

М. В. РУБЦОВ

ПИПЕРИДИН-2-СУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 16 V 1951)

Как известно, при действии серного ангидрида на пиперидин в абсолютном эфире образуется пиперидин-N-сульфоновая кислота⁽¹⁾. Выход кислоты на пиперидин не указан; повидимому, он невелик, так как для образования 1 моля кислоты требуется 2 моля пиперидина

Мы сделали попытку получить пиперидин-N-сульфоновую кислоту, применив в качестве сульфорирующих средств пиридинсульфотриоксид и триметиламинсульфотриоксид. В первом случае, т. е. при применении пиридинсульфотриоксида, реакция проводилась при 0°, во втором — при коротком нагревании до 100°. Однако в обоих случаях вместо ожидаемой пиперидин-N-сульфоновой кислоты была получена с хорошим выводом пиперидин-2-сульфоновая кислота.

Таким образом, неожиданно был найден простой способ получения сравнительно мало доступной пиперидин-2-сульфоновой кислоты.

Работы А. П. Терентьева с сотр.⁽²⁾, проведенные в последние годы, показали, что введение сульфогруппы с помощью пиридинсульфотриоксида в ядро некоторых пятичленных гетероциклов (фуран, пиррол, индол) достигается нагреванием реагентов при 90–140° без растворителя или в среде дихлорэтана.

Полученные нами результаты показывают, что в случае пиперидина эта реакция осуществляется уже при 0° и притом в водной среде.

Экспериментальная часть

I вариант. К раствору 1,9 г пиперидина в 10 мл воды было прибавлено 15 г льда и 3,5 г пиридинсульфотриоксида. Смесь перемешивалась 20 мин., причем около половины пиридинсульфотриоксида перешло в раствор. К смеси прибавлено 6,1 г 50% раствора поташа, и масса перемешивалась при охлаждении ледяной водой еще 35 мин. Образовавшийся раствор испарялся на водяной бане досуха, остаток экстрагировался кипящим абсолютным спиртом 3 раза по 100 мл, и экстракт упаривался досуха.

Получено 3,35 г калиевой соли пиперидинсульфоновой кислоты (73,5%) в виде белого кристаллического порошка с легким желтоватым оттенком. Вещество не содержит группы $\text{>N-SO}_3\text{H}$, так как нагревание с раствором хлористого бария в присутствии соляной кислоты не вызывает появления осадка сернокислого бария. Следовательно, сульфо-группа связана с углеродным атомом. Для выяснения положения сульфо-группы была выделена с помощью спиртового

раствора хлористого водорода свободная сульфокислота, которая кристаллизуется из воды в виде бесцветных длинных призм, плавящихся при 188—188,5°*.

II вариант. В качестве сульфорирующего средства был применен триметиламинсульфотриоксид, полученный действием пиридинсульфотриоксида на триметиламин⁽³⁾.

Триметиламинсульфотриоксид характеризуется большей устойчивостью по сравнению с пиридинсульфотриоксидом.

К раствору 0,85 г пиперидина в 6 мл воды прибавлено 1,39 г триметиламинсульфотриоксида. При этом происходит заметное разогревание. Смесь кипятилась 5 мин., затем раствор отфильтрован от мути, к фильтрату прибавлено 10 мл 1*N* раствора едкого натра, и реакционная масса упарена на водяной бане досуха. Остаток перекристаллизован из абсолютного спирта.

Получено 1,5 г белого кристаллического порошка, оказавшегося натриевой солью пиперидин-2-сульфоновой кислоты. Выход 80% теоретически. Выделенная из соли свободная кислота плавится при 188—188,5°.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
16 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Paal и М. Hubaleck, Ber., 34, 2757 (1901). ² А. П. Терентьев и Л. А. Казицина, ЖОХ, 18, 723 (1948); А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, ЖОХ, 19, 538 (1949); А. П. Терентьев и М. А. Шадхина, ДАН, 55, 231 (1947); А. П. Терентьев и Л. В. Цимбал, ДАН, 55, 845 (1947). ³ Р. Baumgarten, Ber., 59, 1981 (1926).

* Пааль указывает для пиперидина-2-сульфоновой кислоты т. пл. 187—188° (1).