

## Synthesen von $\alpha$ -Bromoisothiocyanaten

Ahmad Q. Hussein und Johannes C. Jochims \*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,  
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 29. September 1978

Sekundäre Isothiocyanate  $\text{>} \text{CH} - \text{NCS}$  (1j – q) und primäre Isothiocyanate  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{NCS}$  mit einer aktivierenden Gruppe R (1f, g) lassen sich mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in hohen Ausbeuten zu den  $\alpha$ -Bromoisothiocyanaten 2 bromieren. Das nicht aktivierte Isothiocyanat 1c reagiert langsam zum stabilen  $\alpha, \alpha$ -Dibromoisothiocyanat 10. Bei Anwesenheit von  $\beta$ -Wasserstoffatomen spalten die  $\alpha$ -Bromoisothiocyanate 2 zum Teil spontan HBr ab, und es entstehen Folgeprodukte. Die  $\alpha$ -Bromierung der Isothiocyanate erfolgt radikalisch nach einem Goldfinger-Mechanismus.

### Syntheses of $\alpha$ -Bromoisothiocyanates

Secondary isothiocyanates  $\text{>} \text{CH} - \text{NCS}$  (1j – q) and primary isothiocyanates  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{NCS}$  with an activating group R (1f, g) react with *N*-bromosuccinimide (NBS) to form  $\alpha$ -bromoisothiocyanates 2 in high yields. The not activated primary isothiocyanate 1c slowly forms the stable  $\alpha, \alpha$ -dibromoisothiocyanate 10. In the presence of  $\beta$ -hydrogens some of the  $\alpha$ -bromoisothiocyanates 2 eliminate HBr spontaneously, and secondary products may be formed. The  $\alpha$ -bromination of isothiocyanates is a radical reaction following a Goldfinger mechanism.

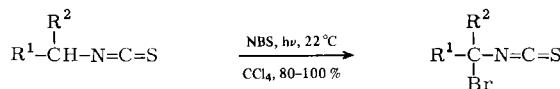
Olefine mit einem allylständigen Wasserstoff reagieren bei heterogener Reaktionsführung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) radikalisch zu Allylbromiden<sup>1,2)</sup>. Diese *Wohl-Ziegler*-Reaktion<sup>3,4)</sup> lässt sich auch auf gewisse Azomethine übertragen, z. B. auf Oxime<sup>5)</sup> oder Enamine mit partieller C=N-Doppelbindung<sup>6)</sup>.  $\alpha$ -Bromierungen von Isothiocyanaten, Isocyanaten und Carbodiimiden scheinen dagegen nicht bekannt zu sein.

Wir beschrieben jüngst<sup>7)</sup> die  $\alpha$ -Bromierung von 2-Adamantylisothiocyanat mit NBS und finden nun, daß die Umsetzung von Isothiocyanaten mit NBS zu  $\alpha$ -Bromoisothiocyanaten in weiten Grenzen anwendbar ist und einen bequemen Zugang zu diesen sehr reaktionsfähigen Verbindungen ermöglicht. Es ist bemerkenswert, daß hierbei die Isothiocyanatogruppe nicht angegriffen wird, obwohl bekannt ist, daß Senföle mit Halogenen unter Substitution des Schwefels zu Isocyaniddichloriden reagieren<sup>8,9)</sup>.

Während  $\alpha$ -Bromoisothiocyanate anscheinend bisher nicht bekannt sind, sind einzelne aliphatische  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Fluorsenföle in der Literatur beschrieben<sup>10 – 13)</sup>. Eingehend werden zur Zeit die  $\alpha$ -Halogenisocyanate untersucht<sup>14)</sup>, die man z. B. durch Umsetzung von Iminen mit Phosgen gewinnt<sup>15,16)</sup>.

Bestrahlt man eine Lösung von Cyclohexylisothiocyanat (1k) in absol. Tetrachlorkohlenstoff, in der ein Moläquiv. frisch bereitetes NBS suspendiert ist, bei 22°C mit dem Licht einer Quecksilberhochdrucklampe, so beginnt sich alsbald das am Boden liegende NBS aufzulösen und festes Succinimid als spezifisch leichtere Schicht auf der Lö-

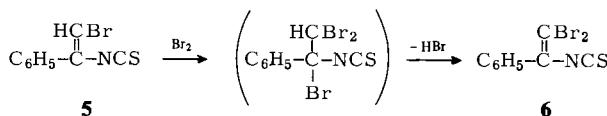
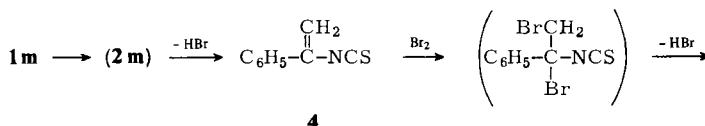
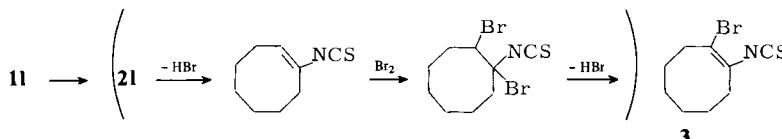
sung abzuscheiden. Die Reaktion ist nach 2–3 h beendet. Man erhält das (1-Bromcyclohexyl)isothiocyanat (**2k**) in praktisch quantitativer Ausbeute als gelbes, zersetzliches und sehr feuchtigkeitsempfindliches Öl. Analog wie **1k** reagieren die Isothiocyanate **1j** und **1n**.

**1f,g,j,k,n,p**

	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
<b>a</b>	H	H
<b>b</b>	H	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$
<b>c</b>	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
<b>d</b>	H	Cyclohexyl
<b>e</b>	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
<b>f</b>	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>g</b>	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
<b>h</b>	H	CN
<b>i</b>	H	$\text{CH}_2=\text{CH}$

**2f,g,j,k,n,p**

	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
<b>j</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
<b>k</b>	$-[\text{CH}_2]_5-$	
<b>l</b>	$-[\text{CH}_2]_7-$	
<b>m</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>n</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>o</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>p</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$
<b>q</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$

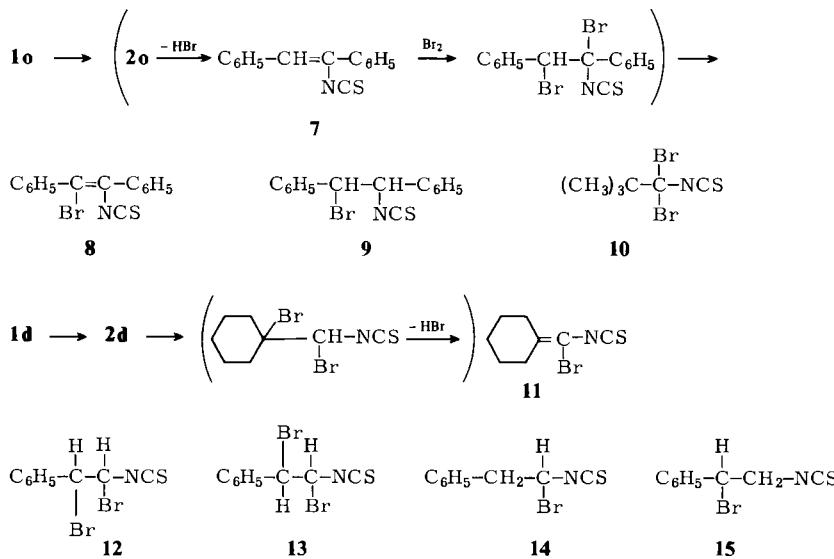


Unter gleichen Umständen ergibt das Cyclooctylderivat **1l** jedoch (2-Brom-1-cyclooctenyl)isothiocyanat (**3**). Das Primärprodukt **2l** spaltet offensichtlich rasch HBr ab, das entstehende 1-Cyclooctenylisothiocyanat addiert Brom und spaltet erneut HBr zu **3** ab.

Phenyl- oder Alkoxy carbonylgruppen in  $\alpha$ -Stellung der Isothiocyanate beschleunigen die Reaktion mit NBS, wie die besonders leichte  $\alpha$ -Bromierung der Senföle **1p**, **1m** und **1q** lehrt. Verbindung **2q** erwies sich als so instabil, daß wir bei allen Charakterisierungsversuchen immer nur Benzophenon isolierten. Unter den Bedingungen der Umsetzung mit NBS reagiert das Senföl **1j** nicht mit *N*-Chlorsuccinimid und **1p** nicht mit *N*-Iodsuccinimid.

Bei der Bromierung von **1m** spaltet das Primärprodukt **2m** ähnlich wie **2I** HBr zu **4** ab: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub>  $\delta$  = 4.27 und 4.37 (d's,  $J$  = 15 Hz). Nach erneuter Bromierung und HBr-Abspaltung entsteht Verbindung **5** (Br – C – H  $\delta$  = 6.23 und 6.63 (*E*- und *Z*-Form?)), die im IR-Spektrum eine starke NCS-Bande bei 2050 cm<sup>-1</sup> und im Massenspektrum Molmassen 239 und 241 zeigt. Mit zunehmender Reaktionszeit verschwindet das Br – C – H-Signal wieder und es entsteht ein wenig stabiles Produkt der vermutlichen Konstitution **6**. Keine der Substanzen konnte in reiner Form isoliert werden.

Ähnliche Folgereaktionen beobachtet man bei der Bromierung von **1o**. Hier isoliert man nach Umsetzung mit zwei Moläquivv. NBS als einheitliches Produkt Verbindung **8**. Verfolgt man die Reaktion <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, so beobachtet man als Zwischenprodukte in etwa gleichen Mengen die *E*- und *Z*-Form des Vinylsenföls **7** ( $\text{CH } \delta = 5.50$  und  $5.59$  in  $\text{CCl}_4$ ). Die Konfiguration von **8** ist nicht bekannt. Weiterhin können wir nicht entscheiden, ob **2o** wirklich das Primärprodukt der Bromierung von **1o** ist. Denkbar wäre auch eine schnellere oder vergleichbar schnelle Bromierung zu **9<sup>1,2</sup>**). Diese Verbindung sollte ebenfalls HBr zu **7** abspalten.



Die Bromierung von primären C-Atomen in  $\alpha$ -Stellung zur Isothiocyanatgruppe verläuft viel langsamer als bei den bisher besprochenen Verbindungen mit sekundären C-Atomen. So reagiert Isobutylsenföl **1b** nur sehr langsam und uneinheitlich mit NBS. Die Neopentylverbindung **1c** ergibt dagegen mit zwei Moläquiv. NBS nach 72 h Belichtung in guter Ausbeute das stabile Dibromderivat **10**. Setzt man **1c** mit nur einem Moläquiv. NBS um, so erhält man ein Gemisch von **10** und Ausgangsmaterial. Die Zweitbromierung verläuft also schneller als die Bildung von **2c**.

Ähnlich langsam reagiert das Senföl **1d** mit zwei Moläquivv. NBS. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch beobachtet man die Bildung von **2d** ( $\text{Br} - \text{C} - \text{H}$   $\delta$  = 5.34 (d,  $J$  = 4 Hz) in  $\text{CCL}_4$ ), welches rasch zu einer zersetzbaren Verbindung weiterreagiert, die nur noch  $\text{CH}_2$ -Gruppen enthält ( $\delta$  = 1.4 – 2.6 in  $\text{CCL}_4$ ). Hiernach und nach dem Massenspektrum kommt der Verbindung die Konstitution **11** zu.

Etwas schneller reagiert das Senföl **1e**. Innerhalb von 7 h wird ein Moläquiv. NBS verbraucht. Nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) hat man jedoch neben ca. 50% Ausgangsmaterial (**1e**) ein Gemisch von vier weiteren Produkten, denen wir die Konstitutionen **12** – **15** zuordnen. So zeigen die Diastereomeren **12** und **13** Paare von CH-Dubletts ( $\delta = 5.77$  und  $5.12$  ( $J = 8$  Hz) sowie  $5.91$  und  $5.12$  ( $J = 4$  Hz)) und die Monobromverbindungen **14** und **15** jeweils ein CH-Triplett, gekoppelt an ein  $\text{CH}_2$ -Dublett ( $4.96$  (t) und  $3.97$  (d,  $J = 7$  Hz), sowie  $5.49$  (t) und  $3.32$  (d,  $J = 7$  Hz)). Die NCS-Gruppe aktiviert ein  $\alpha$ -ständiges CH-Proton also etwa gleich stark wie eine Phenylgruppe. Mit überschüssigem NBS erhält man als weitere Verbindung u. a. Tribromderivate (Massenspektrum).

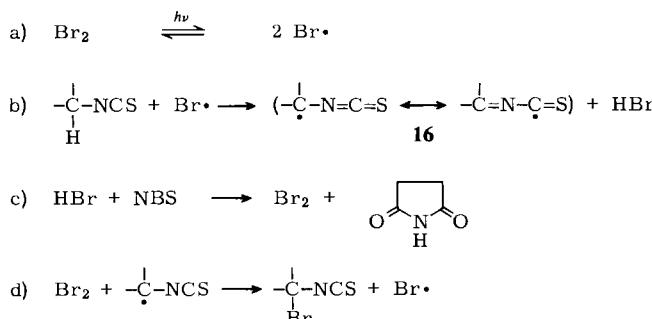
Auch bei primären Senfölen  $-\text{CH}_2-\text{NCS}$  wirken  $\alpha$ -ständige Aryl- und Carboxylgruppen aktivierend. So wird Benzylsenföl (**1f**) in 90 min vollständig ( $^1\text{H-NMR}$ ) zum destillierbaren Bromderivat **2f** umgesetzt, das sich mit überschüssigem NBS unter den Versuchsbedingungen nicht weiterbromieren läßt. Unter gleichen Umständen reagiert Benzylsenföl (**1f**) auch nicht mit *N*-Chlorsuccinimid.

Der 2-Isothiocyanatoessigester **1g** reagiert innerhalb von 22 h einheitlich zur Mono-Verbindung **2g**. Eine Ethoxycarbonylgruppe aktiviert also etwas weniger als eine Phenylgruppe.

Keinen aktivierenden Einfluß hat die Nitrilgruppe. So setzt sich das Senföl **1h** innerhalb von 60 h nicht mit NBS um. Erwartungsgemäß ist das Methylsenföl **1a** gegen NBS ebenfalls völlig stabil. Schließlich reagiert auch Allylsenföl (**1i**) nicht mit NBS. Die sonst leicht verlaufende Reaktion von Isopropylsenföl (**1j**) mit NBS wird durch Zusatz von wenig Styrol vollständig blockiert.

Diese Befunde werden verständlich, wenn man für die  $\alpha$ -Bromierung von Isothiocyanaten mit NBS einen *Goldfinger*-Mechanismus annimmt<sup>2, 17 – 19)</sup> (Schema 1).

Schema 1



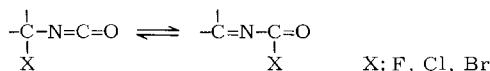
Das NBS sorgt durch Reaktion mit HBr für eine konstante niedrige Bromkonzentration<sup>19)</sup>. Für den *Goldfinger*-Mechanismus spricht z. B. die Tatsache, daß sich Isopropylsenföl (**1j**) statt mit NBS unter sonst gleichen Bedingungen auch direkt mit Brom zu **2j** umsetzen läßt. Man erhält allerdings teerige Nebenprodukte, die wohl durch Reaktion des Broms mit der Isothiocyanatgruppe gebildet werden<sup>9)</sup>.

Der Befund, daß Allylsenföl (**1i**) mit NBS nicht bromiert wird und Zusatz von Styrol die Bromierung von **1j** hemmt, spricht dafür, daß die  $\alpha$ -Bromierung von Isothiocyanaten eine verhältnismäßig hohe Bromkonzentration benötigt, bei der olefinische Doppelbindungen das Brom durch

Anlagerung an die Doppelbindung bereits abfangen. Weniger wahrscheinlich ist es, daß HBr durch das Olefin abgefangen wird, denn Reaktion c) verläuft sehr schnell<sup>20)</sup>.

$\alpha$ -Halogenisocyanate liegen oft als Gleichgewichtsgemische tautomerer Formen vor<sup>8, 21-23)</sup> (Schema 2). Die  $\alpha$ -Bromisothiocyanate **2** liegen dagegen nur in der Isothiocyanatform vor.

Schema 2



In den IR-Spektren der reinen oder gelösten Verbindungen beobachtet man stets eine starke NCS-Bande um  $2100 \text{ cm}^{-1}$ <sup>24)</sup>, aber keine C=N-Bande um  $1670 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen nur Signale der Isothiocyanatform. Bei den Umsetzungen der  $\alpha$ -Bromisothiocyanate erhält man im Gegensatz zu manchen Reaktionen der  $\alpha$ -Chlorisocyanate<sup>16)</sup> keine Substanzgemische, die auf tautomere Gleichgewichte der Ausgangsverbindungen schließen lassen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für finanzielle Unterstützungen. Herrn *S. Herzberger* danken wir für präparative Hilfe.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Shimadzu IR-400-Spektrometer. – UV-Spektren ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösungen in Cyclohexan, Uvasol, E. Merck): Cary-Spektralphotometer 14-PM 50. – Massenspektren: Varian CH-7 Spektrometer. –  $^1\text{H}$ -NMR (Tetramethylsilan als interner Standard,  $\delta$ -Skala): 100-MHz-Gerät JEOL JNM-MH-100. –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker FHX-90 Spektrometer, 22.63 MHz. – UV-Apparatur: 13/12 der Firma DEMA (H. Mangels) mit Philips-Hochdrucklampe HPK 125. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von  $50-70^\circ\text{C}$ . – die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die folgenden Isothiocyanate wurden durch Umsetzung der Amine mit  $\text{CS}_2$  und Dicyclohexylcarbodiimid nach bekannter Methode<sup>25)</sup> hergestellt.

*(2,2-Dimethylpropyl)isothiocyanat (1c)*: Ausb. 89%, Sdp.  $148-150^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.04$ ,  $\text{CH}_2 3.25$ . – IR (Film): NCS  $2110 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$  (129.2) Ber. C 55.77 H 8.58 N 10.84  
Gef. C 55.89 H 8.50 N 10.62 Molmasse 129 (MS)

*(Cyclohexylmethyl)isothiocyanat (1d)*<sup>26)</sup>: Ausb. 85%, Sdp.  $110-112^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2 \delta = 3.35$  (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ).

*(2-Phenylethyl)isothiocyanat (1e)*<sup>27)</sup>: Ausb. 90%, Sdp.  $124-126^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2 \delta = 2.97$  und  $3.67$  (d's,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ). – IR (Film): NCS  $2100$  und  $2190 \text{ cm}^{-1}$ .

*Isopropylisothiocyanat (1j)*<sup>28)</sup>: Ausb. 83%, Sdp.  $134-138^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.40$  (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ),  $\text{CH} 3.92$  (sept.,  $J = 7 \text{ Hz}$ ).

*(1-Phenylethyl)isothiocyanat (1m)*<sup>29)</sup>: Ausb. 87%, Sdp.  $118-120^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.61$  (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ ),  $\text{CH} 4.78$  (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ ). – IR (Film): NCS  $2080 \text{ cm}^{-1}$ .

*(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyl)isothiocyanat (1n)*<sup>30</sup>: Ausb. 86%, Sdp. 98 – 106 °C/3 Torr. Aus Pentan derbe Prismen vom Schmp. 35 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 0.98$ ,  $\text{CH} 4.46$ . – IR (Film): NCS 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NS}$  (205.3) Ber. C 70.21 H 7.37 N 6.83  
Gef. C 70.17 H 7.32 N 6.70 Molmasse 205 (MS)

*(1,2-Diphenylethyl)isothiocyanat (1o)*<sup>31</sup>: Ausb. 87%, Sdp. 112 – 116 °C/0.03 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2 \delta = 3.10$  (d,  $J = 7$  Hz),  $\text{CH} 4.80$  (t,  $J = 7$  Hz). – IR (Film): NCS 2070  $\text{cm}^{-1}$ .

*2-Isothiocyanato-3-methylbuttersäure-methylester (1p)*: Ausb. 78%, Sdp. 72 – 74 °C/3 Torr. Es wurde das Hydrochlorid des Amins in Chloroform in Gegenwart von 1 Moläquiv. Triethylamin eingesetzt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 0.99$  (d,  $J = 7$  Hz), 1.09 (d,  $J = 7$  Hz), 3.80,  $\text{CH} 2.34$  (m), 4.10 (d,  $J = 5$  Hz). – IR (Film): NCS 2080  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$  (173.2) Ber. C 48.53 H 6.40  
Gef. C 48.41 H 6.67 Molmasse 173 (MS)

*2-Isothiocyanatoacetonitril (1h)*<sup>32</sup>: In eine eisgekühlte Suspension von 18 g (195 mmol) 2-Aminoacetonitril-hydrochlorid in 60 ml Wasser + 30 g Eis + 40 g feingepulvertem  $\text{CaCO}_3$  tropft man unter Rühren eine Lösung von 18 ml Thiophosgen in 90 ml Ether. Es wird 5 h bei 0 °C gerührt und dann fünfmal mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden kurz über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 16 g (84%) gelbes Öl vom Sdp. 54 – 56 °C/1 Torr, welches sich bei – 20 °C innerhalb weniger Tage zersetzt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2 \delta = 4.37$ . – IR (Film): NCS 2000, CN 2210  $\text{cm}^{-1}$ .

*( $\alpha$ -Brombenzyl)isothiocyanat (2f)*: 29.8 g (200 mmol) Benzylisothiocyanat (1f) und 36.0 g (200 mmol) frisch bereitetes *N*-Bromsuccinimid<sup>33</sup> werden in 200 ml absolut. Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff und Rühren 90 min in der UV-Apparatur bestrahlt. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 38.0 g (83%) gelbliches Öl vom Sdp. 74 – 76 °C/0.05 Torr, welches bei – 20 °C langsam kristallisiert. **2f** hydrolysiert an feuchter Luft oder in Aceton nach Zugabe von etwas Wasser rasch zu Benzaldehyd. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{NC-H} \delta = 6.51$ ; ( $[\text{D}_6]$ Aceton): 7.13. – IR (Film): NCS 2010  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{BrNS}$  (228.1) Ber. C 42.12 H 2.65 N 6.14  
Gef. C 42.33 H 2.85 N 6.36 Molmasse – NCS: 169.171 (MS)

**1f** reagiert unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb von 48 h nicht mit *N*-Chlorsuccinimid.

*2-Brom-2-isothiocyanatoessigsäure-ethylester (2g)*: Analog **2f** aus 21.8 g (150 mmol) 2-Isothiocyanatoessigsäure-ethylester<sup>34</sup> und 26.8 g (150 mmol) NBS. Nach 22 h Bestrahlung wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 26.8 g (80%) gelbliches Öl vom Sdp. 60 – 62 °C/0.2 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.35$  (t,  $J = 7$  Hz),  $\text{CH}_2 4.31$  (q,  $J = 7$  Hz),  $\text{CH} 5.50$ . – IR (Film): NCS 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{BrNO}_2\text{S}$  (224.1) Ber. C 26.80 H 2.70 N 6.25  
Gef. C 26.85 H 2.77 N 6.31 Molmasse 223, 225 (MS)

*( $\alpha$ -Bromisopropyl)isothiocyanat (2j)*: Eine Lösung von 20.3 g (200 mmol) **1j** in 200 ml absolut. Pentan wird mit 39.2 g (220 mmol) frisch bereitetem NBS 3 h unter  $\text{N}_2$  und Rühren in der UV-Apparatur belichtet. Es wird filtriert und i. Vak. bei < 30 °C eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl lässt sich nicht unzersetzt destillieren, besteht aber nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus reinem **2j**. Ausb. 34.8 g (99%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 2.12$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 37.24$ ,  $\text{CBr} 69.60$ ,  $\text{CS} 140.57$ . – IR (Film): NCS 2000 und 2100  $\text{cm}^{-1}$ . – Molmasse 179, 181 (MS).

Verwendet man Brom statt NBS, so wird ebenfalls **2j** gebildet. Gleichzeitig entstehen jedoch weitere Produkte. **1j** reagiert unter gleichen Bedingungen nicht mit *N*-Chlorsuccinimid. Die Reaktion mit NBS wird durch Zusatz von 0.33 Moläquiv. Styrol vollständig gehemmt.

**(1-Bromcyclohexyl)isothiocyanat (2k):** Analog **2f** aus 28.3 g (200 mmol) **1k** und 44.5 g (250 mmol) NBS. Die Reaktion ist nach 3 h beendet. Ausb. 43.1 g (98%) gelbliches Öl, welches nicht unzersetzt destilliert werden kann, nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch reines **2k** darstellt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2$  um  $\delta$  = 2.3 (4H) und 1.7 (6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_2$   $\delta$  = 24.37, 24.57, 45.04, C-1 77.08, CS 139.47. – IR (Film): NCS 2020  $\text{cm}^{-1}$ . – Molmasse 219, 221 (MS).

**(1-Brom-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)isothiocyanat (2n):** analog **2f** aus 41.1 g (200 mmol) **1n**. Nach 90 min Reaktionszeit wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 51.3 g (90%) farbloses Öl vom Sdp. 98 – 102  $^{\circ}\text{C}$ /0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.14. – IR (Film): NCS 2050  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrNS}$  (284.2) Ber. C 50.71 H 4.96 N 4.93

Gef. C 50.83 H 4.90 N 4.95 Molmasse – Br: 205 (MS)

**2-Brom-2-isothiocyanato-3-methylbuttersäure-methylester (2p):** Analog **2f** aus 43.3 g (250 mmol) **1p** und 45.0 g (252 mmol) NBS. Nach 2 h wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl i. Vak. zweimal destilliert. Ausb. 58.2 g (92%) farbloses Öl vom Sdp. 70 – 72  $^{\circ}\text{C}$ /1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.97 (d,  $J$  = 7 Hz) und 1.28 (d,  $J$  = 7 Hz) und 3.88, CH 2.60 (sept.,  $J$  = 7 Hz). – IR (Film): NCS 2000, C=O 1750  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrNO}_2\text{S}$  (252.1) Ber. C 33.35 H 4.00

Gef. C 33.37 H 3.90 Molmasse – NCS: 192, 194 (MS)

Setzt man *N*-Iodsuccinimid statt NBS ein, so bildet sich zwar Iod, jedoch kein Reaktionsprodukt mit **1p**.

**(2-Brom-1-cyclooctenyl)isothiocyanat (3):** 16.9 g (100 mmol) **1l**<sup>35)</sup> werden mit 36.0 g (202 mmol) frisch bereitetem NBS in 250 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff unter  $\text{N}_2$  4 h bestrahlt. Nach Filtrieren und Eindampfen wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 19.2 g (78%) farbloses Öl vom Sdp. 98 – 100  $^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2$   $\delta$  = 2.47 (2H), 2.66 (2H), um 1.6 (8H). – IR (Film): NCS 2050, C=C 1630  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrNS}$  (246.2) Ber. C 43.91 H 4.91 N 5.69

Gef. C 43.73 H 4.83 N 5.84 Molmasse 245, 245 (MS)

**(2-Brom-1,2-diphenylvinyl)isothiocyanat (8):** Analog **3** aus 23.9 g (100 mmol) **1o** und 35.6 g (200 mmol) NBS. Nach 3 h wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand kristallisiert aus 150 ml Benzin. Ausb. 19.0 g (60%) gelbliche Plättchen, die nach Umkristallisieren Schmp. 90 – 91  $^{\circ}\text{C}$  zeigen. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCS 2050  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrNS}$  (316.2) Ber. C 56.97 H 3.19 N 4.43

Gef. C 56.80 H 3.17 N 4.21 Molmasse 315, 317 (MS)

**(1,1-Dibrom-2,2-dimethylpropyl)isothiocyanat (10):** 18.4 g (150 mmol) **1e** werden mit 27.0 g (150 mmol) NBS in 200 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  24 h unter  $\text{N}_2$  in der UV-Apparatur gerührt und bestrahlt. Nach Zugabe von weiteren 27.0 g (150 mmol) NBS wird weitere 48 h bestrahlt. Nach Filtrieren und Eindampfen wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 28.4 g (69%) gelbliches, sehr feuchtigkeitsempfindliches Öl vom Sdp. 63 – 65  $^{\circ}\text{C}$ /3 Torr. Das Öl erstarrt im Eisschrank. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.31. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 26.91, C- $\text{CH}_3$  48.68, CBr 77.60, CS 148.31. – IR (Film): NCS 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{NS}$  (287.0) Ber. C 25.11 H 3.16 N 4.88

Gef. C 25.22 H 3.03 N 4.99 Molmasse – Br: 206, 207 (MS)

## Literatur

- 1) *L. Horner* und *E. H. Winkelmann*, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Ed. W. Foerst, S. 151ff., Academic Press, New York und London 1964.
- 2) *N. K. Mathur* und *C. K. Narang*, The Determination of Organic Compounds with *N*-Bromosuccinimide and Allied Reagents, Academic Press, London, New York und San Francisco 1975.
- 3) *A. Wohl* und *K. Jaschinowski*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1243 (1941).
- 4) *K. Ziegler*, *A. Späth*, *E. SchAAF*, *W. Schumann* und *E. Winkelmann*, Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 (1942).
- 5) *S.-Y. Chu* und *D. A. Coviello*, J. Org. Chem. **36**, 3467 (1971).
- 6) *C. Shin*, *Y. Sato* und *J. Yoshimura*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 1909 (1976).
- 7) *A. Q. Hussein*, *S. Herzberger* und *J. C. Jochims*, Chem. Ber. **112**, 1102 (1979).
- 8) *H. Holtschmidt*, *E. Degener*, *H.-G. Schmelzer*, *H. Tarnow* und *W. Zecher*, Angew. Chem. **80**, 942 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 856 (1968).
- 9) *G. Ottmann* und *H. Hooks*, J. Org. Chem. **31**, 838 (1966).
- 10) *G. Dahms*, *A. Haas* und *W. Klug*, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).
- 11) *R. Lantzsch* und *D. Arlt*, Synthesis **1975**, 675.
- 12) *V. I. Gorbatenko*, *V. A. Bondar* und *L. I. Samarai*, Angew. Chem. **85**, 866 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 842 (1973).
- 13) *V. I. Gorbatenko* und *L. I. Samarai*, Zh. Org. Khim. **10**, 1785 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 135583k (1974)].
- 14) *V. I. Gorbatenko*, *V. N. Fetyukhin*, *N. V. Melnichenko* und *L. I. Samarai*, Zh. Org. Khim. **13**, 2320 (1977), und darin zitierte Arbeiten [Chem. Abstr. **88**, 74171v (1978)].
- 15) *L. I. Samarai*, *V. P. Belya*, *O. V. Vishnevskii* und *G. I. Derkach*, Zh. Org. Khim. **4**, 720 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 2681w (1968)].
- 16) *L. I. Samarai*, *O. V. Vishnevskii* und *G. I. Derkach*, Chem. Ber. **102**, 2972 (1969).
- 17) *J. Adam*, *P. A. Gosselain* und *P. Goldfinger*, Nature (London) **171**, 704 (1953).
- 18) *P. A. Gosselain*, *J. Adam* und *P. Goldfinger*, Bull. Soc. Chim. Belg. **65**, 533 (1956).
- 19) *B. P. McGrath* und *J. M. Tedder*, Proc. Chem. Soc. **1961**, 80.
- 20) *G. Langbein* und *B. Steinert*, Chem. Ber. **95**, 1873 (1962).
- 21) *R. Neidlein* und *W. Haussmann*, Chem. Ber. **99**, 239 (1966).
- 22) *H. Holtschmidt*, Angew. Chem. **74**, 848 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 632 (1962).
- 23) *L. I. Samarai*, *V. I. Gorbatenko*, *I. E. Boldeskul* und *V. P. Lukyanchuk*, Zh. Org. Khim. **12**, 547 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 45789k (1976)].
- 24) *E. Lieber*, *C. N. R. Rao* und *J. Ramachandran*, Spectrochim. Acta **13**, 296 (1959).
- 25) *J. C. Jochims*, Chem. Ber. **101**, 1746 (1968).
- 26) *F. F. Blicke* und *R. L. Schaaf*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5857 (1956).
- 27) *K. H. Slotta*, *R. Tschesche* und *H. Dressler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 208 (1930).
- 28) *E. Schmid* und *W. Striewsky*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1285 (1941).
- 29) *A. P. Terentev*, *E. G. Rukhadze* und *V. V. Dunina*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **187**, 1328 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 123767d (1969)].
- 30) *J. J. Shroff* und *J. J. Trivedi*, Sci. Cult. **37**, 163 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 76670n (1971)].
- 31) *I. A. Kaye* und *C. L. Parris*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1566 (1952).
- 32) *Allied Chemical Corp.*, Fr. 2118212 (1. Sept. 1972) [Chem. Abstr. **78**, 110563d (1973)].
- 33) *E. Campagne* und *B. F. Tullar*, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 921 (1963).
- 34) *T. B. Johnson* und *A. G. Renfrew*, J. Am. Chem. Soc. **47**, 242 (1925).
- 35) *L. A. Spurlock*, *R. K. Porter* und *W. G. Cox*, J. Org. Chem. **37**, 1162 (1972).