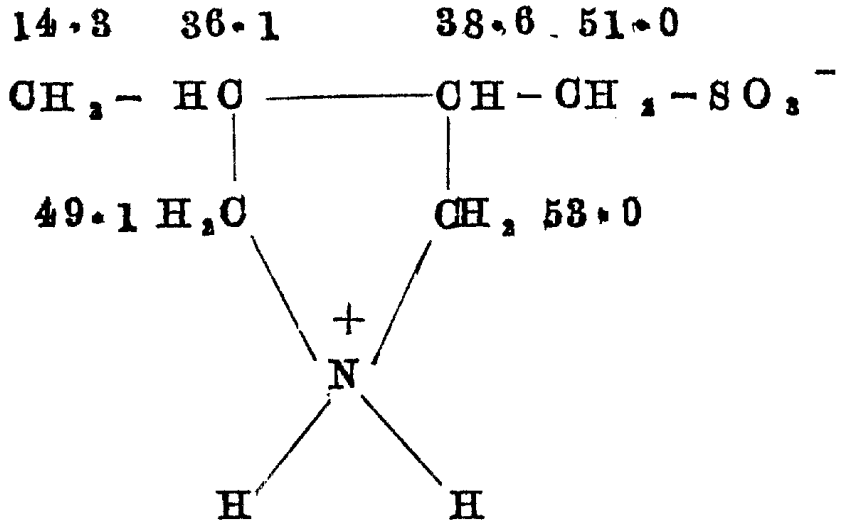
亚磺酸用任一碱中和可得单一的磺内铵亚磺酸盐或四氢吡咯－3－亚磺酸－4－磺酸盐

实施例20

3－甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=R^2=R^4=R^5=H$；$R^3=CH_3$）由二烯丙胺盐酸盐行磺环合化反应。

按例11所述方法，于PH≥7·5下使二烯丙胺盐酸盐与粉末状亚硫酸氢钠反应而得

反应产物的核磁共振^{13}C谱（D_2O，外标TMS）：



碳原子信号数据相应于顺式构型的化学位移（p·p m）

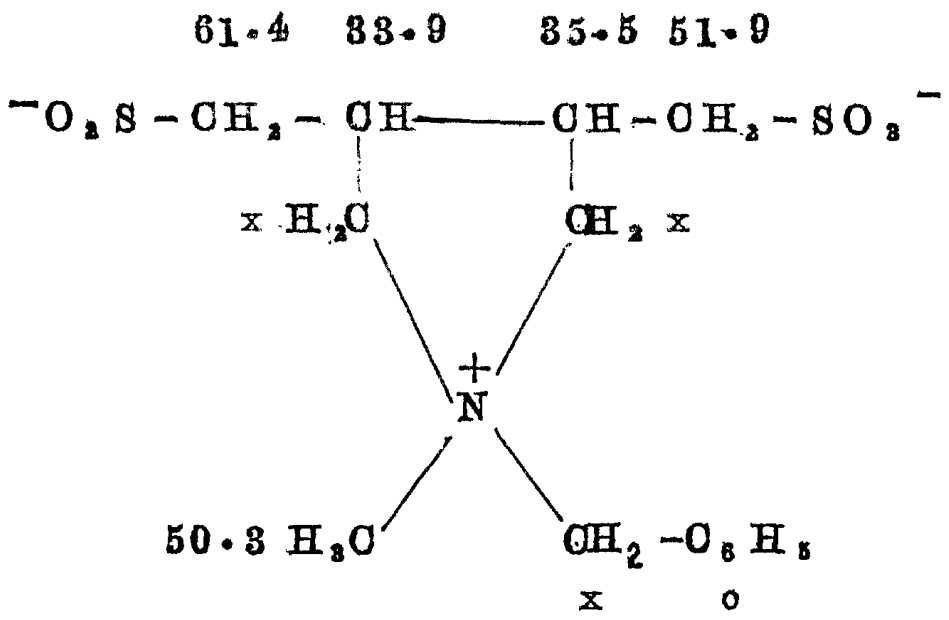
实施例21

1－苄基－1－甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=CH_2-C_6H_5$；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_2^-$；$R^4=R^5=H$）由苄基甲基二烯丙基氯化铵行磺环合亚磺酸化

反应。

按例1.2方法使2摩尔%过硫酸钠在PH2下与操作量为1公斤的由精确的1摩尔苄基甲基二烯丙基氯化铵及2·02摩尔亚硫酸氢钠互相反应。

顺式的反应产物的核磁共振^{13}C谱（描述如上）



x：68·5；68·8；70·2；

o；129·6； 130·9 132·4； 134·1

游离的亚磺酸可按例13所述方法得到纯品。

实施例22，及23

1-脂链烷基-1-甲基-3-亚磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵钠盐（通式I中R^1=脂链烷基；R^2=CH_3；R^3=$-CH_2-SO_3^-$；R^4=R^5=H）由甲基脂链烷基二烯丙基溴化铵衍磺环合亚磺酸化反应。

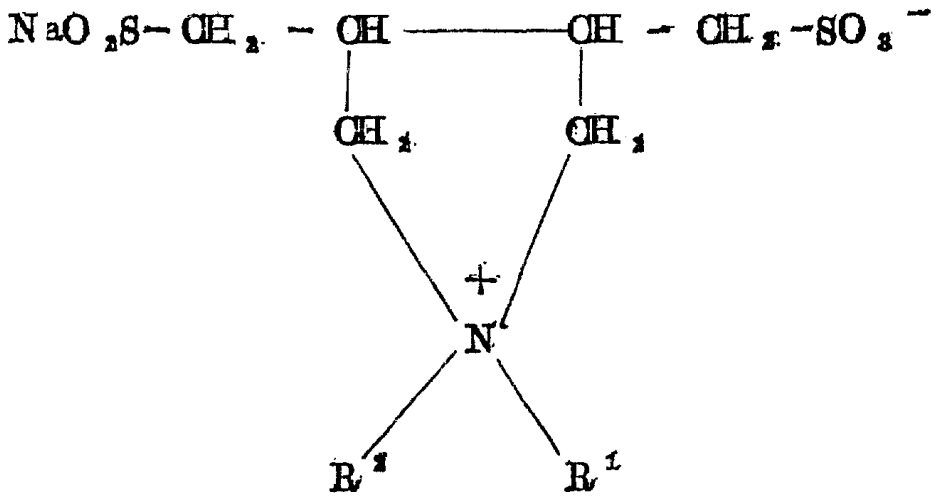


表2：1－脂链烷基－1－甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐

例	R^1	R^2	熔点（℃）
22	n-$C_{12}H_{25}$	CH_3	分解 226℃
23	n-$C_{16}H_{33}$	CH_3	196℃
			（分解，作为亚磺酸）

首先将每一摩尔结晶的甲基脂链烷基二烯丙基溴化铵溶于2.1摩尔40.7%工业亚硫酸氢钠溶液中，当为十六烷基铵基时需在40℃以使溶于亚硫酸氢盐溶液中，然后用浓盐将溶液PH值调至2，加2摩尔%50%的过硫酸铵溶液以引发反应。加引发剂后反应液立即呈红色且在50秒钟后达到最高的反应温度，此后反应已进行终了。十二烷基亚磺酸盐存于溶液中而十六烷基亚磺酸盐在冷却的溶液中开始成结晶析出。纯的磺酸盐用乙醇提取浓缩的反应液与无机盐分开而获得。

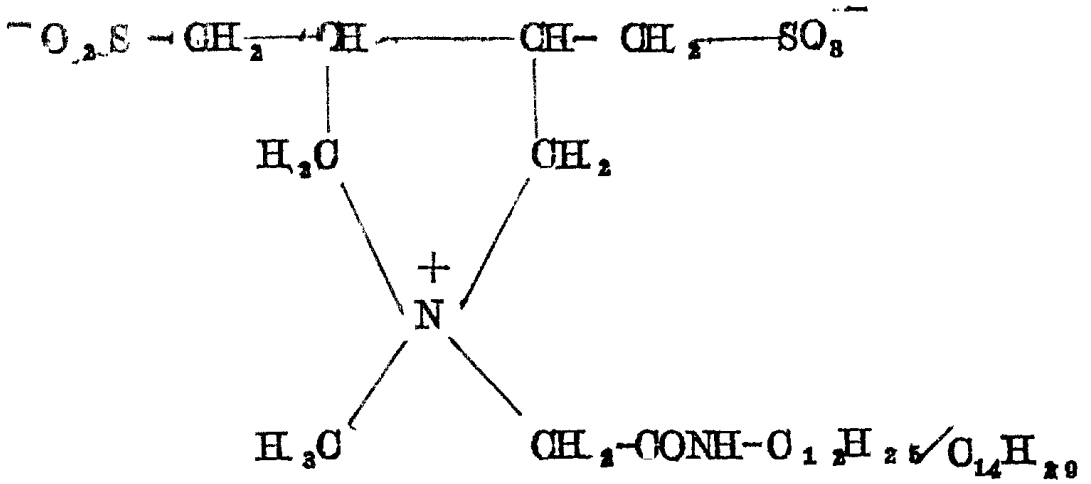
游离的亚磺酸可按例13所述方法获得。

将亚磺酸用任意碱中和可得纯的单一盐。

实施例24

／－十二烷基／十四烷羧甲基－1－甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中$R^1=CH_2CONH-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$；$R^2=CH_3$，$R^3=-CH_2SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）

N，N－二烯丙基－N－甲基铵基乙酰十二／十四胺氯化物在不同浓度的引发剂下行磺环合亚磺酸化反应。



a）原料N，N－二烯丙基－N－甲基－铵基－乙酸甲脂氯化物的合成。

在一具搅拌器的容器内放置111.2克（1.0摩尔）甲基二烯丙胺，在开始温度为35℃下滴加108.5克（1.0摩尔）氯代乙酸甲脂，当滴加时温度升高到70℃，然后用调节滴加速度或时而冷却的办法使温度保持在70－80℃。三十分钟后反应完成得到透明，极粘稠的液体。

b）N，N－二烯丙基－N－甲铵基－乙酰十二／十四胺氯化物

在前述甲脂氯化物中在30分钟内滴加1990克（10摩尔）十二／十四胺混合物（椰子胺cocosamin）组分比例1：1），使反应温度不超过80℃。粘稠的最终产物PH值为7。

在一系列试验中研究了放热的磺环合亚磺酸化反应历程与1摩尔前述酰胺氯化物与2.1摩尔亚硫酸氢钠在总共1.1公斤反应混合物在PH为2.2下反应之间的关系。（参见例12）。

所加引发剂过硫酸铵的量在0及7摩尔%之间变化。每批反应起始温度均为40℃。结果总括如图3。在引发剂量小于0.5摩尔%不起或很少进行反应。反之量大于7摩尔%，加引发剂几秒钟后反应混合物立即激烈沸腾。

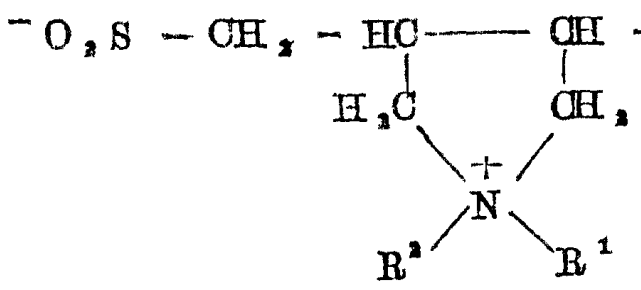
放热的磺环合亚磺酸化反应由于用2摩尔%过硫酸铵引发其经历的时间列表如下：

时间（秒）	0	5	15	25	35	100	140	150	170
温度（℃）	40	48	63	67	71	75	78	78	76

开始为淡黄色的混悬液加引发剂后不久即呈橙色，状均匀，搅入空气气泡呈奶白色。冷却的反应液为淡黄色均匀透明溶液。取少量反应液用水稀释，生成的磺内铵亚磺酸盐大部分析出。所形成的混悬液振摇时严重发泡，提取浓缩后的酸性溶液与无机盐分开，得纯磺内铵亚磺酸熔点219℃（分解）

实施例25至27

1－烷基氨羰甲基－1－甲基-3－亚磺酸甲基－4－磺甲基四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=CH_3$；$R^2=CH_2-CO-$烷胺；$R^3=-CH_2-SO_2^-$；$R^4=R^5=H$）



原料N，N二烯丙基—N—甲基铵基－乙酰－烷胺－氯化物可按例24所述方法制备。

磺环合亚磺酸化反应生成磺内铵亚磺酸盐可按例22及23进行。

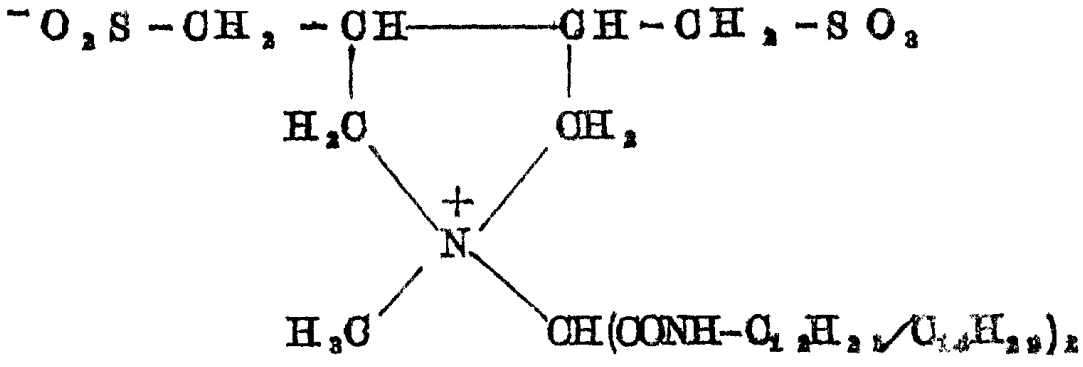
表3为所得反应产物的特征

表3　1－烷氨基羰甲基－1－甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐

例	R^1	R^2 $-CH_2CO-$烷胺	熔　点
25	CH_3	$-CH_2-CONH-C_4H_9$	分解　264℃
26	CH_3	$-CH_2-CONH-C_6H_{13}$	168℃（分解，以亚磺酸形式）
27	CH_3	$-CH_2-CONH-C_8H_{17}$	分解　218℃

实施例28

1－/二－（十二/十四氨羰基）/甲基－1－甲基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中R^1 ＝CH（CONH-$C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$）$_2$；$R^2$ ＝CH_3；R^3＝$-CH_2-SO_3^-$；R^4 ＝R^5 ＝H）由N，N－二烯丙基－N－甲基－铵基－丙二酰－二－十二/十四胺－溴化物行磺环合亚磺酸化反应而得。



N，N－二烯丙基－N－甲基－铵基－丙二酰－二－十二／十四胺溴化物：

１１１克（１摩尔）甲基二丙烯胺溶于２００毫升乙醇，往此溶液中４０℃在搅拌下滴加２３９克（１摩尔）溴代丙二酸二乙酯，然后在８０℃加热二小时，随后缓慢往此溶液中加３９８克（２摩尔）十二／十四胺混合物（椰子胺ｃｏｃｏｓａｍｉｎ组分比为１：１）为使反应进行完全尚需于８０℃加热４小时。在真空，４０℃浓缩掉二分之一的溶剂。

１－／二－（十二／十四氨基羰基）／甲基－１－甲基－３－亚磺酸甲基－４－磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐：

所得粗产物用４００毫升水稀释，往溶液中加６３０克４０．７％亚硫酸氢钠溶液，用浓盐酸调ＰＨ至２．０。然后将混合物加温到５０℃，达此温度时得一淡黄色混浊溶液，再加５．７克（２．５摩尔％）过硫酸铵，此时温度升高到８２℃，冷却析出生成的磺内铵亚磺酸盐可分出并由乙醇重结晶（熔点７８℃）

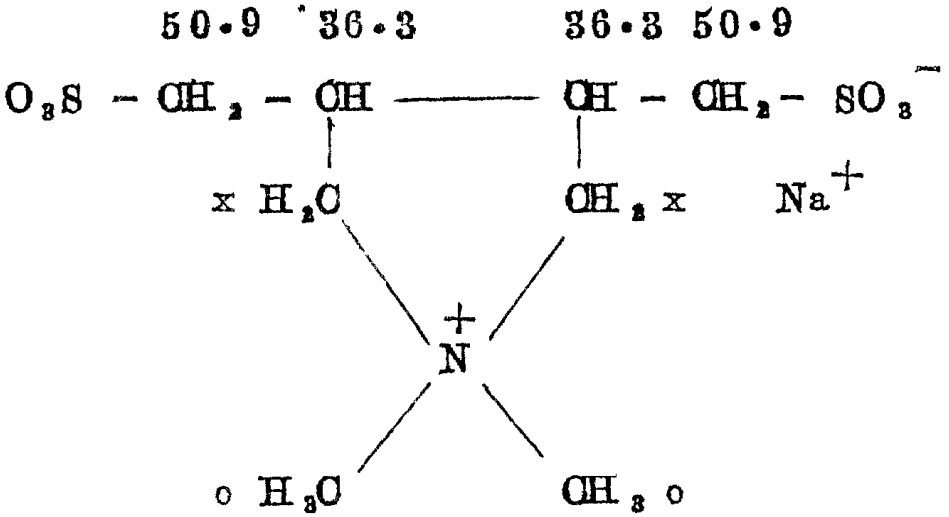
实施例２９

１，１－二甲基－3，４－二磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式Ⅰ中$R^1=R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2SO_3^-$，$R^4=R^5=H$）由二甲基二烯丙基氯化铵制备。

在一具搅拌器，回流冷凝器，滴液漏斗及温度计的磺化烧杯中一起加入３４９．２克（１摩尔）４６．３％工业二甲基二烯丙基氯化铵溶液，５３３．６克（２摩尔）３９％工业亚硫酸氢钠溶液，其铁含量９毫克／摩尔，以及１６５克５７％盐酸，混合成均匀的溶液，ＰＨ为２，１。将由２３８．１克（１摩尔）过硫酸钠和３５７．１５克水配制成的４０％的过硫酸钠水溶液加入上述配制成的淡黄色的原料溶液中，加过

硫酸钠溶液的方法是使反应溶液在约1分钟内由起始的室温升至沸腾，此时溶液呈红色，加过硫酸钠的速度应控制在使反应液沸腾达103℃而不致过热（继续添加时所产生的热量，因沸腾而消耗掉），为此约需5分钟。

当过硫酸钠加入四分之三量时反应液变澄清，加毕呈黄绿色。反应液的H^1核磁共振谱可确定二烯丙基铵盐转化成磺内铵磺酸盐的量和选择性。反应液用33%的氢氧化钠溶液中和后由于所用工业化学试剂中所含铁盐生成氢氧化三铁而成絮状物析出，可与结晶析出的大部分硫酸钠一起滤去。无色的滤液的核磁共振^{13}C谱表明磺内铵磺酸盐主要为顺式构型夹杂有少量反式成分。



x：70.8；70.7；70.5。由于^{14}N四极矩信号裂分

o：56.1；55.9；55.7／54.5；54.3；54.1

N－CH_3基不等价；由于^{14}N四极矩信号裂分

反式化合物：70.2（N-CH_2）；53.7（N-CH_3）；40.2（CH）。

磺内铵磺酸盐可完全与伴随的无机盐分开且可游离成1，1－二甲基－3－磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐，其方法为：上述所得反应液浓缩至干，在所得残渣内加足够量的浓盐酸充分处理，滤去不溶的钠盐，磺内铵磺酸的盐酸溶液在减压下浓缩至干，少待，开始析出

磺酸结晶，加乙醇可使结晶完全。抽滤掉乙醇，使粥状结晶干燥可得无色磺内铵磺酸结晶，220℃分解，此酸的核磁共振13C谱与其钠盐完全一致。将磺酸重新溶于等当量的氢氧化钠溶液，浓缩所得溶液可得纯的，结晶形的内铵磺酸钠盐。磺内铵磺酸必要时用任一碱中和可得各种单一的盐

实施例30

此例表明反应开始时的PH值对反应的选择性的影响。

如例29所述操作，将69.84克（0.2摩尔）46.3%二甲基二烯丙基氯化铵溶液与106.7克（0.2摩尔）39%亚硫酸氢钠溶液混合成均匀溶液，PH值为4.1，往其中在四分钟内滴加119.05克（0.2摩尔）40%过硫酸钠溶液，2分钟后反应混合物即已沸腾。过热的温度易于因沸腾失热而下降。氧化剂加入的剂量与放热反应的时间历程表列如下：

时间（分钟）	0	1	1.5	2	3	4
温度（℃）	22	94	99	103	103	100

冷却后的无色反应液PH值为0.3，用33%氢氧化钠溶液中和，滤去析出的硫酸钠结晶及沉出的氢氧化三铁，滤液中各组分的含量，可由H^1核磁共振谱相应信号的强度比来测定，即含有90%1，1-二甲基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵盐和10%1，1，3-三甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐（参见DD-WP 154 444）

实施例31

此例及下面的例32说明混合氧化剂适用性。

按例29操作，由二甲基二烯丙基氯化铵溶液，亚硫酸氢钠溶液及盐酸制成PH为2.1的均匀起始溶液，然后在1.5分钟内加10摩尔%

的50%过硫酸铵溶液，随后加90摩尔%的30%过氧化氢溶液，加料的速度应使放热反应因沸腾降温而得以控制。核磁共振 ^1H 谱证明二烯丙基铵盐已定量地，选择性地转化为磺内铵磺酸盐。单用过氧化氢为氧化剂重复此实验，则除未反应的原料及某些聚合物外，亚硫酸盐氧化成硫酸盐。

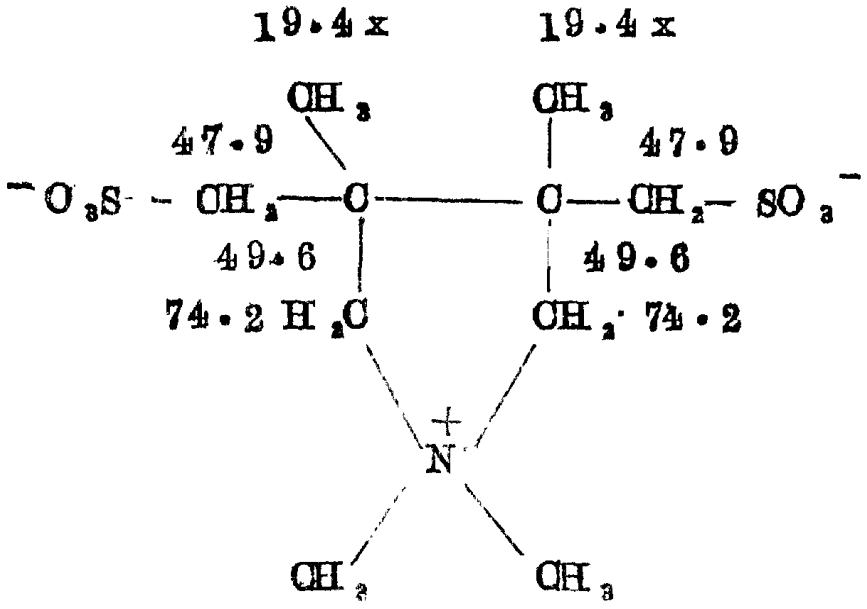
实施例32

按例31操作，将作为氧化剂的90摩尔%过氧化氢用氯代替。将氯气通入反应混合物中，通入时应使反应热能很快带走。核磁共振 ^1H 谱仅证明有磺内铵磺酸盐存在。单用氯作氧化剂重复此试验则亚硫酸盐氧化成硫酸盐。

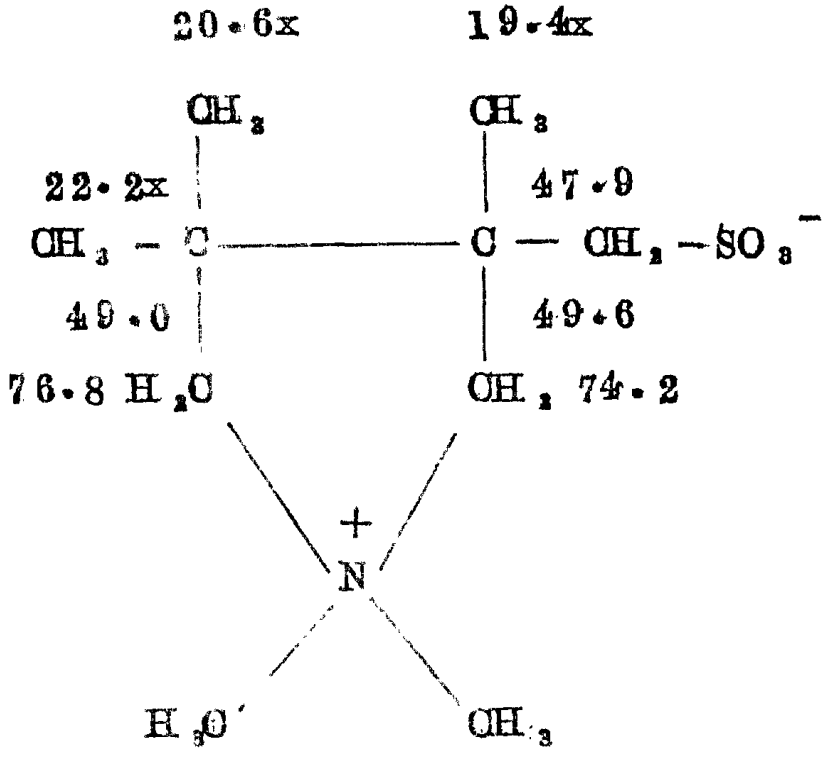
实施例33

由二甲基-二-2-甲丙烯基氯化铵制备1，1，3，4-四甲基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵钠盐（通式I中$R^1=R^2=R^4=R^5=CH_2$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$）

如例29所述操作，以10.64克（30毫摩尔）50%二甲基-二-2-甲烯丙基氯化铵溶液代替二甲基-二烯丙基氯化铵，及65毫摩尔39%亚硫酸氢钠溶液及盐酸作成均匀溶液，PH为2.1，与65毫摩尔40%过硫酸钠溶液彼此反应。所得产物中和并与硫酸钠分离后的核磁共振 ^{13}C 谱表明产物不单一，而为1，1，3，4-四甲基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵盐及1，1，3，3，4-五甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵盐的顺式／反式异构体，化学位移仅给出顺式化合物的数据，$N-CH_3$ 基不等价。x，信号可以交换。



57.2/56.2



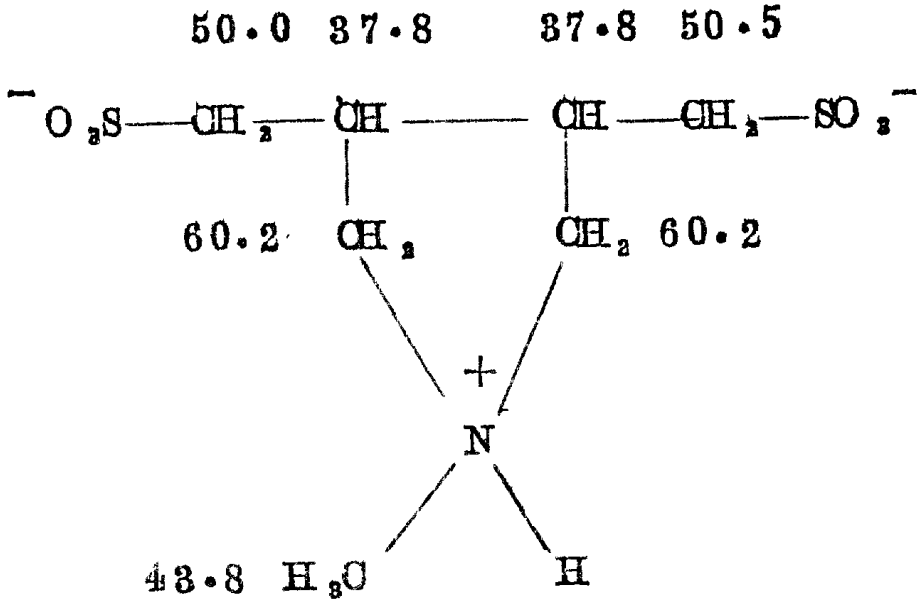
60.6 60.5; 60.3; 60.1

实施例34

从甲基二烯丙基氯化铵制备1－甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡

咯内铵钾盐（通式Ⅰ中$R^1=R^4=R^5=H$，$R^2=CH_3$，$R^3=-CH_2SO_3^-$）

用1摩尔甲基二烯丙基胺，1摩尔焦亚硫酸钾（$K_2S_2O_5$）及37%盐酸制成PH值为2.0的均匀溶液，按例29所述的方法操作。定量地得到磺内铵磺酸盐具下列核磁共振^{13}C谱。

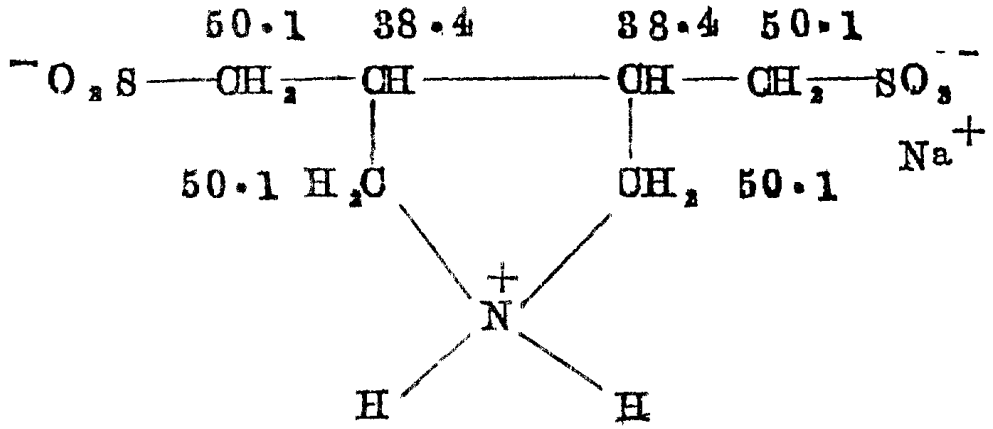


当欲得到游离的磺酸时可按例29所述方法游离并与无机盐分开。此磺酸用一或二当量的任意碱中和可得相应的单一的1－甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵的盐或1－甲基－3，4－二磺甲基四氢吡咯盐。

实施例35

3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中$R^1=R^2=R^4=R^5=H$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$）

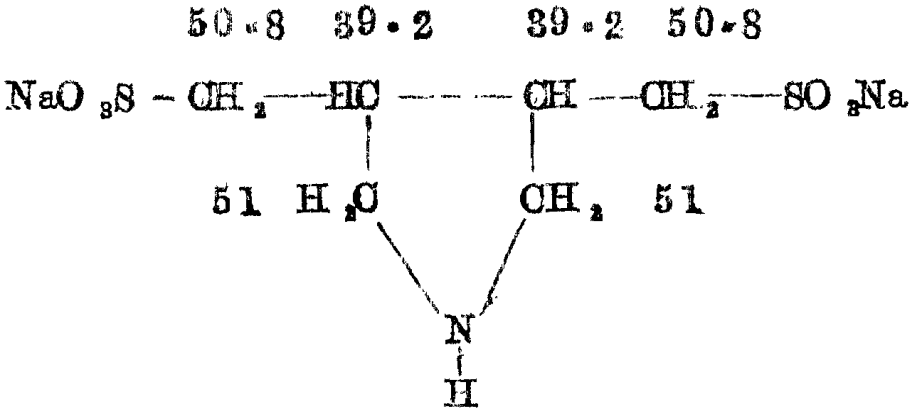
用1摩尔二烯丙胺，2摩尔亚硫酸氢钠及盐酸制成PH值为2.0的均匀溶液。按任一前例所述操作，可定量地得到磺内铵磺酸盐，其核磁共振13C谱（顺式构型）如下：



与顺式化合物N　CH_2及$CH_2-SO_3^-$化学位移均为50.1ppm相反，反式化合物如预期有三个信号40.4ppm(CH)，51.0ppm($CH_2-SO_3^-$)，53.6ppm(N-CH_2)。

如欲得到游离的磺酸可按例2.9所述方法进行游离并与无机盐分开。磺内铵磺酸用一或二当量任意碱中和可得相应的单一的3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵盐和3，4-二磺甲基-四氢吡咯盐。

顺式-3，4-二磺甲基-四氢吡咯双钠盐的核磁共振^{13}C谱：



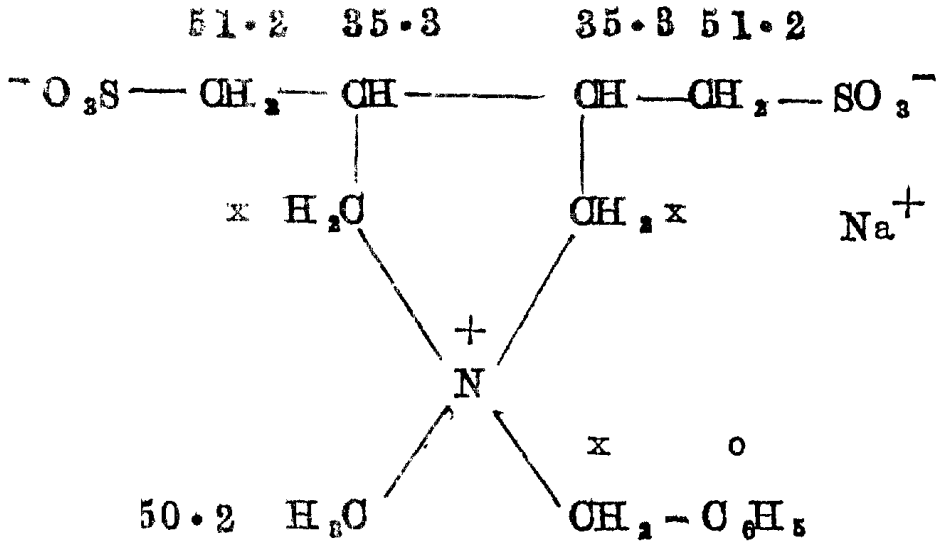
反式构型：4.2.1ppm(CH)，52ppm(CH_2SO_3Na)，55ppm(N-CH_2)。

实施例3.6

从苄基甲基二烯丙基氯化铵制1-苄基-1-甲基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵钠盐(通式I中$R^1=CH_2-C_6H_5$；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2SO_3^-$；$R^4=R^5=H$)

用1摩尔50%苄基甲基二烯丙基氯化铵溶液，2摩尔亚硫酸氢钠及盐酸制得PH值为2.0的均匀溶液，按任一前例进行操作。

定量地得到磺内铵磺酸盐，有如下核磁共振^{13}C谱。



x：68·3；68·6；70·2；

o：129·5；130·9；132·3；134。

需要时可按例29所述操作方法得到游离的磺内铵磺酸。

实施例37

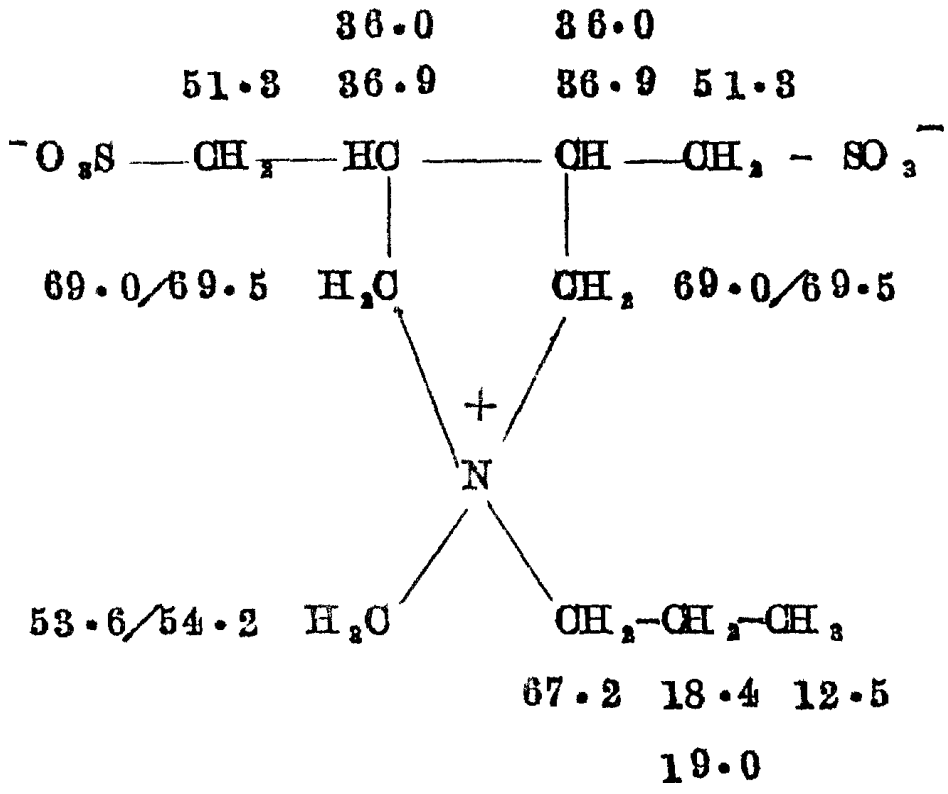
1－丙基－1－甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式1中$R^1=-CH_2-CH_2-CH_3$；$R^2=CH_2$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）：

按例29方法将28·4克（0·1摩尔）丙基甲基二烯丙基溴化铵，与53·4克（0·2摩尔）39%亚硫酸氢钠溶液，4·5克37%盐酸及4.7克水混合成均匀溶液，其PH值为2·0。往此溶液中在7分钟内分次加细粉状的结晶过硫酸钾。起始时为红色的反应溶液在过硫酸盐加入接近完了时褪成无色。当氧化剂加入不同剂量时放热反应历程表列如下：

时间（分钟）	0	1	2	3	5	6	7
温度（℃）	21	32	48	61	88	92	94

中和后无色溶液的核磁共振^1H谱表明磺内铵磺酸盐的产率是定量

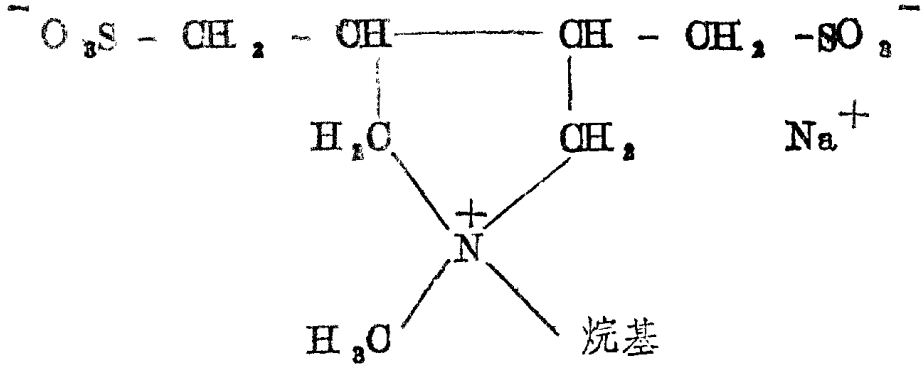
的。



同一碳原子的两种化学位移的双重信号表示磺内铵磺酸盐可能是3，4位磺甲基基团两种顺式异构体的混合物

实施例38到42

由烷基甲基二烯丙基铵盐制1-烷基-1-甲基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵钠盐（通式I中R^1=烷基；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_3^{-}$；$R^4=R^5=H$）



按任一前述例子操作，用1摩尔烷基甲基二烯丙基铵盐，2摩尔亚硫酸氢盐及盐酸和水制成PH值为2.0—2.5的均匀溶液。

当用较长链的烷基甲基二烯丙基铵盐（烷基$>C_{14}$）时应将开始的混悬液在40℃加温使成均匀的溶液并避免起始溶液过分稀释。与1摩尔过硫酸盐或过硫酸盐-氧化剂的配伍反应后，反应产物特别是长链的（烷基$>C_{12}$）已在反应过程或冷却后的反应液中沉淀析出。之后，不论反应混合物是否事先中和均可分得不是游离的磺内铵磺酸，就是相应的磺内铵磺酸盐。

在链的长度较短时磺内铵磺酸盐可按例29所述方法或用乙醇／水（70：30）提取反应液浓缩后的残渣而与伴存的无机盐分开。

表4：1-烷基-1-甲基-3，4-二磺甲基四氢吡咯内铵钠盐

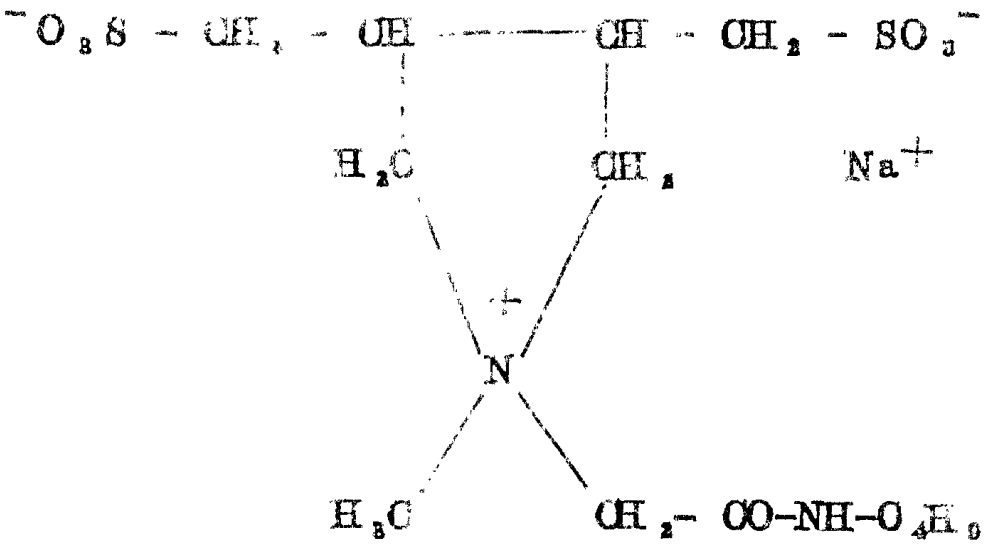
例	R^1（n-烷基）	分解点（℃）
38	$C_{10}H_{21}$	225
39	$C_{12}H_{25}$	215
40	$C_{14}H_{29}$	261+）
41	$C_{16}H_{33}$	220
42	$C_{18}H_{37}$	228

+）游离酸，部分在228℃开始分解，在261℃完全熔融分解。

实施例43

1-丁氨基羰甲基-1-甲基-3，4-二磺甲基四氢吡咯内铵钠盐（通式1中$R^1=CH_2CO-NHC_4H_9$；$R^2=CH_3$；$R^3=$

$-CH_2-SO_3^-$，$R^4=R^5=H$）

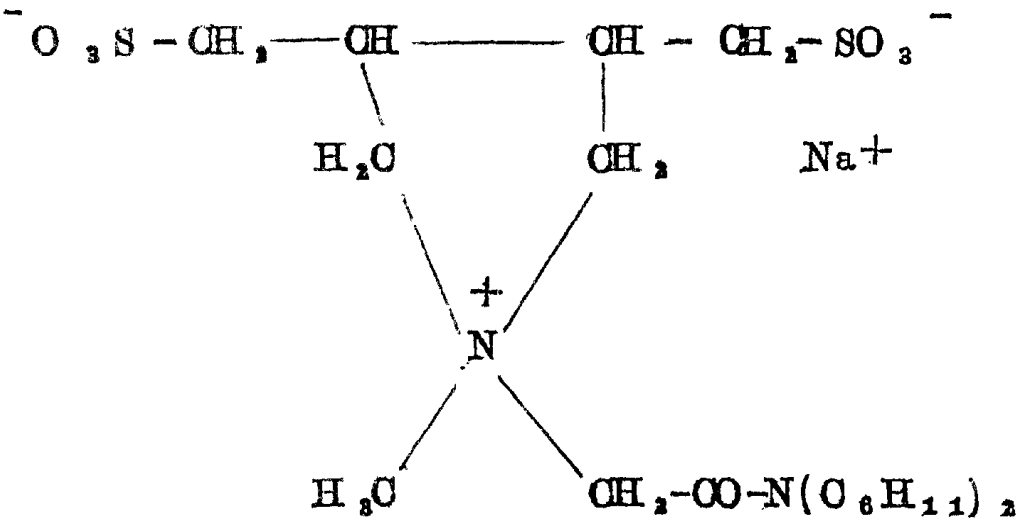


按例31操作，将1摩尔由甲基烯丙基胺与氯乙酸甲酯正丁胺制得的正丁氨基羰甲基－甲基二烯丙基氯化铵，2摩尔亚硫酸氢钠，盐酸及水制成PH值为2.0－2.5的均匀溶液，在用外部冷却使反应温度不超过50℃情况下与过硫酸铵／过氧化氢反应。反应完毕立即用氢氧化钠中和以避免酰胺基水解。也可如例29仅与过硫酸盐反应，此时应在过硫酸钠溶液已加于二烯丙基铵盐近10摩尔%剂量后，应同时将至少2摩尔量的氢氧化钠与剩余的过硫酸盐溶液在不使反应温度超过50℃的情况下同时加入。

磺内铵磺酸盐（分解点＞238℃）可用稀乙醇（60%）提取，反应液蒸发后所得残渣可与伴存的无机盐分开。

实施例44

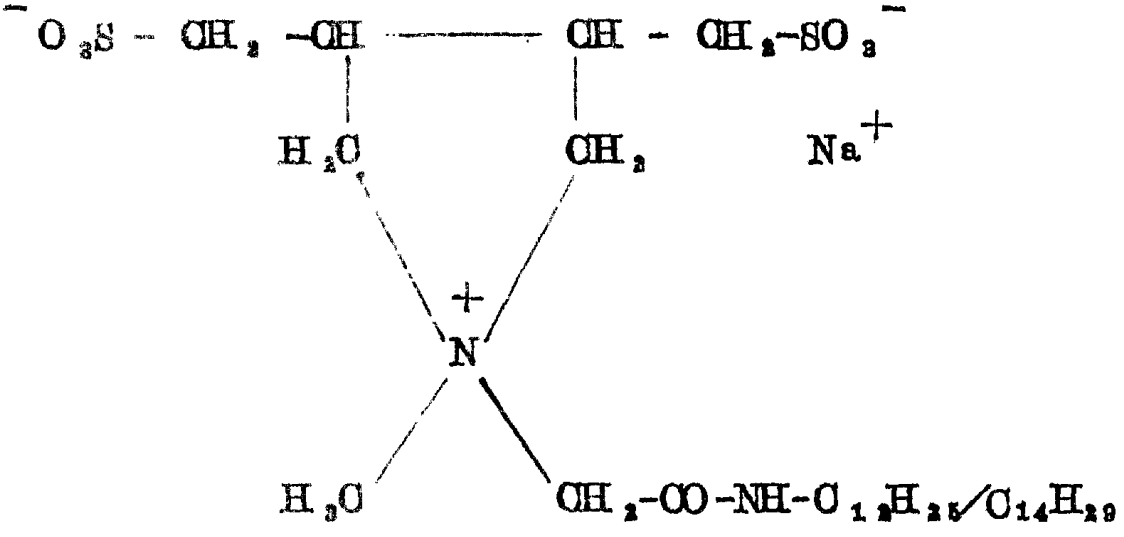
1－二环已氨基羰甲基－1－甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中$R^1=CH_2-CO-N(C_6H_{11})_2$；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）



按例4 3方法将由甲基二烯丙基胺，氯乙酸甲酯及二环已胺制得的二环已氨基羰甲基－甲基二烯丙基氯化铵定量地转化成磺内铵磺酸盐（分解点＞270℃）

实施例4 5

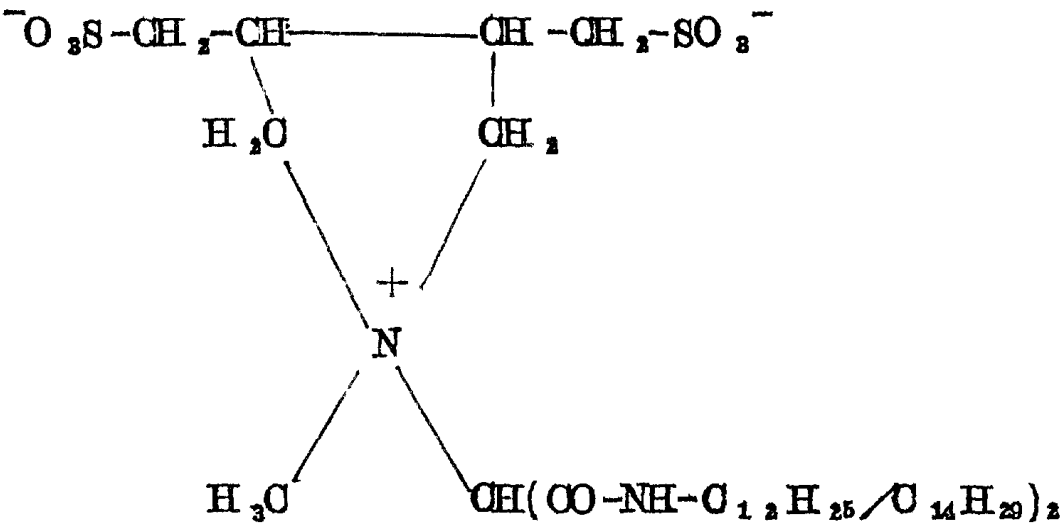
1－十二烷基／十四烷基氨基羰甲基－1－甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐（通式I中R^1 ＝$CH_2-CO-NH-C_{12}H_{25}$ $C_{14}H_{29}$；R^2 ＝CH_3；R^3 ＝$-CH_2-SO_3^-$；R^4 ＝R^5＝H）



按例13方法将由甲基二烯丙基胺，氯乙酸甲酯及十二烷基／十四烷基胺混合物（椰子胺Cocosamin成分比约1：1）制得的十二烷基／十四烷基氨基羰甲基－甲基－二烯丙基氯化铵定量地转化成磺内铵磺酸盐（分解点＞246℃）

实施例46

1－／二－（十二烷基／十四烷基氨基羰基）／甲基－1－甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵钠盐。（通式I中R^1 ＝CH（CO-NH-$C_{12}H_{25}$／$C_{14}H_{29}$）$_2$；R^2=CH_3；R^3 ＝－CH_2－SO_3^-；R^4 ＝R^5 ＝H）



按例42方法将由甲基二烯丙基胺，溴代丙二酸二乙酯及十二烷基十四烷基胺混合物（椰子胺Cocosamin组分比1：1）制得的二（十二烷基／十四烷基氨基羰基）甲基－甲基二烯丙基氯化铵，在反应温度为40℃下转化成磺内铵磺酸盐（从乙醇重结晶，熔点139至148℃）

实施例47

三烯丙基胺盐酸盐行磺环合亚磺酸化反应成1－（2′－亚磺酸基－

3′ -磺基)丙基-3 -亚磺甲基-4 -磺甲基-四氢吡咯内铵三钠盐（通式I中$R^1 = -CH_2-\underset{SO_3^-}{CH}-CH_2-SO_3^-$，$R^2 = R^4 = R^5 = H$；$R^3 = -CH_2-SO_2^-$）

在一具搅拌、温度计及玻璃电极的磺化烧杯中在冷却下加入12克37%盐酸，10克水，13.7克（0.1摩尔）新蒸馏的三烯丙基胺混合。然后将三烯丙基胺盐酸盐的盐酸溶液与108.7克（0.425摩尔）40.7%工业亚硫酸氢钠溶液，其含铁量为60毫克/升，混合，均匀的淡黄色原料液的PH值为2.1。然后在搅拌下一次加入1.08克（4 -摩尔%）细粉状的过硫酸钾，此时反应混合物升温并呈血红色。放热的磺环合亚磺酸化反应历程表列如下：

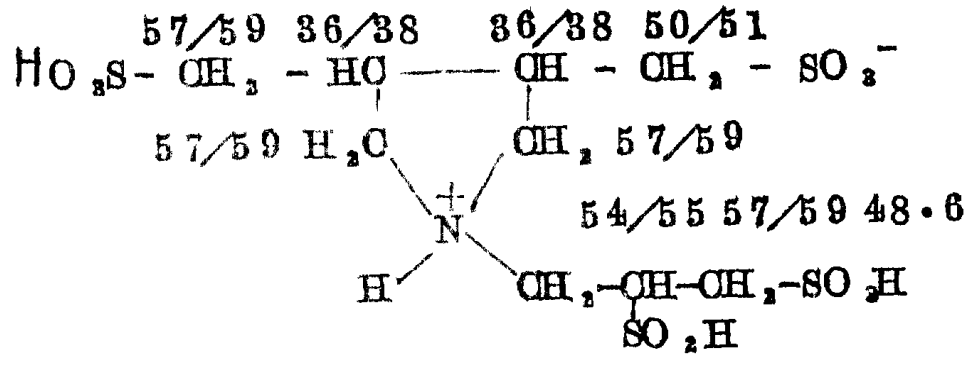
时间（秒）	0	20	30	40	60
温度（℃）	23	35	63	68	67

达到最高温度时反应即已完成，反应混合物的红色是所加工业化学试剂中所含铁生成磺酸三铁所致。由于加适宜的螯合剂可使之退色。为得到游离的酸1-（2′ -亚磺酸-3′ -磺酸）丙基-3 -亚磺酸甲基-4 -磺甲基-四氢吡咯内铵盐可按如下操作。

反应溶液在真空中浓缩除掉SO_2，用少量氢氧化钠调节PH值至7，加数滴过氧化氢溶液并将沉淀出的氢氧化三铁滤去。

滤液浓缩至干，加入浓盐酸中，过滤以与氯化钠分开，将盐酸溶液浓缩，然后加乙醇以得到游离亚磺酸。

核磁共振^{13}C谱（D_2O外标TMS）：



碳原子上的数值为以ppm表示的化学位移。准确的信号顺序不肯定，因磺内铵磺酸-二亚磺酸是以顺式／反式异构体（四个异构体）的混合存在的。

实施例48

N，N，N-三烯丙基-铵基-乙酰-十二烷基／十四烷胺氯化物行磺环合亚磺酸化反应生成1-十二烷基／十四烷氨羰甲基-1-(2'-亚磺酸-3'-磺基)-丙基-3-亚磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯内铵三钠盐。（通式I中$R^1=-CH_2-\underset{\underset{SO_2^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_2^-$；$R^2=CH_2-CO-NH-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_2^-$；$R^4=R^5=H$）

先叙述原料N，N，N-三烯丙基铵基-乙酸甲酯氯化物的合成：

13.7克（0.1摩尔）新蒸馏的三烯丙胺及10.85克（0.1摩尔）不含酸的氯代乙酸甲酯在30毫升甲醇中加热沸腾至反应液的PH值降至7。

N，N，N-三烯丙基-铵基-乙酰-十二烷基／十四烷胺氯化物。

在前述生成的甲酯氯化物中加入19.9克（0.1摩尔）十二烷基／十四烷胺的混合物（椰子胺Cocosamin组分比1：1）溶液及100毫升甲醇，将溶液加热至PH重新达到7，然后减压蒸去甲醇，剩余残渣进行磺环合亚磺酸化反应。

如例47操作，将0.1摩尔上述制备的十二烷基／十四烷酰胺氯化物加到0.42摩尔40.7%的工业亚硫酸氢钠溶液及80克水中，用浓盐酸将PH值调至3.0。在所得乳白色起始溶液中在搅拌下一次加入4摩尔%50%过硫酸铵溶液，15秒钟后开始有部分产物沉淀反应

溶液中析出。

此放热的磺环合亚磺酸化反应总的历程表列如下：

时间（秒）	0	15	35	60	80	120
温度（℃）	32	35	42	49	50	49

转化完成后反应混合物用氢氧化钠中和，冷却时磺内铵二亚磺酸盐－磺酸盐成带色的结晶析出。此物易与母液分开，产率近于定量。粗产物中和后，从乙醇重结晶可得不含无机盐及氢氧化三铁的完全无色结晶，分解点＞216℃。

游离的磺内铵－二亚磺酸－磺酸结晶易于获得，即在其三钠盐的热饱和溶液中加当量的浓盐酸并进行冷却。

实施例49

N，N，N－三烯丙基－铵基－乙酰－十八烷胺－氯化物行磺环合亚磺酸化反应成1－十八烷基－氨羰甲基－1－（2′－亚磺酸基－3′－磺基）丙基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵三钠盐（通式I中$R^1=-CH_2-\underset{\underset{SO_2^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_2-CO-NH-C_{18}H_{37}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）

如例47操作，取0.1摩尔N，N，N－三烯丙基－铵基－乙酰－十八烷胺－氯化物（由三烯丙基胺，氯代乙酸甲酯及十八烷胺按例48方法制得）在加温下溶于108.7克（0.425摩尔）40.7%工业亚硫酸氢钠溶液及140克水中，用37%盐酸将PH值调至2.0，往此溶液中在49℃一次加入4摩尔%30%过硫酸钠溶液。此磺环合亚磺酸化反应时间及温度变化过程表列如下：

时间（秒）	0	15	30	80	150	130
温度（℃）	49	59	62.5	63	63	62.5

又当反应开始时最终产物即从反应液中成带色固体析出，冷却后可从母液中定量地分得。亚磺酸盐进一步精制以及获得游离的磺内铵－二亚磺酸－磺酸可如例48所述方法进行。磺内铵－二亚磺酸－磺酸（乙醇）的熔点为98℃。

实施例50至52

烷基－三烯丙基溴化铵行磺环合亚磺酸化反应成1－烷基－1－（2′－亚磺酸基－3′－磺基）丙基－3－亚磺酸 甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐，（通式I中$R^1=-CH_2-\underset{\underset{SO_2^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_3^-$；

R^2＝烷基；$R^3=-CH_2-SO_2^-$；$R^4=R^5=H$）

按上例操作，使烷基三烯丙基溴化铵及亚硫酸氢钠在PH值为2.0下与过硫酸铵或碱金属过硫酸盐反应，磺环合亚磺酸化反应完了后，产物，特别是十八烷基－磺内铵－二亚磺酸－磺酸可自冷后的反应液中结晶析出，易于与母液分离，必要时可按前述方法进一步精制。短链的磺环合亚磺酸化反应产物用28%氢氧化钠中和，必要时将溶液浓缩后用乙醇／水（2：1）提取可与无机盐分开。

例	R_2（烷基）	熔点（℃）
50	C_8H_{17}	分解点＞244
51	$C_{12}H_{25}$	分解点＞226
52	$C_{18}H_{37}$	118※

※ 系磺内铵－二亚磺酸－磺酸

实施例53

四烯丙基溴化铵的磺环合亚磺酸化反应。

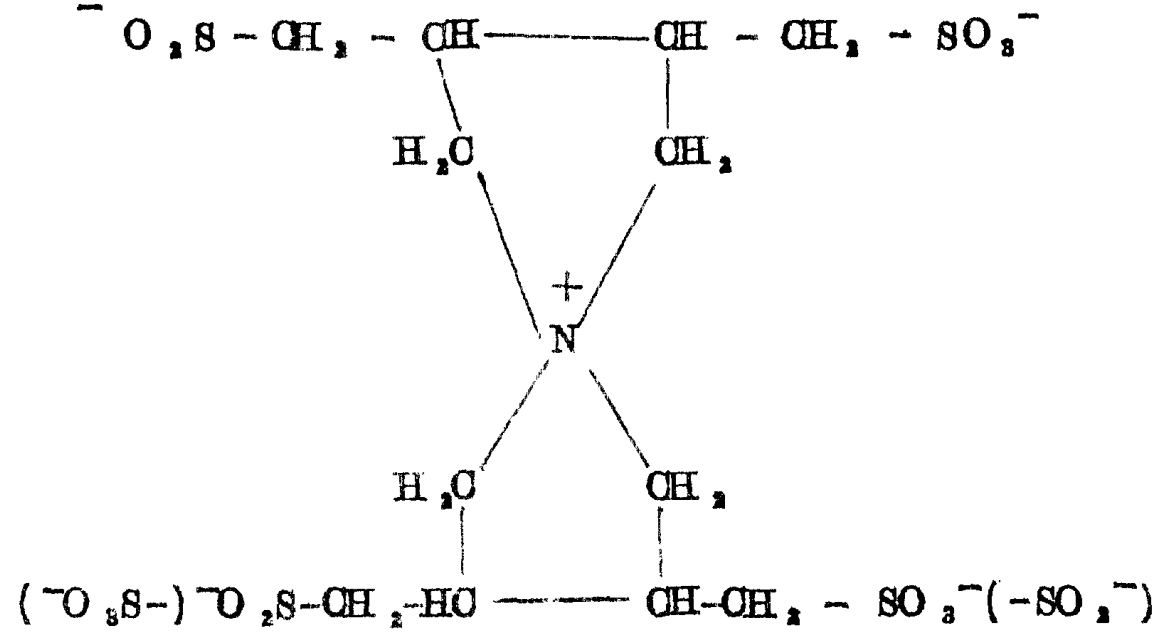
如例4 7所述操作 将由25·8克（0·1摩尔）结晶状四烯丙基溴化铵，25·8克水及112克（0·42摩尔）39%工业亚硫酸钠以及4·5克37%盐酸配成的均匀溶液（PH值为2·3）与1·08克（4摩尔%）细粉状的过硫酸钾反应。

此放热的磺环合亚磺酸化反应的时间历程表列如下：

时间（秒）	0	15	30	40	60	120
温度（℃）	28	29	41	71	72	71

反应终了后将PH值降至2·0，在除去过量的二氧化硫后减压蒸馏掉1－2毫升水，然后用33%氢氧化钠将溶液PH值调至7

由 螺－磺内铵－二亚磺基磺酸异构体的三钠盐可得下述核磁共振13C谱（D_2O外标TMS）



数值相当于用ppm表示的化学位移（括号内数字为反式相连异构体）

－CH ：35·0；35·2；36·7；36·7(38·6，40·7)

$-CH_2SO_3^-$：51·8；51·8；

$-CH_2-SO_3^-$； 61·3；61·5；

$-CH_2N^+$ ； 69·6；69·9；69·9；70·8

每一组分基团的化学位移均多次出现，系因顺式（磺甲基-以及亚磺甲基）化合物可能有两个非对映异构体之故。

实施例54

由甲基-三烯丙基氯化铵制1-甲基-1-（2′，3′-二磺基）丙基-3，4-二磺甲基-四氢吡咯内铵三钠盐（通式I中$R^1=-CH_2-\underset{\underset{SO_3^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=$

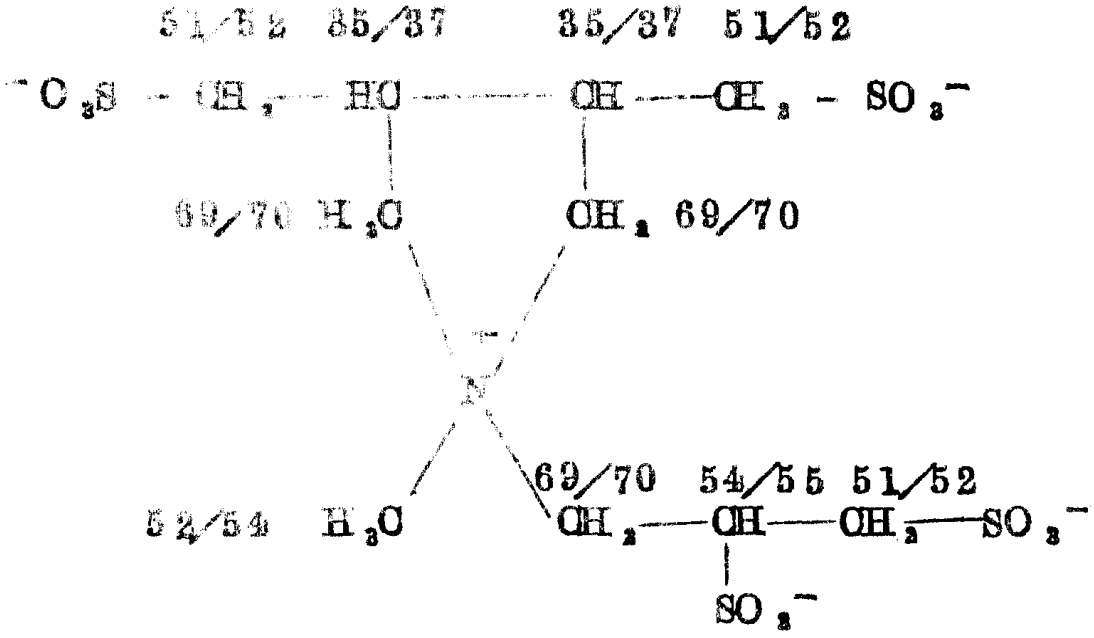
$R^5=H$）

在一具搅拌，回流冷却器，滴液漏斗及温度计的磺化烧杯中，先后加238克（0·5摩尔）39·43%甲基三烯丙基氯化铵水溶液，533·6克（2摩尔）39%工业亚硫酸氢钠水溶液，其中含铁量为9毫克/摩尔。以及35克37%盐酸，混合均匀，PH值为2·0（玻璃电极）。在如此制成的淡黄色起始溶液中，加事先由238·1克（1摩尔）过硫酸钠及357·15克水制成的40%过硫酸钠水溶液，当1·5分钟后已加入50%此种溶液时，血红色的混合液温度由21升至100℃并开始沸腾。继续加氧化剂，反应液渐渐退色随后呈黄色，此时过硫酸盐溶液已加入约70%，四分钟后加完过硫酸盐溶液，反应温度易由于沸腾耗热而下降。

下表表示放热反应在所加氧化剂各剂量相对反应的时间历程（即加氧化剂后时间与温度的关系）

时间（分钟）	0	0·5	1	1·5	3	4
温度（℃）	21	65	80	100	102	

[illegible]各制剂所测得的核磁共振^{13}C谱，说明甲基三烯丙基氯化铵转化成磺内铵三磺酸盐的量和选择性。在用33%氢氧化钠中和此强酸性反应液后，所用工业亚硫酸氢钠中含有的铁盐成氢氧化三铁析出絮状沉淀，可与析出的大部分硫酸钠结晶一起滤去。无色滤液呈下述核磁共振^{13}C谱：



不能确定准确的信号顺序，因磺内铵－三磺酸是顺式／反式异构体混合物（三种异构体）

但在均匀的起始溶液的PH值＞2．5时进行的反应选择性降低。所得产物除1－甲基－1－（2′，3′－二磺基）丙基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵盐外尚生成1，3－二甲基－1－（3′－磺丙基）－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（参见DD-WP 200 739，例2）且此物能最终成为反应的主要产物。

实施例55

由三烯丙基氯化铵制1－（2′，3′－二磺酸）丙基－3－磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中R ＝ $-CH_2-\underset{\displaystyle SO_3^-}{CH}-$

$CH_2-SO_3^-$，$R^4=R^1=R^2=H$，$R^3=-CH_2-SO_3^-$）

如例54所述操作，将13.72克（0.1摩尔）三烯丙胺，16克水，16克37%盐酸以及106.8克（0.4摩尔）39%亚硫酸氢钠溶液彼此混合成均匀溶液，其PH值为2.0。在此溶液中在2.5分钟内滴加0.2摩尔的40%过硫酸钠溶液。当氧化剂所加各剂量相时放热反应的时间历程可明晰地表示如下：

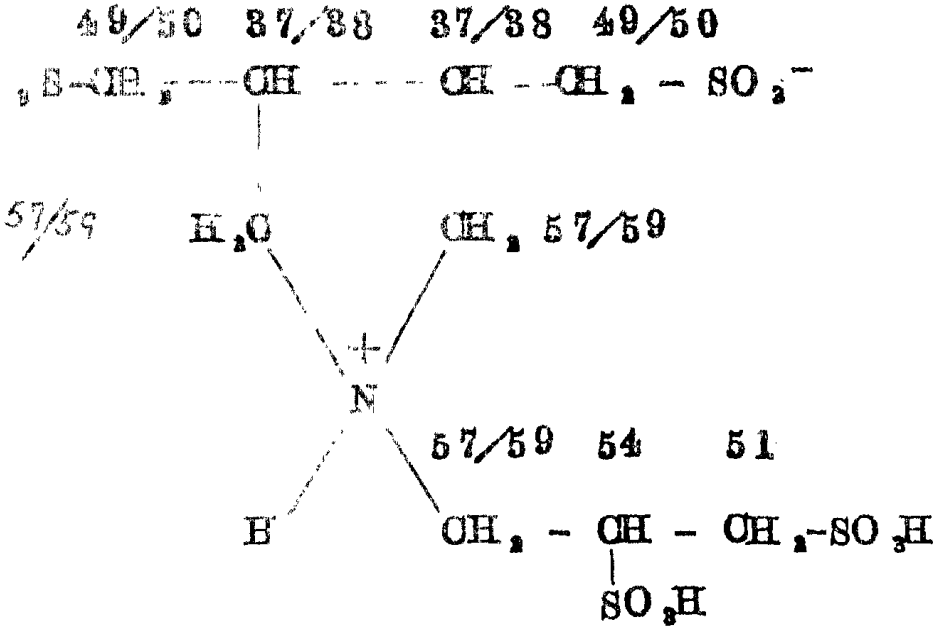
时间（分钟）	0	0.5	1	1.5	2.5
温度（℃）	32	70	90	104	104

开始时淡黄色溶液一旦加入过硫酸盐立即呈血红色。然后逐渐退色，终于成透明黄色。此时反应已定量地选择性地生成磺内铵三磺酸盐。此可由核磁共振^1H谱证明。

磺内铵三磺酸可完全与伴随的无机盐分开，可如下操作：

将上述所得反应溶液浓缩至干，所得盐性残渣用足够量的浓盐酸充分处理，滤去不溶的钠盐，磺内铵三磺酸的盐酸溶液减压蒸馏，残渣中加乙醇可使磺酸沉出。

核磁共振^{13}C谱：



不能准确确定信号的顺序，因磺内铵三磺酸以顺式／反式异构体混合物（三种异构体）存在。

实施例56

此例可说明氧化剂的配伍的适用性

如例55操作，用0.1摩尔三烯丙胺，0.4摩尔亚硫酸氢钠，盐酸及水制成PH为2.0的均匀起始溶液，先在约1.5分钟内加15摩尔%50%过硫酸铵溶液，继加85摩尔%30%过氧化氢，加入的速度应使放热反应由沸腾降温而得以控制，为此需要3.5分钟。核磁共振^1H谱证明三烯丙胺盐酸盐已定量地转化为磺内铵三磺酸盐。

以过氧化氢为氧化剂重复此试验，则除未反应的原料及聚合物外使亚硫酸盐均氧化成硫酸盐。

实施例57

由辛基三烯丙基溴化铵制1--辛基-1-(2′，3′-二磺基)丙基-3，4--二磺甲基-四氢吡咯三钠盐（通式I中$R^1=CH_3-CH(SO_3^-)-CH_2-SO_3^-$；$R^2=C_8H_{17}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$

如前述之例操作，由1摩尔辛基三烯丙基氯化铵，4摩尔亚硫酸氢盐，盐酸及水所制成PH为2的均匀溶液与2摩尔50%过酸铵溶液反应。

因游离的磺内铵三磺酸不能自反应液中析出，故将溶液用33%氢氧化钠中和、过滤，浓缩至干，用乙醇／水混合物（1：1）与无机盐分开得磺内铵三磺酸盐，分解点＞264℃。

实施例5 8

由十四烷基三烯丙基溴化铵制1－十四烷基－1－（2′，3′－二磺基）丙基－磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=-CH_2-CH-CH_2-SO_3^-$；$R^2=C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）

按前例所述操作，以1摩尔十四烷基三烯丙基溴化铵与过硫酸钠反应。当反应开始时磺内铵三磺酸已开始从强酸性反应液中成黄褐色絮状物析出。

重结晶后（乙醇）得磺内铵三磺酸熔点162℃（分解）。

实施例5 9

1－十二烷基／十四烷基氨羰甲基－1－（2′，3′－二磺基）丙基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵盐（通式I中$R^1=-CH_2-\underset{\underset{SO_3^-}{|}}{CH}-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_2-CO-NH-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）

按前例所述操作，取由三烯丙胺，氯代甲酸乙酯及十二烷基／十四烷基胺混合物（椰子胺Cocosamin组分比1：1）生成的十二烷基／十四烷基氨羰甲基－三烯丙基氯化铵1摩尔与4摩尔亚硫酸氢钠及盐酸组成PH值为8.0的均匀溶液，使此溶液与过硫酸钠／过氧化氢在外部冷却下进行反应，反应温度不得超过30℃。转变完成后立即用33%氢氧化钠中和，以防止脲胺基水解。

也可按例6-1仅用过硫酸盐反应，但应在加入1.0摩尔%过硫酸盐溶液于三烯丙基氯化铵后，其余的过硫酸盐应与至少二倍摩尔当量氢氧化钠在保持温度为60℃下同时加入。

定量产率得到的磺内铵三磺酸盐在将反应液浓缩至干用乙醇／水混合物（2：1）使与无机盐分开并重结晶，此三钠盐的分解点＞252℃

实施例60

1－十八烷基氨羰甲基－1－（2′ 3′ －二磺基）丙基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵三钠盐（通式Ⅰ中$R^1 = -CH_2-\underset{\displaystyle SO_3^-}{\overset{|}{CH}}-CH_2-SO_3^-$；$R^2 = CH_2-CO-NH-C_{18}H_{37}$；$R^3 = -CH_2-SO_3^-$；$R^4 = R^5 = H$）

按例59方法，由三烯丙胺，氯代乙酸甲酯及十八烷胺制备的十八烷基氨羰甲基三烯丙基氯化铵定量地转化为磺内铵三磺酸盐。此三钠盐可从反应混合液浓缩至干后用乙醇／水混合物（2：1）与无机盐分开在＞248℃分解。

实施例61

由四烯丙基溴化铵制1，1－（2′，3－二磺甲基）－四次甲基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵三钠盐

如例54所述方法，将由25.8克（0.1摩尔）结晶四烯丙基溴化铵，25.8克水，8.3克37%盐酸及106.8克（0.4摩尔）39%亚硫酸氢钠溶液制得的起始时PH值为2.05均匀溶液在4.5分钟内与119.05克（0.2摩尔）40%过硫酸钠溶液反应。

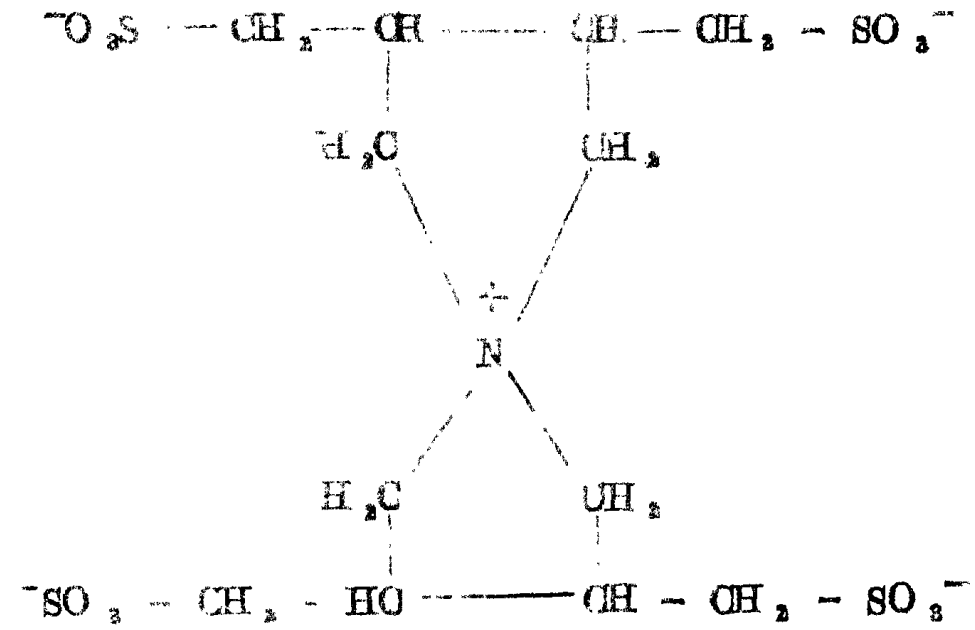
过硫酸盐所加各剂量相时放热反应的时间历程表明如下：

时间（分钟）	0	1	2	3	4	4.5
温度（℃）	26	82	96	101	101	100

在此时刻四烯丙基氯化铵已定量地转化为目的物，如核磁共振^1H

谱所证实。

反应液用氢氧化钠中和后在冰箱中放置，滤去析出的絮状氢氧化三铁及硫酸氢钠结晶，滤液蒸发掉水分后得无色结晶性粉末，核磁共振 ^{13}C 谱为：



-CH : 36.4, (39.8)

$-CH_2-SO_3^-$: 50.8, (53.3)

$-CH_2-N^+$: 69.7, 59.2 (70.6)

括号内的数字相应于反式连接异构体的化学位移。

实施例 62

甲基三烯丙基氯化铵通过磺环合亚磺酸化反应成1-甲基-1-(3′-磺基)丙基-3-亚磺酸甲基-4-磺甲基-四氢吡咯慃二钠盐（通式I中 $R^1=-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）

在一具搅拌器，温度计及玻璃电极的烧杯中加3.5 [illegible]

摩尔）89.2%甲基三烯丙基氯化铵水溶液及162.8克（0.61摩尔）89%工业亚硫酸氢钠水溶液，其含铁量为9毫克/摩尔溶液，彼此混合成PH值为4.8的均匀溶液。然后在搅拌下往此淡黄色起始溶液中一次加入1.2克（4摩尔%）过硫酸钠，过硫酸钠立即溶解，反应混合物升温并呈橙色。

放热的磺环合亚磺酸化反应的时间历程表列如下：

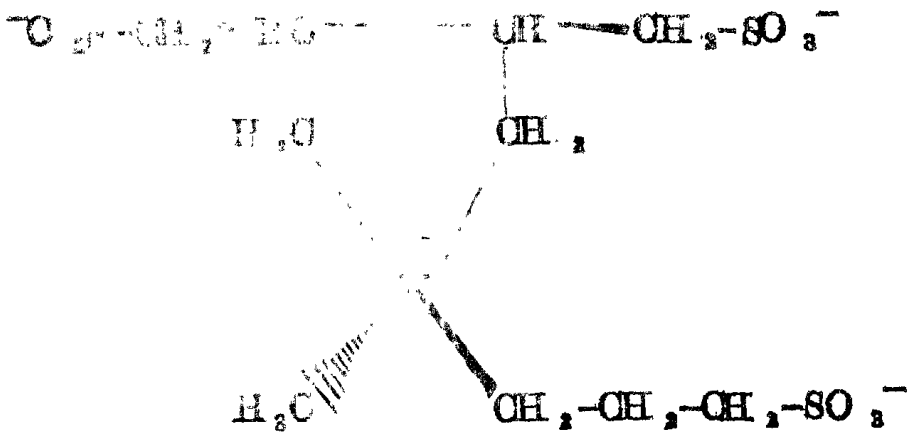
时间（秒）	15	25	40	60
温度（℃）	42	61	64	63

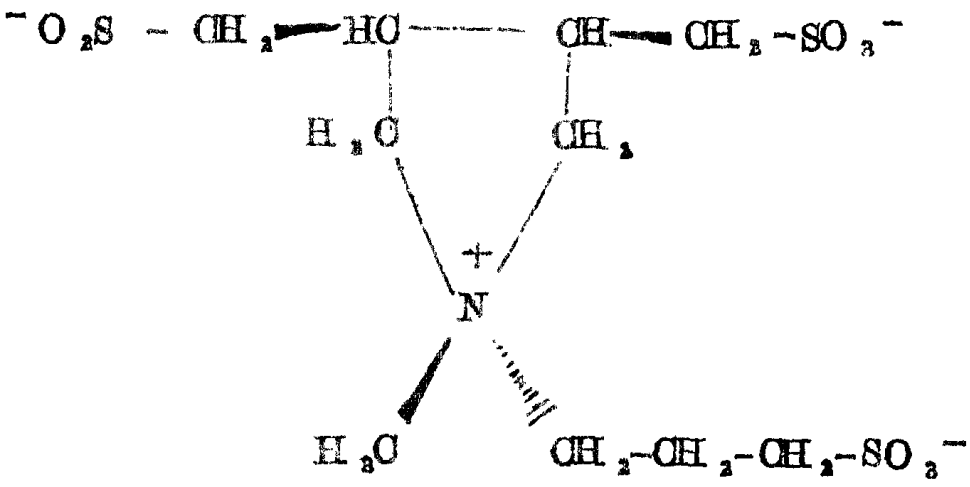
当达到最高温度时反应即已终了，反应溶液的核磁共振 ^{1}H 谱可表明甲基三烯丙基氯化铵进行磺环合亚磺酸化反应的量。除副产物有磺内铵二亚磺酸－磺酸盐及磺内铵－磺酸盐外磺内铵－亚磺酸磺酸盐的收率为约50至60%。

游离的磺内铵－亚磺酸－磺酸可如下法分得。

上述所得反应溶液减压浓缩至干，所得盐性残渣用足够量的浓盐酸充分处理，滤去不溶的氯化钠，重新减压浓缩，加酒精于剩余的油状残渣可使磺环合亚磺酸化反应产物沉出。

盐酸酸性残渣的核磁共振 ^{13}C 谱表明碳原子的信号的化学位移（ppm），是双重的，故知存在下列结构异构体。





N -CH_2(环)：69.2；69.5

N -CH_2 ：63.6；66.5

CH_2-SO_3^- ：57.1，57.3

N -CH_3 ：50.8；53.1

CH_2-SO_3^-(环)：51.1；51.3

CH_2-SO_3 ：45.2

CH-CH_2-SO_3^-：36.0；36.8

CH-CH_2-SO_3^-：33.0；32.9

CH_2 ：20.5；21.1

甲基二烯丙基-3-磺基丙基-内铵铵盐（参见DD-WP 200 739）在PH值2.5，与2摩尔量亚磺酸氢盐及4摩尔%过硫酸盐按上法进行磺环合亚磺酸化反应所得产物显有同样的核磁共振^{13}C谱。

实施例63

按例62操作，将0.2摩尔甲基三烯丙基氯化铵，0.6摩尔亚硫酸氢钠溶液及14克33%氢氧化钠溶液混合成PH值为5.4的均匀混合液，然后往其中一次加入4摩尔%过硫酸钾，反应产物中磺内铵-亚磺-磺酸盐占2／3 磺内铵-磺酸盐占1／3。

实施例64

按例62操作，将0.2摩尔甲基三烯丙基氯化铵溶液，0.7摩尔亚硫酸氢钠溶液及2.8克37%盐酸混合成均匀溶液。往其中一次加入4摩尔%过硫酸铵。反应产物中除约5%少量磺内铵磺酸盐外，磺内铵-亚磺酸-磺酸盐与磺内铵-二亚磺酸-磺酸盐得量几乎相等。

实施例65

此例表明过硫酸盐与其他氧化剂如空气共同使用时引发磺环合亚磺酸化反应的可能性。所加过硫酸盐量少至约1摩尔%。与例62不同的是反应时间延长至完全转化为止。

如例62在一附加装备有通气管的磺化烧杯内，仍按该例所述方法由0.2摩尔甲基三烯丙基氯化铵溶液及0.61摩尔亚硫酸氢钠溶液制备成PH值为4.3的起始溶液。在激烈搅拌下通入缓慢的空气流，使空气成连续的细小气泡。同时一次加入333毫克（0.7摩尔%）先溶于2克水的过硫酸钠。当过硫酸盐一加入原为淡黄色的溶液立即呈浅橙色，3分钟后又重新恢复原色。开始反应后16分钟期间内反应温度从25℃升高到50.5℃。此最高温度由激烈搅拌而逐渐下降。

用此氧化混合物进行的放热磺环合亚磺酸化反应的总的时间历程表列如下：

时间（分钟）	0	1	1.5	2	5	11	16	20	80	140
温度（℃）	25	40	43	45	48	50	50.5	50	37	30

温度达最高点时仍未转化完全，约4小时后才能从核磁共振^1H谱证明三烯丙基铵盐不存在。反应液的PH值在反应终了后升高至5.2反应混合物的组成如例62。

例66

十四烷基三烯丙基溴化铵行磺环合亚磺酸化反应成1－十四烷基－1－(3′－磺基)－丙基－3－亚酸磺甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵二钠盐(通式I中$R^1=-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$；$R^2=C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$，$R^4=R^5=H$)

如例62操作，使由0.1摩尔十四烷基三烯丙基溴化铵及0.3摩尔亚硫酸氢钠所成PH值为4.5的均匀溶液，与4摩尔%过硫酸钾反应。中和后的澄清反应液可进一步反应，或在需要时浓缩至干，用乙醇／水(2：1)提取亚磺酸化反应产物以与无机盐分开。提取物由乙醇／水重结晶，在高于270℃时分解。

例67

十二烷基／十四烷基氨羰甲基－三烯丙基氯化铵行磺环合亚磺酸化反应成1－十二烷基／十四烷基－氨羰甲基－1－(3′－磺酸)丙基－3－亚磺酸甲基－4－磺甲基－四氢吡咯内铵二钠盐(通式I中$R^1=-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_2-CO-NH-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$)

按例65操作，将由三烯丙胺，氯化乙酸甲酯及十二烷基／十四烷基胺混合物(椰子胺Cocosamin组分比1：1)制得的十二烷基／十四烷基氨羰甲基－三烯丙基氯化铵制成磺内铵－亚磺酸盐－磺酸盐混合物。

反应液经乙醇／水(1：1)提取所得产物，再用乙醇／水重结晶，在212℃熔融分解。

例68

由甲基三烯丙基氯化铵制1－甲基－1－(3′－磺酸)－丙基－

3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵二钠盐（通式I中$R^1=-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_3$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$）

在一具搅拌器，回流冷却器，滴液漏斗及温度计的磺化烧杯中，将95.2克（0.2摩尔）39.48%甲基三烯丙基氯化铵水溶液，160.1克（0.6摩尔）39%工业亚硫酸氢钠水溶液，其含铁量为9毫克／摩尔溶液，以及三滴33%氢氧化钠溶液彼此混合成均匀溶液，其PH值为4.5（玻璃电极）。向如此制备成的淡黄色起始液中加由47.62克（0.2摩尔）及71.4克水制成的40%过硫酸钠水溶液。2.5分钟后，已加入50%量的过硫酸盐溶液，淡橙色的混合物由23℃升高到101℃并沸腾。氧化剂加入速度应使反应温度因沸腾降温而下降。

在进一步增加硫酸盐溶液剂量时反应混合物颜色变浅，3.5分钟后终于实际上成为无色。

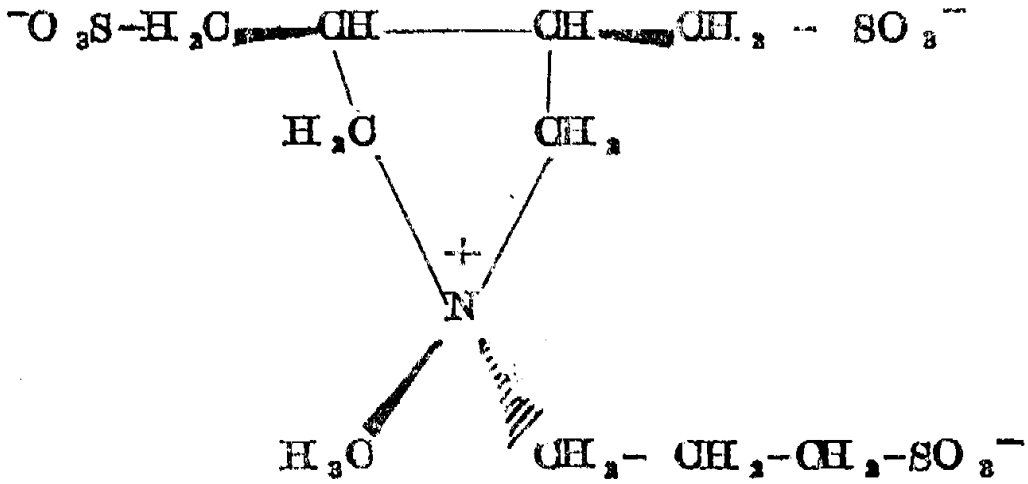
下表表明氧化剂添加的剂量相下放热反应的时间历程：

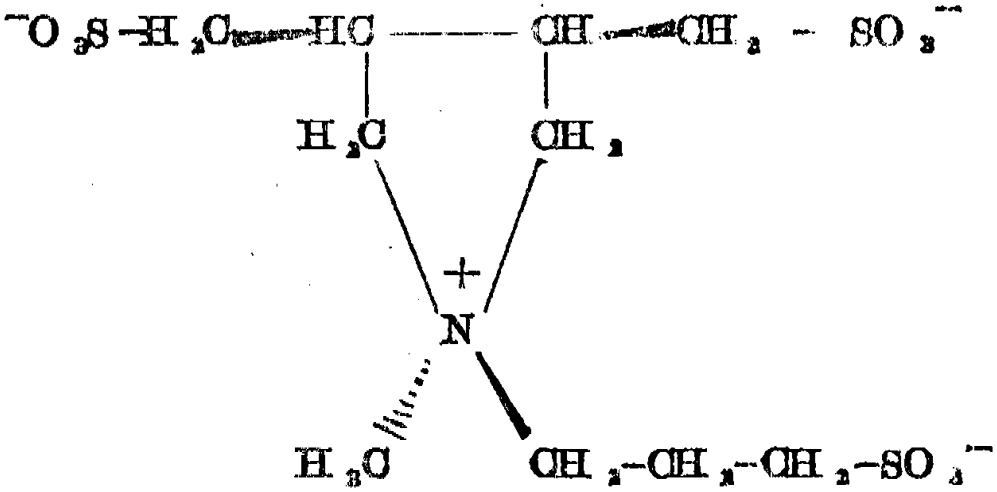
时间（分钟）	0	1	2	2.5	3	3.5
温度（℃）	23	80	93	101	101	100

由反应溶液的核磁共振^1H谱可知甲基三烯丙基氯化铵进行磺化的量。

除磺内铵三磺酸盐及磺内铵磺酸盐外磺内铵二磺酸盐的产率为50至60%。

强酸性反应液用33%氢氧化钠中和后，由于所用工业亚硫酸氢钠溶液中所含铁盐成为氢氧化三铁而成絮状物沉出，可与结晶析出的大部分硫酸钠过滤除去。无色滤液的核磁共振^{13}C谱表明碳原子的化学位移双重化，故存在下示结构异构体：





N–CH_2（环）	:	69.0; 69.5
N–CH_2	:	66.5; 63.6
N–CH_3	:	53.2
CH_2–SO_3^-（环）	:	51.0
CH_2–SO_3^-	:	49.2
CH	:	36.6; 35.8
CH_2	:	21.2; 20.7

甲基－二烯丙基－3－磺丙基－内铵铵盐（参见DD－WP 200739）在PH值为2.5时与2摩尔量的亚硫酸氢盐及1摩尔量的过

硫酸盐按上述方法行磺化反应得到的产物具有相同的核磁共振13C谱。

例69

按例68操作，将0.2摩尔甲基-三烯丙基氯化铵溶液，0.6摩尔亚硫酸氢钠溶液及14克33%氢氧化钠溶液混合PH为5.5的均匀溶液，然后逐渐加入0.2摩尔40%过硫酸钠溶液。所得反应产物中磺内铵二磺酸盐占2／3，磺内铵磺酸盐占1／3。

例70

按例68操作，将0.2摩尔甲基三烯丙基氯化铵溶液，0.7摩尔亚硫酸氢钠溶液及2.8克37%盐酸混合成PH为3.0的均匀溶液，逐渐加入0.3摩尔40%过硫酸钠溶液，反应产物除约5%少量磺内铵磺酸盐外，磺内铵二磺酸盐及磺内铵三磺酸盐约占同等份量。

例71

此例表明氧化剂配伍的适用性。

按例68操作，由甲基三烯丙基氯化铵，亚硫酸氢钠及氢氧化钠制成PH为4.5的均匀起始溶液，先在约1.5分钟内加15摩尔%50%过硫酸铵溶液，然后加85摩尔%30%过氧化氢，加时的速度应使放热反应因沸腾耗热而得以控制，为此尚需2分钟。产物的组分一如例68中所述。

当欲将磺化反应产物完全与伴随的无机盐分开可按如下操作：

将上面所得反应溶液浓缩至干，盐性残渣用足够量的浓盐酸充分处理，滤去不溶的钠盐将磺内铵二磺酸的盐酸溶液减压蒸发，所余残渣加乙醇可使磺酸沉出。

例 7 2

从十四烷基三烯丙基溴化铵制1—十四烷基－1—(3′－磺酸)丙基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵二钠盐(通式I中$R^1=-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$；$R^2=C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$)

按前述例操作，用0．1摩尔十四烷基三烯丙基溴化铵及0．3摩尔亚硫酸氢钠组成的PH值为4．5的溶液与过硫酸钠反应，中和澄清的反应液，必要时浓缩至干，用乙醇／水(2：1)提取可将磺化反应产物与无机盐分开，用乙醇／水重结晶的产物在温度高于284℃时分解。

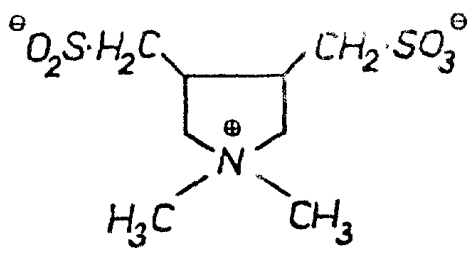
例 7 3

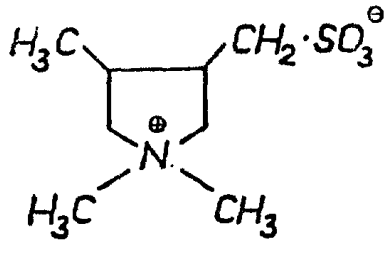
1－十二烷基／十四烷基氨羰甲基－1—(3′－磺酸)丙基－3，4－二磺甲基－四氢吡咯内铵二钠盐(通式I中$R^1=-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$；$R^2=CH_2-CO-NH-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$；$R^3=-CH_2-SO_3^-$；$R^4=R^5=H$)

按例71操作，用三烯丙基胺，氯代乙酸甲酯及十二烷基／十四烷基胺混合物(椰子胺Cocosamin组分比约1：1)制成十二烷基／十四烷基氨羰甲基－三烯丙基氯化铵，使之转化成磺内铵二磺酸盐混合物。用33%氢氧化钠溶液中和后浓缩至干，磺内铵二磺酸盐混合物可用乙醇／水(重量比2：1)提取并从乙醇／水重结晶，反应产物于234℃分解。

说　明　书　附　图

图 1


$^{\ominus}O_2S{\cdot}H_2C$
$CH_2{\cdot}SO_3^{\ominus}$
$\oplus$
N
H_3C
CH_3


H_3C
$CH_2{\cdot}SO_3^{\ominus}$
$\oplus$
N
H_3C
CH_3

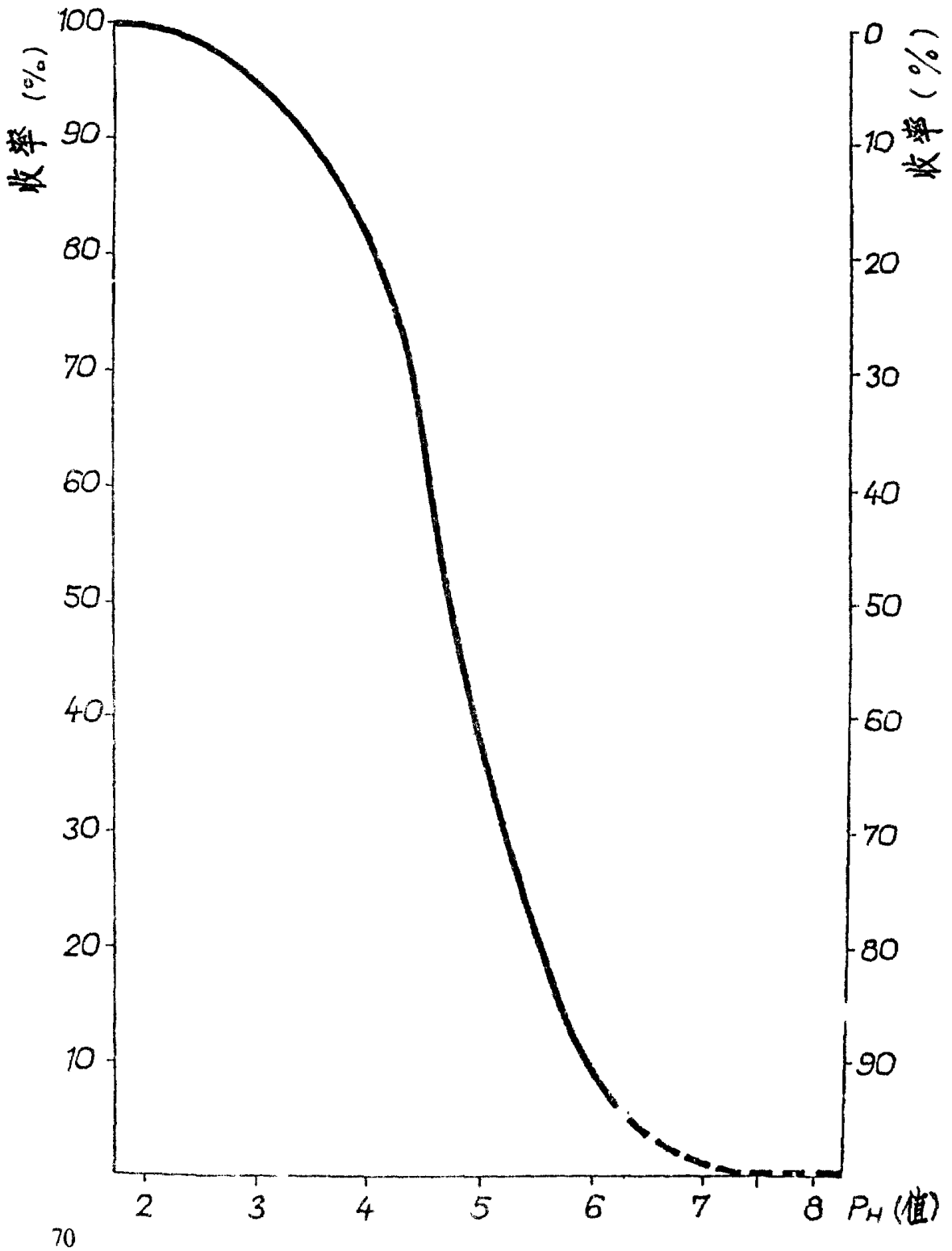

收率（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
收率（%）
2
3
4
5
6
7
8
P_H（值）

图 2

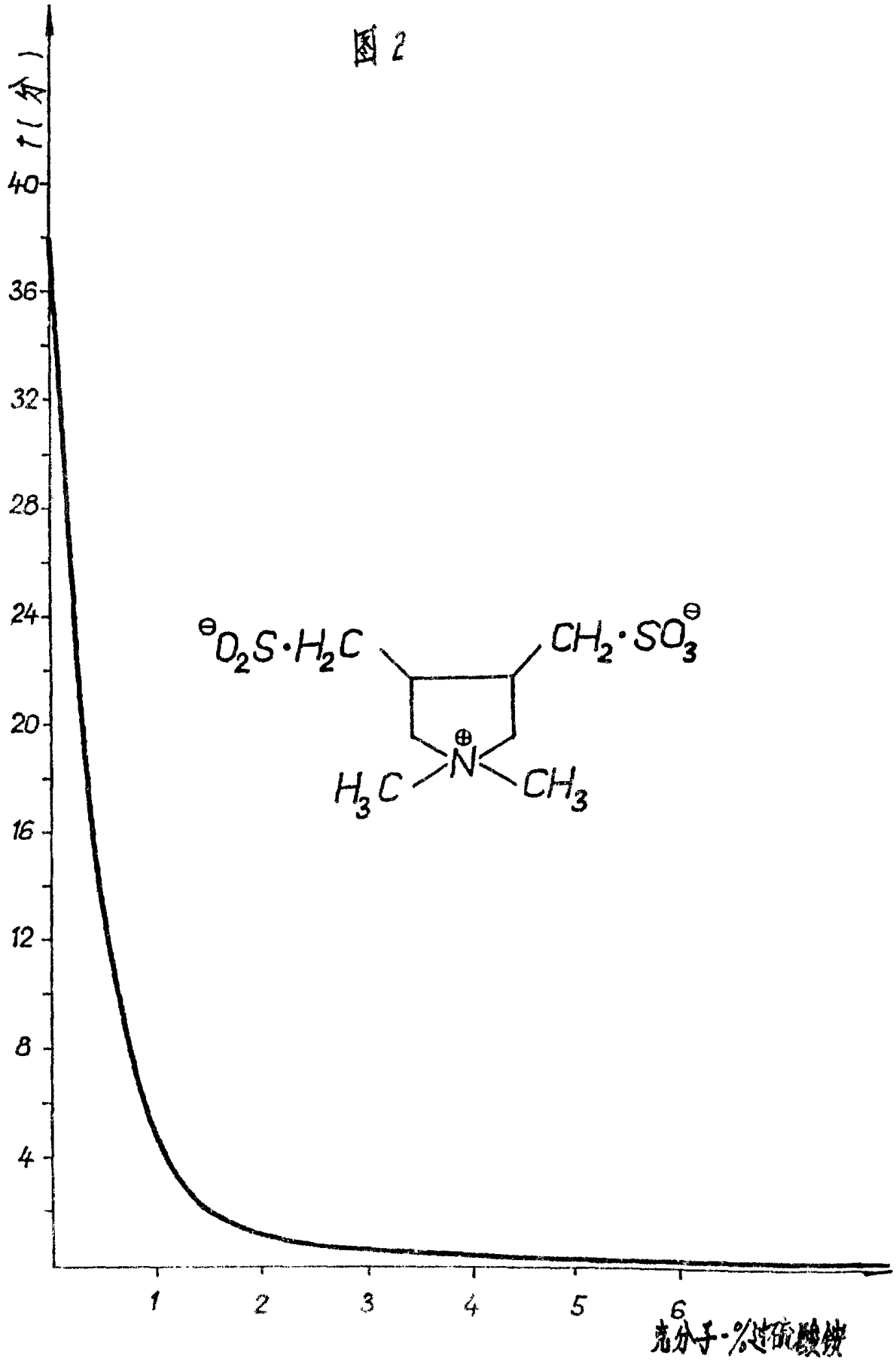
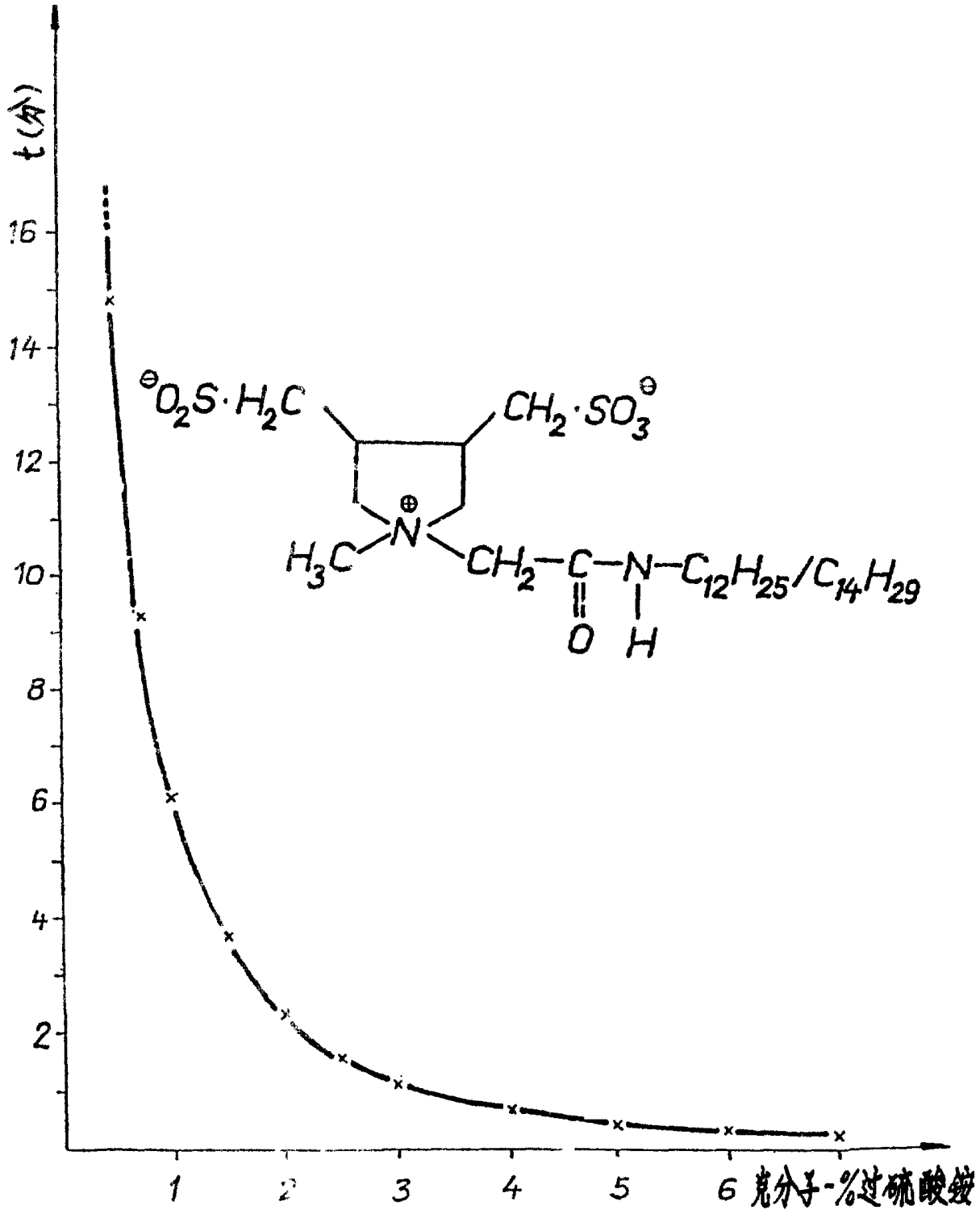

t(分)
40
36
32
28
24
20
16
12
8
4
1
2
3
4
5
6
克分子-%过硫酸铵
$^{\ominus}O_2S\cdot H_2C$
$CH_2\cdot SO_3^{\ominus}$
$\oplus N$
H_3C
CH_3

图 3


t(分)
16
14
12
10
8
6
4
2
1
2
3
4
5
6
克分子-%过硫酸铵
$^{\ominus}O_2S\cdot H_2C$
$CH_2\cdot SO_3^{\ominus}$
H_3C
$CH_2-C-N-C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$
O
H