

KONFORMATION MONOFUNKTIONELLER ISOCYANATO-,  
BENZOYLAMINO- UND ISOBUTYLIDENAMINO-CYCLOHEXANE

Heinz Herlinger\* und Walter Naegele

Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium und  
Ingenieurabteilung Angewandte Physik

(Received in Germany 6 July 1968; received in UK for publication 11 July 1968)

1. Isocyanatgruppe

Im Rahmen der Untersuchungen über die Reaktivität cycloaliphatischer Isocyanate interessierte uns die Differenz der freien Energie axial- und äquatorialständiger Isocyanatgruppen. Zur Bestimmung der Konformationsenergie wurde verschiedentlich die NMR-Spektroskopie angewandt. Die neueren Arbeiten von G.C.Corfield et.al.(1) veranlassen uns, über unsere bisherigen Ergebnisse in dieser Form zu berichten.

Die genannten Autoren bestimmten die Konformationsenergie der Isocyanatgruppe mit Hilfe des cis- und trans-4-tert.-Butyl-cyclohexyl-Isocyanats und ermittelten aus der chemischen Verschiebung und der Bandenbreite eine Konformationsenergie von -0,39 bzw. -0,48 kcal/Mol.

Wir haben in früheren, bisher nicht publizierten Untersuchungen nach der Methode der chemischen Verschiebungen einen Wert von -0,37 kcal/Mol und nach der Bandenbreitenmethode einen solchen von -0,48 kcal/Mol erhalten. Um den möglichen Einfluß der 4-tert.-Butyl-Gruppe (2) in den Modellverbindungen auszuschalten, haben wir zusätzlich Tieftemperatur-NMR-Messungen an Cyclohexyl-isocyanat durchgeführt.

---

(1) G.C.Corfield, A.Crawshaw und W.A.Thomas, Chem.Comm. 1967, 1044.  
(2) E.L.Eliel und R.J.L.Martin, J.Amer.Chem.Soc., 88, 3334 (1966).

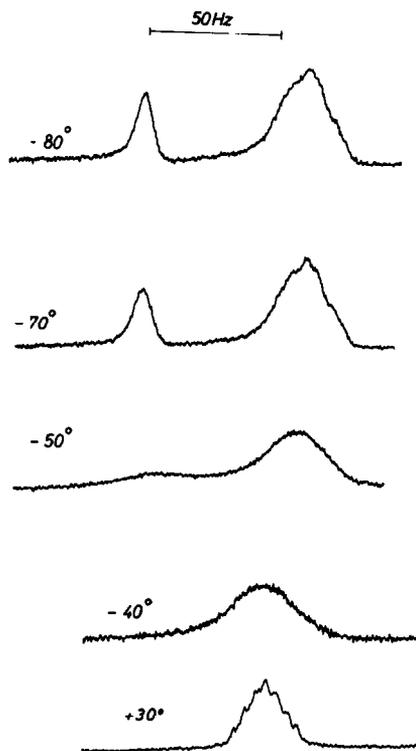
\* Neue Anschrift: Institut für Chemiefasern, 7 Stuttgart-Wangen,  
Ulmer Straße 227

ABB.1

Aus den in Abbildung 1 gezeigten Spektren errechnet sich über die Flächenverhältnisse der beiden eingefrorenen Konformationen eine Konformationsenergie von  $-0,43$  ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) bzw.  $-0,44$  ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) kcal/Mol. Der Einfluß der 4-tert.-Butylsubstituenten auf die Shiftlage bzw. die Kopplungskonstanten des  $\text{H}_1$ -Protons ist demgemäß vernachlässigbar klein.

Eine reaktionskinetische Untersuchung am System n-Butanol-Cyclohexylisocyanat (100:1) und n-Butanol-trans- bzw. cis-4-tert.-Butylcyclohexylisocyanat bei  $60^{\circ}\text{C}$  ergab die folgenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Bruttoreaktion (Tab.1) :

100 MHz-Spektren des  $\text{H}_1$ -Protons von Cyclohexylisocyanat bei  $30^{\circ}$ ,  $-40^{\circ}$ ,  $-50^{\circ}$ ,  $-70^{\circ}$  und  $-80^{\circ}\text{C}$ .

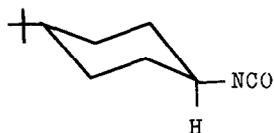


TAB.1

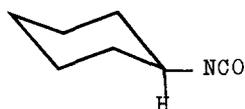
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten Pseudo 1.Ordnung.



$$K_A = 0,25 \cdot 10^{-2} \text{ (Min}^{-1}\text{)}$$



$$K_E = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ (Min}^{-1}\text{)}$$



$$K = 0,97 \cdot 10^{-2} \text{ (Min}^{-1}\text{)}$$

Hieraus errechnet sich eine Gleichgewichtskonstante  $K = 1,81$  und eine Konformationsenergie  $\Delta G_{\text{NCO}} = -0,39 \text{ kcal/Mol}$

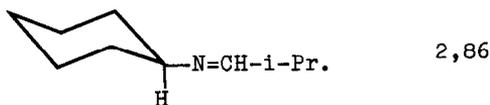
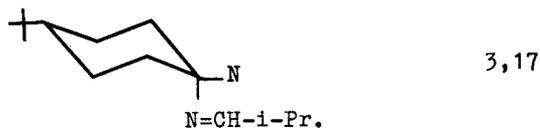
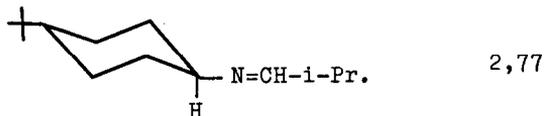
## 2. Isobutylidenaminogruppe

Die Reindarstellung zahlreicher konfigurationseinheitlicher Cyclohexylamine führten wir über die Benzoylamino- bzw. Isobutylidenamino-Verbindungen durch. Zur Untersuchung der Konformationsverhältnisse wurden die  $\Delta G$ -Werte dieser beiden Substituenten aus den NMR-Spektren ermittelt.

TAB.2

NMR-Parameter und Konformationsenergien von Isobutyliden-amino-cyclohexanen (aus 100 MHz-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  bei  $32^\circ\text{C}$ )

Chemische Verschiebung ( $\delta$  ppm)



$$K = 3,44$$

$$\Delta G = -0,75 \text{ kcal/Mol}$$

### 3. Benzoylaminogruppe

Die Konformationsenergie der Benzoylaminogruppe wurde durch NMR-Messungen an cis-4-Methyl-Benzoylamino-cyclohexan im Temperaturbereich  $+30^\circ$  bis  $-90^\circ$  ermittelt. Aus den Flächenverhältnissen der beiden eingefrorenen Konformeren (in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung) ergibt sich ein  $\Delta G$ -Wert von  $-1,53$  kcal/Mol, wenn man einen  $\Delta G$ -Wert von  $-1,7$  kcal/Mol für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe einsetzt. Über die Reindarstellung konfigurationseinheitlicher Isocyanato-, Benzoylamino- und Isobutyliden-amino-cyclohexane berichten wir demnächst ausführlich.

Herrn B.Hähner danken wir für die Aufnahme sämtlicher NMR-Spektren.