

möglich, daß Gold und Platin in Quecksilber etwas löslich sind und mit abgeschiedenen Metallen Verbindungen eingehen können [59–61]. So verhindern bereits 0,001 % Gold in Quecksilber die Oxydation verdünnter Zinkamalgame, da sich beständiges AuZn bildet [61]. Geringere Gold-Konzentrationen sind ohne Einfluß. Bei der Cd-Bestimmung stören erst Gold-Gehalte über 0,01 % [59]. Ähnlich verhält sich Platin [60]. Mit Quecksilber überzogene Platin-Elektroden sind daher im Prinzip verdünnte Pt-Amalgamelektroden wechselnder Pt-Konzentration. Die Bestimmung des Antimons, Zinns und Zinks mit derartigen Elektroden wird durch das gelöste Platin merklich gestört [60]. Pb, Cd, Cu und Tl bilden unter diesen Umständen keine intermetallischen Verbindungen und können daher ohne Störung bestimmt werden.

Auf die Bedeutung voltammetrischer Methoden für das Studium der Bildungskinetik und Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen [58] sei hier nur kurz hingewiesen.

[59] W. Kemula, Z. Kublik u. Z. Galus, *Nature (London)* 184, 56 (1959).

[60] W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl III* 7, 723 (1959).

[61] W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III* 7, 613 (1959).

Veränderungen der Diffusionsbedingungen im Quecksilber bei hoher Konzentration der abgeschiedenen Metalle sind in einigen Fällen beobachtet, aber als allgemeine Störungsmöglichkeit bisher noch wenig untersucht worden. Besonders die mit Quecksilber reagierenden Elemente Fe, Co, Ni (s. o.) dürfen, falls sie in größeren Mengen vorliegen, die Diffusion auch solcher Elemente, die keine intermetallischen Verbindungen bilden, stören. Bei der oszillopolarographischen Bestimmung des Kupfers entstehen z. B. in Anwesenheit von viel Eisen wesentlich kleinere Einschnitte als in reinen Kupfer-Lösungen [18]. Nach Verhinderung der Eisen-Abscheidung durch Zusatz von Komplexbildnern zur Grundlösung erhält man wieder die ursprüngliche Spitzenhöhe.

Reaktionen an der Amalgamooberfläche können zu Veränderungen der Oberflächenkonzentration der zu bestimmenden Elemente im Amalgam führen, wodurch ebenfalls wieder veränderte Auflösungsströme erhalten werden. Bei der (invers)oszillopolarographischen Bestimmung des Cadmiums und Zinks in Uransalzen entstehen in UO_2^{2+} -Lösungen um 25 bis 50 % niedrigere Einschnitte als in Lösungen des vierwertigen Kations U^{4+} . Die Oxydation der Amalgame durch das Uran-Ion neben ihrer elektrolytischen Oxydation wird dafür verantwortlich gemacht [18]. Bei Messung der Auflösungsströme gemischter Zn-Tl-Amalgame (als stationäre Elektroden) erhält man für das Tl wesentlich höhere Ströme als mit reinen Tl-Amalgamelektroden, da durch die Verdrängungsreaktion $2 \text{ Tl}^+ + \text{Zn} \rightarrow 2 \text{ Tl} + \text{Zn}^{2+}$ die Oberflächenkonzentration des Thalliums erhöht wird, wodurch sich die höheren Diffusionsströme für das Thallium erklären lassen [32].

Eingegangen am 10. August 1961 [A 187]

ZUSCHRIFTEN

Katalytische Hydroxylierung von 12a-Desoxy-tetracyclinen

Von Prof. Dr. H. Muxfeldt, cand. chem. G. Buhr und cand. chem. R. Bangert

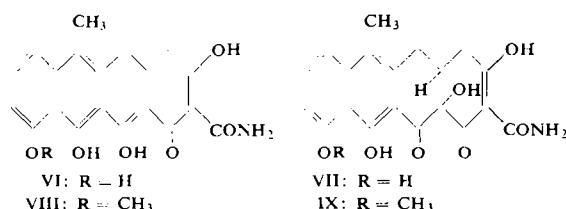
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig und Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA

Die Einführung der allen Tetracyclinen eigenen tertiären 12a-OH-Gruppe gelingt mit Perbenzoësäure in geringer Ausbeute [1], mit Natriumnitrit [2] oder mikrobiologisch [3]. Wir fanden, daß sich 12a-Desoxy-tetracycline mit Edelmetall-Katalysatoren und Sauerstoff hydroxylieren lassen [4]. Aus Desdimethylamino-12a-desoxy-tetracyclin (I) erhielten wir mit frisch vorhydriertem Platinoxyd und Sauerstoff in befriedigender Ausbeute kristallisiertes Desdimethylamino-tetracyclin (II). Daneben entsteht in geringer Ausbeute Desdimethylamino-11a-hydroxy-12a-desoxy-tetracyclin [Fp = 266–268 °C; $\lambda_{\max} = 326 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19400$) und $261 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18700$) in 0,01 N methanol. HCl; $\lambda_{\max} = 346–347 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23800$) und $256–257 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12400$) in 0,1 M methanol. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung.

Ein nach Green und Boothe dargestelltes 12a-Desoxy-tetracyclin [5] lieferte bei der Oxydation mit Platin oder Palladium und Sauerstoff in Dimethylformamid neben einer 11a-

Hydroxy-Verbindung kein Tetracyclin (III) [6], sondern 4-epi-Tetracyclin (IV). Offenbar war das Ausgangsmaterial also 12a-Desoxy-4-epi-tetracyclin (V).

Aus Desdimethylamino-12a-desoxy-anhydro-tetracyclin (VI) entsteht bei der platinkatalysierten Oxydation Desdimethylamino-anhydro-tetracyclin (VII) als einziges kristallisiertes Produkt in erheblich besserer Ausbeute als (IX) bei der Oxydation von (VIII) mit Perbenzoësäure [1].



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Farbwerken Hoechst AG. danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln. Unser Dank gilt weiterhin Dr. A. Soeder für die papierchromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Eingegangen am 22. Januar 1962 [Z 208]

[1] H. Muxfeldt u. A. Kreutzer, *Naturwissenschaften* 46, 204 (1959); *Chem. Ber.* 94, 881 (1961).

[2] C. E. Holmlund, W. W. Andres u. A. J. Shay, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4748 (1959).

[3] C. E. Holmlund, W. W. Andres u. A. J. Shay, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4750 (1960).

[4] Ähnliche Ergebnisse wurden in den Medical Research Laboratories der Chas. Pfizer and Co., Inc. erarbeitet. K. J. Brunings, Privatmitteilung.

[5] A. Green u. J. H. Boothe, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3950 (1960).

[6] Konfiguration von III analog der von S. Hirokawa, Y. Okaya, F. M. Lovell u. R. Pepinski, Abst. Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Cornell Univ., July 1959, S. 44, für Aureomycin angegebenen.

