

## Über die basenkatalysierte Reaktion substituierter Benzile mit Harnstoff und Thioharnstoff zu Glykolorilen, Hydantoinen und Imidazolidonen bzw. Dithioglykolorilen und Thio-hydantoinen<sup>1)</sup>

Von W. DIETZ<sup>2)</sup> und R. MAYER

### Inhaltsübersicht

Es werden einige Methoxy-, Halogen- und Methyl-benzile (I) in äthanolischer KOH im Molverhältnis 1:2 mit Harnstoff und Thioharnstoff zu 7,8-Diphenyl-glykolorilen (II), 5,5-Diphenyl-hydantoinen (III) und 4,5-Dihydroxy-4,5-diphenyl-imidazolidonen-(2) (IV) bzw. 7,8-Diphenyl-2,5-dithio-glykolorilen (V) und 5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoinen (VI) umgesetzt. Hydroxy-benzile reagieren nicht mit Harnstoff. Methoxy-benzile ergeben unter vergleichbaren Bedingungen, aber in Abwesenheit von Harnstoff, Methoxy-benzoensäuren. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Wie DUNNAVANT und JAMES<sup>3)</sup> zeigten, bilden sich beim Erhitzen von Benzil (Ia) mit Harnstoff in äthanolischer Kalilauge 7,8-Diphenyl-glykoloril (IIa) und 5,5-Diphenyl-hydantoin (IIIa). Auch einige 4,4'-disubstituierte Benzile reagieren analog. Die Isolierung der von uns in Vorversuchen aufgefundenen 4,5-Dihydroxy-4,5-diphenyl-imidazolidone-(2)(IV) wird nicht erwähnt. Aus anwendungstechnischen und theoretischen Gründen interessierte uns der Substituenteneinfluß auf den präparativen Verlauf dieser Reaktion und das Verhalten des Thioharnstoffs. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung einiger Mono-, Di-, Tri- und Tetramethoxy-, sowie Chlor-, Brom- und Methyl-benzile des Typs I mit Harnstoff und Thioharnstoff bzw. der Mono-, Di- und Tetrahydroxybenzile des Typs I mit Harnstoff.

---

<sup>1)</sup> 95. Mitteilung über Organische Schwefelverbindungen. Die 94. Mitteilung: P. ROSMUS, D. KUNZ u. R. MAYER, Z. analyt. Chem., im Druck, ist nicht als solche gekennzeichnet. 93. Mitteilung: J. FAUST, H. SPIES u. R. MAYER, Naturwiss., im Druck.

<sup>2)</sup> W. DIETZ, Teil der Dissertation, TU Dresden 1966.

<sup>3)</sup> W. R. DUNNAVANT u. F. L. JAMES, J. Amer. chem. Soc. 78, 2740 (1956).



|    | R <sub>1</sub>   | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub>   | R <sub>4</sub>   | R <sub>5</sub>   | R <sub>6</sub>   | R <sub>7</sub>   | R <sub>8</sub>   | R <sub>9</sub>   |
|----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| a  | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| b  | CH <sub>3</sub>  | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| c  | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| d  | OH               | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| e  | Cl               | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| f  | Br               | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| g  | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| h  | H                | OH               | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| i  | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| j  | H                | H                | OH               | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| k  | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| l  | OCH <sub>3</sub> | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| m  | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                |
| n  | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                |
| o  | OH               | H                | H                | H                | H                | OH               | H                | H                | H                |
| p  | Cl               | H                | H                | H                | H                | Cl               | H                | H                | H                |
| q  | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                |
| r  | H                | OH               | H                | H                | H                | H                | OH               | H                | H                |
| s  | H                | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | H                | H                |
| t  | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                |
| u  | H                | H                | OH               | H                | H                | H                | H                | OH               | H                |
| v  | OCH <sub>3</sub> | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | H                |
| w  | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                | H                |
| x  | OCH <sub>3</sub> | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | OCH <sub>3</sub> | H                |
| y  | OH               | H                | OH               | H                | H                | OH               | H                | OH               | H                |
| z  | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | OCH <sub>3</sub> |
| a' | H                | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                | H                | H                | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                |
| b' | H                | OC               | L <sub>2</sub> O | H                | H                | H                | OC               | L <sub>2</sub> O | H                |

### Die Umsetzung von Methoxy-, Halogen-, Methyl- und Hydroxy-benzilen mit Harnstoff

Um den Substituenteneinfluß beurteilen zu können, hielten wir die Reaktionszeit (2 Stunden), die Lösungsmittelmenge (40 ml absolutes Äthanol), das Molverhältnis Benzil (I) : Harnstoff (1:2) und das von Benzil (I) : KOH (1:1,8) konstant. Notwendige Abweichungen sind aus dem Versuchsteil zu ersehen.

Die Glykolorile (II) fallen während der Reaktion, spätestens beim Verdünnen der Reaktionslösungen mit Wasser, aus. Aus den alkalischen Filtraten erhält man nach dem Ansäuern die Hydantoine (III) bzw. die Imidazolidone (IV). Die jeweiligen Ausbeuten enthält Tab. 1.

Der Gesamtumsatz der Benzile (Tab. 1) stimmt mit den bekannten sterischen und elektronischen Einflüssen der Substituenten überein. Offensicht-

Tabelle 1  
Gesamtumsatz der Benzile mit Harnstoff

| Benzil                                | Benzil<br>zurück-<br>gewonnen<br>in % | Ausbeute in %           |                         |                           | Umsatz<br>an<br>Benzil<br>in % |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|
|                                       |                                       | Glykol-<br>uril<br>(II) | Hydan-<br>toin<br>(III) | Imid-<br>azolidon<br>(IV) |                                |
| Benzil (Ia)                           |                                       | 53                      | 47                      |                           | 100                            |
| 4,4'-Dimethoxy- (It)                  |                                       | 42                      | 49                      |                           | 91                             |
| 3,4;3',4'-Bis-(methylenedioxy)- (Ib') |                                       | 19                      | 72                      |                           | 91                             |
| 2-Methyl- (Ib)                        |                                       |                         | 90                      |                           | 90                             |
| 3,3'-Dimethoxy- (Iq)                  |                                       | 46                      | 42                      |                           | 88                             |
| 2-Brom- (If)                          |                                       | 6                       | 77                      |                           | 83                             |
| 2-Chlor- (Ie)                         |                                       | 8                       | 73                      |                           | 81                             |
| 3-Methoxy- (Ig)                       |                                       | 48                      | 33                      |                           | 81                             |
| 4-Methoxy- (Ii)                       |                                       | 35                      | 44                      |                           | 79                             |
| 2,3-Dimethoxy- (Ik)                   |                                       | 7                       | 72                      |                           | 79                             |
| 2,2'-Dichlor- (Ip)                    |                                       |                         | 76                      |                           | 76                             |
| 3,4-Dimethoxy- (Is)                   |                                       | 33                      | 39                      |                           | 72                             |
| 2,5-Dimethoxy- (Im)                   |                                       | 26                      |                         | 45                        | 71                             |
| 2,3,2',3'-Tetramethoxy- (Iw)          | 24                                    |                         | 59                      |                           | 59                             |
| 2,4-Dimethoxy- (Il)                   |                                       | 11                      |                         | 42                        | 53                             |
| 2-Methoxy- (Ic)                       |                                       | 12                      |                         | 40                        | 52                             |
| 2,5,2',5'-Tetramethoxy- (Iz)          | 40                                    |                         | 23                      |                           | 23                             |
| 2,2'-Dimethoxy- (In)                  | 46                                    |                         | 18                      |                           | 18                             |
| 2,4,6-Trimethoxy- (Iv)                | 83                                    |                         |                         |                           |                                |
| 2,4,2',4'-Tetramethoxy- (Ix)          | 87                                    |                         |                         |                           |                                |
| 3,4,3',4'-Tetramethoxy- (Ia')         | 78                                    |                         |                         |                           |                                |

lich haben aber sterische Faktoren, wie sie vor allem bei den ortho-substituierten I gegeben sind, eine größere Bedeutung.

Mit Ausnahme des reaktionsunfähigen 2,4,2',4'-Tetramethoxybenzils (Ix) ergeben 2,2'-disubstituierte Benzile (In, p, w, z) mit Harnstoff nur Hydantoine (III n, p, w, z).

Dagegen liefern die 2-mono-substituierten Benzile Ie, f, k und die in 2- und 2'-Stellung unsubstituierten Benzile Ia, g, i, l, q, s, t, b' mit Harnstoff Glykolorile (II a, e, f, g, i, k, q, s, t, b') und Hydantoine (III a, e, f, g, i, l, k, q, s, t, b'). Lediglich beim 2-Methyl-benzil (Ib) wurde nur das Hydantoin (III b) isoliert.

Es fällt auf, daß bei den reaktionsfähigen Benzilen mit unsubstituierten o-Stellungen das Ausbeuteverhältnis Monocyclus:Bicyclus in der Regel etwa 1:1 ist. Sind dagegen eine oder mehrere o-Stellungen substituiert, so wird dieses Verhältnis >1:1.

An Stelle der Hydantoine III bilden sich neben den Glykolorilen II bei der Einwirkung von Harnstoff auf 2-Methoxy-benzil (Ic), 2,4-Dimethoxy-benzil (II) und 2,5-Dimethoxy-benzil (Im) die Imidazolidone IVc, l, m.

Dieser Verbindungstyp wurde bisher nur als Folgeprodukt der Umsetzung von N,N'-Dialkyl-harnstoffen mit Benzil beobachtet<sup>4)</sup>, er tritt aber auch bei der Umsetzung anderer 1,2-Diketone mit Harnstoff auf<sup>5)</sup>.

Hydroxybenzile (I d, h, j, o, r, u, y) reagieren unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Harnstoff. Auch bei Erhöhung der KOH-Menge von 0,018 Mol pro 0,01 Mol Hydroxy-benzil um 0,01 Mol pro OH-Gruppe des Benzils bleibt die Umsetzung aus.

Zur Charakterisierung der Glykolorile, Hydantoine und Imidazolidone sind die IR-Spektren geeignet:

Die Glykolorile II a, c, e, f, g, i, k, l, m, q, s, t, b' zeigen jeweils eine Carbonylfrequenz zwischen 1665 und 1710  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 1710 und 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Die NH-Valenzfrequenzen liegen zwischen 3230 und 3270  $\text{cm}^{-1}$ . Bei II m, q und t sind die Banden im Gebiet der NH-Valenzschwingungen wesentlich breiter.

Die Hydantoine III a, b, e, f, g, i, k, n, p, q, s, t, w, z, b' weisen je eine Carbonylfrequenz zwischen 1705 und 1740  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 1760 und 1785  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im NH-Valenzgebiet liegt jeweils eine Frequenz um 3200  $\text{cm}^{-1}$  und eine zwischen 3200 und 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu III tritt bei den Imidazolidonen IVc, l, m nur eine NH-Valenzfrequenz zwischen 3250 und 3270  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Carbonylfrequenz ist für IVc bei 1730  $\text{cm}^{-1}$ , für IV l bei 1700 (Schulter 1740)  $\text{cm}^{-1}$  und für IV m bei 1740  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Die zwischen 3400 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Absorptionen werden durch die Diolstruktur verursacht. Das unsubstituierte IVa absorbiert bei 2,95  $\mu$  (= 3400  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>6)</sup>.

### Die Umsetzung von Methoxy-, Halogen- und Methyl-benzilen mit Thioharnstoff

Analog wie mit Harnstoff bilden sich beim Erhitzen von Benzil (Ia) mit Thioharnstoff in äthanolischer Kalilauge 7,8-Diphenyl-2,5-dithio-glykoloril und 5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoin (VIa)<sup>7)</sup>.

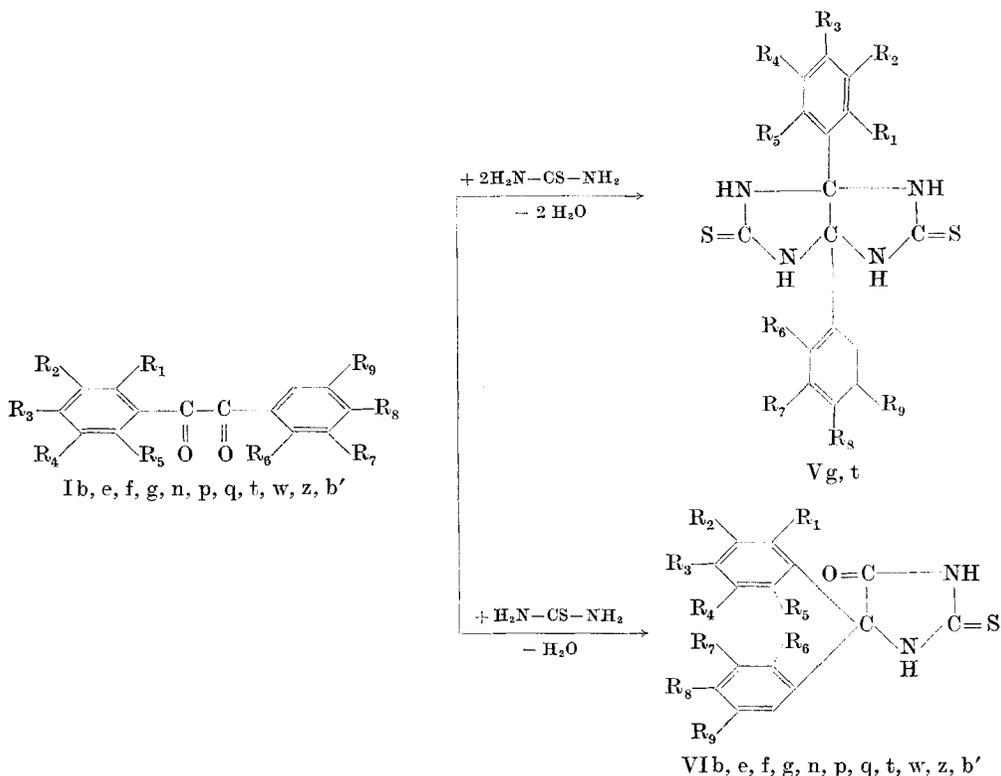
4) H. BILTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1392 (1908).

5) W. R. DUNNAVANT, J. org. Chem. **22**, 991 (1957).

6) W. R. DUNNAVANT, J. org. Chem. **21**, 1513 (1956).

7) H. BILTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1795 (1909).

## Bei der von uns studierten Umsetzung substituierter Benzile



(I b, e, f, g, n, p, q, t, w, z, b') mit Thioharnstoff resultierten vor allem substituierte Thiohydantoin VI, während Dithioglykolurile (V) nur untergeordnet und Thio-IV nicht zu isolieren waren (Tab. 2).

Da die Thioverbindungen V und VI beide im Gegensatz zu den O-Typen alkalilöslich sind, gelang es nicht, die Dithioglykolurile V analysenrein abzutrennen.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, sind sterische und polarisierende Einflüsse der Substituenten der Benzile bei der Thioharnstoff-Reaktion kaum bemerkbar. Der Umsetzungsgrad der Benzile wird in erster Linie durch die hohe Reaktivität des Thioharnstoffs bestimmt. Selbst 2,2'-Dimethoxy- (In) und 2,5,2',5'-Tetramethoxy-benzil (Iz), die mit Harnstoff nur Ausbeuten von etwa 20% an III liefern, reagieren mit Thioharnstoff in etwa 90proz. Ausbeute zu VI.

Zur Charakterisierung der Thio-hydantoin (VI) sind u. a. die IR-Spektren geeignet. Bei den 2-Thio-hydantoinen VI b, e, f, g, n, p, q, t, w, z, b' liegt eine CO-Frequenz zwischen 1715 und 1765  $\text{cm}^{-1}$ . Gekoppelte N—C=S-

Tabelle 2  
Gesamtumsatz der Benzile mit Thioharnstoff

| Benzil                              | Ausbeute in %                |                            | Umsatz<br>an Benzil<br>in % |
|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|                                     | Dithio-<br>glykoloril<br>(V) | Thio-<br>hydantoin<br>(VI) |                             |
| 2-Methyl- (Ib)                      |                              | 100                        | 100                         |
| 2,2'-Dichlor- (Ip)                  |                              | 100                        | 100                         |
| 2,3,2',3'-Tetramethoxy- (Iw)        |                              | 98                         | 98                          |
| 2-Chlor- (Ie)                       |                              | 97                         | 97                          |
| 2-Brom- (If)                        |                              | 95                         | 95                          |
| 2,2'-Dimethoxy- (In)                |                              | 92                         | 92                          |
| 4,4'-Dimethoxy- (It)                | 12 <sup>a)</sup>             | 80                         | 92                          |
| 3-Methoxy- (Ig)                     | 21 <sup>a)</sup>             | 70                         | 91                          |
| 3,4;3',4'-Bis-(methyendioxy)- (Ib') |                              | 91                         | 91                          |
| 3,3'-Dimethoxy- (Iq)                |                              | 90                         | 90                          |
| 2,5,2',5'-Tetramethoxy- (Iz)        |                              | 89                         | 89                          |

<sup>a)</sup> nicht analysenrein.

Frequenzen und lagekonstante Ringfrequenzen treten zwischen 1160 und 1190  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im NH-Valenzgebiet absorbieren diese Verbindungen zwischen 3080 und 3220  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 3240 und 3440  $\text{cm}^{-1}$ .

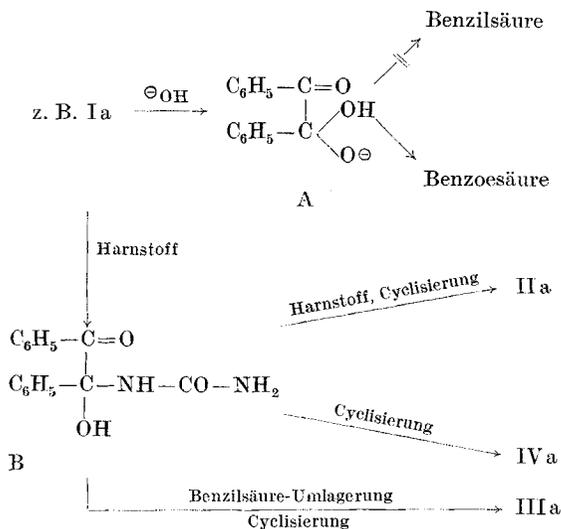
### Diskussion der Zwischenstufen

Bei der Reaktion der Benzile (I) mit Harnstoff entstehen nach den obigen Befunden neben Glykolorilen (II) vor allem Hydantoine (III), die insbesondere bei der Umsetzung von I mit Thioharnstoff als Thio-hydantoine VI Hauptprodukte sind.

Ein möglicher Weg für die Hydantoinbildung III wäre die Umlagerung des Benzils I über die Zwischenstufe A in Benzilsäure durch Alkali und deren Kondensation mit Harnstoff. Diese wurde schon früher<sup>8)</sup> für Ia als unwahrscheinlich erkannt, da Benzilsäure und Harnstoff in äthanolischer KOH nicht zum Hydantoin (IIIa) reagieren. Auch nach unseren Befunden ist dieser Weg auszuschließen, weil beispielsweise Benzil (Ia), 2,2'-Dimethoxy-benzil (In) und 3,3'-Dimethoxy-benzil (Iq) nach 2-stündigem Erhitzen in äthanolischer KOH, also unter den bei der Harnstoff-Kondensation üblichen Bedingungen, Benzoesäure (79% d. Th.) bzw. 2-Methoxy-benzoesäure (61%) bzw. 3-Methoxy-benzoesäure (14%) aber keine Benzilsäure bzw. Methoxybenzilsäure ergaben. Vergleiche Lit.<sup>9)</sup>

<sup>8)</sup> H. BILTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1384 (1908).

<sup>9)</sup> E. PFEIL, G. GEISSLER, W. JACQUEMIN u. F. LÖMKER, Chem. Ber. 89, 1220 (1956).



Bei Gegenwart von Harnstoff konkurriert um das Benzil (I) noch der Aminstickstoff. Bei direkter nucleophiler Addition sollte B, bei einer Mitbeteiligung von  $\ominus\text{OH}$  das Addukt A · Harnstoff resultieren, das in der Formelreihe nicht ausdrücklich vermerkt ist.

B hat die für eine Benzilsäureumlagerung erforderlichen Strukturelemente und führt nach der Umlagerung und Cyclisierung zum Hydantoin III. Lagert sich an B abermals Harnstoff an, so kommt es nach der Cyclisierung letztlich zum Glykoluril II. B vermag auch ohne Umlagerung direkt zu cyclisieren, wobei die Imidazolidone IV entstehen.

II, III und IV sind unter den Arbeitsbedingungen Konkurrenzprodukte bei der Umsetzung der Benzile I mit Harnstoff. Die früher<sup>8)</sup> als Zwischenprodukt bei der Hydantoinbildung III angenommenen Imidazolidone IV sind, was im Prinzip schon bekannt war<sup>3) 6) 10)</sup>, weder mit Alkali noch mit Säuren in Hydantoine umzulagern.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind auf dem Mikroheiztisch nach BOËTIUS bestimmt und korrigiert.

### Umsetzung von Methoxy-, Halogen- und Methyl-benzilen (I) mit Harnstoff

In Anlehnung an die Literatur<sup>3)</sup> wurden 0,01 Mol des jeweiligen Benzils (I) und 1,20 g (0,02 Mol) Harnstoff in siedendem absolutem Äthanol (40 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit 1,01 g (0,018 Mol) KOH versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das

<sup>10)</sup> G. A. HILL u. E. W. FLOSDORF, Org. Syntheses Coll. Vol. I, 451 (1932); W. E. BACHMANN, Org. Syntheses **14**, 12 (1934).

Tabelle 3. Dargestellte 7,8-Diphenyl-glykolorile (II)

| Ver-<br>bindung | Aus-<br>gangs-<br>Benzil | Schmp.<br>(Kristallform, aus)                  | Ausbeute<br>g<br>(%)                     | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)  | Analysen       |              |                |                |
|-----------------|--------------------------|--|--|--|----------------|--------------|----------------|----------------|
|                 |                          |  |  |  | C              | H            | Hal N          |                |
| II a            | I a                      | > 360° (Zers.) <sup>a)</sup><br>(Nadeln, AcOH) | 1,55<br>(53)                             | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(294,3)   | 65,29<br>63,95 | 4,80<br>4,80 | —<br>—         | 19,04<br>18,66 |
| c               | c                        | 330—333°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 0,40<br>(12)                             | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub><br>(324,3)   | 62,95<br>61,09 | 4,97<br>5,22 | —<br>—         | 17,28<br>17,14 |
| e               | e                        | 318—320°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 0,25<br>(8)                              | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(328,8) | 58,45<br>58,50 | 3,99<br>4,58 | 10,79<br>10,65 | 17,04<br>17,09 |
| f               | f                        | 317—320°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 0,22<br>(6)                              | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(373,2) | 51,49<br>50,20 | 3,51<br>4,41 | 21,41<br>20,48 | 15,01<br>15,19 |
| g               | g                        | 334—337°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 1,56<br>(48)                             | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub><br>(324,3)   | 62,95<br>63,03 | 4,97<br>5,61 | —<br>—         | 17,28<br>17,25 |
| i               | i                        | 351°<br>(Nadeln, DMF/H <sub>2</sub> O)         | 1,14<br>(35)                             | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub><br>(324,3)   | 62,95<br>60,86 | 4,97<br>5,06 | —<br>—         | 17,28<br>17,16 |
| k               | k                        | 337—339°<br>(Blättchen, verd. AcOH)            | 0,26<br>(7)                              | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(354,4)   | 61,01<br>60,23 | 5,12<br>5,73 | —<br>—         | 15,81<br>16,06 |
| l               | l                        | 342—344°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 0,37<br>(11)                             | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(354,4)   | 61,01<br>60,34 | 5,12<br>5,33 | —<br>—         | 15,81<br>15,17 |
| m               | m                        | 351—353°<br>(Blättchen, verd. AcOH)            | 0,93<br>(26)                             | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(354,4)   | 61,01<br>60,49 | 5,12<br>5,15 | —<br>—         | 15,81<br>15,14 |
| q               | q                        | 345—348°<br>(Blättchen, verd. AcOH)            | 1,62<br>(46)                             | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(354,4)   | 61,01<br>60,15 | 5,12<br>5,14 | —<br>—         | 15,81<br>15,63 |
| s               | s                        | 342—344°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 1,17<br>(33)                             | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(354,4)   | 61,01<br>60,66 | 5,12<br>5,06 | —<br>—         | 15,81<br>15,75 |
| t               | t                        | 329—331°<br>(Nadeln, verd. AcOH)               | 1,47<br>(42)                             | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub><br>(354,4)   | 61,01<br>58,24 | 5,12<br>5,65 | —<br>—         | 15,81<br>15,70 |
| b'              | b <sup>b)</sup>          | > 360°<br>(Nadeln, Äthanol)                    | 0,53 <sup>c)</sup><br>(19) <sup>d)</sup> | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub><br>(382,3)   | 56,55<br>55,77 | 3,69<br>4,29 | —<br>—         | 14,66<br>14,32 |

a) Lit.<sup>3)</sup>: 390—394°; Lit.<sup>4)</sup>: 340° (Zers.).<sup>b)</sup> 180 ml statt 40 ml Äthanol.c) Von den eingesetzten 2,98 g (0,01 Mol) Ib' wurden 0,85 g vor dem Zusatz von KOH abfiltriert, so daß nur 2,13 g (0,007 Mol) reagierten.<sup>d)</sup> Berechnet unter Berücksichtigung von c).11) H. Birtz, Liebigs Ann. Chem. **368**, 250 (1909).

Tabelle 4  
Dargestellte 5,5-Diphenyl-hydantoine (III)

| Ver-<br>bindung | Aus-<br>gangs-<br>Benzil | Schmp.<br>(Kristallform, aus)                      | Ausbeute<br>g<br>(%) | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)       | Analysen       |              |     |                |
|-----------------|--------------------------|--|----------------------|-----------------------------------|----------------|--------------|-----|----------------|
|                 |                          |  |                      |                                   | C              | H            | Hal | N              |
| IIIa            | Ia                       | 290—293 <sup>a</sup><br>(Nadeln, Äthanol)          | 1,19<br>(47)         | $C_{17}H_{12}N_2O_2$<br>(252,4)   | 71,41          | 4,80         | —   | 11,11          |
| b               | b                        | 286° (unscharf)<br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ )      | 2,40<br>(90)         | $C_{16}H_{14}N_2O_2$<br>(226,3)   | 71,62<br>72,16 | 5,17<br>5,30 | —   | 11,18<br>10,52 |
| e               | c                        | 281—284 <sup>c</sup><br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ ) | 2,10<br>(73)         | $C_{13}H_{11}ClN_2O_2$<br>(286,7) | 72,06<br>62,83 | 5,58<br>3,87 | —   | 10,59<br>9,77  |
| f               | f                        | 284—287°<br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ )             | 2,56<br>(77)         | $C_{13}H_{11}BrN_2O_2$<br>(331,2) | 62,79<br>54,40 | 4,18<br>3,35 | —   | 10,22<br>8,46  |
| g               | g                        | 183—185 <sup>b</sup><br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ ) | 0,94<br>(33)         | $C_{16}H_{14}N_2O_3$<br>(282,3)   | 53,99<br>68,07 | 3,50<br>5,00 | —   | 8,53<br>9,93   |
| i               | i                        | 225—227 <sup>c</sup><br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ ) | 1,25<br>(44)         | $C_{16}H_{14}N_2O_3$<br>(282,3)   | 68,43<br>68,07 | 5,17<br>5,00 | —   | 9,95<br>9,93   |
| k               | k                        | 204—207°<br>(Nadeln, Methanol/ $H_2O$ )            | 2,26<br>(72)         | $C_{17}H_{16}N_2O_4$<br>(312,3)   | 67,79<br>65,38 | 5,21<br>5,16 | —   | 10,17<br>8,97  |
| n               | n                        | 257°<br>(Blättchen, Äthanol/ $H_2O$ )              | 0,57<br>(18)         | $C_{17}H_{16}N_2O_4$<br>(312,3)   | 65,15<br>65,38 | 5,08<br>5,16 | —   | 9,01<br>8,97   |
| p               | p                        | 262—263°<br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ )             | 2,43<br>(76)         | $C_{17}H_{16}N_2O_4$<br>(312,3)   | 65,15<br>56,09 | 5,23<br>3,14 | —   | 8,85<br>8,72   |
| q               | q                        | 198—199°<br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ )             | 1,31<br>(42)         | $C_{17}H_{16}N_2O_4$<br>(312,3)   | 55,94<br>65,38 | 3,42<br>5,16 | —   | 8,83<br>8,97   |
| s               | s                        | 243—246°<br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ )             | 1,23<br>(39)         | $C_{17}H_{16}N_2O_4$<br>(312,3)   | 65,05<br>65,38 | 5,30<br>5,16 | —   | 9,23<br>8,97   |
| t               | t                        | 236—238°<br>(Blättchen, Äthanol/ $H_2O$ )          | 1,54<br>(49)         | $C_{17}H_{16}N_2O_4$<br>(312,3)   | 65,19<br>65,38 | 5,22<br>5,16 | —   | 9,17<br>8,97   |
| w               | w                        | 226—228°<br>(Nadeln, Äthanol/ $H_2O$ )             | 2,21<br>(59)         | $C_{16}H_{20}N_2O_6$<br>(372,4)   | 65,17<br>61,28 | 5,17<br>5,41 | —   | 9,11<br>7,52   |
|                 |                          |  |                      |                                   | 61,24          | 5,56         | —   | 7,69           |

Tabelle 4 (Fortsetzung)

| Ver-<br>bindung | Aus-<br>gangs-<br>Benzil | Schmp.<br>(Kristallform, aus)                   | Ausbeute<br>g<br>(%)                     | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)  | Analysen |      |     |      |
|-----------------|--------------------------|---|--|--|----------|------|-----|------|
|                 |                          |   |  |  | C        | H    | Hal | N    |
| z               | z <sup>d)</sup>          | 243–246°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)  | 0,82<br>(28)                             | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>(372,4) | 61,28    | 5,41 | —   | 7,52 |
| b'              | b <sup>e)</sup>          | 225–226°<br>(Nadeln, Methanol/H <sub>2</sub> O) | 1,74 <sup>f)</sup><br>(72) <sup>g)</sup> | C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>(340,3) | 61,15    | 5,50 | —   | 7,73 |
|                 |                          |   |  |  | 60,00    | 3,56 | —   | 8,23 |
|                 |                          |   |  |  | 59,84    | 3,84 | —   | 8,37 |

a) Lit.<sup>3)</sup>: 289–293°.

b) Lit.<sup>12)</sup>: 180°.

c) Lit.<sup>13)</sup>: 227–228° (korr.); Lit.<sup>14)</sup>: 224–225°.

d) 60 ml statt 40 ml Äthanol.

e) 180 ml statt 40 ml Äthanol.  
f) Von den eingesetzten 2,98 g (0,01 Mol) Ib' wurden 0,85 g vor dem Zu-  
satz von KOH abfiltriert, so daß nur 2,13 g (0,007 Mol) reagierten.

g) Berechnet unter Berücksichtigung von f).

Tabelle 5

Dargestellte 4,5-Dihydroxy-4,5-diphenyl-imidazolidone-(2) (IV)

| Ver-<br>bindung | Aus-<br>gangs-<br>Benzil | Schmp.<br>(Kristallform, aus)                                | Ausbeute<br>g<br>(%) | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)  | Analysen |      |     |      |
|-----------------|--------------------------|--|----------------------|--|----------|------|-----|------|
|                 |                          |  |                      |  | C        | H    | Hal | N    |
| IV c            | I c                      | 244–247°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)               | 1,14<br>(40)         | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(300,3) | 63,99    | 5,37 | —   | 9,33 |
| I               | I                        | 123–125°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)               | 1,37<br>(42)         | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(330,3) | 64,18    | 5,46 | —   | 9,68 |
| m               | m                        | 173–175 <sup>o,a)</sup><br>(Nadeln Äthanol/H <sub>2</sub> O) | 1,47<br>(45)         | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(330,3) | 61,81    | 5,47 | —   | 8,48 |
|                 |                          |  |                      |  | 61,74    | 5,40 | —   | 8,48 |
|                 |                          |  |                      |  | 61,81    | 5,47 | —   | 8,48 |
|                 |                          |  |                      |  | 61,91    | 5,51 | —   | 8,28 |

a) Bei etwa 100–110° Schmelzen, bei etwa 135° Kristallisation, bei 173–175° erneutes Schmelzen.

<sup>12)</sup> J. W. MELTON u. H. R. HENZE, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2018 (1947).

<sup>13)</sup> H. R. HENZE u. A. F. ISBELL, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4152 (1954).

<sup>14)</sup> J. H. GORVIN, Nature (London) **161**, 208 (1948); C. A. **42**, 3372 (1948).

Tabelle 6  
Dargestellte 5,5-Diphenyl-2-thio-hydantoine (VI)

| Ver-<br>bindung | Aus-<br>gangs-<br>Benzil | Schmp.<br>(Kristallform, aus)                                    | Ausb.<br>g<br>(%) | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)  | C     | Analysen        |       |      |       |
|-----------------|--------------------------|--|-------------------|--|-------|-----------------|-------|------|-------|
|                 |                          |  |                   |  |       | oben ber.,<br>H | Hal   | N    | S     |
| VIb             | Ib                       | 234—236°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                   | 2,82<br>(100)     | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(282,4)                 | 68,06 | 5,00            | —     | 9,92 | 11,35 |
| e               | e                        | 223—224°<br>(Blättchen, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                | 2,94<br>(97)      | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(302,8)               | 67,71 | 5,08            | 11,71 | 9,47 | 11,36 |
| f               | f                        | 242—244°<br>(Blättchen, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                | 3,30<br>(95)      | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(347,2)               | 59,50 | 3,66            | 11,63 | 9,25 | 10,59 |
| g               | g                        | 210°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                       | 2,10<br>(70)      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(298,4)                 | 59,27 | 3,19            | 23,01 | 8,07 | 10,58 |
| n               | n                        | 269—271°<br>(Blättchen, AcOH)                                    | 3,00<br>(92)      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(328,4)                 | 51,88 | 3,47            | 22,78 | 8,14 | 9,23  |
| p               | p                        | 249—250°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                   | 3,37<br>(100)     | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(337,2) | 51,82 | 4,73            | —     | 9,39 | 9,07  |
| q               | q                        | 211°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                       | 2,95<br>(90)      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(328,4)                 | 64,41 | 4,73            | —     | 9,60 | 10,75 |
| t               | t                        | 191—192° <sup>a)</sup><br>(Blättchen, Methanol/H <sub>2</sub> O) | 2,64<br>(80)      | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(328,4)                 | 64,48 | 4,67            | —     | 9,60 | 11,18 |
| w               | w                        | 200—201°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                   | 3,82<br>(98)      | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(388,4)                 | 62,18 | 4,91            | —     | 8,49 | 9,76  |
| z               | z <sup>b)</sup>          | 215—217°<br>(Blättchen, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                | 3,46<br>(89)      | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(388,4)                 | 61,79 | 4,92            | —     | 8,49 | 10,08 |
| b'              | b' <sup>c)</sup>         | 233—236°<br>(Nadeln, Äthanol/H <sub>2</sub> O)                   | 3,22<br>(91)      | C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(356,3)                 | 53,42 | 2,99            | 21,03 | 8,31 | 9,51  |

a) Lit.<sup>13)</sup>: 188°.

b) 60 ml statt 40 ml Äthanol.

c) 200 ml statt 40 ml Äthanol.

13) H. Burz, Ber. dtisch. chem. Ges. **42**, 1799 (1909).

Reaktionsgemisch meist dunkelbraun färbte und  $\text{NH}_3$  entwickelte. Dann wurde in Eiswasser gegossen, der entstehende Niederschlag (Glykoloril II a, c, e, f, g, i, k, l, m, q, s, t, b' oder unumgesetztes Benzil I) abgesaugt, mit äthanolischer Kalilauge, dann mit Wasser (unumgesetztes Benzil I nur mit Wasser) gewaschen und im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Die Glykolorile II sind in Tab. 3, die zurückgewonnenen Benzile in Tab. 1 zusammengefaßt. Da einige Glykolorile II bei der Elementaranalyse nur sehr schwer zu verbrennen sind, ergaben sich größere Abweichungen in den C-Werten. Aus dem Filtrat schied sich beim Ansäuern mit HCl ein Niederschlag (Hydantoin III a, b, e, f, g, i, k, n, p, q, s, t, w, z, b' oder Imidazolidon IV c, l, m) ab, der abgesaugt und im Vakuum über NaOH getrocknet wurde. Die Zusammenfassung der Hydantoine (III) erfolgt in Tab. 4, die der Imidazolidone (IV) in Tab. 5. Konnte ein Glykoloril (II) durch Umkristallisation nicht analysenrein erhalten werden, so mußte eine mehrmalige Behandlung mit wäßrig-äthanolischer KOH vorausgehen. Hydantoine (III) wurden in solchen Fällen vor dem Umkristallisieren aus verdünnter wäßrig-äthanolischer Kalilauge umgefällt.

### Umsetzung von Methoxy-, Halogen- und Methyl-benzilen (I) mit Thioharnstoff

Ähnlich dem vorstehend beschriebenen Verfahren versetzte man eine siedende Lösung von 0,01 Mol des Benzils (I) und 1,52 g (0,02 Mol) Thioharnstoff in absolutem Äthanol (40 ml) mit 1,01 g (0,018 Mol) KOH und erhitze 2 Stunden zum Sieden. Beim Eingießen in Eiswasser trat  $\text{H}_2\text{S}$  auf. Dann wurde filtriert (Dithio-glykoloril V) und mit HCl angesäuert, wobei ein Niederschlag (Thio-hydantoin VI b, e, f, g, n, p, q, t, w, z, b') ausfiel, der sich mitunter erst nach einiger Zeit verfestigte und abgesaugt werden konnte. Schließlich erfolgte Trocknung im Vakuum über NaOH. Die Thio-hydantoine (VI) sind in Tab. 6 zusammengestellt. Bisweilen enthielt ein Thio-hydantoin (VI) Spuren einer Verbindung mit höherem Schmelzpunkt (wahrscheinlich Dithioglykoloril V), die durch Umkristallisation nicht abgetrennt werden konnte. In solchen Fällen wurde die rohe Substanz in verdünnter wäßrig-äthanolischer Kalilauge gelöst und die Lösung so lange mit Wasser verdünnt, bis keine Verunreinigung mehr ausfiel (pH 8--9). Der Niederschlag (vermutlich V) wurde abgetrennt und aus dem Filtrat mit konz. HCl das Thio-hydantoin (VI) gefällt.

Der Werkleitung des VEB Fettchemie sei für die Unterstützung bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten, den Mitarbeitern des Analytischen Laboratoriums für die Anfertigung der Elementaranalysen gedankt. Herrn Dr. R. GLUCH danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

Karl-Marx-Stadt, Organisches Laboratorium des VEB Fettchemie.  
Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1967.