

could demonstrate that the spectra of the mono- and dipositive ions are identical with those of the corresponding negative ions. The results in column 5 were obtained by HOJTINK and co-workers^{9,10} who used a simple LCAO-MO treatment for the interpretation of the electronic spectra of the negative ions. Here, as in the scope of the ASMO treatment by PARISER and PARR¹¹, the results of the calculations are the same for positive and negative ions of the same valency¹².

⁹ P. BALK, S. DE BRUIJN, and G. J. HOJTINK, *Molecular Physics* **1**, 151 [1958].

¹⁰ P. BALK, S. DE BRUIJN, and G. J. HOJTINK, *Recueil Trav. chim. Pays Bas* **76**, 907 [1957].

The satisfactory agreement between calculated and observed positions of the u.v. absorption bands is good evidence for the existence of the monopositive ion of naphthalene and the dipositive ion of anthracene.

The authors wish to thank Professor Emeritus Dr., Dr. h. c. R. SUHRMANN of the Technische Hochschule Hannover, Germany, for his helpful discussions and suggestions during part of this work.

¹¹ R. PARISER and R. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466 [1953]; **21**, 767 [1953].

¹² G. J. HOJTINK, *Molecular Physics* **2**, 85 [1959].

Die Dimerisierung von Pyrenen im Grundzustand

JÜRGEN ROCHLITZ¹

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.
(Z. Naturforschg. **22 b**, 986–988 [1967]; eingegangen am 24. Mai 1967)

Seit den Arbeiten von SCHEIBE² ist das Phänomen der Assoziation von Aromaten bekannt. Er beobachtete an einigen Cyaninfarbstoffen eine beträchtliche Veränderung des Absorptionsspektrums mit zunehmender Konzentration. Dies konnte in einigen Fällen auf eine Dimerisierung bzw. Oligomerisierung zurückgeführt werden. Erstaunlich ist, daß diese Eigenschaft bis heute nur an diesen Farbstoffkationen für den Grundzustand beobachtet werden konnte. Die Dispersionskräfte dieser aromatischen Systeme sind also in der Lage, sogar die Abstoßungskräfte der positiven Ladungen zu überwinden. Da man bei einfachen Aromaten keine Veränderung des Absorptionsspektrums mit der Konzentration feststellen konnte, wurde eine Assoziation der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur ausgeschlossen.

Insbesondere haben FÖRSTER und Mitarb.^{3,4} seit seiner Entdeckung der Assoziation von Pyren im angeregten Zustand vergebliche Versuche unternommen, etwaige Dimere des Pyrens im Grundzustand festzustellen.

Im Verlaufe der Arbeiten über die oligomerisierende Oxydation von carcinogenen Kohlenwasserstoffen⁵ tauchte die Frage nach einer Assoziation der Kohlenwasserstoffe im Grundzustand auf. Auch ließen die starken Adsorptionskräfte der höher anellierten Kohlenwasserstoffe bezüglich der Sephadexhöhlräume ebenso starke Assoziationskräfte der Moleküle untereinander vermuten⁶.

Sowohl an Lösungen von Pyren als auch an solchen von 3-Methylpyren konnten durch osmometrische Konzentrationsmessungen geringe Abweichungen von der Eichgerade des Dampfdruckosmometers (Hewlett & Packard) beobachtet werden (Abb. 1 a, 1 b). Als Eichsubstanz wurde das sicherlich nicht assoziierende Benzil gewählt. Aus diesen Abweichungen konnte die

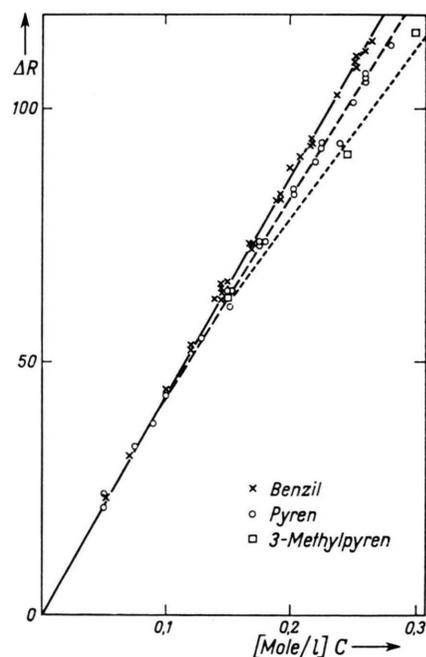


Abb. 1 a. Abhängigkeit der Spannungsdifferenz an den Thermistoren eines Osmometers von der Konzentration der CHCl_3 -Lösungen.

¹ Jetzige Adresse: Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich.

² G. SCHEIBE et al., *Angew. Chem.* **50**, 212 [1937]; **52**, 631 [1939]; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **47**, 73 [1941]; **52**, 283 [1948].

³ TH. FÖRSTER u. K. KASPER, *Z. physik. Chem.* **1**, 275 [1954]; *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 976 [1955].

⁴ K. KASPER, *Z. physik. Chem.* **12**, 52 [1951].

⁵ M. WILK, W. BEZ u. J. ROCHLITZ, *Tetrahedron* [London] **22**, 2599 [1966]; J. ROCHLITZ, *Tetrahedron* [London] **23**, 3043 [1966].

⁶ M. WILK, H. BENDE u. J. ROCHLITZ, *J. Chromatogr.* **24**, 414 [1966]; M. WILK u. J. ROCHLITZ, *Z. Naturforschg.* **21 b**, 975 [1966].

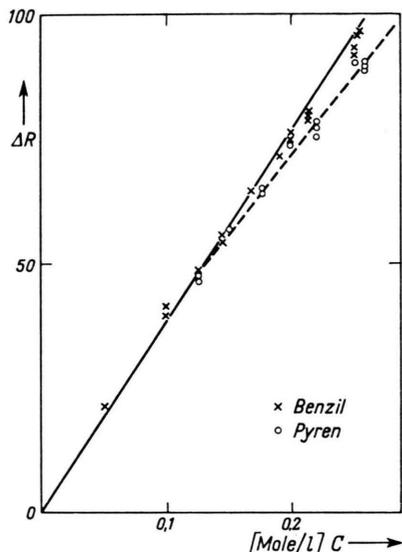


Abb. 1b. Abhängigkeit der Spannungsdifferenz an den Thermistoren eines Osmometers von der Konzentration der Benzollösungen.

Dissoziationskonstante des dimeren Pyrens und des dimeren Methylpyrens errechnet werden:

Aus der Einwaage von Pyren und Methylpyren ergibt sich die Konzentration c_E ; legt man aber die Eichgerade der Benzollösungen zugrunde, dann erhält man bei gleichem ΔR des Osmometers die niedrigere Konzentration C_B (s. a. Abb. 1). Für Pyrenlösungen in Chloroform und Benzol konnten die folgenden Werte ermittelt werden:

| Chloroform | | (Mole/L) | Benzol | |
|------------|-------|----------|--------|-------|
| C_E | C_B | | C_E | C_B |
| 0,250 | 0,240 | 0,220 | 0,208 | |
| 0,226 | 0,216 | 0,258 | 0,238 | |
| 0,260 | 0,246 | 0,258 | 0,238 | |
| | | 0,220 | 0,209 | |

Für Methylpyren in Chloroform ergab sich:

$$C_E = 0,245, \quad C_B = 0,21.$$

Mit $C_{Py} + C_{Py_2} = C_B$ (in Molen/l)

(C_{Py} : Konzentration an Pyren, C_{Py_2} : Konzentration an dimerem Pyren) und

$$C_{Py} + 2 C_{Py_2} = C_E$$

schreibt sich die Dissoziationskonstante K der Reaktion



$$K = \frac{c_{Py}^2}{c_{Py_2}} = \frac{(2 C_B - C_E)^2}{C_E - C_B}.$$

Für Pyren errechnen sich danach folgende Mittelwerte:

$$K_{CHCl_3} = 4,5 (\pm 20\%) \quad (\text{Mole/l}),$$

$$K_{Benzol} = 2,9 (\pm 25\%) \quad (\text{Mole/l}).$$

Und für Methylpyren erhält man

$$K_{MePy} = 0,88 \text{ Mole/l}.$$

Da es wahrscheinlich ist, daß die Grundzustands-Assoziation etwa die gleiche negative Entropieänderung besitzt wie die Excimerenbildung, wurde der von DÖLLER und FÖRSTER geschätzte Wert (ca. $-20 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol}$, in Paraffinöl) benutzt⁷ zur Berechnung der Bildungsenthalpie im Grundzustand:

$$\Delta H \approx -6,9 \text{ kcal/Mol}.$$

Das dimere Pyren besitzt also doch im Grundzustand eine Bindungsenergie in der Größenordnung einer H-Brücke. Es ist allerdings um etwa 5 kcal energiereicher als das excimer Pyren.

Wenn in $CHCl_3$ -Lösungen von Methylpyren eine so starke Assoziation stattfindet wie sie der Dissoziations-

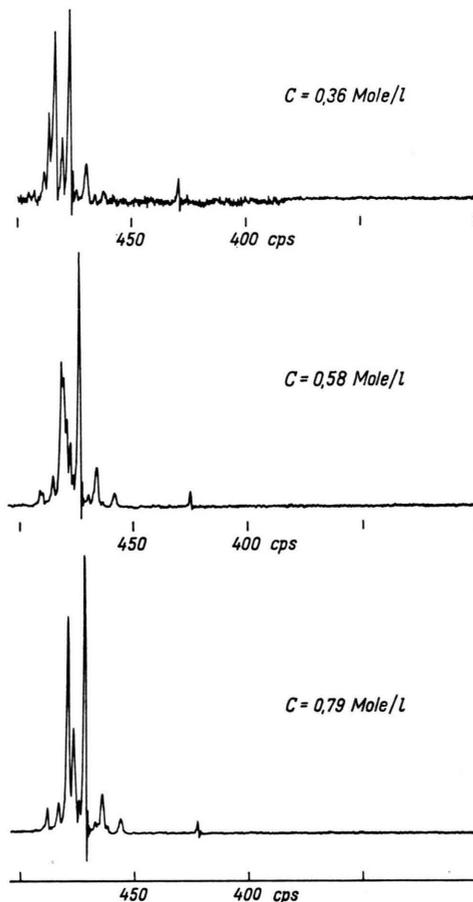


Abb. 2. Konzentrationsumschlag des NMR-Spektrums von 3-Methylpyren in $CDCl_3$.

⁷ E. DÖLLER u. TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. **34**, 132 [1962].

konstanten von $K=0,88$ entspricht, sollte man mit Hilfe der Konzentrationsabhängigkeit des NMR-Spektrums in dem Bereich von $C_{MePy}=0,88$ (Mole/l) einen „Umschlag“ des Spektrums feststellen können. Dieser Umschlag wird tatsächlich beobachtet (Abb. 2): es findet bei zwei Signalpaaren der aromatischen Protonen (um 8 ppm, $CDCl_3$, TMS als innerer Standard) eine Intensitätsumkehr statt. Das Spektrum des Übergangs weist zusätzliche Signalaufspaltungen auf. Ein analoger Umschlag konnte bei verschiedenen konzentrierten Pyrenlösungen nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist eine derartige Veränderung des Pyren-NMR-Spektrums aus Gründen der höheren Symmetrie der Anordnung der Wasserstoffatome gar nicht möglich.

Aus Symmetriegründen ist wahrscheinlich nur bei diskreten Konfigurationen der Pyrenmoleküle zueinander eine Absorption des dimeren Pyrens erlaubt⁸. Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung

gibt das Absorptionsspektrum von kristallinem Pyren, das nur ca. 5 nm längerwellig liegt als das Lösungsspektrum. Weiterhin ist die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren dieser unpolaren Aromaten bekannt⁹, so daß von einer Wechselwirkung von ca. 7 kcal/Mol nur minimale Veränderungen des Absorptionsspektrums zu erwarten wären.

Es ist also nach den vorliegenden Ergebnissen anzunehmen, daß — ebenso wie Pyren und 3-Methylpyren — eine Reihe von Excimeren bildenden Kohlenwasserstoffen im Grundzustand assoziiert ist¹⁰. Das Assoziationsgleichgewicht wird im angeregten Zustand in Richtung einer stärkeren Assoziation verschoben ganz ähnlich wie bei anderen Änderungen von Gleichgewichtskonstanten durch elektronische Anregung¹¹.

Herrn Dr. WILK ist für kritische Diskussionsbeiträge und die Ermöglichung dieser Arbeit, Frau KÖHLER für die Aufnahme der NMR-Spektren zu danken.

⁸ T. AZUMI u. H. AUZMI, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 1829 [1966].

⁹ M. WILK u. J. ROCHLITZ, Liebigs Ann. Chem. **701**, 6 [1967].

¹⁰ J. FERGUSON, J. chem. Physics **44**, 2677 [1966].

¹¹ Th. FÖRSTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 42, 531 [1950]; A. WELLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 956 [1957]; N. MATAGA u. S. TSUNO, Bull. chem. Soc. Japan **30**, 368 [1957]; M. WILK u. J. ROCHLITZ, Liebigs Ann. Chem. **699**, 107 [1966].

Flavon-C-Glykoside in den Blättern von *Vitis cinerea* Darwin *

H. WAGNER, J. PATEL und L. HÖRHAMMER

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre
der Universität München

und F. YAP und A. REICHARDT

Institut für Züchtungsforschung der Bay. Landesanstalt
für Wein-, Obst- und Gartenbau, Würzburg

(Z. Naturforschg. **22 b**, 988—989 [1967]; eingegangen am 6. Juni 1967)

Im Rahmen von Untersuchungen über die biochemischen Grundlagen der Reblausresistenz bei Reben haben YAP und REICHARDT¹ das Blattmaterial von über 70 artreinen *Vitis*-Sorten und ihren Bastarden qualitativ auf Flavonoide und Phenolcarbonsäuren untersucht. Einige Verbindungen wurden chromatographisch, durch hydrolytischen Abbau und spektrophotometrisch näher charakterisiert. Hiernach war das Vorliegen von Isoquercitrin und weiteren Quercetin- bzw. Kämpferolglykosiden wahrscheinlich. Dabei fielen vor allem die Reblaus-resistenten *Vitis*-Arten *Vitis cinerea* und *Vitis berlandieri* durch eine abweichende Flavonführung auf. Ähnliche chromatographische Untersuchungen über die Flavonverteilung in Reblaus-resistenten *Vitis*-Arten wurden von HENKE² durchgeführt.

Bei einer erneuten Untersuchung konnten in dem methanolischen Auszug der Blätter von *Vitis cinerea* papierchromatographisch (BEW 4:1:5) fünf Flavon-

verbindungen nachgewiesen werden. Die Isolierung aller Verbindungen gelang durch Chromatographie an Cellulosesäulen, die Identifizierung durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse, UV-, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Vergleich mit authentischen Verbindungen. Davon gehören vier Flavonoide der bisher nur sporadisch im Pflanzenreich aufgefundenen C-Glykosid-Reihe³ an.

Die isolierten Verbindungen sind folgende:

1. Vitexin (8-C- β -D-Glucopyranosyl-5.7.4'-Trihydroxyflavon).
Schmp. 264—265 °C, $C_{21}H_{20}O_{10}$ (432,37).
Ber. C 58,33 H 4,66; Gef. C 58,08 H 4,80.
UV-Spektrum in Meth. (Max. λ = 270, 334 m μ , log ϵ = 4,20, 4,20).
2. Iso-Vitexin (Saponaretin) (6-C- β -D-Glucopyranosyl-5.7.4'-Trihydroxyflavon).
Schmp. = 235°, $C_{21}H_{20}H_{10} \cdot H_2O$ (450,38).
Ber. C 56,00 H 4,92; Gef. C 55,83 H 4,93.
UV-Spektrum: (Max. λ = 272, 337 m μ , log ϵ = 4,12, 4,15).
3. Orientin (Lutexin) (8-C- β -D-Glucopyranosyl-5.7.3'.4'-Tetrahydroxyflavon).
Schmp. = 263—265° (Zers.), $C_{21}H_{20}O_{11}$ (448,37).
Ber. C 56,25 H 4,50; Gef. C 56,10 H 4,88.
UV-Spektrum: (Max. λ = 258, 270, 350 m μ , log ϵ = 4,18, 4,23, 4,26).
4. Iso-Orientin (Homo-Orientin, Lutonaretin) (6-C- β -D-Glucopyranosyl-5.7.3'.4'-Tetrahydroxyflavon).

* VI. Mitteilung über Flavon-C-Glykoside.

¹ F. YAP u. A. REICHARDT, Der Züchter **34**, 143 [1964].

² O. HENKE, Phytopathol. Z. **32**, 149 [1958]; **41**, 253 [1959].

³ H. WAGNER, in: Comparative Biochemistry Flavonoid-C-Glycosides, ed. T. SWAIN, Pergamon Press, Oxford 1966, S. 309.