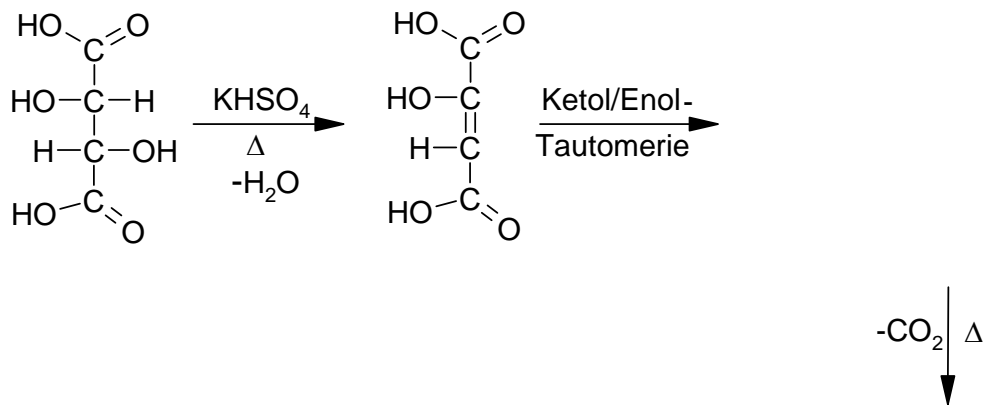


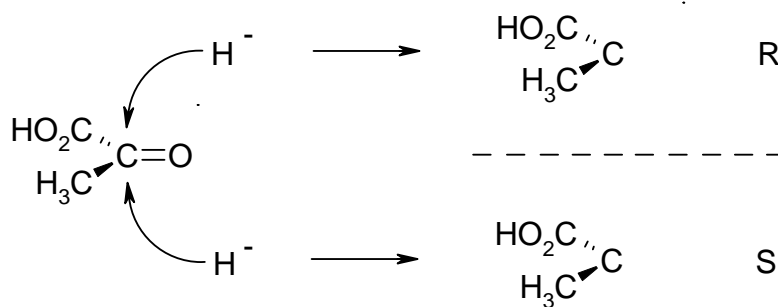
Vorlesung 45

Ketocarbonsäuren

2-Oxopropansäure (Brenztraubensäure) ist die einfachste Ketocarbonsäure. Sie entsteht beim Erhitzen von Traubensäure.



Die Reduktion der Brenztraubensäure mit einem achiralen Hydrid-Überträger führt zu einem 1:1-Gemisch aus D- und L-Milchsäure. Mit einem chiralen Hydrid-Überträger (Enzym) entsteht bevorzugt ein Enantiomer: Die Reduktion verläuft *enantioselektiv*.

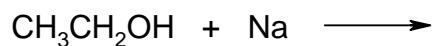


Umgekehrt reagieren die beiden Enantiomeren der Milchsäure mit achiralen Reagenzien gleich schnell. Ein chirales Reagens reagiert dagegen mit einem der Enantiomeren schneller. Im Idealfall reagiert ausschließlich eines der Enantiomeren (wenn $< \frac{1}{2}$ Äquivalent des Reaktionspartners zugesetzt wird): Kinetische Racematspaltung.

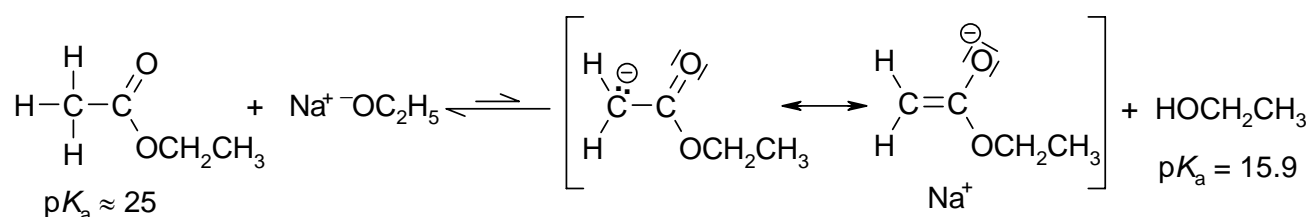
β-Ketocarbonsäuren

Herstellung des Acetessigesters durch Claisen-Esterkondensation.

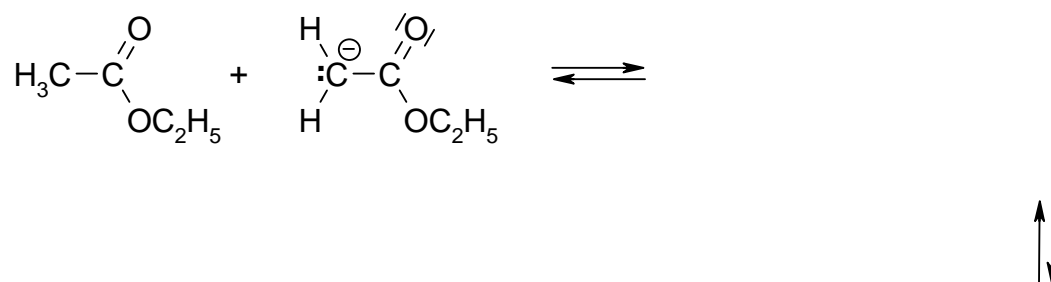
Essigsäureethylester wird mit elementarem Natrium erhitzt und das freigesetzte Ethanol abdestilliert. Die Reaktion wird eingeleitet durch katalytische Mengen an Ethanol.



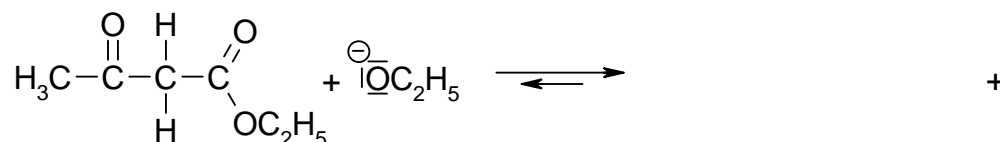
1. Bildung des Carbanions



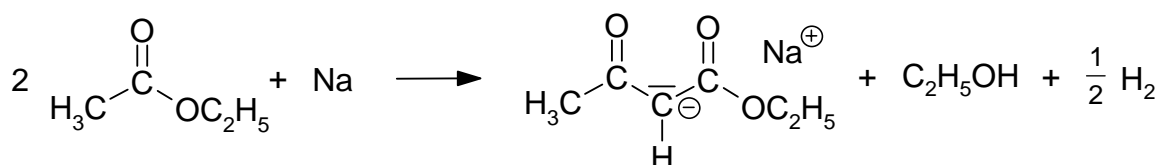
2. CC-Verknüpfung

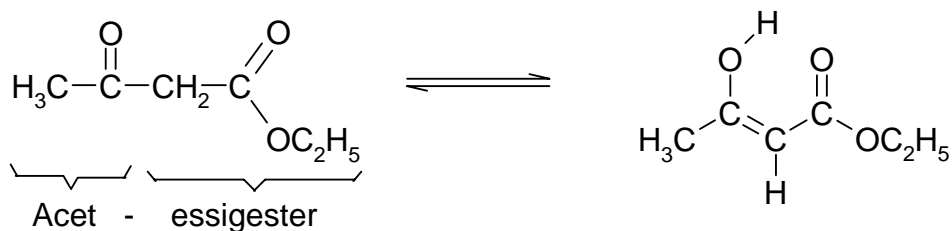


3. Deprotonierung



Gesamtreaktion



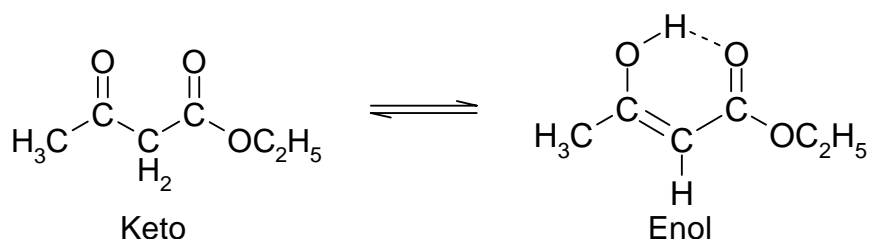


Versuch: Blauviolettfröbung mit FeCl₃ weist auf das Vorliegen eines Enols hin.

Versuch: Die rasche Entfärbung von Bromwasser zeigt ebenfalls das Vorliegen eines Enols an.

Versuch: Wird eine rotviolette Lösung des Fe(III)-Enol-Komplexes mit Bromwasser versetzt, kommt es spontan zu einer Entfärbung (Verbrauch des Enols), und man erkennt die braune Farbe des überschüssigen Broms, das innerhalb von wenigen Sekunden verbraucht wird (die Lösung wird farblos). Nach Wiedereinstellung des Keto-Enol-Tautomerengleichgewichts ist die rotviolette Farbe des Fe(III)-Enol-Komplexes wieder erkennbar.

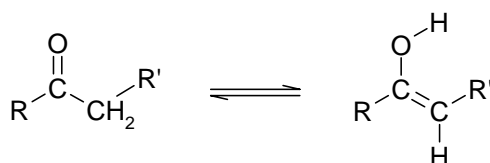
Keto- und Enolform sind Konstitutionsisomere



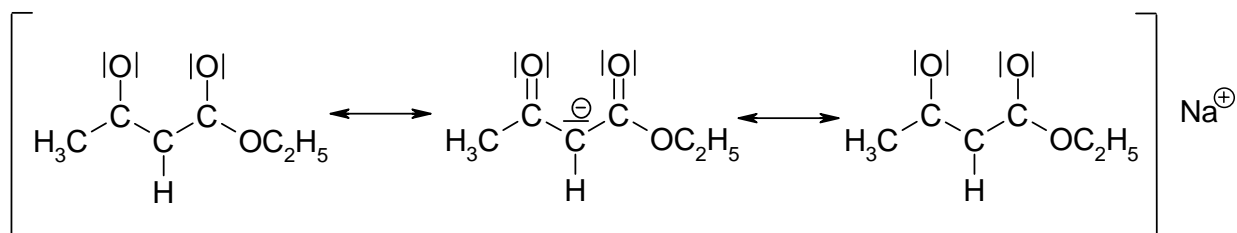
Wasser	99.6 %	0.4 %
Essigsäure	94 %	6 %
ohne Solvens	93 %	7 %
Essigsäureethylester	87 %	13 %
Benzol	82 %	18 %
Hexan	52 %	48 %

Wegen der intramolekularen Wasserstoffbrücken ist das Enol weniger polar als die Keto-Form und liegt vor allem in unpolaren Lösungsmitteln vor. Da die Keto-Enol-Tautomerisierung der Säure- oder Basenkatalyse bedarf (die Glaswand kann als Katalysator wirken), gelingt es, durch Destillation in einer Quarzapparatur die leichterflüchtige Enolform anzureichern.

Übung B45-1. Formulieren Sie den Mechanismus für die Säure- und die Basen-katalysierte Keto-Enol-Tautomerisierung!

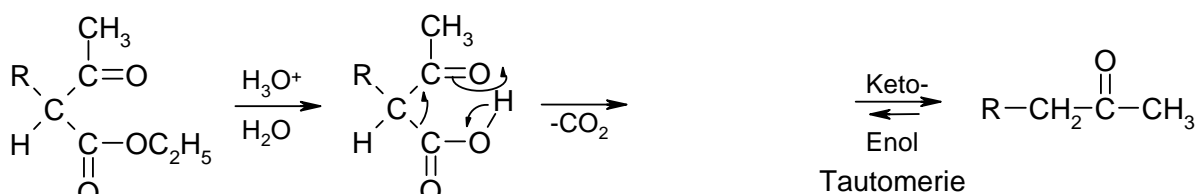


Acetessigester ($pK_a = 11$) ist noch etwas acider als Malonester und lässt sich mit Natronlauge in das Salz überführen.



Versuch: Beim Ansäuern einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Acetessigesters mit Salzsäure beobachtet man eine milchige Trübung (Entstehung der in Wasser schwerlöslichen Enolform), die im Verlauf weniger Sekunden wieder verschwindet (Umwandlung der Enol- in die Keto-Form).

Wie 1,3-Dicarbonsäuren spalten β -Ketocarbonsäuren leicht CO_2 ab, was synthetisch bei den sog. Acetessigester-Synthesen genutzt wird (Details werden in höheren Semestern behandelt).



Lösung zu Übung B45-1:

