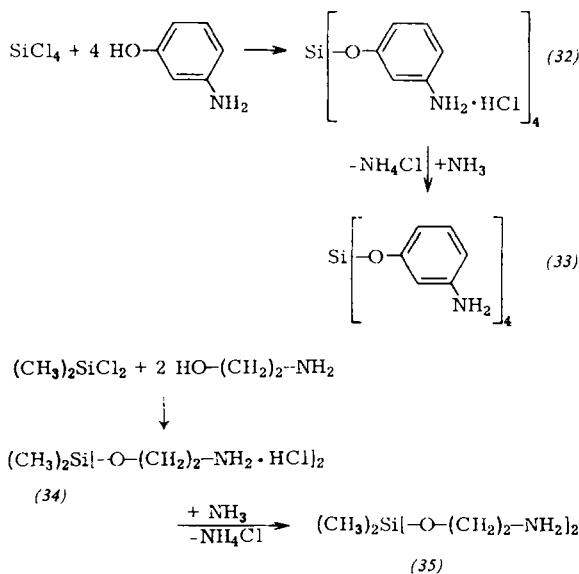
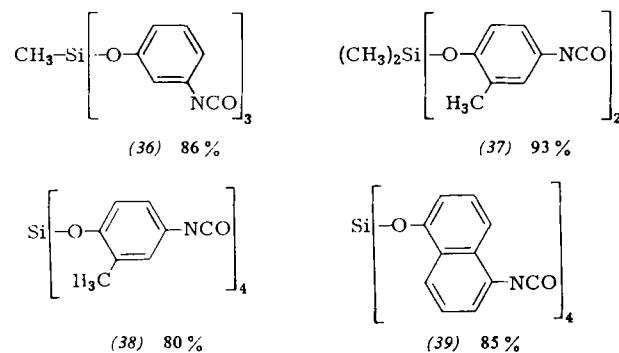


silan und Äthanolamin entsteht das Hydrochlorid des Silanolätheramins (34).



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

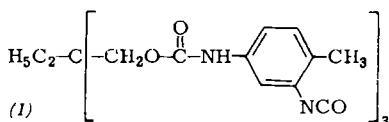
VON DR. KUNO WAGNER

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).

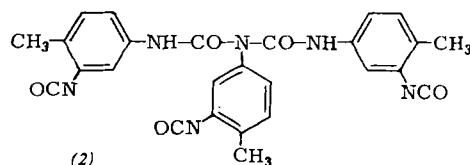
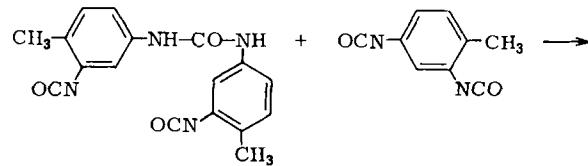
[4] B. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2880 (1884).

nicht nennenswert auf. Dafür ist nicht nur die Reaktionsfähigkeit der Harnstoff- und Urethankomponenten maßgebend, sondern oft auch die geringe Beständigkeit der Additionsprodukte. Das Gleichgewicht liegt in Lösungen äquivalenter Mengen der Reaktionspartner überwiegend auf der Seite der Ausgangsstoffe.

1. Herstellung von Polyisocyanaten mit Biuret-Struktur

Isocyanate, die Biuret-Gruppen enthalten, entstehen bei der Reaktion von Polyisocyanaten im Überschuß mit (a) Harnstoffen, oder mit (b) Wasser oder Aminen, wobei sich intermediär Harnstoffe oder Polyharnstoffe bilden. Schon bei der Umsetzung aromatischer Diisocyanate mit unterschüssigen Mengen Wasser macht sich bei mäßig erhöhter Temperatur (40°C) die Biuret-Bildung als Nebenreaktion bemerkbar. Hauptprodukte der Umsetzung sind Polyharnstoffe, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit ausfallen. Sie sind oft löslich in Butyrolacton, geschmolzenem Caprolactam, Phenol und Tetramethylensulfon, so daß man ihr Molekulargewicht ermitteln kann. Sie sind relativ niedermolekular und enthalten selten mehr als sechs Harnstoffgruppen in der Kette. An den Kettenenden tragen sie NCO-Gruppen [5]. Ob diesen Polyharnstoffen bereits Anteile mit Biuretgruppen beigemengt sind oder ob solche Gruppen in die Ketten eingebaut sind, läßt sich noch nicht entscheiden. Leichtlösliche Additionsprodukte, die Biuretgruppen enthalten, befinden sich in den Mutterlaugen der Reaktionsansätze. Daß sie sich nur in kleiner Menge bilden, ist verständlich, da die Reaktion der Diisocyanate mit Wasser um mindestens drei Zehnerpotenzen rascher ist als die Biuret-Bildung.

Glatt und nahezu quantitativ bilden sich aromatisch substituierte Biuret-Polyisocyanate, wenn man auf kristallisiertes Harnstoff-diisocyanat, wie N,N'-Di-(3-isocyanato-4-methylphenyl)-harnstoff ($\text{Fp} = 181^{\circ}\text{C}$) oder seine höheren Homologen, aromatische Mono- oder Diisocyanate in ca. 6-fach molarem Überschuß bei $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ einwirken läßt [6]. Man isoliert kristallisierte, öl- oder wachsartige Polyisocyanate mit Biuret-Struktur in guten Ausbeuten (92–98 %). Beispielsweise entsteht aus dem relativ schwerlöslichen N,N'-Di-(3-



[5] DBP 1 020 327 (8. Juni 1956), Erf.: K. Wagner u. O. Bayer.

[6] DBP 1 101 394 (24. April 1958), Erf.: K. Wagner.

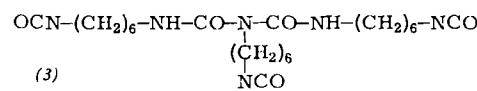
isocyanato-4-methylphenyl)-harnstoff und überschüssigem 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat ein überraschend leichtlösliches Triisocyanat vom $\text{Fp} = 96\text{--}103^{\circ}\text{C}$. Nach Analyse und Molekulargewicht ist es ein N,N',N"-Tri(isocyanato-methylphenyl)-biuret (2).

Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, daß sich auch nach längerer Zeit keine Polyisocyanurate bilden. Das Biuret-triisocyanat (2) katalysiert also im Gegensatz zu Urethan- und Allophanat-Derivaten die Polymerisation der NCO-Gruppen nicht [7].

Die Umsetzung der reaktionsträgen aliphatischen und cycloaliphatischen Mono- und Polyisocyanate mit Harnstoff- und Polyharnstoff-diisocyanaten ist sehr viel langsamer.

Überraschend glatt gelingt es dagegen, beliebig substituierte Biuret-Polyisocyanate in einem Arbeitsgang herzustellen, d.h. ohne die Harnstoff-diisocyanate zu isolieren: Man erhitzt ein Diisocyanat mit Wasser auf $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ und läßt es in ausreichendem Überschuß auf entstehendes Harnstoff-Diisocyanat einwirken. Bei geeigneter Arbeitsweise entstehen fast keine unlöslichen Polyharnstoff-Diisocyanate, und man erhält aus beliebig substituierten, reaktionsfähigen oder reaktionsträgen Diisocyanaten in hervorragender Ausbeute leichtlösliche Polyisocyanate mit Biuretstruktur. Bei sorgfältiger und gleichmäßiger, extrem geringer Wassergabe zum Diisocyanat läßt sich diese Reaktion schon bei $70\text{--}90^{\circ}\text{C}$ ohne Bildung von schwerlöslichen Polyharnstoffen ausführen.

Von besonderem Interesse ist die Herstellung von aliphatisch und cycloaliphatisch substituierten Biuret-Polyisocyanaten. Solche Polyisocyanate aus Hexan-1,6-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat oder 1,2-Bis(isocyanatomethyl)-cyclobutan sind fast farblose, ölige Gemische. Sie haben bemerkenswert hohe NCO-Gehalte, ein Zeichen dafür, daß praktisch jede Harnstoffgruppe der Polyharnstoff-diisocyanat-Vorprodukte einmal zur Biuretbildung herangezogen wird. Biuret-Polyisocyanate aus Hexan-1,6-diisocyanat bestehen zu 75–80 % aus Triisocyanaten der idealisierten Formel (3)



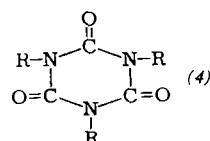
Trotz ihres hohen NCO-Gehaltes lassen sich diese aliphatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanate bei erhöhter Temperatur ohne Vernetzung von monomerem Diisocyanat befreien.

2. Beständigkeit der Biuretgruppen in Biuret-Polyisocyanaten

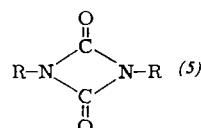
Die Stabilität der Biuretbindungen hängt von den Substituenten ab, die an den Stickstoffatomen stehen. Grundsätzlich alle Bindungen, die sich durch Polyaddition aus Isocyanaten gebildet haben, zerfallen bei 100 bis 114°C in Pyridin. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist durch die Art der Bindung und durch die am Stick-

[7] DBP 1 035 362 (8. Dez. 1955), Erf.: W. Bunge u. E. Windemuth.

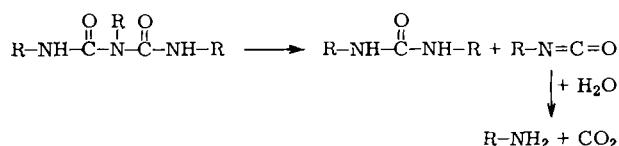
stoff stehenden Substituenten bestimmt. Isocyanurate und Polyisocyanurate, z.B. (4), sind sehr beständig, da



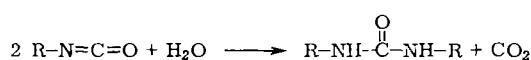
Spaltungsreaktionen unter Protonenwanderung nicht ablaufen können; eine Ausnahme machen die Dimerisierungsprodukte von Isocyanaten, d.h. die Uretdion-Derivate mit viergliedrigem Ring (5).



Sie zerfallen in Pyridin schon bei 80 °C rasch oder gehen in die thermostabilen Isocyanurate über. Alle anderen Verbindungen zerfallen in Pyridin unter Rückbildung der Ausgangsstoffe. Ist dabei Wasser zugegen, so reagiert das freigesetzte Isocyanat augenblicklich und durch Pyridin beschleunigt zu Amin und CO₂. Der Zerfall der Isocyanat-Additionsverbindungen kann dann durch CO₂-Bestimmung verfolgt werden:



In einer Nebenreaktion bildet sich Harnstoff:



und nach einer gewissen Reaktionszeit reagiert das freigesetzte Isocyanat auch mit dem angereicherten Harn-

stoff. Die in Tabelle 1 angeführten Zerfallskonstanten k₁, die an Hand der CO₂-Entwicklung bestimmt wurden, sind daher kleiner als die realen Zerfallskonstanten. Sie

Tabelle 1. Zerfall von Biuret-Derivaten des Typs
R-NH-CO-N-CO-NH-R in wasserhaltigem Pyridin bei 113 °C.

R
Gemessen wurde die CO₂-Entwicklung

	R	Zerfallskonstante k ₁ [Mol/l·min]	Zerfallsfaktor f = k ₁ /k _{1(d)}
a)		1,7 · 10 ⁻²	415
b)		1,9 · 10 ⁻²	463
c)		4,3 · 10 ⁻⁵	1,05
d)		4,1 · 10 ⁻⁵	1

zeigen jedoch die Größenordnungen der Zerfallsverhältnisse. Die Zerfallsfaktoren geben an, um wieviel (größenordnungsmäßig) die Biuretderivate a–c schneller zerfallen als das aliphatische Bezugsmodell d.

Man erkennt, daß die aromatisch substituierten Biuret-Modelle a und b mindestens 400-mal schneller zerfallen als das aliphatische Modell d. Derartige Unterschiede findet man auch bei unkatalysierter Hydrolyse in Abwesenheit von Pyridin. Aliphatisch, cycloaliphatisch und araliphatisch substituierte Biuretgruppen sind daher in hochmolekularen Polyurethan-Kunststoffen sehr beständige Vernetzungsgruppen. Allgemein ist ein Isocyanat-Additionsprodukt umso beständiger je basischer das dem Isocyanat zugrundeliegende Amin ist.

Eingegangen am 23. Mai 1962 [A 241]

Carbodiimide aus Isocyanaten

VON DR. WOLFRAM NEUMANN UND DR. PETER FISCHER

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,
LEVERKUSEN

Bei Einwirkung basischer Katalysatoren auf sterisch gehinderte Isocyanate entstehen unter CO₂-Abspaltung Carbodiimide. Eine weitere allgemein anwendbare Synthese von Carbodiimiden verläuft über die Bildung von cyclischen Addukten aus Isocyanaten und Carbodiimiden, bei deren Spaltung Isocyanat- und Carbodiimidfunktion ausgetauscht werden. Beide Verfahren eignen sich zur Herstellung von Polycarbodiimiden. Auf einige technische Verwendungen von Mono- und Polycarbodiimiden wird hingewiesen.

Einleitung

Die Bildung von Carbodiimiden [1] beim Erhitzen von Isocyanaten ist lange bekannt [2]. Sie verläuft formal nach der Gleichung:



[1] Sammelreferat: H. G. Khorana, Chem. Reviews 53, 145 (1953).

[2] A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 765 (1885); R. Stollé, ibid. 41, 1125 (1908).

Allgemeine und technische Anwendbarkeit erlangte diese Reaktion erst, als in den letzten Jahren Katalysatoren bekannt wurden, die sie stark beschleunigen. Eine katalytische Wirkung zeigen Phospholine (1) und Phos-

