

Wirtschaftspatent

Ereilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0154 444

Int.Cl.³

3(51) C 07 D207/03

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(1)	WP C 07 D/ 222 563	(22)	11.07.80	(45)	24.03.82
-----	--------------------	------	----------	------	----------

- (1) ADW DER DDR;DD;
 (2) OHME, ROLAND,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;BALLSCHUH, DETLEF,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;
 RUSCHE, JOCHEN,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;SEIBT, HORST,DR.RER.NAT., DIPL.-CHEM.;DD;
 GENEIS, KRISTINA,DIPL.-CHEM.;KRETZSCHMAR, GUENTER,PROF.DR., DIPL.-ING.;DD;
 (3) siehe (72)
 (4) ADW DER DDR, INSTITUT FUER CHEMISCHE TECHNOLOGIE, BFSN, 1199 BERLIN, RUDOWER
 CHAUSSEE 5
-

14) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NEUER SULFOBETAINE

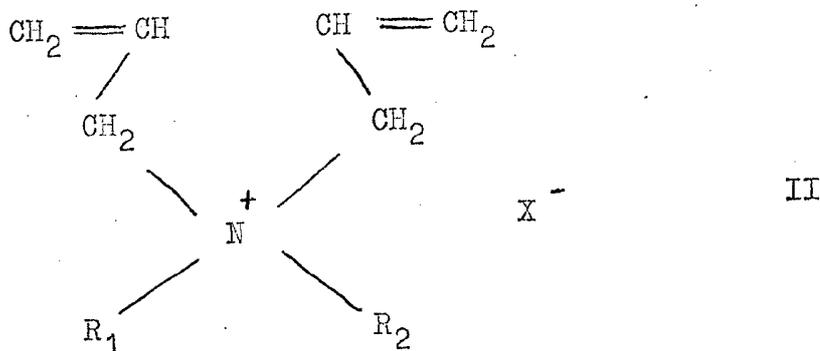
17)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cyclischer Sulfobetaine eines substituierten Sulfomethylpyrrolidiniumbetaintyps. Dialkylammoniumverbindungen werden unter guter Durchmischung und bei milden Reaktionsbedingungen in Gegenwart von katalytisch wirkenden Uebergangsmetallionen der 1., 5., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodischen Systems und Initiatoren bei pH 2-9 mit Salzen der schwefligen Säure umgesetzt. Das Verfahren ist technologisch einfach durchführbar, erfordert nur wenig Energie und die erfindungsgemäßen Verbindungen entstehen selektiv in fast quantitativer Ausbeute. Weitere Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß keine cancerogenen Alkylantien verwendet werden, technische Chemikalien und Leitungswasser einsetzbar sind und kaum Nebenprodukte entstehen. Die Substanzen sind vielseitig anwendbar, z. B. als leitfähige Beschichtungs- und Antistatikmaterialien. Anionisch substituierte Verbindungen besitzen darüber hinaus wertvolle Tensideigenschaften und eine ausgezeichnete Waschkraft bei niederen Temperaturen.

statikmittel für Kunststoffformmassen und als Beschichtungsmittel für Oberflächen aller Art, z. B. von Folien und Geweben. Sie können eingesetzt werden als Emulgatoren und Flotationsmittel, als Färbehilfsmittel und wegen ihrer ausgezeichneten Waschkraft bei niederen Temperaturen als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln für energiesparende Waschprozesse. Einige Vertreter dieser neuen Stoffklasse besitzen ein außergewöhnliches Schaumbildungsvermögen, so daß sie zur Herstellung von trockenen Reinigungsschäumen verwendbar sind. Diese Sulfobetaine sind gut mischbar mit anderen oberflächenaktiven Stoffen; z. B. mit den Nonionics. Ihre gute Löslichkeit in nichtwässrigen Systemen eröffnet Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung von stabilen OW- und WO-Emulsionen oder - in Kombination mit biologisch aktiven Stoffen - zu Mitteln mit verbessertem Gebrauchswert; z. B. zu verbesserten Pflanzenschutzmitteln. Sie sind ferner verwendbar als Additive in Ölen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Sulfobetaine bekannt, bei denen das Kation nicht Bestandteil eines Ringsystems ist. Diese werden vorzugsweise durch Alkylierung von tertiären Aminen mit Derivaten von Hydroxyalkansulfonsäuren gewonnen (Parris, Weil, Linfield, J. Amer. Oil Chem. Soc. 53 (1976) 97; DD-PS 139719). In erster Linie dient jedoch das Propansulton zur Einführung eines Sulfo-propylrestes (DE-AS 2431031; DE-AS 2409412). Neben der nachteiligen Vielstufigkeit dieser Verfahren besteht bei dem gebräuchlichsten Verfahren mit Propansulton ein weiterer Nachteil darin, daß Propansulton als gefährliches Cancerogen erkannt wurde und sich daraus notwendige, aufwendige Vorsichtsmaßnahmen ableiten (H. Druckrey u. Mitarb., Z. Krebsforschung 75 (1970) 69; Reg. of Toxic Effects of Chem. Subst., Nat. Inst. for Occupational Safety and Health, Maryland, U. S. 1975). Weiter wurde zur Synthese von Sulfobetainen von Linfield u. Mitarbeiter vorgeschlagen, an Trialkylallylammoniumsalze Hydrogensulfit anzulagern (J. Am. Oil Chem. Soc. 53 (1976) 60; 55 (1978) 87). Die Nachteile des Verfahrens bestehen darin,

in der R_1 Wasserstoff, geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit C_1 bis C_{22} oder einen Benzylrest und R_2 geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit C_1 bis C_{22} bedeuten, wobei die Reste R_1 und R_2 gleich oder verschieden oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, gegebenenfalls über Sauerstoff, einen heterocyclischen Ring bilden können, indem erfindungsgemäß eine Diallylammoniumverbindung der allgemeinen Formel II,



in der R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben und X^- ein Anion ist, in Lösung mit einem Salz der schwefligen Säure in Gegenwart von Ionen der Übergangsmetalle der 1., 5., 7. oder 8. Nebengruppe des PSE und Initiatoren umgesetzt werden.

Die Umsetzung erfolgt unter guter Durchmischung, bei Temperaturen von 10 - 80 °C und in einem pH-Bereich von 2 - 9.

Es wurde gefunden, daß überraschenderweise die genannten Diallylammoniumverbindungen einmal Hydrogensulfit addieren und zum anderen gleichzeitig eine Cyclisierung eintritt. Dabei erfolgt eine 1,7-Addition des Hydrogensulfits an das Diallylammoniumsystem, wobei gleichzeitig mit der Neuknüpfung der C-S- und der C-H-Bindung unerwarteterweise noch eine ringschließende C-C-Verknüpfung zwischen den Atomen 2 und 6 eintritt.

Von bereits beschriebenen Olefin-Sulfit-Additionsverfahren (z. B. in DE-OS 2 331 515), bei denen Hydrogensulfit an vicinale C=C-Doppelbindungen angelagert wird, unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren damit wesentlich

1) durch den Einsatz von Substanzen mit einer Diallylammoniumstruktur, die gegenüber bisher eingesetzten Olefinen eine er-

heblich unterschiedliche Elektronenkonfiguration und Reaktivität aufweisen, und

2) durch die Einführung einer Sulfonsäuregruppe, bei der eine Sulfocyclisierung erfolgt.

Aus J. Am. Oil Chem. Soc. 53 (1976), 60 ist die Möglichkeit des Einsatzes von Allylammoniumsalzen in radikalischen Additionsreaktionen unter wesentlich drastischeren Bedingungen (Druck, höhere Temperatur, lange Reaktionszeit) zwar bereits bekannt, es war jedoch nicht zu erwarten, daß bei Diallylammoniumverbindungen mit Hydrogensulfit eine 1,7-Addition und außerdem eine Cyclisierung eintreten würde.

Die Reaktion erfordert die Anwesenheit von Initiatoren, vorzugsweise Luftsauerstoff.

Als Diallylammoniumverbindungen können solche eingesetzt werden, die als Anion Halogenide, Hydrogensulfit, Methosulfat, Hydrogensulfat oder ein Äquivalent Sulfit oder Sulfat haben. Als Lösungsmittel für die Diallylammoniumverbindungen eignen sich neben Wasser auch Alkohole bzw. Alkohol-Wassergemische. Von den Ionen der Übergangsmetalle eignen sich besonders solche wie Cu^{++} , V^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{+++} , Co^{++} oder Ni^{++} .

Die Katalysatormetalle können als Salze oder Oxide zugesetzt werden oder in Kontakt mit metallischem Cu, Fe, Ni oder Legierungen bei Lufteinwirkung auf das Reaktionsmedium eingebracht werden.

Die Sulfobetainbildung erfolgt mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit vorzugsweise im pH-Bereich 4 - 8.

Man arbeitet gewöhnlich bei 20 - 50 °C. In Fällen, in denen eine zu geringe Löslichkeit der Diallylverbindungen es erfordert, wird bei höheren Temperaturen umgesetzt (bis 80 °C).

Wirksamkeit und pH-Abhängigkeit der Homogenkatalyse zeigen ähnliches Verhalten, wie es für die Sulfitoxidation in wässriger Lösung bekannt ist (A. Huss, J. Amer. chem. Soc. 100, (19) 6252 (1978)). Deshalb ist mit hoher Wahrscheinlichkeit das Sulfitanionradikal für die Reaktionsauslösung verantwortlich.

Es sind außerordentlich geringe Katalysatormengen erforderlich. Da die Sulfitoxidation nachweislich schon durch so geringe

Mengen wie 10^{-8} Grammatom/Liter eines Übergangsmetall katalysiert wird, sind für präparative Zwecke Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-4} Grammatom/Liter völlig ausreichend. In den meisten Fällen, beim Arbeiten mit Leitungswasser und/oder mit technischen Chemikalien sowie bei Verwendung metallischer Geräte und Vorrichtungen sind genügende Mengen an Fe^{+++} und anderen Schwermetallen vorhanden, um die Reaktion auszulösen. Durch Blockierung der Schwermetalle als Sulfid oder Mercaptid oder durch starke Komplexbildung (Äthylendiamintetraessigsäure) läßt sich die Homogenkatalyse jedoch ausschalten. Der erforderliche pH-Bereich kann durch Pufferung oder durch Einleiten von Schwefeldioxid in die Reaktionslösung gehalten werden. Die Reaktion kann in diesem Fall zweckmäßigerweise auch unter Druck erfolgen. Vorteilhaft ist die Pufferung durch ein Gemisch von Alkali- oder Ammoniumhydrogensulfit mit Alkali- bzw. Ammoniumsulfit.

Neben der pH-Regulierung wird bei Verwendung von zusätzlichem Sulfit auch gleichzeitig der Verlust ausgeglichen, der durch die Nebenreaktion der Sulfatbildung eintritt.

Der im Verlaufe der Reaktion eintretende Verbrauch der HSO_3^- -Ionen hat eine Erhöhung des pH-Wertes zur Folge. Die Oxidation von HSO_3^- zu HSO_4^- bewirkt jedoch eine pH-Erniedrigung, so daß die Pufferkapazität des Reaktionsgemisches begrenzt werden kann. Die Sulfobetainbildung verläuft im Temperaturbereich von $20 - 40^\circ\text{C}$ in kurzen Reaktionszeiten (15 - 60 Minuten) in meist quantitativen Ausbeuten, wenn man zur Vermeidung der Cyclopolymerisation sowohl die Lösung der Diallylverbindung als auch das Hydrogensulfit bei konstantem pH-Wert gleichzeitig in das Reaktionsgemisch einträgt. Während der Reaktion wird Luft oder Sauerstoff eingeleitet und durch lebhaftes Rühren im Reaktionsgemisch verteilt. Luftausschluß führt zum Abbruch der Reaktion.

Als Lösungsmittel dient vorzugsweise Wasser. Wenn Löslichkeits-eigenschaften der Substrate es erfordern, kann mit Wasser-Alkohol-Gemischen gelöst werden, wobei sich Propanol-2 als besonders günstiges Lösungsmittel erweist. Bei einem Mischungsverhältnis Wasser-Isopropanol 30 : 70 ist die Sulfitlöslichkeit

noch ausreichend; Alkohole, speziell Isopropanol, dienen gleichzeitig als Schaumregulatoren.

Die als Ausgangsmaterial benötigten Diallylammoniumsalze werden in einfacher Weise entweder aus Aminen durch Allylierung oder aus Diallylaminen durch Alkylierung gewonnen, wobei vielfach auf die Isolierung und Reindarstellung verzichtet werden kann; oft wird ohne Isolierung von Zwischenprodukten die cyclisierende Sulfonierung vorgenommen.

Zweckmäßig verfährt man so, daß sowohl die Lösung der Diallylammoniumverbindung als auch die Lösung der Salze der schwefligen oder dischwefligen Säure allmählich und gleichzeitig dem Reaktionsgemisch zudosiert werden. Um einen zu großen Überschuß von als Puffer eingesetztem Sulfit zu vermeiden, kann man auch unter pH-Kontrolle arbeiten, wobei zu empfehlen ist, eine kleine Menge neutrales Sulfit zu Beginn des Zutropfens vorzulegen. Anstelle von Luftsauerstoff kann die Reaktion auch mit herkömmlichen radikalischen Initiatoren eingeleitet werden, beispielsweise durch Zusatz von Ammoniumpersulfat, Nitraten, Nitriten, Wasserstoffperoxid oder durch organische Peroxide und Hydroperoxide. Diese Arbeitsweise bringt jedoch in der Regel keine Vorteile wegen des höheren Aufwands; beim Arbeiten mit schäumenden Reaktionsgemischen kann der Einsatz solcher Initiatoren jedoch von Vorteil sein. Auch der gleichzeitige Einsatz von Radikalinitiatoren und begrenzten Sauerstoffmengen kann von Vorteil sein, wenn schäumende Substrate ohne schaubremsende Zusätze verarbeitet werden sollen. Die Initiierung durch UV- oder Gammastrahlung ist ebenfalls möglich.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß

- milde Reaktionsbedingungen angewendet werden
- die Reaktionszeiten kurz sind
- der Energiebedarf klein ist
- der Einsatz von Ausgangsprodukten technischer Reinheit möglich ist
- die Selektivität der Reaktion hoch ist
- die Ausbeuten sehr hoch sind
- die Herstellung bisher unbekannter Substanzen möglich ist und
- vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für die herstellbaren Sulfobetaine bestehen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 a

1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ in der allgem. Formel

Dimethyldiallylammoniumchlorid wurde durch Umsetzung von Dimethylamin mit Allylchlorid in Gegenwart von Natronlauge gewonnen.

Man bereitet folgende Lösungen:

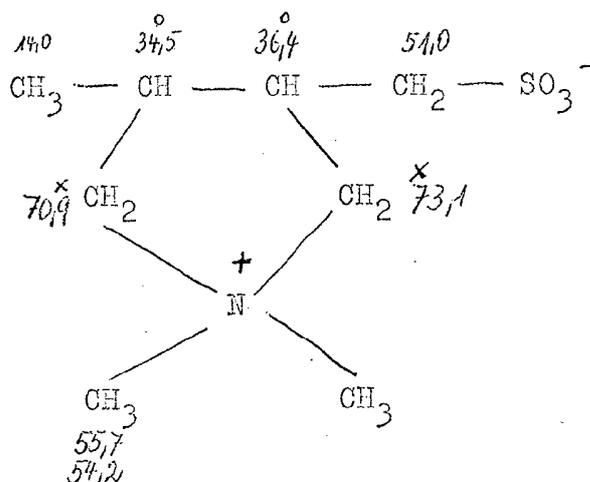
1. 307 g (1 Mol) 52,6 proz. wässrige technische Dimethyldiallylammoniumchloridlösung mit 4,85 % NaCl-Gehalt werden mit Leitungswasser (10^{-6} Grammatom Fe^{+++} /Liter) auf 450 ml Lösung verdünnt.
2. 95 g (0,5 Mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Natriummetabisulfit) und 63 g (0,5 Mol) Natriumsulfit Na_2SO_3 werden in Leitungswasser gelöst und auf 450 ml aufgefüllt.
3. 12,6 g (0,1 Mol) Natriumsulfit Na_2SO_3 werden mit Leitungswasser gelöst und auf 600 ml aufgefüllt.

In einem mit Rührer, Tropftrichtern, Gaseinleitungsrohr und Thermometer versehenen Sulfierkolben wird die Lösung 3. vorgelegt. Aus 2 Tropftrichtern tropft man nun simultan Lösung 1. und 2. im Verlaufe von 65 Minuten zu, beginnend bei einer Starttemperatur von 18°C . Während des Zutropfens wird Luft eingeleitet und durch heftiges Rühren eine weiß-milchige Emulsion von Luftbläschen erzeugt, was wesentliche Voraussetzung für eine rasche Umsetzung ist. Im Verlaufe der gesamten Zutropfzeit steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf $44,6^\circ\text{C}$ an, der pH-Wert hält sich während der gesamten Reaktionsdauer zwischen 8 und 7. Nach weiteren 10 Min. ist die Temperatur auf 43°C abgefallen, wodurch sich das Ende der Umsetzung zu erkennen gibt. Der Umsatz ist zu diesem Zeitpunkt quantitativ, wie durch NMR-Spektroskopie am Verschwinden der Allylprotonensignale erkennbar ist.

Jodometrische Rücktitration des unverbrauchten Sulfitanteils ergibt 0,47 Mol unverbrauchtes SO_3^{--} .

Wenn man die Reaktionslösung zur Trockne einengt, erhält man ein farbloses Gemisch des Sulfobetains mit Natriumsulfit, Natriumsulfat und Natriumchlorid, aus dem das Sulfobetain mit Äthanol nicht extrahiert werden kann; eine Abreicherung der Neutralsalze kann jedoch erreicht werden, wenn man einengt, von den ausgefallenen Salzen abtrennt und dann die Sulfobetainlösung weiter zur Trockne einengt oder mit Äthanol fällt. Das Sulfobetain kristallisiert in glänzenden Blättchen. Schmp.: beginnende Zers. ab 275 °C.

Das Produkt zeigt folgendes ^{13}C -NMR-Spektrum (D_2O , externer Standard TMS)



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

x; o: chemische Verschiebungen können vertauscht sein.

Die N-CH_3 -Gruppen sind nicht äquivalent.

^1H -NMR-Spektrum in D_2O ; innerer Standard Natriumtrimethylsilylpropansulfonat (TMSPS). Chemische Verschiebung, τ -Werte in ppm:

d 8,90	$J = 6,5 \text{ Hz}$, Ring- CH_3
s 6,69; s 6,78	N-CH_3 , nichtäquivalent
m 5,8 - 7,2	Ringprotonen und $-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$

Beispiel 1 b

1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

Arbeitsweise bei molarem Einsatz von Hydrogensulfit, 0,1 Mol Natriumsulfit in einem Arbeitsvolumen von 1000 ml/Mol:

In einem mit Rückflußkühler und Lufteinleitungsrohr versehenen Rührkessel wird eine Lösung von 0,756 kg (3 Mol)

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 10,8 l Leitungswasser vorgelegt.

Zu dieser Lösung tropft man simultan 9,21 kg (30 Mol)

52,6 proz. wässrige Lösung des Dimethyl-diallyl-ammonium-chlorids, der man noch 630 g Wasser zusetzt (insgesamt 9,15 l Lösung), und 9,15 l einer Lösung von 2,85 kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (15 Mol) in Leitungswasser zu. Während des Zutropfens wird in lebhaftem Ströme Luft in die Reaktionslösung geleitet und heftig gerührt, um eine möglichst feine Verteilung des Sauerstoffs zu erzielen. Ausgehend von einer Starttemperatur von 25 °C wird innerhalb von 2 Stunden zugetropft und eine Endtemperatur von 52 °C erreicht. Nach einer Nachreaktionszeit von 15 Min. wird durch Absinken der Temperatur das Ende der Umsetzung angezeigt. Der Umsatz ist zu diesem Zeitpunkt quantitativ, wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie am Verschwinden der Allylprotonensignale nachweisbar ist.

Bei dieser Arbeitsweise entsteht als Nebenprodukt das Cyclopolymere in einer Menge von 6,6 % d. Th.; kenntlich an einem Multiplett des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bei $\tau = 8,25 - 8,72$ ppm.

Beispiel 1 c

1,1,3-Trimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ in der allgem. Formel I

Reaktionsauslösung durch Redoxkatalyse:

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr werden 12,6 g (0,1 Mol) Na_2SO_3 und 3,8 g (0,02 Mol)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 1600 ml Leitungswasser gelöst. Dann werden zwei wässrige Lösungen von je 400 ml hergestellt; die eine wird aus 307,4 g (1 Mol) 52,6 proz. technischer Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, 4,56 g (0,02 Mol) Ammoniumperoxodisulfat und Leitungswasser, die andere aus 95 g (0,5 Mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 63 g (0,5 Mol) Na_2SO_3 und Leitungswasser bereitet.

Unter Rühren und unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff tropft man aus zwei Tropftrichtern simultan die bereiteten Lösungen im Verlaufe von 65 Min. zu, wobei sich das Reaktionsgemisch von 22° auf 35,5 °C erwärmt. Während der Umsetzung hält sich der pH-Wert im Bereich 7. Eine unmittelbar nach der Umsetzung entnommene Probe zeigte quantitativen Umsatz ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum); das Spektrum war identisch mit dem eines Produktes nach Beispiel 1 a.

Beispiel 2 a

1,3-Dimethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$ in der allgem. Formel I

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Thermometer werden 1,26 g (0,01 Mol) Na_2SO_3 in 60 ml Leitungswasser gelöst. Unter heftigem Rühren und unter gleichzeitigem Einleiten von Luft tropft man aus 2 Tropftrichtern gleichzeitig eine Lösung von 9,5 g (0,05 Mol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 6,3 g (0,05 Mol) Na_2SO_3 in insgesamt 45 ml Lösung sowie eine Lösung von 14,75 g (0,1 Mol) Methyldiallylaminhydrochlorid in 45 ml Leitungswasser im Verlaufe von 16 Min. zu, wobei sich das Reaktionsgemisch von 20 auf 26 °C erwärmt. Absinken der Temperatur zeigt das Ende der Reaktion an. Der pH-Wert hält sich während der Umsetzung zwischen 8 und 7. Der Umsatz ist zum Zeitpunkt des Absinkens der Temperatur quantitativ, wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gezeigt werden kann (Verschwinden der Allyl-Protonen).

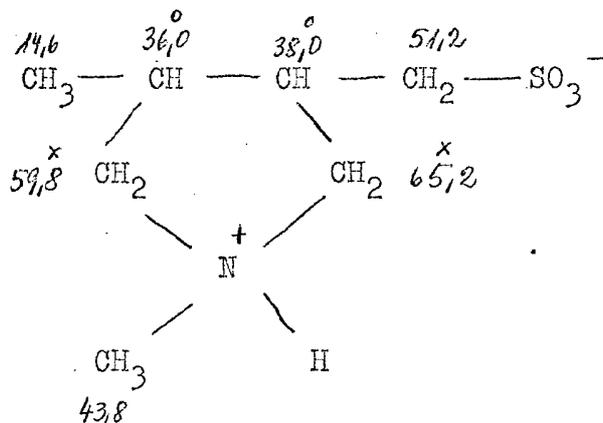
Die Substanz kristallisiert beim Einengen der Lösung zusammen mit den Neutralsalzen in farblosen Kristallen aus, unlöslich in Äthanol.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2O ; innerer Standard Natrium-trimethylsilylpropansulfonat (TMSPS). Chemische Verschiebung, τ -Werte in ppm:

d 8,97	$J = 7 \text{ Hz}$	Ring- CH_3
s 7,04		N- CH_3
m 5,9 - 7,5		Ringprotonen und $-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$

Beispiel 2 b

Man verfährt wie in Beispiel 2 a beschrieben, löst die Ausgangsprodukte jedoch in destilliertem Wasser und fügt als Katalysator $0,375 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ hinzu (10^{-5} Grammatom/l). Bei gleichem Reaktionsverlauf erhält man quantitativen Umsatz. Das Produkt zeigt folgendes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (in D_2O , externer Standard TMS):



Die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen für die cis-Form in ppm;
 x; o : chem. Verschiebungen können vertauscht sein.

Beispiel 3

1-Benzyl-3-methyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$ in der allgem. Formel I

Man verfährt wie in Beispiel 2a beschrieben und setzt als Diallylammmoniumverbindung $22,4 \text{ g}$ ($0,1 \text{ Mol}$) Benzyl-diallylamin-hydrochlorid ein. NMR-spektroskopisch kann vollständiger

Umsatz nachgewiesen werden.

Das Produkt zeigt in D_2O (externer Standard TMS) folgende Protonensignale (τ -Werte):

m 6,3 - 7,2	Ringprotonen, $CH_2-SO_3^-$
s 5,66	Phenyl- CH_2
s 2,5	C_6H_5
d 9,045	J = 7 Hz Ring- CH_3

Beispiel 4

1,3-Dimethyl-1-octyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$R_1 = CH_3$; $R_2 = C_8H_{17}$ in der allgem. Formel I

Methyl-n-octyl-diallylammoniumbromid wurde hergestellt durch Umsetzung von Methyl-diallylamin mit n-Octylbromid. In einem Becherglas mit Rührer, Thermometer und Lufteinleitungsrohr werden 2,52 g (0,02 Mol) Natriumsulfit sowie 14 mg ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ als Katalysator in 300 ml destilliertem Wasser gelöst. Dann stellt man mit destilliertem Wasser zwei Lösungen von je 370 ml Lösung her. Die eine wird aus 19 g (0,1 Mol) Natriummetabisulfit und 12,6 g Natriumsulfit (0,1 Mol), die andere aus 60,8 g (0,2 Mol) Methyl-n-octyl-diallyl-ammoniumbromid hergestellt. Unter heftigem Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Luftsauerstoff tropft man aus 2 Tropftrichtern die bereiteten Lösungen im Verlaufe von 50 Minuten zu, wobei sich das Reaktionsgemisch von 18 auf 25,5 °C erwärmt. Während der Umsetzung hält sich der pH-Wert im Bereich 7. Nach weiteren 10 Min. fällt die Reaktionstemperatur ab. Der Umsatz ist zu diesem Zeitpunkt schon quantitativ (1H -NMR). Man dampft ein und extrahiert aus dem festen Salzkuchen das Sulfobetain mit Äthanol. Durch Umkristallisation des Extraktionsproduktes aus Äthanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 132 °C (Zersetzung).

Beispiel 5

1,3-Dimethyl-1-decyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ in der allgem. Formel I

Methyl-n-decyl-diallylammoniumbromid wurde hergestellt durch Umsetzung von Methyl-diallylamin mit Decylbromid. Man verfährt wie in Beispiel 4 beschrieben und setzt als Katalysator 8,7 mg (10^{-4} Mol/Liter) Mangandioxid und als Diallylammoniumverbindung 66,4 g (0,2 Mol) Methyl-n-decyl-diallylammoniumbromid ein. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich innerhalb von 50 Min. Zutropfzeit der Reaktionspartner von 18 auf 25,7 °C. Aufarbeitung analog Beispiel 4. Umsatz quantitativ. Schmp.: 121 °C, farblose Kristalle aus Äthanol.

Beispiel 6

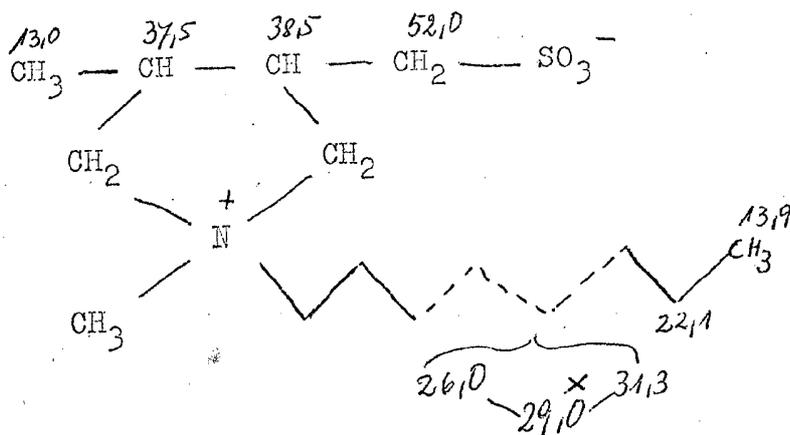
1,3-Dimethyl-1-dodecyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain:

$R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ in der allgem. Formel I

Methyl-n-dodecyl-diallylammoniumbromid wurde aus Methyl-diallylamin und Dodecylbromid gewonnen.

Man verfährt wie in Beispiel 4 beschrieben und setzt als Katalysator 14 mg ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und als Diallylammoniumverbindung 72,0 g (0,2 Mol) Methyl-n-dodecyl-diallylammoniumbromid ein. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich während 50 Min. Zutropfzeit von 21 auf 29 °C, wobei gelegentlich zwecks Schaumbremung Isopropanol zugesetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 4 beschrieben; der Umsatz ist quantitativ,

farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp.: Zersetzung ab 118 °C
 ^{13}C -NMR-Spektrum in $\text{DMSO-}d_6$; Angaben wie oben:



+ intensivster Peak

nicht zugeordnete Peaks: 41,7; 40,6; 39,6;

Beispiel 7

1,3-Dimethyl-1-tetradecyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain:

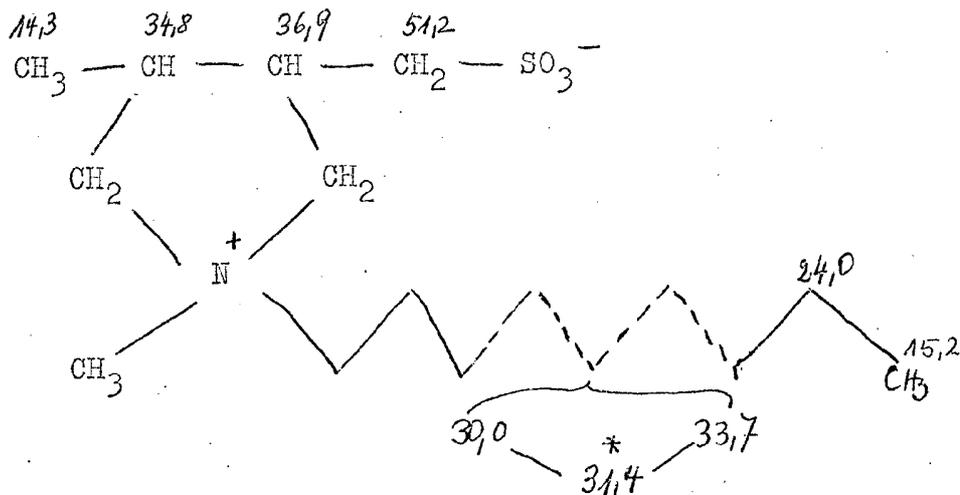
$R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ in der allgem. Formel I

Methyl-*n*-tetradecyl-diallyl-ammoniumbromid wurde hergestellt durch Umsetzung von Methyl-diallylamin mit *n*-Tetradecylbromid. In einem Becherglas mit Rührer, Lufteinleitungsrohr und Thermometer werden 3,78 g Na_2SO_3 (0,03 Mol) in 400 ml Leitungswasser gelöst. Zu dieser Lösung tropft man simultan eine Lösung von 28,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 18,9 g Na_2SO_3 (je 0,15 Mol) in Wasser, aufgefüllt auf 400 ml, sowie eine Lösung von 116,4 g (0,3 Mol) des Ammoniumsalses, in Leitungswasser gelöst, zu 400 ml Lösung, zu. Während des Zutropfens wird Luft eingeleitet und heftig gerührt, um eine möglichst feine Verteilung des Sauerstoffs zu erzielen. Falls das Reaktionsgemisch hierbei zu stark schäumt, kann man die Schaumbildung durch Zusatz z. B. von Isopropanol mäßigen. In der Zutropfzeit von ca. 2 Stunden erhöht sich die Temperatur um 10°C . Jodometrische Rücktitration des unverbrauchten Sulfitanteils ergibt 60 Mol unverbrauchtes SO_3^{--} .

Der Umsatz, durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt, ist quantitativ. Man dampft ein und extrahiert aus dem festen Reaktionsprodukt das Sulfobetain mit Äthanol. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äthanol erhält man farblose

Kristalle vom Schmp. 126 °C (Zersetzung).

Das Produkt zeigt folgendes ^{13}C -Resonanzspektrum (D_2O ; externer Standard TMS). Die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen in ppm:



* intensivster Peak

nicht zugeordnete Peaks: 71,6; 69,7; 53,1; 27,7;

Beispiel 8

1,3-Dimethyl-1-hexadecyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain:

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ in der allgem. Formel I

wurde hergestellt unter Verwendung von Methyl-n-hexadecyl-diallylammoniumbromid nach der in Beispiel 7 beschriebenen Verfahrensweise.

Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp.: 129 °C (Zersetzung).

Beispiel 9

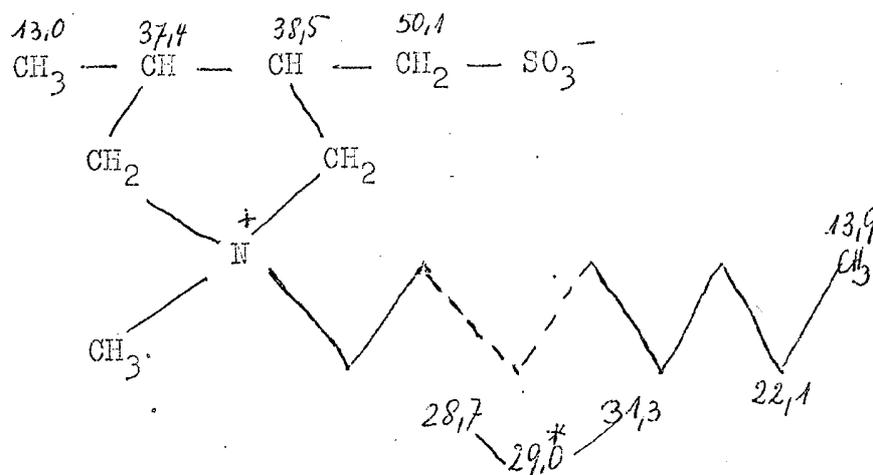
1,3-Dimethyl-1-octadecyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain:

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ in der allgem. Formel I

Methyl-n-octadecyl-diallylammoniumbromid wurde hergestellt durch Umsetzung von Methyl-diallylamin mit n-Octadecylbromid.

In einem Sulfierkolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und

Thermometer werden 1,26 g (0,01 Mol) Natriumsulfit in 300 ml Leitungswasser gelöst und auf 30 °C erwärmt. Dann stellt man 2 wässrige Lösungen von je 200 ml her. Die eine wird aus 9,5 g (0,05 Mol) Natriummetabisulfit, 6,3 g (0,05 Mol) Natriumsulfit, die andere aus 44,44 g (0,1 Mol) kristallinem Methyl-n-octadecyl-diallylammoniumbromid durch Erwärmen mit Leitungswasser hergestellt und auf eine Temperatur von 30 - 35 °C abgekühlt, um die erneute Kristallisation des Ammoniumsalzes zu verhindern. Unter heftigem Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Luftsaurestoff tropft man aus 2 Tropftrichtern die bereiteten Lösungen im Verlaufe von 40 Min. zu, wobei zu gewährleisten ist, daß sich die Reaktionsmischung nicht unter 30 °C abkühlt. Schon unmittelbar nach dem Zutropfen der Lösungen beginnt bereits das Sulfobetain aus der Reaktionsmischung als schnee-weiße Substanz auszukristallisieren. Während der gesamten Zutropfphase hält sich der pH-Wert der Reaktionsmischung um 7. Nach einer etwa zehminütigen Nachreaktionszeit saugt man das Sulfobetain von der Reaktionslösung ab und trocknet es. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Umkristallisation aus Äthanol bestätigt, daß das Rohsulfobetain praktisch frei von Neutralsalzen anfällt. Schmp. 165 °C. Das Produkt zeigt folgendes ¹³C-NMR-Spektrum in DMSO_{D6} (Angaben wie oben):



* intensivster Peak

nicht zugeordnete Peaks: 41,6; 40,6; 39,5;

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 10 - 80 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 - 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung im Bereich von pH 2 bis 9 erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1 - 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Wasser oder Alkohole, wie Isopropanol, tert. Butanol, Äthanol oder Methanol, oder auch Gemische solcher Alkohole mit Wasser Verwendung finden.
6. Verfahren nach Punkt 1 - 5, gekennzeichnet dadurch, daß als Anionen X^- solche wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogensulfit, Hydrogensulfat, Methosulfat oder ein Äquivalent Sulfit oder Sulfat oder Phosphat eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 - 6, gekennzeichnet dadurch, daß Alkalimetall-, Magnesium- oder Ammoniumsulfite oder Hydrogensulfite oder Salze der aliphatischen primären, sekundären oder tertiären Amine mit schwefliger Säure verwendet werden.
8. Verfahren nach Punkt 1 - 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Salze der schwefligen Säure entweder als Hydrogensulfitlösungen oder als Disulfite ($S_2O_5^{--}$) eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Punkt 1 - 8, gekennzeichnet dadurch, daß als Katalysatoren Übergangsmetalle, speziell Kupfer, Vanadium, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel, in Konzentrationen von 10^{-8} bis 10^{-4} Grammatom/Liter Reaktionsgemisch verwendet werden.
10. Verfahren nach Punkt 1 - 9, gekennzeichnet dadurch, daß die katalytisch wirkenden Schwermetalle dem Reaktionsgemisch in Form von Metallsalzen oder Metalloxiden oder in elementarer Form zugesetzt werden.
11. Verfahren nach Punkt 1, 9, 10, gekennzeichnet dadurch, daß die katalytisch wirkenden Schwermetalle dem Reaktionsgemisch durch die verwendeten technischen Chemikalien und/oder das Leitungswasser und/oder durch den Kontakt mit metallischen Apparaturen zugeführt werden.

12. Verfahren nach Punkt 1 - 11, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiatoren Luft oder Sauerstoff verwendet werden.
13. Verfahren nach Punkt 1 - 12, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiatoren solche Radikalbildner eingesetzt werden, welche im Temperaturbereich von 10 - 80 °C Startradikale bilden.
14. Verfahren nach Punkt 1 - 11, gekennzeichnet dadurch, daß als Radikalbildner solche wie Salze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid oder Derivate desselben verwendet werden.
15. Verfahren nach Punkt 1 - 14, gekennzeichnet dadurch, daß der pH-Bereich durch Puffersysteme eingestellt wird.
16. Verfahren nach Punkt 1 - 15, gekennzeichnet dadurch, daß als Puffersystem vorzugsweise $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{--}$ -Gemisch verwendet wird, wobei die Gesamtmenge der Salze der schwefligen Säure bis zu 1,5 Mol, bezogen auf ein Mol der eingesetzten Diallylammoniumverbindung, betragen kann.
17. Verfahren nach Punkt 1 - 14, gekennzeichnet dadurch, daß der pH-Bereich durch vom gemessenen pH-Wert abhängige Dosierung eingehalten wird.
18. Verfahren nach Punkt 1 - 17, gekennzeichnet dadurch, daß zur pH-Wert-Regulierung Schwefeldioxid in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird.
19. Verfahren nach Punkt 1 - 4 und 18, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung unter erhöhtem Druck vorgenommen wird.
20. Verfahren nach Punkt 1 - 4, gekennzeichnet dadurch, daß man die Lösung der Salze der schwefligen Säure gleichzeitig mit der Lösung der Diallylammoniumverbindung dem Reaktionsgemisch dosiert zuführt.