

KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg  
und VDCh, Bezirksverein Heidelberg

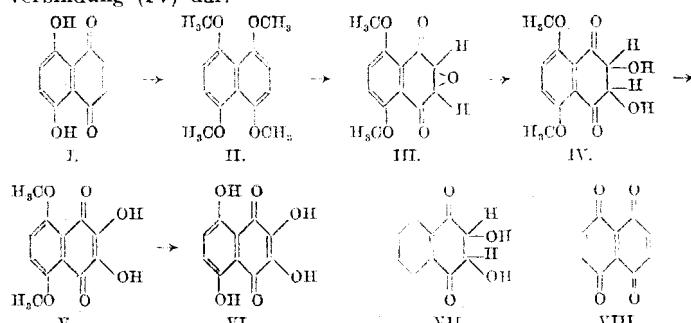
Colloquium am 2. Dezember 1943.

Vorsitzender: K. Freudenberg.

K. Wallenfels, Heidelberg: *Über Naphthochinon-Farbstoffe.*

Die bisher bekannten natürlichen Naphthochinonfarbstoffe, deren Konstitution geklärt ist, sind: Lawson, Juglon, Plumbagin, Phthiocol, Lomatol, Lapachol, Alkaunin, Shikonin, Droseron, Hydroxydroseron, Vitamin K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub>, Echinochrom A, Spinon A und Dunnion. Alle außer dem letzteren sind  $\alpha$ -Naphthochinone, Dunnion ist ein  $\beta$ -Naphthochinon. Die Spinochrome P, M und Aka und Echinochrom B sind wahrscheinlich auch Naphthochinone, doch ist ihre Konstitution noch nicht einwandfrei ermittelt. Außer K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> sind sämtliche natürlichen Naphthochinone Mono- bzw. Polyoxy-Verbindungen.

Vortr. gibt verschiedene Wege an, nach denen sich Polyoxy-naphthochinone synthetisch darstellen ließen. Zur Einführung von 2 OH-Gruppen in die 2- und 3-Stellung beim Naphthazarin konnte H. Hartmann einen Weg ausarbeiten, der sich an die Darstellungsweise des Isonaphthazarins aus  $\alpha$ -Naphthochinon nach Zincke anlehnt. Naphthazarin selbst ließ sich nicht in das Naphthyleneoxyd überführen. Aber aus dem 1,4,5,8-Tetramethoxy-naphthalin erhält man durch Behandlung mit Chlorkalk-Lösung das Oxyd, welches dem 5,8-Dimethyläther des Naphthazarins entspricht (Formel I—III). Bei der Isonaphthazarin-Darstellung gelang es Zincke nicht, das 1. Produkt der Wasseraulagerung an das Oxyd (VII) zu isolieren. Die Bildung des Isonaphthazarins blieb ihm daher „rätselhaft“<sup>1)</sup>. Beim 5,8-Dimethoxy-tetrahydrodiketo-naphthyleneoxyd (III) kann man nach der Verkochung des Oxyds 2 Substanzen isolieren (IV und V), welche die Schmelzpunkte 171° und 260° haben. Die Substanz vom Schmelzpunkt 171° ist nach der Analyse um 2 Wasserstoff-Atome reicher als die vom Schmelzpunkt 260° und stellt die gesuchte H<sub>2</sub>O-Anlagerungsverbindung (IV) dar.



Eine andere Möglichkeit, die Verbindung VI darzustellen, ist die direkte Oxydation von Dihydronaphthazarin mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd.

Die Einführung einer OH-Gruppe gelingt beim Naphthazarin durch Dehydrierung zum Dichinon (VIII), Anlagerung von Essigsäure und Verseifung des Acetats<sup>2)</sup>. In 2,3,6- oder 7-Stellung hydroxylierte Naphthazarin-Derivate lassen sich jedoch nicht zum Dichinon dehydrieren. Dies gelingt erst nach Methylierung dieser OH-Gruppen. Aus Äthylnaphthopurpurin wurde auf diese Weise Äthyl-tetraoxy-naphthochinon gewonnen, welches das um eine OH-Gruppe ärmer Homologe des Echinochroms ist. Dieses zeigt bereits die Eigenschaft des Echinochroms, die Atmung von Seigelspermatozoen zu aktivieren.

Zum Echinochrom selbst gelangt man durch Kondensation von Äthylmethoxy-benzol und Dibenzoyloxy-maleinsäureanhydrid mittels Aluminiumchloridschmelze unter besonders gewählten Bedingungen.

Die Absorptionsbanden der Oxy-naphthochinone im Löwe-Schumm-Spektroskop zeigen keinen direkten Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe, wie es in anderen Stoffklassen der Fall ist.

Wohl aber zeigt sich eine klare Abhängigkeit des Redox-potentials von der Art und Zahl der Substituenten bei der Naphthochinon-Moleköl. Das Redoxpotential von Echinochrom wurde eingehend diskutiert<sup>3)</sup>.

Die bakteriostatische Wirkung, die Oxford<sup>4)</sup> bei den Benzochinonen festgestellt hat, findet sich in erhöhtem Maß bei den Naphthochinonen. Das wirksamste Naphthochinon ist bei Hefe M und p<sub>H</sub> 6,6 das Methylnaphthazarin. Es ist etwa 100mal wirksamer als Sulfathiazol. Bei einem Staphylococcus-tammarum war 2-Chlor-naphthochinon am wirksamsten. Diese Wirksamkeit scheint auf einer Hemmung der Carboxylase zu beruhen, da im Carboxylasehemmungstest ebenfalls Methylnaphthazarin und

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3602 (1892).

<sup>2)</sup> Zincke u. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. **286**, 71 (1895).

<sup>3)</sup> R. Hellmuth, Diss. Würzburg 1930 (D 20).

<sup>4)</sup> K. Wallenfels u. W. Möhle, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 924 (1943).

<sup>5)</sup> Chem. und Ind. **61**, 189 (1942).

2-Chlor-naphthochinon von allen geprüften Chinonen bei weitem am wirksamsten waren.

W. Lautsch, Heidelberg: *Über Ionenaustauscher auf Ligninbasis.*

Einleitend wurde kurz über die Gewinnung und Anwendungsbreite von ionenaustauschenden Kunsthären berichtet, und dann wurden die Vorschläge besprochen, die die Verwendung von Ligninsulfinsäure als Ausgangsstoff zur Gewinnung von Kationenaustauschern betreffen. Nach Patenten der Norsk Hydro wird die Ligninsulfinsäure durch thermische Polymerisation, nach Vorschlägen der I. G. durch Kondensation mit Phenolalkoholen in den wasserunlöslichen Zustand übergeführt. Die Ligninsulfinsäure dürfte trotz der geringeren Wirksamkeit ihrer Kondensationsprodukte — wenn als Vergleich Kunsthäre aus Phenolsulfinsäuren herangezogen werden — die billigste und volkswirtschaftlich bedeutendste Quelle zur Gewinnung von Kationenaustauschern sein.

Vorschläge zur Gewinnung von Anionenaustauschern wurden bislang nicht gemacht. Vortr. berichtet über die Gewinnung und Anwendungsmöglichkeiten von Kondensationsprodukten, die aus verschiedensten ligninhaltigen Ausgangsstoffen (Rückstände der Holzverzuckerung, Alkalilignine in Gestalt der Natron- und Sulfat-Zellstoffablaugen) durch Kondensation mit Mono-, Di- und Polyaminen und -iminen mit Hilfe von vernetzenden Mitteln gewonnen werden. Als basische Komponente hat sich besonders das Polyäthylenimin als zweckmäßig erwiesen, als Vernetzungsmittel Formaldehyd und besonders die halogensubstituierten Äthanamine, z. B. das Di-(Chloräthyl)methylamin.

Die so gewonnenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch ein hohes Aufnahmevermögen für Mineralsäuren und organische Säuren aus ( $\frac{1}{2}$ —1 Mol Säure je 100 g Austauschertrockengewicht), ferner durch ein gutes Neutralsalzspaltungsvermögen sowie durch eine unbegrenzte Stabilität gegenüber starken Säuren und Laugen. Durch Wahl bestimmter Kondensationsbedingungen kann diesen Präparaten ein spezifisches Bindungsvermögen für hochpolymere Säuren, insbes. Ligninsulfinsäure, verliehen werden. Die Adsorption der Ligninsulfinsäure ist wider Erwarten nicht abhängig von der Stickstoff-Dichte im Austauscher, sondern von den Dimensionen der inneren Hohlräume, die groß genug sein müssen, um den mehrere Zehner Å dicken Molekelnäueln der Ligninsulfinsäure Platz zur Aufnahme zu bieten. Solche spezifischen „Ligninsulfosäure“-Austauscher können die gleiche Menge an Ligninsulfinsäure adsorbieren wie ihr eigenes Trockengewicht beträgt. Die neuen Adsorbentien können zur Reinigung und Anreicherung der Ligninsulfinsäure aus den verdünnten Zellstoffablaugen der Technik dienen (selektive Trennung von den Zuckern).

Deutsche Gesellschaft für Innere Medizin

Kriegstagung in Wien, 10.—14. Oktober 1943.

Hauptverhandlungsthema: *Kriegsseuchen.*

Stabsarzt Prof. Eppinger, Wien: *Eröffnung und Begrüßung.*

Vortr. behandelt das derzeitige medizinische Ausbildungswesen und macht dazu verschiedene Abänderungsvorschläge. Jede Aufteilung und Verzettelung in Sondergebiete sei schädlich. Statt ihrer habe eine tiefgehendere Schulung in dem einheitlichen Hauptfach „Innere Medizin“ zu treten. Dementsprechend ist die Zeit in der inneren Klinik zu vermehren und die Fristen der Fanulatur. Das übersetzte Vorlesungswesen sollte man abbauen.

Reichsgesundheitsführer Staatssekretär Dr. Conti stimmte den Vorschlägen des Vorredners weitgehend zu, stellte es aber als fraglich hin, ob Änderungen im Kriege möglich sein werden. Im weiteren streifte er Nachwuchsfragen. Besonders wies er hin auf die Seuchenfreiheit Deutschlands im Kriege und auf die allgemein steigende Arbeitseinsatzfähigkeit, die im Herbst 1943 wesentlich besser als im Herbst 1942 sei (hierbei ist in den Betrieben sorgfältig zu unterscheiden zwischen Fehlstand und Krankenstand). Hier wie öfter spielt die psychische Haltung des Kranken, damit aber auch des Betriebsführers eine entscheidende Rolle.

Oberstabsarzt Prof. Dr. Biebling, Marburg: *Über biologische Infektionsabwehr.*

Nach einleitenden Worten über die Ursache der Entstehung der Kriegsseuchen führte Vortr. aus, daß Individuen, die mit einem bestimmten Krankheitserreger noch nicht in Berührung gekommen sind, diesem gegenüber anfälliger sind als solche, die schon in Kontakt mit ihm standen. Die durch den Krieg bedingte, massenweise Orts- und Umweltsveränderung bringt für jeden die Möglichkeit, in Kontakt mit Erregern zu kommen, gegen die er nicht immun ist.

Vortr. unterscheidet in der Infektionsabwehr 3 Arten:

1. Angeborene, ererbte oder rassegebundene Resistenz.
2. Promunität, eine unspezifische, rasch einsetzende Abwehr (Schnellschutz),
3. Erworbbene, spezifische Immunität des langsam einsetzenden und bleibenden Spätschutzes.