

Fluoreszenzfarbstoffe mit großen Stokes-Shifts – eine einfache Synthese von [2,2'-Bipyridin]-3,3'-diol

Heinz Langhals* und Stefan Pust

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 22. Februar 1985

[2,2'-Bipyridin]-3,3'-diol (**4**) wird aus Furoin (**8**) in einem Schritt über die Zincke-Umlagerung in 32proz. Ausbeute erhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoffs beträgt in Chloroform 50% – Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind vollständig getrennt ($TZ = 10^{11}$). Für den großen Stokes-Shift ist ein intramolekularer Protonentransfer nach dem Förster-Mechanismus verantwortlich.

Fluorescent Dyes with Large Stokes Shifts – a Simple Synthesis of [2,2'-Bipyridine]-3,3'-diol

[2,2'-Bipyridine]-3,3'-diol (**4**) is obtained in one step from furoin (**8**) by Zincke rearrangement in 32% yield. The fluorescence quantum yield of the dye is 50% in chloroform – absorption and fluorescence spectra are completely separated ($TZ = 10^{11}$). The large Stokes shift is caused by a proton transfer according to the Förster mechanism.

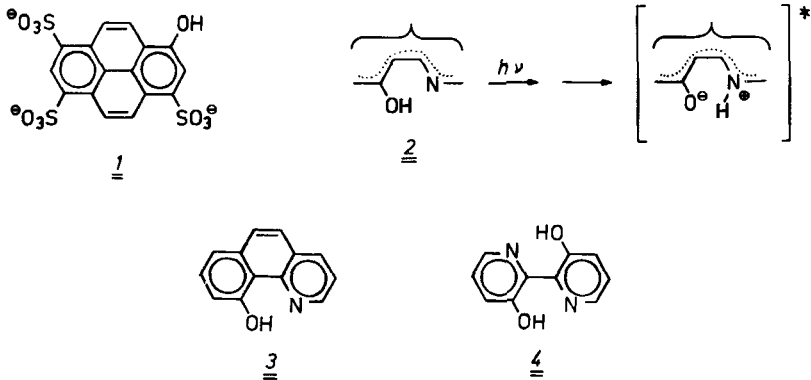
Fluoreszenzfarbstoffe mit großem Stokes-Shift finden vielfältige Verwendung, so z. B. im Fluoreszenz-Solarkollektor¹⁻³), als Laser-Farbstoffe⁴) und für Signalfarben⁵).

Wie in vorangegangenen Arbeiten dargelegt^{1,6}), muß zum Erreichen eines großen Stokes-Shifts bei Fluoreszenzfarbstoffen zwischen Anregung und Fluoreszenz ein Modifizierungsschritt geschaltet werden, der die Energie des angeregten Zustands erniedrigt. Da die Anregung in ca. 10^{-15} s erfolgt, die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands aber 10^{-8} – 10^{-9} s beträgt, steht hierfür zwischen diesen beiden Grenzen ein Zeitfenster zur Verfügung. Besonders aussichtsreiche Modifizierungsschritte für einen großen Stokes-Shift, die in dieses Zeitfenster fallen, sind die Relaxation der Solvathülle (für eine Übersicht siehe Lit.⁶) und ein Protonentransfer nach dem Förster-Mechanismus⁷). Förster konnte diesen beim Hydroxypyrentrisulfonat **1** nachweisen, der zu einer vollständigen Trennung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum führt. Bei geeignetem pH-Wert in wäßriger Lösung erfolgt dabei nach Anregung eine Protonenübertragung auf das Solvens. Die fluoreszierende Spezies ist dann das Phenolat-Anion. Wir konnten nachweisen, daß die Fluoreszenzquantenausbeute von **1** auch bei ablaufendem Förster-Mechanismus (in Gegenwart von Sauerstoff) 100% beträgt (Absolutmessung⁸), beim analogen Aminoderivat noch 60%.

Der Förster-Mechanismus stellt damit keine Einschränkung für hohe Fluoreszenzquantenausbeuten dar, obwohl zwischen Anregung und Fluoreszenz ein Bindungsbruch erfolgt.

Für viele praktische Anwendungen ist jedoch der Protonentransfer auf das Medium ungünstig, da dann für den Farbstoff ein genau definiertes Solvens benötigt wird. Gün-

stiger wäre demgegenüber ein intramolekularer Protonenübergang, der gegen das umgebende Medium weniger empfindlich ist und auch polymere Matrices ermöglicht. Um dies zu erreichen, sollte das Strukturelement **2** als Bestandteil eines aromatischen Systems geeignet sein, da bei entsprechender Substitution das Proton nach Anregung von der OH-Gruppe auf den Stickstoff übertragen werden kann. Wir untersuchten zunächst als einfachen Vertreter mit Strukturtyp **2** 5-Hydroxy-4-azaphenanthren (**3**)^{9,10}.



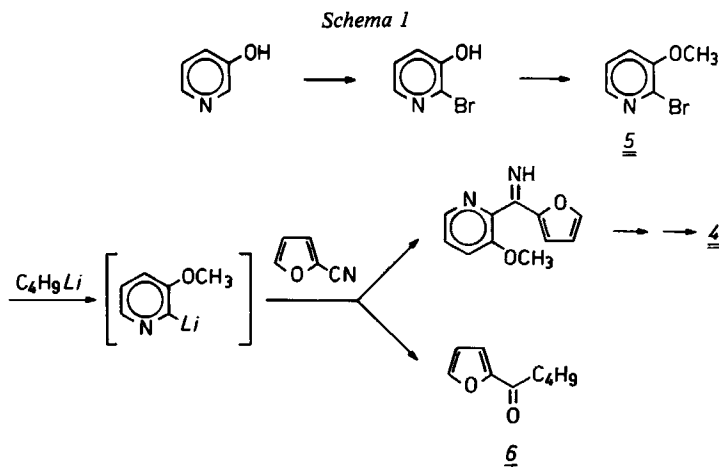
Der Farbstoff **3** weist bereits, wie erwartet, eine vollständige Trennung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum auf (Trennzahl¹¹) $TZ = 10^{13}$ in Chloroform; Abs.: $\lambda_{\max} = 373$, Flu.: $\lambda_{\max} = 588$ nm¹²). Daß der große Stokes-Shift auf den Förster-Mechanismus zurückzuführen ist, läßt sich durch Protonierung des Stickstoffs in **3** z. B. mit HCl zeigen, wodurch der Protonenacceptor blockiert wird. Der Stokes-Shift wird dann stark verringert, insbesondere durch eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz (Abs.: $\lambda_{\max} = 412$, Flu.: $\lambda_{\max} = 496$ nm). Für die überwiegende Zahl der Fluoreszenzanwendungen ist aber Farbstoff **3** nicht geeignet, da seine Fluoreszenzquantenausbeute nur 3% (absolut⁹) beträgt.

Ein weiterer Vertreter des Strukturtyps **2** ist 3,3'-Dihydroxy-2,2'-bipyridyl ([2,2'-Bipyridin]-3,3'-diol) (**4**), das jedoch bisher nur schwierig zugänglich ist. Es ist erstmals von Wirth¹³ durch Phenoloxidation von 3-Hydroxypyridin dargestellt worden. Die Darstellung von **4** gelang uns auf diesem Wege allerdings nur in minimalen Ausbeuten. Bleitetrabenzozat erwies sich dabei als bestes Oxidations-Reagenz und lieferte **4** mit 0.5% isolierter Ausbeute¹².

Zur präparativen Darstellung von **4** eignet sich dagegen die Methode nach Witzel¹⁴ (Schema 1) bereits wesentlich besser. Bei diesem Syntheseweg, dessen zweiter Schritt durch Verwendung von festem KOH in DMSO¹⁵ verbessert werden kann, stört allerdings noch die große Zahl der Reaktionsschritte und die Tatsache, daß verhältnismäßig teure Lithiumalkyle benötigt werden. Darüber hinaus läßt sich der Metall-Halogen-Austausch von **5** nur unvollständig erreichen, so daß bei der Reaktion größere Anteile an **6** entstehen, die die Aufarbeitung behindern.

Wir schlagen daher einen anderen Weg für die Darstellung von **4** ein, der ebenfalls auf der Zincke-Umlagerung¹⁶ basiert. Das technisch in sehr großen Mengen zugängliche Furfural (**7**) wird nach Fischer¹⁷ durch eine Benzoin-Kondensation zu Furoin (**8**)

umgesetzt und dieses zu Furul (9) oxidiert (Schema 2). Die beiden Reaktionen können auch in einem Schritt ausgeführt werden. Das bereits käufliche 9 wird dann in einer Zincke-Umlagerung in einem Schritt zum Endprodukt 4 umgesetzt.

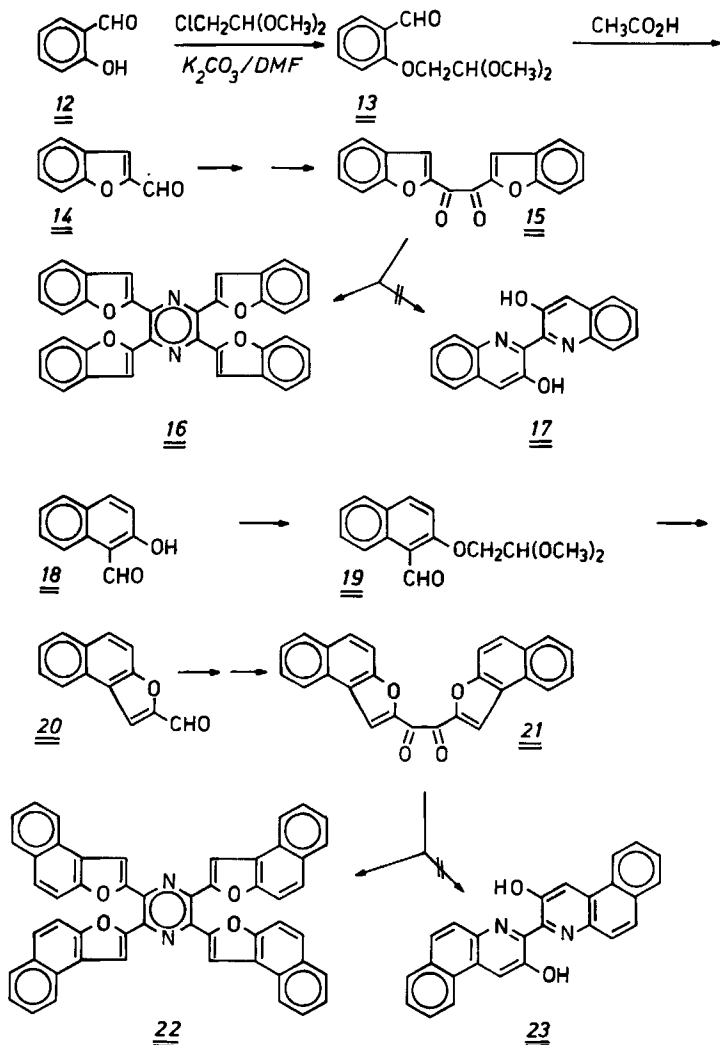


Führt man diese Umlagerung unter den üblichen Reaktionsbedingungen, z. B. nach *Dunlop* und *Swadesh*¹⁸⁾, aus (Wasser/Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumchlorid), so entsteht ein komplexes Reaktionsgemisch, das maximal 0,5% 4 enthält. Wird als Ammoniak-Quelle Ammoniumacetat und als Lewis-Säure Zinkacetat verwendet, so tritt eine weitere Reaktion des Furils, die Kondensation zum Pyrazin 10, in den Vordergrund, das sich mit 20% Ausbeute isolieren läßt, eine Reaktion, die aus Arbeiten von *Wiemann*, *Vinot* und *Villardary*¹⁹⁾ bekannt ist. Führt man dagegen die Reaktion in 1 N HCl/Methanol (1 : 1) bei 180 °C mit einem zehnfachen Überschuß an Ammoniumchlorid durch, so erhält man bereits mehrere Prozent 4. Als weitere Nebenreaktion wird dabei die Bildung des Pyrrols 11 beobachtet. Wie weiterhin Versuche mit der Modellschubstanz 2-Acetylfuran zeigen, wird erst bei Temperaturen oberhalb von 180 °C die Bildung der Pyrrole zugunsten der Pyridine unterdrückt (vgl. auch Lit.¹⁸⁾).

Auf dieser Basis lassen sich die Reaktionsbedingungen für die Darstellung von **4** optimieren: verdünnte methanolische Lösung (zur Vermeidung der bimolekularen Reaktion zu **10**), Zusatz von Ammoniumchlorid im Überschuß und Steigerung der Reaktionstemperatur bis auf 210°C.

Unter den so modifizierten Reaktionsbedingungen wird der Farbstoff **4** mit 32% Ausbeute als Reinsubstanz erhalten. Die Aufarbeitung ist unproblematisch, da **4** von seinen wesentlich schwerer flüchtigen Verunreinigungen leicht durch Sublimation abgetrennt werden kann (vorhergehendes Filtrieren über Kieselgel vereinfacht die Sublimation). Auf diesem Syntheseweg, der bereits von *Witzel*¹⁴⁾ vorgeschlagen wurde, ist nun

Schema 3



der Farbstoff **4** in großen Mengen in hochreiner Form zugänglich. Über seine Anwendungen als Fluoreszenzfarbstoff wird an anderer Stelle berichtet werden.

Nach der Synthesevorschrift zur Darstellung von **4** wurde versucht, auch seine Benzo- und Naphtho-Analogen **17** und **23** darzustellen. Die hierfür als Ausgangsmaterialien dienenden Benzo- und Naphthofurfurale **14** und **20** lassen sich nach Schema 3 aus Salicylaldehyd (**12**) und seinem Benzo-Analogen **18** darstellen. Es erfolgt dann analog zu **4** Kondensation und Oxidation zu den entsprechenden Furilen **15** und **21**, mit denen dann die Umlagerung versucht wurde. Die Analogen zu **4** ließen sich dabei allerdings nicht nachweisen. Hierbei stand vielmehr die Kondensation zu den **10** analogen Pyrazinen **16** bzw. **22** im Vordergrund. Daneben wurden noch eine Reihe nicht näher identifizierter Pyrazole erhalten, deren Bildung auf einen Abbau der Furile unter den Reaktionsbedingungen hinweist.

Offensichtlich ist eine ringerweiternde Umlagerung durch die stabilisierend wirkende Ankondensation weiterer Benzolringe auch unter diesen bereits drastischen Reaktionsbedingungen nicht mehr möglich. Eine geeignete Substitution kann die Ringerweiterung begünstigen. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet. Farbstoff **4** zeigt, wie auch in Lit.²⁰⁾ angegeben, den erwarteten großen Stokes-Shift, der auf einen Protonentransfer nach dem Förster-Mechanismus zurückzuführen ist. Das Absorptionsspektrum ist vollständig vom Fluoreszenzspektrum getrennt – Trennzahl¹¹⁾ $TZ = 10^{11}$. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 50% in Chloroform (bei 25°C, absolut gemessen⁹⁾), so daß der Farbstoff für Fluoreszenzanwendungen brauchbar ist.

Wie auch in Lit.²⁰⁾ angegeben, ist **4** sowohl in Absorption als auch in der Fluoreszenz nur geringfügig solvatochrom, was dort auf einen Zwei-Protonen-Transfer zurückgeführt worden ist. Auch das leicht polarisierbare Solvens Dimethylsulfoxid verändert die Spektren nur wenig, so daß angenommen werden muß, daß sowohl der elektronische Grundzustand, als auch der erste elektronisch angeregte Zustand von **4** ähnliche und verhältnismäßig schwache Wechselwirkungen mit dem Solvens eingehen. Wird **4** aber in Alkoholen, so z. B. in Ethanol, gelöst, so verändern sich seine Spektren erheblich: Das Absorptionsmaximum wird von 342 nm (z. B. in Chloroform) nach 382 nm verschoben. Parallel hierzu tritt eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz von 483 nach 458 nm auf. Bei der Bandenverschiebung handelt es sich nicht um eine Solvatochromie, denn bei einer sukzessiven Erhöhung des Ethanol-Gehalts einer Chloroform-Lösung nehmen die Banden bei 342 und 483 nm ab und die anderen entsprechend zu. Bei einer Ethanol-Konzentration von 6.85 mol/l (ca. 40 Vol.-%) sind beide Banden gleich intensiv. Wird dann in die kurzwellige Absorptionsbande eingestrahlt, so liegt das Fluoreszenzmaximum bei 483 nm und umgekehrt. Aus diesen Ergebnissen ist auf das Vorliegen zweier unterscheidbarer Spezies zu schließen. Ihre Umwandlung ineinander erfolgt reversibel: Wird 1 ml einer Lösung von **4** mit Chloroform auf 10 ml aufgefüllt, erhält man das für Chloroform charakteristische Spektrum und umgekehrt das für Ethanol charakteristische Spektrum. Über diese Umwandlung, an der Schwermetallspuren beteiligt sind, wird an anderer Stelle berichtet.

Wird als Medium Polymethylmethacrylat (Plexiglas) verwendet, so fluoresziert **4** ebenfalls mit hoher Quantenausbeute. Die Spektren entsprechen dann völlig der Chloroform-Lösung. **4** kann daher auch in polymeren Gläsern als Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt werden.

Herrn Prof. H. Witzel wird für experimentelle Hinweise und die Überlassung von Substanzproben gedankt sowie der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung der Arbeit. Die UV-VIS-Spektroskopie ist von Fräulein S. Grundner ausgeführt worden.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: DMR 21 der Firma Zeiss mit Fluoreszenzzusatz ZMF 4. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WM 250 der Firma Bruker – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WP 80 der Firma Bruker; angegebene Multiplizitäten beziehen sich auf das off-resonance-Spektrum – IR-Spektren: PE 457 der Firma Perkin-Elmer – Massenspektren: SM 1 B der Firma Varian.

[2,2'-Bipyridin]-3,3'-diol (4): 5.0 g (26.3 mmol) Futil (9) werden mit 15 g (286 mmol) Ammoniumchlorid und 600 ml Methanol in einem 1-l-Stahl-Schüttelautoklaven 2 h auf 210°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Methanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Chloroform digeriert. Das Chloroform wird filtriert, mit 50 ml Wasser gewaschen und nach Einengen der Chloroform-Phase über Kieselgel filtriert (Säule $5\text{ cm} \times 25\text{ cm}$). Nach Abdampfen des Chloroforms wird der Rückstand bei 180°C unter Stickstoff bei Atmosphärendruck sublimiert. Die Temperatur von 180°C sollte dabei nicht überschritten werden. Ausb. 1.6 g (32%), Schmp. $190 - 191^\circ\text{C}$ (Lit.¹³) $188 - 190^\circ\text{C}$), lange, leuchtend gelbgrüne Nadeln. – IR (KBr): 3000 – 2000 (OH), 1945 w, 1900 w, 1850 w, 1770 w, 1700 w, 1595 w, 1565 m, 1505 w, 1485 s, 1435 s, 1380 w, 1355 m, 1335 m, 1300 s, 1250 m, 1230 m, 1200 w, 1110 m, 1060 m, 870 s, 835 w, 795 s, 722 s, 640 s, 550 s, 450 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.29$ (dd, $J_{5,6} = 4.7$, $J_{5,4} = 8.2$ Hz; 2H, 5,5'-H), 7.43 (dd, $J_{4,5} = 8.2$, $J_{4,6} = 1.5$ Hz; 2H, 4,4'-H), 8.06 (dd, $J_{6,4} = 4.7$, $J_{4,6} = 1.5$ Hz; 2H, 6,6'-H), 14.68 (s; 2H, OH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 124.8$ (d, $^1J^{\text{R}} = 53.7$ Hz), 125.92 (d, $^1J^{\text{R}} = 52.6$ Hz), 136.00 (d, $^1J^{\text{R}} = 62.7$ Hz), 139.99 (s), 156.32 (s). – MS (70 eV): $m/z = 189$ (11%, $\text{M}^+ + 1$), 188 (100, M^+), 171 (78, $\text{M}^+ - \text{OH}$), 94 (10), 67 (11), 66 (10), 39 (51).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 63.83 H 4.29 N 14.89 Gef. C 63.58 H 3.92 N 14.56

2-(2,2-Dimethoxyethoxy)benzaldehyd (13): 100 g (0.82 mol) Salicylaldehyd (12), 160 g (1.11 mol) Chloroacetaldehyd-dimethylacetal und 72 g (0.52 mol) Kaliumcarbonat werden in 1 l wasserfreiem DMF 2 h auf 140°C erhitzt. Nach Filtrieren wird die Hauptmenge DMF i. Vak. abdestilliert, der Rest auf Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen des Ethers wird destilliert. Ausb. 97.59 g (56.6%), Sdp. $112^\circ\text{C}/0.4$ Torr, $n_{\text{D}}^{25} = 1.5215$ (Lit.²¹) 1.5220). – IR (Film): 3100 – 3000 w (CH, arom.), 3040 – 2850 s (CH, aliph.), 1705 s (C=O), 1615 s, 1595 m, 1495 s, 1470 s, 1408 m, 1250 s, 1200 s, 1145 m, 1085 s, 1050 w, 770 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (s; 6H, OCH_3), 3.97 (d, $J = 5.2$ Hz; 2H, OCH_2CH), 4.63 (t, $J = 5.2$ Hz; 1H, CH_2CH), 6.77 – 7.70 (m; 4H, Aromaten-H), 10.35 (s; 1H, RCHO).

Benzofuran-2-carbaldehyd (2-Formylcumaron) (14)²¹: Die Lösung von 97 g (0.46 mol) 13 in 300 ml Eisessig wird 72 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten auf 800 ml Wasser gegossen. Es wurde mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand destilliert. Ausb. 56.4 g (81%, Lit.²¹) 88.7%), Sdp. $134^\circ\text{C}/15$ Torr, $n_{\text{D}}^{25} = 1.6221$ (Lit.²¹) $n_{\text{D}}^{25} = 1.6268$). – IR (Film): 3150 w, 3115 w, 3085 w, 2850 w, 2830 w, 1708 s (C=O), 1625 m, 1612 w, 1605 w, 1570 s, 1490 m, 1460 m, 1300 s, 1130 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.23 - 7.54$ (m; 4H, Aromaten-H), 7.69 (d, $J = 8$ Hz; 1H, 4-H), 9.81 (s; 1H, CHO).

1,2-Bis(benzofuran-2-yl)ethandion (15): 19.2 g (100 mmol) 14 wurden mit 10 ml Ethanol, 10 ml dest. Wasser und 1.0 g (15.3 mmol) Kaliumcyanid 40 min unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde mit Chloroform extrahiert und der Extrakt über Kieselgel filtriert. Nach Abdampfen des Chloroforms wurde das rohe 1,2-Bis(benzofuran-2-yl)-2-hydroxyethanon in 80 ml Eisessig gelöst und mit 700 mg Cobalt(II)-acetat $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Die Mischung wurde auf 95°C

erwärmt und während 1 h Luft eingeleitet. Nach Erkalten kristallisierte **15** aus. Es wurde abgesaugt und aus Ethanol/Toluol (3:1) umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (29%), Schmp. 195°C. – IR (KBr): 3160 w, 3090 w, 3070 w, 3030, 1640 s (C=O), 1610 s, 1590 w, 1285 s, 1123 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.37 (dd, *J*_{5,6} = 8.1, *J*_{5,4} = 8.1 Hz; 2H, 5-H), 7.57 (dd, *J*_{5,6} = 8.1, *J*_{6,7} = 8.1 Hz; 2H, 6-H), 7.66 (d, *J*_{7,6} = 8.1 Hz; 2H, 7-H), 7.81 (d, *J*_{4,5} = 8.1 Hz; 2H, 4-H), 8.04 (s; 2H, 3-H). – MS (70 eV): *m/z* = 290 (7%, M⁺), 262 (2, M⁺ – CO), 145 (100, M⁺/2), 89 (42, C₇H₅⁺), 63 (14), 39 (10, C₃H₃⁺).

C₁₈H₁₀O₄ (290.3) Ber. C 74.48 H 3.45 Gef. C 74.17 H 3.14

2,3,6,5-Tetrakis(benzofuran-2-yl)pyrazin (16): **15** wird analog zu **4** umgesetzt; durch Extraktion mit Chloroform wird aufgearbeitet. **16** wird durch Chromatographie mit Chloroform an Kieselgel erhalten, Schmp. 273°C. Es wurde nicht weiter gereinigt. – IR (KBr): 3100–3000 m, 1610 w, 1595 w, 1565 s, 1475 w, 1450 m, 1395 s, 1345 m, 1310 m cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.29–7.51 (m; 16H), 7.68 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.2 Hz; 4H). – MS (70 eV): *m/z* = 545 (44%, M⁺ + 1), 544 (86, M⁺), 543 (39), 542 (23), 541 (11), 272 (32), 259 (23), 258 (100), 257 (17), 230 (12), 229 (30), 203 (11), 202 (45), 201 (41), 200 (38), 144 (14), 143 (71), 115 (42), 114 (15), 89 (13), 88 (17), 63 (15), 39 (27).

2-(2,2-Dimethoxyethoxy)-1-naphthalincarbaldehyd (19): 42.5 g (250 mmol) 2-Hydroxy-1-naphthalincarbaldehyd (**18**)²¹ wurden mit 50 g (400 mmol) Chloroacetaldehyd-dimethylacetal, 400 ml wasserfreiem DMF und 30 g Kaliumcarbonat 5 h auf 140°C unter N₂ erhitzt. Die Hauptmenge an DMF wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand auf Wasser gegossen. Dann wurde mit Ether extrahiert, der Ether abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform über Kieselgel filtriert (5 cm × 30 cm). Nach Abdampfen des Chloroforms wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (9.2%), Schmp. 83–85°C. – IR (KBr): 3078 w, 2995 w, 2960–2800 m, 1665 s (C=O), 1615 s, 1590, 1510 s, 1250 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.48 (s; 6H, OCH₃), 4.23 (d, *J* = 5 Hz; 2H, OCH₂), 4.78 (t, *J* = 5 Hz; 1H, CH(OCH₃)₂), 7.22 (d, *J*_{7,8} = 9 Hz; 1H, 8-H), 7.30 (dd, *J*_{6,7} = 7.5, *J*_{6,5} = 9 Hz; 1H, 6-H), 7.60 (dd, *J*_{7,8} = 9, *J*_{7,6} = 7.5 Hz; 1H, 7-H), 7.73 (d, *J*_{6,5} = 9 Hz; 5-H), 8.00 (d, *J*_{3,4} = 9 Hz; 1H, 3-H), 9.27 (d, *J*_{3,4} = 9 Hz; 1H, 4-H), (s; 1H, CHO). – MS (70 eV): *m/z* = 260 (4%, M⁺), 186 (2), 170 (10), 115 (5, C₉H₇⁺), 75 (100, C₃H₇O₂⁺), 59 (7), 47 (13), 43 (9).

C₁₅H₁₆O₄ (260.3) Ber. C 69.22 H 6.20 Gef. C 69.19 H 6.04

Naphtho[2,1-b]furan-2-carbaldehyd (20): 3.0 g (11.5 mmol) **19** wurden mit 50 ml Eisessig versetzt und 72 h unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde auf 500 ml Wasser gegossen, mit Ether extrahiert, die Ether-Phase mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, der Ether mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann abdestilliert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und über eine Säule mit Kieselgel filtriert (5 cm × 30 cm). Anschließend wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (64%), Schmp. 74–75°C, *R*_F = 0.9 (CHCl₃/Kieselgel). – IR (KBr): 3120 w, 3050 w, 2900 w, 1675 s (C=O), 1625 w, 1582 w, 1545 m, 1520 w, 1320 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.51–7.96 (m; 6H, Aromaten-H), 8.13 (d, *J*_{4,5} = 6.8 Hz; 1H, 5-H), 9.87 (s; 1H, CHO). – MS (70 eV): *m/z* = 197 (17%, M⁺ + 1), 196 (100, M⁺), 195 (37), 168 (9), 140 (17), 139 (65), 70 (16), 63 (18), 39 (8).

C₁₃H₈O₂ (196.2) Ber. C 79.58 H 4.11 Gef. C 79.28 H 3.78

1,2-Bis(naphtho[2,1-b]furan-2-yl)ethandion (21): 1.7 g (8.7 mmol) **20** wurden mit 10 ml Ethanol, 10 ml dest. Wasser und 200 mg (3.1 mmol) Kaliumcyanid 40 min unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde mit Chloroform extrahiert und über Kieselgel filtriert (Säule 5 cm × 30 cm). Das rohe 2-Hydroxy-1,2-bis(naphtho[2,1-b]furan-2-yl)ethanon wurde mit 10 ml Eisessig und 250 mg Cobalt(II)-acetat · 2 H₂O versetzt. Dann wurde auf 95°C erwärmt und bei dieser Temp. 1 h Luft eingeleitet. Beim Abkühlen kristallisierte **21** aus, das abgesaugt, mit Chlo-

roform über Kieselgel filtriert und aus Ethanol/Toluol (3:1) umkristallisiert wurde. Ausb. 450 mg (26%), Schmp. 234°C. – IR (KBr): 3150 w, 1645 s (C=O), 1625 s, 1582 m, 1530 s, 1510 m, 1440 m, 1380 w, 1305 m, 1140 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.57–8.05 (m; 10H, Aromaten-H), 8.23 (d, J_{4,5} = 6 Hz; 2H, 5-H), 8.58 (s; 2H, 1-H). – MS (70 eV): m/z = 390 (6%, M⁺), 196 (14), 195 (100, M⁺/2), 140 (5), 139 (36).

C₂₆H₁₄O₄ (390.4) Ber. C 79.99 H 3.61 Gef. C 79.39 H 3.00

- 1) H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 716 (1980).
- 2) A. Götzberger und W. Greubel, Appl. Phys. **14**, 123 (1977).
- 3) R. L. Garvin, Rev. Sci. Instrum. **31**, 1010 (1960).
- 4) F. P. Schäfer, Dye Lasers, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1977.
- 5) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 17, 4. Aufl. S. 468, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 6) H. Langhals, Angew. Chem. **94**, 739 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 725 (1982).
- 7) Th. Förster, Naturwissenschaften **36**, 186 (1949).
- 8) Die Messungen wurden von Herrn A. Zastrow am Institut für solare Energiesysteme in Freiburg i. Br. ausgeführt.
- 9) H. Schenkel-Rudin und M. Schenkel-Rudin, Helv. Chim. Acta **27**, 1456 (1944).
- 10) M. V. Gorelik, T. Kh. Gladysheva, N. N. Share't'ko, B. E. Zaitsev, L. N. Kurkowskaya, N. A. Trankvil'nitskaya und T. A. Mikhailova, Khim. Geterotsikl. Soedin. **7**, 238 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 34977n (1971)].
- 11) H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 730 (1979).
- 12) C. Otto, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1981.
- 13) ^{13a} General Electric Co. (Erf. J. G. Wirth), US-Pat. 3 676 448 (11. 7. 1972) [Chem. Abstr. **77**, P 103415h (1972)]. – ^{13b} General Electric Co. (Erf. J. G. Wirth), US-Pat. 3 767 652 (23. 10. 1973) [Chem. Abstr. **80**, P 109920c (1974)].
- 14) W. Siemanowski und H. Witzel, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 1731.
- 15) C. Finkentey, E. Langhals und H. Langhals, Chem. Ber. **116**, 2394 (1983).
- 16) T. Zincke und G. Mühlhausen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3824 (1905).
- 17) E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **211**, 214 (1882).
- 18) Quaker Oats Co. (Erf. A. P. Dunlop und S. Swadesh), US-Pat. 2 636 888 (1. 8. 1950) [Chem. Abstr. **48**, 4597 (1954)].
- 19) M. J. Wiemann, N. Vinot und M. Villadary, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 3476.
- 20) H. Bulska, Chem. Phys. Lett. **98**, 398 (1983).
- 21) Societe Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, S. A. (Erf. M. Descamps und F. Henaux), Franz. Pat. 1 537 206 [Chem. Abstr. **76**, 61198h (1969)].

[42/85]