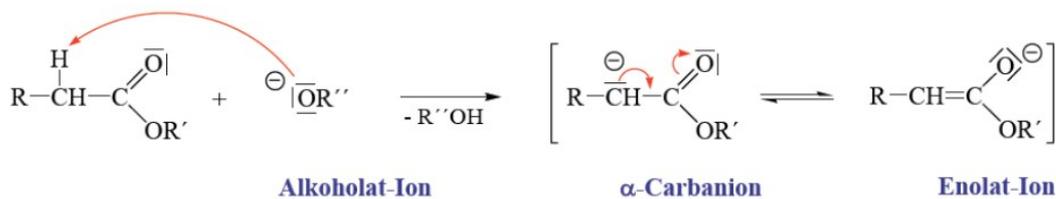
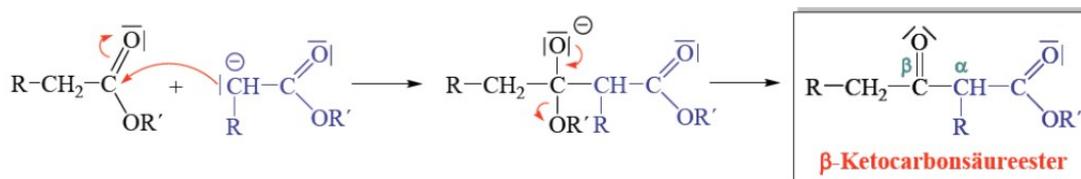


Claisen-Kondensation

Ähnlich der Keto-Enol-Tautomerie können auch Ester so genannte Ester-Enolate bilden. Da das α -acide Proton des Esters weniger leicht abspaltbar ist als bei Ketonen wird dafür eine starke Base benötigt.



Das Ester-Enolat liegt mesomerie-stabilisiert vor. Das freie Elektronenpaar der Carbanion-Form greift nun nukleophil am positivierten (elektrophilen) Kohlenstoff eines weiteren Estermoleküls an. Dabei wird die negative Ladung zunächst am Sauerstoff des Esters stabilisiert. Da der Alkoholat-Rest des Additionsproduktes im alkalischen eine gute Abgangsgruppe ist, wird das Molekül durch Abspaltung des geladenen Restes stabilisiert. Es entsteht ein 3-Ketoester (β -Ketoester). Da das α -Proton von β -Ketoestern verhältnismäßig sauer ist (vgl. Dicarbonylverbindungen) und die Reaktion im alkalischen durchgeführt wird (siehe Schritt 1), wird zunächst ein Proton abgespalten. Erst nach die Aufarbeitung mit Wasser oder einer schwachen Säure liegt das Produkt vor.



Die Kinetik der Additions-Eliminierungs-Reaktion liegt bei den Schritten 1-3 jeweils auf der Seite der Edukte. Die Reaktionsschritte sind reversibel und endotherm. Erst der 4. Schritt, die Deprotonierung des β -Ketoesters, ist praktisch irreversibel. Daher wird die gesamte Reaktion in Produktrichtung verschoben (Prinzip von Le Chatelier).

Da die eingesetzten Basen oft auch als Nukleophile reagieren können, führen diese zu Nebenreaktionen. Daher versucht man, als Base ein Alkoholat zu wählen, das dem Alkohol des Esters entspricht. So kann eine Nebenreaktion vermieden werden.

Unter einer gekreuzten Claisen-Kondensation versteht man eine Claisen-Kondensation, bei der zwei verschiedene Edukte eingesetzt werden. Dies würde zu vier unterschiedlichen Produkten führen. Durch die Wahl eines geeigneten Substrates (ein Reaktionspartner ohne α -H-Atom; vergleiche Aldol-Reaktion) kann man gekreuzte Reaktionen aber auch selektiv durchführen.

Als Substrat für die Claisen-Kondensation kommt neben Estern auch die Kombination von einem Ester mit einem Keton in Frage. Da Ketone saurer sind als Ester, werden Ketone als erstes deprotoniert. So wird verhindert, dass der Ester mit sich selbst kondensiert. Produkte dieser Reaktionen können β -Diketone, β -Ketoaldehyde, und andere β -Dicarbonylverbindungen sein.

Claisen-Kondensationen können auch intramolekular stattfinden. In diesem Fall bezeichnet man die Reaktion als Dieckmann-Kondensation. Es entstehen zyklische β -Ketoester. Am besten verläuft diese Reaktion, wenn fünf- oder sechsgliedrige Ringe gebildet werden.

β -Diketone und β -Ketoester können zum Enol tautomerisieren. Die Enol-Form stabilisiert sich mittels einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zu einem sechsgliedrigen Ring (keine Molekülbindung). Da in dieser Form die Ladung, die bei der Abspaltung des α -Protons entsteht, delokalisiert werden kann, sind Verbindungen dieses Typs verhältnismäßig acide.

