



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 639 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 207/12

C 07 C 309/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 D / 336 089 2

(22) 21.12.89

(44) 05.03.92

(71) Institut für Chemische Technologie, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE

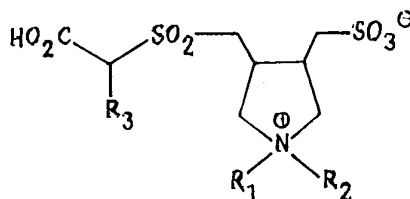
(72) Ballschuh, Detlef, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ohme, Roland, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seibt, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gründemann, Egon, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE

(73) Akademie der Wissenschaften, Institut für Chemische Technologie, O - 1199 Berlin; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Organische Chemie, O - 1199 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren aus Diallylammoniumsalzen

(55) Sulfobetainsubstituierte α -Sulfonylcarbonsäuren; polyfunktionelle Tenside; Zwischenprodukte; reaktiver Synthesebaustein; Diallylammoniumsalze; substituierte Sulfobetaine; Chloressigsäure; Natriumhydrogensulfit; Peroxodisulfat als Katalysator; Jodid als Katalysator

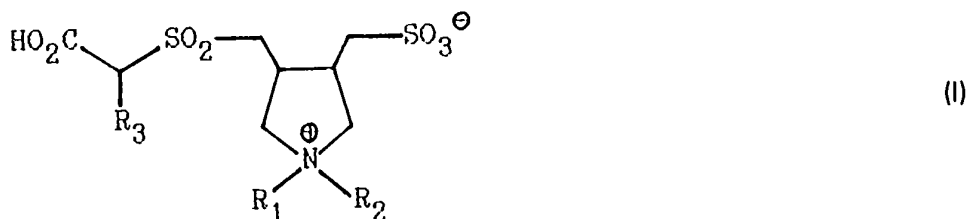
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren der allgemeinen Formel (I) aus Diallylammoniumsalzen welche als organische Zwischenprodukte einen reaktiven Synthesebaustein mit Sulfobetaincharakter darstellen und für weiterführende Synthesen eingesetzt werden können. Bei langkettigem Alkylrest R_1 werden polyfunktionelle Tenside erhalten. Erfindungsgemäß werden molare Mengen von Diallylammoniumchlorid mit Chloressigsäure und der doppeltemolaren Menge Natriumhydrogensulfit in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats miteinander umgesetzt und die erhaltene Reaktionslösung nach Zugabe einer katalytischen Jodidmenge durch Erwärmen zu sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylessigsäuren gemäß der allgemeinen Formel (I) umgewandelt. Formel (I)



(I)

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren aus Diallylammoniumsalzen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

R_1 und R_2 Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest, welcher am Kettenanfang die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ enthalten kann, darstellen, oder einen $-(2'/3'\text{-Carboxymethylsulfonylmethyl-}3'/2'\text{-sulfomethyl})\text{tetramethylen-Rest}$ bedeuten, und R^3 Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest, welcher am Kettenanfang die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ enthalten kann, darstellt, **gekennzeichnet dadurch**, daß Diallylammoniumsalze, vorzugsweise Diallylammoniumchloride, der allgemeinen Formel (II),



in der

R_1 und R_2 Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest, welcher am Kettenanfang die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ enthalten kann, darstellen bzw. Allylreste bedeuten, mit molaren Mengen einer α -Halogencarbonsäure, vorzugsweise α -Chlorcarbonsäure, der allgemeinen Formel (III),



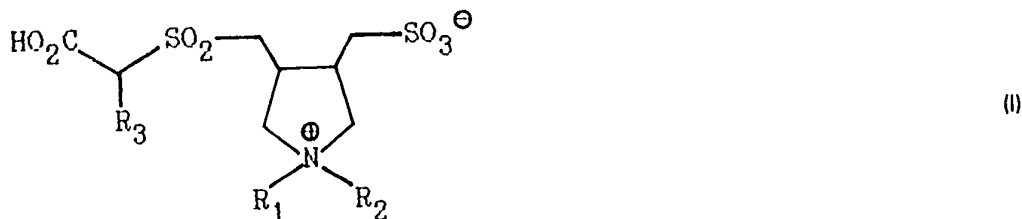
in der

R_3 die obengenannte Bedeutung hat, und der doppeltmolaren Menge eines Metallhydrogensulfits, vorzugsweise Natriumhydrogensulfit, in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats im ersten Verfahrensschritt miteinander umgesetzt und im zweiten Verfahrensschritt die erhaltene Reaktionslösung nach Zugabe einer katalytischen Jodidmenge solange zum Sieden erhitzt wird, bis der Sulfinat-Gehalt der reagierenden Lösung auf Null abgesunken ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß im ersten Verfahrensschritt 1 bis 5 Mol-% Peroxodisulfat, bezogen auf das eingesetzte Diallylammoniumsalz, als Katalysator zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Peroxodisulfat in zwei Portionen von jeweils 2 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Diallylammoniumsalz, zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß im zweiten Verfahrensschritt 5 bis 50 mmol Natrium-, Kalium- oder Ammoniumjodid/mol Diallylammoniumsalz als Katalysator zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R_1 und R_2 Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest, welcher am Kettenanfang die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ enthalten kann, darstellen, oder einen $-(2'/3'-\text{Carboxymethyl-sulfonylmethyl-3'/2'-sulfomethyl})\text{tetramethylen-Rest}$ bedeuten, und

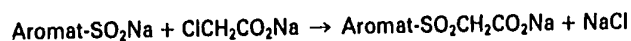
R_3 Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest, welcher am Kettenanfang die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ enthalten kann, darstellt.

Die neuen α -Sulfonylcarbonsäuren der Formel (I) stellen als organische Zwischenprodukte mit Sulfobetaincharakter einen reaktiven Baustein für weiterführende Synthesen dar. Ist mindestens einer der Substituenten R_1 bis R_3 ein langkettiger Alkylrest, so können diese Verbindungen als polyfunktionelle Tenside (anionische Sulfobetainsulfone) Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Sulfobetainsubstituierte α -Sulfonylcarbonsäuren der Formel (I) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind bisher nicht bekannt geworden. Andere Alkyl- bzw. Aryl- α -sulfonylcarbonsäuren sind seit langem bekannt (A. Schöberl u. A. Wagner in „Methoden der organischen Chemie“, Houben-Weyl Bd. IX, S. 227 ff. [1955] bzw. M. Quaedvlieg, ebenda, S. 298).

Nach S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 833 (1881) wird z. B. durch Erwärmen von Natriumbenzolsulfonat mit Natriumchloracetat in wäßriger Lösung gemäß folgender Gleichung



zunächst das Natriumsalz der Benzolsulfonylessigsäure erhalten. Aus dem Salz läßt sich dann die Sulfonylessigsäure durch Zusatz einer Mineralsäure freisetzen.

Im Gegensatz dazu stehen Untersuchungen von A. Courtin, H.-R. von Tobel und G. Auerbach, Helv. Chim. Acta 63, 1412 (1980), wonach bei 24stündigem Erwärmen von 1 mol 2-Nitrobenzolsulfinsäure, 2 mol Bromessigsäure und 2 mol Natronlauge in wäßriger Lösung unter Rückflußbedingungen in 91%iger Ausbeute nur das Methyl-(2-nitrophenyl)-sulfon erhalten wird. Offensichtlich wird unter den sauren Reaktionsbedingungen das entstehende Carboxymethyl-arylsulfon sofort zu Methylarylsulfon decarboxyliert.

C. S. Marvel und R. S. Johnson, J. org. Chem. 13, 822 (1948) bzw. C. S. Marvel und N. A. Meinhardt, J. Amer. chem. Soc. 73, 859 (1951) wenden schließlich die „Gabriel'sche Synthesekonzeption“ für tensidartige Alkylsulfinate (Octansulfonat bis Octadecansulfonat) an und erhalten durch Carboxymethylierung von molaren Mengen Natriumalkansulfonat mit Natriumchloracetat die Natriumsalze der Alkansulfonylessigsäuren in Ausbeuten zwischen 45 bis 85%.

Seit kurzem stehen neuartige sulfobetainsubstituierte Sulfinsäuren bzw. deren Salze als potentielle Ausgangsstoffe für die Synthese von neuen sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren als technisch leicht zugängliche Verbindungen zur Verfügung.

Derartige Sulfobetainsulfinate werden durch radikalisch initiierte Sulfozyclusulfinierung von Diallylammoniumsalzen mit Hydrogensulfit nach DD 225 128 A 1 EP 163 319 A 3 gewonnen.

Jedoch schlugen nach dem Stand der Technik ausgeführte Versuche fehl, z. B. Natrium-1,1-dimethyl-3-sulfonatomethyl-4-sulfomethylpyrrolidinium-betain (Sulfobetainsulfonat) mit Natriumchloracetat zur entsprechenden sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylessigsäure zu carboxymethylieren. Die erhaltene Reaktionslösung, welche aus einer komplexen Mischung von Ausgangsprodukten, Folgeprodukten und auch dem Zielprodukt bestand, ließ sich aufgrund des polaren Charakters der Ausgangs- und Reaktionsprodukte nicht zur gewünschten Sulfonylessigsäure aufarbeiten.

Somit existiert kein Verfahren, Sulfobetainsulfinate zu reinen sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren umzusetzen.

Ferner ist auch kein zweistufiges Syntheseverfahren bekannt geworden, welches direkt aus den aus Diallylammoniumsalzen und Hydrogensulfiten in Gegenwart von α -Halogen-carbonsäuren in situ erzeugten sulfobetainsubstituierten Sulfinen sulfobetainsubstituierte α -Sulfonylcarbonsäuren zugänglich macht.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein einfaches zweistufiges Syntheseverfahren zur Herstellung von sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren aus leicht zugänglichen und technisch verfügbaren Ausgangsstoffen, wie Diallylammoniumsalz, Hydrogensulfit und α -Halogen-carbonsäuren, zu finden, das es gestattet, die Verfahrensschritte ohne Bildung von Nebenprodukten bei gleichzeitig hoher Reinheit und Ausbeute des Zielproduktes zu führen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein einfaches Zweistufenverfahren zu entwickeln, welches es ermöglicht, sulfobetainsubstituierte α -Sulfonylcarbonsäuren wirtschaftlich zu synthetisieren. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Diallylammoniumsalze, vorzugsweise Diallylammoniumchloride, der allgemeinen Formel (II),

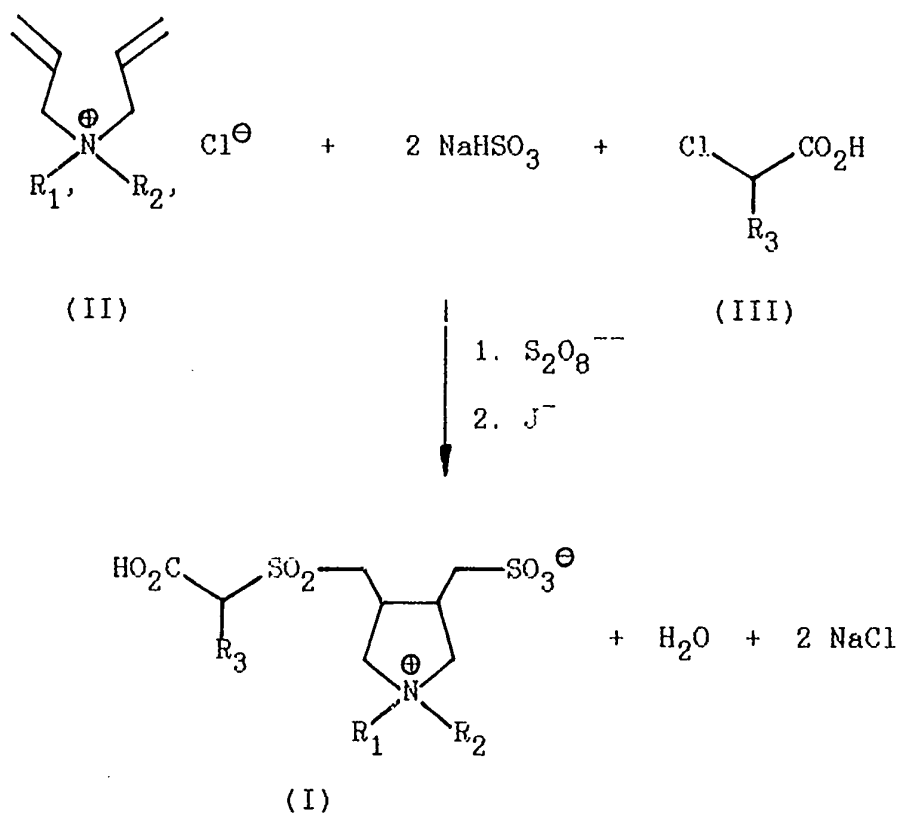


in der R_1 und R_2 Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen Alkylrest, welcher am Kettenanfang die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ enthalten kann, darstellen bzw. Allylreste bedeuten, mit molaren Mengen einer α -Halogen-carbonsäure, vorzugsweise α -Chlorcarbonsäure, der allgemeinen Formel (III),



in der R_3 die obengenannte Bedeutung hat, und der doppeltmolaren Menge eines Metallhydrogensulfits, vorzugsweise Natriumhydrogensulfit, in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Peroxodisulfats in einem ersten Verfahrensschritt miteinander umgesetzt werden und im sich anschließenden zweiten Verfahrensschritt die erhaltene Reaktionslösung nach Zugabe einer katalytischen Menge eines im Reaktionsmedium löslichen Jodids solange zum Sieden erhitzt wird, bis der Sulfinat-Gehalt der reagierenden Lösung auf praktisch Null abgesunken ist.

Die Gesamtreaktion, die radikalisch initiierte Sulfocyclosulfonierung des Diallylammoniumsalzes mit gekoppelter Carboxyalkylierung des in situ gebildeten Sulfobetainsulfins in zwei Verfahrensstufen, veranschaulicht das folgende Schema:



Die Sulfocyclosulfonierung eines Diallyl- bzw. Tetraallylammoniumsalzes verläuft nach DD 225128A1 nur dann mit maximaler Ausbeute an Sulfocyclosulfonierungsprodukt (Sulfobetainsulfinat) wenn pH-Bedingungen um 2 eingehalten werden. Das Einstellen auf diesen pH-Wert wird durch Zugabe einer Mineralsäure zur Mischung aus Diallylammoniumsalz und Hydrogensulfit erreicht. Entsprechende pH-Wert-Einstellungen sind bisher nicht mit einer α -Halogen-carbonsäure vorgenommen worden. Es kann deshalb als ein überraschender Befund angesehen werden, daß beispielsweise der Zusatz von

1 mol Chloressigsäure zu einer Mischung aus 1 mol Diallylammoniumsalz und 2 mol technischer Natriumhydrogensulfidlösung den optimalen Start-pH-Wert um 2 ergibt; also Bedingungen, wie sie der obigen Zielstellung entsprechen. Die Reihenfolge des Zusammengebens der Reaktionsteilnehmer ist für den Reaktionsablauf ohne Bedeutung.

In Abhängigkeit von der Qualität der verwendeten Natriumhydrogensulfidlösung können geringe pH-Wert-Schwankungen auftreten. Sie sind dadurch zu korrigieren, daß entweder eine geringe Menge einer Mineralsäure zugesetzt oder die Reaktion mit einer Teilmenge der Halogencarbonsäure gestartet und die Restmenge der Halogencarbonsäure erst nach der ersten Reaktionsstufe zugesetzt wird.

Bei Einsatz von z. B. tertiären Diallylaminen als Ausgangsprodukte der Umsetzung sollten diese zweckmäßigerweise in der Halogencarbonsäure gelöst und nach Zugabe der Hydrogensulfidlösung der Start-pH-Wert mit einer Mineralsäure eingestellt werden. Da bei tertiären Diallylaminen und einem Start-pH-Wert von 2,5 die Sulfocyclosulfonierung bereits vollständig abläuft, ist weniger als die moläquivalente Menge an Mineralsäure für die Bildung des Diallylammoniumsalzes notwendig. Zur so vorbereiteten Startlösung, welche eine Temperatur zwischen 20 bis 30°C haben sollte, wird zur Durchführung des ersten Verfahrensschritts 1 bis 5 Mol-% Peroxodisulfat, bezogen auf das eingesetzte Diallylammoniumsalz, hinzugesetzt, um die Sulfocyclosulfonierungsreaktion auszulösen.

Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, das Peroxodisulfat in zwei Portionen hinzuzusetzen, um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, wobei meistens Mengen von 2 mal 2 Mol-%, bezogen auf das eingesetzte Diallylammoniumsalz, völlig ausreichend sind. Als Peroxodisulfate sind Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat geeignet, welche entweder als Lösung oder pulverförmig eingesetzt werden können. Die anfänglich fahlgelbe Startlösung färbt sich nach der Peroxodisulfatzugabe rot bis blutrot, hellt sich aber kurz nach Durchlaufen des Temperaturmaximums deutlich auf.

Zur Einleitung des zweiten Verfahrensschrittes wird zur reagierenden Lösung eine katalytische Menge eines löslichen Jodids, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumjodid, gegebenenfalls die jeweilige α -Jodcarbonsäure, z. B. Jodessigsäure, hinzugefügt und solange unter Siedekühlung weiter erwärmt, bis in der reagierenden Lösung durch bromatometrische Titration einer Probe kein Sulfinat mehr nachgewiesen werden kann.

Bei einer Einsatzmenge von 5 bis 50 mmol Natrium-, Kalium- oder Ammoniumjodid/mol Diallylammoniumsalz werden im Verlaufe von ein bis zwei Stunden vollständige Umsätze erreicht. Während Mengen unter 3 mmol der o. g. Jodide keine katalytische Wirkung mehr erkennen lassen, beschleunigen größere Mengen als 7 mmol die Reaktion weiter; verfärben jedoch später die kristallinen Zielprodukte.

Wird die Carboxyalkylierung des Sulfocyclosulfonierungsprodukts ohne Jodidzusatz ausgeführt, findet zwar in der Anfangsphase die gewünschte Umsetzung statt, sie verlangsamt sich aber mit fortschreitender Reaktionszeit derart, daß Folgereaktionen nicht ausbleiben und sich dadurch das gewünschte Reaktionsprodukt nicht isolieren läßt, weil auch dieses unter fortwährender thermischer Belastung zersetzt wird.

Überraschend an diesem zweiten Verfahrensschritt ist ferner die Tatsache, daß sich das Sulfocyclosulfonierungsprodukt des Diallylammoniumsalzes bei niedrigem pH-Wert in der Siedehitze carboxyalkylieren läßt, obwohl bekannt ist (W. Jeblick und W. Bunge in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, Bd. 22 [1982], S. 315), daß unter solchen Bedingungen – niedriger pH-Wert und hohe Temperaturen – Sulfinsäuren bevorzugt zu Thiosulfonsäure-S-ester und Sulfonsäuren disproportionieren. Andererseits wurde es nach dem Stand der Technik für notwendig erachtet, α -Sulfonylcarbonsäuren durch Umsetzung der Metallsalze von Sulfinsäuren bzw. α -Halogencarbonsäuren zu erhalten, wobei Nebenreaktionen, wie die Decarboxylierung des Zielprodukts, nicht in allen Fällen auszuschließen waren.

Demgegenüber gelingt es in einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens den zweiten Syntheseschritt auch separat auszuführen. Dazu kann man entweder zu molaren Mengen isolierter Sulfobetainsulfinsäure und α -Halogencarbonsäure ein Moläquivalent einer Base hinzufügen oder das Metallsalz der einen Säure mit der jeweils anderen Säure zur Umsetzung bringen.

Die so erhaltenen Reaktionsprodukte sind mit jenen, welche nach dem zweistufigen Syntheseverfahren gewonnen werden, identisch. Dieser Weg bietet keinen prinzipiellen Verfahrensvorteil, da die dafür notwendigen Ausgangs-Sulfobetainsulfinate zuvor aus den Diallylammoniumsalzen hergestellt werden müssen.

Gegenüber der Arbeitsweise des Standes der Technik werden jedoch in vorteilhafter Weise direkt die freien α -Sulfonylcarbonsäuren erhalten, wodurch erst das Neutralisieren und nach erfolgter Umsetzung das Freisetzen der Carbonsäurefunktion vermieden wird. Bei dieser Arbeitsweise werden darüber hinaus Nebenreaktionen verhindert, weshalb sie als wesentlich wirtschaftlicher angesehen werden muß.

Zusammenfassend besteht der Vorteil der Erfindung in einer einfachen Synthese, welche ohne die Isolierung von Zwischenprodukten, die bisher unbekannten sulfobetainsubstituierten α -Sulfonylcarbonsäuren der allgemeinen Formel (I) aus Diallylammoniumsalzen direkt zugänglich macht. Als Ausgangsstoffe werden im technischen Maßstab verfügbare Zwischenprodukte genutzt, die mit einfachen Mitteln in kurzen Reaktionszeiten zur Umsetzung gebracht werden können. Die Erfindung soll durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

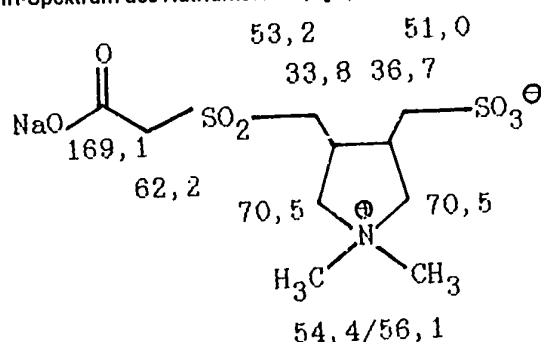
Beispiel 1

1,1-Dimethyl-3-carboxymethylsulfonylmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$ in der allgemeinen Formel (I))

- a) In einem 1,5-l-Sulfierkolben, der mit einem Rührer, Thermometer, Rückflußkühler sowie einer Heizquelle ausgerüstet ist, werden 307,4 g (1 mol) 52,6%ige wäßrige Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, 118,1 g (1 mol) 80%ige wäßrige Chloressigsäure sowie 539 g (2,02 mol) 39%ige technische Natriumhydrogensulfidlösung vorgelegt und miteinander unter Rühren vermischt. Man erhält eine fahlgelbe, homogene Lösung von 21°C und einen Start-pH-Wert von 2,02. Zur Initiierung der Umsetzung fügt man zunächst 2 Mol-% (4,56 g) Ammoniumperoxodisulfat und eine Minute später – die Reaktionstemperatur ist inzwischen auf 60°C gestiegen und die Reaktionslösung hat sich blutrot gefärbt – nochmals 2 Mol-%

Ammoniumperoxodisulfat hinzu. Bereits nach einer weiteren Minute wird das Reaktionstemperaturmaximum von 76°C erreicht. Man fügt zur Reaktionslösung 1,05 g (7 mmol) Natriumjodid hinzu und erwärmt für 90 Minuten zum Sieden auf 110°C. Schon während des Hochheizens entfärbt sich die rote Reaktionslösung und ist beim Erreichen der Siedetemperatur fahlgelb. Die Rotfärbung der Lösung wird durch Eisen(III)-1,1-dimethyl-3-sulfonatmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain hervorgerufen, welches aus dem Reaktionszwischenprodukt 1,1-Dimethyl-3-sulfonatmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain sowie den in der verwendeten technischen Hydrogensulfidlösung vorhandenen Eisensalzspuren entsteht. Zu diesem Zeitpunkt ist die Umsetzung bereits quantitativ beendet, d.h. das Reaktionszwischenprodukt 1,1-Dimethyl-3-sulfonatmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain kann durch bromatometrische Titration einer Probe der Reaktionslösung nicht mehr nachgewiesen werden. (Wird die Umsetzung jedoch ohne Zusatz von Jodid durchgeführt, so beträgt der Umsatz nach 90 Minuten 86% und nach 360 Minuten 94%, parallel dazu erfolgt eine beträchtliche Decarboxylierung des Zielprodukts.) Um die spätere Ausbeute an kristallinem Zielprodukt zu erhöhen, kann bereits während der Siedephase zwecks Aufkonzentrierung Wasser von der Reaktionslösung abdestilliert werden. Zur vollständigen Kristallisation läßt man abkühlen und über Nacht stehen. Zur Aufarbeitung saugt man den Kristallbrei scharf von der Mutterlauge ab, wäscht die Kristalle mit wenig Wasser und zweimal mit Alkohol und erhält nach dem Trocknen an der Luft 250 g eines weißen, lockeren Kristallpulvers, welches zur Feinreinigung noch aus Wasser umkristallisiert werden kann. Man erhält ein sehr reines 1,1-Dimethyl-3-carboxymethylsulfonmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain-dihydrat (F: ab 290°C unter Zersetzung).

¹³C-NMR-Spektrum des Natriumsalzes (H₂O; externer Standard Tetramethylsilan – TMS; δ = 0,0 ppm):



Die Zahlenangaben an den Atomsymbolen entsprechen den chemischen Verschiebungen für die cis-Konfiguration (3,4-Position) in ppm. Die N-CH₃-Gruppen sind nicht äquivalent und wie bei den N-CH₂-Gruppen erfolgt noch zusätzlich eine Signalaufspaltung durch das ¹⁴N-Quadrupolmoment. Demgegenüber zeigt ein in D₂O aufgenommenes ¹³C-NMR-Spektrum, daß die Methylengruppe zwischen der Carboxylat- und Sulfongruppe einen ausgeprägten CH-aciden Charakter besitzt, was durch eine starke Intensitätsverringerng des Signals bei 62,2 ppm infolge H/D-Austauschs erkennbar ist.

- b) 30,7 g (0,1 mol) 1,1-Dimethyl-3-sulfinsäuremethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain-dihydrat (hergestellt aus Dimethyldiallylammoniumchlorid und Natriumhydrogensulfid; vgl. DD 225 128 A 1, Beispiel 13), 12,1 g (0,1 mol) 33%ige Natronlauge, 11,8 g (0,1 mol) 60%ige wäßrige Chloressigsäure, 0,15 g (1 mmol) Natriumjodid und 20 g Wasser werden miteinander vermischt und 30 Minuten zum Sieden erwärmt. Aus der anfangs klaren, farblosen Lösung fallen schon nach kurzer Reaktionszeit Kristalle des Zielprodukts aus. Nach Abkühlung der Reaktionslösung kann das Zielprodukt in über 90%iger Ausbeute als Dihydrat isoliert werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum des Natriumsalzes des erhaltenen kristallinen Produkts ist mit dem nach Beispiel 1a hergestellten völlig identisch.

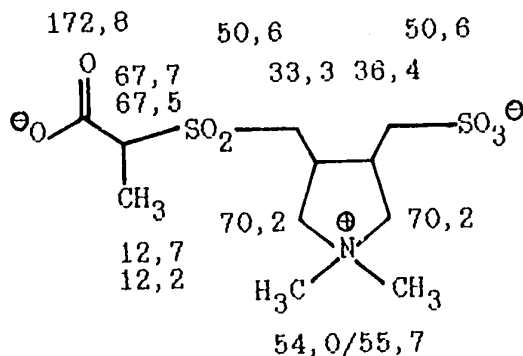
Beispiel 2

1,1-Dimethyl-3-(1'-carboxyethylsulfonmethyl)-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain (R₁ = R₂ = R₃ = CH₃ in der allgemeinen Formel (I))

Man verfährt nach Beispiel 1a und setzt eine Mischung aus 61,5 g (0,2 mol) 52,6%ige wäßrige Dimethyldiallylammoniumchloridlösung, 107,8 g (0,404 mol) 39%ige technische Natriumhydrogensulfidlösung und 21,7 g (0,2 mol) 2-Chlorpropionsäure – die 2-Chlorpropionsäure ist bei der Mischungstemperatur der Reaktionspartner von 28°C nicht vollständig gelöst; der pH-Wert der Mischung stellt sich auf 2,3 ein – mit zwei Portionen von je 0,91 g (2 Mol-%) Ammoniumperoxodisulfat um. Nach Erreichen des Reaktionstemperaturmaximums von 79°C in 90 Sekunden wird zur inzwischen zitronengelbgefärbten Lösung 0,2 g (1,3 mmol) Natriumjodid hinzugefügt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man bewahrt die abgekühlte Reaktionslösung für einige Zeit im Kühlschrank auf und isoliert das Zielprodukt in etwa 60%iger Ausbeute in wohlausgebildeten, farblosen Kristallen. Zur Feinreinigung kann noch aus Wasser umkristallisiert werden (F: 215 bis 218°C). Durch Aufarbeitung der Mutterlauge kann noch eine zweite kristalline Fraktion des Zielprodukts erhalten werden. Wegen der Schwerlöslichkeit der freien Carbonsäure in Wasser bei Raumtemperatur wird eine Probe durch Umsetzung mit Calciumcarbonat in das leichter lösliche Calciumsalz überführt (F: ab 270°C unter Zersetzung).

¹³C-NMR-Spektrum des Calciumsalzes

(D₂O; externer Standard TMS; δ = 0,0 ppm):



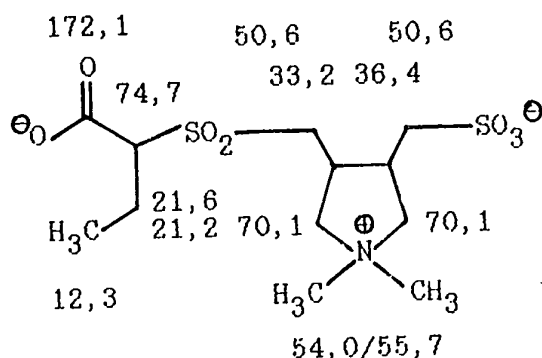
Die N-CH₃-Gruppen sind nicht äquivalent und wie bei den CH₂-Gruppen erfolgt noch zusätzliche Signalaufspaltung durch das ¹⁴N-Quadrupolmoment. Die Signalverdoppelungen bei 67,5/67,7 ppm bzw. 12,2/12,7 ppm ist auf die verschiedenen Asymmetriezentren des Moleküls zurückzuführen.

Beispiel 3

1,1-Dimethyl-3-(1'-carboxypropylsulfonylmethyl)-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain (R₁ = R₂ = R₃; R₃ = C₂H₅ in der allgemeinen Formel (I))

Man verfährt nach den Beispielen 1 und 2 und erhält das Zielprodukt in über 90%iger Ausbeute in Form von farblosen Kristallen (F.: 198–200°C; F. des Calciumsalzes: 225–227°C).

¹³C-NMR-Spektrum des Calciumsalzes (D₂O; externer Standard TMS; δ = 0,0 ppm):



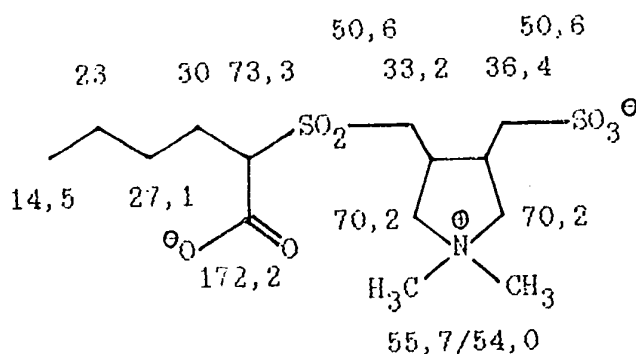
Die N-CH₃-Gruppen sind nicht äquivalent und wie bei den N-CH₂-Gruppen erfolgt noch zusätzlich Signalaufspaltung durch das ¹⁴N-Quadrupolmoment. Die Signalverdoppelung bei 21,2/21,6 ppm ist auf die verschiedenen Asymmetriezentren des Moleküls zurückzuführen.

Beispiel 4

1,1-Dimethyl-3-(1'-carboxypentylsulfonylmethyl)-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain (R₁ = R₂ = CH₃; R₃ = C₄H₉ in der allgemeinen Formel (I))

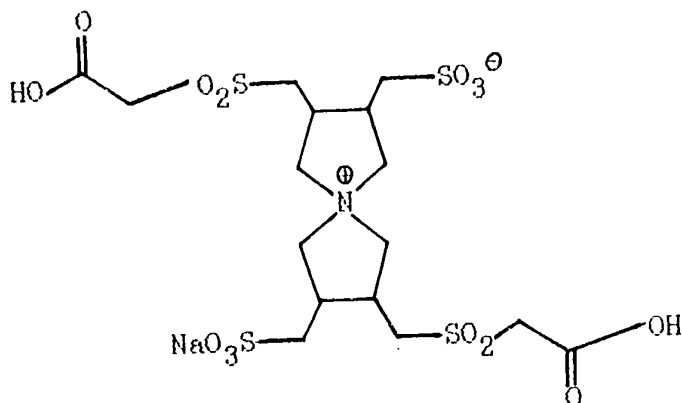
Man verfährt nach Beispiel 1 b und setzt eine Mischung aus 15,35 g (50 mmol) 1,1-Dimethyl-3-sulfinsäuremethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain, 9,75 g (50 mmol) 2-Bromhexansäure, 2,5 g (25 mmol) Calciumcarbonat, 0,3 g (2 mmol) Natriumjodid und 10 g Wasser unter Erwärmen – anfangs unter Kohlendioxidentwicklung – miteinander um; bis der Sulfinatgehalt der Lösung auf praktisch Null abgefallen ist. Danach fügt man noch 2,5 g (25 mmol) Calciumcarbonat hinzu und überläßt das sich bildende Calciumsalz der Kristallisation. Durch Nachwaschen mit Alkohol erhält man ein vom Natriumjodid befreites, farbloses Calciumsalz des Zielproduktes in über 90%iger Ausbeute, welches zur Feinreinigung aus Wasser umkristallisiert werden kann. F.: ab 260°C unter Zersetzung.

¹³C-NMR-Spektrum des Calciumsalzes (D₂O; externer Standard TMS; δ = 0,0 ppm):



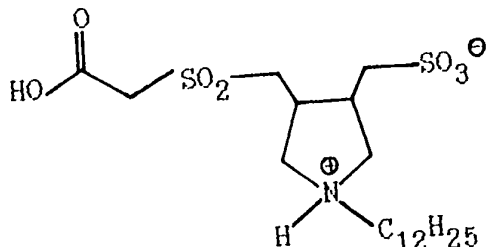
Die N-CH₃-Gruppen sind nicht äquivalent (cis-Verbindung – in bezug auf die Substituenten in der 3 bzw. 4-Position) und wie bei den N-CH₂-Gruppen erfolgt noch zusätzlich Signalaufspaltung durch das ¹⁴N-Quadrupolmoment.

Beispiel 5
Natrium-1,1-(2'/3'-carboxymethylsulfonylmethyl-3'/2'-sulfomethyl)tetramethylen-3-carboxymethylsulfonylmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain-Isomerengemisch aus Tetraallylammoniumbromid



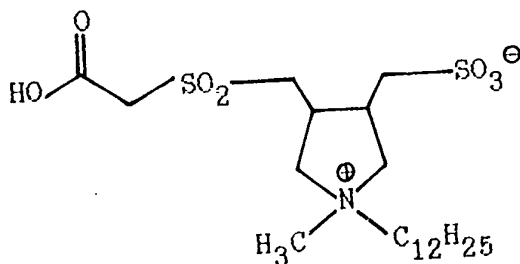
Man verfährt nach Beispiel 1 a und setzt eine Mischung aus 25,8 g (0,1 mol) Tetraallylammoniumbromid gelöst in 25 g Wasser, 107,8 g (0,404 mol) 39%ige technische Natriumhydrogensulfatlösung und 23,6 g (0,2 mol) 80%ige Chloressigsäure – pH-Wert der Mischung 2,2 – mit zwei Portionen von je 0,46 g (2 Mol-%) Ammoniumperoxodisulfat um. Dabei steigt die Reaktionstemperatur von 25 auf 64°C an. Nach Zusatz von 0,15 g (1 mmol) Natriumjodid und zweistündigem Erhitzen zum Sieden kann das Zwischenprodukt bromatometrisch nicht mehr nachgewiesen werden. Man engt die Reaktionslösung ein, behandelt den Rückstand mit Methanol und erhält nach dem Trocknen an der Luft eine farblose kristalline Substanz (F.: 210°C).

Beispiel 6
1-Dodecyl-3-carboxymethylsulfonylmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain (R₁ = R₃ = H; R₂ = C₁₂H₂₅ in der allgemeinen Formel (I))



Man verfährt nach Beispiel 1 a und setzt eine Mischung von pH 2 aus 26,55 g (0,1 mol) Diallyldodecylamin, 11,8 g (0,1 mol) 80%ige wäßrige Chloressigsäure, 53,9 g (0,202 mol) 39%ige technische Natriumhydrogensulfatlösung und 7 g 37%iger Salzsäure mit 2 Portionen von je 0,46 g (2 Mol-%) Ammoniumperoxodisulfat um. Dabei steigt die Reaktionstemperatur von 24 auf 62°C an. Man erhält eine viskose, klar gelbe Lösung, die nach Zusatz von 0,15 g (1 mmol) Natriumjodid sowie zweistündigem Erwärmen auf 106°C quantitativ zum Zielprodukt umgesetzt ist. Nach dem Abkühlen trennt sich die Reaktionslösung in zwei Phasen, die obere enthält das Zielprodukt als viskose Lösung.

Beispiel 7
1-Dodecyl-1-methyl-3-carboxymethylsulfonylmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidinium-betain (R₁ = CH₃; R₂ = C₁₂H₂₅; R₃ = H in der allgemeinen Formel (I))



Man verfährt nach den Beispielen 1 a und 6 und setzt eine Mischung von pH 2 aus 36,04 g (0,1 mol) 80%ige Dodecylmethyldiallylammoniumbromid, 11,8 g (0,1 mol) 80%ige Chloressigsäure sowie 53,9 g (0,202 mol) 39%ige Natriumhydrogensulfatlösung mit zwei Portionen von je 0,46 g (2 Mol-%) Ammoniumperoxodisulfat um. Anschließend fügt man

0,15 g (1 mmol) Natriumjodid hinzu und erwärmt für zwei Stunden zum Sieden unter Rückflußbedingungen. Man erhält eine bernsteinfarbene, homogene Lösung des Zielprodukts. Aus dieser Lösung kann durch Extraktion mit n-Butanol, anschließender Abdestillation des n-Butanols, lösen des Rückstands unter leichtem Erwärmen in Ethanol sowie kristallisieren lassen, ein weißes Kristallpulver, welches sich ab 156°C zu zersetzen beginnt, in über 90%iger Ausbeute isoliert werden. Die pulverförmige α -Sulfonylessigsäure ist in Wasser (20°C) ziemlich schwer löslich, jedoch unter Schütteln mit verdünnter Natronlauge leicht löslich sowie stark schäumend.