

## WOLFGANG HAAF

Untersuchungen über die Ritter-Reaktion, II<sup>1)</sup>***N*-Acyl-amine aus Isoparaffinen durch Hydridübertragung**

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 3. Juni 1964)

Isoparaffine lassen sich in *N*-Acyl-amine überführen, wenn man sie mit Carbonium-Ionen liefernden Verbindungen wie Olefinen, Alkoholen oder Alkylhalogeniden der RITTER-Reaktion unterwirft. In Gegenwart von konz. Schwefelsäure findet dabei in einer ersten Reaktionsstufe eine Hydridübertragung vom Isoparaffin auf das Carbonium-Ion statt. Dadurch entsteht aus dem Isoparaffin ein neues Carbonium-Ion, das dann mit Blausäure oder Nitril zum *N*-Acyl-amin weiterreagiert, das zum Amin verseift werden kann. Die Reaktion wurde an verschiedenen Beispielen untersucht. Aus Isopentan wird 2-Amino-2-methyl-butan erhalten, aus Adamantan 1-Formylamino-adamantan. Die Ausbeuten betragen bis zu 78%.

In Gegenwart stark saurer Katalysatoren, wie z. B. konz. Schwefelsäure oder Fluorwasserstoff, können Paraffine mit Olefinen bzw. den unter diesen Bedingungen ebenfalls Carbonium-Ionen bildenden Alkoholen und Alkylhalogeniden unter Hydridübertragung<sup>2)</sup> reagieren. Besonders leicht reagiert hierbei der tertiäre Wasserstoff der Isoparaffine. Aus dem ursprünglichen Carbonium-Ion entsteht dadurch ein Paraffin und aus dem eingesetzten Isoparaffin das diesem entsprechende Carbonium-Ion. Damit werden Isoparaffine dem Austausch von Wasserstoff gegen Nucleophile zugänglich.

So entsteht z. B. bei der durch konz. Schwefelsäure katalysierten Alkylierung von Benzol mit 2-Methyl-buten-(1) in Gegenwart von Isobutan neben tert.-Amylbenzol auch tert.-Butylbenzol<sup>3)</sup>. Zusammen mit der säurekatalysierten Anlagerung von Kohlenoxyd an Carbonium-Ionen ermöglicht die Hydridübertragung die Darstellung von Carbonsäuren aus Paraffinen in z. T. ausgezeichneten Ausbeuten<sup>4)</sup>.

Durch Kombination<sup>5)</sup> der Hydridübertragung mit der ebenfalls in starker Schwefelsäure ablaufenden RITTER-Reaktion<sup>6)</sup> (1), bei der Carbonium-Ionen mit Blausäure oder Nitrilen abgefangen werden, lassen sich Isoparaffine in *N*-Acyl-amine überführen, die zu den Aminen verseift werden können.



<sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. HAAF, Chem. Ber. **96**, 3359 [1963].

<sup>2)</sup> N. C. DENO, H. J. PETERSON und G. S. SAINES, Chem. Reviews **60**, 7 [1960].

<sup>3)</sup> F. E. CONDON und M. P. MATUSZAK, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2539 [1948]; J. T. KELLY und R. J. LEE, Ind. Engng. Chem. **47**, 757 [1955].

<sup>4)</sup> W. HAAF und H. KOCH, Liebigs Ann. Chem. **638**, 122 [1960].

<sup>5)</sup> Vorläufige Mitteil.: W. HAAF, Angew. Chem. **73**, 144 [1961]; STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE M. B. H., Brit. Pat. 925 728 v. 25. 8. 1961, C. A. **59**, 11249 h [1963].

<sup>6)</sup> FARBWERKE HOECHST AG (Erf. R. GRAF), Dtsch. Bundes-Pat. 870 856 [1940], C. **1954**, 6341; J. J. RITTER und P. P. MINIERI, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4045 [1948]. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung findet sich in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XI/1, S. 994, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

Am Beispiel der Umsetzung von Isopentan (2-Methyl-butan) mit Blausäure unter Verwendung von tert.-Butanol als Hydridacceptor wurde der Einfluß verschiedener Bedingungen auf diese Reaktion untersucht (Tab. 1).

Tab. 1. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausb. an Aminen bei der Umsetzung von Isopentan mit Blausäure und tert.-Butanol als Hydridacceptor. 400 ccm konz. Schwefelsäure, 1 Mol tert.-Butanol, 15 Min. Nachreaktion

Vers.- Nr.	Ansatz (Mol)		Reaktionsbedingungen			Ausb. an Amin (Mol)		
	Iso- pentan	Blausäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Konz. (%)	Temperatur	Reakt.- Zeit (Stdn.)	tert.- Butyl- amin	2-Amino- 2-methyl- butan	3-Amino- 2-methyl- butan
1	2	1	95	10–14°	3	0.42	0.30	0.01
2	4	1	95	10–15°	3	0.32	0.42	0.01
3	4	1.1	95	10–15°	5	0.31	0.45	0.02
4	4	1.1	98	11–14°	5	0.24	0.36	0.03
5	4	2	95	10–15°	5	0.54	0.13	Spur
6	4	1.1	95	1–4°	5	0.36	0.42	Spur
7	4	1.1	95	21–23°	5	0.32	0.41	0.01
8	4	1.1	90	10–15°	3	0.64	0.07	—

Dabei wurde eine Mischung aus flüssiger Blausäure und tert.-Butanol einer Emulsion aus Schwefelsäure und dem Isopentan zutropft, um so dem aus dem Butanol gebildeten Carbonium-Ion von vornherein einen Überschuß an Paraffin anzubieten. Alkohole sind dabei als Quelle für Carbonium-Ionen günstiger als Olefine, da sie mit der Blausäure mischbar sind und so die Dosierung aus einem Tropftrichter gestatten.

Da der erste Reaktionsschritt, die Hydridübertragung zwischen den in der Schwefelsäure gelösten Carbonium-Ionen und dem mit dieser Lösung nicht mischbaren Isoparaffin in der Phasengrenze stattfindet, ist für eine weitgehende Ausnutzung des Hydridacceptors eine Vergrößerung der Grenzfläche durch intensive Mischung — möglichst Emulgierung — wichtig. Diese wird jedoch mit den üblichen Laboratoriumsrührern erst nach Zugabe eines Teils der Alkohol-Blausäure-Mischung erreicht; offensichtlich wird die Emulsion durch Reaktionsprodukte stabilisiert. Für die hier aufgeführten Versuche wurde eine Rührvorrichtung verwendet, die vom Beginn des Versuchs an eine glatte Emulgierung von Isoparaffin und Schwefelsäure ermöglichte.

Während der Umsetzung entsteht Isobutan. Nach Zersetzen mit Eis und mehrstündigem Kochen der sauren Lösung wurden die übrigen Produkte als Amine isoliert und gaschromatographisch \*) analysiert. Es wurden tert.-Butylamin (aus tert.-Butanol) und 2-Amino-2-methyl-butan neben wenig 3-Amino-2-methyl-butan (beide aus dem Isopentan) erhalten. Neben dem Produkt aus dem Isoparaffin entsteht also auch das aus dem eingesetzten Acceptor, eine typische Erscheinung bei solchen Kombinationen von Hydridübertragung und Anlagerungsreaktion<sup>3,4)</sup>.

Die Ausbeute an Amin aus Isoparaffin, bez. auf eingesetzten Acceptor, fällt mit der Erhöhung des Blausäureüberschusses ab (Vers. 2, 3, 5) und steigt mit wachsendem Verhältnis von Isopentan zu tert.-Butanol an (Vers. 1, 2). Diese Ergebnisse stehen in

\*) Herrn Dr. G. SCHOMBURG danke ich für die unter seiner Leitung durchgeführten gaschromatographischen Analysen.

Übereinstimmung mit der Überlegung, daß das aus dem Alkohol zunächst gebildete Carbonium-Ion auf zwei Wegen weiterreagieren kann: entweder direkt mit der Blausäure oder zuerst mit dem Isoparaffin unter Hydridübertragung. Von diesen miteinander konkurrierenden Reaktionen ist die erste durch ein erhöhtes Blausäureangebot begünstigt, die zweite — hier erwünschte — durch ein verstärktes Angebot an Isoparaffin. Optimale Bedingungen liegen offenbar bei einem Verhältnis von Blausäure zu Alkohol wie 1.1 zu 1 und einem großen Überschuß an Isoparaffin.

Die Reaktionstemperatur ist im untersuchten Bereich (0–23°) praktisch ohne Einfluß auf die Ausbeute an Austauschamin (Vers. 3, 6, 7). Dagegen spielt die Schwefelsäurekonzentration eine wesentliche Rolle. Mit 90-proz. Säure findet zwar eine Anlagerung von Blausäure an Carbonium-Ionen statt, jedoch nur wenig Hydridübertragung (Vers. 8). Die besten Ergebnisse wurden mit 95–96-proz. Schwefelsäure erzielt; höhere Konzentration (98%, Vers. 4) führt wieder zu einer Verringerung der Ausbeute. Offenbar kommt hier als weitere Konkurrenzreaktion die Polymerisation der tert.-Butyl-Carbonium-Ionen ins Spiel.

Die Kombination von Hydridübertragung und RITTER-Reaktion ist auch mit anderen Donator-Acceptor-Paaren möglich. Es wurden verschiedene Isoparaffine unter gleichen Bedingungen mit Blausäure und tert.-Butanol als Acceptor umgesetzt (Tab. 2).

Tab. 2. Amine aus Isoparaffinen durch Umsetzung mit Blausäure und tert.-Butanol als Hydridacceptor.

Molverhältnis Isoparaffin/tert.-Butanol/Blausäure = 4:1:1.1. 400 ccm 95-proz. Schwefelsäure, Temperatur 10–14°, Zutropfzeit 4.5 Stdn.

Isoparaffin	Ausb. an Amin (% d. Th., bez. auf Acceptor)	
Isopentan	31	tert.-Butylamin
	45	2-Amino-2-methyl-butan
	2	3-Amino-2-methyl-butan
2.3-Dimethyl-butan	43	tert.-Butylamin
	22	2-Amino-2.3-dimethyl-butan
	8	3-Amino-2.2-dimethyl-butan
	4	3-Amino-2-methyl-pentan
	1	2-Amino-3-methyl-pentan
Methylcyclopentan	43	tert.-Butylamin
	14	1-Amino-1-methyl-cyclopentan
	1	cis-2-Amino-1-methyl-cyclopentan
Methylcyclohexan	52	tert.-Butylamin
	23	1-Amino-1-methyl-cyclohexan
	4	cis-2-Amino-1-methyl-cyclohexan

Aus 2.3-Dimethyl-butan entsteht dabei ein Gemisch isomerer C<sub>6</sub>-Amine, außer dem erwarteten 2-Amino-2.3-dimethyl-butan auch noch sek.-Alkylamine mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst wie 3-Amino-2.2-dimethyl-butan und kleine Mengen 3-Amino-2-methyl-pentan und 2-Amino-3-methyl-pentan. Aus cyclischen Isoparaffinen wie Methylcyclopentan und Methylcyclohexan wird als Hauptprodukt das entsprechende tert.-Alkylamin erhalten; in beiden Fällen entsteht daneben noch ein sek.-Alkylamin, und zwar jeweils die cis-Form des 2-Amino-1-methyl-cycloalkans.

Die Bildung von sek.-Alkylaminen aus Isoparaffinen ist sicher nicht auf einen Austausch sekundärer Wasserstoffatome als ersten Reaktionsschritt zurückzuführen; denn dieser ist, wie bei der Synthese von Carbonsäuren aus Paraffinen gezeigt werden konnte<sup>7)</sup>, mit dem tert.-Butyl-Carbonium-Ion praktisch nicht zu erreichen. Es handelt sich hierbei vielmehr um eine Abweichung von der MARKOWNIKOW-Regel bei der RITTER-Reaktion, die auch bei der Umsetzung anderer Ausgangsstoffe mit tertiärem Kohlenstoffatom, wie bestimmten Alkoholen, Olefinen und tert.-Carbonsäuren, zu beobachten ist<sup>1)</sup>. Sie tritt offensichtlich vor allem dann ein, wenn — wie hier bei der Kombination mit der Hydridübertragung — Schwefelsäure hoher Konzentration als Katalysator verwendet wird.

Während die Carbonsäuresynthese bei den in Tab. 2 aufgeführten Isoparaffinen ausschließlich zu tertiären Carbonsäuren führt<sup>4)</sup>, liefert die Aminsynthese hierbei Gemische von tert.- und sek.-Alkylaminen. Außerdem sind die Ausbeuten an Amin (bez. auf Acceptor) nur etwa halb so hoch wie die an Carbonsäuren. Die Ursache hierfür dürfte u. a. in einer — gegenüber der des Kohlenoxyds — höheren Anlagerungsgeschwindigkeit der Blausäure an Carbonium-Ionen liegen, wodurch den zuerst gebildeten tert.-Butyl-Kationen weniger Zeit zur Hydridübertragung mit dem Isoparaffin bleibt. Das Verhältnis der Austauschenden der einzelnen Isoparaffine zueinander ist jedoch bei beiden Reaktionen gleich; von den untersuchten Isoparaffinen tauscht Isopentan am besten, Methylcyclopentan am schlechtesten aus.

Die Verwendbarkeit verschiedener Acceptoren läßt sich am Beispiel der Umsetzungen des Adamantans nachweisen (Tab. 3).

Tab. 3. 1-Acylamino-adamantane aus Adamantan, Blausäure bzw. Acetonitril und verschiedenen Hydridacceptoren.

Molverhältnis Adamantan/Acceptor/Blausäure bzw. Nitril = 0.1: 0.4:1.7. Reaktionstemperatur 21–26°, 360 ccm Schwefelsäure, 100 ccm Lösungsmittel

Acceptor	Lösungsmittel	Nitril	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konz. (%)	Reakt.-Zeit (Std.)	Ausb. an Acylamino-adamantan (% d. Th., bez. auf Adamantan)
tert.-Butanol	n-Hexan	HCN	96	1.5	78 1-Formylamino-adamantan
Butanol-(2)	n-Hexan	HCN	100	2	75 1-Formylamino-adamantan
Isobuten	Cyclohexan	HCN	96	1	60 1-Formylamino-adamantan
tert.-Butylchlorid	Tetrachlorkohlenstoff	HCN	96	1.5	42 1-Formylamino-adamantan
tert.-Butanol	n-Hexan	Acetonitril	96	1.5	36 1-Acetamino-adamantan

Zur möglichst vollständigen Ausnutzung des in einem inerten Lösungsmittel (n-Hexan, Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff) gelösten Adamantans wurden bei diesen Versuchen Acceptor und Blausäure bzw. Nitril im Überschuß angewandt.

Mit Blausäure und tert.-Butanol entsteht in guter Ausbeute 1-Formylamino-adamantan, dessen saure Verseifung zu 1-Amino-adamantan führt. Mit gleichem Erfolg lassen sich auch sekundäre Alkohole, wie z. B. Butanol-(2), als Acceptor einsetzen, wenn man 100-proz. Schwefelsäure als Katalysator verwendet. Mit Isobuten ist die

<sup>7)</sup> l. c.<sup>4)</sup> S. 124.

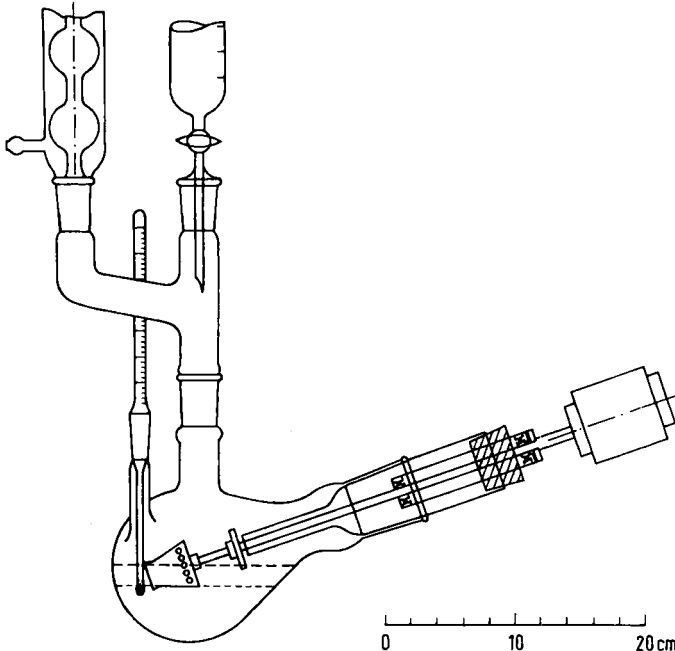
Ausbeute — wahrscheinlich infolge stärkerer Polymerisation des Olefins — etwas schlechter. tert.-Butylchlorid läßt sich ebenfalls als Quelle für Carbonium-Ionen verwenden, da es unter den Reaktionsbedingungen Chlorwasserstoff abspaltet<sup>8)</sup>.

Anstelle von Blausäure lassen sich auch andere Nitrile einsetzen; mit Acetonitril wird z. B. 1-Acetamino-adamantan erhalten. Die Formylamino-Verbindungen sind jedoch präparativ im allgemeinen interessanter, da sie nicht nur alkalisch, sondern auch sauer verseifbar sind<sup>1)</sup>.

In allen Fällen wurde nur eins der vier gleichwertigen tertiären Wasserstoffatome des Adamantans ersetzt. Es ergab sich kein Hinweis für den Austausch sekundärer oder gar mehrerer Wasserstoffatome.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Versuchsapparatur:* Zur Emulgierung von Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff wurde ein mit 2000—3000 U/Min. rotierender schrägliegender Glockenrührer aus V4A-Stahl verwendet, dessen Ansaugöffnung im Ruhezustand sowohl die Kohlenwasserstoff- als auch die Schwefelsäure-Phase erfaßte. Der Rührer war in einem 1-l-Rundkolben angeordnet, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehen war und von außen durch ein Bad gekühlt werden konnte (Abbild.).



Apparatur zur Synthese von *N*-Acyl-aminen aus Isoparaffinen

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Isoparaffinen mit Blausäure und tert.-Butanol:* In der oben beschriebenen Apparatur ließ man zur Emulsion aus 400 ccm 96-proz. Schwefelsäure

<sup>8)</sup> H. KOÇH und W. HAAF, Liebigs Ann. Chem. 618, 251 [1958].

und 4 Mol *Isoparaffin* bei 10–15° eine Mischung aus 29.7 g (1.1 Mol) wasserfreier *Blausäure* und 74.0 g (1.0 Mol) *tert.-Butanol* innerhalb von 5 Stdn. tropfen. Danach hatten sich in einer auf –70° gekühlten Falle hinter dem Rückflußkühler einige ccm eines nach *Blausäure* riechenden Gemisches aus *Isobutan* und *Isoparaffin* abgeschieden. Man ließ 10 Min. nachreagieren und zersetzte dann durch Aufgießen auf 1750 g zerkleinertes Eis. Dann wurde die von überschüss. *Paraffin* überschichtete, etwa 30% Schwefelsäure enthaltende Lösung 5–6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Niedrigsiedende *Isoparaffine* wie *Isopentan* kondensierten dabei in einer angeschlossenen Falle. Die abgekühlte Schwefelsäure wurde zur Entfernung nichtbasischer Anteile 2 mal mit *Pentan* extrahiert und anschließend i. schwachen Vak. vom restlichen *Pentan* befreit. Man machte mit 30-proz. *Natronlauge* alkalisch und trieb das *Amin* mit Dampf über. Das Destillat wurde unter Eiskühlung mit festem *Kaliumhydroxyd* versetzt, das abgeschiedene *Amin* mit festem *Kaliumhydroxyd* getrocknet und unter *Stickstoff* über wenig *Calciumhydrid* destilliert. Vom Destillat bestimmte man *Ausb.* und *gaschromatographisch* die Zusammensetzung.

Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte in den meisten Fällen *gaschromatographisch* durch Vergleich der *Retentionsvolumina* mit denen von *authent. Proben*\*). In einigen Fällen wurden die *physikalischen Daten* und *IR-Spektren* der durch *Destillation* am *Drehband* erhaltenen *Fractionen* zur Identifizierung herangezogen.

*Isopentan*: Es wurden 63.3 g *Amingemisch* erhalten, das lt. *gaschromatographischer Analyse* 35.7 Gew.-% *tert.-Butylamin*, 61.6% *2-Amino-2-methyl-butan* und 2.7% *3-Amino-2-methyl-butan* enthielt.

*2.3-Dimethyl-butan*: Die Umsetzung lieferte 67.2 g *Amingemisch*:  
46.4 Gew.-% *tert.-Butylamin*.

45.0 Gew.-% einer *gaschromatographisch* nicht getrennten Mischung von *2-Amino-2.3-dimethyl-butan* und *3-Amino-2.2-dimethyl-butan*; das Verhältnis dieser *Amine* zueinander wurde durch Vergleich des *IR-Spektrums* einer am *Drehband* erhaltenen *Frakt.* (*Sdp.* 102–104°) mit den von *authent. Proben* zu 3 : 1 bestimmt.

5.7 Gew.-% *3-Amino-2-methyl-pentan*.

1.2 Gew.-% *2-Amino-3-methyl-pentan*.

*2-Amino-2.3-dimethyl-butan* (*Sdp.*<sub>760</sub> 103°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4128, *Benzoylderivat*: *Schmp.* 81°, *Lit.*<sup>9)</sup>: 77–78°) wurde durch *Hofmann-Abbau* von *2.2.3-Trimethyl-buttersäure*<sup>8)</sup> hergestellt; *3-Amino-2.2-dimethyl-butan* (*Sdp.*<sub>760</sub> 103°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4130, *Benzoylderivat*: *Schmp.* 99.5–100.5°, *Lit.*<sup>10)</sup>: *Sdp.*<sub>760</sub> 102–103°, *Benzoylderivat*: *Schmp.* 98–99°) durch *Reduktion* von *2.2-Dimethyl-butanon-(3)-oxim* mit *Natrium* in *Äthanol*.

*Methylcyclopentan*: Man erhielt 46.5 g *Amingemisch* mit

67.9 Gew.-% *tert.-Butylamin*,

29.3 Gew.-% *1-Amino-1-methyl-cyclopentan*, *Sdp.*<sub>760</sub> 114° (*Lit.*<sup>11)</sup>: 114°), *Benzoylderivat*: *Schmp.* 124° (*Lit.*<sup>9)</sup>: 122–123°),

2.8 Gew.-% *cis-2-Amino-1-methyl-cyclopentan*, *Sdp.*<sub>760</sub> 125° (*Lit.*<sup>11)</sup>: *Sdp.* 120–124°), *Benzoylderivat*: *Schmp.* 84.5–85.5° (*Lit.*<sup>12)</sup>: 85.4°).

\*) Soweit die *physikalischen Daten* der *Amine* bereits in der I. *Mitteil.*<sup>1)</sup> beschrieben sind, wird hier auf eine *Wiederholung* verzichtet.

<sup>9)</sup> R. JACQUIER und H. CHRISTOL, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 600.

<sup>10)</sup> A. W. INGERSOLL, J. H. BROWN, C. K. KIM, W. D. BEAUCHAMP und G. JENNINGS, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1808 [1936].

<sup>11)</sup> N. KORNBLUM, R. J. CLUTTER und W. J. JONES, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4003 [1956].

<sup>12)</sup> W. HÜCKEL und R. KUPKA, *Chem. Ber.* 89, 1694 [1956].

*Methylcyclohexan*: Der Versuch lieferte 68.6 g Amingemisch mit

55.6 Gew.-% *tert.-Butylamin*,

38.5 Gew.-% *1-Amino-1-methyl-cyclohexan* und

5.9 Gew.-% *cis-2-Amino-1-methyl-cyclohexan*.

*Adamantan, Blausäure und tert.-Butanol*: Zu einer Emulsion aus 360 ccm 96-proz. *Schwefelsäure*, 100 ccm *n-Hexan* und 13.6 g (0.10 Mol) *Adamantan* ließ man bei 25° innerhalb von 1.5 Stdn. eine Mischung von 29.6 g (0.40 Mol) *tert.-Butanol* und 46.0 g (1.7 Mol) flüssiger *Blausäure* tropfen. Nach der Zugabe wurde noch 1/2 Stde. weitergerührt und anschließend im Scheidetrichter das noch *Adamantan* enthaltende *Hexan* abgetrennt. Beim Aufgießen auf etwa 1 kg zerkleinertes Eis schied sich *1-Formylamino-adamantan* feinkristallin ab, das nach Absaugen und Waschen mit Wasser sowie verd. Ammoniak aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde. Ausb. 14.0 g (78% d. Th., bez. auf *Adamantan*), Schmp. 139–140°.

*1-Amino-adamantan*: 9.0 g (0.05 Mol) *1-Formylamino-adamantan* wurden in 150 ccm konz. *Salzsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen machte man alkalisch und nahm das Amin in Äther auf. Nach Trocknen der Lösung mit festem Natriumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers blieben 7.3 g (97%) *1-Amino-adamantan*, das nach dem Sublimieren bei 180–192° schmolz (geschl. Kapillare) (Lit.<sup>13</sup>): Schmp. 160–190°.

*Adamantan, Blausäure und Isobuten*: In die Emulsion aus 360 ccm 96-proz. *Schwefelsäure* und 13.6 g (0.10 Mol) *Adamantan* (gelöst in 100 ccm *Cyclohexan*) wurden bei 22–25° innerhalb von einer Stde. 24.0 g (0.43 Mol) *Isobuten* geleitet und dabei gleichzeitig 46.0 g (1.7 Mol) flüssige *Blausäure* zugetropft. Nach der vorstehend beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 10.7 g (60% d. Th.) *1-Formylamino-adamantan*.

*Adamantan, Blausäure und tert.-Butylchlorid*: Zur Emulsion aus 360 ccm 96-proz. *Schwefelsäure* und 13.6 g (0.10 Mol) *Adamantan* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man innerhalb von 1.5 Stdn. bei 25° eine Mischung von 37.0 g (0.40 Mol) *tert.-Butylchlorid* und 46.0 g (1.7 Mol) flüssiger *Blausäure* tropfen. Dabei entwickelte sich Chlorwasserstoff. Nach Zersetzen und Umkristallisieren aus Methanol/Wasser erhielt man 7.5 g (42% d. Th.) *1-Formylamino-adamantan*.

*Adamantan, Acetonitril und tert.-Butanol*: In der oben beschriebenen Rührapparatur ließ man zur Emulsion aus 360 ccm 96-proz. *Schwefelsäure* und 13.6 g (0.10 Mol) *Adamantan* in 100 ccm *n-Hexan* ein Gemisch aus 69.5 g (1.7 Mol) *Acetonitril* und 29.6 g (0.40 Mol) *tert.-Butanol* innerhalb von 1.5 Stdn. bei 22–26° tropfen. Nach halbstdg. Nachreaktion wurde die Schwefelsäure-Phase abgetrennt, mit 1 kg Eis zersetzt und dann mit 33-proz. Natronlauge unter Kühlung alkalisch gemacht. Dabei schied sich ein feinkristalliner Niederschlag ab, der in Äther aufgenommen wurde. Die alkalische Lösung extrahierte man noch 2mal mit Äther, wusch die vereinigten Ätherphasen mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Der Abdampfrückstand lieferte aus Methanol/Wasser 7.0 g (36% d. Th.) *1-Acetamino-adamantan*, Schmp. 149–150° (Lit.<sup>14</sup>): 148°).

<sup>13</sup> H. STETTER, J. MAYER, M. SCHWARZ und K. WULFF, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

<sup>14</sup> H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. 92, 1629 [1959].