[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07D295/088

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93120659.6

[45]授权公告日 1999 年 8 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1044603C

[22]申请日 93.11.20 [24]颁证日 99.5.26
[21]申请号 93120659.6
[30]优先权
[32]92.11.21 [33]DE [31]P4239182.2
[73]专利权人 赫彻斯特股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 M·迈耶 H·-G·考茨
A·施赖尔
审查员 曾武宗

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 N-(2-硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐及其制备方法

[57]摘要

N-(2-硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐的制备方法,其中使 N-(2-羟乙基)哌嗪在由浓度高或较高的硫酸和发烟硫酸或氯磺组成的混合物中、于约 80 ℃至约 250℃的温度下进行反应,把产生的磺化混合物加到一种能与水混合 的脂肪醇中,并分离出所生成的 N-(2-硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.N－（2－硫酸根合乙基）哌嗪硫酸盐。

2.N－（2－硫酸根合乙基）哌嗪硫酸盐的制备方法，其特征在于：使N－（2－羟乙基）哌嗪在由浓度高的或较高的硫酸和发烟硫酸或氯磺酸组成的混合物中、于约80℃至250℃的温度下进行反应，将产生的磺化混合物加到一种能与水混合的脂肪醇中，并分离出所生成的N－（2－硫酸根合乙基）哌嗪硫酸盐。

3.按权利要求2所述的方法，其特征在于：使反应在约100℃至170℃的温度下进行。

4.按权利要求2所述的方法，其特征在于：浓度高的或较高的硫酸是约95至100％的硫酸。

5.按权利要求4所述的方法，其特征在于：浓度高的或较高的硫酸是100％的硫酸。

6.按权利要求2所述的方法，其特征在于：使每重量份的N－（2－羟乙基)哌嗪和约0.8至3重量份的100％硫酸进行反应。

7.按权利要求6所述的方法，其特征在于：使每重量份的N－（2－羟乙基）哌嗪和约1.3至1.7重量份的100％硫酸进行反应。

8.按权利要求2至7中任一项所述的方法，其特征在于：反应是在由浓度高的或较高的硫酸和发烟硫酸组成的混合物中进行的，其中每重量份的N－（2－羟乙基）哌嗪对应使用约含0.3至0.8重量份三氧化硫的发烟硫酸。

9.按权利要求 8 所述的方法，其特征在于：反应是在由浓度高的或较高的硫酸和发烟硫酸组成的混合物中进行的，其中每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪对应使用约含 0.4 至 0.7 重量份三氧化硫的发烟硫酸。

10.按权利要求 9 所述的方法，其特征在于：反应是在由浓度高的或较高的硫酸和发烟硫酸组成的混合物中进行的，其中每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪对应使用约含 0.55 至 0.65 重量份三氧化硫的发烟硫酸。

11.按权利要求 2 至 7 中任一项所述的方法，其特征在于：在由 100 % 的硫酸和氯磺酸组成的混合物中进行反应时，每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪使用约 0.6 至 1.3 重量份的氯磺酸。

12.按权利要求 11 所述的方法，其特征在于：在由 100 % 的硫酸和氯磺酸组成的混合物中进行反应时，每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪使用约 0.7 至 1.0 重量份的氯磺酸。

13.按权利要求 12 所述的方法，其特征在于：在由 100 % 的硫酸和氯磺酸组成的混合物中进行反应时，每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪使用约 0.8 至 0.95 重量份的氯磺酸。

14.按权利要求 2 所述的方法，其特征在于：以甲醇或乙醇作为能与水混合的脂肪醇。

15.按权利要求 2 所述的方法，其特征在于：将每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪产生的磺化混合物加到约 2.0 至 6.0 份重量的甲醇或乙醇中。

16.按权利要求 15 所述的方法，其特征在于：将每重量份的 N －（ 2 －羟乙基）哌嗪产生的磺化混合物加到约 3.0 至 5.0 份重量

的甲醇或乙醇中。

17.按权利要求16所述的方法，其特征在于：将每重量份的N－（2－羟乙基）哌嗪产生的磺化混合物加到约3.2至3.8份重量的甲醇或乙醇中。

18.按权利要求14所述的方法，其特征在于：将磺化混合物加到含水量约10－30重量%的甲醇或乙醇中。

19.按权利要求18所述的方法，其特征在于：将磺化混合物加到含水量约25重量%的甲醇或乙醇中。

20.按权利要求2所述的方法，其特征在于：把N－（2－硫酸根合乙基）哌嗪硫酸盐的晶种加到磺化混合物中。

21.按权利要求2所述的方法，其特征在于：分离出生成的N－（2－硫酸根合乙基）哌嗪硫酸盐后，通过蒸馏来回收所产生的含硫酸的醇并用于下次配料。

说　明　书

N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐及其制备方法

本发明涉及N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐和其制备方法，其中将N—(2—羟乙基)哌嗪在由高浓度或较高浓度硫酸和发烟硫酸或氯磺酸组成的混合物中进行反应，并将生成的反应产物溶解在低级链烷醇中，接着进行分离来制成N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐。

N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐是一种新的产物，可作为纤维的预处理剂和改性剂，例如作为合成聚酰胺纤维或聚氨酯纤维，羊毛，蚕丝或纤维素纤维的预处理剂和改性剂，与阴离子染料一起用于后染色(见专利申请P4140410.6和P4224283.5)。

本发明对象是工业上容易实施的制备高产率、高纯度N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐的经济方法。其具体制法是：使N—(2—羟乙基)哌嗪在高浓度或较高浓度的、最好是95—100%的、特别优选的是100%的硫酸和发烟硫酸(三氧化硫在100%的硫酸中的溶液)或氯磺酸的混合物中、在约80至250℃、最好是在约100至

170℃的温度进行反应，将产生的混合物加到一种与水能混合的脂肪醇中，最好是加到甲醇、乙醇或丙醇中，将所产生的N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐离析。

用一种适当的实施形式使N—(2—羟乙基)哌嗪在由100%的硫酸和含有化学计量量的三氧化硫的发烟硫酸组成的混合物中、于约80至250℃、最好是约100至170℃的温度下进行酯化。紧接着将此磺化混合物加到一种低级链烷醇(C_1—C_3)中，优选的是加到甲醇或乙醇中，并使N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐离析和干燥。

在本发明工艺中，以每重量份的N—(2—羟乙基)哌嗪使用约0.8至3重量份、最好是约1.3到1.7重量份的100%硫酸，也可使用较大量的硫酸，但这对产品质量没有好处，因此一定要避免使用较大量的硫酸。也可用浓度较低的硫酸代替100%的硫酸，例如95至99%的硫酸，如96%的硫酸。在这些情况下，必须根据现存的水量较多地使用三氧化硫(在发烟硫酸中的)或氯磺酸。

使用由100%的硫酸和发烟硫酸组成的混合物时，每重量份的N—(2—羟乙基)哌嗪使用约0.3至0.8、优选的是约0.4至0.7、特别优选的是约0.55至0.65重量份的三氧化硫。使用由浓度较高的硫酸和氯磺酸组成的混合物时，每重量份的N—(2—羟乙基)哌嗪使用约0.6至1.3、优选的是约0.7至1.0、特别优选的是约0.80至0.95重量份的氯磺酸。

为使N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐沉淀而优选使用含水

甲醇或含水乙醇，用量为每重量份的 N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐用约 2.0 至 6.0、优选的是约 3.0 至 5.0、特别优选的是约 3.2 至 3.8 重量份。此链烷醇的含水量应在约 10—30 重量%之间，优选的是在约 15—25 重量%之间。沉淀在约 45℃的温度下开始，然后通过冷却到 15 至 25℃结束结晶。为了结晶，给每 130 重量份的 N—(2—羟乙基)哌嗪加约 0.005 至 10、优选的是约 0.01 至 5、特别优选的是约 0.05 至 1 重量份的 N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐，以产生沉淀混合物。但也可加入较大量的晶种。

沉淀之后，将 N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐分离并加以干燥。然后即可作为产品使用。

留下的含硫酸的低级脂肪醇，通过真空再蒸馏回收，可再用于下次配料。

下面的实施例用于说明本发明的方法，而本发明方法不限于这些实施例。

实施例 1

在一个带有搅拌器，滴液漏斗，温度计和回流冷凝器的 1 升四颈烧瓶中先加上 400 克硫酸(100%的)，并在约 20 分钟内逐渐加入 260.4 克(2.0 摩尔) N—(2—羟乙基)哌嗪，应使温度上升不超过 150℃。紧接着计量加入 246.2 克发烟硫酸(65%的)，同样应使温度不超过 150℃。将此反应混合物(906 克)转移到滴液漏斗中，然后把其中的 1/3 计量加到 890 克乙醇(80%的)中，应使温度不超过

45℃。紧接着在搅拌下冷却到约20℃，在这种情况下加入0.1克N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪作为晶种，并激烈搅拌直到产品结晶沉淀。然后将剩余的反应混合物在10分钟内流入，应使温度不超过30℃。此后在搅拌下冷却到20℃，进行吸滤。用900克乙醇(96%的)洗涤此产品。在70℃和100毫巴下干燥后可得到608.3克N—C_2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐，相当于产率理论值的98.7%。

熔点：162℃(相转变)，305℃(分解)

对$C_6H_{16}N_2O_8S_2$的计算值：C23.2% H5.2% N9.0% S20.6%

C23.2% H5.2% N9.2% S20.2%

$^1H-NMR(D^6-DMSO)$：δ=3.34—3.56(m；10H)，4.06—4.12(m；2H)，8.6—9.2(宽，4H)

实施例2

在一个带有搅拌器，滴液漏斗，温度计和回流冷凝器的1升四颈烧瓶中先加上400.0克硫酸(100%的)，再在约20分钟内加入260.4克(2.0摩尔)N—(2—羟乙基)哌嗪，应使温度上升不超过150℃。紧接着计量加入246.2克发烟硫酸(65%的)，同样应使温度不超过150℃。将此反应混合物(906克)转移到滴液漏斗中，然后将其中的1/3计量加到890克乙醇(80%的)中，应使温度不超过45℃。紧接着在搅拌下冷却到20℃，在这种情况下加入0.1克N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐作为晶种，并激烈搅拌直到产品结

晶沉淀。然后使剩余的反应混合物在10分钟内流入，应使温度不超过30℃。此后在搅拌下冷却到20℃，进行吸滤。用900克乙醇(96%的)洗涤产品。在70℃和100毫巴下干燥，可得到604.9克*N*—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸酸，这相当于产率理论值的98.1%。光谱数据与实施例1中所述的相同。

实施例3

在一个带有搅拌器，滴液漏斗，温度计，回流冷凝器和进气管的1升四颈烧瓶中先加入206.3克硫酸(96%的)，在冷却下用超过约20分钟时间加入130.2克(1.0摩尔)*N*—(2—羟乙基)哌嗪，应使温度上升不超过150℃。再在120℃加热下、在1小时内计量加入169.9克氯磺酸。这时不断强化通入氮气，因为此反应混合物起泡沫(发生*HCl*气体)。结束氯磺酸加入后，继续通氮气并在150℃下进行搅拌，直到证明废气中无氯化氢为止(约1.5小时)。将反应混合物(446.9克)转移到滴液漏斗中，然后将其中的1/3计量加到447克乙醇(80%的)中，温度应不超过45℃。紧接着如实施例1中所述，可使其继续反应，得到305.3克*N*—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐，相当于产率理论值的99.0%。光谱数据和熔点与实施例1中所述的相同。

实施例4

在一个带有搅拌器，滴液漏斗，温度计和回流冷凝器的1升四颈烧瓶中先加到200克硫酸(100%的)，在超过约20分钟时间加入

130.2 克(1.0 摩尔)N—(2—羟乙基)哌嗪，应使温度上升不超过200℃。然后在1小时内计量加入123.1克发烟硫酸(65%的)，应使温度不超过200℃。将此反应混合物(453.2克)转移到滴液漏斗中，然后把其中约1/3计量加到435克甲醇(80%的)中，应使温度不超过45℃。再在搅拌下冷却到25℃，在这种情况下加入0.1克N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐作为晶种，激烈搅拌直到产品结晶沉淀。然后将剩余的反应混合物在10分钟内流入，应使温度不超过25℃。紧接着在25℃下继续搅拌30分钟，进行吸滤。用412克甲醇洗涤此产品，干燥后得到303.7克N—(2—硫酸根合乙基)哌嗪硫酸盐，这相当于产率理论值的98.5%。光谱数据与实施例1中所述的相同。