

Wolfgang Pfeiderer *) und Hans Deiss **)

Pteridine, XLII¹⁾

Eine neue Pteridinsynthese aus 4.5-Dihalogen-uracilen und Äthylendiaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart und dem Fachbereich Chemie der Universität Konstanz

(Eingegangen am 21. Oktober 1970)

■
Eine neue Synthesemöglichkeit für Pteridin-Derivate besteht in der Umsetzung von 4.5-Dihalogen-uracilen mit Äthylendiamin-Derivaten. *pK*-Werte und UV-Spektren der synthetisierten Verbindungen werden angegeben.

Pteridines, XLII¹⁾

A New Pteridine Synthesis from 4.5-Dihalouracils and Ethylenediamines

A new approach for the synthesis of pteridine derivatives from 4.5-dihalouracils and ethylenediamines is described. *pK* values and u. v. absorption spectra of the synthesized products have been determined.

■
Für die Synthese von Pteridinen stehen prinzipiell zwei Wege offen — die Anellierung eines Pyrazin- an einen Pyrimidinring sowie die formale Umkehr dieses Aufbauprinzips²⁾. Da mit der Kondensation zwischen 4.5-Diamino-pyrimidinen und 1.2-Dicarbonylverbindungen, der sogenannten *Isay*-Reaktion³⁾ und deren Varianten, die besten Ergebnisse erzielt werden, haben andere Synthesemöglichkeiten für den bicyclischen Stickstoffheterocyclus nur untergeordnete Bedeutung erlangt.

Um diese Möglichkeiten zu erweitern, haben wir die Umsetzungen von 4.5-Dihalogen-uracilen⁴⁾ mit Äthylendiaminen untersucht. Als Gewähr für einen positiven Reaktionsverlauf in Richtung auf 5.6.7.8-Tetrahydro-lumazine diene die hohe Reaktivität des 4-Halogenatoms im Uracilsystem^{5,6)} sowie die erstaunliche Reaktionsbereitschaft der „aromatischen“ 5-Halogenatome in den entsprechenden 4-Alkyl-

*) Neue Anschrift: Fachbereich Chemie, Univ. Konstanz.

**) Teil der Dissertation *H. Deiss*, Univ. Stuttgart 1965.

1) XLI. Mittel.: *H. Rokos* und *W. Pfeiderer*, Chem. Ber. **104**, 770 (1971), vorstehend.

2) Zusammenfassungen: *A. Albert*, Quart. Rev. **6**, 197 (1952); *W. Pfeiderer*, Angew. Chem. **75**, 993 (1963); *R. C. Elderfield* in *Heterocyclic Compounds*, Vol. 9, S. 1, John Wiley and Sons, New York 1967.

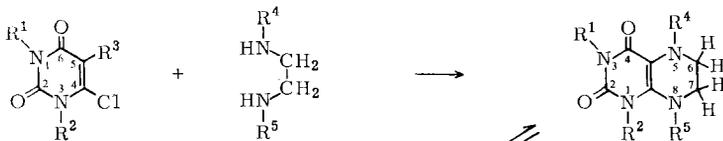
3) *O. Isay*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 250 (1906); *A. Albert*, Quart. Rev. **6**, 225 (1952).

4) *W. Pfeiderer* und *H. Deiss*, Israel J. Chem. **6**, 603 (1968).

5) *W. Pfeiderer* und *K. H. Schündehütte*, Liebigs Ann. Chem. **612**, 158 (1958).

6) *W. Pfeiderer* und *H. Ferch*, Liebigs Ann. Chem. **615**, 52 (1958).

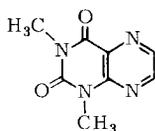
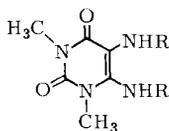
amino-1.3-dimethyl-uracilen^{7,8)} gegenüber nucleophilen Agentien. Man darf anhand dieser Befunde erwarten, daß zunächst die 4-Stellung nucleophil angegriffen wird, gefolgt von einer entsprechenden Ringschlußreaktion mit dem benachbarten Halogenatom.



	R ¹	R ²	R ³
1	CH ₃	CH ₃	Cl
2	CH ₃	CH ₃	Br
3	CH ₃	CH ₃	J
4	CH ₃	H	Cl
5	H	H	Cl

	R ⁴	R ⁵
6	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
7	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
8	n-C ₄ H ₉	H
9	H	H

	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵
10	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
11	CH ₃	H	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂
13	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
15	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
16	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	H
17	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉
18	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	H
19	CH ₃	CH ₃	H	H



22

	R
20	CH ₂ CH ₂ OH
21	C ₆ H ₅

4.5-Dichlor-1.3-dimethyl-uracil (**1**) reagiert mit *N,N'*-Dibenzyl-äthylendiamin (**6**) bei mehrstündigem Kochen in äthanolischer Lösung glatt zum 1.3-Dimethyl-5.8-dibenzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**10**), ohne daß das als Zwischenprodukt vermutete 5-Chlor-4-[*N*-(2-benzylamino-äthyl)-benzylamino]-1.3-dimethyl-uracil nachgewiesen oder gar isoliert werden konnte. Erhitzten äquivalenter Mengen an **1** und **6** in Äthanol bei Gegenwart von Triäthylamin führte ebenso sofort zum cyclischen Endprodukt wie auch die entsprechende Umsetzung im tiefsiedenden Methanol. Auch eine Variation des Halogenatoms in 5-Stellung brachte keine neuen Aspekte, da sowohl das 4-Chlor-5-brom- (**2**) als auch das 4-Chlor-5-jod-1.3-dimethyl-uracil (**3**) mit **6** direkt zu **10** reagierte. Die etwas geringeren Ausbeuten an Endprodukt gehen dabei nicht auf die unterschiedliche Halogensubstitution in 5-Stellung zurück, sondern liegen in gewissen Isolierungsgeschwindigkeiten begründet. Bei der analogen Umsetzung von 4.5-Dichlor-1-methyl-uracil (**4**) zeigte sich die infolge Anionbildung erwartete verminderte nucleophile Austauschbarkeit der Halogenatome schon sehr

⁷⁾ H. Bredereck, H. Herlinger und W. Resemann, Chem. Ber. **93**, 236 (1960).

⁸⁾ L. Hertelt, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1961.

deutlich, denn Kochen in äthanolischer Lösung führte lediglich zur Salzbildung. Erst Erhitzen auf 150° im Bombenrohr führte in mäßiger Ausbeute zum 3-Methyl-5.8-dibenzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**11**). Der Versuch, das 4.5-Dichlor-uracil (**5**) in gleicher Weise zur Reaktion zu bringen, blieb dann jedoch ohne Erfolg.

Mit *N*-Methyl-*N'*-benzyl-äthylendiamin (**7**) lieferte **1** die auf Grund der unsymmetrischen Struktur der Diaminkomponente erwarteten beiden Isomeren, das 1.3.5-Trimethyl-8-benzyl- (**12**) und 1.3.8-Trimethyl-5-benzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**13**). Ihre Strukturzuordnung wurde in der Weise durchgeführt, daß das als Hauptprodukt isolierte höherschmelzende Isomere einer hydrogenolytischen Entbenzylierung an Pd/Aktivkohle unterworfen wurde. Es resultierte hieraus ein gegen Luftsauerstoff wiederum beständiges Tetrahydrolumazin-Derivat, was eindeutig für eine Methylsubstitution am N-5 gemäß **14** spricht. Das isomere 1.3.8-Trimethyl-tetrahydro-lumazin **15** wäre unter den Aufarbeitungs- und Reinigungsbedingungen zu dem entsprechenden 7.8-Dihydro-Derivat oxydiert worden.

Diese Tatsachen müssen auch dafür verantwortlich gemacht werden, daß bei der Reaktion zwischen **1** und *N*-Butyl-äthylendiamin (**8**) nur *ein* stabiles Tetrahydro-lumazin-Derivat isoliert werden konnte, dem wir die 1.3-Dimethyl-5-butyl-Struktur **16** zuschreiben. Die im Reaktionsfiltrat chromatographisch nachweisbaren fluoreszierenden Substanzen stellen aller Wahrscheinlichkeit nach Oxydationsprodukte des primär gebildeten 1.3-Dimethyl-8-butyl-tetrahydro-lumazins **17** dar.

Schließlich haben wir **1** auch mit Äthylendiamin (**9**) in Äthanol umgesetzt und nach Aufarbeitung mittels Chloroformextraktion 1.3-Dimethyl-lumazin (**22**)⁹⁾ mit 15% Ausbeute erhalten. Engt man jedoch die Reaktionslösung nach beendeter Reaktion rasch im Vakuum zur Trockne ein und versetzt den Rückstand mit Acetanhydrid, so läßt sich das oxydationsstabile 1.3-Dimethyl-5-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**18**) mit 60% Reinausbeute isolieren, was eindeutig für die intermediäre Bildung des 1.3-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazins (**19**) spricht. **18** ist ferner aus **22** durch katalytische Reduktion mit Pt/H₂ und anschließende Acetylierung synthetisierbar.

Dem allgemeinen Reaktionsverhalten der 4.5-Dichlor-uracile zufolge tritt mit primären Aminen zweifache Substitution in 4- und 5-Stellung ein. **1** lieferte mit Colamin und auch Anilin die entsprechenden 4.5-bis-substituierten 1.3-Dimethyl-uracile **20** und **21**.

Die weitere Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen erfolgte durch ihre auf spektrophotometrischem Wege bestimmten basischen pK_a -Werte sowie die hierauf basierenden UV-Spektren von Kation- und Neutralformen (Tab.). Erwartungsgemäß zeigen sich in den Basenstärken und den UV-Absorptionen keine prinzipiellen Unterschiede zwischen den 5.6.7.8-Tetrahydro-lumazinen und den 4.5-Bis-alkyl-amino-1.3-dimethyl-uracilen, da erstere als die cyclischen Analoga letzterer angesehen werden können. Kleine Differenzen in den Spektren wie etwa die zusätzliche Schulter bei den Neutralmolekülen von **10**, **12** und **13** im kurzwelligen Absorptionsgebiet sowie die schwache hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande bei **14** und **16** deuten auf geringe Unterschiede in der Molekülgestalt hin.

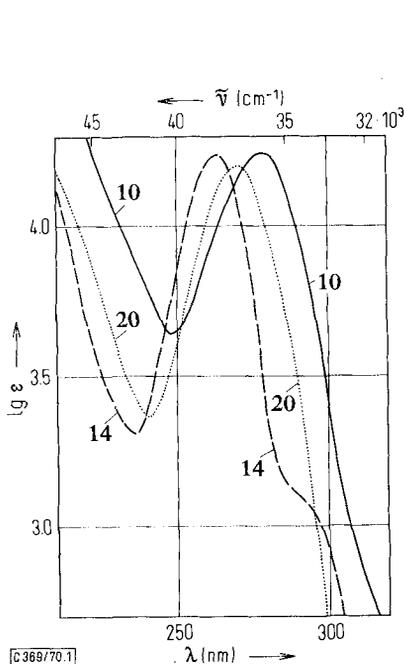
⁹⁾ W. Pfleiderer, Chem. Ber. **90**, 2582 (1957).

Physikalische Konstanten von 5.6.7.8-Tetrahydro-lumazinen und 4.5-bis-amino-substituierten 1.3-Dimethyl-uracilen

	pK_a -Werte*) in Wasser, 20°	UV-Absorptionen		pH	Molekül- art**)
		λ_{max} μ	$\lg \epsilon_{max}$		
1.3-Dimethyl-5.8-dibenzyl-5.6.7.8-tetra- hydro-lumazin (10)	3.08 \pm 0.05	278	4.24	0.0	+
		[235] 301 [4.05] 4.03	6.0	0	
3-Methyl-5.8-dibenzyl-5.6.7.8-tetra- hydro-lumazin (11)	4.00 + 0.1	268	4.30	0.0	+
		295	4.07	6.0	0
1.3.5-Trimethyl-8-benzyl-5.6.7.8-tetra- hydro-lumazin (12)	3.78 \pm 0.07	276	4.23	1.0	+
		[235] 298 [3.96] 4.03	6.0	0	
1.3.8-Trimethyl-5-benzyl-5.6.7.8-tetra- hydro-lumazin (13)	3.34 \pm 0.04	277	4.21	1.0	+
		[235] 302 [3.98] 3.98	6.0	0	
1.3.5-Trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro- lumazin (14)	4.93 \pm 0.04	263	4.23	0.0	+
		286	4.10	8.0	0
1.3-Dimethyl-5-butyl-5.6.7.8-tetra- hydro-lumazin (16)	5.15 \pm 0.05	263	4.23	0.0	+
		287	4.07	8.0	0
4.5-Bis-[2-hydroxy-äthylamino]-1.3-di- methyl-uracil (20)	3.95 \pm 0.01	270	4.19	0.0	+
		288	4.11	7.0	0
4.5-Bis-methylamino-1.3-dimethyl- uracil	4.89 \pm 0.03	270	4.15	2.0	+
		288	4.10	7.0	0
4-Amino-5-dimethylamino-1.3-dimethyl- uracil	3.82 \pm 0.02	262	4.22	1.0	+
		[240] 275 [3.62] 4.10	7.0	0	
4.5-Dianilino-1.3-dimethyl-uracil (21)	12.58 \pm 0.1	238	4.24	4.19	5.0
		304	4.16	14.0	—

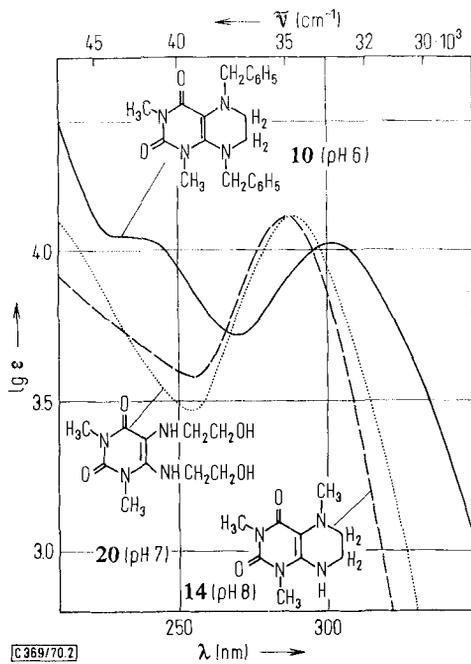
*) Spektrophotometrisch nach B. N. Mattoo, Trans. Faraday Soc. 54, 19 (1958), bestimmt.

***) + = Kation, 0 = Neutalmolekül, — = Monoanion.



Abbild. 1

Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren der Kationen von 10 — (pH 0), 14 --- (pH 0) und 20 (pH 0)



Abbild. 2

Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren der Neutalmoleküle von 10 — (pH 6), 14 --- (pH 8) und 20 (pH 7)

Herrn Prof. Dr. H. Brederick danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner gilt unser Dank den chem.-techn. Assistentinnen Fräulein M. Schraner für geschickte experimentelle Hilfe und Frau M. Bischler für die Aufnahme und Bestimmung der physikalischen Daten.

Beschreibung der Versuche

1.3-Dimethyl-5.8-dibenzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (10)

a) 1.05 g 4.5-Dichlor-1.3-dimethyl-uracil (**1**)⁴⁾ werden mit 3.6 g *N,N'*-Dibenzyl-äthylendiamin (**6**) in 50 ccm Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engt zur Trockne ein, versetzt mit 50 ccm Wasser und säuert mit Salzsäure auf pH 4–5 an. Es wird zum Sieden erhitzt und heiß vom Ungelösten abfiltriert (1.1 g). Aus 10 ccm Äthanol 0.75 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 156–157°.

$C_{22}H_{24}N_4O_2$ (376.4) Ber. C 70.18 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.26 H 6.42 N 15.05

b) Wie vorstehend aus 1.26 g 4-Chlor-5-brom-1.3-dimethyl-uracil (**2**)⁴⁾ und 3.6 g **6** in Äthanol. Ausb. 0.70 g (37%) farblose Kristalle vom Schmp. 156–157°.

c) Wie unter a) aus 1.5 g 4-Chlor-5-jod-1.3-dimethyl-uracil (**3**)⁴⁾ und 3.6 g **6** in Äthanol. Das braunrote Rohprodukt (0.8 g) wird mit wäbriger KJ-Lösung gewaschen und dann aus 5.5 ccm Äthanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (21%) farblose Kristalle vom Schmp. 156–157°.

3-Methyl-5.8-dibenzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**11**): 0.98 g 4.5-Dichlor-1-methyl-uracil (**4**)⁴⁾ und 3.6 g **6** werden in 30 ccm absol. Äthanol im Bombenrohr 2.5 Stdn. auf 110° und dann noch 45 Min. auf 150° erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab (0.5 g), kocht in 5 ccm Äthanol auf, filtriert vom Ungelösten ab (0.12 g) und sammelt nach Stehenlassen des Filtrates im Eisschrank die abgeschiedenen Kristalle. Nach erneuter Umkristallisation aus wenig Äthanol Ausb. 0.25 g (14%) farblose Kristalle vom Schmp. 214–215°.

$C_{21}H_{22}N_4O_2$ (362.4) Ber. C 69.59 H 6.12 N 15.46 Gef. C 69.58 H 6.30 N 15.31

1.3.5-Trimethyl-8-benzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**12**): 2.63 g **1** werden in 50 ccm absol. Äthanol mit 6.25 g *N*-Methyl-*N'*-benzyl-äthylendiamin versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engt zur Trockne ein, nimmt in wenig Wasser auf und neutralisiert mit 0.1 *n* HCl. Anschließend wird kontinuierlich mit Chloroform mehrere Stdn. extrahiert. Der Chloroformextrakt wird mit Aktivkohle behandelt, getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Der sirupöse Rückstand wird beim Behandeln mit Äther kristallin. Man stellt über Nacht in den Eisschrank, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Wasser/Äthanol (5:1) um. Ausb. 0.90 g (24%) farblose glitzernde Kristalle vom Schmp. 156–157°.

$C_{16}H_{20}N_4O_2$ (300.4) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 64.36 H 6.89 N 18.41

1.3.8-Trimethyl-5-benzyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**13**): Aus dem Filtrat vorstehender Umkristallisation läßt sich durch partielles Einengen eine zweite Fraktion gewinnen, welche nach erneuter fraktionierter Umkristallisation aus Wasser/Äthanol ein chromatographisch einheitliches und von **12** verschiedenes Reaktionsprodukt liefert. Ausb. 0.12 g (3%) farblose Kristalle vom Schmp. 135°.

$C_{16}H_{20}N_4O_2$ (300.4) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 64.12 H 6.45 N 18.51

1.3.5-Trimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (**14**): 0.35 g **12** werden in 50 ccm 5proz. Essigsäure aufgenommen, 1 g Pd/Aktivkohle-Katalysator¹⁰⁾ zugegeben und dann bis zur Aufnahme

¹⁰⁾ W. Pfeiderer und F. Sagi, Liebigs Ann. Chem. **673**, 81 (1964).

der ber. Menge H_2 in der Schüttel-Ente hydriert. Nach 3 Tagen wird vom Katalysator abgesaugt und dieser dreimal mit je 50ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne eingengt. Der Rückstand gibt aus wenig Äthanol 0.10 g (41%) farblose Kristalle vom Schmp. 265–266° (Zers.).

$C_9H_{14}N_4O_2$ (210.2) Ber. C 51.42 H 6.71 N 26.65 Gef. C 51.45 H 6.68 N 26.63

1.3-Dimethyl-5-butyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (16): 3.2 g **1** werden in 50 ccm absol. Äthanol mit 4.0 g *N-Butyl-äthylendiamin* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engt zur Trockne ein, nimmt in 50 ccm Wasser auf und neutralisiert mit 0.1 *n HCl*. Die wäbr. Lösung wird über Nacht kontinuierlich mit Chloroform extrahiert, der Auszug zur Trockne eingengt und der Rückstand aus wenig Äthanol fraktioniert umkristallisiert. Die bei 0° erhaltene erste Fraktion ist ein Gemisch mehrerer Substanzen, während die nach Einengen des Filtrates auf wenige ccm gewonnene zweite Fraktion (0.46 g) nur geringe Verunreinigungen aufweist. Man kristallisiert aus 4 ccm Äthanol mit Aktivkohle um. Ausb. 0.22 g (6%) farblose Kristalle vom Schmp. 155–157°.

$C_{12}H_{20}N_4O_2$ (252.3) Ber. C 57.11 H 7.99 N 22.21 Gef. C 56.87 H 8.06 N 22.24

1.3-Dimethyl-5-acetyl-5.6.7.8-tetrahydro-lumazin (18)

a) 1.6 g **1** werden mit 2 g *Äthylendiamin* in 40 ccm absol. Äthanol 15 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Man engt i. Vak. zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 40 ccm *Acetanhydrid* auf und saugt densich zunächst abscheidenden Niederschlag von Äthylendiaminhydrochlorid (0.7 g) ab. Im Filtrat kristallisieren bei Raumtemp. allmählich 1.6 g Rohprodukt aus. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in 15 ccm Äthanol aufgenommen, die Lösung nach Behandlung mit Aktivkohle gekühlt, der Niederschlag gesammelt und dann zweimal aus Äthanol umkristallisiert (0.14 g). Die 1.74 g Rohprodukt werden nochmals aus 40 ccm absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 271–272°.

b) 1.9 g *1.3-Dimethyl-lumazin (22)* werden in 80 ccm Wasser mit 0.1 g Adams-Katalysator PtO_2 versetzt und dann bei Raumtemp. in der Schüttel-Ente mit H_2 hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wird noch 1 Stde. weitergeschüttelt, vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Der sirupöse Rückstand wird mit 30 ccm *Acetanhydrid* versetzt, wobei zunächst Auflösung und dann Abscheidung eines Niederschlages erfolgt. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab (1.7 g) und gewinnt durch Einengen des Filtrates eine zweite Fraktion (0.3 g). Aus 50 ccm Äthanol mit Aktivkohle 1.45 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 271–272°.

$C_{10}H_{14}N_4O_3$ (238.2) Ber. C 50.42 H 5.92 N 23.52 1 *N-Acetyl* 18.06
Gef. C 50.38 H 5.89 N 23.41 *N-Acetyl* 17.72

4.5-Bis-[2-hydroxy-äthylamino]-1.3-dimethyl-uracil (20): 2.1g **1** werden in einer Mischung von 8 ccm Wasser und 7 g *Colamin* 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man engt i. Vak. zur Trockne ein, nimmt in Wasser auf und extrahiert einen Tag kontinuierlich mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird eingengt und der Rückstand zweimal aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (39%) farblose Kristalle vom Schmp. 98–99°.

$C_{10}H_{18}N_4O_4$ (258.3) Ber. C 46.50 H 7.02 N 21.69 Gef. C 46.30 H 7.03 N 21.53

4.5-Dianilino-1.3-dimethyl-uracil (21): 1.6 g **1** werden mit 20 ccm frisch dest. *Anilin* $5\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man zieht das Anilin ab, kocht den Rückstand mit 50 ccm Wasser auf und dekantiert von der violettfarbenen Schmiere. Die Lösung der Schmiere in 12 ccm Äthanol wird mit Aktivkohle behandelt und dann zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt (0.7 g). Zur weiteren Entfernung der violetten Beimengungen wird noch zweimal aus

Äthanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (18%) farblose glitzernde Kristalle vom Schmp. 192–193°.

$C_{18}H_{18}N_4O_2$ (322.4) Ber. C 67.06 H 5.63 N 17.38 Gef. C 66.89 H 5.67 N 17.22

*1,3-Dimethyl-lumazin (22)*⁹⁾: 1.05 g **I** werden mit 2 g *Äthylendiamin* in 30 ccm absol. Äthanol unter Stickstoff 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engt zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, neutralisiert und extrahiert dann kontinuierlich mehrere Stdn. mit Chloroform. Durch Einengen des Extraktes werden 0.75 g Rückstand erhalten, welcher neben **22** noch zwei weitere im Chromatogramm fluoreszierende Substanzen enthält. Es wird zweimal fraktioniert aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (15%) farblose Kristalle vom Schmp. 199–201° (Lit.⁹⁾: 200°). Die Substanz zeigt im Misch-Schmp. mit authent. Material keine Depression und stimmt auch im chromatographischen Vergleich überein.

[369/70]