

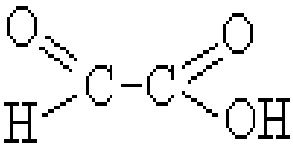
ЛЕКЦИЯ № 4

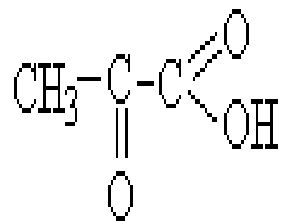
2. Оксокислоты

Оксокислоты – гетерофункциональные соединения, содержащие карбоксильную и карбонильную (альдегидную или кетонную) группы. В зависимости от взаимного расположения этих групп различают α -, β -, γ - и т.д. оксокарбоновые кислоты.

2.1. Методы получения.

Таблица 10. Методы получения и биологическая роль оксокислот.

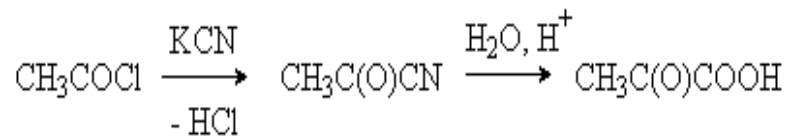
Оксокислота	Методы получения	Распространенность в природе и биологическая роль
 <p>Глиоксильная</p>	<p>Окисление этиленгликоля:</p> $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{HNO}_3 \text{ конц.}} \text{OHC-COOH}$	<p>Содержится в незрелых фруктах.</p>



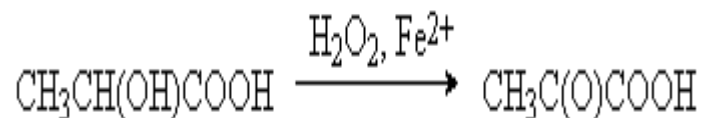
Пировиноградная

(соли пируваты)

Окисление молочной кислоты:

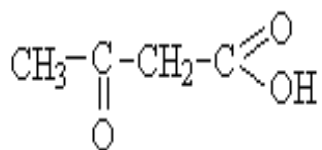


Их ацетилхлорида и KCN с последующим гидролизом нитрила:



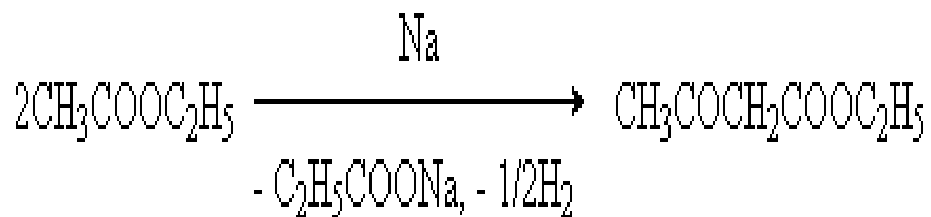
Центральное соединение в цикле трикарбоновых кислот.

Промежуточный продукт при молочнокислом и спиртовом брожении углеводов.

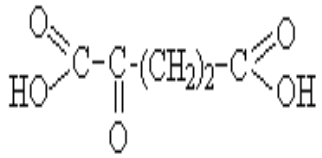


Ацетоуксусная

Сложноэфирная конденсация:



Образуется в процессе метаболизма высших жирных кислот и как продукт окисления β-гидроксимасляной кислоты накапливается в организме больных диабетом.



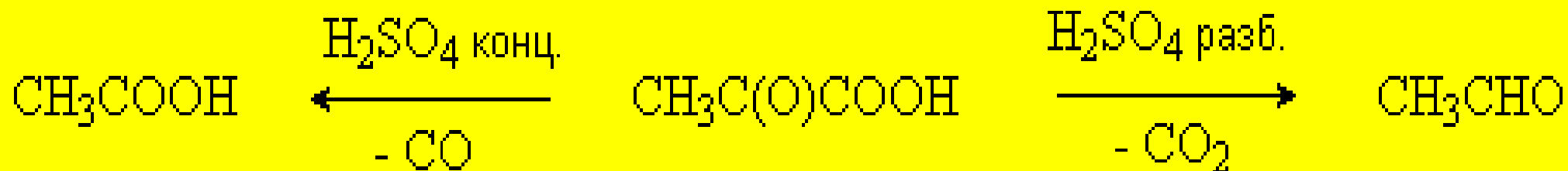
α -
Кетоглутаровая

Участвует в цикле трикарбоновых кислот и является предшественником важных аминокислот – глутаминовой и γ - аминomásляной.

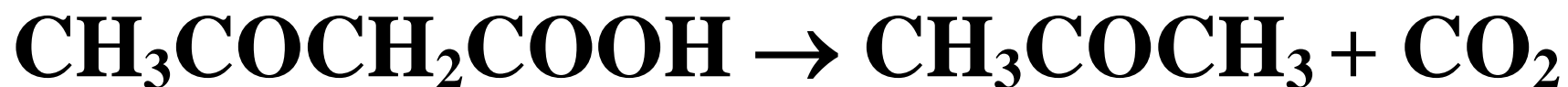
2.2. Химические свойства

Оксокислоты вступают в реакции, характерные для карбоксильной и карбонильной групп. Отличительная черта оксокислот – легкость, с которой протекает их декарбоксилирование.

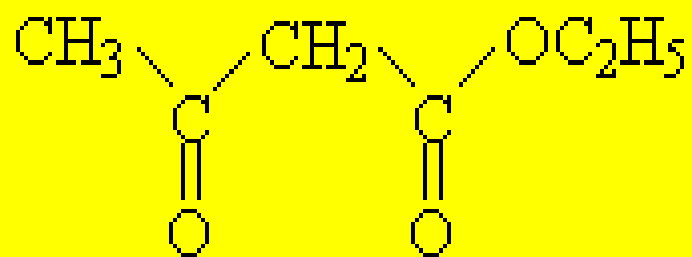
α -Оксокислоты легко отщепляют CO_2 и CO при нагревании в присутствии серной кислоты.



β -Оксокислоты неустойчивы и самопроизвольно декарбоксилируются с образованием кетонов.

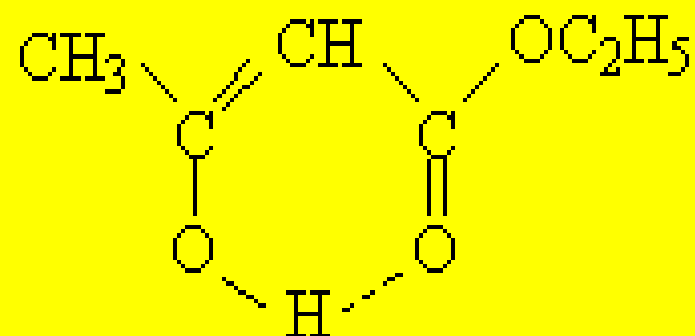


β -оксокислоты существуют в виде двух таутомерных форм: кетонной и енольной, причем содержание енольной формы в равновесной смеси значительное.



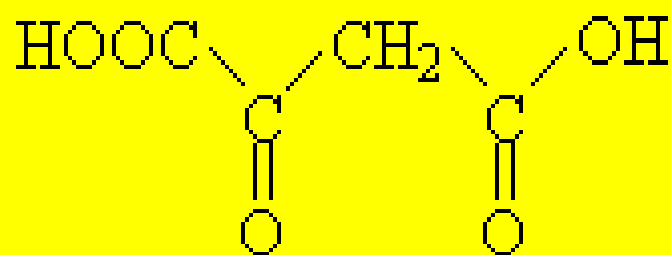
92,5%

кетонная форма ацетоуксусного эфира



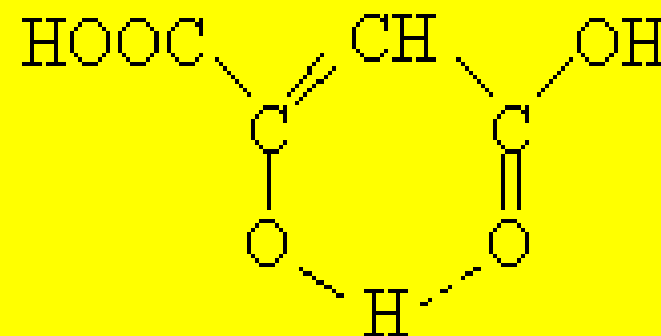
7,5%

енольная форма ацетоуксусного эфира



20%

кетонная форма щавелевоуксусной
кислоты



80%

енольная форма щавелевоуксусной
кислоты

Центральное место среди β -оксокислот и их производных занимает ацетоуксусный эфир (этиловый эфир ацетоуксусной кислоты). Существование в виде двух таутомерных форм обуславливает его двойственную реакционную способность. Как кетон, ацетоуксусный эфир присоединяет нуклеофильные реагенты: HCN , NaHSO_3 , фенилгидразин. Как енол, присоединяет бром, образует хелатные комплексы с ионами переходных металлов, ацилируется хлорангидридами кислот.

При действии на ацетоуксусный эфир какого-либо реагента в реакцию вступает один из таутомеров. Поскольку второй таутомер за счет смешения равновесия восполняет убыль первого, таутомерная смесь реагирует в данном направлении как единое целое.

Ацетоуксусный эфир широко применяется в органическом синтезе как исходное вещество для получения кетонов, карбоновых кислот, гетерофункциональных соединений, в том числе производных гетероциклов, представляющих интерес в качестве лекарственных средств.

Так, производные пиразолона используют как исходные вещества в синтезе ненаркотических анальгетиков – антипирина, амидопирина и анальгина.