

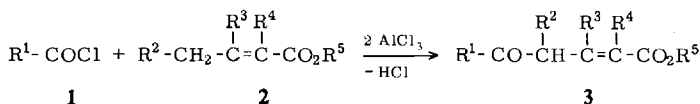
István Alkonyi, János Kerner, Ervin Pálfi und Attila Sándor

## Notiz über die alkalische Spaltung von 5-Oxo-3-methyl-2-hexensäure

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Pécs (Ungarn)

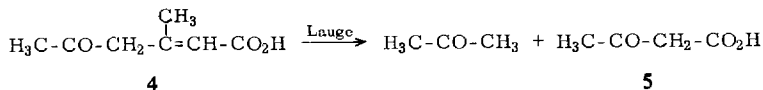
(Eingegangen am 11. Januar 1971)

Verbindungen der allgemeinen Formel **3** lassen sich unter Friedel-Crafts-Bedingungen durch eine C-Acylierung herstellen.



Dies ist eine allgemeine Methode zur Darstellung von ungesättigten Ketocarbonsäureestern<sup>1,2</sup>. Wenig ist bekannt über die entsprechenden freien Säuren (**3**, R<sup>5</sup>=H), relativ labile Verbindungen, die z. B. beim Destillieren unter Decarboxylierung in die entsprechenden Ketone übergehen<sup>1</sup>. 5-Oxo-3-methyl-2-hexensäure gibt in wäbr. Lösung unter Einwirkung von Mineralsäuren 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron<sup>3</sup>.

Wir berichten in dieser Arbeit über eine besonders leicht erfolgende Spaltung (retro-Aldolisierung nach  $\beta$ -Hydroxylierung) der 5-Oxo-3-methyl-2-hexensäure (**4**), die wir bei der enzymatischen Analyse ihrer wäbr. Lösungen zufällig beobachtet haben.



Wir konnten nachweisen, daß wäbr. Lösungen der Ketosäure **4**, bereitet durch kalte alkalische Hydrolyse des entsprechenden Äthylesters, immer kleine Mengen von Acetessigsäure (**5**) enthielten (ca. 0.5%, bezogen auf die vorhandene Menge **4**). Die Menge der gebildeten Acetessigsäure läßt sich erheblich erhöhen, wenn man die Säure **4** bei 100° mit wechselnden Laugenmengen behandelt. Tab. 1 zeigt diese Ergebnisse.

Tab. 1. Bildung von Acetessigsäure aus **4** bei 100° während 5 Min. bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (Näheres s. Versuchsteil)

	Acetessigsäure in %
Keine Lauge	0.5
0.5 n NaOH	13.5
1.0 n NaOH	36.0

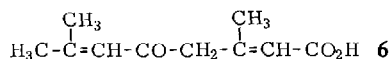
<sup>1</sup>) I. Alkonyi, Chem. Ber. **98**, 3099 (1965).

<sup>2</sup>) G. Lohaus, W. Friedrich und J. P. Jeschke, Chem. Ber. **100**, 658 (1967).

<sup>3</sup>) I. Alkonyi und F. Tárnok, Magyar kemiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **75**, 475 (1969).

Erhitzt man 4 längere Zeit (3 Stdn.) mit 0.5*n* NaOH, so ist keine Acetessigsäure mehr nachweisbar, weil sie in bekannter Weise in Essigsäure zerfällt. Wir nehmen an, daß diese Reaktion allgemein gültig ist und für präparative Zwecke von Nutzen sein könnte.

Es sei hier noch ein Hinweis für diese Vermutung gegeben. Bei der Laugenbehandlung von 5-Oxo-geraniumsäure (6) läßt sich ebenfalls Acetessigsäure enzymatisch nachweisen.



Tab. 2 zeigt die nachweisbaren Mengen von 5.

Tab. 2. Bildung von Acetessigsäure aus 6 bei 100° während 5 Min. bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (Näheres s. Versuchsteil)

	Acetessigsäure in %
Keine Lauge	0.0
0.5 <i>n</i> NaOH	4.8
1.0 <i>n</i> NaOH	13.0

### Beschreibung der Versuche

*Herstellung der Lösung von 4:* 34 mg 3 ( $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{R}^2, \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$ ) in 2 ccm Äthanol wurden mit 2 ccm wäbr. 2*n* NaOH versetzt. Die Lösung wurde 24 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen, mit *n* HCl neutralisiert und im Vakuumexsikkator eingetrocknet. Der Rückstand wurde in 4 ccm Wasser gelöst.

*Herstellung der Lösung von 6:* Man verfuhr wie oben. Endkonzentration gleichfalls 5  $\mu\text{Mol}$  6 in 0.1 ccm der wäbr. Lösung.

*Die Versuche der Tabellen* wurden mit 5  $\mu\text{Mol}$  4 bzw. 6 (0.1 ccm der obigen Lösung) in 2 ccm Endvolumen durchgeführt.

Acetessigsäure (5) wurde nach einer herkömmlichen Methode<sup>4)</sup> enzymatisch bestimmt. D-(–)- $\beta$ -Hydroxybutyrat-Dehydrogenase stammte von der Firma Boehringer, Mannheim.

<sup>4)</sup> H. U. Bergmeyer, Methoden der enzymatischen Analyse, S. 454, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.