

ALFRED SCHELLENBERGER und GERHARD HÜBNER

Untersuchungen zur Theorie der α -Ketosäuren, XII¹⁾

**Säure- und basenkatalysierte Keto-Enol-Umlagerung bei
 α -Ketosäuren in Wasser**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle/Saale

(Eingegangen am 28. November 1964)

Die Geschwindigkeiten der säure- und basenkatalysierten Keto-Enol-Umlagerung von Aceton, Methyläthylketon, Brenztraubensäure, Methylbrenztraubensäure, Dimethylbrenztraubensäure und Lävulinsäure in wäßr. Lösung wurden durch kolorimetrische Messung der Anfangsgeschwindigkeit der Jodanlagerung bestimmt. Es zeigt sich, daß α -Ketosäuren auch in wäßrigem Medium als Protonenchenklate vorliegen, wobei die Wasserstoff-Brücke durch intramolekulare Säurekatalyse die Umwandlungsgeschwindigkeit der Säuren erhöht und das Molekül gleichzeitig vor dem Angriff von Fremdsäuren schützt. Komplexaktive Metall-Ionen (Zn) beschleunigen die Umwandlungsgeschwindigkeit der α -Ketosäuren erheblich.

Vorangegangene Arbeiten haben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren²⁾ gezeigt, daß α -Ketosäuren sowohl in inerten Lösungsmitteln, wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff³⁾, als auch im Gaszustand¹⁾ zu einem erheblichen Teil in der Protonenchenkatform vorliegen.

Eingehende Untersuchungen der Keto-Enol-Umlagerungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Säuren und Basen haben nunmehr ergeben, daß das Verhalten der α -Ketosäuren auch in wäßrigem Medium auf das Vorliegen intramolekular gebundener Molekülformen schließen läßt.

Bereits bei der Messung der Deuterierungsgeschwindigkeit von α -Ketosäuren in Abhängigkeit vom pH konnten wir feststellen⁴⁾, daß mit abnehmendem pH die Geschwindigkeit des H-D-Austausches einem Höchstwert — dem der undissoziierten Säure — zustrebt. Die vorliegende Arbeit soll mit Hilfe der meßtechnisch exakteren Halogenierungsmethode den katalytischen Einfluß von Säuren und Basen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der α -Ketosäuren klären und damit einen ersten Beitrag zum Tautomerie-Verhalten des Carbonyl-Carboxylsystems in wäßrigem Medium liefern.

1) XI. Mitteil.: A. SCHELLENBERGER, W. BEER und G. OEHME, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

2) L. Y. BELLAMY und R. L. WILLIAMS, Biochem. J. **68**, 81 [1958]; M. OKI und M. HIROTA, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 374 [1961].

3) A. SCHELLENBERGER und G. OEHME, Z. physik. Chem., **227**, 112 [1964].

4) A. SCHELLENBERGER, R. LORENZ, G. OEHME und H. DIESCHER, J. prakt. Chem. [4] **24**, 239 [1964]. Die pH-Einstellung wurde in dieser Arbeit durch Zugabe entsprechender Mengen Natriumhydroxyd vorgenommen. Der basenkatalytische Einfluß des Pyruvat-Ions war unter diesen Bedingungen so gering, daß er praktisch nicht in Erscheinung trat. Der pH-Effekt bei der Deuterierung beruhte daher im wesentlichen auf der Abnahme des säurekatalytischen Terms.

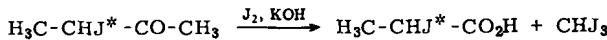
1. MECHANISMUS DER SÄUREKATALYSIERTEN KETO-ENOL-UMLAGERUNG

a) Aceton und Methyläthylketon

Die Enolisierungsgeschwindigkeit der beiden Ketone, durch kolorimetrische Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Jodanlagerung gemessen, folgt gemäß Abbild. 1 der Gleichung

$$v = k [\text{Keton}] [\text{H}_3\text{O}^\oplus] \quad (1),$$

wobei das höhere Homologe eine größere Umwandlungsgeschwindigkeit aufweist. Untersuchungen mit radioaktiv markiertem Jod ergaben, daß unter den von uns gewählten Bedingungen in Gegenwart von Mineralsäure ausschließlich die CH_2 -Gruppe des Methyläthylketons jodiert wird (s. Versuchsteil):



Daraus folgt, daß die β -ständige Methylgruppe die Enolisierung — wahrscheinlich durch Hyperkonjugationseffekte — begünstigt. Die errechnete Geschwindigkeitskonstante für Aceton, $k = 1.7 \cdot 10^{-3}$ (l/Mol·min), stimmt mit den Angaben anderer Autoren (O. REITZ⁵) $1.71 \cdot 10^{-3}$; F. O. RICE und H. C. UREY⁶) $1.71 \cdot 10^{-3}$; H. M. DAWSON⁷) $1.72 \cdot 10^{-3}$ gut überein. Die des Methyläthylketons ist mit $2.3 \cdot 10^{-3}$ ein wenig größer.

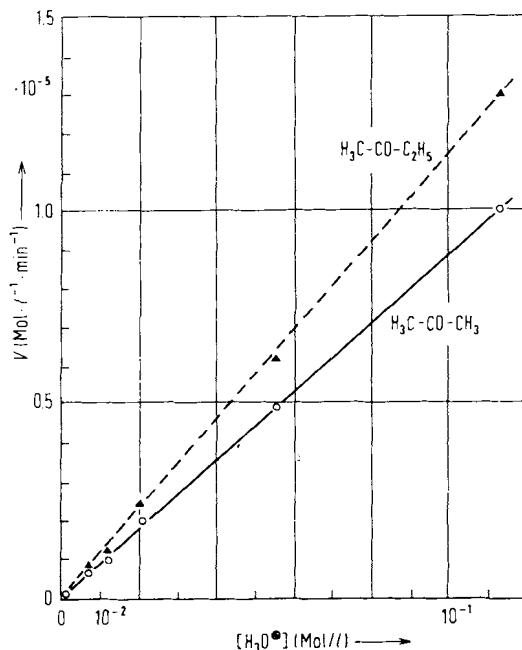


Abbildung. 1. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit von Methyläthylketon und Aceton von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei 25°. Keton-Konzentration 0.05 m

⁵) Z. physik. Chem., Abt. A. 179, 119 [1937].

⁶) J. Amer. chem. Soc. 52, 95 [1930].

⁷) Trans. Faraday Soc. 24, 640 [1928].

b) *Brenztraubensäure, Methylbrenztraubensäure und Dimethylbrenztraubensäure*

Im Gegensatz zu den einfachen Ketonen sind die Enolisierungsgeschwindigkeiten der drei homologen Säuren in wäßriger Lösung von der Konzentration der zugesetzten Katalysator-Säure praktisch unabhängig (Abbildung. 2).

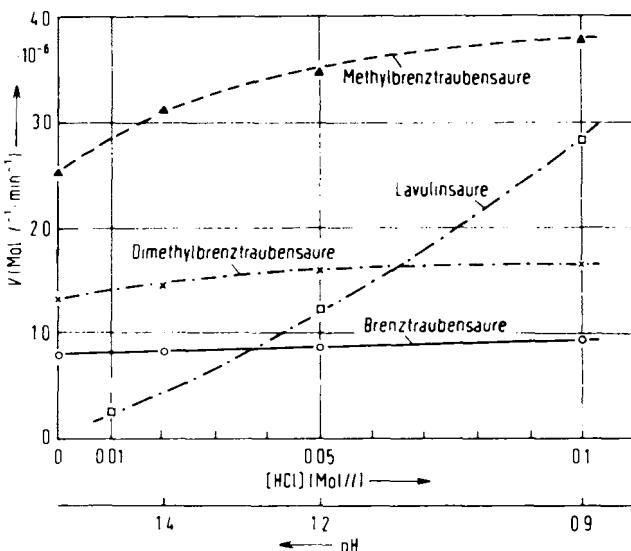
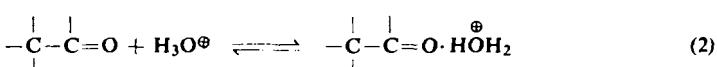


Abbildung. 2. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylbrenztraubensäure, Dimethylbrenztraubensäure, Brenztraubensäure und Lävulinsäure von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei 25°. Ketosäure-Konzentration 0.05 m

Diese bemerkenswerte und für α -Ketosäuren typische Eigenschaft (Lävulinsäure als γ -Ketosäure verhält sich wie ein normales Keton, Abbild. 2) wurde bereits 1931 von E. D. HUGHES, H. B. WATSON und E. D. YATES⁸⁾ beschrieben. Letztere erklären diesen Effekt und die relativ hohe Umlagerungsgeschwindigkeit der α -Ketosäuren durch das Zusammenwirken zweier, von der Carboxylgruppe ausgehender Faktoren:

1. Durch die Acidifizierung der β -ständigen CH-Bindungen wird die Geschwindigkeit der Umlagerung erhöht;
2. der induktive Einfluß der Carboxylgruppe schränkt die für die katalytische Wirkung der Säuren verantwortliche Fähigkeit des Carbonyl-Sauerstoffs zur Bindung des Protons



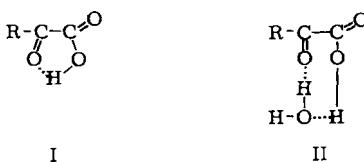
so stark ein, daß das Gleichgewicht praktisch vollständig zur linken Seite verschoben wird. Als Beweis wird das Bromaceton aufgeführt, das im Vergleich mit Aceton ebenfalls eine erhöhte Umlagerungsgeschwindigkeit und eine geringere Säurekatalyse zeigt.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1931, 3318.

Während die Beeinflussung der CH-Acidität weder bei den α -Ketosäuren noch beim Bromaceton bezweifelt werden kann, entspricht die Beeinflussung des obigen Gleichgewichtes (2) durch induktive Kräfte nicht den Tatsachen. Dies läßt sich bereits aus der identischen Lage der Carbonylschwingung im IR-Spektrum des Acetons (1743/cm) bzw. Bromacetons (1745/cm) entnehmen. In der Tat lassen die von den genannten Autoren für das Bromaceton aufgeführten Werte, wenn man den bei der $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Konzentration 0 aufgeführten, durch das Wasser hervorgerufenen basenkatalytischen Grundterm (0.5) abzieht, erkennen, daß das für die Säurekatalyse gültige Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung streng befolgt wird ($v = 0, 1.72$ und 3.35 für $[\text{H}^{\oplus}] = 0, 0.5$ und 1.0).

Auch für die α -Ketosäuren kann diese Erklärung nicht zutreffen. So müßte sich das Diacetyl auf Grund des induktiven Effektes der α -Carbonylgruppe in wäßriger Lösung hinsichtlich seiner katalytischen Beeinflußbarkeit durch Säuren zumindest ähnlich verhalten wie die α -Ketosäuren. Untersuchungen von W. D. WALTERS⁹⁾ haben jedoch ergeben, daß bei der säurekatalysierten Deuterierung das Verhalten normaler Ketone gezeigt wird.

Somit zwingt die Resistenz der Keto-Enol-Umlagerungsgeschwindigkeit von α -Ketosäuren gegen Säurekatalyse zu der Annahme, daß auch in wäßrigen Medien relativ stabile cyclische Assoziationsformen vorliegen, die entweder als Protonen-chelate ohne (I) oder unter Einschluß von H_2O -Molekülen (z. B. II) vorliegen können. In beiden Fällen würde die intramolekulare Wasserstoffbrücke die Carbonylgruppe gegen den Angriff von Fremdsäuren blockieren.



Die Unabhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration zeigt gemäß

$$v = k [\alpha\text{-Ketosäure}] \quad (3)$$

eine Reaktion erster Ordnung an. Die aus Abbild. 2 ersichtliche geringfügige Zunahme der Enolisierungsgeschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration entspricht etwa den Stärken der untersuchten Säuren ($K_{\text{BTS}} = 4.15 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{MBTS}} = 4.95 \cdot 10^{-3}$; $K_{\text{DBTS}} = 7.02 \cdot 10^{-3}$) und dürfte aus der Änderung des Dissoziationsgrades resultieren, da das Carboxylat-Ion für die Enolform ein schlechterer Konjugationspartner ist, so daß nur die undissozierte Säure zur Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich beiträgt. Setzt man die aus den Dissoziationskonstanten berechnete Menge an undissoziierter α -Ketosäure in Gleichung (3) ein, so ergeben sich die in Tab. 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten.

In Analogie zu den einfachen Ketonen nimmt auch bei den α -Ketosäuren die Enolisierungsgeschwindigkeit durch Einführung β -ständiger Methylgruppen zu. Ob für

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 63, 2850 [1941].

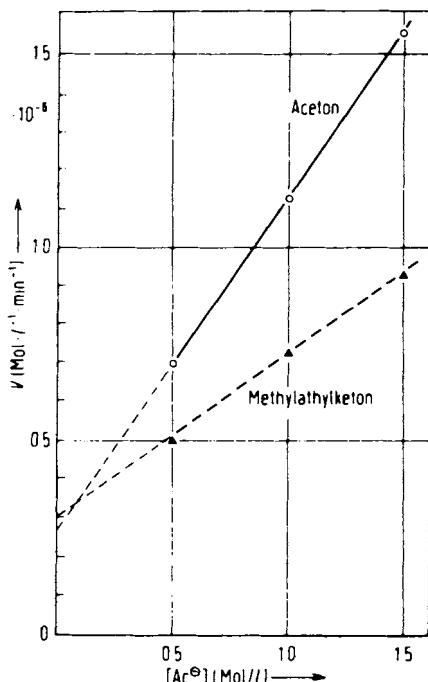
die im Vergleich zur Methylbrenztraubensäure verminderte Umlagerungsgeschwindigkeit der Dimethylbrenztraubensäure sterische oder Solvationseffekte verantwortlich sind, lässt sich noch nicht entscheiden.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Enolisierung homologer α -Ketosäuren in wässriger Lösung bei $25^\circ \pm 0.1^\circ$

Ketosäure	$k \cdot 10^5$ (min $^{-1}$)
Brenztraubensäure	2.4
Methylbrenztraubensäure	6.8
Dimethylbrenztraubensäure	3.9

2. MECHANISMUS DER BASENKATALYSIERTEN KETO-ENOL-UMLAGERUNG

Die Geschwindigkeit der basenkatalysierten Jodierung bzw. Enolisierung wurde in Acetatpufferlösungen untersucht. Dabei wurde die Essigsäure-Konzentration aller Puffer konstant (0.76 m) gehalten und nur die Acetat-Ionen-Konzentration durch Zugabe von Natriumacetat variiert (Abbild. 3 und 4).



Abbild. 3. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit von Methyläthylketon und Aceton von der Acetat-Ionen-Konzentration. Essigsäurekonzentration 0.76 m , Keton-Konzentration 0.05 m , Meßtemp. $25^\circ \pm 0.1^\circ$

Aus der Steigung der in Abbild. 3 und 4 wiedergegebenen Geraden bzw. Kurven wurden die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Tab. 2 errechnet. Gegenüber

den Ketonen ist die Enolisierungsgeschwindigkeit der α -Ketosäuren um etwa eine Potenz gesteigert, was auf die erhöhte CH-Acidität dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

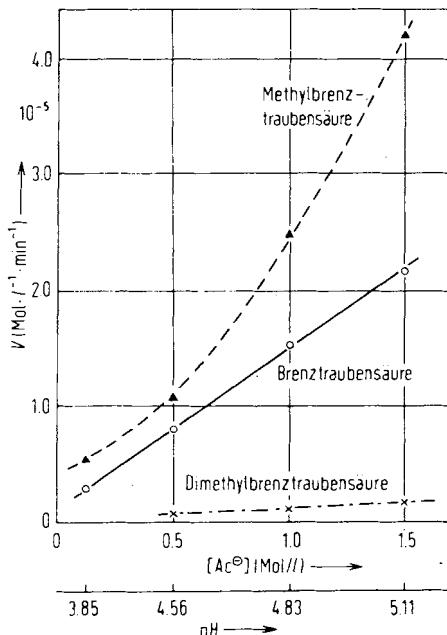


Abbildung 4. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylbrenztraubensäure, Dimethylbrenztraubensäure und Brenztraubensäure von der Acetat-Ionen-Konzentration. Versuchsbedingungen siehe Abbild. 3

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der durch Acetat-Ionen katalysierten Enolisierung bei $25^\circ \pm 0.1^\circ$

Carbonylverbindung	$k \cdot 10^5$ ($l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Aceton	1.72
Methyläthylketon	0.84
Brenztraubensäure	30
Methylbrenztraubensäure	$\sim 30 - 50^*)$
Dimethylbrenztraubensäure	2.5

^{*)} Anfangs- und Endwert der nicht linearen Kurve (Abbildung 4).

Bemerkenswerterweise zeigt Methylbrenztraubensäure eine höhere Enolisierungsgeschwindigkeit als Brenztraubensäure, obwohl die für die basenkatalysierte Umlagerung entscheidende CH-Acidität durch den induktiven Effekt der Methylgruppe geringer sein müßte. Der gekrümmte Verlauf der Methylbrenztraubensäure-Kurve (Abbildung 2) läßt jedoch vermuten, daß unter den Reaktionsbedingungen Kondensationsprodukte vom Typ der Meta-Brenztraubensäure¹⁰⁾ entstehen, die das Bild fälschen. Dimethylbrenztraubensäure, die aus sterischen Gründen keine Neigung zur Bildung solcher Kondensationsprodukte aufweist, enolisiert erwartungsgemäß wesentlich langsamer als Brenztraubensäure.

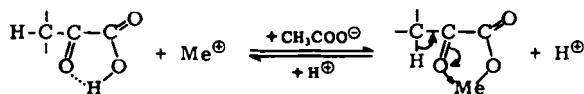
¹⁰⁾ A. SCHELLENBERGER und R. SELKE, J. prakt. Chem. [4] 8, 379 [1959].

Untersuchungen mit markiertem Jod ergaben, daß sowohl die Methyl- wie die Methylengruppe des Methyläthylketons in den Enolisierungsmechanismus einbezogen werden. Die Aktivitäten der bei der Jodoform-Spaltung erhaltenen Produkte verhalten sich annähernd wie die Geschwindigkeiten des säure- und basenkatalytischen Terms (s. Versuchsteil).

3. ENOLISIERUNGSGESCHWINDIGKEIT IN GEGENWART KOMPLEXBILDENDER METALL-IONEN (ZINK)

Das Komplexbildungsvermögen¹¹⁾ und die erhöhte Umwandlungsgeschwindigkeit der α -Ketosäuren in Gegenwart komplexaktiver Metall-Ionen⁴⁾ wurde von uns in früheren Mitteilungen bereits eingehend charakterisiert.

Der Einfluß von Mineralsäuren und Basen auf die Enolisierungsgeschwindigkeit der α -Ketosäure-Komplexe ergibt sich aus folgendem Komplexbildungsgleichgewicht:



Zugabe von Mineralsäuren bewirkt eine Verlagerung des Gleichgewichtes zugunsten der freien Ketosäure. Die um mehrere Potenzen höhere Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinkkomplexes nimmt demzufolge im entsprechenden Maße ab und nähert sich bei hohen Säurekonzentrationen dem Wert des Protonenchelates (Abbildung. 5).

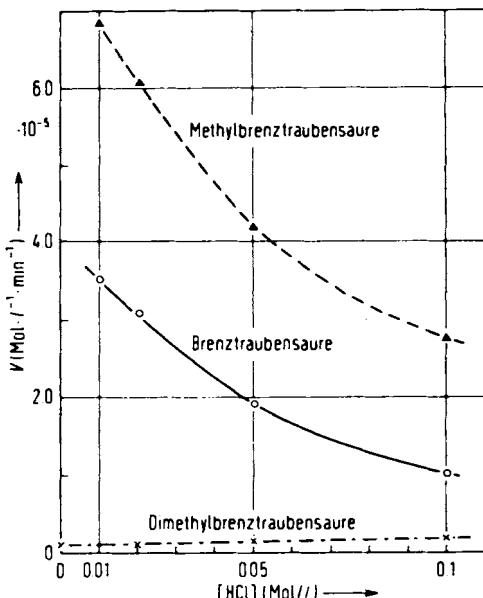


Abbildung. 5. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit der Methylbenzaldehydsäure, Benzaldehydsäure und Dimethylbenzaldehydsäure von der Salzsäurekonzentration in Gegenwart von Zinkionen (0.25 m). Ketosäure-Konzentration: 0.05 m, Meßtemp. 25°

¹¹⁾ A. SCHELLENBERGER und G. LÜDERS, Chem. Ber. 97, 2251 [1964]. Dimethylbenzaldehydsäure dürfte sich als Ligand bei der Komplexbildung ähnlich verhalten wie die in dieser Arbeit beschriebene Trimethylbenzaldehydsäure.

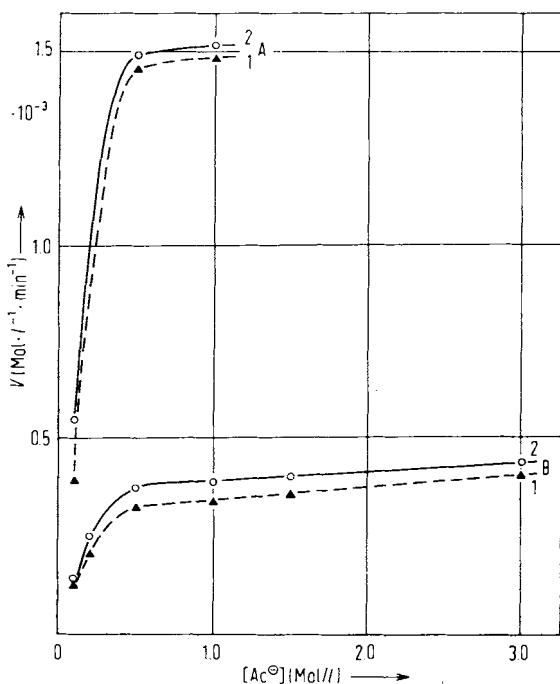


Abbildung 6. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylbrenztraubensäure (1) und Brenztraubensäure (2) von der Acetationen-Konzentration in Gegenwart von Zinkionen. Zinkionen-Konzentration: A: 0.05 m; B: 0.01 m; Ketosäure-Konzentration: 0.05 m; Meßtemp. $25^\circ \pm 0.1^\circ$

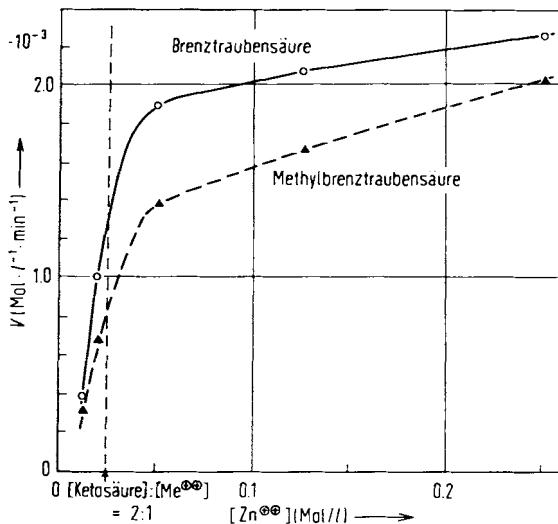


Abbildung 7. Abhängigkeit der Enolisierungsgeschwindigkeit der Methylbrenztraubensäure und Brenztraubensäure von der Zinkionen-Konzentration bei konstanter Essigsäure (0.76 m) und Acetationen-Konzentration (0.5 m). Ketosäure-Konzentration: 0.05 m; Meßtemp. $25^\circ \pm 0.1^\circ$

Dimethylbrenztraubensäure, die aus sterischen Gründen nicht zur Komplexbildung befähigt ist¹¹⁾, liegt auch in Gegenwart von Zink-Ionen als Protonenchelat vor und zeigt demzufolge gegenüber Säurezusatz die zu erwartende Resistenz (Abbildung. 5).

Umgekehrt läßt sich das Bildungsgleichgewicht des Komplexes durch Zugabe von Acetat- (Abbildung. 6) oder Zink-Ionen (Abbildung. 7) zugunsten des Metallkomplexes verschieben. Damit steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit des Systems, bis bei nahezu vollständiger Bindung aller eingesetzten α -Ketosäuremoleküle ein Sättigungszustand erreicht wird.

Säure- oder basenkatalytische Einflüsse auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Zink-Komplexes lassen sich auf Grund der um mehrere Potenzen höheren katalytischen Wirkung des Metall-Ions aus den Versuchsanstellungen nicht eliminieren.

Dem INSTITUT FÜR PHYSIOLOGIE DER PFLANZEN DER DEUTSCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, besonders Herrn Dr. H.-R. SCHÜTTE, sind wir für die Bereitstellung der Apparaturen und Unterstützung bei den Untersuchungen mit radioaktivem Jod zu besonderem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Substanzen

Ketone: Die Reinigung der Ketone erfolgte über die Hydrogensulfitverbindungen¹²⁾ und über eine Natriumjodid-Anlagerungsverbindung¹³⁾. Die nach beiden Verfahren gereinigten Ketone zeigten bei den kinetischen Messungen übereinstimmende Reaktionsgeschwindigkeiten.

α -Ketosäuren wurden durch Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne bei 2 Torr gereinigt. Der titrimetrisch und durch C,H-Analyse gesicherte Reinheitsgrad betrug über 99.5%.

2. Meßmethodik

Die Kinetik der Enolisierung wurde wie in früheren Arbeiten^{14,4)} durch kolorimetrische Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Jodanlagerung gemessen. Diese Methode hat sich sowohl bei der Untersuchung einfacher Ketone wie bei den wesentlich empfindlicheren α -Ketosäuren durch einwandfreie Reproduzierbarkeit (maximale Streuung 0.005 Extinktions-Einheiten, entspr. einem Fehler von etwa 1%) und einfache apparative Voraussetzungen sehr bewährt.

Die von uns gewählten Konzentrationsbedingungen (Konzentration der Carbonylverbindung 0.05 m, Molverhältnis Carbonylverbindung: $J_2 = 167:1$) bieten die Gewähr, daß Keton- und Katalysatorkonzentration während des Versuches praktisch konstant bleiben. Wir konnten uns überzeugen, daß in dem untersuchten Bereich Proportionalität zwischen Jodkonzentrationen und gemessenen Extinktionswerten besteht.

Die in der Arbeit wiedergegebenen Enolisierungsgeschwindigkeiten wurden aus dem Anstieg der Geraden errechnet, die man durch Auftragen der Extinktion gegen die Versuchsdauer erhält. Im Falle der acetationen-katalysierten Enolisierung wurde, da die Umlagerungsgeschwindigkeit mit zunehmender Jodierung ansteigt, die Anfangsgeschwindigkeit aus dem extrapolierten Anstieg der Extinktions/Zeit-Kurven zur Zeit 0 ermittelt (Abbildung. 8).

¹²⁾ P. WALDEN und E. J. BIRR, Z. physik. Chem., Abt. A 153, 1 [1931].

¹³⁾ R. LIVINGSTON, J. Amer. chem. Soc. 69, 1220 [1947].

¹⁴⁾ A. SCHELLENBERGER und K. WINTER, Chem. Ber. 92, 793 [1959].

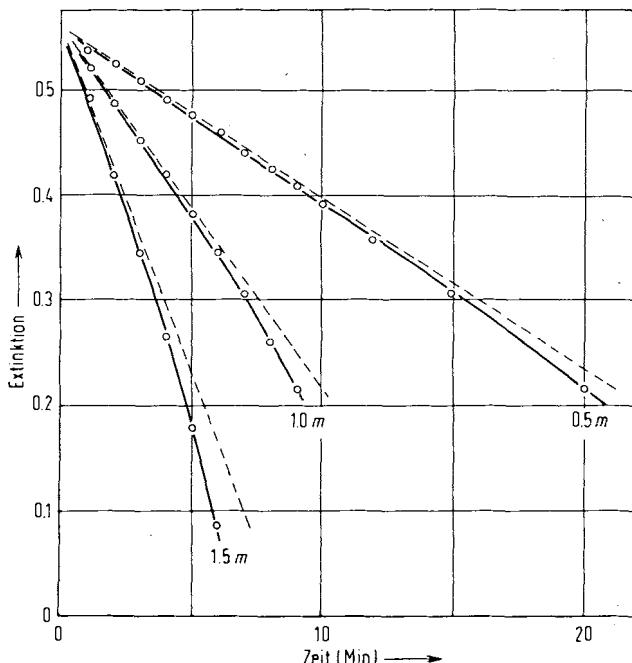


Abbildung. 8. Extinktion/Zeit-Kurven der basenkatalysierten Jodierung von Brenztraubensäure. Acetat-Ionen-Konzentration 1.5 m, 1.0 m und 0.5 m

Die Reproduzierbarkeit der mit einem lichtelektrischen Universalkolorimeter (Modell Visomat, Hersteller: Visomat, Leipzig)*) gemessenen Extinktionswerte war bei allen Untersuchungen innerhalb von ± 0.005 Extinktionseinheiten gewährleistet. Die Messungen wurden in einer 50-ccm-Küvette, die durch eine Heizschlange temperiert war, bei konstanter Ionenstärke $\mu = 1$ (außer bei dem 1.5 m Natriumacetatpuffer) vorgenommen.

3. Enolgehalt der α -Ketosäuren

Der Enolgehalt der untersuchten α -Ketosäuren wurde durch Titration mit $n/10 \text{ J}_2/\text{KJ}$ -Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung und anhand von Eichkurven aus der Differenz zwischen zugegebener Jodmenge und der durch Extrapolation zur Zeit 0 angezeigten Jodmenge errechnet. Beide Verfahren lieferten die gleichen Werte (Tab. 3).

Tab. 3. Enolgehalt der untersuchten α -Ketosäuren

α -Ketosäure	Enolgehalt durch Titration	Enolgehalt durch Extrapolation bei 25° (0.05 m)
Brenztraubensäure	keine meßbaren Mengen	
Methylbrenztraubensäure	0.66 %	0.65 %
Dimethylbrenztraubensäure	—	0.26 %

*) Die Empfindlichkeit der Zellen wurde durch Einbringen Schottischer Farbgläser mit einem Durchlässigkeitsmaximum bei $398.25 \text{ m}\mu$ in den Strahlengang erhöht.

4. Versuche mit ^{131}J

21.4 mg KJ_3 , 200 mg KJ und 0.15 ccm $Na^{131}J$ -Lösung (0.5 mC) wurden mit 1.2 ccm 0.5 n HCl vereinigt und mit Wasser auf 12 ccm verdünnt. Das aus 1 ccm dieser Lösung mit Äther extrahierte und durch Abdampfen des Äthers isolierte markierte Jod zeigte eine Aktivität von 380000 Impulsen pro Min. (ipm). Die Aktivitätsmessungen wurden mit einem Endfenster-Zählrohr Typ VA-H 100 (VEB Vakutronik, Dresden) vorgenommen.

a) *Säurekatalysierte Jodierung von Methyläthylketon:* 50 ccm einer 0.05 m währ. Keton-Lösung (0.1 n an HCl) wurden mit 0.6 ccm der oben beschriebenen Jod-Lösung vereinigt, nach erfolgter Entfärbung mit Äther im Kutscher-Steudel-Apparat extrahiert und das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Keton in Wasser aufgenommen. Nach Zugabe von 2 g Jod wurde mit 10-proz. Kalilauge bis zur Entfärbung versetzt und das gebildete Jodoform aus alkalischer Lösung mit Äther extrahiert. Die Aktivität des isolierten Jodoforms betrug 160 ipm. Nach Ansäuern wurde die *halogenierte Propionsäure* mit Äther extrahiert. Deren Aktivität betrug 72000 ipm.

b) *Basenkatalysierte Jodierung von Methyläthylketon:* 50 ccm einer Lösung von Keton (0.05 m), Essigsäure (0.76 m) und Natriumacetat (1.5 m) wurde wie unter a) mit 0.6 ccm markierter Jodlösung vereinigt. Nach beendeter Jodierung wurde wie unter a) aufgearbeitet. Aktivität des Jodoforms 54000 ipm, Jodpropionsäure 20000 ipm. [544/64]