

## Oxalyl-isothiocyanate und Carbonyl-halogenid-isothiocyanate

Rolf Bunnenberg und Johannes C. Jochims\*

Fakultät Chemie der Universität Konstanz,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 26. September 1980

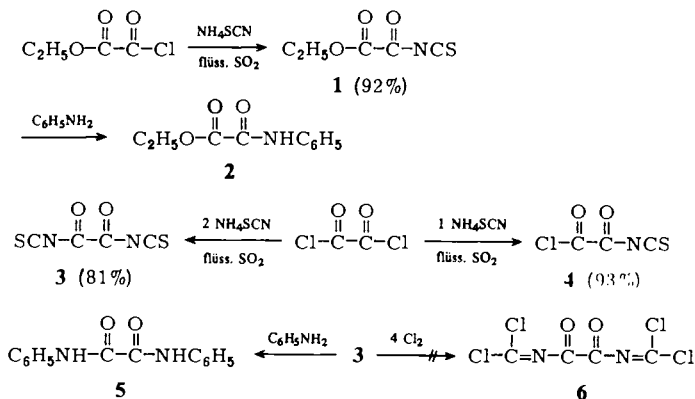
Synthesen von Ethoxalyl-isothiocyanat (**1**), Oxalyl-diisothiocyanat (**3**), Oxalyl-chlorid-isothiocyanat (**4**) und Oxalyl-bromid-isothiocyanat (**16**) werden beschrieben. Durch thermische Decarbonylierung von **4** bzw. **16** erhält man das Carbonyl-chlorid-isothiocyanat (**7**) bzw. Carbonyl-bromid-isothiocyanat (**17**). Es werden einige Umsetzungen der neuen Oxalyl- und Carbonyl-pseudohalogenide angegeben. Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (**12**) wird in das Trichlormethyl-isothiocyanat (**13**) übergeführt.

### Oxalyl Isothiocyanates and Carbonyl Halogenide Isothiocyanates

Preparations of ethoxalyl isothiocyanate (**1**), oxalyl diisothiocyanate (**3**), oxalyl chloride isothiocyanate (**4**), and oxalyl bromide isothiocyanate (**16**) are described. Thermal decarbonylation of **4** and **16** leads to carbonyl chloride isothiocyanate (**7**) and carbonyl bromide isothiocyanate (**17**), resp. Some reactions of the new oxalyl and carbonyl pseudohalogenides are given. Trichloromethyl isothiocyanate (**13**) is obtained from trichloromethyl isocyanide dichloride (**12**).

Wir fanden, daß sich Oxalyl-halogenide mit Ammoniumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxid in hohen Ausbeuten zu Oxalyl-isothiocyanaten umsetzen.

So erhält man aus Ethoxalyl-chlorid das Ethoxalyl-isothiocyanat (**1**), eine bei  $-18^{\circ}\text{C}$  einige Monate stabile, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeit von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch. Im IR-Spektrum (Film) zeigt **1** eine intensive Isothiocyanatbande um  $1940\text{ cm}^{-1}$  und zwei Carbonylschwingungen ( $1720, 1750\text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 313 K) weist u. a. einen Isothiocyanatkohlenstoff bei  $\delta = 153.2$  auf. Mit Anilin reagiert Ethoxalyl-isothiocyanat (**1**) ausschließlich unter Substitution der Isothiocyanatgruppe zum Anilid **2**.



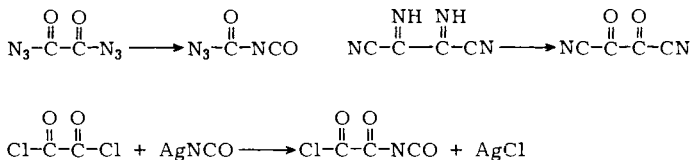
Chem. Ber. 114(1981)

Oxalyl-chlorid setzt sich in flüssigem Schwefeldioxid mit zwei Moläquivalenten Ammoniumrhodanid zum festen Oxalyl-diisothiocyanat (**3**) um. In Tetrahydrofuran verläuft diese Reaktion weitgehend unter Verharzung.

Verbindung **3** läßt sich unzersetzt im Vakuum sublimieren oder aus Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder wenig Methylenchlorid umkristallisieren und fällt dann in farblosen Plättchen an, die sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage zersetzen, bei  $-18^{\circ}\text{C}$  jedoch mehrere Monate haltbar sind. Nach einer Differentialthermoanalyse schmilzt Oxalyl-diisothiocyanat (**3**) bei  $90^{\circ}\text{C}$  endotherm und zersetzt sich ab  $95^{\circ}\text{C}$  exotherm in fünf Stufen, wobei vor allem CO und CS, jedoch kein Carbonyl-diisothiocyanat<sup>1)</sup> freigesetzt werden. Die Konstitution **3** ergibt sich u. a. aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ , 313 K), welches nur zwei Signale bei  $\delta = 154.5$  (NCS) und  $156.6$  (CO) zeigt, und aus dem linienarmen IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) (NCS 1920, CO  $1740\text{ cm}^{-1}$ ).

Oxalyl-diisothiocyanat reagiert mit Anilin unter Substitution beider Isothiocyanatgruppen zum Anilid **5**. Verschiedene Versuche, **3** zum unbekanntem Oxalyl-bis(isocyanidchlorid) (**6**) zu chlorieren<sup>2)</sup>, führten zu Zersetzungen.

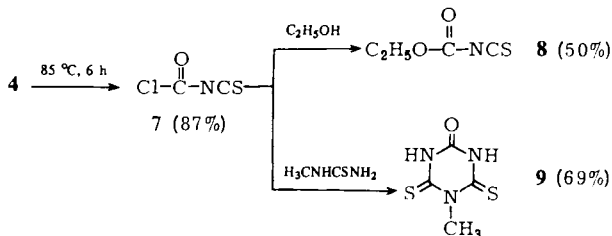
Bisher sind nur wenige Pseudohalogenide der Oxalsäure in der Literatur beschrieben worden. Roesky und Glemser<sup>3)</sup> gelang die Darstellung des sehr instabilen Oxalsäure-diazids und dessen Curtius-Umlagerung zu Carbonyl-azid-isocyanat. Bekannt ist ferner das Oxalsäure-dicyanid<sup>4,5)</sup>, welches durch partielle Hydrolyse aus Diiminosuccino-dinitril gewonnen wird.



Schließlich soll Oxalyl-chlorid-isocyanat in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit Silbercyanat entstehen<sup>6)</sup>. Curtius<sup>7)</sup> stellte bereits den Azido-oxalsäure-ethylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCON}_3$  und das Oxamidsäure-azid  $\text{H}_2\text{NCOCON}_3$  her.

Setzt man Oxalyl-chlorid mit nur einem Moläquivalent Ammoniumrhodanid um, so erhält man das Oxalyl-chlorid-isothiocyanat (**4**) als nahezu farblosen, sublimierbaren Festkörper, der sich bei Raumtemperatur rasch zersetzt, bei  $-18^{\circ}\text{C}$  aber einige Wochen haltbar ist. Die Verbindung zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K) ein NCS-Signal bei  $\delta = 154.3$  und zwei CO-Resonanzen bei  $154.1$  und  $163.0$ . Im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) finden sich zwei Carbonylschwingungen bei  $1730$  und  $1765\text{ cm}^{-1}$  und eine Isothiocyanatbande bei  $1940\text{ cm}^{-1}$ .

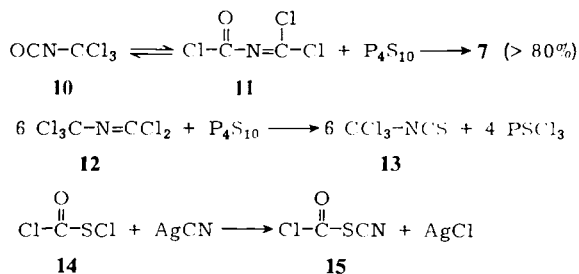
Oxalyl-chlorid-isothiocyanat (**4**) zerfällt ab  $35^{\circ}\text{C}$  unter Decarbonylierung zum lange gesuchten und gelegentlich für instabil erachteten<sup>8-11)</sup> Carbonyl-chlorid-isothiocyanat (**7**). Erwärmt man Oxalyl-chlorid-isothiocyanat (**4**) unter Zugabe von etwas Aktivkohle einige Stunden auf  $85^{\circ}\text{C}$ , so läßt sich das Isothiocyanat **7** als farbloses Öl vom Schmp.  $-89^{\circ}\text{C}$  abdestillieren. **7** ist bei Raumtemperatur einige Stunden, bei  $-18^{\circ}\text{C}$  aber monatelang haltbar, färbt sich langsam gelb, ist feuchtigkeitsempfindlich, riecht erstickend und reizt zu Tränen. Die Verbindung löst sich in allen organischen Lösungsmitteln, reagiert jedoch explosionsartig mit Dimethylsulfoxid und zersetzt sich rasch in



basischen Solventien. **7** zeigt im IR-Spektrum (Film) eine starke NCS-Valenzschwingung um  $1930\text{ cm}^{-1}$  und eine Carbonylbande bei  $1760\text{ cm}^{-1}$  und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K) nur zwei Signale bei  $\delta = 140.5$  (C=O) und  $154.2$  (NCS). Mit Ethanol reagiert **7** zum Ethoxycarbonyl-isothiocyanat (**8**) und mit 1-Methylthioharnstoff regio-spezifisch zum Dithioisocyanursäurederivat **9**<sup>12</sup>. Carbonyl-chlorid-isothiocyanat (**7**) ähnelt als starkes bifunktionelles Elektrophil chemisch dem Carbonyl-chlorid-isocyanat<sup>13</sup>. Hierüber wird gesondert berichtet.

Nach Kühle<sup>8</sup>) soll Carbonyl-chlorid-isothiocyanat (**7**) in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von Carbonyl-chlorid-isocyanidchlorid (**11**) mit Tetraphosphor-decäsulfid entstehen.

Experimentelle Einzelheiten oder physikalische Daten von **7** werden nicht angegeben. Wir erhielten nach diesem Verfahren unter verschiedenen Bedingungen Substanzgemische, die keine Spur **7** enthielten. Die Schwierigkeiten mögen daher rühren, daß **11** im Tautomerie-Gleichgewicht mit Trichlormethyl-isocyanat (**10**) steht<sup>14,15</sup>. Trichlormethyl-isocyanidchlorid (**12**)<sup>16</sup>, bei dem eine derartige Tautomerie nicht möglich ist, läßt sich durch Erhitzen mit Tetraphosphor-decäsulfid ohne Schwierigkeiten in das von Haas et al.<sup>2</sup>) auf anderem Wege erhaltene Trichlormethyl-isothiocyanat (**13**) überführen.



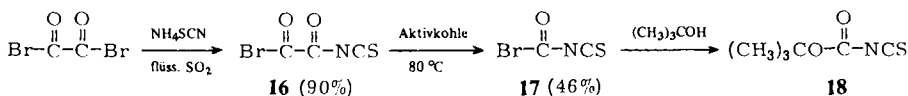
Kaufmann und Lüthje<sup>9</sup>) versuchten, Carbonyl-chlorid-isothiocyanat (**7**) oder das isomere Carbonyl-chlorid-thiocyanat (**15**) aus Phosgen und Metallrhodaniden herzustellen, konnten jedoch kein definiertes Produkt erhalten. Auch unsere Versuche<sup>1)</sup> in dieser Richtung verliefen negativ. Nach Jäckh und Sundermeyer<sup>10</sup>) kann man **7** auch nicht durch Kommutierung von Phosgen und Carbonyl-diisothiocyanat herstellen.

Carbonyl-chlorid-thiocyanat (**15**) ist dagegen bekannt. Haas und Reinke<sup>11</sup>) erhielten **15** bei tiefen Temperaturen als farblosen, bei  $-13^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmelzenden Festkörper durch Umsetzung von Carbonyl-chlorid-sulfonylchlorid (**14**) mit Silbercyanid.

Ferner sind Carbonyl-fluorid-isothiocyanat,  $\text{FCO}-\text{NCS}$ , und Carbonyl-fluorid-thiocyanat,  $\text{FCO}-\text{SCN}$ , bekannt<sup>17,18</sup>).

Oxalyl-bromid reagiert mit einem Moläquivalent Ammoniumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxid bei  $-22^\circ\text{C}$  zu einem hellgelben Feststoff, der beim Erwärmen auf

Raumtemperatur schmilzt und dann schnell polymerisiert. Auch in Lösung verändert sich die Verbindung rasch. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 233 K) findet man außer zwei Carbonylsignalen ( $\delta = 153.7, 160.1$ ) eine Isothiocyanatresonanz bei  $\delta = 154.2$ . Im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) findet man eine starke NCS-Bande bei  $1940\text{ cm}^{-1}$ , jedoch keine Absorption für  $-\text{SCN}$ . Offensichtlich ist das gelbe Reaktionsprodukt das Oxalyl-bromid-isothiocyanat (**16**).



Erhitzt man **16** in Gegenwart katalytischer Mengen Aktivkohle auf  $80^\circ\text{C}$ , so entsteht neben wenig Polymeren als Hauptprodukt das Carbonyl-bromid-isothiocyanat (**17**) als gelbliches, im Vakuum destillierbares Öl vom Schmp.  $-62^\circ\text{C}$ . Die bei  $-18^\circ\text{C}$  wochenlang haltbare, bei Raumtemperatur jedoch rasch zersetzliche Verbindung **17** zeigt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K) das NCS-Signal bei  $\delta = 156.2$  und eine  $\text{Br}-\text{CO}$ -Resonanz bei 127.9. Das linienarme IR-Spektrum (Film) ähnelt dem von Carbonyl-chlorid-isothiocyanat (**7**) und zeigt eine intensive Isothiocyanatbande bei  $1920\text{ cm}^{-1}$  und eine  $\text{CO}$ -Schwingung bei  $1765\text{ cm}^{-1}$ . Die Konstitution der Verbindung ergibt sich auch aus der Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol zum *tert*-Butoxycarbonyl-isothiocyanat (**18**).

Herrn *S. Herzberger* danken wir für präparative Hilfe, Herrn Prof. Dr. *G. Huttner* für Meßzeiten am  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrometer und, zusammen mit Frau *R. Naserke*, für die Elementaranalysen. Herrn Prof. Dr. *W. Pfeleiderer* und Frau *M. Bischler* danken wir für die UV-Spektren und Herrn Prof. Dr. *J. Felsche* und Herrn *G. Wildermuth* für die Differentialthermoanalysen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Jeol-JNM-100-Spektrometer. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker FHX-90 und Bruker WP-80-Spektrometer. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer IR 299. – UV-Spektren: Cary-Spektrometer Modell 118. – Massenspektren: Massenspektrometer CH-7 der Firma Varian. – Differentialthermoanalysen: Gerät STA 429 der Firma Netzsch. Bei allen NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als interner Standard der  $\delta$ -Skala (ppm). Das verwendete Benzin hatte Siedebereich  $50-70^\circ\text{C}$ . Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Ethoxalyl-isothiocyanat* (**1**): Zu 13.7 g (100 mmol) Ethoxalyl-chlorid in 75 ml flüss.  $\text{SO}_2$  wird bei  $-22^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 7.6 g (100 mmol) trockenem Ammoniumrhodanid in 75 ml flüss.  $\text{SO}_2$  getropft, wobei sofort Ammoniumchlorid ausfällt. Man rührt 20 h bei  $-22^\circ\text{C}$ , filtriert über eine G4-Glasfilternutsche, wäscht mit dreimal 30 ml flüss.  $\text{SO}_2$  nach, dampft das Lösungsmittel bei  $-22^\circ\text{C}/13$  Torr ab und destilliert den öligen Rückstand fraktionierend i. Vak. Ausb. 14.7 g (92%) blaßgelbes Öl vom Sdp.  $54-58^\circ\text{C}/0.1$  Torr, welches einige Monate bei  $-18^\circ\text{C}$  haltbar ist. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 14.4$ ,  $\text{CH}_2$  65.3, NCS 153.2, CO 155.9, 157.2. – IR (Film): NCS 1940 (vs), CO 1720, 1750  $\text{cm}^{-1}$  (vs). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  219 ( $\epsilon = 20.2 \cdot 10^3$ ), 284 nm ( $3.2 \cdot 10^3$ ). – Dichte (298 K):  $1.328\text{ g cm}^{-3}$ . – MS:  $\text{M}^+ + 1\text{ m/e} = 160$ ,  $\text{M}^+ 159$ ,  $\text{OCNCS}^+ 86$ ,  $\text{HSCN}^+ 59$ ,  $\text{SCN}^+ 58$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+ 29$ .

*Oxalyl-diisothiocyanat* (**3**): Zu 12.7 g (100 mmol) Oxalyl-chlorid in 200 ml flüss.  $\text{SO}_2$  wird bei  $-22^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 15.2 g (200 mmol) trockenem Ammoniumrhodanid in

120 ml flüss. SO<sub>2</sub> getropft. Man rührt 4 h bei -22°C, filtriert rasch über eine G4-Glasfilternutsche, wäscht mit 30 ml flüss. SO<sub>2</sub> nach und destilliert das Lösungsmittel bei -22°C/13 Torr unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Der braune Rückstand wird bei 60°C und 0.01 Torr sublimiert. Ausb. 14.0 g (81%) fast farbloses Sublimat vom Schmp. 89–90°C. Farblose Plättchen erhält man auch, wenn man 20.0 g des Rohprodukts in 500 ml siedendem Benzin löst und bei 0°C auskristallisieren läßt (16.7 g). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): NCS δ = 154.5, CO 156.6. – IR (CCl<sub>4</sub>): NCS 1920 (vs), CO 1740 cm<sup>-1</sup> (vs). – UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> 238 (ε = 29.4 · 10<sup>3</sup>), 296 nm (6.3 · 10<sup>3</sup>).

C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (172.2) Ber. C 27.90 N 16.27  
Gef. C 27.97 N 16.25 Molmasse 172 (MS)

*Oxalyl-chlorid-isothiocyanat* (4): Zu 38.1 g (300 mmol) Oxalyl-chlorid in 280 ml flüss. SO<sub>2</sub> wird bei -22°C unter Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 22.8 g (300 mmol) Ammoniumrhodanid in 150 ml flüss. SO<sub>2</sub> getropft. Es wird 14 h bei -22°C gerührt, durch eine große G4-Glasfilternutsche filtriert, der Rückstand dreimal mit je 50 ml flüss. SO<sub>2</sub> gewaschen und das Filtrat i. Vak. bei Badtemp. unter 0°C eingedampft. Ausb. 41.7 g (93%) sich rasch dunkel färbende Kristalle. Durch Sublimation bei 10°C/0.01 Torr auf einen auf -28°C gekühlten Glasfinger erhält man farblose, zersetzliche Plättchen vom Schmp. 29–30°C (Zers.). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K): NCS δ = 154.3, CO 154.1, 163.0. – IR (CCl<sub>4</sub>): NCS 1940 (vs), CO 1765, 1730 cm<sup>-1</sup> (vs). – UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> 295 (ε = 3.1 · 10<sup>3</sup>), 228 nm (12.0 · 10<sup>3</sup>). – MS: CICONCS<sup>+</sup> m/e = 121/123, OCNCS<sup>+</sup> 86, CICO<sup>+</sup> 63/65, NCS<sup>+</sup> 58.

*Carbonyl-chlorid-isothiocyanat* (7): 130 g (870 mmol) Oxalyl-chlorid-isothiocyanat (4) werden unter Zusatz von ca. 0.1 g Aktivkohle im Doppelmantelkolben unter Feuchtigkeitsausschluß 6 h bei 85°C gerührt. Die rote Flüssigkeit wird i. Vak. fraktionierend destilliert. Man erhält 92 g (87%) schwach rosa gefärbtes, erstickend riechendes Öl vom Sdp. 19–21°C/13 Torr, welches nach nochmaliger Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne Schmp. -89 bis -88°C zeigt und bei -18°C monatelang haltbar ist. – Dichte (298 K): 1.491 g cm<sup>-3</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 233 K): CO δ = 140.5, NCS 154.2. – IR (Film): NCS 1930 (vs), CO 1760 (vs), 1150 (vs), 850 (vs), 820 cm<sup>-1</sup> (vs). – UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> 268 nm (ε = 1.5 · 10<sup>3</sup>). – MS: M<sup>+</sup> m/e 121/123, OCNCS<sup>+</sup> 86, CICO<sup>+</sup> 63/65, NCS<sup>+</sup> 58.

*Ethoxycarbonyl-isothiocyanat* (8)<sup>19</sup>: Zu einer Lösung von 2.43 g (20 mmol) 7 in 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.92 g (20 mmol) absol. Ethanol in 25 ml absol. CCl<sub>4</sub>. Es wird 1 h bei 22°C gerührt, i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß eingedampft und der Rückstand in absol. Pentan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. destilliert. Ausb. 1.30 g (50%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 42°C/13 Torr (Lit.<sup>19</sup>): 43°C/14 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.35 (t, J = 7 Hz), CH<sub>2</sub> 4.27 (q, J = 7 Hz). – IR (Film): NCS 1980, CO 1750 cm<sup>-1</sup>.

*3,4,5,6-Tetrahydro-5-methyl-4,6-dithioxo-1,3,5-triazin-2(1H)-on* (9)<sup>12</sup>: Zu 1.01 g (10 mmol) Triethylamin und 0.90 g (10 mmol) 1-Methylthioharnstoff in 30 ml absol. THF tropft man bei 22°C eine Lösung von 1.22 g (10 mmol) 7 in 30 ml absol. THF. Es wird 1 h bei 22°C gerührt, filtriert und das Filtrat i. Vak. abdestilliert. Man erhält 1.20 g (69%) gelbes Pulver, welches nach Umkristallisieren aus 12 ml Eisessig bei 225°C schmilzt. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO/[D<sub>6</sub>]Aceton): CS δ = 177.5, CO 143.4, CH<sub>3</sub> 40.2. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO/[D<sub>6</sub>]Aceton): CH<sub>3</sub> δ = 3.93, NH 12.98. – IR (KBr): CO 1710 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (175.2) Ber. C 27.42 H 2.88  
Gef. C 27.35 H 2.69 Molmasse 175 (MS)

*Trichlormethyl-isothiocyanat* (13)<sup>2</sup>: 21.5 g (100 mmol) Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (12)<sup>16</sup> werden mit 7.4 g (17 mmol) Tetraphosphor-decasulfid 3 h auf 150°C erhitzt. Das Rohprodukt wird i. Vak. abdestilliert und über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

Ausb. 10.0 g (57%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 22°C/13 Torr (Lit.<sup>2)</sup>: 89°C/100 Torr). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 263 K): NCS δ = 150.6, CCl<sub>3</sub> 91.0. – IR (Film): NCS 1960 cm<sup>-1</sup>.

*Oxalyl-bromid-isothiocyanat* (16): Zu 23.8 g (110 mmol) frisch dest. Oxalyl-bromid in 50 ml flüss. SO<sub>2</sub> wird bei –22°C unter Rühren eine Lösung von 7.6 g (100 mmol) trockenem Ammoniumrhodanid in 250 ml flüss. SO<sub>2</sub> getropft. Es wird 5 h bei –22°C gerührt, rasch über eine G4-Glasfilternutsche filtriert und i. Vak. bei –20°C/13 Torr eingedampft. Ausb. 17.5 g (90%) lockeres, hellgelbes, beim Aufwärmen auf Raumtemp. polymerisierendes Pulver. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 233 K): SCN δ = 154.2, CO 153.7, 160.1. – IR (CCl<sub>4</sub>): NCS 1940, CO 1730, 1780 cm<sup>-1</sup>. – MS: OCB<sup>+</sup> *m/e* = 107/109, OCNCS<sup>+</sup> 86, Br<sup>+</sup> 79/81, SCN<sup>+</sup> 58.

*Carbonyl-bromid-isothiocyanat* (17): 15.0 g (77 mmol) Oxalyl-bromid-isothiocyanat (16) werden mit einer Spatelspitze Aktivkohle unter Feuchtigkeitsausschluß 1 h bei 80°C gerührt. Der Rückstand wird i. Vak. bei 60°C Badtemp. destilliert. Nach einer weiteren Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen erhält man 5.9 g (46%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 27–28°C/13 Torr und Schmp. –62 bis –61°C, welches bei –18°C wochenlang haltbar ist. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K): NCS δ = 156.2, CO 127.9. – IR (Film): NCS 1920, CO 1765 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> 270 nm (ε = 1.1 · 10<sup>3</sup>). – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 165/167, BrSCN<sup>+</sup> 137/139, OCB<sup>+</sup> 107/109, OCNCS<sup>+</sup> 86, Br<sup>+</sup> 79/81, NCS<sup>+</sup> 58.

*tert-Butoxycarbonyl-isothiocyanat* (18): Zu 2.30 g (14 mmol) 17 in 100 ml absol. Ether tropft man bei –78°C eine Lösung von 0.88 g (12 mmol) *tert*-Butylalkohol in 50 ml absol. Ether und anschließend eine Lösung von 1.20 g (12 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. Ether. Man läßt auf 22°C aufwärmen, filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein und destilliert den öligen Rückstand fraktionierend. Ausb. 1.20 g (64%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 22–24°C/0.05 Torr. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): NCS δ = 147.6, CO 144.8, C 77.1, CH<sub>3</sub> 27.6. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.50. – IR (Film): NCS 1980, CO 1750 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S (159.2) Ber. C 45.26 H 5.70 N 8.80

Gef. C 45.23 H 5.93 N 8.77 Molmasse – CH<sub>3</sub>: 144 (MS)

- 1) R. Bunnenberg und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 1132 (1981).
- 2) G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. **104**, 2732 (1971).
- 3) H. Roesky und O. Glemser, Chem. Ber. **97**, 1710 (1964).
- 4) R. W. Begland und D. R. Hartter, J. Org. Chem. **37**, 4136 (1972).
- 5) R. W. Begland, D. R. Hartter, D. S. Donald, A. Cairncross und W. A. Sheppard, J. Org. Chem. **39**, 1235 (1974).
- 6) N. Singh und H. P. Latscha, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 1072 (1971).
- 7) Th. Curtius, J. Prakt. Chem. (2) **91**, 415 (1915).
- 8) E. Kühle, Angew. Chem. **81**, 18 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 20 (1969).
- 9) H. P. Kaufmann und K. Lühje, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **293/65**, 150 (1960).
- 10) Ch. Jäckh und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **106**, 1752 (1973).
- 11) A. Haas und H. Reinke, Chem. Ber. **102**, 2718 (1969).
- 12) M. S. Chande, Indian J. Chem. **8**, 697 (1970).
- 13) H. Hagemann, Angew. Chem. **89**, 789 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 743 (1977).
- 14) Yu. Ya. Borovikov, Yu. P. Egorov, O. V. Vishnevskii und V. I. Gorbatenko, Zh. Obshch. Khim. **43**, 2484 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 59320j (1974)].
- 15) V. A. Shokol, B. N. Kozhushko und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **43**, 544 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 42617t (1973)].
- 16) 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).
- 17) A. Haas und H. Reinke, Angew. Chem. **79**, 687 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 705 (1967).
- 18) W. Verbeek und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 860 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 871 (1967).
- 19) A. E. Dixon und J. Taylor, J. Chem. Soc. **93**, 684, 697 (1908).

[311/80]