

KARL LEMPERT

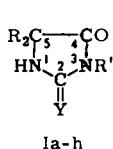
Hydantoine, Thiohydantoine, Glykocynamidine, XVI¹⁾

Notiz über die Alkylierung von Hydantoinen mit Aminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 1. März 1963)

Am N-3 substituierte Glykocynamidine (Ia) erleiden bekanntlich^{2,3)} bei der Einwirkung von Ammoniak und Ammoniumionen eine Umlagerung zu ihren am N-2 substituierten Isomeren (Ib), welche ihrerseits bei längerer Reaktionsdauer in das *N*-unsubstituierte Glykocynamidin (Ic) umgewandelt werden.

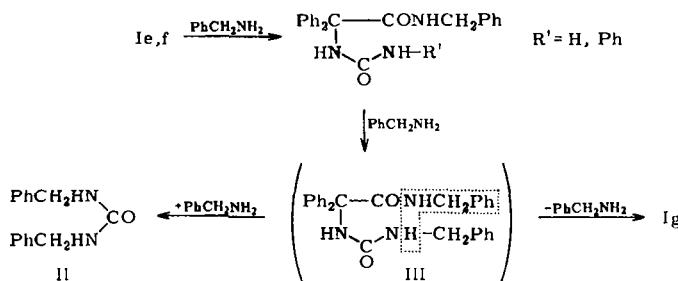


- a: R = Ph, R' = CH₃, PhCH₂, Y = NH
- b: R = Ph, R' = H, Y = NCH₃, NCH₂Ph
- c: R = Ph, R' = H, Y = NH
- d: Y = O
- e: R = Ph, R' = H, Y = O
- f: R = R' = Ph, Y = O
- g: R = Ph, R' = PhCH₂, Y = O
- h: R = R' = H, Y = O

Der ersten Reaktion liegt eine unter Rotation um die N-1—C-2-Bindung verlaufende Umacylierung, der zweiten eine Umaminierung am N-2 zugrunde³⁾.

Aufgrund dieser Befunde kann man erwarten, daß die nahe verwandten Hydantoin (Id) bei der Einwirkung von Aminen unter Austausch der an N-3 gebundenen Gruppe R' gegen den entsprechenden Rest des Amins reagieren.

Die erwartete Alkylierungsreaktion ließ sich tatsächlich an zwei Beispielen verwirklichen. Erhitze man z. B. 5,5-Diphenyl- (Ie) oder 3,5,5-Triphenyl-hydantoin⁴⁾ (If) mit 10 Moll. Benzylamin etwa 20 Stdn. unter Rückfluß, so ließen sich aus dem Reaktionsgemisch 35 bzw. 25% 3-Benzyl-5,5-diphenyl-hydantoin⁵⁾ (Ig) isolieren. In der zweiten Reaktion konnten weiterhin 21% *N,N'*-Dibenzyl-harnstoff (II) als Resultat eines tiefergreifenden Abbaus des



¹⁾ XV. Mitteil.: K. LEMPERT und J. BREUER, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.], im Druck.

²⁾ J. BREUER und K. LEMPERT, Experientia [Basel] 16, 107 [1960].

³⁾ K. LEMPERT, J. BREUER und M. LEMPERT-SRÉTER, Periodica Polytechnica [Budapest], im Druck.

⁴⁾ F. A. EBERLY und F. B. DAINS, J. Amer. chem. Soc. 58, 2544 [1936].

⁵⁾ CH. HOFFMANN, Bull. Soc. chim. France 1950, 45.

Zwischenproduktes III isoliert werden. II war als einziges Reaktionsprodukt in 88-proz. Ausbeute auch nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen von Hydantoin (Ih) mit 8 Mol. Benzylamin unter Rückfluß isolierbar.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktion von 5,5-Diphenyl-hydantoin (Ie) mit Benzylamin: Man erhielt 1.06 g (4.2 mMol) Ie mit 5 ccm (46 mMol) Benzylamin 17 Stdn. unter Rückfluß. Hydantoin ging alsbald in Lösung und es setzte langsame NH₃-Entwicklung ein. Anschließend destillierte man mit Wasserdampf und kristallisierte den gelben, harzigen Rückstand, nach Trocknen seiner Benzollösung, aus Benzol/Benzin. Ausb. 0.5 g (35 % d. Th.) 3-Benzyl-5,5-diphenyl-hydantoin (Ig), farbloses Kristallpulver, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material⁵⁾ 146—147°.

Reaktion von 3,5,5-Triphenyl-hydantoin (If) mit Benzylamin: Nach 23 stdg. Erhitzen von 1.31 g (4 mMol) If⁴⁾ mit 5 ccm (46 mMol) Benzylamin unter Rückfluß und darauf folgende Wasserdampfdestillation wurde der gelbe, harzartige Rückstand in Benzol aufgenommen, wobei er teilweise kristallisierte: 0.2 g (21 % d. Th.) N,N'-Dibenzyl-harnstoff (II), farblose Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Substanz 167—169°. Die benzol. Mutterlauge wurde getrocknet und ihr Trockenrückstand wie oben kristallisiert: 0.34 g (25 % d. Th.) 3-Benzyl-5,5-diphenyl-hydantoin (Ig), Schmp. wie oben.

Reaktion von Hydantoin (Ih) mit Benzylamin: Man erhielt 0.5 g (5 mMol) Hydantoin mit 4 ccm Benzylamin 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß. Das orangegelbe Reaktionsgemisch erstarrte beim Abkühlen kristallin und wurde nach Zugabe von 5 ccm Benzol filtriert und mit Benzol gewaschen: 1.05 g (87.5 % d. Th.) N,N'-Dibenzyl-harnstoff (II), farblose Kristalle, Schmp. (aus Äthanol) wie oben.