

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

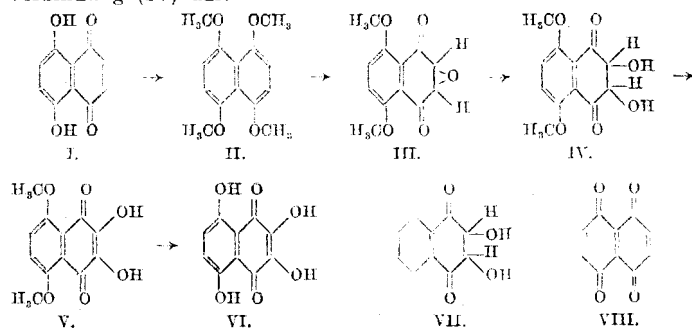
Colloquium am 2. Dezember 1943.

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, Alkannin, Shikonin, Droseron, Hydroxydroseron, Vitamin K₁ und K₂, Echinochrom A, Spinon A und Dunnion. Alle außer dem letztgenannten sind α -Naphthochinone, Dunnion ist ein β -Naphthochinon. Die Spinochrome P, M und Aka und Echinochrom B sind wahrscheinlich auch Naphthochinone, doch ist ihre Konstitution noch nicht einwandfrei ermittelt. Außer K₁ und K₂ sind sämtliche natürlichen Naphthochinone Mono- bzw. Polyoxy-Verbindungen.

Vortr. gibt verschiedene Wege an, nach denen sich Polyoxynaphthochinone 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 α -Naphthochinon nach Zincke¹⁾ anlehnt. Naphthazarin selbst ließ sich nicht in das Naphthylendioxyd überführen. Aber aus dem 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin 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 Wasserauflagerung an das Oxyd (VII) zu isolieren. Die Bildung des Isonaphthazarins blieb ihm daher „rätselhaft“²⁾. Beim 5,8-Dimethoxy-tetrahydrodiketo-naphthylendioxyd (III) kann man nach der Verkohlung 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 H₂O-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 Acetats³⁾. 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 Äthyl-naphthopurpurin wurde auf diese Weise Äthyl-tetraoxy-naphthochinon gewonnen, welches das um eine OH-Gruppe ärmere Homologe des Echinochroms ist. Dieses zeigt bereits die Eigenschaft des Echinochroms, die Atmung von Seeigelspermatozoen zu aktivieren.

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

Die Absorptionsbanden der Oxynaphthochinone 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 Redoxpotentials von der Art und Zahl der Substituenten bei der Naphthochinon-Molekel. Das Redoxpotential von Echinochrom wurde eingehend diskutiert⁴⁾.

Die bakteriostatische Wirkung, die Oxford⁵⁾ bei den Benzochinonen festgestellt hat, findet sich in erhöhtem Maß bei den Naphthochinonen. Das wirksamste Naphthochinon ist bei Hefe M und p_H 6,6 das Methyl-naphthazarin. Es ist etwa 100mal wirksamer als Sulfathiazol. Bei einem Staphylococcenstamm war 2-Chlor-naphthochinon am wirksamsten. Diese Wirksamkeit scheint auf einer Hemmung der Carboxylase zu beruhen, da im Carboxylasehemmungstest ebenfalls Methyl-naphthazarin und

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 Kunstharzen berichtet, und dann wurden die Vorschläge besprochen, die die Verwendung von Ligninsulfonsäure als Ausgangsstoff zur Gewinnung von Kationenaustauschern betreffen. Nach Patenten der Norsk Hydro wird die Ligninsulfonsäure durch thermische Polymerisation, nach Vorschlägen der I. G. durch Kondensation mit Phenolalkoholen in den wasserunlöslichen Zustand übergeführt. Die Ligninsulfonsäure dürfte trotz der geringeren Wirksamkeit ihrer Kondensationsprodukte — wenn als Vergleich Kunstharze aus Phenolsulfonsäuren 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 Äthanolamine, z. B. das Di-(Chloräthyl)methylamin.

Die so gewonnenen Anionenaustauscher zeichnen sich durch ein hohes Aufnahmevermögen für Mineralsäuren und organische Säuren aus (1/2—1 Mol Säure je 100 g Austauscher-trockengewicht), ferner durch ein gutes Neutralsalzscheidungsvermögen sowie durch eine unbegrenzte Stabilität gegenüber starken Säuren und Laugen. Durch Wahl bestimmter Kondensationsbedingungen kann diesen Präparaten ein spezifisches Bindungsvermögen für hochpolymere Säuren, insbes. Ligninsulfonsäure, verliehen werden. Die Adsorption der Ligninsulfonsäure 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 Molekelknäueln der Ligninsulfonsäure Platz zur Aufnahme zu bieten. Solche spezifischen „Ligninsulfonsäure“-Austauscher können die gleiche Menge an Ligninsulfonsäure adsorbieren wie ihr eigenes Trockengewicht beträgt. Die neuen Adsorbentien können zur Reinigung und Anreicherung der Ligninsulfonsäure 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 Vernetzung 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 Famulatur. 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 spiele die psychische Haltung des Kranken, damit aber auch des Betriebsführers eine entscheidende Rolle.

Oberstabsarzt Prof. Dr. Bieling, 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. Erworbene, spezifische Immunität des langsam einsetzenden und bleibenden Spätschutzes.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3602 [1892].

²⁾ Zincke u. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. **286**, 71 [1895].

³⁾ R. Hellmuth, Diss. Würzburg 1930 (D 20).

⁴⁾ K. Wallenfels u. W. Möhle, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76**, 924 [1943].

⁵⁾ Chem. and Ind. **61**, 189 [1942].