

## $\alpha$ -Bromisocyanate

Reinhard Reck und Johannes C. Jochims\*

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

Eingegangen am 22. Juni 1981

Isocyanate  $R^1R^2CH-NCO$  (**1a–j**) lassen sich mit *N*-Bromsuccinimid photochemisch in hohen Ausbeuten zu den  $\alpha$ -Bromisocyanaten  $R^1R^2CBr-NCO$  (**2a–j**) bromieren. Methylisocyanat (**1i**) reagiert zu einem Gemisch von (Tribrommethyl)isocyanat (**2i**) und Carbonyl-bromid-isocyanid-dibromid (**2i'**). Das Neopentylisocyanat (**1j**) wird zu den tautomeren Dibromisocyanaten **2j** und **2j'** bromiert. Die Barriere der behinderten Rotation der *tert*-Butylgruppe in **2j** beträgt  $\Delta G_{250}^\ddagger = 51 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die  $\alpha$ -Bromisocyanate reagieren mit Kaliumrhodanid zu den  $\alpha$ -Isothiocyanato-isocyanaten **5**. Ferner werden Umsetzungen von  $\alpha$ -Bromisocyanaten mit Blausäure, Aminen, Harnstoffen und Alkoholen beschrieben. Mit *N*-Methylhydroxylamin erhält man die Oxadiazolidinone **13**.

### $\alpha$ -Bromo Isocyanates

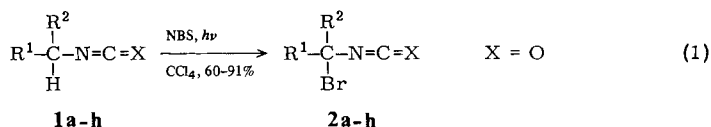
Isocyanates  $R^1R^2CH-NCO$  (**1a–j**) react with *N*-bromosuccinimide photochemically to form  $\alpha$ -bromo isocyanates  $R^1R^2CBr-NCO$  (**2a–j**) in high yields. Methyl isocyanate (**1i**) gives a mixture of tribromomethyl isocyanate (**2i**) and carbonyl bromide isocyanide dibromide (**2i'**). Neopentyl isocyanate (**1j**) is brominated to the tautomeric dibromo isocyanates **2j** and **2j'**. The barrier to hindered rotation of the *tert*-butyl group in **2j** amounts to  $\Delta G_{250}^\ddagger = 51 \text{ kJmol}^{-1}$ . With potassium thiocyanate the  $\alpha$ -bromo isocyanates form the  $\alpha$ -isothiocyanato isocyanates **5**. Reactions of  $\alpha$ -bromo isocyanates with hydrocyanic acid, amines, ureas, and alcohols are described. Reaction with *N*-methylhydroxylamine yields the oxadiazolidinones **13**.

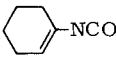
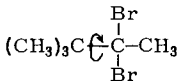

Die jüngst beschriebenen<sup>1–3</sup>) Photobromierungen von primären und sekundären Alkylisothiocyanaten mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu  $\alpha$ -Bromisothiocyanaten lassen sich auf Isocyanate mit  $\alpha$ -ständigem H-Atom übertragen [Gl. (1)].

Bestrahlt man z. B. eine Lösung von 2-Isocyanatopropionsäure-ethylester (**1b**) 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 Lösung abzuscheiden. Die Reaktion ist nach 45 min beendet. Man erhält den 2-Brom-2-isocyanatopropionsäure-ethylester (**2b**) als farbloses, feuchtigkeitsempfindliches Öl in 82% Ausbeute. Ähnlich reagieren die anderen Isocyanate **1**.

$\alpha$ -Bromisocyanate sollen nach einem neuen Übersichtsartikel über  $\alpha$ -Halogenisocyanate<sup>4</sup>) instabil und nicht isolierbar sein. Tatsächlich sind in der Literatur nur wenige  $\alpha$ -Bromisocyanate beschrieben. (Brommethyl)isocyanat (**2**,  $R^1 = R^2 = H$ ) läßt sich aus Bromessigsäure-azid durch Curtius-Abbau darstellen<sup>5,6</sup>). Entsprechend wurde das Benzylderivat **2f** erhalten<sup>7</sup>). In anderen Fällen wurden die  $\alpha$ -Bromisocyanate nicht isoliert<sup>8,9</sup>). Das  $\alpha$ -Bromisocyanat **2h** schließlich erhielt man<sup>10</sup>) durch Umsetzen von Benzophenonimin mit Carbonyl-dibromid oder Oxalyl-bromid<sup>4</sup>).

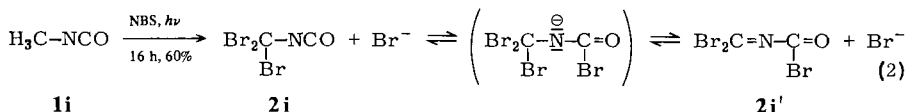
α-Bromisocyanate mit stabilisierendem α-Substituenten wie Phenyl oder Alkoxy-carbonyl sind destillierbare, bei Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C monatelang haltbare Verbindungen. Die rein aliphatisch substituierten α-Bromisocyanate sind dagegen weniger stabil. So konnten (1-Brom-cyclohexyl)isocyanat (**2d**) und 2-Brom-2-isocyanatopropan (**2**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>) nicht rein erhalten werden. Die Cyclohexylverbindung **2d** spaltet spontan HBr zum isolierbaren (1-Cyclohexenyl)-isocyanat (**3**) ab. Das 2-Brom-2-isocyanatopropan verharzt. Relativ stabil ist die Adamantylverbindung **2e**.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
a	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	 <b>3</b>
b	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
c	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
d		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	 <b>4</b>
e			
f	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
g	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	

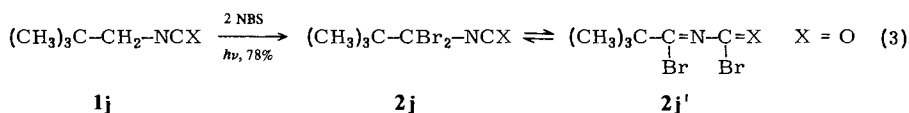
Die Isocyanate **1** werden mit NBS schneller photobromiert als die entsprechenden Isothiocyanate (**1**, X = S). Für beide Verbindungsklassen nimmt die Bromierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge CH<sub>3</sub>-NCX < R-CH<sub>2</sub>-NCX < R<sub>2</sub>CH-NCX (R ≠ H) zu. Während sich Methylisothiocyanat jedoch nicht mehr bromieren läßt<sup>2)</sup>, erhält man aus dem Methylisocyanat (**1i**) nach 16 Stunden Belichtungszeit in 60% Ausbeute ein destillierbares Gemisch der tautomeren Tribromverbindungen **2i** und **2i'**. Die Konstitutionen der beiden Formen ergeben sich aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 213 K). Der CBr<sub>3</sub>-Kohlenstoff der Form **2i** erscheint bei δ = 8.8, die Isocyanatgruppe bei δ = 126.2. Das Tautomere **2i'** gibt sich durch Signale bei δ = 104.8 (Br<sub>2</sub>C=N) und 144.3 (BrC=O) zu erkennen. Vorsichtig bereitete Proben zeigen überwiegend die offensichtlich primär entstehende Isocyanatform **2i**. Bei 22 °C stellt sich das Gleichgewicht von Probe zu Probe verschieden schnell und von Zersetzungen begleitet innerhalb einiger Tage ein.

Die anionotrope Umlagerung **2i** ⇌ **2i'** verläuft wahrscheinlich intermolekular [Gl. (2)].



Die entsprechende Trichlorverbindung liegt weitgehend als Carbonyl-chlorid-isocyanidchlorid,  $\text{Cl}-\text{CO}-\text{N}=\text{CCl}_2$ , vor<sup>11,12</sup>).

Während die Monobromverbindungen **2a** und **2f** sich nur sehr langsam weiterbromieren lassen, erhält man aus Neopentylisocyanat (**1j**) nur ein Dibromderivat als Gemisch der tautomeren Formen **2j** und **2j'**, in dem, je nach Ansatz, die Form **2j'** meist überwiegt [Gl. (3)].



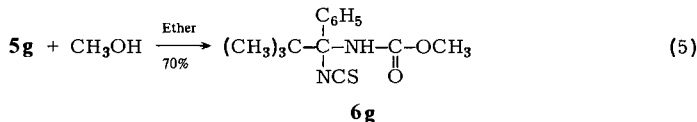
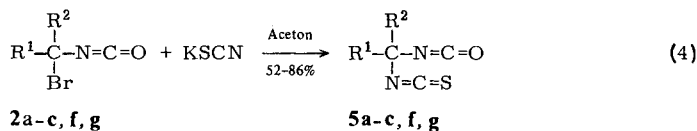
Das entsprechend aus dem Neopentylisothiocyanat **1j** ( $\text{X} = \text{S}$ ) erhaltene Dibromisothiocyanat liegt dagegen ausschließlich in der Senföform **2j** ( $\text{X} = \text{S}$ ) vor<sup>2</sup>).

Die Tautomeren **2j** und **2j'** unterscheiden sich nicht nur in den chemischen Verschiebungen der NMR-Signale. Die geminalen Dibromformen **2j** zeigen überdies (im Gegensatz zu **2j'**) eine erheblich gehinderte Rotation der *tert*-Butylgruppe um die  $\text{C}-\text{CBr}_2$ -Bindung. Unterhalb von 250 K spaltet das <sup>13</sup>C-Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppen von **2j** ( $\text{X} = \text{O}$ ) in ein Dublett der relativen Intensitäten 1:2 auf. Die übliche Auswertung<sup>13</sup>) der D-NMR-Spektren ergibt die *Gibbs*sche Aktivierungsenergie  $\Delta G_{T_c}^\ddagger$  der gehinderten Rotation bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$ . Für das Isocyanat **2j** ( $\text{X} = \text{O}$ ) finden wir in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\Delta G_{250}^\ddagger = 51 \text{ kJmol}^{-1}$  und für das Isothiocyanat **2j** ( $\text{X} = \text{S}$ )  $\Delta G_{238}^\ddagger = 53 \text{ kJmol}^{-1}$ . Roberts et al.<sup>14</sup>) geben für die behinderte Rotation der *tert*-Butylgruppe im Molekül **4** eine Barriere von  $\Delta G_{235}^\ddagger = 51.3 \text{ kJmol}^{-1}$  an. Die Gleichgewichtseinstellung **2j**  $\rightleftharpoons$  **2j'** ( $\text{X} = \text{O}$ ) erfolgt langsam. So beobachtet man in den NMR-Spektren bei 120°C (in  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) auch nach Zusatz von Benzyltriethylammonium-bromid keine Austauschverbreiterung der Signale. Bromotrope Gleichgewichte findet man ferner bei der zersetzlichen Verbindung **2h**<sup>10</sup>). Die anderen Bromverbindungen **2** liegen vollständig als  $\alpha$ -Bromisocyanate vor.

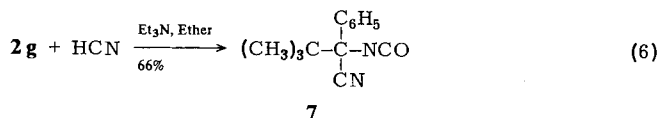
Wir nehmen an, daß die  $\alpha$ -Bromierung von Isocyanaten mit NBS unter Lichteinfluß radikalisch nach einem *Goldfinger*-Mechanismus abläuft<sup>15-18</sup>). Der entscheidende Schritt wäre die H-Abstraktion in  $\alpha$ -Stellung zur Isocyanatgruppe durch ein Brom-Radikal. Das entstehende C-Radikal ist durch Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System der Isocyanatgruppe und durch weitere aktivierende Gruppen (Phenyl, Carboxyl) stabilisiert<sup>19</sup>). Weniger verständlich ist uns der Befund, daß beim Neopentylisocyanat (**1j**) die Zweitbromierung zu **2j/2j'** rascher verläuft als die Einführung des ersten Bromatoms, während z. B. Benzylisocyanat (**1f**) oder der 2-Isocyanatoessigsäure-ethylester (**1a**) nur sehr langsam mit überschüssigem NBS zur  $\alpha, \alpha$ -Dibromverbindung weiterreagieren.

Die  $\alpha$ -Bromisocyanate **2** verhalten sich chemisch als starke bifunktionelle Elektrophile ähnlich wie die  $\alpha$ -Chlorisocyanate<sup>4</sup>). Während (1-Bromcyclohexyl)isocyanat (**2d**) mit Triethylamin bereits bei 0°C Bromwasserstoff zum (1-Cyclohexenyl)isocyanat (**3**) abspaltet, läßt sich aus dem Propionsäurederivat **2b** selbst in siedendem Aceton mit Triethylamin kein HBr abspalten.

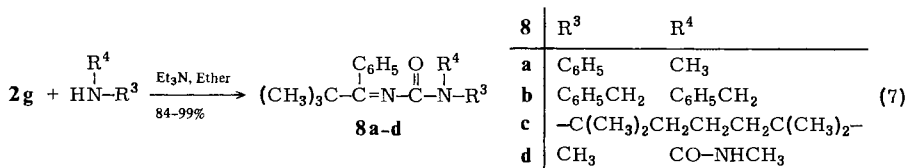
Mit Kaliumrhodanid in Aceton reagieren die  $\alpha$ -Bromisocyanate **2a-c, f, g** zu den bisher unbekanntem, destillierbaren und relativ stabilen Methyleneisocyanat-isothiocyanaten **5** [Gl. (4)], die mit Alkoholen selektiv an der Isocyanatgruppe reagieren [Beispiel **6g**, Gl. (5)].



Mit Blausäure und Triethylamin erhält man aus dem α-Bromisocyanat **2g** einen Vertreter (**7**) der wenig bekannten<sup>20-22</sup> α-Cyanisocyanate [Gl. (6)].

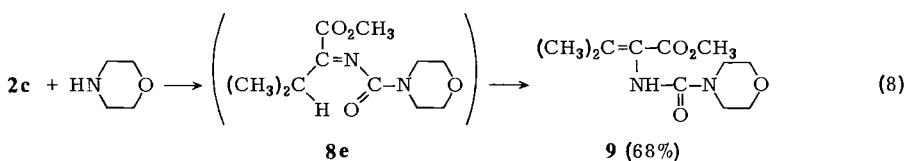


Mit Alkoholen und Aminen reagieren die α-Bromisocyanate **2** meist nicht einheitlich. Mit dem besonders stabilen α-Bromisocyanat **2g** konnten jedoch mit sekundären Aminen oder substituierten Harnstoffen die Alkyldienharnstoffe **8** in hohen Ausbeuten erhalten werden [Gl. (7)].



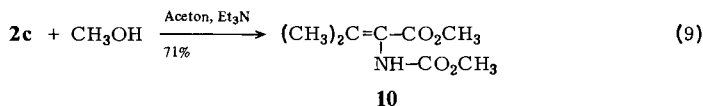
Das α-Bromisocyanat **2c** reagiert mit Morpholin zum Vinylharnstoff **9**.

Der zunächst entstehende Alkyldienharnstoff **8e** erleidet eine Isomerisierung zu **9** [Gl. (8)].

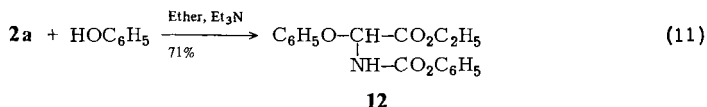
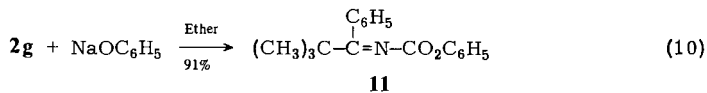


Im Fall des zu **2c** analogen Isothiocyanats ließ sich der Alkyldienharnstoff isolieren und zum **9** entsprechenden Vinylthioharnstoff isomerisieren<sup>3)</sup>.

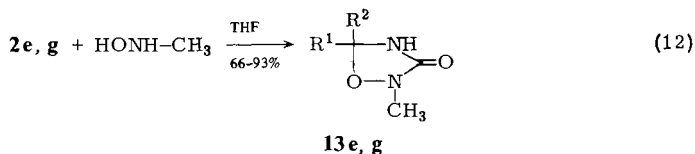
Mit Methanol setzt sich **2c** zum Urethan **10** um [Gl. (9)].



Während das sterisch abgeschirmte  $\alpha$ -Bromisocyanat **2g** mit Natriumphenolat zum Alkylidenurethan **11** reagiert [Gl. (10)], erhält man aus dem Glycinderivat **2a** mit Phenol und Triethylamin das Disubstitutionsprodukt **12** [Gl. (11)].



Mit bifunktionellen Nucleophilen reagieren die  $\alpha$ -Bromisocyanate zu Heterocyclen. Mit *N*-Methylhydroxylamin gewinnt man beispielsweise die Oxadiazolidinone **13** [Gl. (12)].



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn *S. Herzberger* und Frau *R. Naserke* sind wir für präparative Hilfen sehr zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

UV-Apparatur: 13/12 der Firma Dema (H. Mangels) mit Philips-Hochdrucklampe HPK 125. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol-JNM-100-Spektrometer, TMS intern. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP-80 und WM-250-Spektrometer, TMS intern. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299. – Massenspektren: CH-7 der Firma Varian. – Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. – Schmelzpunkte unkorrigiert. – Methyl-, Cyclohexyl- und Isopropylisocyanat waren Fluka-Produkte.

(*Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dec-2-yl*)isocyanat (**1e**): In eine Suspension von 9.40 g (50.0 mmol) (*Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dec-2-yl*)ammonium-chlorid<sup>1)</sup> in 70 ml siedendem absol. Toluol leitet man 3 h lang trockenes Phosgen ein, kocht 12 h unter Rückfluß, filtriert und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der feste Rückstand wird in 30 ml absol. Pentan/Cyclohexen (3:1) gelöst. Bei –25°C kristallisieren 3.5 g und aus den eingeeengten Mutterlaugen weitere 3.3 g (zusammen 77%) farbloses Pulver vom Schmp. 94–95°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 2-H  $\delta$  = 3.70. – IR (KBr): NCO 2260  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$  (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.91

Gef. C 74.20 H 8.59 N 7.75 Molmasse 177 (MS)

(*2,2-Dimethyl-1-phenylpropyl*)isocyanat (**1g**): In eine unter Rückfluß kochende Suspension von 92.9 g (465 mmol) (*2,2-Dimethyl-1-phenylpropyl*)ammonium-chlorid<sup>23)</sup> in 400 ml absol. Toluol wird trockenes Phosgen geleitet, bis sich alles gelöst hat. Es wird eine weitere h Phosgen durch die Lösung geleitet, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand i. Vak. de-

stilliert. Ausb. 83.1 g (94%) farbloses Öl vom Sdp. 75–77 °C/0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.90, CH 4.26. – IR (Film): NCO 2260  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$  (189.3) Ber. C 76.13 H 7.99 Gef. C 76.39 H 8.16 Molmasse 189 (MS)

(2,2-Dimethylpropyl)isocyanat (**1j**): In eine Suspension von 140 g (1.13 mol) (2,2-Dimethylpropyl)ammonium-chlorid in 600 ml absol. Tetralin leitet man bei 140 °C trockenes Phosgen, bis sich alles gelöst hat und kein HCl mehr entweicht (ca. 9 h). Aus der Lösung destilliert zwischen 130 und 150 °C das rohe **1j** ab. Nach einer weiteren Destillation erhält man 108 g (84%) farbloses Öl vom Sdp. 118–120 °C. Die Verbindung ist so flüchtig, daß sie für eine Mikroanalyse nicht eingewogen werden konnte. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.97,  $\text{CH}_2$  3.06. – IR (Film): NCO 2280  $\text{cm}^{-1}$ .

2-Brom-2-isocyanatoessigsäure-ethylester (**2a**): Eine Suspension von 25.8 g (200 mmol) **1a**<sup>24</sup> und 35.6 g (200 mmol) frisch bereitetem NBS in 250 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wird 90 min bestrahlt. Man filtriert, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den braunen Rückstand i. Vak. Ausb. 38.1 g (91%) farbloses Öl vom Sdp. 74–76 °C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.34 (t,  $J$  = 7 Hz),  $\text{CH}_2$  4.33 (q,  $J$  = 7 Hz), CH 5.39. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 13.8,  $\text{CH}_2$  50.5, CH 64.2, NCO 130.6, COO 167.1. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2240, CO 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{BrNO}_3$  (208.0) Ber. C 28.87 H 2.91 N 6.74 Gef. C 28.65 H 2.89 N 6.74

2-Brom-2-isocyanatopropionsäure-ethylester (**2b**): Eine Suspension von 14.3 g (100 mmol) **1b**<sup>25</sup> und 18.0 g (101 mmol) NBS in 100 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 45 min bestrahlt. Es wird filtriert, der Rückstand mit absol.  $\text{CCl}_4$  gewaschen, die Lösung bei 0 °C Badtemp. i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl i. Vak. destilliert. Ausb. 18.3 g (82%) farbloses Öl vom Sdp. 72–77 °C/13 Torr, nach nochmaliger Destillation 72–73 °C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 2.06, 1.37 (t,  $J$  = 7 Hz),  $\text{CH}_2$  4.35 (q,  $J$  = 7 Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 14.0, 31.2,  $\text{CH}_2$  65.0, C 68.0, NCO 129.7, COO 169.0. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2240  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{BrNO}_3$  (222.0) Ber. C 32.45 H 3.63 N 6.31 Gef. C 32.65 H 3.71 N 6.59

2-Brom-2-isocyanato-3-methylbuttersäure-methylester (**2c**): In 250 ml absol.  $\text{CCl}_4$  werden 39.3 g (250 mmol) **1c**<sup>26</sup> und 44.5 g (250 mmol) frisch vorbereitetes NBS 2.5 h belichtet. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 51.2 g (87%) farbloses, leicht HBr eliminierendes Öl vom Sdp. 86–89 °C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.90 (d,  $J$  = 7 Hz), 1.26 (d,  $J$  = 7 Hz),  $\text{OCH}_3$  3.92, CH 2.55 (m,  $J$  = 7 Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 17.6, 18.1,  $\text{OCH}_3$  54.8, CH 38.3, CBr 77.6, NCO 130.4, COO 169.1. – IR (Film): NCO 2240  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$  (236.1) Ber. C 35.61 H 4.27 N 5.93 Gef. C 36.99 H 4.47 N 6.05

(2-Bromtricyclo[3.3.1. $1^3$ .7]dec-2-yl)isocyanat (**2e**): Eine Suspension von 3.55 g (20.0 mmol) **1e** und 4.45 g (25.0 mmol) frisch vorbereitetem NBS in 100 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 1 h bestrahlt. Es wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 3.05 g (60%) farbloses, wachstartig erstarrendes Öl vom Sdp. 79–81 °C/0.1 Torr. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 248 K):  $\text{CH}_2$   $\delta$  = 26.6, 35.0, 35.2, 44.7, CBr 89.2, NCO 125.9. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2250  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNO}$  (256.1) Ber. C 51.58 H 5.51 N 5.47

Gef. C 52.09 H 5.73 N 5.37 Molmasse 255/257 (MS)

( $\alpha$ -Brombenzyl)isocyanat (**2f**): Eine Suspension von 22.38 g (126 mmol) frisch vorbereitetem NBS und 16.64 g (125 mmol) **1f**<sup>27</sup> in 100 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 4 h bestrahlt. Es wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 20.8 g (79%) farbloses Öl vom Sdp.

102–104°C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}$   $\delta$  = 6.49. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 233 K):  $\text{CBr}$   $\delta$  = 57.2,  $\text{NCO}$  126.4. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{NCO}$  2240  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{BrNO}$  (212.1) Ber. C 45.31 H 2.85 N 6.61 Gef. C 45.16 H 2.97 N 6.65

(1-Brom-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)isocyanat (**2g**): Eine Suspension von 39.2 g (220 mmol) frisch bereitetem NBS und 39.6 g (209 mmol) **1g** in 250 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 90 min unter Argon bestrahlt. Es wird filtriert, der Rückstand mit absol.  $\text{CCl}_4$  gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 50.5 g (90%) farbloses Öl vom Sdp. 129–130°C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.14. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 26.3, C 44.7,  $\text{CBr}$  91.8,  $\text{NCO}$  126.1. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{NCO}$  2260  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrNO}$  (268.2) Ber. C 53.75 H 5.26 N 5.23 Gef. C 53.75 H 5.28 N 5.58

(Bromdiphenylmethyl)isocyanat (**2h**): Eine Suspension von 5.6 g (27.0 mmol) **1h**<sup>28,29</sup> und 2.5 g (14.0 mmol) NBS in 250 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 20 min belichtet. Man gibt weitere 2.3 g (13.0 mmol) NBS hinzu und belichtet noch 25 min. Es wird filtriert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml absol.  $\text{CCl}_4$  gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der halbreste Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 3.9 g (50%) gelbes Öl vom Sdp. 148–150°C/0.1 Torr (Lit.<sup>10</sup>) Sdp. 136°C/0.03 Torr), welches langsam erstarrt. – IR (Film):  $\text{NCO}$  2250,  $\text{CO}$  1770  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrNO}$  (288.1) Ber. C 58.35 H 3.50 N 4.86

Gef. C 58.12 H 3.72 N 4.73 Molmasse – Br: 208 (MS)

(Tribrommethyl)isocyanat (**2i**): Eine Suspension von 4.28 g (75.0 mmol) Methylisocyanat (**1i**) und 45.00 g (252 mmol) frisch bereitetem NBS in 100 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird unter Rühren 16 h belichtet. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit absol.  $\text{CCl}_4$ , dampft i. Vak. ein und destilliert das zurückbleibende Öl i. Vak. Ausb. 13.23 g (60%) farbloses, sich rasch braun färbendes Öl vom Sdp. 23–24°C/0.1 Torr. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 213 K):  $\text{CBr}_3$   $\delta$  = 8.8,  $\text{NCO}$  126.2,  $\text{Br}_2\text{C}=\text{N}$  104.8,  $\text{BrC}=\text{O}$  144.3. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{NCO}$  2260,  $\text{CO}$  1790,  $\text{CN}$  1630  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_2\text{Br}_3\text{NO}$  (293.8) Ber. C 8.18 N 4.77

Gef. C 8.46 N 5.04 Molmasse 291/293/295/297 (MS)

(1,1-Dibrom-2,2-dimethylpropyl)isocyanat (**2j**): Eine Suspension von 9.06 g (80.0 mmol) **1j** und 31.33 g (176 mmol) frisch bereitetem NBS in 150 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 3 h bestrahlt. Es wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 16.91 g (78%) farbloses Öl vom Sdp. 75–79°C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.29, 1.31. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 26.3, 28.1, C 45.9, 48.3,  $\text{CBr}_2$  79.3,  $\text{NCO}$  130.5,  $\text{BrC}=\text{N}$  145.3,  $\text{BrC}=\text{O}$  156.4. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{NCO}$  2250,  $\text{CO}$  1718,  $\text{CN}$  1660  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}$  (271.0) Ber. C 26.59 H 3.35 N 5.17 Gef. C 26.87 H 3.46 N 5.25

(1-Cyclohexenyl)isocyanat (**3**): Eine Suspension von 12.5 g (100 mmol) Cyclohexylisocyanat (**1d**) und 20.0 g (112 mmol) frisch bereitetem NBS in 150 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird 2.5 h belichtet. Es wird filtriert und bei 0°C mit 10.1 g (100 mmol) absol. Triethylamin in 50 ml absol. Pentan versetzt. Man filtriert, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand i. Vak. Ausb. 7.4 g (60%) farbloses Öl vom Sdp. 52–56°C/13 Torr (Lit.<sup>30</sup>) 61–63°C/18 Torr). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Vinyl-H  $\delta$  = 5.41 (m). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 248 K):  $\text{CH}_2$   $\delta$  = 21.3, 22.5, 24.1, 30.2, CH 118.9, C 123.6,  $\text{NCO}$  128.8. – IR (Film):  $\text{NCO}$  2270  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$  (123.2) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.38

Gef. C 68.40 H 7.27 N 11.44 Molmasse 123 (MS)

2-Isocyanato-2-isothiocyanoessigsäure-ethylester (**5a**): Zu 4.16 g (20.0 mmol) **2a** in 30 ml absol. Aceton tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.94 g (20.0 mmol) Kaliumrhodanid in 10 ml absol. Aceton. Es wird 4 h bei 22°C gerührt, mit 30 ml Ether versetzt und filtriert. Das Lö-

sungsmittel wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 2.64 g (71%) farbloses Öl vom Sdp. 60–61°C/0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.39 (t,  $J$  = 7 Hz),  $\text{CH}_2$  4.35 (q,  $J$  = 7 Hz), CH 5.32. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 253 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 14.1,  $\text{CH}_2$  64.9, CH 65.3, NCO 128.5, NCS 145.5, COO 165.2. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2260, NCS 2000, CO 1765  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (186.2) Ber. C 38.71 H 3.25 N 15.05

Gef. C 38.85 H 3.28 N 15.23 Molmasse 186 (MS)

*2-Isocyanato-2-isothiocyanatopropionsäure-ethylester (5b)*: Zu 11.1 g (50.0 mmol) **2b** in 20 ml absol. Aceton tropft man unter Rühren bei –78°C eine Lösung von 4.9 g (50.0 mmol) Kaliumrhodanid in 75 ml absol. Aceton. Nach Aufwärmen auf 22°C wird mit 100 ml absol. Ether verdünnt, 30 min gerührt, filtriert, der Rückstand mit absol. Ether gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 8.6 g (86%) farbloses Öl vom Sdp. 96–100°C/13 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.39 (t,  $J$  = 7 Hz), 1.83,  $\text{CH}_2$  4.37 (q,  $J$  = 7 Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 14.3, 29.6,  $\text{CH}_2$  65.6, C 75.6, NCO 128.4, NCS 144.3, COO 168.2. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2240, NCS 1990  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (200.2) Ber. C 41.99 H 4.03 N 14.00 Gef. C 41.79 H 4.15 N 14.07

*2-Isocyanato-2-isothiocyanato-3-methylbuttersäure-methylester (5c)*: Zu 2.36 g (10.0 mmol) **2c** in 30 ml absol. Aceton gibt man eine Lösung von 0.97 g (10.0 mmol) Kaliumrhodanid in 15 ml absol. Aceton. Es wird 4 h bei 22°C gerührt, nach Zugabe von 30 ml absol. Ether filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 1.46 g (68%) farbloses Öl vom Sdp. 51–52°C/0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.96 (d,  $J$  = 7 Hz), 1.10 (d,  $J$  = 7 Hz),  $\text{OCH}_3$  3.96, CH 2.38 (sept.,  $J$  = 7 Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 16.5, 16.8,  $\text{OCH}_3$  55.0, CH 39.0, C 82.7, NCO 128.0, NCS 143.0, COO 168.0. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2240, NCS 1990  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (214.2) Ber. C 44.85 H 4.71 N 13.08

Gef. C 44.77 H 5.00 N 13.33 Molmasse 214 (MS)

*( $\alpha$ -Isouthiocyanatobenzyl)isocyanat (5f)*: Zu 5.30 g (25.0 mmol) **2f** in 50 ml absol. Aceton wird bei –78°C eine Lösung von 2.43 g (25.0 mmol) Kaliumrhodanid in 30 ml absol. Aceton getropft. Man rührt 2 h bei 22°C, verdünnt mit 50 ml absol. Ether und filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 2.45 g (52%) farbloses Öl vom Sdp. 67–68°C/0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): CH  $\delta$  = 6.01. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 233 K): CH  $\delta$  = 68.0, NCO 126.6, NCS 141.8. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCO 2250, NCS 1990  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$  (190.2) Ber. C 56.82 H 3.18 N 14.73 Gef. C 56.69 H 3.30 N 14.74

*(1-Isouthiocyanato-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)isocyanat (5g)*: Zu 8.05 g (30.0 mmol) **2g** in 50 ml absol. Aceton tropft man bei –78°C eine Lösung von 2.91 g (30.0 mmol) Kaliumrhodanid in 75 ml absol. Aceton. Es wird 4 h bei 22°C gerührt, mit 10 ml absol. Ether versetzt, nach 10 min filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 4.90 g (66%) farbloses Öl vom Sdp. 79–85°C/0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 1.05. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 263 K):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 24.9, C 43.3, CN 87.7, NCS 138.0, NCO 125.9. – IR (Film): NCO 2260, NCS 2050  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$  (246.3) Ber. C 63.38 H 5.73 N 11.38 Gef. C 63.24 H 6.00 N 11.34

*(1-Isouthiocyanato-2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)carbamidsäure-methylester (6g)*: Zu 2.46 g (10.0 mmol) **5g** in 30 ml absol. Ether wird bei 22°C eine Lösung von 1.00 g (31.0 mmol) absol. Methanol in 10 ml Ether getropft. Die Mischung wird 12 h gerührt und i. Vak. eingedampft. Aus Ether kristallisieren 1.95 g (70%) farbloses, innerhalb weniger min zerfließendes Pulver. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.97,  $\text{OCH}_3$  3.55, NH 5.73. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): NCS 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (278.4) Ber. C 60.41 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.04 H 6.37 N 10.03



*2-Isocyanato-3,3-dimethyl-2-phenylbuttersäurenitril (7)*: Zu 6.71 g (25.0 mmol) **2g** in 50 ml absol. Ether tropft man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 0.68 g (25.0 mmol) Blausäure in 25 ml absol. Ether. Man rührt 45 min bei  $22^{\circ}\text{C}$ , kühlt auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und tropft eine Lösung von 2.53 g (25.0 mmol) Triethylamin in 15 ml absol. Ether hinzu. Es wird rasch filtriert, der Rückstand mit Ether gewaschen und das Filtrat bei  $0^{\circ}\text{C}$  i. Vak. eingedampft. Das verbleibende Öl wird zweimal i. Vak. destilliert. Ausb. 2.78 g (66%) farbloses Öl vom Sdp.  $80-82^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.07$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 25.2$ , C 41.1, 70.2, CN 118.7, NCO 125.7. – IR (Film): NCO, CN  $2260\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (214.3) Ber. C 72.87 H 6.59 N 13.08  
Gef. C 72.31 H 6.64 N 13.14 Molmasse 214 (MS)

*3-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-1-methyl-1-phenylharnstoff (8a)*: Zu 2.7 g (10.0 mmol) **2g** in 20 ml absol. THF tropft man bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 1.1 g (10.3 mmol) *N*-Methylanilin und 1.5 g (15.0 mmol) Triethylamin in 30 ml absol. THF. Nach Aufwärmen auf  $22^{\circ}\text{C}$  wird mit 50 ml absol. Ether versetzt, 15 min gerührt, filtriert und der Rückstand mit Ether gewaschen. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit 15 ml absol. Pentan verrieben. Ausb. 2.9 g (99%) farbloses Pulver vom Schmp.  $76-77^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 0.96$  (breit), 3.07. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 27.9$ ,  $\text{NCH}_3$  37.0, C 40.4, CO 163.9, C=N 181.3. – IR (KBr): CO, CN  $1655, 1635, 1590\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  (294.4) Ber. C 77.51 H 7.53 N 9.52  
Gef. C 77.12 H 7.44 N 9.50 Molmasse 294 (MS)

*1,1-Dibenzyl-3-(2,2-dimethyl-1-phenylpropyliden)harnstoff (8b)*: Zu 1.34 g (5.0 mmol) **2g** in 10 ml absol. THF tropft man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 2.17 g (11.0 mmol) Dibenzylamin in 10 ml absol. THF. Man läßt auf  $22^{\circ}\text{C}$  aufwärmen, filtriert, wäscht den Rückstand mit absol. THF und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisiert aus 50 ml Ether/Benzin (2:1). Ausb. 1.62 g (84%) farbloses Pulver vom Schmp.  $100^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.22$ ,  $\text{CH}_2$  4.18, 4.31. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 27.9$ , C 40.9,  $\text{CH}_2$  56.8, 50.0, CO 164.1, CN 183.0. – IR (KBr): C=O, C=N  $1660, 1600\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$  (384.5) Ber. C 81.21 H 7.34 N 7.29  
Gef. C 81.40 H 7.45 N 7.43 Molmasse 384 (MS)

*3-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-1,1-(1,1,5,5-tetramethyl-1,5-pentandiyl)harnstoff (8c)*: Zu 1.34 g (5.0 mmol) **2g** in 15 ml absol. Ether tropft man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin in 10 ml absol. Ether und dann 0.71 g (5.0 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 5 ml absol. Ether. Man rührt 15 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , läßt auf  $22^{\circ}\text{C}$  aufwärmen, filtriert und wäscht den Rückstand mit absol. Ether. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der feste Rückstand i. Vak. bei  $110^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr sublimiert. Ausb. 1.56 g (95%) farbloses Pulver vom Schmp.  $85-86^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.22, 1.25, \text{CH}_2$  1.58. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 27.7, 29.7$ , C 40.4,  $\text{CH}_2$  15.3, 39.0, C–N 56.2, C=O 165.5, C=N 176.9.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$  (328.5) Ber. C 76.78 H 9.82 N 8.53  
Gef. C 76.51 H 9.96 N 8.61 Molmasse 328 (MS)

*1-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-3,5-dimethylbiuret (8d)*: Zu 1.34 g (5.0 mmol) **2g** in 10 ml absol. Ether gibt man bei  $22^{\circ}\text{C}$  0.53 g (6.0 mmol) 1,3-Dimethylharnstoff. Man kühlt auf  $-35^{\circ}\text{C}$  und tropft unter Rühren eine Lösung von 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin in 5 ml absol. Ether + 5 ml absol. Aceton hinzu, rührt 48 h bei  $22^{\circ}\text{C}$ , filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether, engt das Filtrat auf 15 ml ein und filtriert nach 15 min erneut mit etwas Aktivkohle. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisieren 0.85 g (62%) farblose Nadeln vom Schmp.  $80^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta =$

1.26; 2.72 (d,  $J = 5$  Hz), 3.16, NH 8.55. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 28.2$ ,  $\text{NCH}_3$  26.9, 31.8, C 40.9, C=O 164.9, 155.6, C=N 183.0.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$  (275.4) Ber. C 65.43 H 7.69 N 15.26  
Gef. C 65.46 H 7.84 N 15.22 Molmasse 275 (MS)

**3-Methyl-2-(morpholinocarbonylamino)crotonsäure-methylester (9):** Zu 1.18 g (5.0 mmol) **2c** in 30 ml absol. Ether tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.43 g (5.0 mmol) Morpholin und 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Ether. Es wird 1 h bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Aus 60 ml  $\text{CCl}_4$  kristallisieren 0.82 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp.  $137^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.84$ , 1.86, 2.10, 2.14,  $\text{OCH}_3$  3.76, NH 5.86. – IR (KBr): CO 1730, NH  $3270\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  (242.3) Ber. C 54.53 H 7.49 N 11.57  
Gef. C 54.51 H 7.41 N 11.54 Molmasse 242 (MS)

**2-(Methoxycarbonylamino)-3-methylcrotonsäure-methylester (10):** Zu 17.7 g (75.0 mmol) **2c** in 50 ml absol. Aceton wird bei  $22^\circ\text{C}$  eine Lösung von 2.4 g (75.0 mmol) Methanol und 7.6 g (75.0 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Aceton unter Rühren getropft. Es wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Aus Chloroform kristallisieren nach Filtrieren mit Aktivkohle 10.0 g (71%) farblose Nadeln, die nach Sublimation bei  $65^\circ\text{C}/0.1$  Torr Schmp.  $67^\circ\text{C}$  zeigen. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.89$ , 2.16,  $\text{OCH}_3$  3.69, 3.74, NH 6.07. – IR (KBr): CO 1695,  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (187.2) Ber. C 51.33 H 7.00 N 7.48  
Gef. C 51.09 H 6.94 N 7.41 Molmasse 187 (MS)

**(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)carbamidsäure-phenylester (11):** Zu 2.68 g (10.0 mmol) **2g** in 75 ml absol. Ether tropft man bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Suspension von 1.16 g (10.0 mmol) Natriumphenolat in 50 ml absol. Ether. Man rührt 6 h bei  $22^\circ\text{C}$ , filtriert und wäscht den Rückstand mit Ether. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der feste Rückstand aus 10 ml Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. nach Aufarbeiten der Mutterlaugen 2.57 g (91%) farblose Nadeln vom Schmp.  $85^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.28$ . – IR (KBr): C=O  $1750$ , C=N  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (281.3) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98  
Gef. C 77.05 H 6.91 N 4.98 Molmasse 281 (MS)

**2-Phenoxy-N-(phenoxy-carbonyl)glycin-ethylester (12):** Zu 4.16 g (20.0 mmol) **2a** in 75 ml absol. Ether tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 3.76 g (40.0 mmol) Phenol und 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin in 25 ml absol. Ether. Es wird 2 h bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt, filtriert und der Rückstand in 100 ml Ether 30 min gerührt. Man filtriert und wäscht den Rückstand mit Ether. Die vereinigten Filtrate werden bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingengt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisieren 4.50 g (71%) farblores Pulver vom Schmp.  $75-77^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3 \delta = 1.29$  (t,  $J = 7$  Hz),  $\text{CH}_2$  4.31 (q,  $J = 7$  Hz), CH 6.15 (d,  $J = 10$  Hz), NH 6.44 (d,  $J = 10$  Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_5$  (315.3) Ber. C 64.75 H 5.43 N 4.44  
Gef. C 64.53 H 5.65 N 4.51 Molmasse 315 (MS)

**2-Methylspiro[1,2,4-oxadiazolidin-5,2'-tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan]-3-on (13e):** Zu 1.28 g (5.0 mmol) **2e** in 30 ml absol. THF gibt man 0.65 g (8.0 mmol) *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und tropft dann eine Lösung von 1.50 g (15.0 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. THF hinzu. Man rührt 12 h bei  $22^\circ\text{C}$ , filtriert und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Aus 15 ml Chloroform + 30 ml Pentan kristallisieren bei  $-20^\circ\text{C}$  0.73 g (66%) farblose Plättchen, die nach Umkristallisieren Schmp.  $236^\circ\text{C}$  zeigen. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{NCH}_3 \delta = 3.01$ , NH 7.63. – IR (KBr): CO  $1720\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.61  
Gef. C 63.27 H 7.97 N 12.27 Molmasse 222 (MS)

5-tert-Butyl-2-methyl-5-phenyl-1,2,4-oxadiazolidin-3-on (**13g**): Zu 5.36 g (20.0 mmol) **2g** in 100 ml absol. THF gibt man portionsweise 2.60 g (31.0 mmol) *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und tropft bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5.64 g (56.0 mmol) Triethylamin in 25 ml absol. THF hinzu. Es wird 12 h bei  $22^{\circ}\text{C}$  gerührt, filtriert, der Rückstand mit THF gewaschen und die Lösung i. Vak. eingedampft. Aus 75 ml Ether kristallisiert 4.34 g (93%) farbloses Pulver, das nach Umkristallisieren Schmp.  $167^{\circ}\text{C}$  zeigt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  = 0.97,  $\text{NCH}_3$  3.06,  $\text{NH}$  8.95. – IR (KBr):  $\text{CO}$   $1720\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (234.3) Ber. C 66.64 H 7.74 N 11.96  
Gef. C 66.72 H 7.87 N 11.98 Molmasse 234 (MS)

- 1) A. Q. Hussein, S. Herzberger und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 1102 (1979).
- 2) A. Q. Hussein und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 1948 (1979).
- 3) A. Q. Hussein und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 1956 (1979).
- 4) V. I. Gorbatenko und L. I. Samarai, Synthesis **1980**, 85.
- 5) E. Oliveri-Mandala und F. Noto, Gazz. Chim. Ital. **43**, 514 (1913).
- 6) V. A. Shokol, E. B. Silina, B. N. Kozhushko und G. A. Golik, Zh. Obshch. Khim. **49**, 312 (1979) [Chem. Abstr. **91**, 20600c (1979)].
- 7) M. S. Newman, J. Am. Chem. Soc. **57**, 732 (1935).
- 8) J. von Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 218 (1934).
- 9) H. D. Zook, M. Ream und E. W. Delchamps, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5590 (1953).
- 10) L. I. Samarai, V. I. Gorbatenko, O. V. Vishnevskii und N. F. Radchenko, Zh. Org. Khim. **7**, 2229 (1971) [Chem. Abstr. **76**, 45 885c (1972)].
- 11) V. V. Doroshenko, V. A. Stukalo, V. A. Shokol und B. N. Kozhushko, Zh. Obshch. Khim. **41**, 2155 (1971) [Chem. Abstr. **76**, 72605t (1972)].
- 12) Y. Y. Borovikov, Y. P. Egorov, O. V. Vishnevskii und V. I. Gorbatenko, Zh. Obshch. Khim. **43**, 2484 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 59320j (1974)].
- 13) A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).
- 14) B. L. Hawkins, W. Bremser, S. Borcic und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4472 (1971).
- 15) N. K. Mathur und C. K. Narang, The Determination of Organic Compounds with *N*-Bromo-succinimide and Allied Reagents, Academic Press, London, New York und San Francisco 1975.
- 16) P. Wieland und K. Mischer, Helv. Chim. Acta **30**, 1262 (1947).
- 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) D. C. Nonhebel, J. M. Tedder und J. C. Walton, Radicals, Cambridge University Press 1979.
- 20) K. Szabo und V. R. Ganti, US-Pat. 3 803 208 (9. April 1974) [Chem. Abstr. **81**, P3636v (1974)].
- 21) J. Knabe und C. Urbahn, Liebigs Ann. Chem. **750**, 21 (1971).
- 22) L. A. Singer und P. D. Bartlett, Tetrahedron Lett. **1964**, 1887.
- 23) S. H. Graham und A. J. S. Williams, Tetrahedron **21**, 3263 (1965).
- 24) E. Husemann, R. Resz und R. Werner, Makromol. Chem. **47**, 48 (1961).
- 25) S. Goldschmidt und M. Wick, Liebigs Ann. Chem. **575**, 217 (1952).
- 26) P. Fankhauser und M. Brenner, Helv. Chim. Acta **53**, 2298 (1970).
- 27) R. D. Haworth, A. H. Lamberton und D. Woodcock, J. Chem. Soc. **1947**, 182.
- 28) H. Wieland und A. Höchtlen, Liebigs Ann. Chem. **505**, 237 (1933).
- 29) W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. **562**, 77 (1949).
- 30) J. Hoch, C. R. Acad. Sci. **201**, 733 (1935).

[235/81]