

N-ALKYLIERUNG VON CYANWASSERSTOFF DURCH CARBENIUM-
IONEN DES ACHT- UND ZWÖLFRINGS

Ludwig Schuster

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-

fabrik, Ludwigshafen am Rhein

(Received 17 October 1963)

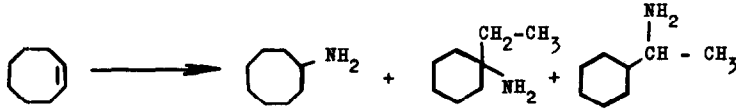
Bei der Umsetzung von Cyanwasserstoff mit Olefinen in saurem Medium bilden sich N-Formylamine. Da sich diese leicht verseifen lassen, kommt dieser Reaktion präparative Bedeutung zu¹⁾.

Es wurde untersucht, ob das hierbei intermediär entstehende Carbeniumion sich durch Ringverengung nach der Art einer Retropin-akolinumlagerung isomerisiert, wenn man Cycloocten und Cyclo-
decen bei dieser Reaktion einsetzt, da bekannt war, daß diese Ringsysteme leicht transannulare Reaktionen eingehen.

Im Falle des Cyclooctens lagert sich, wie gefunden wurde, das Cycloalkylcarbeniumion in das Gerüst des Äthylcyclohexans um. Man erhält ein Gemisch isomerer Amine. Das Isomerenverhältnis ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur, der Schwefelsäurekonzentration und der Blausäurekonzentration. Die Reaktion läßt sich dergestalt leiten, daß bei niederen Temperaturen (10 °C) und großem Blausäureüberschuß (5-10 Mol pro Mol Olefin) fast ausschließlich Cyclooctylamin entsteht, bei höheren Temperaturen und geringerem Blausäureanteil hingegen überwiegend die Isomeren auftreten. Erwartungsgemäß findet sich vor allem 1-Amino-

¹ J.J. Ritter and P.P. Minieri, J. Amer.Chem.Soc. **70**, 4045 (1948).

1-Äthyl-cyclohexan, da sich das Carbeniumion bevorzugt an einem tertiären Kohlenstoffatom ausbildet. In geringeren Mengen lassen sich noch andere Isomere, z.B. α -Cyclohexylamin, nachweisen.



Das Maß der Isomerisierung hängt von der Temperatur, der Schwefelsäurekonzentration und der Cyanwasserstoffkonzentration ab.

Will man bei Cyclododecen eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit erreichen, so muß man bei wesentlich höheren Schwefelsäurekonzentrationen als beim Cycloocten arbeiten. Im Gegensatz zum Achtring konnte bei der Umsetzung mit Cyclododecen das Auftreten von Isomerisierungsprodukten nicht beobachtet werden. Bei höherer Temperatur und geringer Konzentration an Cyanwasserstoff treten keine isomeren Amine, sondern Nebenprodukte, wie Cyclododecylsulfat oder der Cyclododecylester der N-Cyclododecylsulfamidsäure, auf. Die Herstellung von Cyclododecylamin aus Cyclododecen gelingt nur innerhalb eines verhältnismäßig engen Konzentrationsbereiches des Cyanwasserstoffs mit präparativ befriedigenden Ergebnissen:

In Anwesenheit von wenig Cyanwasserstoff entsteht ein größerer Anteil an Nebenprodukten; arbeitet man in Gegenwart von viel Blausäure, setzt sich das Olefin nicht mehr vollständig um.