

# Polarographische Untersuchungen an Xanthocillin

VON K. SCHWABE und N. KANISS

Mit 6 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Die polarographische Untersuchung des Antibioticums Xanthocillin ergab zwei charakteristische Stufen bei  $-1,97$  V und  $-2,23$  V gegen die Normalcalomelektrode in  $\frac{m}{10}$  Tetraäthylammoniumhydroxydlösung, die sich zu seiner quantitativen Bestimmung eignen. Auch in  $\frac{m}{10}$  Lithiumhydroxydlösung wird eine analytisch verwertbare Stufe bei  $-2,03$  V erhalten. Die X und Y-Komponente des Xanthocillins unterscheiden sich polarographisch nicht. Bei der Reduktion werden insgesamt 2 Elektronen aufgenommen. Der Reduktionsmechanismus wurde diskutiert.

## Einleitung

Das Antibioticum Xanthocillin<sup>1)</sup> stellt einen kristallinen, gelben Körper dar, der aus dem Mycel eines speziellen Stammes von *Penicillium notatum* gewonnen wird und auf Grund seiner therapeutischen Eigenschaften<sup>2) 3)</sup> Eingang in die Human- und Veterinärmedizin gefunden hat<sup>4) 5) 6)</sup>.

Das technisch gewonnene Xanthocillin besteht aus mehreren, chemisch wahrscheinlich eng verwandten Komponenten, von denen zwei, die Hauptkomponente Xanthocillin X (zu etwa 70% im Xanthocillin) und die Nebenkomponeute Xanthocillin Y (zu etwa 30% im Xanthocillin) auf chromatographischem Wege isoliert wurden<sup>7)</sup>. Die Isolierung von Xanthocillin Z, das nur in sehr geringer Menge vorkommt, ist noch nicht gelungen. Beide Komponenten sind Phenole, die sich mit charak-

<sup>1)</sup> W. ROTHE, Pharmazie **5**, 190 (1950).

<sup>2)</sup> R. BEIERSDORF u. W. AHRENS, Pharmazie **8**, 796 (1953).

<sup>3)</sup> R. BEIERSDORF u. W. AHRENS, Dtsch. Ges. Wes. **9**, 805 (1953).

<sup>4)</sup> B. POSTATNY, Deutsche Stomatologie **2**, 228 (1952).

<sup>5)</sup> S. LEHNERT, Zahnärztl. Welt **8**, 55 (1953).

<sup>6)</sup> E. SIEBER u. F. BANDMANN, Z. f. Ges. Inn. Med. **14**, 621 (1953).

<sup>7)</sup> N. KANISS, Pharmazie **9**, 203 (1954).

teristischer Farbe in Alkali lösen: Die X-Lösung erscheint intensiv gelb gefärbt, die Y-Lösung rotbraun. Durch elektrometrische Titration konnte die Existenz zweier schwach saurer, offensichtlich phenolischer Gruppen beim Xanthocillin X dargetan werden<sup>8)</sup>. In der alkalischen Lösung des natürlichen Gemisches beider Xanthocilline stellt sich der entsprechende Mischfarbton ein. Auf dieser Grundlage wurde eine quantitative, photometrische Bestimmungsmethode aufgebaut, die für Xanthocillin X allein recht gute Ergebnisse ermöglicht, für die Bestimmung des Komplexes, wie er in den Handelspräparaten vorliegt, allerdings mit einer Fehlerbreite von  $\pm 10\%$  behaftet ist<sup>9)</sup>.

Das Molekulargewicht für Xanthocillin X ergibt sich nach der von ROTHE ermittelten Bruttoformel  $C_{18}H_{14}O_2N_2$  zu 290 und konnte durch kryoskopische Messungen bestätigt werden<sup>1)</sup>.

Mit den vorliegenden Untersuchungen sollten die Voraussetzungen für eine quantitative polarographische Bestimmungsmethode für Xanthocillin, also der Summe der Komponenten geschaffen werden. Die polarographische Reduktion wurde zunächst an Xanthocillin X näher studiert, da Xanthocillin Y nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stand.

### Versuchstechnik

Alle polarographischen Messungen wurden an einem HEYROVSKY-Polarographen Typ V 103, Baujahr 1951, bei  $25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Tropfkapillare hatte einen Durchmesser von 0,03 mm und die Tropfzeit betrug 3,25 sec/Tropfen bei offenem Stromkreis. Als Gegenelektrode diente eine n-Calomel-Elektrode. Die Galvanometerempfindlichkeit war  $4 \cdot 10^{-9}$  A. Die Meßzelle hatte die früher beschriebene Form<sup>10)</sup>.

Alle polarographischen Aufnahmen wurden mit einer Empfindlichkeit  $E = 1:50$  gemacht. Der Papiervorschub der Registriertrommel betrug 19,45 mV/mm (durch Eichung mittels der Thalliumstufe gefunden). Zur Arbeitsmethodik sei noch gesagt, daß meist ein  $\text{cm}^3$  alkoholischer Xanthocillin X-Stammlösung (mit 1,74 mg Xanthocillin X) zu 5  $\text{cm}^3$  0,1 m Leitelektrolyt gegeben wurde, das entsprach einem Xanthocillin X-Gehalt von  $0,29 \text{ mg/cm}^3$ , also genau 0,001 m. Der Luftsauerstoff wurde mittels Durchleiten von Stickstoff entfernt. Alle benützten Chemikalien waren pro analysi oder purissimum. Zur Ermittlung des

<sup>8)</sup> M. KANISS, Zur physikalischen Chemie von Xanthocillin, einem neuen Antibioticum, Dissertation Dresden 1953.

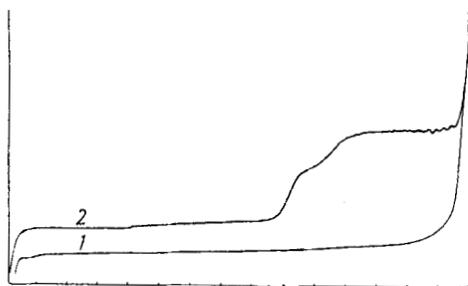
<sup>9)</sup> F. FREUDE u. N. KANISS, Pharmazie **9**, 198 (1954).

<sup>10)</sup> K. SCHWABE u. H. BERG, Z. Elektrochem. **56**, 952 (1952).

Halbstufenpotentials und der Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe stand ein auf chromatographischem Wege gewonnenes und zweimal aus Aceton umkristallisiertes Xanthocillin X zur Verfügung<sup>7)</sup>.

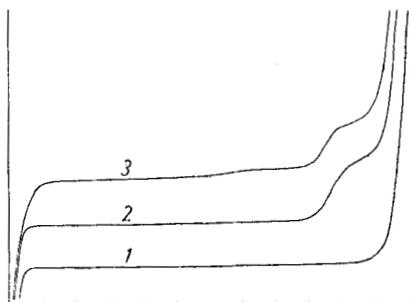
### Versuchsergebnisse

In wäßriger Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung (TetOH) gibt Xanthocillin X (künftig auch mit X bezeichnet) auf der Stromspannungskurve zwei charakteristische Stufen mit  $\pi_{\frac{1}{2}} = -1,97$  Volt und  $\pi_{\frac{1}{2}} =$



Polarogramm Nr. 1:

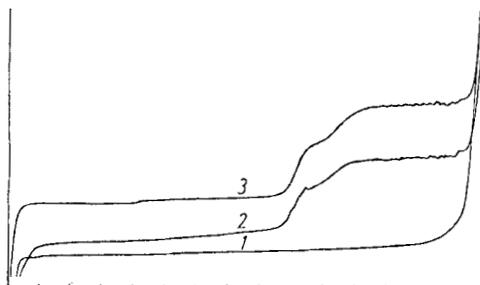
1. 0,1 m TetOH in Wasser
  2. 0,001 m X in 0,1 m TetOH in Wasser
- E = 1:50; T = 25° C



Polarogramm Nr. 2:

1. 0,1 m LiOH in Wasser
  2. 0,001 m X in 0,1 m LiOH in Wasser
  3. 0,001 m Y in 0,1 m LiOH in Wasser
- E = 1:50; T = 25° C

-2,23 Volt gegen die Normalcalomelektrode, von denen die erste einen wesentlich steileren Anstieg als die zweite besitzt (s. Polarogramm Nr. 1). Beide Stufen haben nahezu die gleiche Höhe.



Polarogramm Nr. 3:

1. 0,1 m TetOH in Wasser
  2. 0,001 m Y in 0,1 m TetOH in Wasser
  3. 0,001 m X in 0,1 m TetOH in Wasser
- E = 1:50; T = 25° C

In wäßriger 0,1 m Lithiumhydroxyd-Lösung wird, wie zu erwarten war, nur die erste Hälfte der X-Doppelstufe in TetOH erhalten. Die zweite Hälfte fällt schon in den Stromanstieg der Lithiumabscheidung. Hierbei ist das HSP = -2,03 Volt, also 0,06 Volt negativer als in TetOH (s. Polarogramm Nr. 2). Sowohl in wäßrigem TetOH als auch in LiOH war die Stufenform be-

sonders günstig. Analytisch schwer auswertbare Stufen ergaben sich in alkoholischer Lithiumchloridlösung, in alkoholischer Ammoniaklösung und in Natronlauge.

Die Stufenhöhe ist in TetOH von 0,0001 m bis 0,001 m streng proportional der Konzentration (s. Abb. 1), während sie darüber hinaus von der Geraden abweicht. Dasselbe gilt für die Stufenhöhe in wäßriger Lithiumhydroxydlösung (s. Abb. 2). Den quantitativen Messungen wurden diese Eichkurven zugrunde gelegt.

Der Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe beträgt im Temperaturbereich von 20 bis 30° C = 1,8%/° C und entspricht damit dem Wert eines normalen Depolarisators. Aus der in Abb. 3 wiedergegebenen Abhängigkeit des HSP der ersten X-Stufe in Li-Acetat-Puffer vom  $p_H$ -Wert ist zu ersehen, daß von  $p_H = 12$  bis  $p_H = 6,5$  der  $p_H$ -Wert nur einen sehr geringen Einfluß auf das HSP ausübt, während es unterhalb  $p_H = 6,5$  merklich positiver wird. Die Stufenhöhe und -form bleibt von  $p_H$  10,3 bis 5,6 unverändert. Von  $p_H$  6,2 an abwärts wird die ursprünglich schräglauende

X-Stufe plötzlich steiler, ohne ihre Höhe zu ändern. Bei  $p_H$  5,5 geht diese steile Stufe in eine Doppelstufe über, deren Höhe anormal ansteigt, um unterhalb  $p_H$  5,1 nicht mehr meßbare Werte zu erreichen. Bei steigendem X-Zusatz zur Pufferlösung mit  $p_H$  5,65 steigt zunächst die Höhe der Vorstufe gering an, um bald ihren Wert trotz wachsender X-Konzentration nicht mehr zu ändern, während die Höhe der Hauptstufe proportional der X-Konzentration zunimmt. Wahrscheinlich haben wir es also bei der Vorstufe mit einer Adsorptionsstufe zu tun.

Nach Kenntnis der Doppelstufe des Xanthocillin X in wäßriger TetOH-Lösung, sowie deren Konzentrationsproportionalität, wurde

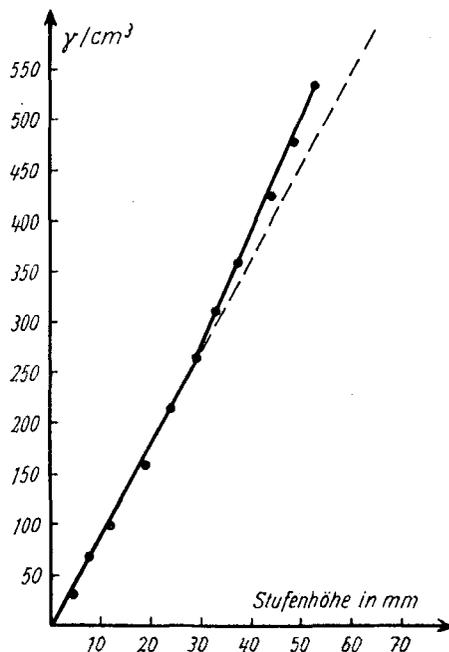


Abb. 1. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration an Xanthocillin X in 0,1 m TetOH in Wasser. (E = 1:50; T = 25° C)

der Versuch gemacht, Xanthocillin X in dem für die Handelspräparate ausschließlich verwendeten Xanthocillin-Gemisch polarographisch zu bestimmen. Hierbei ergab sich eine Stufengleichheit zwischen der Komponente X und dem „Xanthocillin-Komplex“.

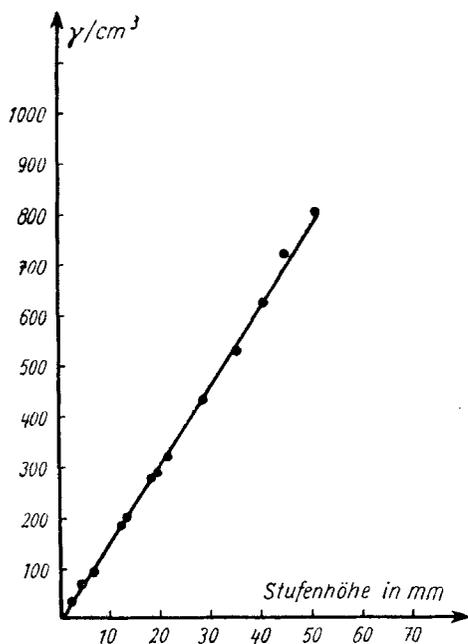


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration an Xanthocillin X in 0,1 m LiOH in Wasser. (E = 1:50; T = 25° C)

Die Reduktionsstufe in beiden Leitelektrolyten ist nahezu identisch mit der von X (Polarogramme Nr. 2 und 3). Sie unterscheidet sich qualitativ nur darin, daß sie eine bei etwa  $-1,4$  Volt beginnende kleine, flach verlaufende Vorstufe aufweist, die im Xanthocillin-Komplex, wenn auch mit

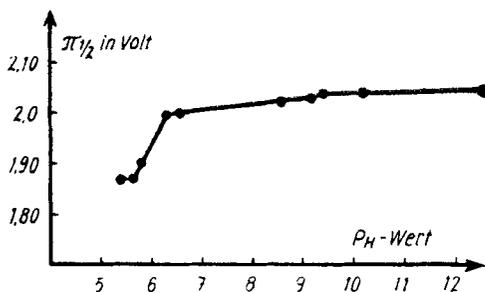


Abb. 3. pH-Abhängigkeit des HSP in wäßrig-alkoholischem Li-Acetattuffer

geringerer Höhe, ebenfalls wiederkehrt. Die für Xanthocillin Y ermittelten Daten sind in Tabelle 1 vergleichsweise denen von Xanthocillin X gegenübergestellt.

Bei der Auswertung wurde die Höhe der bei  $-1,4$  Volt beginnenden Vor-

stufe mit zur Gesamtstufe gezählt, worauf unten noch zurückzukommen sein wird.

Das HSP von Y ist durchschnittlich nur um 0,01 Volt edler als das von X. Größere Unterschiede ergeben sich in der Stufenhöhe. In TetOH beträgt die Y-Stufe nur etwa 81,5% der X-Stufe und in LiOH etwa nur 77,5%. Be-

Tabelle 1

	$\pi_{\frac{1}{2}}$ Volt	Stufenhöhe in mm
0,001 m y in 0,1 m TetOH	-2,00	26,0
0,001 m x in 0,1 m TetOH	-2,01	32,0
0,001 m y in 0,1 m LiOH	-2,02	15,3
0,001 m x in 0,1 m LiOH	-2,03	19,8

rechnet man aus den vorliegenden Daten für X und Y die Stufenhöhe einer Mischung beider Komponenten im Verhältnis 75:25, wie das für den „Xanthocillin-Komplex“ et-

wa zutrifft, so ergibt sich für eine 0,001 m-Lösung in wäßrigem TetOH eine theoretische Stufenhöhe von 30,5 mm gegenüber der für die X-Komponente gefundenen von 32,0 mm und in wäßrigem LiOH eine solche von 18,7 mm gegenüber 19,8 mm. Aus den Eichkurven würde man in beiden Fällen statt  $290 \gamma/\text{cm}^3$  nur  $280 \gamma/\text{cm}^3$  ablesen, was einem Fehler von 3,45% entspricht. Der mittlere Fehler bei der Bestimmung des Xanthocillin-komplexes unter Zugrundelegung der Eichkurve aus Abb.1 beträgt aber nach den Erfahrungen zahlreicher durchgeführter Analysen  $\pm 3\%$ , so daß eine eventuelle durch die Y-Komponente bedingte Abweichung in der Stufenhöhe kaum festzustellen wäre. Dennoch fanden wir im Mittel niemals Werte, die allgemein unter  $-3\%$  gelegen hätten, sondern im Gegenteil ebenso oft solche, die etwa 3% über dem Eichwert von Xanthocillin X wie solche, die um denselben Prozentsatz darunter lagen. Hiernach kann man annehmen, daß die Komponente Y die gleiche Stufenhöhe besitzt wie die X-Komponente, dagegen das von uns untersuchte Xanthocillin Y im Laufe des polarographischen Versuches infolge seiner großen Empfindlichkeit<sup>7)</sup> eine partielle Zersetzung erlitten hat, die sich stufenerniedrigend auswirkte.

Fest steht jedenfalls die Gleichheit in der Stufenhöhe zwischen Xanthocillin X und dem Xanthocillin-Komplex bei Berücksichtigung der durch die ermittelte Fehlerbreite bedingten Schwankungen. Nach Feststellung der antibiotischen Wirkungsgleichheit zwischen Xanthocillin X und Xanthocillin Y (seitens der Herstellerfirma — Arzneimittelwerk Radebeul-Dresden) entschloß man sich, weiterhin in den Xanthocillin-Handelspräparaten den Komplex zu belassen. Eine quantitative Xanthocillinbestimmung beruht demnach auf der Erfassung der Summe aller Xanthocillinkomponenten im Xanthocillin-Komplex.

Polarographisch läßt sich diese Aufgabe nach dem oben Gesagten infolge der Stufengleichheit von X und Y befriedigend lösen. Bei allen Betrachtungen blieb der eventuelle Einfluß von Xanthocillin Z, dessen Konzentration im Komplex unter 1% geschätzt wird<sup>7)</sup>, unberücksichtigt.

Für die quantitative polarographische Bestimmung des Xanthocillins haben sich zwei Methoden als brauchbar erwiesen. Bei der einen dient TetOH als Leitelektrolyt und bei der anderen LiOH. Die Bestimmung in TetOH-Lösung findet hauptsächlich dann Anwendung, wenn es auf eine größere Genauigkeit ankommt bzw. wenn geringere Xanthocillinkonzentrationen erfaßt werden sollen, da einmal die Stufenhöhe gegenüber der LiOH-Lösung nahezu doppelt so groß ist und zum anderen der Diffusionsstrom infolge seines horizontalen Verlaufes eine leichtere und genauere Ausmeßbarkeit gestattet. Für technische Zwecke, z. B. laufende Chargenkontrollen bzw. überschlägige Gehaltsbestimmungen in alkoholischer Lösung, sowie bei der Untersuchung von Präparaten genügt die Verwendung des billigeren und leichter haltbaren Lithiumhydroxyds als Leitelektrolyt. Als Nachteil der ersten Methode ist neben der geringen Haltbarkeit der TetOH-Lösung eine gelegentlich auftretende Störung im Kurvenverlauf des Xanthocillins infolge unregelmäßiger Zackenbildung im Diffusionsstrom zu nennen. Die TetOH-Lösung wird nach Hershberg<sup>11)</sup> durch Umsatz von Tetraäthylammoniumjodid mit Silberoxyd mindestens aller 14 Tage frisch hergestellt. Die Zackenbildung läßt sich oftmals nur nach gründlichem Reinigen der Kapillarenmündung mittels Salpetersäure bzw. durch Einsetzen einer neuen Kapillare beseitigen.

Die Bestimmung selbst erfolgt derart, daß zu 5 cm<sup>3</sup> einer 0,1 m TetOH- bzw. LiOH-Lösung in Wasser 1 cm<sup>3</sup> der auf Xanthocillin zu untersuchenden Lösung gegeben wird und nach 5 Minuten Entlüften mittels Stickstoff von -1,4 Volt an bei einer Galvanometerempfindlichkeit 1:50 und einer Temperatur von 25° C das Polarogramm bis etwa -2,4 Volt bzw. bis zum Endanstieg aufgenommen wird. Die günstigste Tropfzeit ist 3 sec pro Tropfen. Bei der Auswertung der erhaltenen Kurven ist von -1,4 Volt in Höhe der bei dieser Spannung auftretenden Stromstärke eine Horizontale zu ziehen, zur Erfassung der durch die Komponente Y bedingten Vorstufe. Die Stufenhöhe ergibt sich in TetOH aus dem Abstand des Diffusionsstromes von dieser Horizontalen und in LiOH aus dem Abstand des Wendepunktes zwischen Xantho-

---

<sup>11)</sup> E. B. HERSHBERG, J. W. WOLFE u. L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3516 (1940).

eillinstufe und dem Endanstieg von der Horizontalen. Ohne Berücksichtigung der Vorstufe werden zu geringe Werte gefunden, die sich mit dem biologischen Test nicht decken. Aus der Stufenhöhe wird mittels einer mit der Komponente X aufgestellten Eichkurve die Konzentration der in der Zelle befindlichen Lösung abgelesen und daraus unter Berücksichtigung der Verdünnung die tatsächliche Xanthocillinkonzentration der ursprünglich zum Leitelektrolyten gegebenen Lösung errechnet. Auch die in der Polarographie meist benutzte Konzentrationsbestimmung aus der Stufenerhöhung, die durch Zugabe einer Lösung bekannten Gehaltes zu der zu untersuchenden Lösung eintritt, ist brauchbar, besonders, wenn es sich um gelegentliche Einzelbestimmungen handelt. Es ist in diesem Falle darauf zu achten, daß die Xanthocillinkonzentration in der Zelle nicht wesentlich über 0,001 m (290  $\gamma$  pro  $\text{cm}^3$ ) beträgt, weil sonst die Konzentrationsproportionalität der Stufenhöhe ihre strenge Gültigkeit verliert. Höhere Konzentrationen lassen sich bei der angewandten Empfindlichkeit nur noch mittels der Eichkurve bestimmen.

Die Brauchbarkeit der Methode soll am Beispiel einiger Beleganalysen gezeigt werden:

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Substanz	Leitelektrolyt	Gehalt $\text{mg/cm}^3$	gef. Wert $\text{mg/cm}^3$	% des theoret. Wertes
1	x in Äthanol	0,1 m TetOH	1,74	1,74	100
2	x in Äthanol	0,1 m TetOH	1,74	1,755	101
3	x in Äthanol	0,1 m TetOH	1,74	1,767	101,5
4	x in Äthanol	0,1 m TetOH	1,74	1,70	98
5	x in Äthanol	0,1 m TetOH	1,74	1,75	100,5
6	x in Äthanol	0,1 m TetOH	1,74	1,71	98,5
7	x in Äthanol	0,1 m LiOH	1,74	1,758	101
8	x in Äthanol	0,1 m LiOH	1,74	1,713	98,7
9	Xanthocillin-Komplex (umkristallisiert aus Aceton)	0,1 m LiOH	1,6	1,59	99,5
10	Xanthocillin-Komplex (umkristallisiert aus Äthanol)	0,1 m LiOH	1,6	1,59	99,5
11	desgl.	0,1 m LiOH	1,6	1,65	103
12	desgl.	0,1 m LiOH	0,514	0,517	101
13	desgl.	0,1 m LiOH	0,823	0,83	101,5
14	desgl.	0,1 m LiOH	2,37	2,28	96,5
15	desgl.	0,1 m LiOH	1,49	1,44	96,7

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, beträgt die durchschnittliche Fehlerbreite bei Bestimmung der Komponente X  $\pm 2\%$ , während sie beim

Xanthocillin-Komplex in 0,1 m LiOH etwa bei  $\pm 3\%$  liegt. Die niedrigste mit genügender Genauigkeit erfaßbare Konzentration ist bei der angegebenen Empfindlichkeit (1:50) in 0,1 m TetOH-Lösung etwa  $20 \gamma/\text{cm}^3$  und in 0,1 m LiOH etwa  $35 \gamma/\text{cm}^3$ , doch lassen sich sicher bei Steigerung der Galvanometerempfindlichkeit noch geringere Konzentrationen bestimmen.

Gegenüber dem bakteriologischen Test zeichnet sich die polarographische Methode durch größere Genauigkeit und einen bedeutend geringeren Zeitaufwand aus. Außerdem ist ihre Fehlerbreite geringer als beim photometrischen Bestimmungsverfahren<sup>9)</sup>. Ein Nachteil des polarographischen Verfahrens liegt in dem negativen HSP des Xanthocillins von  $-2,01$  Volt, weil dabei schon geringste Mengen von Alkali- oder Ammonium-Ionen, sowie viele organische Verbindungen störend wirken können.

Aus den am Xanthocillin X gewonnenen Erkenntnissen läßt sich noch nichts Sicheres über den Verlauf der polarographischen Reduktion aussagen. Durch Reduktion im präparativen Maßstab nach J. J. LINGANE<sup>12)</sup> und R. PASTERNAK<sup>13)</sup> wurde für die Doppelstufe in 0,1 m TetOH ein Elektronenverbrauch von 2,3 pro Molekül und für die erste Stufenhälfte in 0,1 m LiOH ein solcher von 1,3 gefunden. Zur Stützung dieser Ergebnisse wurde der Stufenhöhenvergleich mit bekannten Substanzen, wie Chinhydron und Kampferchinon herangezogen, von denen man weiß<sup>10)</sup>, daß sie zwei Elektronen pro Molekül bei polarographischer Reduktion aufnehmen. In Tabelle 3 sind die Durchschnittswerte von jeweils 5 Messungen zusammengestellt.

Tabelle 3

Substanz	Stufenhöhe in mm
0,001 m Chinhydron in 0,1 m LiCl in Wasser . . . . .	36,5
0,001 m Kampferchinon in 0,1 m LiCl in Wasser . . . . .	30,5
0,001 m x in 0,1 m TetOH in Wasser: Gesamtstufe. . . . .	32,0
0,001 m x in 0,1 m TetOH in Wasser: I. Stufe . . . . .	18,4
0,001 m x in 0,1 m LiOH in Wasser . . . . .	19,8

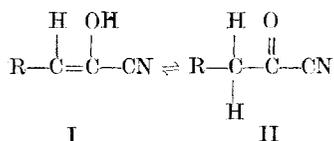
Verglichen mit Kampferchinon (bzw. Chinon) verbraucht die gesamte X-Stufe in TetOH 2,1 (bzw. 1,75) Elektronen und die erste Stufe in TetOH 1,2 (bzw. 1,04), während die erste X-Stufe in LiOH 1,3 (bzw.

<sup>12)</sup> J. J. LINGANE, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1916 (1945).

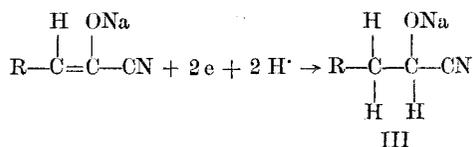
<sup>13)</sup> R. PASTERNAK, Helv. chim. Acta **31**, 760 (1948).

1,11) benötigt. Dieser Versuch bestätigt das Ergebnis der präparativen Reduktion, wonach der gesamten Stufe rund 2 Elektronen zukommen und der 1. Stufe ein Elektron. Im LiOH ist der Wert etwas größer. In alkalischer Lösung scheint demnach die dort auftretende Doppelstufe einer Reduktion in zwei Schritten zu entsprechen, bei denen je ein Elektron verbraucht wird. Das dabei entstehende Reduktionsprodukt ist in alkalischer Lösung beständig und zeigt im bakteriologischen Test noch nahezu dieselben Eigenschaften wie Xanthocillin X. In schwach saurer Lösung zerfällt es dagegen überraschenderweise sofort in einen phenolischen Körper und in Blausäure. Denselben Verlauf scheint die Reduktion mit Natriumamalgam zu nehmen. Die quantitative Bestimmung der beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Reduktionslösung freiwerdende Blausäure ergab im letzteren Falle ein Mol Blausäure auf 1 Mol Xanthocillin X, so daß also eines der beiden Stickstoffatome der X-Komponente dabei in Blausäure übergeführt wird. Die Bindung der Stickstoffatome im X-Molekül konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden. Aus diesem Grunde ist die Deutung der Blausäureabspaltung nach erfolgter Reduktion schwierig. Man könnte annehmen, daß die Cyan-Gruppe der Blausäure von vornherein im Molekül vorliegt, da eine Bildung derselben während der Reduktion schwer vorstellbar ist. Es wäre denkbar, daß im Reduktionsprodukt des Xanthocillins eine dem Mandelsäurenitril analoge Gruppierung existiert, die unter der Einwirkung schwacher Säuren HCN abspaltet. Unter dieser Annahme, die allerdings bis jetzt auf chemischem Wege noch nicht bestätigt werden konnte, ließe sich über den der polarographischen Reduktion des Xanthocillins zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus folgende Vorstellung bilden:

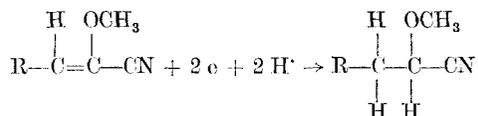
Das Xanthocillin existiert in 2 tautomeren Formen



von denen I in alkalischer Lösung als Alkalisalz vorliegt und bei der Reduktion unter Aufnahme von 2 Elektronen und 2 Wasserstoffionen in III übergeht:



Die Form III wäre jetzt in der Lage, unter der Einwirkung schwacher Säuren HCN abzuspalten. Eine Stütze findet diese Anschauung in der Tatsache, daß sich der von ROTHE dargestellte Dimethyläther des Xanthocillin X polarographisch reduzieren läßt ( $\pi_{\frac{1}{2}} = -1,8$  Volt), während nach der Reduktion mit Natriumamalgam die Bildung von HCN nicht beobachtet werden konnte. Das ist, da er nach



reagieren müßte, auch nicht zu erwarten. Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch bei der Reduktion von Xanthocillin Y mit Natriumamalgam nach Ansäuerung Blausäure festgestellt werden konnte. Das deutet, ebenso wie die Gleichheit ihrer polarographischen Stufen, auf eine weitgehende Ähnlichkeit im molekularen Aufbau beider Xanthocilline hin.

*Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1954.