

СИНТЕЗ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ β -ОКСОАЛКАНСУЛЬФОКИСЛОТ

Т.П.Ефимова, Э.С.Липина, Н.В.Кузьмина, Г.А.Беркова, В.П.Поздняков
Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена.
Санкт-Петербург, Россия

Нами предложен способ синтеза ранее неизвестных метиловых эфиров β -оксоалкансульфокислот, заключающийся во взаимодействии данных кислот с диазометаном. Полученные соединения являются сульфoаналогами β -оксокарбонoвыхэфиров.

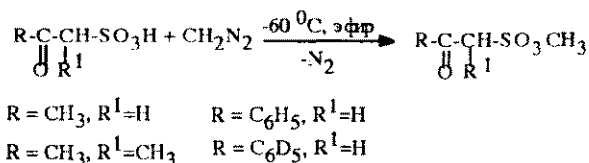


Схема 1

Методами УФ и ПМР спектроскопии нами установлено, что у эфиров практически не изученных β -оксоалкансульфокислот в отличие от С-аналогов обнаружено присутствие только кето-формы. Способность к таутомерным превращениям выражена у исследуемых соединений в значительно меньшей степени. Однако возможность ее существования проявляется в реакции эфира бензоилметансульфокислоты с диазометаном.

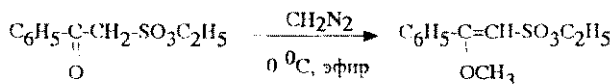


Схема 2

В щелочных растворах β -оксосульфоэфиров подобно β -оксокарбонoвым эфирам наблюдается обратимая енолизация, а их соли имеют енолятное строение. Способность к подобной енолизации сохраняется и у солей β -оксоалкансульфокислот, хотя и требует более жестких условий. С течением времени в щелочной среде происходит "кислотное" расщепление как эфиров, так и самих кислот.

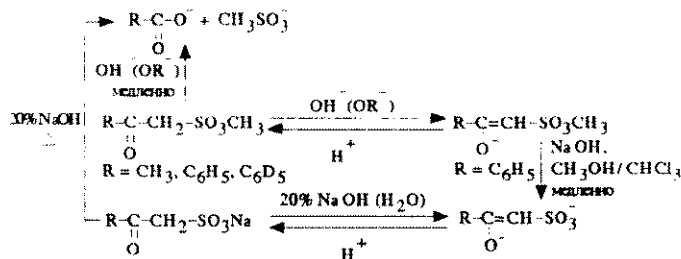


Схема 3

Аналогия с β-оксокарбонowymi эфирами дает возможность прогнозировать химические превращения производных β-оксоалкансульфокислот, что может быть использовано при планировании синтезов полифункционализированных сульфокислот и разнообразных гетероциклов. Нами впервые осуществлены реакции азосочетания, альдольной конденсации и Михаэля, причем в отличие от C-аналогов в первые две можно вводить как эфиры, так и соли β-оксоалкансульфокислот с сохранением кислотной группы. Полученные соединения охарактеризованы спектральными методами.

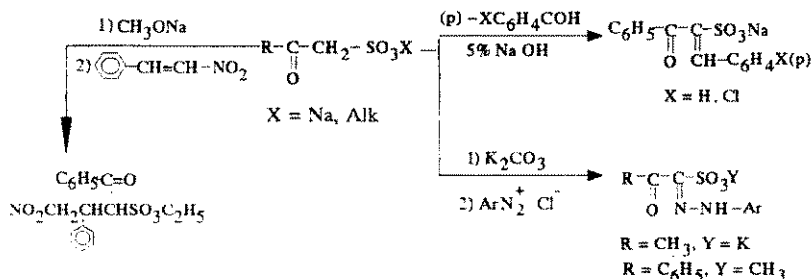


Схема 4

SUMMARY

Method of preparation of unknown before esters of β-oxoalkanesulfoacids is proposed. The only keto-form presence has been proved by means of UV and ^1H NMR spectroscopy, however. in alkali solutions the reversible enolization resulting in the formation of enolates both from sulfoesters and sulfoacids has been observed. When kept in alkali media enolates undergo "acidic" splitting. β-Oxoalkanesulfoacids derivatives have been introduced into azocoupling reaction, as well as aldol and Michael condensations.