

ROLE DERIVÁTŮ HYDANTOINU PŘI SYNTÉZE POLYASPARTÁTŮ

JIŘÍ PODEŠVA, MIROSLAVA DUŠKOVÁ
SMRČKOVÁ a OLGA TRHLÍKOVÁÚstav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovské-
ho nám. 2, 162 06 Praha 6

Došlo 18.11.21, přijato 2.12.21.

Klíčová slova: hydantoin, polyaspartáty, nátěrové hmoty

● <https://doi.org/10.54779/chl20220215>

Obsah

1. Úvod
2. Polyaspartáty
3. Chemie hydantoinu
 - 3.1. Vznik hydantoinového kruhu
 - 3.2. Některé důležité reakce hydantoinu a jeho derivátů
 - 3.3. Vliv vodíkových vazeb
4. Předpoklady pro chystaný výzkum

1. Úvod

Význam N-substituovaných 2-aminosukcinátů (N-substituovaných aspartátů) pro průmysl nátěrových hmot v poslední době roste¹. Reakcí jejich sekundárních aminogrup s isokyanáty mohou za určitých podmínek vznikat materiály, někdy označované (poněkud nepřesně) jako polyaspartáty, které mohou sloužit mj. jako užitečné meziprodukty pro výrobu kvalitních, tvrdých, lesklých a oteruvzdorných nátěrů (ochranných povlaků)². Pro získání trojrozměrných sítí se tzv. bis-aspartáty (většinou ve formě jejich esterů s alifatickými alkoholy), tj. látky, v jejichž molekule jsou dva zbytky kyseliny asparagové spojeny vhodným můstkem (např. methylenovým řetízem) prostřednictvím skupin -NH-, nechají zreagovat s látkami nebo směsí látek, obsahujícími (v průměru) více než dvě NCO skupiny v molekule. Při praktické aplikaci se amino-

vá a isokyanátová složka směšují až těsně před nanesením (např. ve sprejovací hlavici); důležitou technologickou podmínkou proto je, aby rychlost vytvrzovací reakce byla v určitém optimálním rozmezí: příliš pomalá reakce by způsobovala stékání nátěru, zatímco příliš rychlá by mohla zanášet trysku. To bis-aspartáty vesměs splňují, a to nejen proto, že jejich aminové skupiny jsou sekundární, ale i díky existenci vodíkových vazeb mezi aminovým vodíkem a karbonylovým kyslíkem.

2. Polyaspartáty

Bis-aspartáty lze připravit např. aza-Michaelovou adicí symetrických nebo asymetrických primárních diaminů na maleáty (příklad viz obecné schéma 1, kde X je vhodný dvoufunkční substituent).

Třežbaže to nebylo dosud v literatuře popsáno, existuje teoretická možnost alternativní přípravy bis-aspartátů reduktivní aminací vhodné dikarbonylové sloučeniny aspartátem s volnou NH₂ skupinou (molární 1:2).

Sekundární aminová skupina bis-aspartátu umožňuje adiční reakci s isokyanátovou skupinou. V praxi používané isokyanáty jsou většinou směsí molekul s určitou distribucí funkčnosti, kterou se zde rozumí počet NCO skupin v molekule. Při průměrné funkčnosti isokyanátové složky vyšší než 2 tak mohou vznikat trojrozměrné polymerní sítě chemicky propojené močovinnými vazbami.

Například trojfunkční isokyanáty se běžně připravují v průmyslovém měřítku (ale mohou někdy i spontánně vznikat) z α,ω -alifatických diisokyanátů ve formě šestičlenného kruhu (viz obecné schéma 2, kde R je opět vhod-

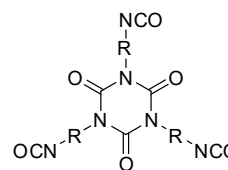


Schéma 2

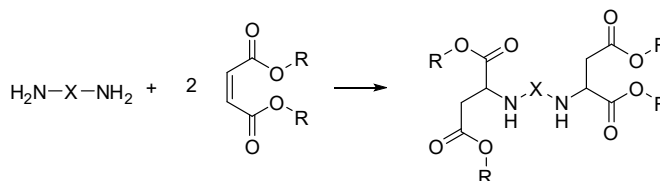


Schéma 1

ný dvoufunkční substituent, např. polymethylenový řetězec).

Ve srovnání s primárními aminoskupinami jsou reakce sekundárních aminoskupin bis-aspartátů (a obecně všech N-substituovaných aspartátů) se skupinami NCO většinou podstatně pomalejší (a tedy technologicky lépe zvládnutelné).

Močovinnové skupiny tvoří vodíkové můstky, které přispívají k efektivní síťové hustotě polymerní sítě³. Nátěrrová hmota na bázi těchto struktur vykazuje značnou pevnost a chemickou odolnost, umožňuje rychlé vytvrzování i při běžné teplotě místnosti, čímž nabízí široké možnosti aplikací a způsobů nanášení. V současnosti jsou již těmito moderními polymočovinovými sítěmi, založenými na aspartátech, v řadě aplikací nahrazovány běžné polyurethanové termosty. Komerční produkty založené na dvousložkových systémech bis-aspartát–isokyanát nabízí například firma Covestro (založená firmou Bayer). Její systém Pasquick® poskytuje ochranu povrchů i v těch nejnáročnějších podmínkách, jako jsou například průmyslové haly nebo mostní konstrukce vystavené vlivu mořské vody⁴. Určitou roli hraje také skutečnost, že na rozdíl od polyurethanů, pro jejichž přípravu se jako katalyzátory používají mj. i sloučeniny cínu, není třeba tvorbu polyaspartátů katalyzovat, což přináší vítané snížení zdravotního rizika. Také díky nízké viskozitě výchozích bis-aspartátových pryskyřic je spotřeba organických rozpouštědel při nanášení nižší ve srovnání např. s polyuretanovými, byť tzv. vysokosušinnými (high solids) systémy. To je velmi důležité vzhledem ke stále rostoucím nárokům na snižování obsahu těkavých (a často zdraví škodlivých) rozpouštědel. V současné legislativě EU je pro různé chemické systémy v praktických aplikacích definován tzv. VOC (volatile organic compound). Např. podle direktivy Evropské komise č. 1999/13/EC je VOC limit pro svrchní automobilový lak 45 g emisí z m² natíraného povrchu, což odpovídá cca 25 hm.% těkavých látek v nátěrovém systému.

Při přípravě polyaspartátů však vznikají problémy, z nichž dva se tématu této práce týkají. První souvisí již s přípravou meziproductu, tj. N-substituovaného aspartátu: je dlouho známo, že aza-Michaelova adice primárních aminů na maleáty je vždy doprovázena isomerizací *Z*-vazby C=C na *E*-vazbu C=C, tj., že současně s aspartáty vždy vzniká i určité množství fumarátů; samotný amin zde formálně působí jako katalyzátor^{5–7}. Tato situace je znázorněna v obecném schématu 3, kde R může být např. alkyl.

Jelikož adice aminů na fumaráty je mimořádně pomalá a dosud pro ni nebyl nalezen účinný katalyzátor, ve výsledné reakční směsi je kromě žádoucího aspartátu vždy

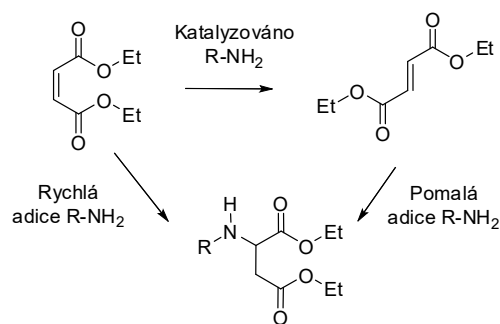


Schéma 3

přítomno několik procent (nezreagovaného) fumarátu. Přítomnost fumarátů způsobuje žloutnutí produktu, což může mít pro některé aplikace nepříznivý dopad. Navíc fumaráty dráždí pokožku a mohou způsobovat problémy při inhalaci. Existuje způsob, jak fumaráty z výsledné směsi odstranit⁸: přidáním kyseliny citronové k této směsi se žádoucí produkt převede na výrazně polárnější amoniovou sůl a nepolární fumarát se vytřepe do cyklohexanu. Tento postup je sice velmi účinný, ale vhodný pouze pro práce v menším měřítku; příměs fumarátů je tak v praxi často určitou komplikací.

Druhým problémem je skutečnost, že reakce sekundární aminoskupiny N-substituovaných aspartátů s NCO skupinou může vést ke tvorbě heterocyklů, jako jsou např. právě deriváty hydantoinu. To je opět většinou nežádoucí jev, a to ze dvou důvodů: zaprvé, struktury obsahující tento cyklus se nemohou účastnit dalších větvících reakcí, což narušuje původně vyváženou stechiometrii a tak zhoršuje procesy vytvrzování polyaspartátů; zadruhé, při cyklizační reakci se uvolňuje alkohol, který může reagovat se zbylými skupinami NCO, a to se stejným důsledkem, tj. snížením dosažitelného stupně větvení. Ve zjednodušené podobě je tato reakce znázorněna na schématu 4, kde R¹ až R⁴ jsou alkyly. Alkohol R²OH se uvolňuje z této esterové skupiny, která se nachází blíže skupině R¹-N.

Jestliže meziproduct ve schématu 4 zaujme vhodnou konformaci, následná reakce může – alespoň teoreticky – poskytnout kruh šestičlenný (derivát dihydrouracilu) za uvolnění alkoholu R³OH, tedy z esterové skupiny vzdálenější od R¹-N (schéma 5, kde R¹ až R⁴ jsou opět alkyly). Pokud je autorům předkládané práce známo, tato reakce nebyla dosud v literatuře popsána, ale některé předběžné experimenty, které autoři provedli, takovou možnost naznačily, byť i zde šlo o minoritní vedlejší reakci.

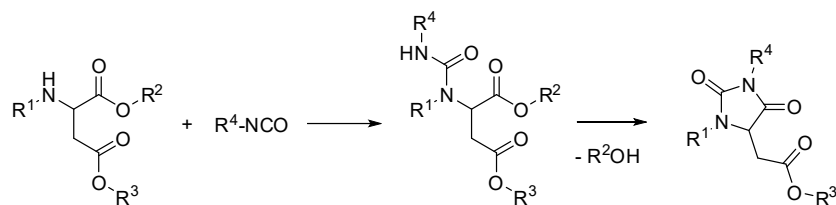


Schéma 4

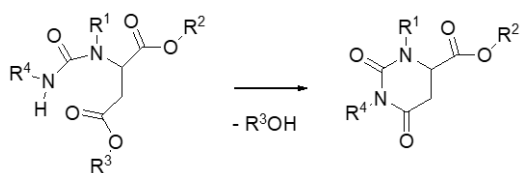


Schéma 5

Oba typy uzavírání kruhu jsou pro technologické vlastnosti výsledného produktu nepříznivé. Z tohoto hlediska je cílem této cyklizaci zabránit nebo ji omezit. Přítomnost tvorby cyklů tedy vyvolává potřebu detailnějšího studia reakcí, které vedou ke vzniku hydantoinu a podobných struktur. Pro následující přehled byly z velké objemu literatury o hydantoinu pro tento přehled vybrány pouze takové práce, které by mohly vést k detailnějšímu pochopení mechanismu a podmínek vzniku, zániku a modifikaci těchto cyklů, případně k možnosti je vhodnou reakcí pozměnit či zabránit jejich tvorbě. To je důležité pro účely budoucího výzkumu, jehož výsledky by měly vést ke zlepšení kvality polyaspartátových pryskyřic.

3. Chemie hydantoinu

Literatura o hydantoinu je rozsáhlá: lze odkázat na několik přehledných článků, věnovaných buď syntéze, substituci a fyzikálně chemickým vlastnostem a reakcím této sloučeniny^{9–11} nebo jejímu zkoumání pomocí NMR či rentgenové analýzy¹², případně jejím biologickým a farmakologickým vlastnostem či terapeutickým aplikacím^{9,13}. První z již zmíněných referátů je obzvláště široce pojatý⁹.

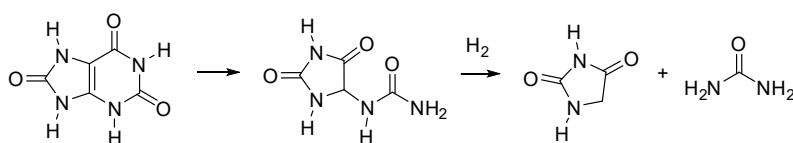


Schéma 7

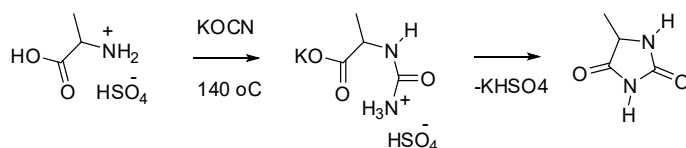


Schéma 8

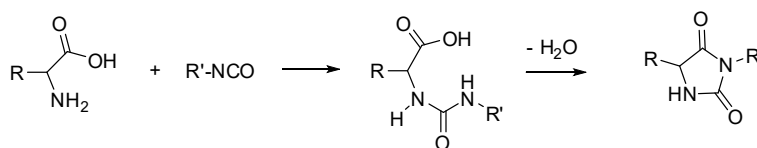


Schéma 9

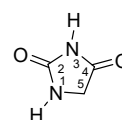


Schéma 6

Hydantoin v užším smyslu je imidazolidin-2,4-dion (schéma 6).

Obecněji se jako hydantoiny označuje celá třída látek obsahujících stejný heterocyklus, avšak různým způsobem substituovaný. Hydantoin je přírodní látka, spontánně vznikající např. oxidací cytosinových a thyminových bází DNA po smrti organismu.

3.1. Vznik hydantoinového kruhu

Hydantoin nebyl objeven izolací z přírodních směsí, nýbrž jako produkt redukce alantoinu, vzniklého oxidacím štěpením kyseliny močové, a to již roku 1861 budoucím nobelistou A. von Baeyerem¹⁴ (schéma 7).

Pro zaměření našeho článku je důležitější v pořadí druhá, tzv. Urechova syntéza¹⁵, při které alaninsulfát reaguje s kyanátem draselným (schéma 8).

Tento postup byl později zobecněn i na případy, kdy místo aminokyseliny reaguje její ester, substituovaný amid nebo nitril¹⁶.

Místo anorganického kyanátu lze k adici na aminokyseliny použít i organického isokyanátu (alkyl- či aryl-), přičemž vzniká nejprve substituovaná kyselina 2-ureidokarboxylová (ureidoskupina = R-NH-CO-NH-). Ta odštěpením vody poskytne derivát hydantoinu, viz např.¹⁰ (schéma 9).

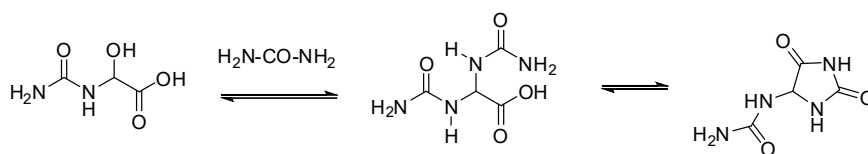


Schéma 10

Pěti-, resp. šestičlenné kruhy tedy mohou vzniknout jednoduše cyklizací 2-, resp. 3-ureidokarboxylových kyselin, zkráceně ureidů (angl. ureides), např. kyseliny ureidoctové, 3-ureidopropionové, případně jejich solí či esterů. Prvně zmíněná kyselina se také nazývá hydantoinová; ta a její deriváty jsou tedy speciálním případem ureidových kyselin, u nichž je ureidoskupina připojena v poloze 2 vzhledem ke karboxylu.

Reakcí kyseliny glyoxalové (případně jejího methylesteru) s močovinou vznikne nejprve 2-hydroxy-2-ureidoctová kyselina, která reakcí s další molekulou močoviny poskytne derivát kyseliny alantoinové; ten se za odštěpení vody cyklizuje na alantoin, tj. 5-ureidohydantoin (uvedený již ve schématu 7), viz schéma 10.

Reakcí alloxanu s *N,N'*-diethylmočovinou vzniká sloučenina **I** (schéma 11). Oproti kyselině močové (výchozí sloučenina ve schématu 7) jsou zde v polohách 7 a 9 místo vodíků ethyly a na uhlících C1 a C6 jsou hydroxyly¹⁷.

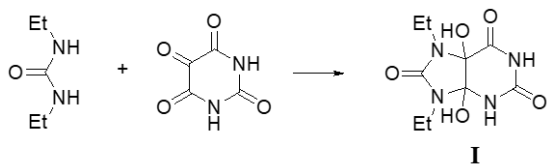


Schéma 11

Původně se mělo za to, že působením jodovodíku na derivát **I** vzniká reduktivním štěpením 1,3-diethylhydantoin za odštěpení močoviny¹⁸ (schéma 12).

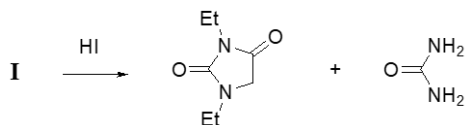


Schéma 12

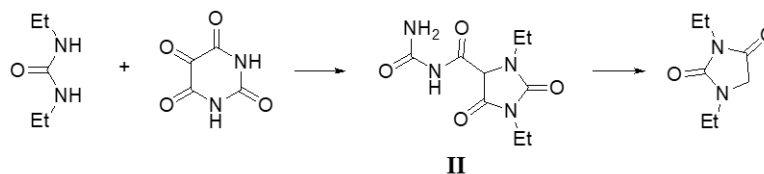


Schéma 13

Později byla navržena hypotéza sekvence reakcí podle schémat 11 a 12 vyvrácena¹⁹, neboť se prokázalo, že k 1,3-diethylhydantoinu vede cesta přes meziprojekt **II** (schéma 13), nikoliv **I**.

Mezi cyklickou a acyklickou formou ureidů může probíhat vratná reakce v závislosti na přítomnosti kyselin nebo bází. Ve schématu 14 je uvedena taková rovnováha mezi hydantoinem a kyselinou ureidoctovou (hydantoinovou)¹¹.

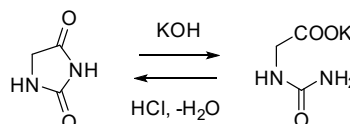


Schéma 14

Acyklické formy mohou být tak nestabilní, že je často nelze ani izolovat a někdy cyklizují i během krystalizace.

Kyselina 3-ureidopropionová cyklizuje na dihydrouracil, tj. šestičlenný heterocyklus. Byla popsána i kinetika této reverzibilní reakce²⁰ (schéma 15).

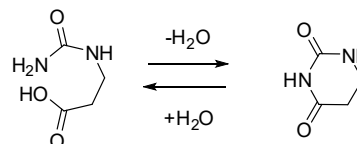


Schéma 15

Pro budoucí objasnění mechanismu a podmínek vzniku hydantoinového kruhu při tvorbě polyaspartátů může být důležitá práce Rutkovského a spol.²¹, kde je popsána reakce *N*-methylderivátu diethylesteru kyseliny asparagové s methylisokyanátem za vzniku diethyl- γ -methylureidosukcinátu **III** (synonymicky 2-(*N,N'*-dimethylureido)sukcinátu). Ten se působením kyseliny cyklizuje na (1,3-dimethylhydantoin-5-yl)octovou kyselinu (schéma 16).

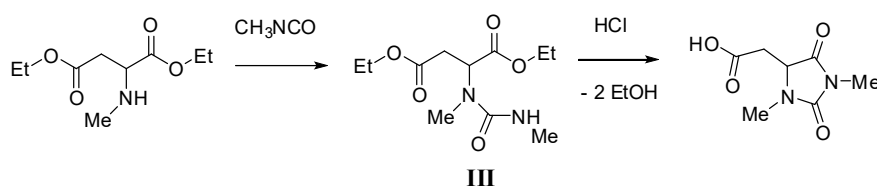


Schéma 16

Reakce se zpětným otevřením kruhu zde nebyla pozorována.

To, že takovéto cyklizace lze katalyzovat kyselinami, je pravděpodobně obecnější jev, jak plyne z kinetické studie vzniku derivátů hydantoinu z derivátů hydantoinových kyselin²² (schéma 17), kdy byl sledován vliv substituentů R^1 až R^3 .

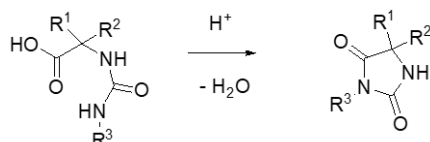


Schéma 17

Reakcí kyseliny *N*-arylasparagové s isokyanátem sodným v prostředí kyseliny octové a následnou cyklizací vzniklého meziprojektu (jeho strukturu autoři neuvádějí) působením kyseliny chlorovodíkové vzniká opět derivát hydantoinu²³ (schéma 18). Zde jde o analogii zmíněné Urechovy syntézy¹⁵.

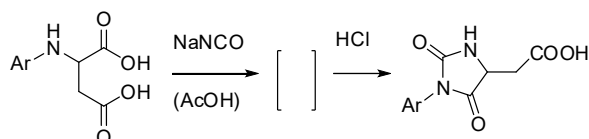


Schéma 18

Zdá se tedy, že anorganický isokyanát je schopen reakce s aminovou skupinou v poloze 2 vzhledem ke karboxylu i v případě, že aminová skupina je substituovaná a molekula substrátu obsahuje ještě jeden karboxyl.

Tvorbě cyklů spolehlivě nezabrání ani bazické prostředí, i to může cyklizaci za určitých podmínek katalyzovat. Kinetika bazicky katalyzované cyklizace esterů hydantoinových kyselin ve vodě a methanolu byla studována²⁴ na řadě derivátů s různými substituenty R^1 až R^4 (schéma 19).

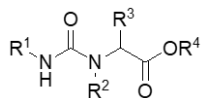


Schéma 19

Je-li R^4 methyl nebo ethyl, R^2 vodík a R^1 vodík nebo methyl, pak je cyklizace doprovázena hydrolyzou esterové skupiny, u jiných derivátů nikoliv. V naprosté většině případů jde o specifickou bazickou katalýzu, nikoli obecnou.

V navazující práci²⁵ je popsána kinetika bazicky katalyzované cyklizace substituovaných amidů a nitrilů hydantoinových kyselin ve vodě a v methanolu (schéma 20).

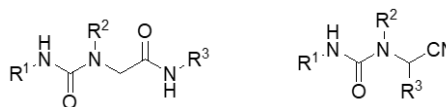


Schéma 20

Amidy hydantoinových kyselin však v bazickém prostředí cyklizují o několik řádů pomaleji než estery, což má ten následek, že konkurenční hydrolyza amidu vede ke kyselině stejně jako hydrolytické otevření již vzniklého hydantoinu (schéma 21).

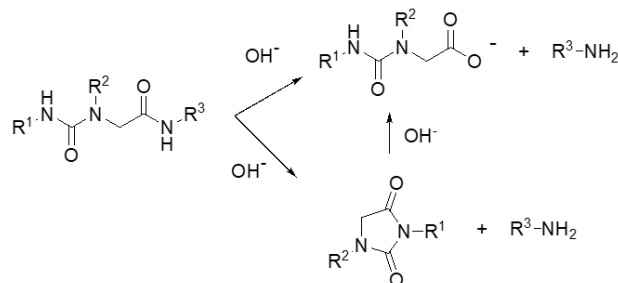


Schéma 21

V současnosti nelze předpovědět, zda by tyto poznatky, tj. přednostní vznik acyklického produktu za bazické katalýzy v případě, že místo esterové skupiny je v molekule skupina amidová, případně nitrilová, mohly být aplikovány i na adukty *N*-substituovaných aspartátů s isokyanáty; může to však být jeden ze způsobů řešení tohoto problému.

Hydantoinamidy za kyselých katalýz dle očekávání cyklizují, jak je popsáno ve třetí ze série prací z tohoto pracoviště²⁶ (schéma 22).

Hydantoinový cyklus lze samozřejmě připravit i mnoha jinými cestami, např. syntézou z karbonylových sloučenin přes substituované nitrily aminokyselin²⁷, kon-

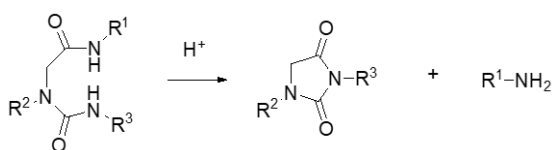


Schéma 22

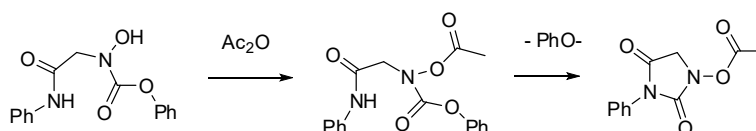


Schéma 23

trakcí uracilového kruhu, např.²⁸, anebo z *N*-hydroxy-fenylurethanů acetylací a odštěpením fenolátu²⁹ (schéma 23). Ale tyto postupy zde nebudou podrobněji uváděny.

3.2. Některé důležité reakce hydantoinu a jeho derivátů

Otevření hydantoinového kruhu, probíhající za určitých podmínek alkalickou hydrolyzou za vzniku ureidokyseliny již bylo zmíněno. Pro tuto reakci byly navrženy dva mechanismy: atak hydroxylového aniontu může probíhat buď na volný hydantoinový kruh nebo na jeho N-3 anion (cit.^{30,31}) (schéma 24).

Z reakcí potenciálně důležitých pro syntézu polyaspartátových pryskyřic lze dále uvést N-alkylaci. Ta probíhá snadno na N-3 (imidový dusík cyklu) působením alkylhalogenidů v alkalickém prostředí, případně reakcí s dimethylsulfátem nebo diazomethanem. Alkylace výlučně na N-1 (amidový dusík) je obtížnější a obvykle je nutné N-3 nejprve vhodným způsobem chránit³².

Alkylaci lze provést i za podmínek Mannichovy reakce³³ (schéma 25).

N-Acylace hydantoinu, např. acetanhydridem, začíná na amidovém dusíku a pak pokračuje i na dusíku imidovém¹¹.

Další možnost chemické proměny hydantoinu nabízí redukční působení LiAlH₄, čímž vzniká široké spektrum produktů v závislosti na druhu a počtu substituentů.

3.3. Vliv vodíkových vazeb

Jak již bylo zmíněno v úvodu, důležitou roli při reakcích NH skupin aspartátů s isokyanáty hrají vodíkové můstky mezi aminovým vodíkem a nejbližším karbonylovým kyslíkem³⁴, které lze znázornit jako součást pětičlenného cyklu (schéma 26).

Tyto můstky dále přispívají k vítanému snížení rychlosti vytvrzování. Velkou roli zde hraje vliv rozpouštědla, přesněji jeho schopnost můstky narušovat nebo posilovat.

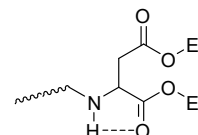


Schéma 26

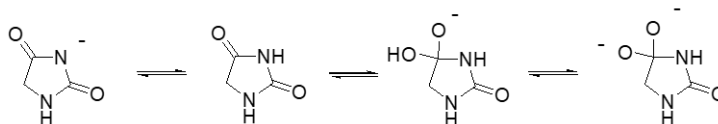


Schéma 24

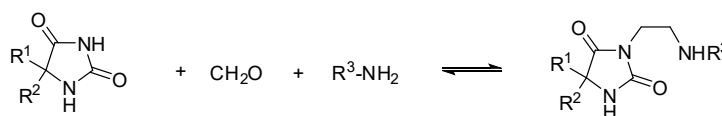


Schéma 25

4. Předpoklady pro chystaný výzkum

Z předloženého literárního přehledu plyne, že pro úspěšné nalezení podmínek, za kterých se při reakci vhodného N-substituovaného aspartátu s isokyanátem lze vyhnout vzniku cyklů a uvolnění alkoholu, bude nutné provést sérii pokusů a testované podmínky měnit v širokém rozsahu. Jde zejména o zjištění vlivu formy, v jaké budou karboxylové skupiny aspartátu (ester, amid, nitril), dále zkoumání vlivu hodnoty pH, teploty, vzájemného výchozího poměru reaktantů a stupně zředění i druhu rozpouštědla (a jím ovlivněné vodíkové vazby), apod. Podle předběžných experimentů se zdá, že průběh těchto reakcí a zejména obsah minoritních produktů ve směsi je na tyto podmínky velmi citlivý. Pro počáteční studie bude nutné použít vhodný jednoduchý model, např. reakci diethyl 2-(cyklohexylamino)sukcinátu (synonymicky: diethylesteru kyseliny N-cyklohexylasparagové, srov.⁷, kde cyklohexyl simuluje rozměrnou rostoucí molekulu přítomnou v reálném systému bis-aspartát/triisokyanát) s butylisokyanátem, případně jiným jednoduchým monoisokyanátem. Jako vedlejší cíl pro základní výzkum by bylo zajímavé ověřit, zda a za jakých podmínek může vznikat šestičlenný cyklus, tj. derivát dihydrouracilu.

Institucionální podpora ÚMCH AV ČR, v. v. i., RCO: 61389013.

LITERATURA

1. <https://www.scribd.com/document/235520186/12-18-13-Polyaspartic-Webinar-Protective-and-Marine>, staženo 16. 1. 2021.
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyaspartic>, staženo 24. 8. 2021.
3. Howarth G.: Surf. Coat. Int., Part B 86, 111 (2003).
4. <https://solutions.covestro.com/en/highlights/articles/theme/product-technology/pasquick>, staženo 24. 8. 2021.
5. Clemo G. R., Graham S. B.: J. Chem. Soc. 1930, 213.
6. Nozaki K.: J. Am. Chem. Soc. 63, 2681 (1941).
7. Bláha M., Trhlíková O., Podešva J., Abbrent S., Steinhart M., Dybal J., Dušková Smrčková M.: Tetrahedron 74, 58 (2018).
8. Podešva J., Hrubý M., Trhlíková O., Dušková Smrčková M., Chmelíková D.: Chem. Listy 112, 117 (2018).
9. Meusel M., Gütschow M.: Org. Prep. Proced. Int. 36, 391 (2004).
10. López C. A., Trigo G. G.: Adv. Heterocycl. Chem. 38, 177 (1985).
11. Ware E.: Chem. Rev. 46, 403 (1950).
12. Kleinpeter E.: Struct. Chem. 8, 161 (1997).
13. Cho S., Kim S.-H., Shin D.: Eur. J. Med. Chem. 164, 517 (2019).
14. <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydantoin>, staženo 24. 8. 2021.
15. Urech F.: Ann. Chem. Pharm. 165, 99 (1873).
16. Read W. T.: J. Am. Chem. Soc. 44, 1746 (1922).
17. Biltz H.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1511 (1910).
18. Biltz H., Max F.: Justus Liebigs Ann. Chem. 423, 295 (1921).
19. Poje M., Paulus E. F., Rocic B.: J. Org. Chem. 45, 65 (1980).
20. Pojarlieff I. G.: Tetrahedron 23, 4307 (1967).
21. Rutkovskij G. V., Ivin B. A., Sočilin E. G., Cereteli I. Ju.: Ž. Obšč. Chim. 40, 389 (1970).
22. Stella V., Higuchi T.: J. Org. Chem. 38, 1527 (1973).
23. Baltrushis R. S., Beresnevichyus Z.-I. G., Vizgaitis I. M., Gatilov Yu. V.: Khim. Geterotsikl. Soedin. 1981, 1669.
24. Kaválek J., Macháček V., Svobodová G., Štěrba V.: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 51, 375 (1986).
25. Macháček V., Svobodová G., Štěrba V.: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 52, 140 (1987).
26. Kaválek J., Macháček V., Svobodová G., Štěrba V.: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 52, 1999 (1987).
27. Bucherer H. T., Steiner W.: J. Prakt. Chem. 140, 291 (1934).
28. Senda S., Hirota K., Banno K.: Tetrahedron Lett. 15, 3087 (1974).
29. Hell S. C., Conklin G., McCaully R. J.: J. Heterocycl. Chem. 13, 51 (1976).
30. Ivin B. A., Rutkovskii G. V., Andreev S. A., Sochilin E. G.: Zh. Org. Khim. 9, 2194 (1973).
31. Blagoeva I. B., Pojarlieff I. G., Dimitrov V. S.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 887 (1978).
32. Orazi O. O., Corral R. A., Schuttenberg H.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 219 (1974).
33. Orazi O. O., Corral R. A.: Tetrahedron 15, 93 (1961).
34. Williams C. T., Wicks D. A., Jarrett W. L.: J. Coat. Technol. Res. 6, 37 (2009).

J. Podešva, M. Dušková Smrčková, and O. Trhlíková (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Role of Hydantoin Derivatives in Syntheses of Polyaspartates**

Polyaspartates are industrially important resins formed by reactions of N-substituted 2-aminosuccinates (or, synonymously, N-substituted aspartates) with isocyanates. To obtain sufficiently crosslinked networks, applicable as coatings, bis-aspartates with two secondary NH groups and isocyanates with more than two NCO groups in their molecules must be used. There are two major problems connected with these preparations: (i) bis-aspartates which are mostly synthesized by the aza-Michael addition of NH₂ groups of a suitable diamine to C=C bonds of a maleate ester almost always contain a certain amount of a fumarate ester (usually a few percent) as a result of the Z→E isomerization, unavoidably accompanying the addition; this deteriorates the quality of the resulting product; (ii) during the reaction of bis-aspartate with isocyanate,

hydantoin rings are often formed to some extent in addition to the desirable three dimensional structures; the presence of these rings decreases the attainable network density. In this review, those properties, syntheses, and reactions of hydantoin are summarized which could be useful for finding conditions to avoid the formation of hydantoin rings.

Fulltext of this article is available on the website of this Journal.

Keywords: hydantoin, polyaspartates, coatings, polyurea

● Podešva J., Dušková Smrčková M., Trhlíková O.: Chem. Listy 116, 215–222 (2022).

● <https://doi.org/10.54779/chl20220215>

Acknowledgements

The authors acknowledge the institutional support of the Institute of Macromolecular Chemistry of the Czech Academy of Sciences, RVO: 61389013.