

Günther Konrad*) und Wolfgang Pfeleiderer**)

Pteridine, XXXVII¹⁾

Synthese und Eigenschaften von 2.4-Diamino-pteridinen und ihren 5.6.7.8-Tetrahydro-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 9. Oktober 1969)

Verschiedene 2.4-Diamino-pteridine (5–9) sowie ihre Hydrierungsprodukte (10, 11 und deren Derivate 12–21) werden dargestellt. pK -Werte und UV-Absorptionsspektren dienen der eindeutigen Charakterisierung und erlauben Aussagen bezüglich der Protonierungsposition sowie der bevorzugten tautomeren Formen.

Pteridines, XXXVII¹⁾

Synthesis and Properties of 2,4-Diaminopteridines and their 5,6,7,8-Tetrahydro Derivatives

Various 2,4-diaminopteridines (5–9) and their reduced forms (10, 11 and derivatives thereof) have been prepared. Their structures as well as the position of protonation and the predominate tautomeric forms have been characterised on the basis of pK values and u.v. absorption spectra.

2.4-Diamino-pteridin sowie Derivate hiervon wurden bisher noch nicht in der Natur aufgefunden und sind daher, im Gegensatz zu den Pterinen und Lumazinen, wenig untersucht. Im Rahmen unserer Studien über mehrfach substituierte Pteridine begannen wir jetzt eine systematische Bearbeitung dieser Reihe.

Die Darstellung des 2.4-Diamino-pteridins (5) wurde schon mehrfach beschrieben, wobei zunächst das 2.4.5.6-Tetraamino-pyrimidin (1) in Form seines Hydrogensulfits²⁾ bzw. Sulfates³⁾ mit Glyoxalhydrogensulfid kondensiert wurde. Beide Darstellungsweisen führten zu Produkten, die weder stimmende Analysen noch Schmelzpunkte zeigten, was nicht verwunderlich ist aufgrund der Tatsache, daß den basischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes keinerlei Rechnung getragen wurde. Ein Schmelzpunkt wurde erstmals⁴⁾ erhalten, als aus dem hydrogensulfithaltigen Rohprodukt durch Neutralisation der essigsäuren Reaktionslösung das Pteridin freigesetzt wurde. Sicher gelingt die Freisetzung nach Albert⁵⁾, wenn man das hydrogensulfithaltige Reaktionsprodukt in Wasser suspendiert, auf 40° erwärmt und unter Rühren 10 *n* NaOH zugibt, so daß am Schluß die Lösung etwa 0.7 *n* an Natronlauge ist. Schließlich ist auch eine Synthese von 5 durch Kondensation von 2.4.5-Triamino-5.6-dihydro-pyrimidin-sulfonsäure-(6) mit 30proz. wäßriger Glyoxallösung in etwa halbkonz.

*) Teil der Dissertat. G. Konrad, Univ. Stuttgart 1965.

***) Neue Anschrift: Facubereich Chemie, Universität Konstanz.

1) XXXVI. Mittcil.: W. Pfeleiderer, E. Bühler und D. Schmidt, Chem. Ber. 101, 3794 (1968).

2) M. F. Mallette, E. C. Taylor und C. K. Cain, J. Amer. chem. Soc. 69, 1814 (1947).

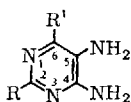
3) Research Co. (Erf. C. K. Cain), Amer. Pat. 2667486, C. A. 49, 4030 F (1955).

4) N. R. Campbell, J. H. Dunsmuir und M. E. H. Fitzgerald, J. chem. Soc. [London] 1950, 2743.

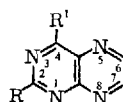
5) A. Albert, D. J. Brown und G. Cheeseman, J. chem. Soc. [London] 1952, 4219.

Ammoniak bei 70–80° beschrieben⁶⁾. Nach Umkristallisation aus Wasser schmolz das Produkt bei 322–325°. Ferner wurde **5** in neuerer Zeit in einer Substitutionsreaktion aus 2-Amino-4-benzylmercapto-pteridin mittels Ammoniak dargestellt⁷⁾.

In Anbetracht dieser Fakten bemühten wir uns zunächst um eine eindeutige Darstellung des 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin-sulfats (**1**·H₂SO₄), weil die entsprechende Hydrogensulfid-Verbindung vielleicht mit der 2,4,6-Triamino-pyrimidinyl-(5)-sulfamidsäure⁸⁾ identisch ist. Durch Dithionit-Reduktion des 5-Nitroso-2,4,6-triamino-pyrimidins und Behandlung mit Schwefelsäure konnte das **1**-Sulfat als definierte Substanz erhalten werden. Die Darstellung von **5** gelingt hieraus in guter Ausbeute durch Kondensation mit Glyoxalhydrogensulfid oder Polyglyoxal, kann aber auch direkt durch Verwendung der Reduktionslösung ohne Isolierung von **1** bewerkstelligt werden.



	R	R'
1	NH ₂	NH ₂
2	N(CH ₃) ₂	NH ₂
3	NH ₂	N(CH ₃) ₂
4	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂



	R	R'
5	NH ₂	NH ₂
6	N(CH ₃) ₂	NH ₂
7	NH ₂	N(CH ₃) ₂
8	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
9	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃

Analog erfolgte die Darstellung des 4-Amino-2-dimethylamino- (**6**), des 2-Amino-4-dimethylamino- (**7**) und des 2,4-Bis-dimethylamino-pteridins (**8**) aus den entsprechenden 4,5-Diamino-pyrimidinen **2–4**, die ihrerseits aus den 5-Nitroso-4-amino-Derivaten durch Dithionit-Reduktion zugänglich waren.

4 und seine ebenfalls unbekanntete Vorstufe, das 5-Nitroso-4-amino-2,6-bis-dimethylamino-pyrimidin, wurden zunächst ausgehend von 4-Chlor-2,6-bis-dimethylamino-pyrimidin⁹⁾ dargestellt. Der Austausch des Cl-Atoms durch konz. Ammoniak bereitete allerdings große Schwierigkeiten und gelang nur unter sehr drastischen Bedingungen in mäßiger Ausbeute durch 60 Stdn. Erhitzen auf 180° in Gegenwart von CuSO₄ als Katalysator. Die anschließende Nitrosierung, Reduktion und Kondensation zu **8** hingegen ließen sich glatt durchführen. Bedeutend einfacher wurde das Ausgangsprodukt in einer Analogreaktion¹⁰⁾ durch nucleophile Substitution der Methylmercaptogruppe im 5-Nitroso-4-amino-6-dimethylamino-2-methylmercapto-pyrimidin mittels wäßriger Dimethylaminlösung zugänglich. Erhitzen der Komponenten bis zum Farbumschlag von Blau nach Rot lieferte eine Ausbeute von 64%.

Neben den 2,4-Diamino-pteridinen interessierten uns in erster Linie ihre Reduktionsprodukte, die bei katalytischer Hydrierung mit Pt/H₂ entstehen und in Analogie zum Pterin¹¹⁾ und Lumazin¹²⁾ als 5,6,7,8-Tetrahydro-pteridine zu formulieren sind. Das

⁶⁾ American Cyanamid Co. (Erf. M. J. Fahrenbach und K. H. Collins), Amer. Pat. 2767181, C. A. **51**, 8150 A (1957).

⁷⁾ J. J. McCormack und H. G. Mautner, J. org. Chemistry **29**, 3370 (1964).

⁸⁾ A. Schrage und G. H. Hitchings, J. org. Chemistry **16**, 207 (1951).

⁹⁾ W. R. Boon, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2146.

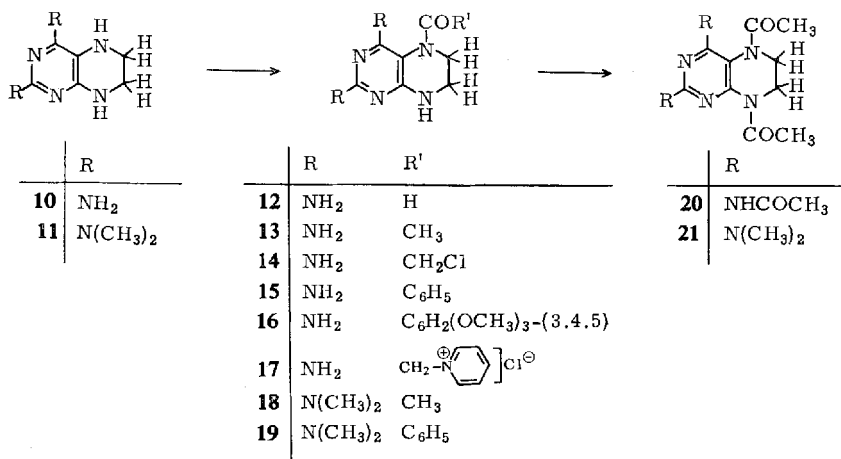
¹⁰⁾ R. M. Cresswell und T. Strauss, J. org. Chemistry **28**, 2563 (1963).

¹¹⁾ M. Viscontini und H. R. Weilenmann, Helv. chim. Acta **41**, 2170 (1958); A. Bobst und M. Viscontini, ebenda **49**, 875 (1966).

¹²⁾ A. Albert und S. Matsuura, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2162.

2,4-Diamino-pteridin (**5**) wird am zweckmäßigsten in wäßriger oder methanolischer Lösung reduziert und liefert dann beim raschen Aufarbeiten trotz der Oxydationsempfindlichkeit reines 2,4-Diamino-5,6,7,8-tetrahydro-pteridin (**10**). In feuchtem Zustand erfolgt Oxydation an der Luft unter Braun- und Dunkelfärbung, wogegen das trockene Produkt, im Vakuumexsikkator oder in einer evakuierten Ampulle im Dunkeln aufbewahrt, jahrelang haltbar ist. Rückoxydation von **10** zu **5** gelingt mit KMnO_4 -Lösung bzw. durch Stehenlassen einer wäßrigen Lösung an der Luft. Im letzteren Falle wird **5** in nahezu quantitativer Ausbeute zurückerhalten, was insofern etwas überraschend ist, als 5,6,7,8-Tetrahydro-pterin bei der Reoxydation eine ganze Palette der verschiedenartigsten Pteridin-Abkömmlinge entstehen läßt¹³⁾.

Aufgrund unserer Erkenntnisse müssen wir die Einheitlichkeit des in der Literatur beschriebenen **10**¹⁴⁾ anzweifeln, denn es wurde aus 2,4-Dichlor-5,6,7,8-tetrahydro-pteridin mittels Ammoniak bei 200° durch anschließendes Einengen und Extrahieren mit siedendem Äthanol dargestellt, ohne daß hierbei der Oxydationsempfindlichkeit Rechnung getragen wurde. Der niedrige Schmelzpunkt von 209° anstatt 262–264° bestätigt unsere Vermutung nach dem Vorliegen eines Substanzgemisches, dessen MnO_2 -Oxydation zu **5** keineswegs als Beweis für die ausschließliche Bildung von **10** gewertet werden darf. Recht unwahrscheinlich klingt auch die Darstellung eines 2,4-Diamino-5,6- oder -7,8-dihydro-pteridins, das dieselben Autoren¹⁴⁾ durch Reduktion von **5** mit Natriumboratan in 97proz. Ausbeute erhalten haben wollen. Die Nacharbeitung dieses Versuches ergab in erster Linie unverändertes Ausgangsprodukt neben wenig einer zweiten nicht identifizierten Substanz.



Der leichten Oxydierbarkeit der mehrfach substituierten 5,6,7,8-Tetrahydropteridine tritt man am zweckmäßigsten durch Blockierung des freien Elektronenpaares des N-5-Atoms entgegen. Salzbildung, z. B. **10** als Dihydrochlorid, ist genauso geeignet wie die von Pohland et al.¹⁵⁾ und Cosulich et al.¹⁶⁾ an verschiedenen Tetra-

¹³⁾ M. Viscontini und H. R. Weilenmann, *Helv. chim. Acta* **42**, 1854 (1959); M. Viscontini und M. Piraux, ebenda **46**, 1537 (1963).

¹⁴⁾ E. C. Taylor und W. R. Sherman, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2464 (1959).

¹⁵⁾ A. Pohland, E. H. Flynn, R. G. Jones und W. Shive, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3247 (1951).

¹⁶⁾ D. B. Cosulich, B. Roth, J. M. Smith, M. E. Hultquist und R. P. Parler, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3252 (1952).

hydropteridinen erstmals beschriebene Acylierung der Position 5 des Systems. Die 5-Acyl-Derivate von **10** wurden mittels Anhydriden (**12**–**14**) bzw. Säurechloriden in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pyridin (**14**–**16**) bei Raumtemperatur dargestellt.

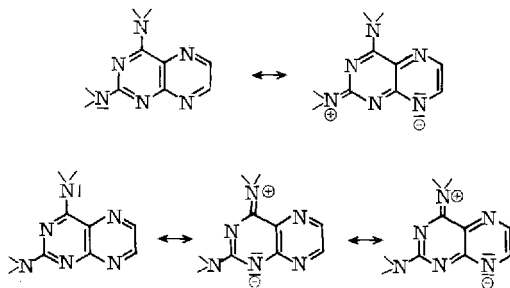
Beim Versuch, im 5-Chloracetyl-2,4-diamino-5,6,7,8-tetrahydro-pteridin (**14**) einen weiteren Ring mittels Pyridin zwischen der 4-Amino- und der Chloracetylgruppe zu schließen, wurde lediglich das Pyridiniumsalz (**17**) erhalten.

Kurzes Kochen von **10** bzw. **13** mit Acetanhydrid unter Rückfluß lieferte ein Tetraacetyl-Derivat, dem wir aufgrund des Auftretens von vier verschiedenen CH_3 -Signalen im NMR-Spektrum die Struktur **20** zuschreiben. In Analogie hierzu wird **5** zum 2,4-Bis-acetamino-pteridin (**9**) acetyliert, wie in neuerer Zeit auch von anderer Seite¹⁷⁾ gefunden wurde.

Im Vergleich zu **10** ist das 2,4-Bis-dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydro-pteridin (**11**) noch beträchtlich instabiler, so daß seine Reindarstellung selbst unter größten Vorsichtsmaßregeln weder in Form der freien Base noch als Salz gelang. Es wurde daher das Reduktionsprodukt acyliert, wobei bei Raumtemperatur Benzoylchlorid das 5-Benzoyl-Derivat **19** und Acetanhydrid das 2,4-Bis-dimethylamino-5,8-diacetyl-5,6,7,8-tetrahydro-pteridin (**21**) lieferte. Die 5-Acetyl-Verbindung **18** wurde durch milde saure Verseifung von **21** zugänglich.

Zur weiteren Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen dienen ihre pK_a -Werte, die durch potentiometrische Titration bzw. auf spektrophotometrischem Wege nach *Mattoo*¹⁸⁾ bestimmt wurden, sowie die UV-Absorptionsspektren der reinen Molekülformen (Tab.).

Ähnlich wie beim Pterin¹⁹⁾ läßt sich auch bei den 2,4-Diamino-pteridinen die langwellige UV-Absorption im Sinne einer Kombination zweier in der Molekülebene aufeinander senkrecht stehender, chromophorer Systeme verstehen.



In isolierter Form liegen sie im 2-Amino- bzw. 2-Amino-4-methyl-pteridin²⁰⁾, wobei letzteres infolge der fehlenden Wasseraddition im Kation als Vergleichssubstanz besser geeignet ist, sowie im 4-Amino-pteridin^{20, 21)} vor. Der Substituent in 4-Stellung dürfte dabei keinen allzu großen Störfaktor für den längsgerichteten Chromophor

17) D. J. Brown und B. T. England, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1530.

18) B. N. Mattoo, Trans. Faraday Soc. **54**, 19 (1958).

19) W. Pfeleiderer, E. Liedek, R. Lohrmann und M. Rukwied, Chem. Ber. **93**, 2015 (1960).

20) A. Albert, C. F. Howell und E. Spinner, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2595.

21) A. Albert, D. J. Brown und G. Cheeseman, J. chem. Soc. [London] **1951**, 474.

Physikalische Konstanten von 2,4-Diamino-pteridin-Derivaten

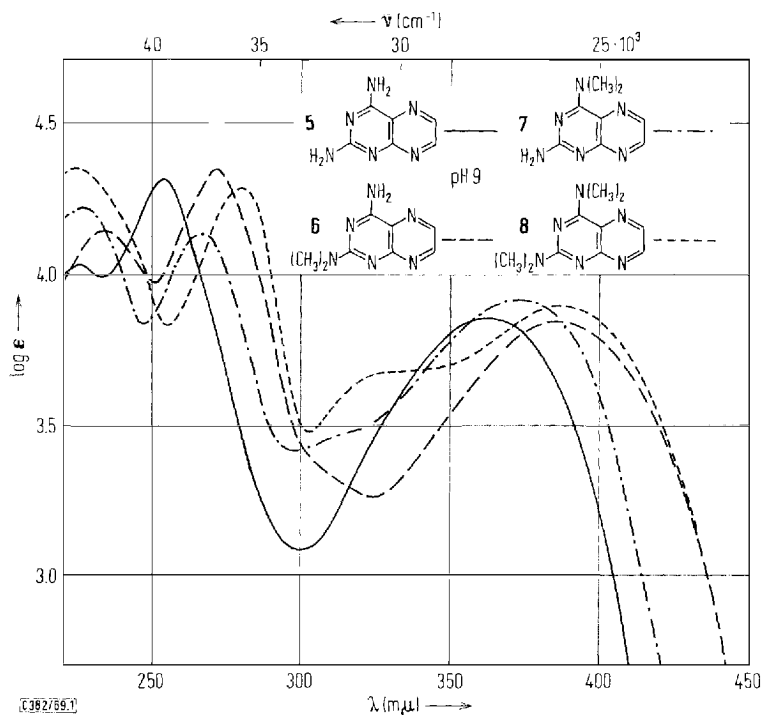
-pteridin	pK-Werte in Wasser (20°)	UV-Absorptionsspektren λ_{\max} [m μ]							log ϵ	pH	Mole- kül- art**)
2,4-Diamino- (5)	5.32 ⁵⁾ \pm 0.03	239	282	331	363	4.10	3.71	3.98	3.86	3.0	+
		225	254			4.03	4.31			9.0	0
4-Amino-2-dimethyl- amino- (6)	5.34 \pm 0.03	246	(304)	339	387	4.10	(3.77)	3.97	3.84	3.0	+
		234	272			4.14	4.34			9.0	0
2-Amino-4-dimethyl- amino- (7)	6.06 \pm 0.01		(299)	336	373		(3.80)	3.96		3.0	+
		227	267			4.22	4.13	3.91		9.0	0
2,4-Bis-dimethyl- amino- (8)	6.15 \pm 0.05	228	(330)	338	388	4.40	(4.08)	4.08	3.90	3.0	+
		224	280	(335)		4.35	4.28	(3.68)		9.0	0
2,4-Bis-acetamino- (9)	2.02 ^{*)} \pm 0.09	243	279	327		4.25	4.07	3.98		0.0	+
			251	341			3.79	4.03		5.0	0
2-Amino-4-methyl-	2.82 ²⁰⁾ \pm 0.04	217	307	339 + 346	367	4.27	3.72	3.71 + 3.71	3.85	0.5	+
		225	260			4.44	3.83			7.0	0
4-Amino-	3.56 ²⁰⁾	229	244	324		4.10		3.99		1.1	+
			244	335			4.20	3.82		7.3	0
4-Amino-2-imino-1.6.7- trimethyl-1.2-dihydro-	11.90 ²²⁾ \pm 0.05	(246)	282	335	(347)	(4.25)	3.64	4.07	(4.01)	7.5	+
			262		368		4.15		3.97	14.16	0
2,4-Diamino-5.6.7.8- tetrahydro- (10)	6.71 \pm 0.01	222	(255)	295		4.15	(3.53)	4.00		4.0	+
		221	252	288		4.06	3.57	3.91		10.0	0
2,4-Diamino-5-formyl- 5.6.7.8-tetrahydro- (12)	5.76 \pm 0.01			284				4.17		3.0	+
				276				4.12		8.0	0
2,4-Diamino-5-acetyl- 5.6.7.8-tetrahydro- (13)	5.84 \pm 0.02	224	(258)	284		4.31	(3.84)	4.18		3.0	+
		220		276		4.28		4.10		9.0	0
2,4-Diamino-5-chloracetyl- 5.6.7.8-tetrahydro- (14)	5.70 \pm 0.02	224		282		4.29		4.19		3.0	+
				275				4.10		8.0	0
2,4-Diamino-5-benzoyl- 5.6.7.8-tetrahydro- (15)	5.91 \pm 0.03	226		284		4.37		4.26		3.0	+
		222		278		4.37		4.14		9.0	0
2,4-Diamino-5-[3.4.5- trimethoxy-benzoyl]- 5.6.7.8-tetrahydro- (16)	5.77 \pm 0.04			284				4.32		3.0	+
				278				4.31		8.0	0
2,4-Bis-dimethylamino- 5-acetyl-5.6.7.8- tetrahydro- (18)	5.84 \pm 0.02		248	299		4.40		4.17		3.0	+
		227		291		4.48		4.09		8.0	0
2,4-Bis-dimethylamino- 5-benzoyl-5.6.7.8- tetrahydro- (19)	5.66 \pm 0.03	236		302		4.36		4.21		3.0	+
		232		296		4.46		4.06		8.0	0
2,4-Bis-acetamino-5.8- diacetyl-5.6.7.8- tetrahydro- (20)	2.12 ^{*)} \pm 0.09	228	253	319		4.23	4.39	4.12		-0.89	+
		234		300		4.50		4.01		5.0	0
2,4-Bis-dimethylamino- 5.8-diacetyl-5.6.7.8- tetrahydro- (21)	3.74 \pm 0.03	236		319		4.42		4.02		1.0	+
		234		318		4.54		3.95		7.0	0
2,4,5,6-Tetraamino- pyrimidin (1)	6.82 \pm 0.06		(243)	282			(3.49)	4.01		4.0	+
		221	241	277		3.59	3.59	3.87		10.0	0
2,4,6-Triamino-5-formyl- amino-pyrimidin	5.57 ^{*)} \pm 0.03			272				4.19		3.0	+
				267				3.99		8.0	0

^{*)} Spektrophotometrisch bestimmt.

^{**)} + = Kation; 0 = Neutalmolekül. () Schulter.

darstellen, da sich die UV-Spektren der Neutalmoleküle von 5 und 2-Amino-4-methyl-pteridin sehr stark ähneln. Unterstützt wird dieser Befund durch die Tatsache, daß in 6 die Dimethylaminogruppe als starker Elektronendonator erwartungsgemäß eine weit stärkere Bathochromie als derselbe Substituent in 7 verursacht (Abbild. 1 und 2).

Bei den Monokationen fällt allgemein die starke hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande auf, wie sie des öfteren als Folge einer partiellen Lokalisierung von π -Elektronen eines mesomeren Systems beobachtet wird. Im vorliegenden Falle muß hieraus auf eine Protonierung am N-1-Atom geschlossen werden, da nur in dieser Position die auftretende Amidinium-Resonanz für den

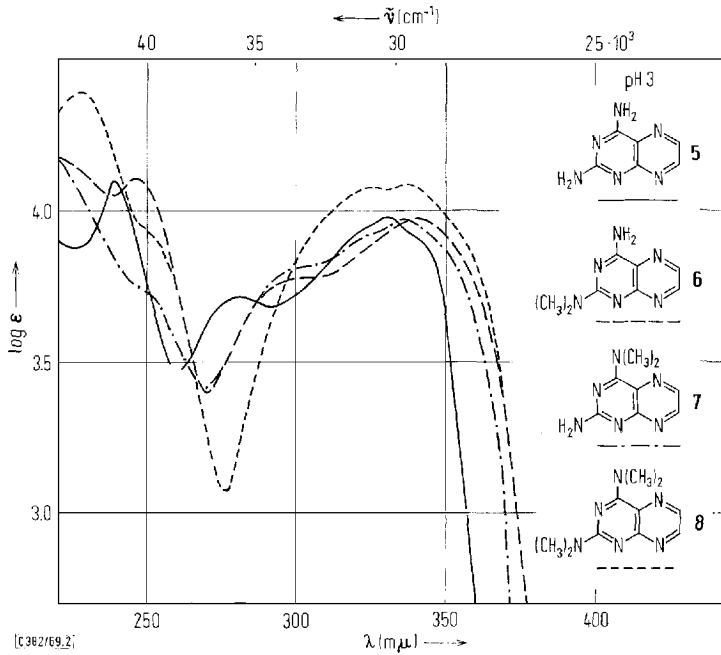


Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren der Neutrale Moleküle von **5** ———, **6** ----, **7** - · - · und **8** · · · · bei pH 9

Längschromophor störend wirkt. Zieht man das Kation des 4-Amino-2-imino-1.6.7-trimethyl-1.2-dihydro-pteridins²²⁾, das infolge seiner stark basischen semicyclischen Iminogruppe ohne Frage an dieser Stelle protoniert wird, in die Betrachtungen mit ein, so gilt die spektrale Ähnlichkeit der beiden Kationen als Beweis für die strukturelle Übereinstimmung.

Die wenig voneinander verschiedenen pK_a -Werte und UV-Spektren von **5** und **8** bringen ferner zum Ausdruck, daß einer möglichen Amino \rightleftharpoons Iminodihydro-Tautomerie keinerlei Bedeutung zukommt und im wäßrigen Medium zumindest die Aminoformen weit überwiegen.

Die Reduktion der 2.4-Diamino-pteridine zu den 5.6.7.8-Tetrahydro- bzw. den entsprechenden 5-Acyl-Derivaten läßt aus dem quasi-heteroaromatischen Bicyclus Abkömmlinge des 2.4.5.6-Tetraamino-pyrimidins (**1**) entstehen. Es ist daher die ähnliche Basizität sowie das analoge spektrale Verhalten von **10** und **1** einerseits und den 2.4-Diamino-5-acyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridinen und 2.4.6-Triamino-5-formylamino-pyrimidin andererseits nicht überraschend. Mehrfache Acylierung erniedrigt erwartungsgemäß den basischen Charakter des Systems und bewirkt bei Substitution in Position 8 eine zusätzliche Bathochromie.



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren der Monokationen von
5 ———, 6 - - - - , 7 - · - · - · und 8 - - - - - bei pH 3

Herrn Prof. Dr. H. Bredreck und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir recht herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche neu dargestellten Substanzen wurden papierchromatographisch in den Systemen n-Butanol/5*n* Essigsäure (2:1), n-Propanol/1proz. Ammoniak (2:1), 4proz. Natriumcitrat- und 3proz. Ammoniumchlorid-Lösung auf ihre Reinheit untersucht. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 μ .

Die Aufnahme der UV-Absorptionsspektren sowie die spektrophotometrische Bestimmung der *pK*-Werte erfolgte mit einem Cary-Recording-Spektrophotometer (Modell 14 PM-50 der Fa. Applied Physics Corp.).

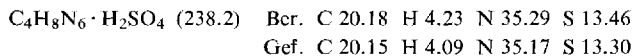
Die potentiometrischen Titrations²³⁾ wurden mit 1/1000 *m* Lösungen unter Verwendung eines E. I. L. Vibron-pH-Meters durchgeführt.

*5-Nitroso-2.4.6-triamino-pyrimidin*²⁾: 125 g 2.4.6-Triamino-pyrimidin werden in 1.1 l Wasser und 250 ccm *Eisessig* unter Rühren gelöst, wobei anschließend etwas Acetat auskristallisiert. Ungeachtet dessen wird eine Lösung von 69.3 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 10 Min. zugetropft. Man rührt noch 30 Min. weiter und saugt dann scharf ab. Nach Waschen mit Wasser und Äthanol wird über Nacht bei 120° getrocknet. Ausb. 153 g (99.3%). Das Produkt ist für die Weiterverarbeitung rein genug.

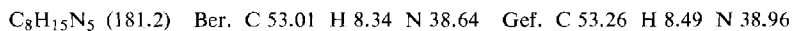
²³⁾ A. Albert und E. P. Serjeant, *Ionisation Constants of Acids and Bases*, Methuen, London 1962.

Ein chromatographisch völlig einheitliches und analysenreines Produkt erhält man durch Umkristallisation aus der 33fachen Menge Dimethylformamid unter 90proz. Rückgewinnung. Rotviolette Kristalle, Schmp. $>300^{\circ}$.

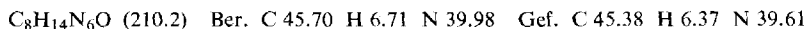
2.4.5.6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat ($1 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$): 138.9 g *5-Nitroso-2.4.6-triamino-pyrimidin* werden in 1.5 l Wasser als Suspension unter Rühren bei 65° innerhalb von 5 Min. mit 372 g *Natriumdithionit* versetzt, wobei die Temp. auf etwa 80° ansteigt. Man rührt noch weitere 20 Min. und filtriert heiß ab. Das Filtrat wird auf Raumtemp. abgekühlt und dann unter Rühren mit 900 ccm halbkonz. *Schwefelsäure* versetzt. Es wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht, vom ausgefallenen Schwefel nach Zusatz von Aktivkohle abfiltriert, das Filtrat abgekühlt, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, der abgeschiedene Niederschlag scharf abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und bei 100° getrocknet. Durch Zugabe von 3 l Methanol zum Filtrat läßt sich eine zweite Fraktion erhalten, die jedoch zur Abtrennung anorganischer Salze aus $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ umkristallisiert werden muß (30.2 g). Ausb. 176.1 g (82%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. $>350^{\circ}$. Umkristallisation aus der 20fachen Menge $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ liefert 67% und aus der 40fachen Menge $0.1n \text{H}_2\text{SO}_4$ 62% Reinprodukt.



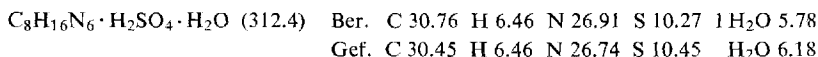
4-Amino-2.6-bis-dimethylamino-pyrimidin: 1 g *4-Chlor-2.6-bis-dimethylamino-pyrimidin*⁹⁾ wird mit 20 ccm bei 10° gesättigter wäbr. *Ammoniak*-Lösung und 0.15 g *Kupfersulfat* 60 Stdn. auf 180° im Bombenrohr erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich gelbliche Nadeln ab (0.49 g). Aus der 100fachen Menge Wasser (Aktivkohle) Ausb. 0.19 g farblose Kristalle vom Schmp. $103-105^{\circ}$ (Zers.).



5-Nitroso-4-amino-2.6-bis-dimethylamino-pyrimidin: 16.1 g *5-Nitroso-4-amino-6-dimethylamino-2-methylmercapto-pyrimidin*²⁴⁾ werden mit 640 ccm 40proz. wäbr. *Dimethylamin*-Lösung 30 Min. unter Rückfluß gekocht (Farbumschlag nach Rotviolett). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet (14.4 g). Aus der 30fachen Menge Äthanol Ausb. 10.2 g (64%) rotviolette Kristalle vom Schmp. $225-228^{\circ}$ (Zers.).



4.5-Diamino-2.6-bis-dimethylamino-pyrimidin-sulfat ($4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$): 2.1 g *5-Nitroso-4-amino-2.6-bis-dimethylamino-pyrimidin* werden in 100 ccm Äthanol suspendiert und mit *Raney-Nickel*/ H_2 in der Schüttelente hydriert. Man saugt vom Katalysator rasch ab und engt das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Der Rückstand wird in wenig $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ gelöst. Nach Zugabe desselben Volumens Äthanol wird über Nacht in den Eisschrank gestellt. Die Kristalle werden im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 2.2 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. $203-205^{\circ}$ (Zers.).



Für die Wasserbestimmung wurde 2 Tage bei 155° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet.

2.4-Diamino-pteridin (5)⁵⁻⁷⁾

a) 15.4 g *5-Nitroso-2.4.6-triamino-pyrimidin* werden, wie bei $1 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ beschrieben, mit 41.3 g *Natriumdithionit* in 230 ccm Wasser reduziert. Zur heißen Reduktionslösung werden

²⁴⁾ B. R. Baker, J. P. Joseph und R. E. Schaub, J. org. Chemistry **19**, 631 (1954).

21.6 g *Glyoxal-Natriumhydrogensulfit-Addukt* gegeben und die Lösung 15 Min. am Sieden gehalten. Man filtriert heiß von wenig Ungelöstem ab und läßt das Filtrat über Nacht bei Raumtemp. stehen. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und bei 100° getrocknet (29.5 g). Das Produkt wird anschließend mit 300 ccm 1 n NaOH 10 Min. bei 40–45° gerührt, wobei starke Aufhellung erfolgt. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100° (11.3 g = 70% vom Schmp. 313–320°, Zers.). Aus der 100fachen Menge Wasser (Aktivkohle) kommen 10 g (62%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 311–315°.

b) Wie vorstehend durch Kondensation der Reduktionslösung mit 7.7 g *Polyglyoxal*. Man erhält zunächst 27.5 g Rohprodukt, das nach Behandlung mit 200 ccm 1 n NaOH 10.7 g (66%) **5** vom Schmp. 313–315° (Zers.) ergibt. Aus 1 l Wasser 9.5 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 317–319° (Zers.).

c) 30 g *2.4.5.6-Tetraamino-pyrimidin-sulfat (1·H₂SO₄)* werden in 1 l Wasser zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 8.5 g *Polyglyoxal* noch 15 Min. gelinde unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und bewahrt über Nacht im Eisschrank auf. Der bräunliche Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und bei 100° getrocknet (18.6 g). Durch partielles Einengen des Filtrates erhält man weitere 3.1 g. Die vereinigten Rohprodukte werden mit der 10fachen Menge 1 n NaOH 10 Min. bei 40–45° unter Rühren behandelt. Man saugt vom Ungelösten ab und erhält nach Waschen und Trocknen 14.9 g bräunliches Kristallpulver. Aus 1.5 l Wasser (Aktivkohle) Ausb. 9.4 g (46%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 320–322° (Zers.) (Lit.⁶⁾: 322–325°).

4-Amino-2-dimethylamino-pteridin (6): 0.91 g *5-Nitroso-4.6-diamino-2-dimethylamino-pyrimidin*²⁵⁾ werden in 14 ccm Wasser suspendiert und nach Zugabe von 1 ccm 2 n HCl unter Rühren bei 60–70° mit 2.26 g *Natriumdithionit* versetzt. Nach Entfärbung werden 0.35 g *Polyglyoxal* zugegeben und weitere 5 Min. bei 70° gehalten. Man kühlt auf 5° ab, stellt mit konz. Ammoniak pH 8 ein und sammelt nach mehrstdg. Stehenlassen im Eisschrank den hellgelben Niederschlag. Er wird in 10 ccm 1 n NaOH suspendiert und nach 15 Min. Rühren bei Raumtemp. erneut abgesaugt. Man wäscht mit wenig Wasser und trocknet bei 100° (0.62 g). Aus der 100fachen Menge Wasser (Aktivkohle) Ausb. 0.51 g (54%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 213–214°.

C₈H₁₀N₆ (190.2) Ber. C 50.51 H 5.30 N 44.19 Gef. C 50.65 H 5.29 N 43.98

5-Nitroso-2.4-diamino-6-dimethylamino-pyrimidin: Die Lösung von 50.2 g des Komplexes aus *2.4-Diamino-6-dimethylamino-pyrimidin* und *Dimethylamin-hydrochlorid*²⁶⁾ in 250 ccm Wasser wird mit konz. Ammoniak zunächst auf pH 7 eingestellt. Nach Zugabe von 10 ccm *Eisessig* wird auf 80° erhitzt und unter Rühren eine wäbr. Lösung mit 15 g *Natriumnitrit* langsam innerhalb von 30 Min. zuge tropft. Gegen Ende des Zutropfens wird mit Kaliumjodid/Stärkepapier geprüft und nach beendeter Nitrosierung zunächst auf Raumtemp. abgekühlt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Methanol gewaschen und bei 100° getrocknet. Das Produkt ist für die Weiterverarbeitung ausreichend rein. Ausb. 38.4 g (98.5%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 252–254° (Zers.) (Lit.²⁶⁾: 258–259°).

2-Amino-4-dimethylamino-pteridin (7): 0.91 g vorstehender *Nitrosoverbindung* werden in 14 ccm Wasser und 1 ccm 2 n HCl suspendiert und nach Erwärmen auf 45–50° durch Zugabe von 2.3 g *Natriumdithionit* unter Rühren reduziert. Es tritt Entfärbung ein. Nach etwa 5 Min. erhitzt man mit 0.35 g *Polyglyoxal* insgesamt 5 Min. auf 70°, kühlt im Eisschrank ab und

²⁵⁾ B. Roth, J. M. Smith und M. E. Hultquist, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2864 (1951).

²⁶⁾ B. Roth, J. M. Smith und M. E. Hultquist, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1914 (1950).

stellt auf pH 8 ein. Der Niederschlag wird abgesaugt und danach mit 10 ccm 1 *n* NaOH durch 15 Min. Rühren bei 30° digeriert. Erneutes Absaugen, Waschen und Trocknen bei 100° liefert 0.71 g, aus 45 ccm Wasser (Aktivkohle) Ausb. 0.51 g (54%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 223—225° (Zers.).

$C_8H_{10}N_6$ (190.2) Ber. C 50.51 H 5.30 N 44.19 Gef. C 50.58 H 5.38 N 43.77

2.4-Bis-dimethylamino-pteridin (8): 4.2 g 5-Nitroso-4-amino-2.6-bis-dimethylamino-pyrimidin werden in 50 ccm Wasser und 5 ccm 2 *n* HCl suspendiert und nach Erhitzen auf 60° unter Rühren portionsweise mit 9 g Natriumdithionit versetzt. Die Temp. steigt auf etwa 75° an, und nach wenigen Min. ist die Reduktion beendet. Man beobachtet zunächst Aufhellung, dann fast völlige Auflösung und kurz danach Abscheidung farbloser Kristalle. Die Lösung wird mit 1.4 g Polyglyoxal 5 Min. auf 75° erhitzt. Es scheidet sich ein dicker gelber Brei ab, der nach Abkühlen und Neutralisieren mit konz. Ammoniak abgesaugt und 10 Min. bei Raumtemp. mit 40 ccm 1 *n* NaOH gerührt wird. Man saugt das Ungelöste ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100° (2.8 g). Aus 80 ccm Wasser/Äthanol (7 : 3) (Aktivkohle) Ausb. 2.5 g (57%) gelbe Kristalle vom Schmp. 169—171° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_5$ (218.3) Ber. C 55.03 H 6.47 N 38.51 Gef. C 54.77 H 6.46 N 38.38

2.4-Bis-acetamino-pteridin⁽¹⁷⁾ (9)

a) 5.9 g 2.4-Diamino-pteridin (5) werden mit Acetanhydrid/Pyridin (2 : 1) 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit Aktivkohle und filtriert heiß. Nach Abkühlen und Stehenlassen über Nacht wird abfiltriert (4.95 g). Eine weitere Fraktion wird durch Einengen des Filtrats erhalten (0.35 g). Aus der 200fachen Menge Äthanol 4.5 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 237—239° (Zers.) (Lit.¹⁷⁾: 235°, Zers.).

b) 100 mg 5 werden in 10 ccm Acetanhydrid 2 Wochen bei Raumtemp. aufbewahrt. Man engt auf ein kleineres Volumen ein, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.12 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 237—239° (Zers.).

$C_{10}H_6N_6O_2$ (246.2) Ber. C 48.77 H 4.10 N 34.14 2CH₃CO 35.0
Gef. C 49.08 H 4.41 N 34.46 CH₃CO 33.4

2.4-Diamino-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (10): Die Suspension von 0.41 g 2.4-Diamino-pteridin (5) in 100 ccm Methanol wird mit 0.1 g Platindioxid bei Raumtemp. in der Schüttelente hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme (150 ccm) saugt man im Stickstoffkasten ab und engt das Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wird im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet. Eine Umkristallisation des Produktes gelang nicht, sondern führte zu partieller Oxydation. Ausb. 0.35 g farblose Kristalle, die beim Einstellen des Schmp.-Röhrchens in den auf 250° vorgeheizten Schmelzblock bei 261—263° (Zers.) schmelzen.

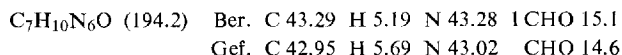
$C_6H_{10}N_6$ (166.2) Ber. C 43.36 H 6.07 N 50.57 Gef. C 43.62 H 6.22 N 50.13

Dihydrochlorid: Wie vorstehend werden 1.62 g 5 in 100 ccm Wasser hydriert. Nach Einengen zur Trockne wird der farblose Rückstand in 80 ccm Methanol und 20 ccm konz. Salzsäure durch leichtes Erwärmen gelöst. Man filtriert von wenig Ungelöstem ab und bewahrt das Filtrat mehrere Stdn. im Eisschrank auf. Der Niederschlag wird im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Ausb. 1.6 g (67%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 253—255° (Zers.).

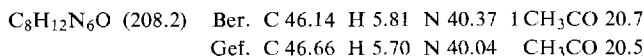
$C_6H_{12}N_6 \cdot 2Cl$ (239.1) Ber. C 30.14 H 5.06 Cl 29.66 N 35.15
Gef. C 30.26 H 5.40 Cl 29.40 N 35.02

2.4-Diamino-5-formyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (12): 4.05 g 5 werden in 200 ccm Wasser wie bei 10 hydriert. Der Eindampfrückstand wird mit einem Gemisch aus 100 ccm wasser-

freier *Ameisensäure* und 25 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Es entsteht eine klare Lösung, die über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt wird. Man engt i. Vak. zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit Methanol und rotiert erneut ab. Der schmierige Rückstand wird in 15 ccm Wasser gelöst und mit konz. *Ammoniak* pH 8–9 eingestellt. Nach mehrstdg. Stehenlassen im Eisschrank wird der Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen, bei 100° getrocknet (3.6 g), in 400 ccm Äthanol in der Hitze gelöst, mit Aktivkohle behandelt und das Filtrat anschließend auf die Hälfte eingeeengt. Es scheiden sich gelbliche Kristalle ab (1.52 g). Durch Einengen des Filtrats wird eine zweite Fraktion erhalten (0.35 g). Erneutes Umkristallisieren aus Äthanol liefert ein chromatographisch reines Produkt. Ausb. 1.8 g (37%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 243–245° (Zers.).

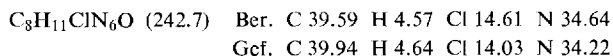


2.4-Diamino-5-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (13): Wie bei **10** werden 0.81 g **5** in 50 ccm Wasser hydriert. Den Eindampfrückstand schüttelt man 1 Stde. mit 15 ccm *Acetanhydrid*. Ohne Auflösung findet Acetylierung statt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet (0.91 g) und aus 80 ccm Äthanol unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert. Nach partiellem Einengen erhält man aus dem Filtrat gelbliche Kristalle (0.72 g). Nochmaliges Umkristallisieren liefert ein chromatographisch reines Produkt. Ausb. 0.52 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 288–289° (Zers.).



2.4-Diamino-5-chloracetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (14)

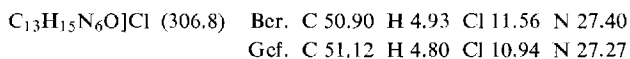
a) 0.82 g **5** werden wie bei **10** in 50 ccm Wasser hydriert. Der Eindampfrückstand wird in 12 ccm 50proz. *Essigsäure* unter leichtem Erwärmen gelöst. Man setzt 3.3 g wasserfreies *Natriumacetat* zu und dann in 4 Portionen 3.5 g *Chloracetylchlorid* innerhalb von jeweils 2–3 Min. unter gutem Schütteln und Kühlen. Nach beendeter Reaktion wird mit konz. *Ammoniak* neutralisiert. Man stellt einige Zeit in den Eisschrank und saugt dann den Niederschlag scharf ab (0.83 g). Aus 60 ccm Wasser bei 50° 0.59 g (48%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 239–242° (Zers.).



b) Der Eindampfrückstand wird mit 1.92 g *Chloressigsäureanhydrid* in 20 ccm absol. Dioxan geschüttelt und 5 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Man engt zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 5 ccm Wasser auf und neutralisiert mit konz. *Ammoniak* bis pH 8. Der Niederschlag gibt aus wenig Wasser 0.2 g (33%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 240–242° (Zers.).

2.4-Diamino-5-benzoyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (15)

Monohydrochlorid: 1.62 g **5** werden wie bei **10** in 100 ccm Wasser hydriert. Nach Einengen des Filtrates zur Trockne wird mit 9 ccm *Pyridin* und 14 ccm *Benzoylchlorid* gut geschüttelt und 7 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Äthanol und Äther, löst in 200 ccm Methanol, behandelt mit Aktivkohle und bringt die Substanz nach Filtrieren durch partielles Einengen zur Abscheidung. Ausb. 1.2 g (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 301–303° (Zers.).



Freie Base: Die Lösung von 0.51 g des *Monohydrochlorids* in 15 ccm Wasser wird mit konz. *Ammoniak* bis pH 8 neutralisiert. Es scheidet sich eine farblose Substanz ab, die nach Waschen mit Wasser und Methanol bei 100° getrocknet wird. Ausb. 0.41 g (85%) vom Schmp. 247–249°.

$C_{13}H_{14}N_6O \cdot H_2O$ (288.3) Ber. C 54.15 H 5.59 N 29.15 $1 H_2O$ 7.37
Gef. C 54.23 H 5.80 N 28.78 H_2O 6.80

Die Wasserbestimmung wurde durch Trocknen bei 115° über P_2O_5 durchgeführt.

2.4-Diamino-5-[3.4.5-trimethoxy-benzoyl]-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (16): 4.05 g **5** werden wie bei **10** reduziert. Der Eindampfrückstand wird mit 75 ccm *Pyridin* und 8.65 g *3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid* versetzt. Nach kurzem Schütteln tritt vorübergehend klare Lösung ein und kurz danach scheidet sich eine farblose Substanz ab. Man läßt über Nacht stehen und saugt dann den Niederschlag ab. Seine Lösung in ca. 25 ccm Wasser wird mit konz. *Ammoniak* bis pH 8 neutralisiert und der Niederschlag (6.2 g) aus der 100fachen Menge Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 4.22 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 266–269° (Zers.).

$C_{16}H_{20}N_6O_4$ (360.4) Ber. C 53.32 H 5.59 N 23.32 Gef. C 53.30 H 5.92 N 23.03

2.4-Diamino-5-pyridinioacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin-chlorid (17): 0.11 g **14** werden in 3 ccm *Pyridin* 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Es tritt Umwandlung ohne Auflösung ein. Nach Abkühlen wird abgesaugt und über P_2O_5 im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausb. 0.12 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 283–285° (Zers. unter Gasentwicklung).

$C_{13}H_{16}N_7O_2Cl$ (321.8) Ber. C 48.42 H 5.01 Cl 11.02 N 30.47
Gef. C 48.67 H 5.27 Cl 11.25 N 30.31

2.4-Bis-dimethylamino-5-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (18): 0.19 g *2.4-Bis-dimethylamino-5.8-diacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (21)* werden in 20 ccm Wasser mit 5 mg *p-Toluolsulfonsäure* 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engt auf wenige ccm ein, neutralisiert mit *Ammoniak*, läßt einige Stdn. stehen, filtriert ab (40 mg) und gewinnt aus dem Filtrat durch weiteres Einengen eine zweite Fraktion (20 mg). Aus wenig Wasser Ausb. 0.04 g (24%) farblose Kristalle vom Schmp. 166–168° (Zers.).

$C_{12}H_{20}N_6O$ (264.3) Ber. C 54.52 H 7.63 N 31.81 Gef. C 54.75 H 7.63 N 31.98

2.4-Bis-dimethylamino-5-benzoyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (19): 0.33 g *2.4-Bis-dimethylamino-pteridin (8)* werden in 50 ccm Methanol mit Pt/H_2 in der Schüttelente hydriert. Nach beendeter *Wasserstoff*-Aufnahme wird i. Vak. zur Trockne abgedampft (Rotationsverdampfer) und der Rückstand (**11**) mit 2 g *Benzoylchlorid* in 10ccm Äther und 1.2 ccm *Pyridin* versetzt. Man schüttelt wiederholt gut durch und saugt den Niederschlag nach mehrstdg. Stehenlassen ab. Anschließend wird in 9 ccm Methanol gelöst und mit konz. *Ammoniak* neutralisiert. Beim Einengen scheidet sich eine farblose Substanz ab (0.3 g). Aus Wasser (Aktivkohle) Ausb. 0.18 g (37%) farblose Kristalle vom Schmp. 143–147°.

$C_{17}H_{22}N_6O$ (326.4) Ber. C 62.55 H 6.75 N 25.75 Gef. C 61.93 H 6.66 N 25.33

2.4-Bis-acetamino-5.8-diacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (20): 1.62 g **5** werden wie bei **10** hydriert. Nach Einengen zur Trockne wird der Rückstand mit 25 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man behandelt mit Aktivkohle, filtriert ab und engt das Filtrat ein. Es wird mehrmals Methanol zugesetzt und erneut abgedampft (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wird anschließend aus 60 ccm Äthanol durch Einengen auf 10 ccm zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.12 g (63%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 223–225°.

$C_{14}H_{18}N_6O_4$ (334.3) Ber. C 50.29 H 5.43 N 25.14 Gef. C 50.05 H 5.53 N 25.15

2.4-Bis-dimethylamino-5.8-diacetyl-5.6.7.8-tetrahydro-pteridin (21): 1.31 g **8** werden in 100 ccm Methanol mit Pt/H_2 in der Schüttelente hydriert. Nach beendeter *Wasserstoff*-Aufnahme wird abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingengt. Man kocht den Rückstand mit 10 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. unter Rückfluß. Anschließend wird eingengt, der braune Rückstand in 30 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit konz. *Ammoniak* neutralisiert. Man dampft i. Vak. auf etwa 10 ccm ab (Rotationsverdampfer), kühlt mit Eiswasser und saugt den hellbraunen Niederschlag ab (1.36 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser mit Aktivkohle Ausb. 0.42 g (23%) farblose Kristalle vom Schmp. 135–137° (Zers., ab 110° leichtes Sintern).

$C_{14}H_{22}N_6O_2$ (306.4) Ber. C 54.88 H 7.24 N 27.43 Gef. C 54.60 H 7.37 N 27.15

[382/69]