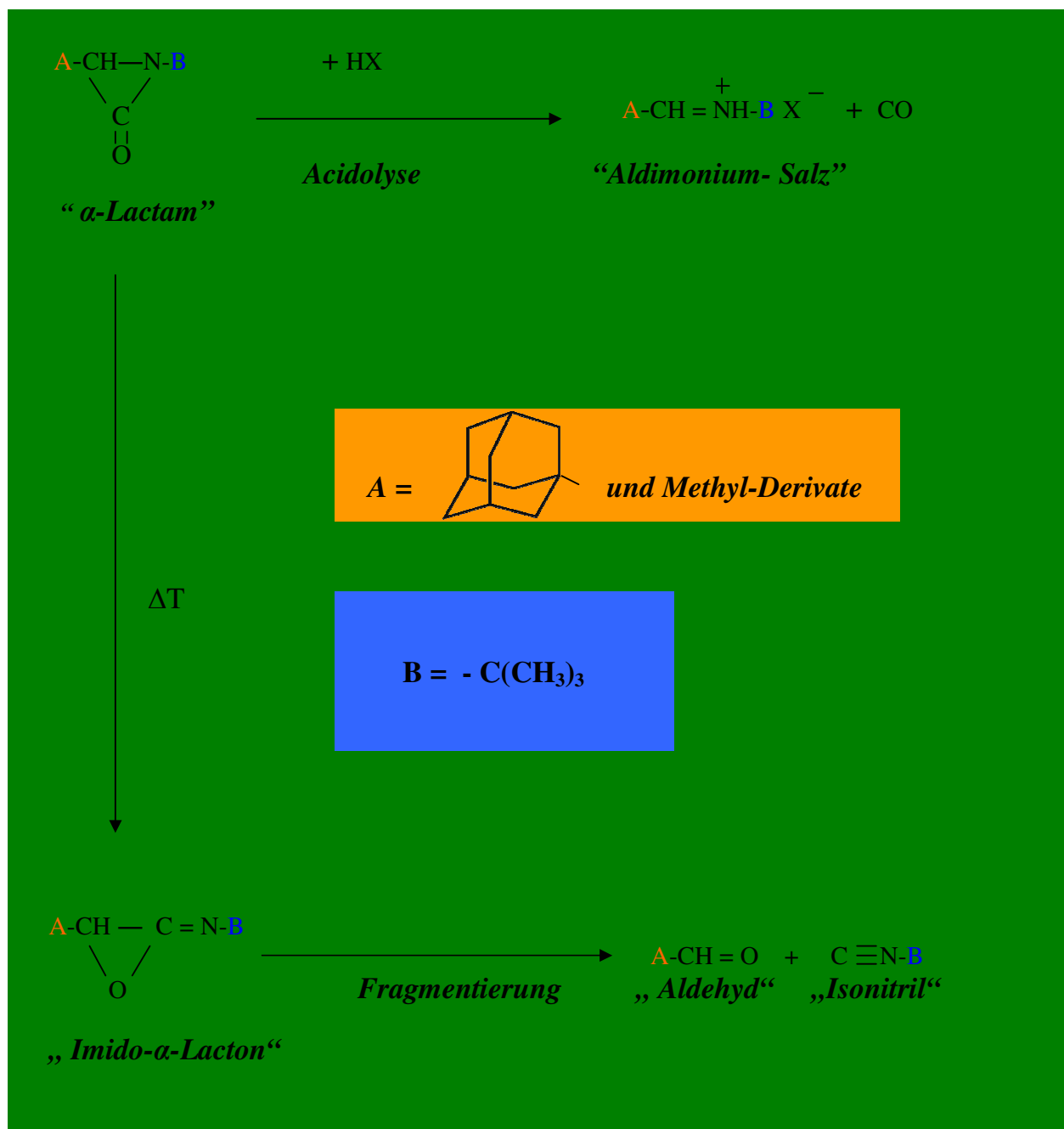


The Decomposition of α -Lactams by Mineral Acids: A Remarkable and Instructive Reaction

Abstract: In contrast to their thermal stability, the decomposition of *N*-*t*-butyl-3-(1-adamantyl)-aziridinones by diluted mineral acids takes place at room temperature and affords the corresponding 1-adamantane-carbaldimonium salts and carbon monoxide in quantitative yields.

Einleitung: α -Lactame besitzen als charakteristisches Strukturmerkmal einen heterocyclischen Dreiring, der durch die Anwesenheit von zwei sp_2 -hybridisierten Ringgliedern besonders stark gespannt ist. Um bei der Synthese des Aziridinon-Gerüsts eine Öffnung des Dreirings zu vermeiden, ist es erforderlich, die unsubstituierten Ringpositionen von Stickstoff und Kohlenstoff mit den sperrigen *t*-Alkylresten wie **A** und **B** zu besetzen.



Acidolyse versus Thermolyse: Ihre unerwartet hohe Temperaturbeständigkeit verdanken die im Formelbild vorgestellten *α -Lactame* hauptsächlich ihrer *Säureamid-Mesomerie*. Die in Lösung gemessenen Halbwertszeiten der Thermolyse betragen 40 bis 60 Minuten bei 140 °C. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser Zerfallsreaktion nicht die erwarteten Spaltprodukte *Aldimin* und *Kohlenmonoxid* gebildet werden. Vielmehr entstehen auf dem Wege einer *Isomerisierung* zunächst die bereits bei Raumtemperatur instabilen *Imido- α -lactone* als kurzlebige *Zwischenstufen*, aus denen die energieärmeren Fragmente *Carbaldehyd* und *Isonitril* hervorgehen.

Dagegen läuft die Zersetzung der *α -Lactame* mit verdünnten Mineralsäuren schon bei 20 °C ab und liefert als einzige Reaktionsprodukte die entsprechenden *N-t-Butyl-1-adamantan-carbaldimonium-Salze* und *Kohlenmonoxid*. Die milden Reaktionsbedingungen dieser *Acidolyse* lassen den Schluß zu, dass die hohe Ringspannung der *Aziridinone* mit einer Einschränkung der Säureamid-Resonanz einhergeht. Infolgedessen kann eine N-Protonierung und die damit verbundene vollständige Auslöschung der Resonanzenergie viel leichter als bei normalen Carbonsäureamiden stattfinden. Interessanterweise beobachtet man bei der Spaltung der *α -Lactame* in wässriger Methansulfonsäure keine Ringöffnung unter Bildung von *N-t-Butyl- α -aminocarbonsäuren*, sondern nur eine Hydrolyse der entstandenen *Aldimonium-Salze* zu den korrespondierenden *Carbaldehyden*.

Mit der Einbeziehung der betreffenden Synthese-Vorstufen stellt die *Acidolyse* von *α -Lactamen* die *Schlüsselreaktion* für den Abbau von *α -Halogencarbonsäuren* zu den um ein C-Atom ärmeren *Carbaldehyden* dar.

Dr. Kaspar Bott, Mannheim im November 2010

Literature

- K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1768205.
- K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DE 1768837.
- K. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 946.
- K. Bott, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3323-3326.
- K. Bott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 894
- K. Bott, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 755, 58-66.