

Elias Meraskentis und Helmut Zahn

Darstellung cyclischer Ester aus Terephthalsäure und Diolen^{1,2)}

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 27. Februar 1970)

Die Synthesen von *cyclo*-Tris-äthylenterephthalat (6) sowie von *cyclo*-Tetrakis-tetramethylen-terephthalat (5), ferner von *cyclo*-Tetrakis-äthylenterephthalat (7) und des Cycloesters 8 aus 2,2'-Dihydroxy-diäthyläther, Äthylenglykol und zwei Terephthalsäure-Molekülen werden beschrieben.

Synthesis of Cyclic Esters from Terephthalic Acid and Glycols^{1,2)}

The syntheses of *cyclo*-tris(ethylene terephthalate) (6) and *cyclo*-tetrakis(tetramethylene terephthalate) (5) as well as the synthesis of *cyclo*-tetrakis(ethylene terephthalate) (7) and of the cyclic ester 8 containing 2,2'-dihydroxydiethyl ether, ethylene glycol, and two molecules of terephthalic acid are described.

Abkürzungen und Nomenklatur

Nach der mit *Krzikalla*³⁾ eingeführten Schreibweise werden folgende Symbole verwendet:

HO-T-OH	Terephthalsäure
H-G-H	Äthylenglykol
H-B-H	Butylenglykol (Butandiol-(1.4))
-Bzl	Benzylgruppe

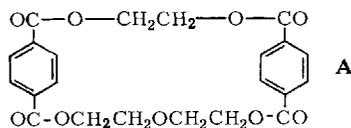
Danach lassen sich die Oligomeren in vier Hauptgruppen einteilen:

H-[G-T] _n G-H	Diole
HO-T-[G-T] _n OH	Dicarbonsäuren
H-[G-T] _n OH	Hydroxycarbonsäuren
c[G-T] _n	cycl. Ester

Verbindungen mit $n = 1$ werden als monomer, solche mit $n = 2$, $n = 3$ usw. als dimer, trimer usw. bezeichnet.

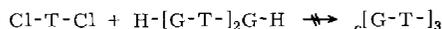
- 1) 50. Mitteil. über Oligomere und Pleionomere; 49. Mitteil. s. R. Péniisson und H. Zahn, Makromolekulare Chem. 133, 25 (1970).
- 2) Über einen Teil dieser Ergebnisse ist in einer Kurzmittteilung schon berichtet worden: E. Meraskentis und H. Zahn, J. Polymer Sci. 4, A-1 1890 (1966).
- 3) H. Zahn und R. Krzikalla, Angew. Chem. 67, 108 (1955); Makromolekulare Chem. 23, 31 (1957).

Im Rahmen der mit einem von uns durchgeführten Arbeiten von *Seidel*⁴⁾, *Borstlap* und *Valk*⁵⁾, *Meraskentis* und *Valk*⁶⁾ und von *Pénisson*⁷⁾ über Oligomere des Äthylenterephthalats sind eine große Anzahl von linearen Derivaten wie die oligomeren Diole, Dicarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren sowie deren Benzyl-, Methyl- und tert.-Butylester bzw. -äther dargestellt worden. Mit Hilfe dieser Substanzen konnte untersucht werden, inwieweit die oligomeren Äthylenterephthalate in ihren chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften als Modellsubstanzen für das Polymere anzusehen sind. Es konnte aber nicht die Frage geklärt werden, inwieweit diese die Eigenschaften des polymeren Materials bedingen bzw. beeinflussen, weil bisher aus den Extrakten von Polyestergarn oder -schnitzeln nur cyclische niedermolekulare Substanzen isoliert werden konnten. So extrahierten *Ross et al.*⁸⁾ aus Terylene-Filmen eine kristalline Substanz, der sie die Formel des cyclischen Trimeren zusprachen. *Goodman* und *Nesbitt*⁹⁾ konnten bestätigen, daß das aus dem Polymeren isolierbare oligomere Material zur Hauptsache aus *cyclo*-Tris-äthylenterephthalat besteht. Darüber hinaus wurden in den Extrakten die tetramere und pentamere Verbindung sowie eine Substanz gefunden, der die Struktur A (= 8) zugeschrieben wurde.

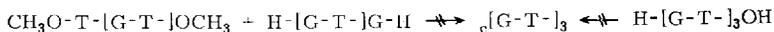


Bei nochmaliger Untersuchung des aus Polyester extrahierbaren Materials konnten die cyclischen Ester vom Trimeren zum Hexameren in kristalliner Form isoliert werden¹⁰⁾. In einer kürzlich erschienenen Arbeit über den Mechanismus der Bildung der cyclischen Ester wird ebenfalls die Extraktion des Polyesters behandelt¹¹⁾. Die Verfasser konnten das Tri-, Tetra- und Pentamere in Substanz isolieren und ihre Zusammensetzung beweisen; andere cyclische Derivate wurden chromatographisch nachgewiesen.

Die Identität der cyclischen Ester, vor allem des Trimeren, durch Synthese zu beweisen, war das Ziel einiger Autoren gewesen. So setzten wir Terephthalsäuredichlorid mit dem dimeren Diol um, konnten aber nur lineare Reaktionsprodukte isolieren⁴⁾:



Weiter setzten wir den monomeren Dicarbonsäure-dimethylester mit dem monomeren Diol unter Umesterungsbedingungen um und unterwarfen die trimere Hydroxycarbonsäure Cyclisierungsbedingungen; in beiden Reaktionsansätzen konnte kein cyclisches Produkt nachgewiesen werden⁵⁾:



4) *H. Zahn* und *B. Seidel*, *Makromolekulare Chem.* **29**, 70 (1959); *B. Seidel*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1957.

5) *H. Zahn*, *C. Borstlap* und *G. Valk*, *Makromolekulare Chem.* **64**, 18 (1963).

6) *H. Zahn*, *E. Meraskentis* und *G. Valk*, *Makromolekulare Chem.* **91**, 281 (1966).

7) *R. Pénisson* und *H. Zahn*, *Makromolekulare Chem.* **133**, 13, 25 (1970).

8) *S. D. Ross*, *E. R. Coburn*, *W. A. Leach* und *W. B. Robinson*, *J. Polymer Sci.* **13**, 406 (1954).

9) *I. Goodman* und *B. F. Nesbitt*, *Polymer [London]* **1**, 384 (1954).

10) *H. Zahn* und *P. Kusch*, *Z. ges. Textilind.* **69**, 880 (1967).

11) *L. H. Peebles jr.*, *M. W. Huffman* und *C. T. Ablett*, *J. Polymer Sci.* **7**, A-1 479 (1969).

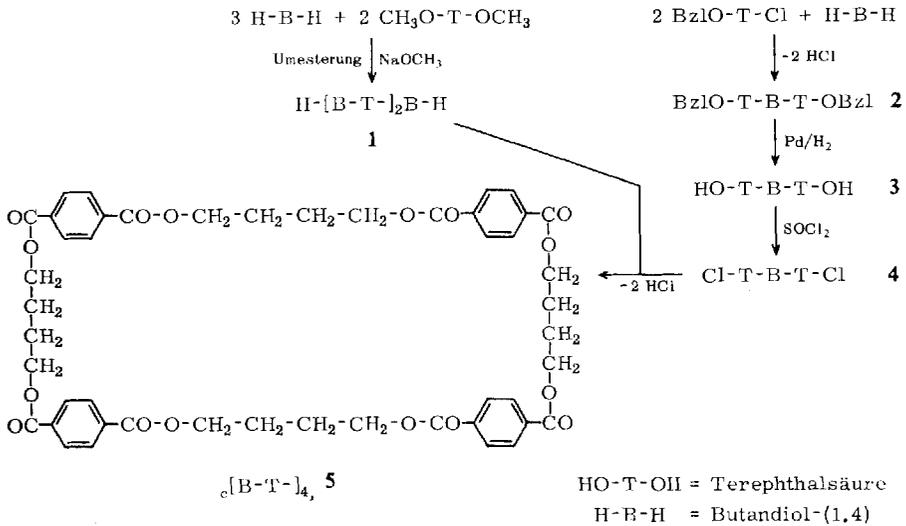
Trotz der Mißerfolge versuchten wir noch einmal, das cyclische Trimere zu synthetisieren. Eine eingehende Untersuchung der Synthesbedingungen erschien auch deswegen sinnvoll, weil die relativ hohe Konzentration des trimeren Esters im Polyestergerüst die Darstellung desselben aus niedermolekularem Material möglich erscheinen ließ. Nach einer gelungenen Synthese des Trimeren sollte unter den gleichen Bedingungen auch die Darstellung anderer cyclischer Oligomeren angegangen werden.

Darstellung cyclischer Ester

Für die Darstellung der cyclischen Ester gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

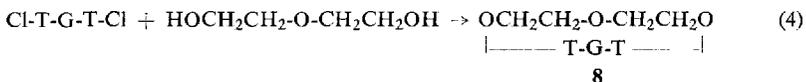
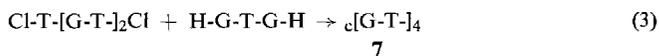
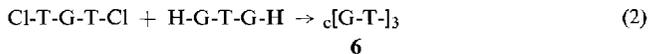
- Ringschluß durch intermolekulare Reaktion zweier bifunktionaler Moleküle,
- Ringschluß durch intramolekulare Reaktion.

Aufgrund der bei früheren Versuchen^{4,5,12)} gemachten Erfahrungen sollte die Synthese nach der Methode a) unter Zuhilfenahme der Säurechloridmethode unter Verdünnungsbedingungen durchgeführt werden. Da vermutet wurde, daß das lineare Trimere, aus dem im zweiten Schritt der Reaktion die cyclische Verbindung entsteht, eine gewisse Kettensteifigkeit besitzt, wurden zunächst Versuche mit analogen Verbindungen gemacht, in denen der Baustein Äthylenglykol durch Butandiol-(1.4) ersetzt war. Folgender Weg zur Darstellung des cyclischen Tetrameren mit Butandiol wurde beschrieben (Schema (1)):



Als für die Cyclisierungsreaktion geeignete Reaktionsbedingungen erwiesen sich: Hohe Temperatur, kurze Reaktionszeit und trockene Stickstoffatmosphäre. Unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen konnten nun das tri- und tetramere cyclische Äthylenterephthalat sowie der von *Goodman* und *Nesbitt* beschriebene cyclische Ester **8** mit Diäthylenglykol dargestellt werden:

¹²⁾ E. Meraskentis, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1965.



Die erhaltenen Produkte bestehen aus cyclischen und linearen Oligomeren. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde nachgewiesen, daß bei jeder Cyclisierungsreaktion nur ein Ringoligomeres gebildet wurde. Es war schwierig, dieses cyclische Produkt von den linearen Oligoestern abzutrennen. Die erhaltenen Rohprodukte wurden durch Extraktion, Umfällen, Umkristallisieren und durch Gel-filtration an Sephadex gereinigt und anschließend durch Dünnschichtchromatographie auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Zur weiteren Charakterisierung dienten die IR-Spektren sowie osmometrische Molgewichtsbestimmungen.

Die hier beschriebene Methode zur Darstellung der cyclischen Oligoester wurde von *Peebles, Huffman* und *Ablett*¹¹⁾ zur Darstellung des Tetrameren angewandt. Sie ließen unter den gleichen Reaktionsbedingungen das trimere Diol mit Terephthalsäurechlorid reagieren.



Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen wurden im Reaktionsansatz auch andere cyclische Oligomere gefunden, nämlich das Dimere und das Trimere. Es wird vermutet, daß diese Nebenprodukte durch Umesterung aus dem primär gebildeten tetrameren Hydroxycarbonsäurechlorid entstanden sind.

Die Schmelzpunkte der synthetischen, cyclischen Oligoester stimmen mit denen der Literatur überein. Nur im Falle des Tetrameren ergibt sich, wie schon mit *Kusch*¹⁰⁾ festgestellt wurde, eine Differenz von 100° zu dem von *Goodman* und *Nesbitt*⁹⁾ gefundenen (Tabelle).

Schmelzpunkte cyclischer Oligoester und Vergleich zur Literatur

	c[G-T] ₃	c[G-T] ₄	OCH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ O ----- T-G-T -----
von <i>Goodman</i> und <i>Nesbitt</i> isoliert ⁹⁾	314—316°	225—229°	165—167°
von <i>Zahn</i> und <i>Kusch</i> isoliert ¹⁰⁾	318°	327—328°	—
von <i>Peebles</i> et al. ¹¹⁾ isoliert und synthetisiert	319°	326°	—
in vorliegender Arbeit synthetisiert	315—316°	328—331°	173—179°

Die Hauptschwierigkeit bei unseren jetzigen Versuchen bestand in der Abtrennung und Isolierung der cyclischen Ester. Die zum Teil daraus resultierenden niedrigen

Ausbeuten, die z. B. beim Trimeren 7% betrug, veranlaßten uns¹³⁾, nach einer verbesserten und allgemein anwendbaren Methode für die Darstellung einer homologen Reihe der cyclischen Oligoester zu suchen.

Für die Förderung der Arbeit danken wir dem *Gesamtverband der Textilindustrie in der Bundesrepublik Deutschland -- Gesamtextil e. V.*, Frankfurt/Main, der *Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V. (AIF)*, Köln, und dem *Bundesministerium für Wirtschaft*, Bonn (Forschungsvorhaben 1033). Ferner danken wir dem *Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen*, Düsseldorf, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg. Dem *Verband der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und seinen Mitgliedsfirmen danken wir für die Überlassung von Chemikalien im Rahmen der Hochschullieferungen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop der Fa. Bock, Bad Oeynhausen, ermittelt.

Die IR-Aufnahmen wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Mod. 21 mit NaCl-Prisma aufgenommen (KBr).

Die Molekulargewichte wurden mit einem thermoelektrisch arbeitenden Dampfdruckosmometer der Fa. Mechrolab, Modell 301 A, bestimmt.

Für die Fraktionierung der Produkte auf einer 80–120 cm langen Säule (Durchmesser 2.5–3 cm) von Sephadex G-10 und G-15 dienten Essigsäure/Wasser und Hexamethylphosphorsäuretriamid als Elutionsmittel.

Die cyclischen Oligoester wurden durch präparative Schichtchromatographie¹⁴⁾ (aufsteigend) auf 20 × 40 cm großen Glasplatten mit einer 1.5–2 mm dicken Kieselgelschicht (Kieselgel HF₂₅₄, E. Merck AG, Darmstadt), der der Fluoreszenzindikator zugemischt war, getrennt. Die cyclischen Verbindungen ließen sich durch das Fließmittel Benzol/Dioxan (10 : 1) oder Tetrachloräthan/Dioxan (10 : 1) von den linearen Anteilen trennen. Aus dem Trägermaterial wurden die einzelnen Substanzen mit Dioxan oder Dimethylformamid extrahiert.

1.4-Bis-[4-(4-hydroxy-butyloxy-carbonyl)-benzoyloxy]-butan, H-[B-T]₂B-H (1): Zu einem Gemisch von 90 g (1 Mol) *Butandiol-(1.4)* und 19.4 g (0.1 Mol) *Terephthalsäure-dimethylester* gibt man 2 g *Natriummethylat* (30proz.) und läßt bei 185° 30 Min. reagieren. Der Überschuß des Diols wird abgedampft und aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Wasser und Essigester (mehrmals) das Produkt isoliert. Ausb. 3–5%, Schmp. 138–140°, *R_F* (Benzol/Dioxan 1 : 1) 0.61.

C₂₈H₃₄O₁₀ (530.5) Ber. C 63.38 H 6.45

Gef. C 63.56 H 6.46 Mol.-Gew. 506 (Dioxan)

1.4-Bis-[4-benzyloxy-carbonyl)-benzoyloxy]-butan, BzIO-T-B-T-OBzl (2): 7.2 g *Terephthalsäure-monobenzylester-chlorid*¹⁴⁾ werden in 25 ccm absol. Dioxan mit 10 ccm *Pyridin* unter Rückfluß erhitzt. Unter Rühren tropft man 1.12 g *Butandiol-(1.4)* in 80 ccm absol. Dioxan zu und läßt 3 Stdn. reagieren. Nach dem Erkalten gibt man Wasser zu und filtriert das ausgefallene Produkt ab. Ausb. 5.3 g (65–70%), Schmp. 133–136° (Ligroin/Benzol 1 : 1), *R* (Benzol/Dioxan 10 : 1) 0.74, Kieselgel HF₂₅₄.

C₃₄H₃₀O₈ (566.5) Ber. C 72.07 H 5.33 Gef. C 71.92 H 5.31

¹³⁾ Siehe *H. Zahn* und *J. F. Repin*, Chem. Ber. **103**, 3041 (1970), nachstehend.

¹⁴⁾ *H. Halpaap*, Chemie-Ing. Techn. **35**, 488 (1963); *Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur* **89** 835 (1965).

1,4-Bis-[4-carboxy-benzoyloxy]-butan, HO-T-B-T-OH (3): Die Hydrierung von **2** wird in Dioxan bei 90° unter kräftigem Vibrieren ausgeführt. Als Katalysator dient *Palladium* (10% des Gewichtes von **2**). Nach beendeter Hydrogenolyse wird der Katalysator abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 259° (Zers.), R_F (Äthanol/Triäthylamin/Glykol 65:25:10) 0.45, Kieselgel HF₂₅₄.

$C_{20}H_{18}O_8$ (385.3) Ber. C 62.34 H 4.70 Gef. C 62.30 H 4.81

1,4-Bis-[4-chlorformyl-benzoyloxy]-butan, Cl-T-B-T-Cl (4): Zu 1.0 g **3** werden 20 ccm $SOCl_2$ gegeben. Unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit wird bei 50–60° solange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach völligem Abdampfen des Thionylchlorids i. Vak. wird der Rückstand zur Entfernung der letzten Spuren von $SOCl_2$ mehrmals mit absol. Benzol abgedampft. Ausb. 1.04 g (95%), sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 121–123°.

$C_{20}H_{16}Cl_2O_6$ (423.5)

Die Zusammensetzung des Säurechlorides wurde indirekt durch Umsetzung mit *m-Chloranilin* zu $ClC_6H_4NH-COC_6H_4CO-O-[CH_2]_4-O-COC_6H_4CO-NHC_6H_4Cl$ bestimmt; Schmp. 211–215° (Dioxan), R_F (Benzol/Dioxan 35:15) 0.86, Kieselgel HF₂₅₄.

$C_{32}H_{26}Cl_2N_2O_6$ (605.5) Ber. C 63.36 H 4.19 Cl 11.33 N 4.82

Gef. C 63.64 H 4.32 Cl 11.71 N 4.62

cyclo-Tetrakis-tetramethylenterephthalat, c[B-T-]4 (5): In 3.5 l *o*-Dichlorbenzol (150°) werden innerhalb von 30 Min. folgende äquimolare Lösungen unter kräftigem Rühren eingetropf:

a) 1.69 g **4** ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) + 250 ccm *o*-Dichlorbenzol,

b) 2.12 g **1** ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) + 1.06 g *Dimethylanilin* (Überschuß) + 10 ccm Hexamethylphosphorsäuretriamid¹⁵⁾ + 240 ccm *o*-Dichlorbenzol.

Bei gleicher Temp. wird noch 3.5 Stdn. nach dem Eintropfen weitergerührt. Anschließend wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit kaltem Wasser versetzt. Diese Lösung wird mehrere Stdn. bei 0° stehengelassen und gelegentlich kräftig geschüttelt. Das ausgefallene Produkt (0.95 g) wird mit Trichloräthylen solange extrahiert, bis der Rückstand (dünn-schichtchromatographisch) kein cyclisches Oligomeres mehr zeigt. Nach Eindampfen der Extrakte wird deren Rückstand mehrmals aus Dioxan bzw. Dimethylformamid umkristallisiert. Ausb. an sauberem Produkt 0.15 g (Nadeln). Schmp. 247–249°, R_F (Benzol/Dioxan 10:1) 0.63, Kieselgel HF₂₅₄.

$C_{48}H_{48}O_{16}$ (660.4) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 64.90 H 5.86

cyclo-Tris-äthylenterephthalat, c[G-T-]3 (6): 3.5 l *o*-Dichlorbenzol werden in einem Vierhalskolben unter Stickstoffatmosphäre auf 145–150° erhitzt. Dann tropft man innerhalb 1 Stde. die beiden folgenden Lösungen zu:

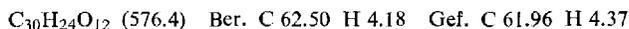
a) 1.58 g *Cl-T-G-T-Cl*⁶⁾ ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) + 250 ccm *o*-Dichlorbenzol,

b) 1.01 g *H-G-T-G-H* ($4 \cdot 10^{-3}$ Mol) + 1.06 g *Dimethylanilin* (Überschuß) + 10 ccm Hexamethylphosphorsäuretriamid + 240 ccm *o*-Dichlorbenzol.

Nach dem Eintropfen wird noch 3.5 Stdn. bei gleicher Temp. gerührt. Anschließend wird eingeeengt, der ölige Rückstand mit kaltem Wasser versetzt und einige Stdn. bei 0° stehengelassen. Die ausgefallene Substanz wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet (0.45 g). Das Produkt wird so lange mit Trichloräthylen extrahiert, bis dünn-schichtchromatographisch kein cyclischer Ester mehr nachgewiesen werden kann. Die Extrakte werden eingedampft und deren Rückstand in Dioxan/Trichloräthylen gelöst. Nach Zusatz von Äther

¹⁵⁾ Die Esterdiöle sind bei Raumtemperatur in *o*-Dichlorbenzol unlöslich, deshalb wurde eine Kombination aus *o*-Dichlorbenzol und Hexamethylphosphorsäuretriamid benutzt.

fällt das *cyclische Trimere* aus. Es wird aus Essigester, Benzol bzw. Dimethylformamid umkristallisiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren erhält man 0.16 g kristallines Material (7.9%), Schmp. 315–316°, R_F (Benzol/Dioxan 10:1) 0.45, Kieselgel HF₂₅₄.



Mol.-Gew. (in Dioxan) 561, 535, 568, 554 (Mittelwert 554.5).

cyclo-Tetrakis-äthylenterephthalat, $c[G-T]_4$ (7): Darstellung wie bei 6. Es werden zwei Ansätze mit $Cl-T-[G-T]_2Cl^{(6)}$ + $H-G-T-G-H$ (Konzentrationen $0.5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-3} Mol) durchgeführt. In beiden Fällen ist die Eintropfzeit 45 Min. bei 160–165°. Anschließend läßt man noch 3 Stdn. bei gleicher Temp. reagieren. Die in ähnlicher Weise wie bei 6 isolierten Rohprodukte werden folgendermaßen weiterverarbeitet:

Erster Ansatz: Das Rohprodukt wird zuerst mit Äthanol und danach mit n-Butanol extrahiert (Trennung von linearen Verbindungen) und der Rückstand chromatographisch untersucht. Das Rohprodukt wird aus Dioxan, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid umkristallisiert. Nach Gelfiltration des noch nicht einheitlichen Produktes an Sephadex G-10 mit Hexamethylphosphorsäuretriamid als Elutionsmittel wird eine Fraktion isoliert, deren Verdampfungsrückstand, mehrmals aus Dimethylformamid umkristallisiert, in büschelförmigen Nadeln kristallisiert. Schmp. 328–331°, R_F (Benzol/Dioxan 10:1) 0.40, Kieselgel HF₂₅₄.

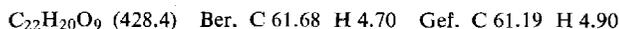
Zweiter Ansatz: Das Rohprodukt (0.45 g) wird solange mit Trichloräthylen extrahiert, bis der Rückstand kein Ringoligomeres mehr enthält. Die Extrakte werden eingedampft und der Rückstand aus Dioxan mehrmals umkristallisiert. Die Fraktionierung an Sephadex G-15 mit Hexamethylphosphorsäuretriamid als Elutionsmittel blieb ohne Erfolg. Die erhaltene Substanz (0.035 g) läßt sich jedoch schichtchromatographisch (Benzol/Dioxan 10:1) reinigen. Nach Eluieren und mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan wird ein kristallines Material erhalten, Schmp. 329–333°, R_F (Benzol/Dioxan 10:1) 0.40, Kieselgel HF₂₅₄.

$c[OCH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-T-G-T]$ (8): In 4 l *o*-Dichlorbenzol tropft man bei 152 bis 155° folgende Reaktionskomponenten innerhalb 1 Stde. ein:

a) 0.47 g *Diäthylenglykol* ($4.5 \cdot 10^{-3}$ Mol) + 1.19 g *Dimethylanilin* + 250 ccm *o*-Dichlorbenzol.

b) 1.77 g $Cl-T-G-T-Cl^{(6)}$ ($4.5 \cdot 10^{-3}$ Mol) + 250 ccm *o*-Dichlorbenzol.

Nach dem Eintropfen wird bei 155° weitere 3 Stdn. gerührt, dann das Lösungsmittel eingedampft, der Rückstand mit etwas Dioxan aufgenommen und anschließend mit viel Wasser versetzt. Die Mischung wird über Nacht bei 0° aufbewahrt. Das abfiltrierte Produkt wird mit Aceton/Äther (1:1) mehrmals geschüttelt, bis im Rückstand (0.66 g) dünnstichtchromatographisch kein cyclischer Ester mehr nachgewiesen werden kann. Das Lösungsmittel (Äther/Aceton) des Filtrats wird abgedampft und der erhaltene Rückstand mit Wasser/Aceton (4:1) gekocht und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand aus Wasser/Aceton (4:1) umkristallisiert. Bei der Gelfiltration an Sephadex G-10 (Eisessig/Wasser 65:35) werden fünf Fraktionen erhalten, von denen die vierte die Ringverbindung (nicht sauber) enthielt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und zweimaligem Zusatz von Aceton oder Eisessig/Wasser (65:35) erhält man einen Niederschlag, der mehrmals aus Aceton/Wasser (1:3) und Aceton/Äthanol/Wasser (1:1:6) umkristallisiert wird. Die chromatographisch einheitliche Substanz (0.018 g) kristallisiert in Form von Blättchen, die zwischen 173–179° schmelzen. R_F (Benzol/Dioxan 10:1) 0.40, Kieselgel HF₂₅₄.



Mol.-Gew. 414, 408 (Mittelwert 411) (in β,β,β -Trifluor-äthanol)