

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

74. JAHRGANG

NR. 21 · SEITE 795 – 886

7. NOVEMBER 1962

Dieses Heft und seine Beiträge sind

OTTO BAYER

zum 60. Geburtstag am 4. November 1962 gewidmet

## Neues aus der Isocyanat-Chemie

Durch die grundlegenden Arbeiten von *Otto Bayer* über den Aufbau von Polyurethan-Kunststoffen nach dem Polyadditionsverfahren hat die Chemie der Kohlensäure-Derivate und besonders die Chemie der Isocyanate einen ungewöhnlichen Aufschwung genommen. Die folgenden drei Arbeiten berichten über neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet, die in den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG gesammelt wurden. Ihre Veröffentlichung ist als eine besondere Ehrung für den Schöpfer der Polyurethan-Chemie zu seinem 60. Geburtstag gedacht.

## Esterisocyanate einiger Säuren des Phosphors und Siliciums

von DR. H. HOLTSCHMIDT UND DR. G. OERTEL

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN  
BAYER AG., LEVERKUSEN

Einige Aminoarylester der Phosphor- und Thiophosphorsäure konnten durch Umsetzung von Phosphor(V)-halogeniden mit Nitrophenolen und katalytische Hydrierung oder durch Umsetzung von Phosphor(III)-halogeniden mit Aminophenolen und anschließende Oxydation zum fünfwertigen Phosphor hergestellt und mit Phosgen in Esterisocyanate übergeführt werden. Phosphonsäureester-isocyanate wurden nach dem gleichen Prinzip sowie durch Arbuzow-Reaktion halogenierter Isocyanate mit Trialkylphosphiten gewonnen. – Die Umsetzung von Siliciumhalogeniden oder Alkylhalogensilanen mit Aminophenolen führte zu Aminoarylestern der Kieselsäure oder ihrer Derivate, die mit Phosgen ebenfalls in Esterisocyanate übergeführt werden konnten.

### Einleitung

Die Herstellung von Isocyanaten, die im Molekül eine Estergruppierung besitzen, hat Morel [1] 1906 am Beispiel der Phosgenierung des Glycinester-hydrochlorids zum Isocyanatoessigester (1) beschrieben. Später haben Siefken und Petersen [2] Esterisocyanate von anderen aliphatischen und aromatischen Aminosäuren, z. B. den

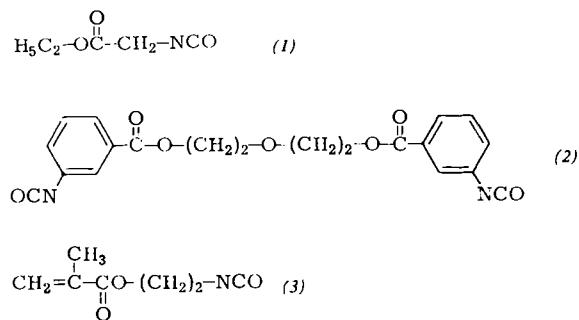
$\epsilon$ -Isocyanatocapronsäureester und das 4-Äthoxycarbonylphenylisocyanat, und Müller et al. [3] höherfunktionelle Esterisocyanate, z. B. den m-Isocyanatobenzösäureester des Diäthylenglykols (2), hergestellt. Auch Esterisocyanate mit polymerisierbaren Gruppen, z. B. die  $\beta$ -Isocyanatoäthylester der Acryl- und Methacryl-

[1] A. Morel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 143, 119 (1906).

[2] W. Siefken und S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949).

[3] DBP 1078115 (13. Dez. 1957), 1081667 (4. Apr. 1959), 1085869 (16. Dez. 1959), Erf.: E. Müller, O. Bayer, H. Wilms, F. v. Spulak u. M. Theis.

säure (3), sind durch neuere Arbeiten bekannt geworden [4].

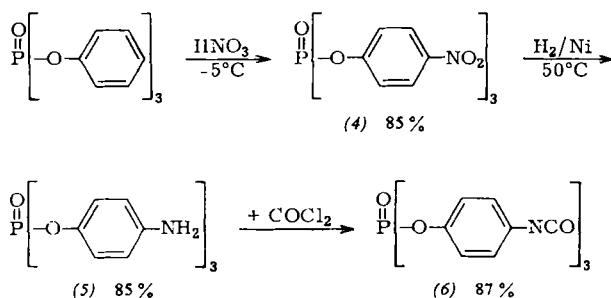


Wir haben uns seit einiger Zeit mit der Herstellung von Esterisocyanaten anorganischer Säuren beschäftigt, über die im folgenden berichtet werden soll.

### A. Esterisocyanate der Säuren des Phosphors

#### I. Esterisocyanate der Phosphor- und Thiophosphorsäure

Ausgehend von Triphenylphosphat gelangten wir durch Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure zum Tris-(4-nitrophenyl)-phosphat (4), das sich mit Raney-Nickel glatt zum Tris-(4-aminophenyl)-phosphat (5) hydrieren lässt. Durch Umsetzung mit Phosgen erhält man daraus das Tris-(4-isocyanatophenyl)-phosphat (6).



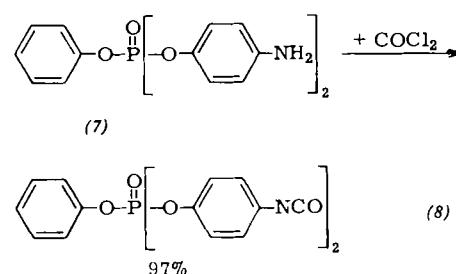
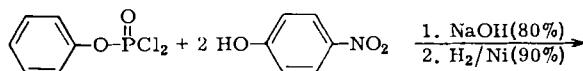
Überraschend ist die glatte Hydrierung [5] der Trinitroverbindung (4) zum Triamin (5). Eine Amidierung oder Verseifung der Estergruppen durch das bei der Hydrierung entstehende Wasser findet nicht statt.

Die mit hoher Ausbeute verlaufende Phosgenierung [6] des Amins (5) zum Triisocyanat (6) weist auf die Beständigkeit aromatischer Phosphorsäureester-Bindungen gegen Phosgen und Salzsäure bis zu 150 °C hin. Analog kann Phosphorsäure-monophenylester-bis-(4-aminophenylester) (7) ohne Spaltung der Esterbindung mit Phosgen in das Diisocyanat (8) übergeführt werden.

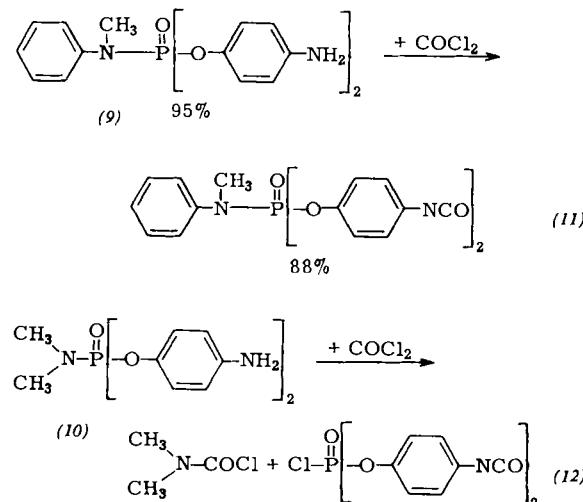
Esteramide der Phosphorsäure sind jedoch nicht in jedem Fall gegen Phosgen beständig. Ausgehend vom N-Methylanilido-phosphorsäuredichlorid oder vom N,N-Dimethylamido-phosphorsäuredichlorid erhält man z.B. nach dem oben erläuterten Syntheseprinzip die

[4] DBP 1018050 (26. Apr. 1954), Erf.: H. Holtschmidt.  
[5] DAS 1085869 (1. Febr. 1958), Erf.: H. Holtschmidt u. H. Wilms.

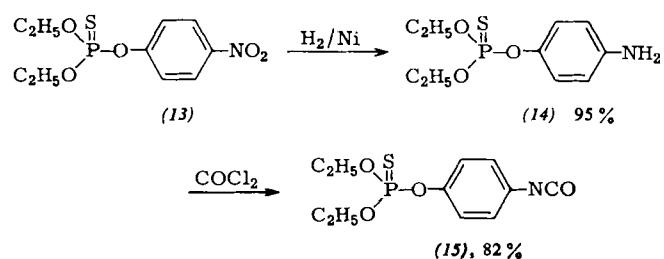
[6] Belg. Pat. 575407 (6. Febr. 1958), Erf.: H. Holtschmidt.



Phosphorsäureesteramide (9) und (10) in sehr guten Ausbeuten. Während der N-Methylanilido-phosphorsäure-bis-(4-aminophenylester) (9) bei der Phosgenierung glatt in das erwartete Diisocyanat (11) übergeführt wird, erleidet das N,N-Dimethylamido-Derivat (10) unter diesen Bedingungen eine Spaltung in N,N-Dimethyl-carbamidsäurechlorid und das chlorhaltige Diisocyanat (12).



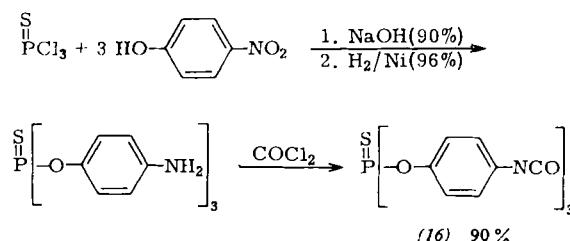
Die günstigen Ergebnisse bei der Hydrierung nitrierter Phosphorsäureester und bei der Phosgenierung der Amine ermutigten uns, entsprechende Umsetzungen an Estern der Thiophosphorsäure zu versuchen. Überraschend zeigte sich, daß die katalytische Hydrierung von O,O-Diäthyl-4-nitrophenylthiophosphat („E 605“) [7] (13) mit über 90 % Ausbeute möglich ist.



Das bei der Hydrierung erhaltene O,O-Diäthyl-4-amino-phenyl-thiophosphat (14) reagiert mit Phosgen glatt zum Isocyanat (15).

[7] DRP 767153 (1. Aug. 1938), Erf.: G. Schrader u. H. Küenthal.

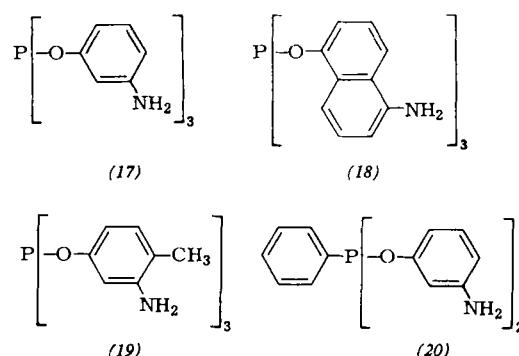
Besonders gut gelingt die Herstellung des Tris-(4-isocyanatophenyl)-thiophosphats (16):



Dieses Triisocyanat eignet sich als Kleber in Kautschuk-Klebelösungen und ist seit 1959 als „Desmodur® RF“ im Handel [8, 9]. Gegenüber dem Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan („Desmodur R“) [9a] hat es bei etwa gleich guten Klebe-eigenschaften den Vorzug, farblos zu sein, während jenes eine intensive violette Farbe aufweist, die beim Verkleben heller oder transparenter Materialien stört.

Im weiteren Verlauf unserer Versuche zur Darstellung von Esterisocyanaten der Phosphor- und Thiophosphorsäure untersuchten wir die Reaktion zwischen Phosphorhalogeniden und Aminophenolen sowie Aminoalkoholen. Die Chloride des fünfwertigen Phosphors, also Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid, reagieren mit Aminophenolen zu uneinheitlichen Produkten, in denen sowohl Aminophenylester-Gruppen als auch Hydroxyphenylamid-Gruppierungen enthalten sind. Sie verhalten sich somit wie Carbonsäure- oder Sulfonsäurechloride.

Unerwartet und einheitlich verläuft dagegen die Reaktion zwischen Halogeniden des 3-wertigen Phosphors und Aminophenolen [10]. Beispielsweise entsteht aus Phosphortrichlorid und m-Aminophenol in Toluol oder Chlorbenzol fast quantitativ das Hydrochlorid des Tris-(3-aminophenyl)-phosphits, aus dem man durch Behandlung mit trockenem, gasförmigen Ammoniak die freie Base (17) erhält. Ähnlich sind die Aminoarylphosphite (18) bis (20) zugänglich. Gesamtausbeuten: (17) 95 %, (18) 30 %, (19) 96 % und (20) 70 %.



Die direkte Umwandlung dieser Aminoarylester in die Esterisocyanate scheitert an der gleichzeitig eintretenden Esterspaltung. Doch lassen sich die Aminoarylphos-

[8] Belg. Pat. 576 226 (1. März 1958), Erf.: H. Holtschmidt, F. v. Spulak, E. Müller u. O. Bayer.

[9] DBP 1092 190 (22. März 1958), Erf.: H. Holtschmidt u. G. Braun.

[9a] D.R.P. 585 902 (5. März 1942), Erf.: S. Petersen, H. Kleiner u. F. v. Spulak.

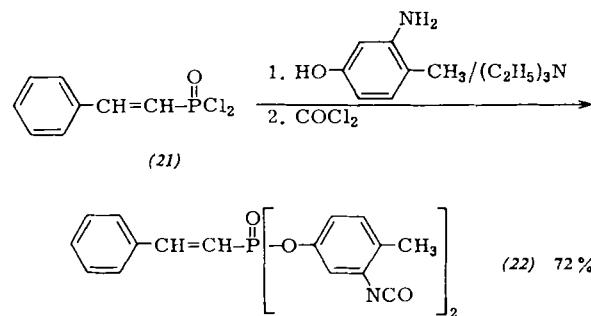
[10] Pat.-Anm. F 28 607, IVb/12q (4. Juni 1959), Erf.: G. Oertel u. H. Holtschmidt.

phite mit Sauerstoff oder Schwefel in die Aminoaryl-ester der Phosphor- oder Thiophosphorsäure überführen [11], die – wie oben beschrieben – glatt mit Phosgen zu Esterisocyanaten umgesetzt werden können [\*].

## II. Esterisocyanate der Phosphonsäuren

### 1. Phosphonsäureester-isocyanate aus Phosphonsäure-halogeniden

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Reaktionen von Nitro- und Aminophenolen mit Phosphorhalogeniden gestatten die Herstellung von Esterisocyanaten der Phosphon- und Phosphinsäuren, wenn man sie auf Phosphorhalogenide überträgt, in denen ein oder zwei Kohlenwasserstoffreste an Phosphor gebunden sind. Aus der Vielzahl der so zugänglichen Esterisocyanate soll nur das ungesättigte Phosphonester-isocyanat (22) beschrieben werden: Das aus Styrol und Phosphorpentachlorid erhältliche [12] Styrylphosphonsäure-dichlorid (21) reagiert mit 3-Amino-p-kresol wie ein Halogenid des dreiwertigen Phosphors, obwohl es eine Verbindung mit fünfwertigem Phosphor ist. Der entstehende Aminoarylester wird dann mit Phosgen nach dem üblichen Verfahren glatt in den Styrylphosphonsäure-bis-(3-isocyanato-4-methylphenylester) (22) übergeführt [13]:



### 2. Phosphonsäureester-isocyanate aus $\alpha$ -Halogenalkyl-arylisocyanaten und Trialkylphosphiten

Isocyanate, die Phosphonsäureester-Gruppen enthalten, konnten wir besonders einfach aus phosphorfreien Polyisocyanaten und Trialkylphosphiten mit Hilfe der Michaelis-Arbusowschen Reaktion darstellen.

$\alpha$ -Halogenalkyl-arylisocyanate sind seit 1953 gut zugänglich [14]. Wir versuchten z. B. das Benzylchlorid-2,4-diisocyanat (23) mit Trialkylphosphiten zu Phosphonester-isocyanaten (24) umzusetzen, doch schlugen sämtliche Versuche fehl. Es konnte lediglich festgestellt werden, daß die Michaelis-Arbusow-Reaktion bei etwa 140 °C unter Abspaltung von Alkyl-

[\*] Halogenide des dreiwertigen Phosphors reagieren auch mit aliphatischen Aminoalkoholen einheitlich. Die Umwandlung der Aminoalkylphosphite in Isocyanate bereitete jedoch Schwierigkeiten.

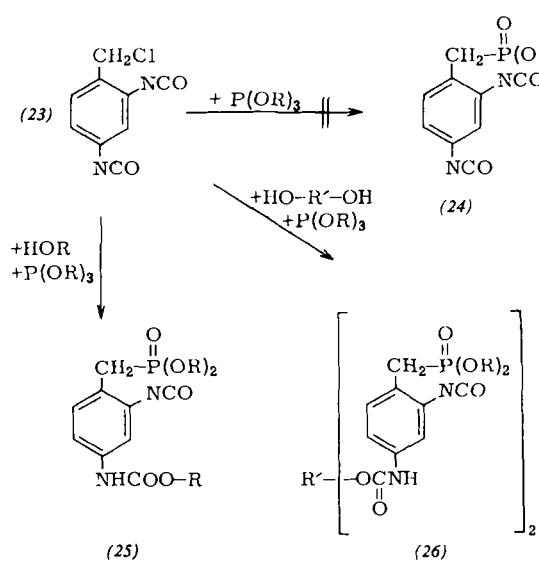
[11] Belg. Pat. 594 194 (18. Aug. 1959), Erf.: G. Oertel u. H. Holtschmidt.

[12] K. N. Anisimov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1954, 803; Chem. Abstr. 49, 13074 (1955).

[13] DBP 1 129 149 (12. März 1960), Erf.: G. Oertel u. H. Holtschmidt.

[14] DBP 947 470 (10. Apr. 1953), Erf.: H. Holtschmidt.

halogenid möglich ist, daß Hand in Hand mit dieser Reaktion aber eine Polymerisation der NCO-Gruppen unter dem Einfluß des Trialkylphosphits stattfindet.



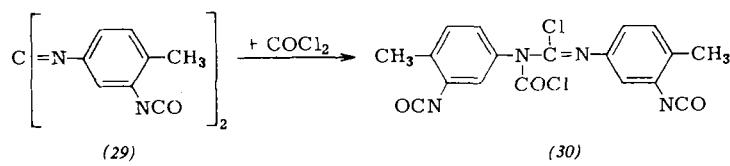
Wir fanden dann, daß bei gleichzeitiger Einwirkung äquimolarer Mengen Trialkylphosphit und Alkohol auf das Benzylchlorid-diisocyanat (23) das Chloratom durch die sich bildende basische Urethangruppe so stark

gelockert wird [\*], daß es mit dem Trialkylphosphit schon bei Raumtemperatur reagiert. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen ohne gleichzeitige Polymerisation der NCO-Gruppen und führt mit Monoalkoholen zu phosphorylierten Monoisocyanaten (25), und mit Di- oder Polyolen zu phosphorylierten Polyisocyanaten, z. B. (26).

#### 4. Phosphonsäureester-isocyanate aus Trialkylphosphiten und Chlorformyl-chlorformamidinen, die NCO-Gruppen enthalten

Durch Arbeiten von *P. Fischer* [17, 18] wurde die Addition von Phosgen an Isocyanate, die Carbodiimidgruppen enthalten, bekannt. Die Additionsprodukte sind Isocyanate mit N-Chlorformyl-chlorformamidin-Gruppierungen und reagieren wie die im Abschnitt 3 beschriebenen Isocyanato-carbamidsäurechloride mit Trialkylphosphiten schon unter sehr milden Bedingungen zu Phosphonester-isocyanaten [19]. Das aus Toluulen-2,4-diisocyanat erhältliche Carbodiimid (29) addiert Phosgen unter Bildung des N-Chlorformyl-chlorformamidins (30), das mit Trialkylphosphiten zu Phosphonesterisocyanaten (31) umgesetzt werden kann.

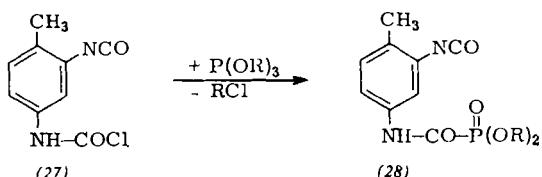
Die in den Abschnitten II, 2–4 beschriebenen Phosphonester-isocyanate sind für die Herstellung flammwidriger Polyurethan-Kunststoffe von Interesse [20–22].



gelockert wird [\*], daß es mit dem Trialkylphosphit schon bei Raumtemperatur reagiert. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen ohne gleichzeitige Polymerisation der NCO-Gruppen und führt mit Monoalkoholen zu phosphorylierten Monoisocyanaten (25), und mit Di- oder Polyolen zu phosphorylierten Polyisocyanaten, z. B. (26).

#### 3. Carbaminyolphosphonsäureester-isocyanate aus Isocyanato-carbamidsäurechloriden und Trialkylphosphiten

Mono- und Dialkylcarbamidsäurechloride reagieren unter außerordentlich milden Bedingungen mit Trialkylphosphiten zu Carbaminyolphosphonestern [15, 16]. Diese Reaktion läßt sich auf Isocyanato-carbamidsäurechloride



$R = \text{CH}_3-, \text{ClCH}_2\text{CH}_2-, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$  u.a.

[\*] Vgl. *H. Holtschmidt*, Angew. Chem. 74, 848 (1962).

[15] *T. Reetz, D. H. Chadwick, E. Hardi u. S. Kaufmann*, J. Amer. chem. Soc. 77, 3813 (1955).

[16] *B. A. Arbusow u. N. I. Rispoloshenski*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 847; Chem. Abstr. 47, 1045 (1953).

#### B. Esterisocyanate der Kieselsäure und ihrer Derivate

Die eigenartige Reaktion der Halogenide des dreiwertigen Phosphors mit Aminophenolen und Aminoalkoholen regte uns dazu an, auch Siliciumhalogenide mit Amino-hydroxy-Verbindungen umzusetzen. In der Tat gelingt es, auf diesem Wege Aminoatyl- und Aminoalkylester der Kieselsäure und ihrer Derivate herzustellen. Beispielsweise reagieren Siliciumtetrachlorid und m-Aminophenol glatt zum Hydrochlorid des Tetra-(4-aminophenyl)-silicats (32), und aus Dimethyldichlor-

[17] DAS 1 138 390 (30. Nov. 1960), Erf.: *P. Fischer*.

[18] DAS 1 131 661 (5. Nov. 1960), Erf.: *P. Fischer*.

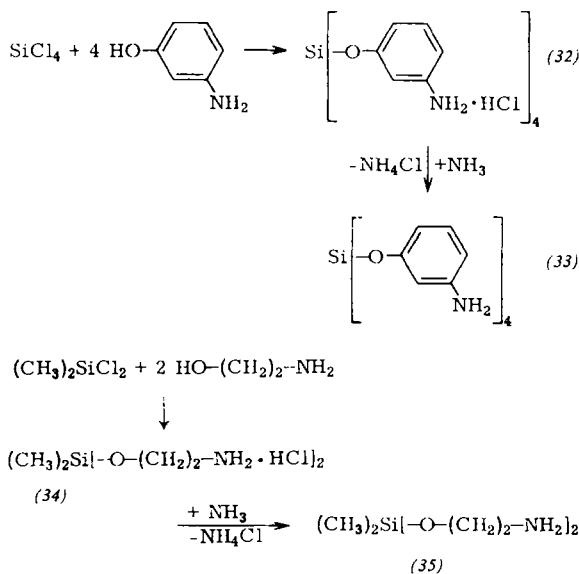
[19] Belg. Pat. 612 225 (5. Jan. 1961), Erf.: *G. Oertel, H. Holtschmidt u. P. Fischer*.

[20] Belg. Pat. 607480 (25. Aug. 1960), Erf.: *G. Oertel, H. Holtschmidt, G. Nischk u. G. Braun*.

[21] Franz. Pat. 1 307 007 (26. Nov. 1960), Erf.: *H. Holtschmidt, E. Degener u. G. Braun*.

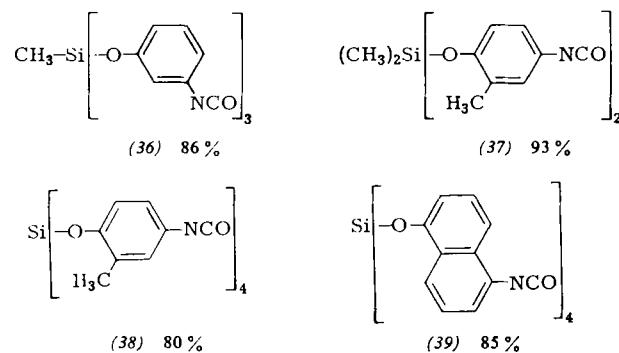
[22] Belg. Pat. 618 027 (25. Mai 1961), Erf.: *P. Fischer, H. Holtschmidt, G. Oertel u. G. Braun*.

silan und Äthanolamin entsteht das Hydrochlorid des Silanolätheramins (34).



Zur Isolierung der freien Basen (33) und (35) genügt es in den meisten Fällen, die Suspension der Hydrochloride in einem inerten Lösungsmittel, z. B. Toluol oder Chlorbenzol, mit gasförmigem Ammoniak zu sättigen. Dabei schlägt sich Ammoniumchlorid nieder; aus dem Filtrat lässt sich das freie Amin isolieren. Die Ausbeuten liegen meist über 90 %.

Bei der Einwirkung von Phosgen verhalten sich diese Amine sehr unterschiedlich. Während die Kieseläureester und Silanoläther von aliphatischen Aminoalkoholen, z. B. (35), selbst unter äußerst milden Bedingungen völlig gespalten werden, können die Ester und Silanoläther von Aminophenolen, z. B. (33), sowohl vom Hydrochlorid als auch von der freien Base aus leicht in die Isocyanate übergeführt werden. So haben wir ohne Schwierigkeiten die Esterisocyanate (36) bis (39) analysenrein erhalten können [23].



In gleicher Weise lassen sich Silicone, die Aminophenylendgruppen enthalten, in Isocyanate überführen.

Eingegangen am 23. Mai 1962 [A 242]

[23] DBP 1066582 (31. Okt. 1958), Erf.: H. Holtschmidt u. O. Bayer.

## Niedermolekulare Polyisocyanate mit Biuret-Struktur

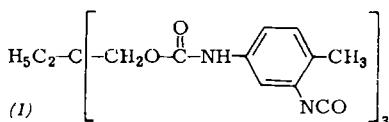
VON DR. KUNO WAGNER

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

*Unter bestimmten Bedingungen führt die Reaktion von Diisocyanaten mit Wasser zu niedermolekularen Polyisocyanaten, die Biuret-Gruppen enthalten. Aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate mit Biuret-Gruppen sind lichtecht. Die Produkte ihrer Umsetzung mit Alkoholen besitzen eine relativ hohe hydrolytische und thermische Beständigkeit.*

### Einleitung

Niedermolekulare aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate können infolge ihrer physiologischen Eigenschaften meist nur dort angewendet werden, wo entsprechende apparative Vorrichtungen Schädigungen ausschließen. Höhermolekulare Polyisocyanate, z. B. gereinigte Additionsprodukte aus 3 Mol 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 1 Mol Trimethylolpropan der idealisierten Formel (1) sind physiologisch einwandfrei und



haben als Lackrohstoffe Bedeutung erlangt, sind aber nicht lichtecht [1, 2]. Interesse für die praktische Anwendung besitzen daher physiologisch indifferente und lichtechte Polyisocyanate. Niedermolekulare aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, die Biuret-Gruppen enthalten, weisen diese Eigenschaften auf.

Harnstoffe und Urethane besitzen Wasserstoffatome, die mit Isocyanaten zu reagieren vermögen. Diese Additionsreaktionen verlaufen meist relativ langsam [3, 4]. In verdünnten Lösungen, besonders in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante, treten sie überhaupt

[1] DRP 909186 (26. Juli 1942), Erf.: W. Bunge u. O. Bayer.

[2] DBP 1090196 (15. Juli 1959), Erf.: A. Gemassmer.

[3] S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 214 (1949).

[4] B. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2880 (1884).