

Synthesen von α -Bromisothiocyanaten

Ahmad Q. Hussein und Johannes C. Jochims *

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

Eingegangen am 29. September 1978

Sekundäre Isothiocyanate $>\text{CH}-\text{NCS}$ (**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 α -Bromisothiocyanaten **2** bromieren. Das nicht aktivierte Isothiocyanat **1c** reagiert langsam zum stabilen α,α -Dibromisothiocyanat **10**. Bei Anwesenheit von β -Wasserstoffatomen spalten die α -Bromisothiocyanate **2** zum Teil spontan HBr ab, und es entstehen Folgeprodukte. Die α -Bromierung der Isothiocyanate erfolgt radikalisch nach einem Goldfinger-Mechanismus.

Syntheses of α -Bromoisothiocyanates

Secondary isothiocyanates $>\text{CH}-\text{NCS}$ (**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 α -bromoisothiocyanates **2** in high yields. The not activated primary isothiocyanate **1c** slowly forms the stable α,α -dibromoisothiocyanate **10**. In the presence of β -hydrogens some of the α -bromoisothiocyanates **2** eliminate HBr spontaneously, and secondary products may be formed. The α -bromination of isothiocyanates is a radical reaction following a Goldfinger mechanism.

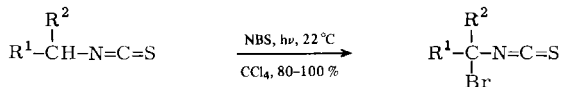
Olefine mit einem allylständigen Wasserstoff reagieren bei heterogener Reaktionsführung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) radikalisch zu Allylbromiden^{1,2}. Diese *Wohl-Ziegler-Reaktion*^{3,4} läßt sich auch auf gewisse Azomethine übertragen, z. B. auf Oxime⁵) oder Enamine mit partieller $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung⁶). α -Bromierungen von Isothiocyanaten, Isocyanaten und Carbodiimiden scheinen dagegen nicht bekannt zu sein.

Wir beschrieben jüngst⁷) die α -Bromierung von 2-Adamantylisothiocyanat mit NBS und finden nun, daß die Umsetzung von Isothiocyanaten mit NBS zu α -Bromisothiocyanaten 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^{8,9}).

Während α -Bromisothiocyanate anscheinend bisher nicht bekannt sind, sind einzelne aliphatische α -Chlor- und α -Fluorsenföle in der Literatur beschrieben^{10–13}). Eingehend werden zur Zeit die α -Halogenisocyanate untersucht¹⁴), die man z. B. durch Umsetzung von Iminen mit Phosgen gewinnt^{15,16}).

Bestrahlt man eine Lösung von Cyclohexylisothiocyanat (**1k**) in absol. Tetrachlorkohlenstoff, in der ein Moläquiv. frisch vorbereitetes 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-

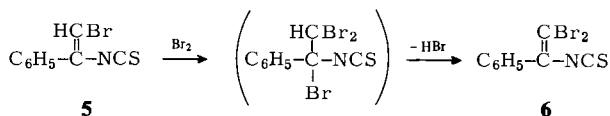
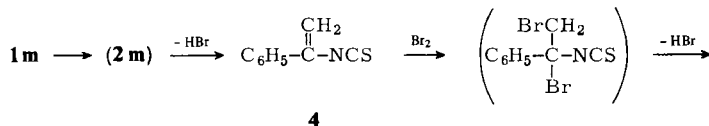
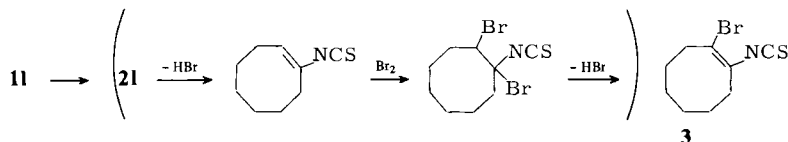
sung abzuscheiden. Die Reaktion ist nach 2–3 h beendet. Man erhält das (1-Bromcyclohexyl)isothiocyanat (**2k**) in praktisch quantitativer Ausbeute als gelbes, zersetzliches und sehr feuchtigkeitsempfindliches Öl. Analog wie **1k** reagieren die Isothiocyanate **1j** und **1n**.

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

	R ¹	R ²
a	H	H
b	H	(CH ₃) ₂ CH
c	H	(CH ₃) ₃ C
d	H	Cyclohexyl
e	H	C ₆ H ₅ CH ₂
f	H	C ₆ H ₅
g	H	CO ₂ C ₂ H ₅
h	H	CN
i	H	CH ₂ =CH

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

	R ¹	R ²
j	CH ₃	CH ₃
k	-[CH ₂] ₅ -	
l	-[CH ₂] ₇ -	
m	CH ₃	C ₆ H ₅
n	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅
o	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅
p	(CH ₃) ₂ CH	CO ₂ CH ₃
q	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

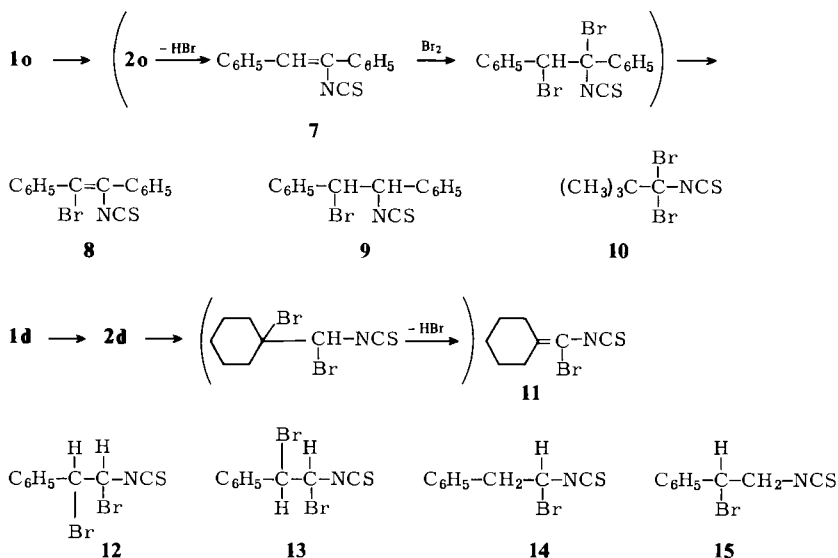


Unter gleichen Umständen ergibt das Cyclooctylderivat **1l** jedoch (2-Brom-1-cyclooctenyl)isothiocyanat (**3**). Das Primärprodukt **2l** spaltet offensichtlich rasch HBr ab, das entstehende 1-Cyclooctenylisothiocyanat addiert Brom und spaltet erneut HBr zu **3** ab.

Phenyl- oder Alkoxy-carbonylgruppen in α -Stellung der Isothiocyanate beschleunigen die Reaktion mit NBS, wie die besonders leichte α -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 **2l** HBr zu **4** ab: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\text{CH}_2 \delta = 4.27$ und 4.37 (d's, $J = 15$ Hz). Nach erneuter Bromierung und HBr-Abspaltung entsteht Verbindung **5** ($\text{Br}-\text{C}-\text{H} \delta = 6.23$ und 6.63 (*E*- und *Z*-Form?)), die im IR-Spektrum eine starke NCS-Bande bei 2050 cm^{-1} und im Massenspektrum Molmassen 239 und 241 zeigt. Mit zunehmender Reaktionszeit verschwindet das $\text{Br}-\text{C}-\text{H}$ -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 Moläquvv. NBS als einheitliches Produkt Verbindung **8**. Verfolgt man die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -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 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**^{1,2}. Diese Verbindung sollte ebenfalls HBr zu **7** abspalten.



Die Bromierung von primären C-Atomen in α -Stellung zur Isothiocyanatgruppe verläuft viel langsamer als bei den bisher besprochenen Verbindungen mit sekundären C-Atomen. So reagiert Isobutylsenföls **1b** nur sehr langsam und uneinheitlich mit NBS. Die Neopentylverbindung **1c** ergibt dagegen mit zwei Moläquvv. 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 Senföls **1d** mit zwei Moläquvv. NBS. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet man die Bildung von **2d** ($\text{Br}-\text{C}-\text{H} \delta = 5.34$ (d, $J = 4$ Hz) in CCl_4), welches rasch zu einer zersetzlichen Verbindung weiterreagiert, die nur noch CH_2 -Gruppen enthält ($\delta = 1.4-2.6$ in 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 ^1H -NMR-Spektrum (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 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 α -ständiges CH-Proton also etwa gleich stark wie eine Phenylgruppe. Mit überschüssigem NBS erhält man als weitere Verbindung u. a. Tribromderivate (Massenspektrum).

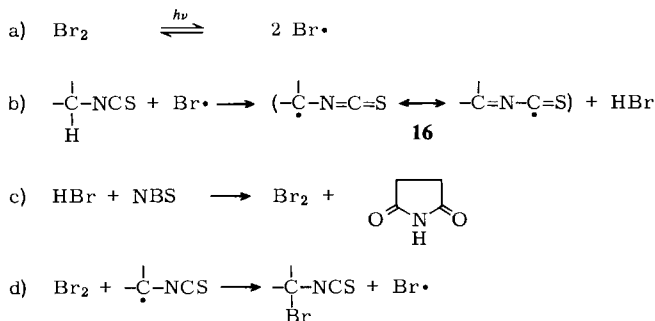
Auch bei primären Senfölen $-\text{CH}_2-\text{NCS}$ wirken α -ständige Aryl- und Carboxylgruppen aktivierend. So wird Benzylsenföl (**1f**) in 90 min vollständig (^1H -NMR) zum destillierbaren Bromderivat **2f** umgesetzt, das sich mit überschüssigem NBS unter den Versuchsbedingungen nicht weiterbromieren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

Der 2-Isothiocyanatoessigester **1g** reagiert innerhalb von 22 h einheitlich zur Monoverbindung **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 α -Bromierung von Isothiocyanaten mit NBS einen *Goldfinger*-Mechanismus annimmt^{2, 17–19)} (Schema 1).

Schema 1



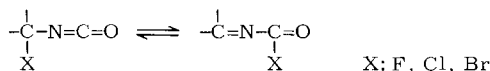
Das NBS sorgt durch Reaktion mit HBr für eine konstante niedrige Bromkonzentration¹⁹⁾. Für den *Goldfinger*-Mechanismus spricht z. B. die Tatsache, daß sich Isopropylsenföl (**1j**) statt mit NBS unter sonst gleichen Bedingungen auch direkt mit Brom zu **2j** umsetzen läßt. Man erhält allerdings teerige Nebenprodukte, die wohl durch Reaktion des Broms mit der Isothiocyanatgruppe gebildet werden⁹⁾.

Der Befund, daß Allylsenföl (**1i**) mit NBS nicht bromiert wird und Zusatz von Styrol die Bromierung von **1j** hemmt, spricht dafür, daß die α -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 schnell²⁰⁾.

α -Halogenisocyanate liegen oft als Gleichgewichtsgemische tautomerer Formen vor^{8,21–23)} (Schema 2). Die α -Bromisothiocyante **2** liegen dagegen nur in der Isothio-

Schema 2



cyanatform vor. In den IR-Spektren der reinen oder gelösten Verbindungen beobachtet man stets eine starke NCS-Bande um 2100 cm^{-1} ²⁴⁾, aber keine C=N-Bande um 1670 cm^{-1} . Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen nur Signale der Isothiocyanatform. Bei den Umsetzungen der α -Bromisothiocyante erhält man im Gegensatz zu manchen Reaktionen der α -Chlorisocyanate¹⁶⁾ 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. — ^1H -NMR (Tetramethylsilan als interner Standard, δ -Skala): 100-MHz-Gerät JEOL JNM-MH-100. — ^{13}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 $50\text{--}70^\circ\text{C}$. — die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die folgenden Isothiocyanate wurden durch Umsetzung der Amine mit CS_2 und Dicyclohexylcarbodiimid nach bekannter Methode²⁵⁾ hergestellt.

(2,2-Dimethylpropyl)isothiocyant (**1c**): Ausb. 89%, Sdp. $148\text{--}150^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR (CCl_4): $\text{CH}_3\ \delta = 1.04$, $\text{CH}_2\ 3.25$. — IR (Film): NCS 2110 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)isothiocyant (**1d**)²⁶⁾: Ausb. 85%, Sdp. $110\text{--}112^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$. — ^1H -NMR (CCl_4): $\text{CH}_2\ \delta = 3.35$ (d, $J = 7\text{ Hz}$).

(2-Phenylethyl)isothiocyant (**1e**)²⁷⁾: Ausb. 90%, Sdp. $124\text{--}126^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR (CCl_4): $\text{CH}_2\ \delta = 2.97$ und 3.67 (d's, $J = 7.5\text{ Hz}$). — IR (Film): NCS 2100 und 2190 cm^{-1} .

Isopropylisothiocyant (**1j**)²⁸⁾: Ausb. 83%, Sdp. $134\text{--}138^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR (CCl_4): $\text{CH}_3\ \delta = 1.40$ (d, $J = 7\text{ Hz}$), $\text{CH}\ 3.92$ (sept., $J = 7\text{ Hz}$).

(1-Phenylethyl)isothiocyant (**1m**)²⁹⁾: Ausb. 87%, Sdp. $118\text{--}120^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$. — ^1H -NMR (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 cm^{-1} .

(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyl)isothiocyanat (**1n**)³⁰: Ausb. 86%, Sdp. 98–106°C/3 Torr. Aus Pentan derbe Prismen vom Schmp. 35°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.98, CH 4.46. – IR (Film): NCS 2100 cm⁻¹.

C₁₂H₁₅NS (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**)³¹: Ausb. 87%, Sdp. 112–116°C/0.03 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₂ δ = 3.10 (d, *J* = 7 Hz), CH 4.80 (t, *J* = 7 Hz). – IR (Film): NCS 2070 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. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 0.99 (d, *J* = 7 Hz), 1.09 (d, *J* = 7 Hz), 3.80, CH 2.34 (m), 4.10 (d, *J* = 5 Hz). – IR (Film): NCS 2080 cm⁻¹.

C₇H₁₁NO₂S (173.2) Ber. C 48.53 H 6.40

Gef. C 48.41 H 6.67 Molmasse 173 (MS)

2-Isothiocyanatoacetoneitril (**1h**)³²: In eine eisgekühlte Suspension von 18 g (195 mmol) 2-Aminoacetoneitril-hydrochlorid in 60 ml Wasser + 30 g Eis + 40 g feingepulvertem CaCO₃ 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 Na₂SO₄ 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. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₂ δ = 4.37. – IR (Film): NCS 2000, CN 2210 cm⁻¹.

(α -Brombenzyl)isothiocyanat (**2f**): 29.8 g (200 mmol) Benzylisothiocyanat (**1f**) und 36.0 g (200 mmol) frisch vorbereitetes *N*-Bromsuccinimid³³ werden in 200 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff und Rühren 90 min in der UV-Apparatur bestrahlt. Es wird filtriert, i. Vak. eingengt 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. – ¹H-NMR (CCl₄): NC–H δ = 6.51; ([D₆]Aceton): 7.13. – IR (Film): NCS 2010 cm⁻¹.

C₈H₆BrNS (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-ethylester³⁴ 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. – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.35 (t, *J* = 7 Hz), CH₂ 4.31 (q, *J* = 7 Hz), CH 5.50. – IR (Film): NCS 2000 cm⁻¹.

C₅H₆BrNO₂S (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)

(α -Bromisopropyl)isothiocyanat (**2j**): Eine Lösung von 20.3 g (200 mmol) **1j** in 200 ml absol. Pentan wird mit 39.2 g (220 mmol) frisch vorbereitetem NBS 3 h unter N₂ 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 ¹H-NMR-Spektrum aus reinem **2j**. Ausb. 34.8 g (99%). – ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 2.12. – ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 37.24, CBr 69.60, CS 140.57. – IR (Film): NCS 2000 und 2100 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. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 um $\delta = 2.3$ (4H) und 1.7 (6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 $\delta = 24.37$, 24.57, 45.04, C-1 77.08, CS 139.47. – IR (Film): NCS 2020 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°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.14$. – IR (Film): NCS 2050 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°C/1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 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 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) **11**³⁵ werden mit 36.0 g (202 mmol) frisch vorbereitetem NBS in 250 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff unter 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°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 $\delta = 2.47$ (2H), 2.66 (2H), um 1.6 (8H). – IR (Film): NCS 2050, C=C 1630 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°C zeigen. – IR (CCl_4): NCS 2050 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) **1c** werden mit 27.0 g (150 mmol) NBS in 200 ml trockenem CCl_4 24 h unter 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°C/3 Torr. Das Öl erstarrt im Eisschrank. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.31$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 26.91$, C– CH_3 48.68, CBr 77.60, CS 148.31. – IR (Film): NCS 2000 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. 151 ff., 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**, 74171 v (1978)].
- ¹⁵⁾ L. I. Samarai, V. P. Belaya, O. V. Vishnevskii und G. I. Derkach, *Zh. Org. Khim.* **4**, 720 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 2681 w (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. Schmidt 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**, 123767 d (1969)].
- ³⁰⁾ J. J. Shroff und J. J. Trivedi, *Sci. Cult.* **37**, 163 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 76670 n (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**, 110563 d (1973)].
- ³³⁾ E. Campaigne 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).