

Die multiple Fluoreszenz des 2,5-Dioxo-8-hydroxy-2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran- 3-carbonsäure-äthylesters*

Lumineszierende Heterocyclen, 1. Mitt.

Von

Otto S. Wolfbeis

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1975)

*On the Multiple Fluorescence of Ethyl 2,5-Dioxo-8-hydroxy-
2*H*,5*H*-pyrano[3,2-*c*][1]benzopyran-3-carboxylate*

The title compound and the corresponding methyl ester have been synthesized in two steps starting from 4,7-dihydroxycoumarin. Both exhibit strong fluorescence in the visible. The wavelength of the maximum is dependent on solvent and pH of the solution. Emission is occurring from three species apparently: The first excited singlet state (at 445 nm), the excited anion (at 525 nm) and from a phototautomer at 468 nm. Solutions of the compound show laser activity.

Einleitung

Cumarin und seine Derivate sind in der Natur weit verbreitet und besitzen große Bedeutung in Chemie, Biologie und Physik. Als charakteristische Eigenschaft zeigen viele von ihnen Fluoreszenz. In dieser Hinsicht sind sie gut untersucht, besonders was Lösungsmittel¹, Konzentrations-² und pH-Abhängigkeit³ betrifft. Von einigem Interesse ist in letzter Zeit das Emissionsverhalten der Umbelliferone (7-Hydroxycumarine) geworden^{3, 4}, da diese Verbindungen als aktive Medien in abstimmbaren Lasern verwendet werden können⁵. In dieser Arbeit sollen nun Synthese und spektrale Eigenschaften der Titelverbindung (3 a) beschrieben werden, welche chemisch den Umbelliferonen nahesteht und sich von diesen durch einen weiteren ankondensierten Pyronring unterscheidet.

* Vorgetragen beim Österreichisch-Deutschen Chemikertreffen in Salzburg am 28. April 1976.

Experimenteller Teil

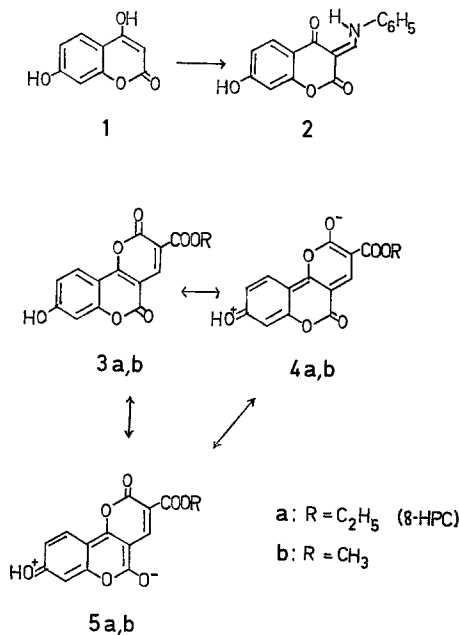
Die behandelte Verbindung ist in mehreren mesomeren Grenzstrukturen (**3 a—5 a**) denkbar. Sie wurde auf folgende Weise in Analogie zu einer bereits angegebenen Vorschrift⁶ dargestellt:

*3-Anilinomethylen-7-hydroxy-2,4-chromandion (2)*⁷

3,0 g (16,8 mMol) 4,7-Dihydroxy-cumarin (**1**), dargestellt nach Lit.⁸, wird in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst, langsam mit einer Mischung aus 1,6 g (17,2 mMol) Anilin und 3 ml Orthoameisensäuretriäthylester versetzt und 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man 4,3 g an **2** in gelblichen Kristallen, Schmp. 322—324 °C; Ausb. 84% d. Th.

2,5-Dioxo-8-hydroxy-2H,5H-[3,2-c][1]-benzopyran-3-carbonsäure-äthylester (3 a)

1,0 g **2** und 0,6 g Cyanessigester werden in 10 ml DMF bei 90 °C gelöst und bei dieser Temp. mit einer Lösung von 0,8 g KOH in 5 ml Äthanol (95proz.) versetzt. Nach 10 Min. wird noch heiß in 50 ml Wasser gegossen,



worauf ein vorher ggf. vorhandener Niederschlag wieder in Lösung gehen muß. Man bringt mit verd. HCl auf pH 1, neutralisiert mit etwas festem NaHCO₃, saugt den Niederschlag nach 3 Stdn. ab, trocknet bei 80 °C und kristallisiert aus Eisessig um. Gelbliche Krist., Schmp. 243—245 °C (Zers.); Ausb. 0,65 g (69% d. Th.).

C₁₅H₁₀O₇ (302,3). Ber. C 59,61, H 3,33. Gef. C 59,44, H 3,39.

60-MHz-PMR-Spektrum in $DMSO-d_6$ (ppm, δ):

1,30 (t, 3 H); 4,18 (qu, 2 H); 6,4—6,8 (m, 2 H); 7,51 (d, $J = 8$ Hz, 1 H); 8,16 (s, 1 H); 11,0 (br, s, 1 H).

IR-Spektrum (in KBr): 3320 (OH), 1778 (CO), 1732 (CO), 1690 (CO) und 1612 (C=C) cm^{-1} .

Elektronenabsorptionsspektrum:

In Wasser, pH 4,0: $\lambda_{max} = 225$ nm ($\log \epsilon = 4,05$ lit $\cdot$ mol $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$) 282 (3,80), 386—392 (4,35).

In Wasser, pH 9,0: 255 (4,02), 330 (3,93) und 438 (4,40) nm.

2,5-Dioxo-8-hydroxy-2H,5H-pyrano[3,2—c][1]-benzopyran-3-carbonsäure-methylester (3 b)

wurde in entsprechender Weise aus **2**, Cyanessigsäure-methylester und einer methanol. Lösung von KOH erhalten. Aus Eisessig gelbliche Krist., Schmp. 288—290 °C (Zers.).

$C_{14}H_8O_7$. Ber. C 58,34, H 2,80. Gef. C 58,54, H 2,89.

IR-Spektrum in KBr: 3325 (OH), 1778 (CO), 1730 (CO), 1684 (CO) und 1608 (C=C) cm^{-1} .

Zur Aufnahme der im folgenden angegebenen Elektronenspektren wurde **3 a**, welches im Text auch mit 8-*HPC* abgekürzt wird, noch zweimal aus Eisessig kristallisiert und bei 70 °C im Vak. über KOH getrocknet. Die Spektren wurden auf einem Beckman-DB-Spektralphotometer aufgenommen (Anregungswellenlänge 366 nm). Die pH-Messungen erfolgten mit einem Gerät der Fa. Metrohm (Herisau, Schweiz), Typ E 396-B. Die untersuchten Lösungen waren luftgesättigt.

Ergebnisse

1. In Lösungsmitteln, wie Cyclohexan, Toluol, Chloroform, wasserfreiem Diäthyläther oder Nitromethan, zeigt **3 a** (8-*HPC*) ein doppeltes Absorptionsmaximum zwischen 383 und 398 nm von etwa gleich großer Intensität ($\log \epsilon = 4,3$ — $4,4$ lit $\cdot$ mol $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$). Die Kurvenform entspricht etwa dem in Abb. 1a dargestellten Spektrum in reinem Aceton. Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 366 nm beobachtet man die dazugehörige Fluoreszenz mit einem Maximum zwischen 440 und 450 nm, in der Kurvenform spiegelbildlich zur Absorptionskurve. Die Auflösung des verwendeten Spektralphotometers ist zu gering, um festzustellen, ob die Fluoreszenzbande aus einem oder aus zwei Maxima besteht. Benzophenon als Triplettlöcher hat auch in großer Konzentration keinen Einfluß auf die Fluoreszenzintensität.

Auch in wasserfreien, aber mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln zeigt 8-*HPC* ein solches Verhalten in Absorption und Emission*.

* Das in Abb. 1a angegebene Absorptionsspektrum hat eine Schulter bei 445 nm, welche man auch in reinem Methanol oder Äthanol findet. Es kann nicht gesagt werden, ob diese von Wasserspuren herrührt oder auch in reinstem Lösungsmittel zu finden wäre.

2. Schon durch Zugabe geringer Mengen Wasser zur Lösung von 8-*HPC* in Aceton verändern sich die Elektronenspektren drastisch: In der Absorption tritt, wie aus Abb. 1a ersichtlich, ein neues Maximum bei 445 nm auf, welches mit zunehmendem Wassergehalt der Lösung immer stärker wird. Das Doppelmaximum bei 382 und 395 nm verändert sich dabei nur insofern, als es in seiner Intensität geschwächt wird.

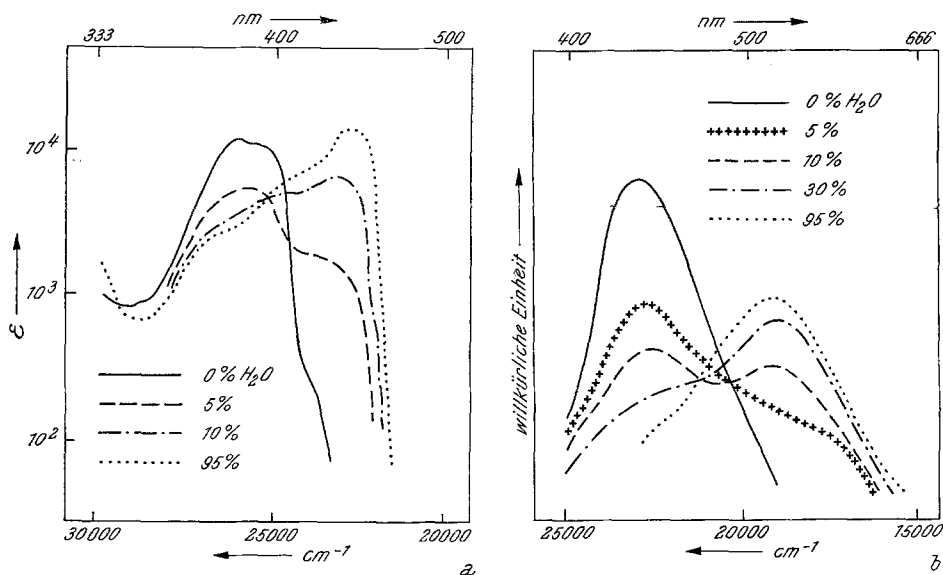


Abb. 1a. Absorptionsspektren des 8-*HPC* in Abhängigkeit vom Wassergehalt der acetoneischen Lösung ($c = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1}$)

Abb. 1b. Emissionsspektren von 8-*HPC* in Abhängigkeit vom Wassergehalt der acetoneischen Lösung ($c = 8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1}$)

In der Emission verschwindet das blaue Maximum bei 445 nm auf Wasserzugabe zugunsten eines neuen, grünen bei 525 nm von schwächerer Gesamtintensität (Abb. 1b). Die beschriebenen Effekte sind mit freiem Auge leicht verfolgbar: Die fast farblose, besonders im Licht der UV-Lampe stark blau fluoreszierende Lösung in Aceton wird auf Wasserzusatz gelb und zeigt dann hellgrüne Fluoreszenz.

3. So wie der Wassergehalt des Lösungsmittels hat auch die Wasserstoffionenkonzentration starken Einfluß auf die Spektren der Verbindung: In alkalischer Lösung ($\text{pH} > 8$) findet man die längstwellige Absorptionsbande bei 438 nm und eine nur schwache Emission mit einem Maximum bei 525–530 nm. In stark alkalischem Medium tritt außerdem Zersetzung ein. (Die Ringöffnung erfolgt bei Cumaringen zwar

langsam⁹, ist aber auch in diesem Fall nach kurzer Zeit deutlich zu bemerken.)

Erhöht man die Wasserstoffionenkonzentration, so beginnt, wie aus Abb. 2a ersichtlich, ab pH 7,5 die 438 nm-Bande in der Absorption kleiner zu werden. Eine Schulter taucht auf, und ab pH 5 ist nur mehr die nun entstandene Bande bei 380–390 nm erkennbar. Auf weitere

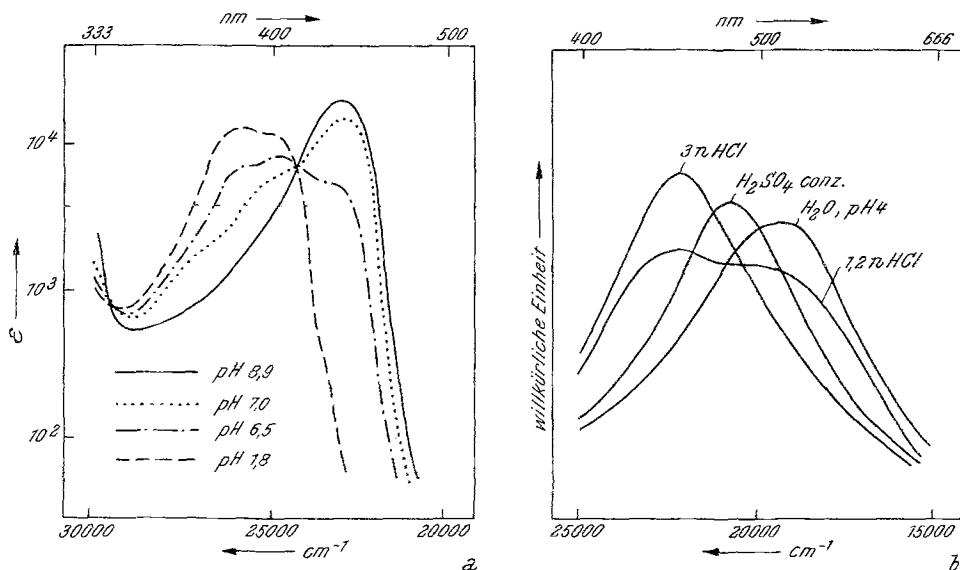


Abb. 2a. Absorptionsspektren des 8-HPC in Abhängigkeit vom pH der wäßr. Lösung ($c = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1}$)

Abb. 2b. Emissionsspektren von 8-HPC in Abhängigkeit von der Acidität der Lösung ($c = 5-8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{lit}^{-1}$)

Zugabe von starker Säure bleibt das Absorptionsspektrum jetzt unverändert. Auch in konz. Salzsäure ist noch das breite Maximum bei 390–400 nm vorhanden. Erst in 96proz. Schwefelsäure ($\text{H}_0 = -9,85$)¹⁰ tritt eine Änderung ein: Das Absorptionsmaximum liegt darin bei 433 nm.

Die Änderungen, welche der zunehmende Wasserstoffionengehalt im Absorptionsspektrum hervorruft (Abb. 2a), laufen nicht parallel mit denen im Fluoreszenzspektrum (Abb. 2b). Schrittweises Ansäuern einer alkalischen Lösung von 8-HPC führt erst ab pH 2 zum Verschwinden der Emission bei 525 nm, und ein neues Maximum bei 468 nm (blauweiß) taucht auf. Bei weiterem Ansäuern tritt keine wesentliche Veränderung mehr ein. Erst in 12M-HCl beginnt sich eine Schulter bei

500 nm abzuzeichnen. In konz. Schwefelsäure beobachtet man dann ausschließlich dieses neue Maximum. Es liegt (Abb. 2b) bei 497 nm.

4. In stark polaren aprotischen Lösungsmitteln treten im Absorptionsspektrum zusätzlich zu den Banden bei 380–400 nm andere, schwächere Maxima auf ($\log \epsilon = 3\text{--}3,5 \text{ lit} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Sie könnten ihre Ursache in einer starken Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit dem 8-*HPC* im Grundzustand haben. Im folgenden sind einige Lösungsmittel, das längstwellige Absorptions- und (in Klammer) das Emissionsmaximum darin angegeben:

Dimethylsulfoxid:	482 (525) nm
Dimethylformamid:	482 (525) nm
Pyridin:	491 (535) nm

Diskussion

Eine Deutung der Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren ist möglich, wenn man ein den Umbelliferonen entsprechendes Verhalten des 8-*HPC* annimmt. Danach beruhen die beschriebenen Erscheinungen nicht auf einer Solvatochromie, wie sie etwa von *Kosower* oder *Dimroth*¹¹ bei verschiedenen stark polaren Molekülen in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gefunden wird. Wie gezeigt werden soll, handelt es sich hier um Absorptionen und Emissionen verschiedener, phototautomerer bzw. zwitterionischer Species (siehe 2. Formelbild).

Es besteht aller Grund zur Annahme, daß die Elektronenspektren von 8-*HPC* in aprotischen Lösungsmitteln dem üblichen Verhalten entsprechen: Einer Anregung in die längstwellige Absorptionsbande entspricht die bei Cumarinen im allgemeinen um ca. 50 nm rotverschobene Fluoreszenz bei 445 nm (siehe das Schema). Irgendwelche prototrope Veränderungen sind dabei nicht anzunehmen.

In protischen, gut solvatisierenden Lösungsmitteln, besonders jedoch in Wasser, kann eine Dissoziation des angeregten Moleküls leichter stattfinden, zumal angeregte Verbindungen mit Hydroxyl- und Carboxylfunktion stärkere Säuren (am OH) und auch stärkere Basen (am CO) als im Grundzustand sind^{12, 13}. Daher kann man beim 8-*HPC* annehmen, daß in wasserhaltigen Lösungsmitteln im angeregten Zustand Dissoziation zum Anion (S_1^A im Schema) eintritt, aus welchem dann die Emission erfolgt. Wenn das Anion durch Lichtabgabe wieder den Grundzustand (S_0^A) erreicht hat, wird es protoniert.

Die Dissoziation sollte um so leichter erfolgen, je besser das entstehende Ionenpaar stabilisiert werden kann, d. h. je mehr Wasser zur Verfügung steht. Daß in den Abb. 1a und 1b kein isosbestischer Punkt aufscheint, obwohl es sich um ein echtes Gleichgewicht zweier Species

handelt, ist darauf zurückzuführen, daß die Spektren in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen vermessen wurden. Die pH-Abhängigkeit liefert zusätzliche Evidenz für die Annahme, daß in neutraler wäßriger Lösung Fluoreszenz aus dem Anion des ersten angeregten Singulettzustandes erfolgt: Wie aus den Abb. 2a und 2b ersichtlich ist, beobachtet man in stark alkalischer Lösung Absorption (438 nm) und Emission (525 nm) des 8-*HPC*-Anions. Bei pH 7 liegen Anion und

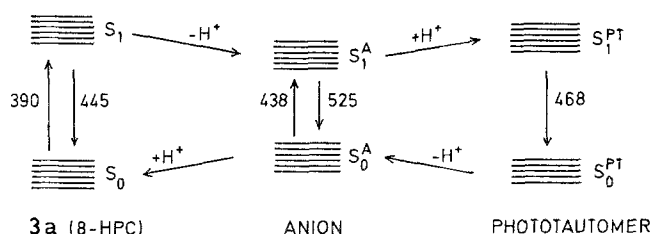
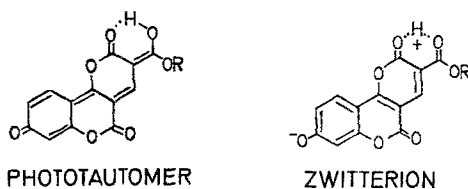


Abb. 3. Schematische Darstellung der beim 8-*HPC* gefundenen elektronischen Übergänge

Neutramolekül im angeregten Zustand nebeneinander vor, Fluoreszenz erfolgt aber nur aus der dissoziierten Form (S_1^A).

Mit zunehmender Acidität der Lösung kann man sich vorstellen, daß das angeregte Anion S_1^A an mehreren Stellen protoniert wird, was das Umschlagen der Fluoreszenzfarbe von Grün (525 nm) auf Blauweiß (468 nm) bewirkt. Dieser hypothetische Vorgang kann entweder zum Neutramolekül (S_1 im Schema) oder zu einem Zwitterion führen (S_1^{PT}), das auch als Phototautomer des 8-*HPC* formuliert werden kann. Welche der beiden Species gebildet wird, hängt von der Basizität der betroffenen Sauerstoffatome im angeregten Zustand ab. Im Falle des strukturverwandten 4-Methylumbelliferons ist es ein phototautomerer Exciplex, was früher vermutet worden war^{3, 4, 14} und den die Arbeitsgruppe *Dienes, Shank* und *Trozzolo*^{15, 16} durch Aufnahme eines „gain spectrums“ nachweisen konnte.



Auf Grund der relativen Lage der Banden beim 8-*HPC* muß man auch hier die Bildung eines Phototautomeren annehmen. Diese Annahme

gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß diese protonierte Form (S_1^{PT}) gegenüber der bei max. 450 nm zu erwartenden Fluoreszenz des Neutramoleküls bei 468 nm emittiert.

Bei der Absorption und Emission in konz. Schwefelsäure handelt es sich wahrscheinlich um ein- oder zweifach protoniertes 8-*HPC*. Ähnliche Kationen wurden schon von *Bergman* und *Jortner*¹⁷ nachgewiesen. Aus der pH-Abhängigkeit läßt sich absorptiometrisch der *pK*-Wert des 8-*HPC* im Grundzustand zu $7,4 \pm 0,3$ und fluorimetrisch der des angeregten Moleküls zu $0,3 \pm 0,5$ bestimmen.

Für Systeme, wie etwa das hier beschriebene, dem also zwei verschiedene Fluoreszenzprozesse immanent sind, ist von *Birks*¹⁸ der Begriff „duale“ Fluoreszenz eingeführt worden, welcher später von *Birks* und *Lippert*¹⁹ auf „multiple“ Fluoreszenz erweitert wurde.

Zum Schluß sei noch festgestellt, daß die beschriebene Verbindung in geeigneten Lösungsmitteln ein Fluoreszenzspektrum zeigt, das sich weiter in das langwellige Gebiet erstreckt als es bisher in der Reihe der Cumarine erreicht worden ist. Auf Grund des Interesses, welches fluoreszierende Cumarine als aktive Medien in abstimmbaren Lasern finden^{5, 20}, aber auch wegen seiner Photostabilität*, könnte 8-*HPC* von einigem Interesse in dieser Hinsicht sein. Nach vorläufigen Untersuchungen zeigt 8-*HPC* in Lösung Laseraktivität²¹. Über Messungen in dieser Richtung soll u. U. später berichtet werden.

Literatur

- ¹ P. E. Zinsli, Z. Angew. Math. Phys. [Basel] **23**, 1003 (1972).
- ² C. E. Wheelock, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1348 (1959).
- ³ G. J. Yakatan, R. B. Juneau und S. G. Schulman, Analyt. Chem. **44**, 1044 (1972).
- ⁴ C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo und J. A. Myer, Appl. Phys. Lett. **16**, 405 (1970).
- ⁵ F. P. Schäfer, Angew. Chem. **82**, 25 (1970).
- ⁶ O. S. Wolfbeis und E. Ziegler, Z. Naturforsch. **31 b**, 514 (1976).
- ⁷ P. Ollinger, O. S. Wolfbeis und H. Junek, Mh. Chem. **106**, 963 (1975).
- ⁸ A. Sonn, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1292 (1917).
- ⁹ F. Frosch, Z. Naturforsch. **28 b**, 459 (1973).
- ¹⁰ L. P. Hammett, Physikal. Organ. Chemie, Verlag Chemie, 1973.
- ¹¹ Ch. Reichard, Lösungsmittelleffekte in der Organ. Chemie, S. 107. Verlag Chemie. 1969; s. a. U. Mayer, V. Gutmann und W. Gerger, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).
- ¹² A. Weller, in: Progr. in React. Kinetics, Vol. 1, 188 (1961).

* 8-*HPC* wird durch 4stdg. Bestrahlen mit einer 150-Watt-Hochdruck-Quecksilberdampfampe in 95proz. Äthanol nicht in nachweisbarer Menge zersetzt (Pyrex-Filter). Im ungefilterten Licht der 15-Watt-Niederdrucklampe tritt jedoch innerhalb von 6 Stdn. Zerstrahlung ein.

- ¹³ *E. Vander Donckt*, in: *Progr. in React. Kinetics*, Vol. 5, 273 (1970).
- ¹⁴ *M. Nakashima*, *J. A. Sousa* und *R. C. Clapp*, *Nature* [London] **235**, 16 (1972).
- ¹⁵ *A. Dienes*, *C. V. Shank* und *A. M. Trozzolo*, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 189 (1970).
- ¹⁶ *A. M. Trozzolo*, *A. Dienes* und *C. V. Shank*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4699 (1974).
- ¹⁷ *A. Bergman* und *J. Jortner*, *J. Luminescence* **1973**, 390.
- ¹⁸ *J. B. Birks*, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley. 1970.
- ¹⁹ *E. Lippert*, in: *Organ. Molecular Photophysics*, Vol. 2 (*J. B. Birks*, Hrsg.). Wiley. 1975.
- ²⁰ *M. Takakusa* und *U. Ito*, *Optic. Communications* **1974**, 8; *Chem. Abstr.* **80**, 89340 (1974).
- ²¹ Untersuchungen von Prof. *E. Lippert*, Berlin.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Otto S. Wolfbeis
Institut für Organische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich