

wärmt kurz, wobei Hydrolyse eintritt und sich das 1-Amino-3-methyl-anthrachinon in orangeroten Flocken abscheidet. Sie werden aus Ligroin als orangefarbene Nadeln erhalten, die bei 193<sup>0</sup> konstant schmelzen. Ausb. 84%.

In Borsäure-Essigsäureanhydrid-Lösung erhält man das für die *o*-Amino-anthrachinone charakteristische Absorptionsspektrum. Klare Linien bei 540—550  $\mu\mu$  und 590  $\mu\mu$ .

3.850 mg Sbst.: 10.71 mg CO<sub>2</sub>, 1.65 mg H<sub>2</sub>O. — 6.685 mg Sbst.: 0.349 ccm N<sub>2</sub> (25<sup>o</sup>, 755 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.94, H 4.64, N 5.90. Gef. C 75.86, H 4.79, N 5.94.

#### 2-Amino-4-methyl-anthrachinon (XV).

0.1 g 2-[2-Methyl-4-acetamino-benzoyl]-benzoesäure werden mit 1 g konz. Schwefelsäure 1½ Stdn. auf 130<sup>0</sup> erhitzt. Die braunrote Lösung wird auf Eiswasser gegossen und alkalisch gemacht, wobei das 2-Amino-4-methyl-anthrachinon in braunen Flocken ausfällt. Nach dem Filtrieren wird mit verd. Ammoniak gewaschen und getrocknet. Aus verd. Methylalkohol oder wenig Benzol umkrystallisiert, ergibt sich ein Schmp. von 265<sup>0</sup>. Daß es sich tatsächlich um das 2-Amino-4-methyl-anthrachinon handelt, beweist die Einwirkung von Boressigsäure-anhydrid. Es gibt keinen Borester, sondern die Aminogruppe wird lediglich acetyliert.

0.0498 g Sbst.: 2.64 ccm N<sub>2</sub> (25<sup>o</sup>, 751 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 5.90. Gef. N 5.99.

### 336. J. Löbering: Die Beeinflussung van der Waalsscher Kräfte durch Röntgenstrahlen (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 6. August 1937.)

Bei den gemeinsamen Untersuchungen von K. Staunig u. J. Löbering, welche einerseits der Klärung der Arthritisfrage<sup>1)</sup> dienen sollen, andererseits sich ganz allgemein mit dem Problem der Röntgentherapie befassen, ist ein neuer Röntgeneffekt beobachtet worden<sup>2)</sup>. Eine große Zahl von tierischen Geweben zeigt nach Röntgenbestrahlung eine starke Veränderung des Quellungsvermögens; teils im positiven, teils im negativen Sinn.

Zunächst mußte die wichtige Frage entschieden werden, ob in diesem Fall die biologische Zelle für das Auftreten der Erscheinung verantwortlich zu machen ist. Nachdem aber in weiteren Versuchen festgestellt werden konnte, daß auch gereinigte käufliche Gelatine nach der Bestrahlung ein anderes Quellungsvermögen zeigte, konnte nicht die Zelle, sondern vielmehr der physikalisch-chemische Aufbau der untersuchten Substanzen maßgebend sein.

Bei den hier betrachteten hochmolekularen Naturstoffen wird sich die eindringende Flüssigkeitsmenge hauptsächlich in zweierlei Art verteilen:

1) K. Staunig, Theorie der Arthritis deformans, Steinkopf 1935.

2) K. Staunig u. J. Löbering, Über einen neuen Röntgeneffekt (im Druck).

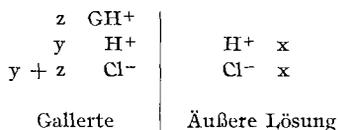
1) Die Flüssigkeits-Moleküle bzw. Ionen werden von den Oberflächen der Micellen adsorbiert, dringen also nicht in diese ein und lassen deren Bau unverändert. Die Röntgendiagramme bleiben, wie I. R. Katz<sup>3)</sup> nachweisen konnte, dieselben. Micellar-Adsorption.

2) Die Flüssigkeit dringt ins Innere der Micellen. Permutoider Reaktion, durch die naturgemäß die Netzebenenabstände und damit die Röntgendiagramme verändert werden. Intramicellare Quellung.

In beiden Fällen wirken dem Eindringen der Flüssigkeitsmengen Kräfte entgegen, wodurch ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, wenn nicht völlige Dissolution eintritt. Diese sind einerseits Micellarkräfte, welche die einzelnen Hauptvalenzketten zusammenhalten, andererseits Kräfte, welche die Kohäsion der Micellen untereinander bewirken. Beide sind van der Waalsscher Art.

Die Ursache einer Quellung ist entweder im Solvatationsbestreben einzelner Molekülgruppen oder in der Ausbildung osmotischer Druckdifferenzen zwischen Quellkörper und Flüssigkeit zu suchen. In vielen Fällen wird diese zweite Erscheinung in den Vordergrund treten. So ist z. B. die Abhängigkeit des Quellungsmaximums von der Wasserstoffionen-Konzentration bei der Gelatine eben auf derartige Druckunterschiede, welche durch das Donnanische Gleichgewicht beschrieben werden, zurückgeführt worden<sup>4)</sup>.

Ohne vorläufig auf diese Dinge einzugehen, sei der Quellungsmechanismus einmal von der kinetischen Seite betrachtet. Dazu sei die Annahme gemacht, daß der Quellkörper nicht mit der ihn umgebenden Flüssigkeit reagiert, und daß die Flüssigkeitsmenge nicht unendlich groß ist. Nach Procter, Wilson und Atkin<sup>5)</sup> wird das Quellungsmaximum durch die Differenz der diffusiblen Ionen im Quellkörper und im Lösungsmittel bestimmt.



$\text{GH}^+$  = Gelatine-Ionen (undiffusibel),  $x, y, z$  = Konzentrationen.

Für dieses Schema gilt die Donnansche Beziehung:

$$x^2 = y(y + z)$$

und man bekommt für

$$e = 2y + z - 2x.$$

$e$  = Differenz diffusibler Ionen.

Die Größe von  $e$  bedeutet nun nichts anderes als die Voraussetzung für die Einstellung einer Gleichgewichtslage. Die jeweilige Menge eindringender Flüssigkeit muß proportional der Konzentration der Ionen im Innern des Quellkörpers ( $c_I$ ) sein. Ist die Konzentration an gelösten Ionen in der Außenflüssigkeit ( $c_A$ ) sehr groß, so tritt der umgekehrte Fall der Entquellung ein.

<sup>3)</sup> Chem. Age **27**, 289 [1932].

<sup>4)</sup> Procter, Journ. chem. Soc. London **105**, 313 [1914]; Procter u. Wilson, Journ. chem. Soc. London **109**, 307 [1916]; Atkin, Journ. int. Soc. Leather Trades Chemists, 248 [1920] (zit. nach Bolam, Die Donnangleichgewichte, Verlag Steinkopf 1934).

<sup>5)</sup> s. a. a. O.

Betrachtet man die zeitliche Veränderung des Quellungsvorganges als eine Verdünnungserscheinung im Quellkörper, so kann man den Fortschritt durch die zeitliche Abnahme von  $c_1$  ausdrücken. Man erhält dann die Differentialgleichung:

$$-dc_1/dt = k_1 \times c_1 - k_2 \times c_A.$$

Die Gleichgewichtslage dieses reversiblen monomolekularen Prozesses ist dann gegeben durch:

$$-dc_1/dt = 0 = k_1 \times c_1 - k_2 \times c_A \quad \text{oder} \quad c_A = c_1 \cdot k_1/k_2.$$

Die Geschwindigkeit der Einstellung dieses Gleichgewichts wird hauptsächlich von physikalischen Konstanten abhängig sein. Sie wird also beeinflusst z. B. durch die Porenweite einer Substanz und die Wanderungsgeschwindigkeit der diffusiblen Ionen.

Die Lage des Gleichgewichtes wird außer anderen Faktoren eben durch die der Quellung entgegenwirkenden Molkohäsionen — gleich welcher Art — bedingt. Die Verschiebung der Gleichgewichtslage und damit die Änderung des Quellungsmaximums einer Substanz wird demnach durch Veränderung der Molkohäsionen erreicht. Und andererseits ist die Höhe des Quellungsmaximums ein Maß der im Quellkörper wirkenden Nebenzvalenzkräfte.

In Fig. 1 sind die Quellungskurven von bestrahlten und unbestrahlten Knorpelstücken gezeichnet.

Sie zeigen den Ablauf einer unvollständig verlaufenden Reaktion mit monomolekularer Rückreaktion. Vershoben wird in allen Fällen nur die Höhe der Gleichgewichtslage, nicht die Geschwindigkeit ihrer Einstellung.

Fig. 2 zeigt die Quellung bestrahlter und unbestrahlter Knorpelstücke in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration. Der Verlauf beider Kurven beweist den gleichen Einfluß der Donnan'schen Beziehungen. In Kurve 2 kommt als immer gleichbleibender Faktor die durch die Bestrahlung hervorgerufene Änderung der Mol.-Kohäsionen hinzu. Sie bewirkt also eine Verschiebung der jeweiligen Gleichgewichtslage.

Inwiefern werden sich durch die Bestrahlung Änderungen der van der Waals'schen Kräfte herbeiführen lassen? Die Makromoleküle der organischen Naturstoffe und besonders die hier betrachteten Eiweißkörper besitzen

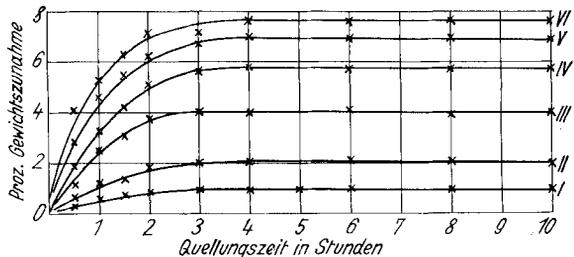


Fig. 1. I unbestrahlt, II 5' bestrahlt, III 10' bestrahlt, IV 15' bestrahlt, V 20' bestrahlt, VI 30' bestrahlt.

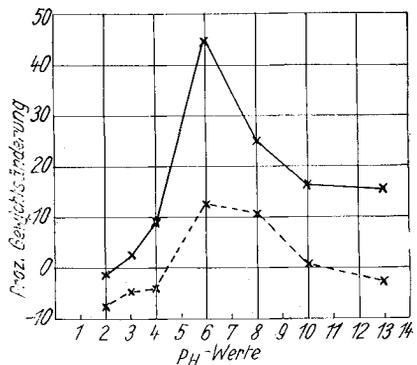


Fig. 2.

Stellen, welche infolge der Atomgruppierungen Dipolmomente zeigen ( $\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ). Zwischen ihnen findet eine gegenseitige Anziehung der Hauptvalenzketten statt und so hat man sich die Bildung der Bereiche höherer Ordnung (Micellen) vorzustellen. Es ist die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß Elektronen, die im Sinn der Oktett-Theorie in äußeren Bahnen kreisen, aber nicht an den Bindungen der Atome beteiligt sind, durch Bestrahlung in andere Bahnen geworfen werden. Damit ist die Verschiebung des Dipolmomentes einzelner Molekülbereiche verbunden.

Die durch diese Betrachtungen sich eröffnenden Arbeitsmöglichkeiten sind groß. Eine Parallele zu den von uns beobachteten Erscheinungen findet sich z. B. in der Änderung der Viscosität von Gelatinelösungen durch Röntgenstrahlen<sup>6)</sup>. Da die Lage der Hauptvalenzketten, sofern sie nicht zu Micellen verbunden sind, durch vorhandene Dipole ganz verschieden sein kann (gestreckt, gekrümmt, geknäuelte), wird mit Verschiebung der Dipole auch eine Änderung der Oberflächenaktivität verbunden sein<sup>7)</sup>. Sie müßte sich auf Grund der Langmuirschen Beziehungen erkennen lassen.

Der Einfluß der Bestrahlung auf die Größe der zwischenmolekularen Kräfte hochpolymerer Naturstoffe wird zur Klärung ihres Aufbaues wesentlich beitragen können. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt.

### 337. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über das Polyen-Pigment der Orange, II. Mittel.: Citraurin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 14. Juli 1937.)

Der interessanteste Farbstoffanteil der Orangenschale (*Citrus aurantium*), das Citraurin, über welches wir vor Jahresfrist berichteten<sup>1)</sup>, wurde inzwischen eingehender untersucht. Zu diesem Zweck mußten 100 kg Orangen nach einer verbesserten Vorschrift und unter Verwerfung aller anderen Carotinoide verarbeitet werden. Sie lieferten 35 mg der reinen Verbindung, also rund  $\frac{1}{3}$  des colorimetrisch gemessenen Betrages. Der Citraurin-Gehalt ist schwankend und wurde für fünf verschiedene Drogen zu 0,8, 1,0, 1,1, 1,7 und 2,0 mg in der gesamten Schale von je 1 kg (7—8 Stück) frischer Früchte ermittelt. Die citraurin-reichsten Apfelsinen waren auch die süßesten, so daß sich ein Zusammenhang mit dem Grad der Reife zeigt. Das Polyen liegt in dem Gewebe verestert vor, als Bestandteil eines verwickelt zusammengesetzten Farbwachses.

Obwohl der Farbwert des Citraurins im untersuchten Material nur etwa  $\frac{1}{14}$  desjenigen des Schalenextraktes beträgt, ist dieser mäßige Gehalt doch wesentlich für das Aussehen der Frucht. Wenn „im dunklen Laub die Goldorangen glühn“, wird der leuchtend-satte Farbton größtenteils von Citraurin verursacht. Daß das Pigment in der Tat eine Komponente enthält, die röter ist als Carotin oder Xanthophyll, läßt sich innerhalb weniger Minuten vorführen: Die äußerste Hülle einer Frucht wird abgeschabt, das gewonnene

<sup>6)</sup> Helen Quincy Woodard, Journ. physic. Chem. **36**, 2543 [1932].

<sup>7)</sup> K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. **214**, 1 [1933].

<sup>1)</sup> B. **69**, 1878 [1936].