

Rührens bildete sich das Addukt, wobei 20 °C scharf eingehalten werden mußten. Es wurde abgenutscht und mehrfach mit frischem Methylchlorid gewaschen. Das Addukt, ein weißes feinkörniges Pulver, wird bei 80–100 °C mit Wasser in „Paraffingatsch“ und Harnstoff-Lösung zersetzt, und aus ersterem Methylchlorid-Reste abgedampft.

Gaschromatogramme zeigten, daß die n-Paraffine C₁₀–C₁₈ nahezu restlos und C₁₀–C₁₃ zum größten Teile erfaßt wurden. Der Gatsch bestand zu 95 % aus n-Paraffinen, zu ca. 5 % aus Isoparaffinen und (im UV-Bereich) zu ca. 0,1 % aus Aromaten. Die weitere Auswertung der Gaschromatogramme ergab eine Gauss-Verteilung nach Kettenlängen im Ausgangsprodukt, mit einem Maximum an C₁₂- bis C₁₄-Kohlenwasserstoffen. Es werden bevorzugt die schwereren n-Paraffine (C₁₅–C₁₈) aus dem Gasölchnitt herausgeholt. Durch Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen können auch die niedriger-kettigen n-Paraffine erfaßt werden.

Die Mengenbilanz zeigte im Ausgangsöl einen Gehalt von ca. 21 % n-Paraffinen, von denen ca. 13 % (d. h. ca. 65 %) erhalten wurden. Die Ausbeute könnte durch Intensivierung auf über 80 % gesteigert werden.

Die abgetrennten n-Paraffine kommen für Chlorierung und Sulfochlorierung, für Alkyl-Aryl-Sulfonate, hochschmelzende Paraffine, Paraffinoxide usw. in Betracht. Chlorierung und Sulfochlorierung bieten keine Schwierigkeiten.

R. Q. Sharpe, New York und E. KNOOP, Hamburg: *Schwer entflammare Flüssigkeiten und ihre Anwendung.*

Schwer entflammare Flüssigkeiten sind erwünscht in hydraulischen Systemen (Bergbau), bei Hochdruck-Verdichtern sowie bei Gas- und Dampfturbinen. In Betracht kommen: Wasser in Öl-Emulsionen (auf Mineralölbasis), Wasser-Glykolemulsionen und Phosphorsäureester.

Glykole und Mineralöle sind für hohe Belastungen nötig, Wasser-Glykolemische und Wasser-Öl-Emulsionen eignen sich für niedrige Drücke. Zu fordern ist guter Rostschutz, geringe Schaumneigung, Verträglichkeit mit Bau- und Werkstoffen und Verträglichkeit mit Dichtungsmaterialien. (Wasser-Öl-Emulsionen greifen Natur- und Butylkautschuk sowie Neopren an. Silikonkautschuk, Teflon, Viton und Buna sind resistent. Im Oxyda-

tionsverhalten sind die Mineralöle den Phosphorsäureestern überlegen. Die wichtigste Eigenschaft, die Schwer-Entflammbarkeit beruht bei Öl/Wasser und Glykol/Wasser-Kombinationen nur auf ihrem Wassergehalt, Glykol/Wassergemische verhalten sich besser.

H. J. JUNKER, Oberhausen: *Neue Möglichkeiten zur Aufarbeitung von Rohbenzol durch kondensative Gewinnung einzelner Fraktionen aus komprimiertem Koksofengas.*

Auf ca. 10 atm komprimiertes benzolhaltiges Koksofengas wird durch einen Glockenwascher, mehrere nachgeschaltete Kühler, einen Trockengasreiniger (für H₂S-Entfernung), einen Tiefkühler (auf + 3 °C) und einen Benzolwascher geleitet. Mit 20000 Nm³/h Koksofengas können pro Stunde ca. 2–3 t Rohbenzol in mehrere Fraktionen zerlegt werden: 1. Fraktion: Hochsiedende, meist ungesättigte Verbindungen, Ausgangsprodukt für Cumaronharz. — 2. Fraktion: mittlerer Siedebereich, Einsatzprodukt für Druckraffination. — 3. Fraktion: Schwefelarmes Gemisch aus Benzol, Toluol und Xylol zur Druckraffination. — 4. Fraktion: besteht zu 90 % aus Benzol.

C. KRÖGER und R. BRÜCKER, Aachen: *Die Hochvakuumzersetzung von Steinkohle.*

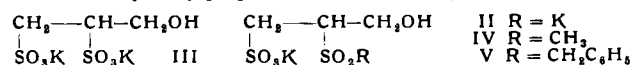
Ein reiner Gasflammkohlenvitrit wurde bei 10⁻⁵ bis 10⁻⁴ Torr zwischen 350 und 475 °C, bzw. 375 und 575 °C abgebaut und die Gaskomponente gemessen. Aus den Zersetzungsreaktionen wurde auf die Strukturelemente in der Kohle rückgeschlossen. Die Ergebnisse stimmten gut überein mit jenen aus analytischen Methoden und oxydativem Abbau. Lediglich der Gehalt an Methylgruppen konnte nicht genau erfaßt werden. — Oxy-methylen-Brücken sind verantwortlich für die Bildung des nicht flüchtigen Thermobitumens und für die Extraktbildung durch polare Lösungsmittel. Es wurden Teermengen von ca. 9,3 g/100 g wasserfreier Substanz gefunden, die nur 1,5 % Phenole enthielten. Die gaschromatographische Untersuchung der Fraktionen ergab bei Fraktion A: Paraffine, Isoparaffine und Alkylaromaten. In der Fraktion B ließen sich mehr als 40 Substanzen nachweisen (z. B. substituierte Benzole und Naphthaline, Inden, Diphenyl, Acenaphthen, Fluoren). [VB 407]

Hans-Fischer-Gesellschaft

29. bis 30. September 1960 in München

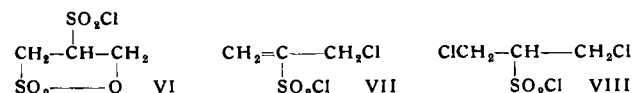
H. HELBERGER, Berlin: *Addition von sauren Sulfiten an ungesättigte Systeme.*

Allylalkohol bildet mit KHSO₃ in Gegenwart von Sauerstoff das Kaliumsalz der 1-Hydroxy-propan-3-sulfonsäure (I)^{1,2}. Als Nebenprodukt entsteht ein amorphes, in 90-proz. Alkohol unlösliches Kaliumsalz (II). Vortr. gelang es, durch Einhaltung neutraler Reaktionsbedingungen (Zusatz von 1/2 Mol K₂SO₃ pro Mol KHSO₃ und Allylalkohol) die Umsetzung so zu lenken, daß ausschließlich I entsteht³. Umgekehrt entsteht bei Zugabe der zweimolaren Menge KHSO₃ (pH 4) fast ausschließlich II. II läßt sich mit H₂O₂ in Wasser quantitativ zum gut kristallisierenden Kaliumsalz der 1-Hydroxy-propan-2,3-disulfonsäure (III) oxydieren.



Auf Grund der Bildung von IV und V bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat bzw. Benzylchlorid kommt II die Struktur eines Hydroxy-propan-sulfosulfonsäure-kaliumsalzes zu.

Das nunmehr leicht zugängliche Kaliumsalz von III reagiert mit PCl₅ unter Bildung von VI, VII und VIII.



Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch bei der Umsetzung von Propargylalkohol mit Bisulfit die Produkte von den Reaktionsbedingungen abhängen. So entsteht unter Sauerstoff-Ausschluß in der Siedehitze durch nucleophilen Angriff III, in der Kälte in Gegenwart von Sauerstoff jedoch die ungesättigte Sulfosulfonsäure X, die mit H₂O₂ zu XI oxydiert werden kann.



¹) M. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1442 [1873].

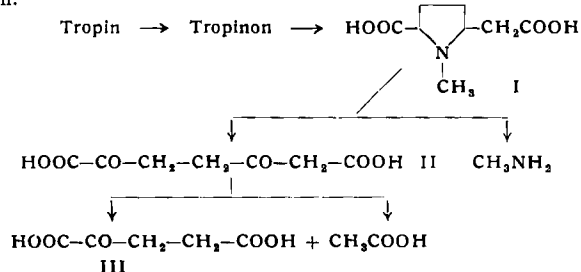
²) M. S. Kharasch, E. M. May u. F. R. Mayo, J. org. Chemistry 3, 175 [1938].

³) J. H. Helberger, Liebigs Ann. Chem. 588, 71 [1954].

H. NIEMER, München: *Der bakterielle Abbau des Atropins.*

Über den Abbau der Alkaloide in der Natur ist wenig bekannt. Aus Böden, die von *Atropa belladonna* bewachsen wurden, konnte ein Mikroorganismus, *Corynebacterium belladonnae* nov. spec., isoliert werden, der sich in Reinkulturen züchten läßt. *Corynebacterium belladonnae* vermag sowohl den Tropasäure- als auch den Tropin-Anteil des Atropins abzubauen.

Nach Zugabe von Tropin zu einer Kultur des Mikroorganismus konnten nach einiger Zeit Tropinon, Tropinsäure (I) und Methylamin als Abbauprodukte isoliert werden. Der bakterielle Abbau des Tropins verläuft demnach über eine Dehydrierung der Hydroxyl-Gruppe mit anschließender oxydativer Sprengung des Ringsystems. Vortr. nimmt an, daß I über die Diketodicarbonsäure II in α-Keto-glutarsäure (III) und Essigsäure übergehen kann.



A. TREIBS, München: *Neue Pyrrolfarbstoffe.*

Pyrrole sind besonders leicht elektrophiler Substitution zugänglich und haben große Tendenz Methinfarbstoffe zu bilden. Ähnliche Substitutionen und neuerdings auch Farbstoffbildung sind auch bei Azulen bekannt. Pyrrolaldehyde mit Azulen, besser Azulenaldehyd und deren Vinyloge mit Pyrrolen, lassen sich glatt zu den gemischten Azulenyl-pyrrolmethinen und Polymethinfarbstoffen vereinigen, deren rote bis blaue Salze stabil, die freien Basen zersetzlich sind. Analog lassen sich blaue Ferrocenyl-pyrrolmethene erhalten, deren modifiziertes Ferrocenium-System interessante Konstitutionsprobleme bietet.

Pyrrolaldehyde bilden, wie zahlreiche andere Aldehyde, mit Barbitursäure sehr leicht äußerst schwerlösliche, nicht basische, gelbe, gemischte Methinfarbstoffe. Sie sind zur Charakterisierung von Pyrrolaldehyden geeignet. Barbitursäure reagiert aber auch mit Pyrrolfarbstoffen. Die analoge Umsetzung gelingt mit Dimendon.

Acridin, das nach Kröhnke⁴⁾ Verbindungen mit aktiver Methylengruppe zu Dihydroacridin-Derivaten anlagert, die dehydrierbar sind, gibt mit Pyrrolen gelbe Verbindungen im Molverhältnis 2:1. Bei der Oxydation entstehen daraus unter Abspaltung von Acridin, Acridyl-pyrrolymethine, deren stabile Basen gelb, deren Farbsalze purpurrot bis violett sind. Diese Oxydation verläuft bei Pyrrolen auch spontan unter Bildung von Dihydroacridin und 9.9'-Biacridin. Auch der Eintritt mehrerer Acridinsubstituenten wurde beobachtet.

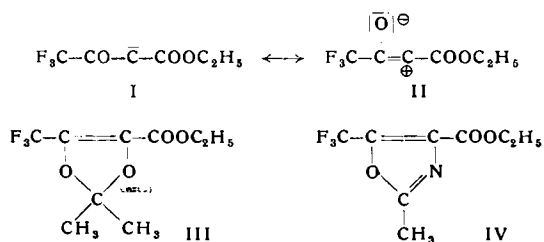
F. WEYGAND, München: Reaktionen des Trifluoracetyl-carboxyäth-carbens.

2-Diazo-trifluor-acetessigester gibt im Gegensatz zum 2-Diazo-trichlor-acetessigester beim Bestrahlen mit UV-Licht keine Wolffsche Umlagerung⁵⁾. Das entstehende Trifluoracetyl-carbäthoxy-carben (I) greift Alkane, Cycloalkane und Cycloalkene unter Bildung von Substitutionsprodukten bzw. unter Anlagerung an die Doppelbindung an. In einigen Fällen konnten neuartige Reaktionsweisen beobachtet werden.

Aromatische Verbindungen werden von I elektrophil substituiert. So entsteht aus Benzol α -Phenyl-trifluor-acetessigester, aus Toluol und Chlorbenzol bekommt man die o- und p-substituierten Verbindungen. p-Xylol wird ebenfalls am Kern substituiert. Primäre und sec. Alkohole werden zu Aldehyden und Ketonen dehydriert, wobei I in Trifluor-acetessigester übergeht. Daneben können Additionsverbindungen im Verhältnis 1:1 entstehen.

Aceton wird von I u. a. unter Bildung des Dioxol-Derivats III angegriffen, während die Reaktion mit Acetonitril zum Oxazol IV führt. Beide Verbindungen lassen sich leicht zu Cyclobutan-Derivaten dimerisieren.

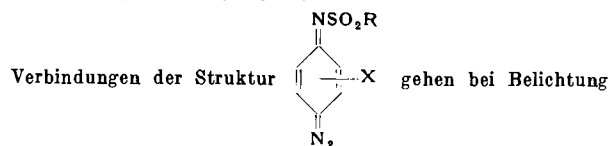
Bei der Reaktion mit Alkoholen, Ketonen und Nitrilen scheint I in der mesomeren Grenzform II zu reagieren.



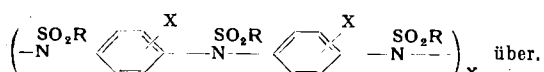
H. FINK, Köln: Die Rolle des Selen-Spurengehalts bei der Milchtrocknung.

Magermilch erleidet beim Trocknen eine Veränderung, die im Rattenwachstumstest mit 10% Milcheiweiß in der Diät eine ernährungsbedingte Lebernekrose auslöst. Durch Zusatz von Natriumselenit-Spuren zur Trockenmagermilch läßt sich diese Erscheinung völlig vermeiden. Selenspuren-Bestimmungen in Magermilchpulvern mit stark kontrastierendem nekrose-auslösendem Effekt ergaben Unterschiede im Selen-Gehalt, die sich wie 1:2 bis 1:3 verhielten. Anscheinend geht das als Spurenelement wichtige Selen bei der Milchtrocknung mit den Brüden flüchtig.

O. SÜS, Wiesbaden: Über die Darstellung von Chinondiaziden aus Chinonen und Iminoquinonen.



in hochmolekulare Produkte der allgem. Formel

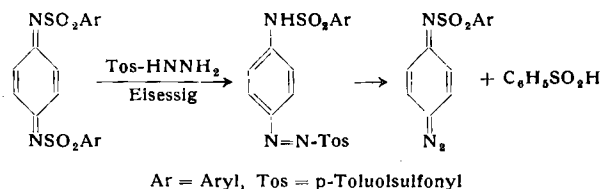


Sie lassen sich zur Herstellung lichtempfindlicher Druckfolien verwenden.

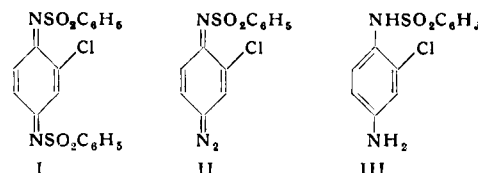
⁴⁾ F. Kröhnke u. H. L. Honig, Chem. Ber. 90, 2215 [1957].

⁵⁾ Vgl. F. Weygand, W. Schwenke u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 70, 506 [1958].

Ihre Darstellung gelingt durch Übertragung der von Cava⁶⁾ gefundenen Reaktion zur Überführung von 1,2-Diketonen in Diazoketone auf N,N'-Diarylsulfonyl-p-benzochinon-diimine:



Wird Tosyl-hydrazin mit I umgesetzt, so entsteht II, das zum Strukturbeweis auch aus III durch Diazotierung dargestellt werden konnte.



H. v. DOBENECK, München: Über den Abbau des Blutfarbstoffs.

Obwohl es als wahrscheinlich gilt, daß als Blutfarbstoffabbau-produkte außer den bekannten vierkernigen Gallenfarbstoffen Bruchstücke mit weniger als vier Pyrrol-Kernen oder aus solchen Bruchstücken — evtl. mit anderen Reaktionspartnern — gebildete Substanzen ausgeschieden werden, konnten bis heute keine anderen Abbauprodukte als Propentdyopent und Hämatinsäure isoliert werden. Auch bei diesen Verbindungen ist anzunehmen, daß es sich um Artefakte handelt. Theoretisch müßte eine Aufspaltung des Bilirubins an der Methylen-Brücke eintreten, wobei u. a. Dihydroxy-pyrromethene, Monohydroxy-pyrromethene und Carboxyhydroxy-pyrromethene entstehen können. Durch ein Studium des Verhaltens solcher Substanzen sollte es möglich sein, der Bildung von Kot- und Harnfarbstoffen mit Pyrrol-Struktur nachzugehen. Um dieses Ziel zu ermöglichen, wurden neue Synthesen der genannten Verbindungen entwickelt und so die bisher unbekannten oder schwer zugänglichen hypothetischen Spaltprodukte einfach und in hinreichender Menge zugänglich gemacht. Hydroxy- und Carboxy-pyrromethene können zu Bispyrromethenen umgesetzt werden. Durch Einwirkung von Brom auf Hydroxy-carboxypyrromethene gelangt man zu neuartigen violetten Farbstoffen, die den Bis-pyrromethenen nahe stehen. Bei der Pentdyopent-Stufe handelt es sich im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung um ein Natriumsalz des Dihydroxy-pyrromethens bzw. des Pyrrolonmethyl-hydroxypyrrols.

W. HOPPE, München: Röntgenstrukturuntersuchungen am Phyllochlorinester, ein Beitrag zur Strukturchemie des Chlorophylls.

Phyllochlorinester ($\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_9$), ein aus natürlichem Chlorophyll gewonnenes Derivat, in welchem der strukturell uninteressante Phytol-Rest abgespalten ist und welches gut kristallisiert erhalten werden kann, wurde röntgen-strukturanalytisch untersucht.

Besonders interessierte, ob die in 7.8-Stellung gebundenen Wasserstoff-Atome cis- oder trans-Konfiguration zeigen. Obwohl Wasserstoff-Atome in einer Fourier-Synthese der Elektronendichte nur schwer festzustellen sind, kann diese Frage doch bei Kenntnis der Lage der in gleicher Stellung angreifenden C-Atome der Seitenkette eindeutig entschieden werden.

Untersuchungen der diffusen Streuung und zweidimensionale Fourier-Synthesen hatten zu einer Kristallstruktur geführt, in welcher die Lage des Chlorin-Ringes sichergestellt war und in welcher zumindest die wesentlichsten Seitenkettenatome lokalisiert werden konnten. Allerdings war es nicht möglich gewesen, die Frage nach der cis-trans-Konfiguration aus diesen Projektionen zu beantworten. Neue Untersuchungen mit dreidimensionalen Methoden (es mußten mehr als 2000 unabhängige Reflexintensitäten gemessen werden) gestatteten die Festlegung des völligen, dreidimensionalen Strukturmodells und die Festlegung einer trans-Konfiguration der Wasserstoff-Atome in 7.8-Stellung über dreidimensionale Fourier-Synthesen der Elektronendichte.

⁶⁾ P. M. Cava u. R. L. Little, Chem. and Ind. 1957, 367; P. M. Cava, R. L. Little u. D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 80, 2257 [1958].

M. STRELL, München: *Über Chlorophyll*.

Vortr. berichtete über die Synthese des Chlorophyll a^2) und wies auf die im Zusammenhang damit in der Presse erschienenen Sensationsmeldungen hin, die zum großen Teil auf einer Verwechslung von Chlorophyll- und Photosynthese beruhten.

W. STICH, München: *Störungen der Porphyrin-Biosynthese bei Blei-Vergiftung*.

Das Blei besitzt eine besondere Affinität zum erythrozytären System. Bei der Bleivergiftung kennen wir die vermehrte Ausscheidung von Koproporphyrin III im Harn und die Vermehrung des Erythrocyten-Protoporphyrins IX, welche im Fluoreszenz-Mikroskop in Form der Fluorescyten und auch durch analytische Bestimmung nachweisbar ist. Da die Bleivergiftung gewisse Ähn-

²⁾ M. Strell, A. Kalojanoff u. H. Koller, Angew. Chem. 72, 169 [1960].

lichkeit zur akuten Porphyrrie aufweist, wurden Untersuchungen über das Verhalten der Porphyrin-Vorstufen δ -Aminolävulin-säure und Porphobilinogen bei Blei einwirkung und Bleivergiftung ausgeführt. Es ließ sich eine isolierte Vermehrung der δ -Amino-lävulin-säure im Harn nachweisen, welche quantitativ gegenüber den bisher bekannten Störungen des Porphyrin-Stoffwechsels durch Blei dominiert. Das Blei besitzt demnach mindestens drei Angriffspunkte auf die Biosynthese des Hämoglobins: 1. Hemmung der Umwandlung von δ -Aminolävulin-säure in Porphobilinogen, 2. Hemmung der Umwandlung von Koproporphyrinogen III in Protoporphyrin IX und 3. Hemmung der Eisen-Einlagerung ins Protoporphyrin IX. Der Wirkungsmechanismus des Bleis dürfte dabei in einer toxischen Hemmung bestimmter Enzyme (δ -Amino-lävulin-säure-Dehydrase, Koproporphyrinogen III-Decarboxylase und Häm-Synthetase bzw. Ferrochelatase) im Sinne einer toxischen Enzymopathie mit partiellem Stoffwechselblock zu verstehen sein. [VB 387]

Deutsche Pharmakologische Gesellschaft

4. bis 8. Oktober 1960 in Würzburg

Aus den Vorträgen:

H. KONZETT, Basel-Innsbruck: *Zur Wirkung von Glukagon auf den Blutzucker*.

Es wurde untersucht, ob die Vorbehandlung mit adrenolytischen (hydrierte Mutterkornalkaloide), zentral (Numal, Chlorpromazin) oder vegetativ (Hexamethonium) dämpfenden Stoffen die Blutzucker-steigernde Wirkung von 10 bzw. 40 μ g/kg Glukagon intravenös an wachen Kaninchen verändert. 0,2 mg/kg Hydergin bzw. 10 mg/kg Chlorpromazin subcutan wurde $1\frac{1}{2}$ h, 50 mg/kg Hexamethonium subcutan entweder $1\frac{1}{2}$ oder $1\frac{1}{2}$ h und 0,65 ml/kg Numal intravenös $1\frac{1}{2}$ h vor Glukagon verabreicht. Die Glukagon-Wirkung auf den Blutzucker wurde durch die hydrierten Mutterkornalkaloide, Numal und Hexamethonium gelegentlich abgeschwächt und durch Chlorpromazin manchmal verstärkt. Diese Abschwächung bzw. Verstärkung war aber nicht signifikant.

Während die Adrenalin-Hyperglykämie durch hydrierte Mutterkornalkaloide, die zentral ausgelöste Lysergsäurediäthylamid-Hyperglykämie durch hydrierte Mutterkornalkaloide sowie zentral (Numal, Chlorpromazin) und vegetativ (Hexamethonium) dämpfende Stoffe sicher gehemmt wird, gelingt es nicht, die Glukagon-Hyperglykämie durch diese Pharmaka eindeutig zu beeinflussen. Die Glukagon-Hyperglykämie unterscheidet sich somit in dieser Hinsicht grundsätzlich von den beiden anderen Hyperglykämie-Formen.

WALTER SCHMID und W. KUNZ, Marburg/L.: *Die Wirkung von Butylharnstoff-Derivaten am Tumortier*.

Butylharnstoff-Derivate (BZ 55, D 860) hemmen in blutzuckersenkenden Dosen das Wachstum einer Reihe von Impftumoren an Ratte und Maus in den Anfangsstadien. Im Endstadium des Wachstums holen jedoch die gehemmten Tumoren trotz Weiterbehandlung der Tiere zu den unbehandelten Kontrollen auf. Die initiale Hemmwirkung der Butylharnstoff-Derivate beruht allein auf der durch sie erzeugten Hypoglykämie. Die Aufhebung der Hemmwirkung in den späteren Stadien ist nach weiteren Versuchen an Mäusen mit Ehrlichschem Ascites-Tumor darauf zurückzuführen, daß durch den Tumor primär oder sekundär eine Hyperglykämie zwischen dem dritten und fünften Tag nach der Überimpfung hervorgerufen wird, die durch die Butylharnstoff-Derivate absolut und prozentual nur in geringem Umfang beeinflußt wird. Damit sind wieder Bedingungen für ein normales Tumorstadium gegeben. Das Versagen der Butylharnstoff-Wirkung bei der Tumorphyperglykämie beruht offenbar auf einem Stoff, der contra-insulinär wirkt.

H. MEHNERT, München: *Über die Möglichkeiten der Diabetesbehandlung mit Biguaniden*.

Die experimentellen Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus der Biguanide haben nur wenig zur Klärung des blutzuckersenkenden Effekts beitragen können. Fest steht lediglich, daß die Biguanide offenbar nicht toxisch sind und auch ohne körpereigene Insulin-Produktion blutzuckersenkend wirken. Allerdings verhindern dosisabhängige gastrointestinale Nebenerscheinungen die alleinige Biguanid-Behandlung ausgesprochenen Insulinmangel-Diabetiker, die eine zu hohe Biguanid-Dosis benötigen würden. Mehrjährige Erfahrungen in der Biguanid-Behandlung amerikanischer und deutscher Patienten lehrten, daß eine Indikation zur Biguanid-Therapie nur dort besteht, wo weder mit Insulin noch mit Sulfonylharnstoffen eine befriedigende Stoffwechselführung

erreicht werden kann. Im allgemeinen empfiehlt sich dann stets eine kombinierte Behandlung mit anderen Antidiabetika. Die kombinierte Insulin-Biguanid-Behandlung erweist sich als vorteilhaft bei besonders instabilen Diabetikern vom juvenilen Typ, bei denen in etwa der Hälfte der Fälle eine Stabilisierung gelingt. Die Indikation für eine kombinierte orale Behandlung mit Sulfonylharnstoffen und Biguaniden ist bei jenen Patienten gegeben, die von vornherein nur unzureichend oder aber nach anfänglichem Therapieerfolg nicht mehr auf eine Behandlung mit Sulfonylharnstoffen allein ansprechen. Der verschiedene Wirkungsmechanismus der oralen Antidiabetika erweist sich hier als vorteilhaft und erlaubt mit Hilfe des blutzuckersenkenden Effekts der Biguanide noch eine orale Diabetesbehandlung unter Ausnutzung der körpereigenen Insulin-Produktion durch die Sulfonylharnstoff-Wirkung; die Biguanid-Dosis kann damit niedrig gehalten werden. Nach eigenen Erfahrungen wirkt Butylbiguanid zwar schwächer blutzuckersenkend als Phenyläthylbiguanid, führt aber dafür seltener zu den bei Überdosierung aller Biguanid-Abkömmlinge möglichen Nebenerscheinungen. Mit dem Auftreten von Azidosen braucht bei vernünftiger Indikationsstellung und Dosierung nicht gerechnet zu werden.

H. UEHLEKE, Tübingen: *N-Oxydation von N-alkylierten Anilinen durch isolierte Organe, Zellen und Zellbestandteile*.

Durch Untersuchungen zur Ermittlung des Ortes und des Mechanismus der im tierischen Organismus beobachteten N-Oxydation von Anilin und N-Alkylanilinen wurde gefunden, daß Mikrosomen in Gegenwart von TPNH und Sauerstoff diese Oxydation durchführen können. N-Methyl- und N-Äthylanilin wurden wesentlich schneller zu Nitrosobenzol oxydiert als Anilin. Die Geschwindigkeit der Bildung von Nitrosobenzol und Anilin aus N-Alkylanilinen nahm in der Reihenfolge N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Butyl- und N-Dimethyl-anilin ab. Aus p-Chlor-anilin wurden ähnliche Konzentrationen der Nitroso-Verbindung erhalten wie aus N-Methyl-anilin. Bei 100 μ g N-Methyl-anilin je ml Ansatz wurden unter günstigen Bedingungen nach 30 min etwa 9 μ g Nitrosobenzol und nur 4 μ g Anilin gefunden (Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol wurden analytisch gemeinsam erfaßt). Zusatz von Erythrocyten und löslichen Leberproteinen zu den Ansätzen mit Mikrosomen, TPNH und N-Methyl-anilin bewirkte starke Zunahme der Konzentration an Anilin (etwa 25 μ g/ml nach 30 min). Durch Cyanid 10^{-3} M/l, α,α -Dipyridyl 10^{-3} M/l und SKF 525-A (Diäthylaminoäthanol-ester der Diphenyl-propyleessigsäure) 10^{-4} M/l wurde die Bildung von Nitrosobenzol und Anilin aus N-Methylanilin nicht beeinflußt. Unter der Einwirkung von 2,4-Dichlorphenol 10^{-3} M/l wurde die Konzentration des Nitrosobenzols erhöht und die des Anilins vermindert.

W. KUNZ, Marburg/L.: *Die Beeinflussung von Nucleinsäure- und Proteinsynthese der Leber durch carcinogene Azofarbstoffe*.

Bei chronischer Applikation carcinogener Azo- und Nitroso-Verbindungen findet sich in der Leber als eine der ersten biochemischen Manifestationen eine Erniedrigung der stationären Pyridinnucleotid-Konzentrationen; durch die relativ stärkere Abnahme der Dihydro-Verbindungen kommt es gleichzeitig zu einer Verschiebung der Redoxgleichgewichte nach der positiven Seite. Die Pyridinnucleotide der einzelnen Zellräume werden unterschiedlich beeinflußt. Der Gesamtgehalt ist am stärksten in der Mitochondrien-Fraktion erniedrigt, die Verschiebung der Redoxquotienten findet sich am ausgeprägtesten in den Mikrosomen- und Cyto-