

2168-403-2

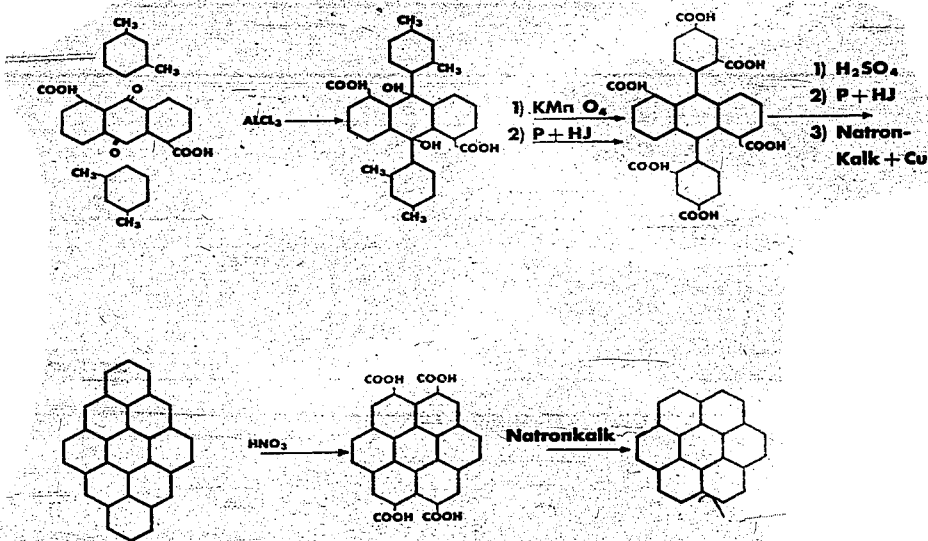
Über das Coronen.

Das Coronen oder in anderer Bezeichnung Hexadecabenzol oder Dibenzperylan hat als hochkondensierter Kohlenwasserstoff mit 7 Ringen immer grosses Interesse erregt. Es lag ja auch ein besonderer Reiz darin, gerade diesen Kohlenwasserstoff wegen seiner symmetrischen Bauweise zu studieren. Deshalb haben in den früheren Jahren verschiedene Forscher versucht, das Coronen durch Synthese zu gewinnen. Z.B. im Jahre 1931 J. v. Braun und K. Weisbach¹⁾, ferner E. Clar und H. D. Wallenstein²⁾. Im Jahre 1932 gelang es R. Scholl und K. Meyer diesen Kohlenwasserstoff in sehr komplizierter Synthese darzustellen, ausgehend vom Anthracen und Xylolmolekülen³⁾.

Abbildung 1.

Synthese von Coronen (Schema)

nach Scholl und Meyer



- 1) B 64, 1787 (1931)
- 2) B 64, 2076 (1931)
- 3) B 65, 902 (1932)

Diese Synthese verläuft über 14 verschiedene Zwischenprodukta. Das Schema der Synthese soll hier nur in einzelnen charakteristischen Reaktionsstufen ganz kurz angedeutet werden (Abbildung 1). Ausgangsprodukt war Anthrachinon-1,5-dicarbonsäurechlorid und 2 Mol m-Xylol. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erhält man 9,10-Dim-xylol-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäure. Durch Oxydation und Reduktion entsteht die Hexacarbonsäure. In einigen weiteren Reaktionen, durch Ringschluss usw. kommt man zum anti-peri-Dibenzcoronen. Schliesslich kann hieraus durch Oxydation über die Tetracarbonsäure des Coronens das Coronen selbst gewonnen werden.

Im Jahre 1935 gelang es im organischen Laboratorium der Hochdruckversuche der I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen-Oppau, erstmalig, das Coronen aus Druckhydrierungsprodukten, also aus technisch anfallenden Produkten, zu isolieren. So wurde dieser interessante Kohlenwasserstoff, der, wie Scholl einmal später erwähnte, als synthetisches Produkt das Gramm mehrere Tausend Mark gekostet hatte, jetzt in weit grösseren Mengen zugänglich und kann auch technisch gewonnen werden.

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Hydriergebiet interessierte uns zunächst in der Hauptsache die Hydrierung des Coronens und dann beim Studium der Zusammensetzung der Druckhydrierungsprodukte auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Hydrocoronene.

Zunächst soll jedoch der Kohlenwasserstoff selbst näher beschrieben und eine kurze Wiederholung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, soweit sie bereits bekannt sind, gegeben werden. Das Coronen kristallisiert in blaßgelben, äusserst feinen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 452° (korr.). Der Siedepunkt liegt

bei 760 mm bei 525° und zwar lässt sich der Kohlenwasserstoff bei dieser Temperatur unzersetzt destillieren. Die Löslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol usw. ist in der Kälte ausserst gering, ca. 0,1 %. In den siedenden Lösungsmitteln ist die Löslichkeit etwas grösser, sodass Coronen aus Xylol oder noch besser aus o-Dichlorbenzol umgelöst werden kann.

Auffallend ist die leichte Sublimierbarkeit des Coronens. Diese Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs kann sich in der Technik sehr störend auswirken. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie beim Naphthalin, das wegen seiner leichten Sublimierbarkeit mit Gasen mitgerissen wird und sich dann in den Gasleitungsrohren an den Rohrwandungen absetzt. Ebenso sublimiert auch Coronen bei der Destillation von Hydrierölen mit den niedriger siedenden Dämpfen leicht über. Im Kondensat kristallisiert dann das Coronen wegen seiner schweren Löslichkeit im Öl leicht aus und kann so zu Verstopfungen Anlass geben.

Wegen seines hohen Siedepunktes und seines hohen Molekulargewichtes reicht Coronen in das Gebiet der Asphalte hinein und verhält sich auch in gewisser Hinsicht ähnlich wie diese Substanzen. So wurde z.B. aus einem Schmelzöl, das bei der Steinkohleverflüssigung anfiel, 1,1 % Asphalt mit Normalbenzin ausgefällt; dieser "Asphalt" bestand zu 25 % aus Coronen. Auch die Adsorptionsfähigkeit an aktive Stoffe wie Tierkohle oder Bleicherden ist beim Coronen fast ebenso gross wie bei den Asphalten.

Das technisch gewonnene Coronen ist stark gelb gefärbt. Diese Färbung ist mitbedingt durch Spuren einer Begleitsubstanz, das sogenannte Chrysogen des Kohlenwasserstoffs. Die Natur dieses Chrysogens ist noch unbekannt. Vielleicht ist es auch ein intensiv

gelb gefärbter Kohlenwasserstoff, so wie das Naphthalen, das als Chrysogen des Anthracens und Chrysen bekannt ist, diese Kohlenwasserstoffe gelb färbt. Die Entfernung dieser Spuren Begleitsubstanz des Coronens ist äusserst schwer. Auch durch selektive Adsorption mit aktiver Tonerde kommt man nur schwer zum Ziel. Durch Hydrierung und anschliessende Dehydrierung kann man das Chrysogen zerstören.

Im übrigen zeigt das Coronen im ultravioletten Licht als feste Substanz eine stark gelbgrüne, in Lösung eine blaue Fluoreszenz. Zur Chemie des Coronens wäre noch zu erwähnen, dass der Kohlenwasserstoff durch heisse Schwefelsäure sulfuriert werden kann. Durch Einwirkung von Halogenen entstehen halogenierte Produkte. Mit Oxydationsmitteln bilden sich chinonartige Stoffe. Die Farbstoffe, die Coronen als Grundlage haben, zeichnen sich besonders durch gute Echtheiten aus.

Im Zusammenhang mit den Hydrierversuchen soll zunächst die Konstitution des Kohlenwasserstoffes diskutiert werden (Abbildung 2).

Abbildung 2.

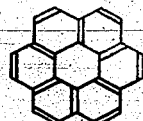
Zur Konstitutions-Formel des Coronens



I



II



III



IV



V



VI

Für die Verbindung $C_{24}H_{12}$ sind eine ganze Reihe von Formeln konstruierbar, z.B. I - VI. Ein innerer Ring ist von einem Äusseren umgeben und beide sind miteinander durch eine Art Speichen verbunden. In I und II sind es einfache, in III Doppelspeichen; IV - VI sind gemischte Typen. Alle Formeln unterscheiden sich voneinander nur durch die Anordnung der Bindestriche, also der Elektronenpaare (jeder Strich ist ein Elektronenpaar). Wir wissen heute, dass in allen Fällen, in denen man mehrere Formeln konstruieren kann, die sich voneinander nur durch die Elektronenverteilung unterscheiden, in denen aber die Atomreihenfolge die gleiche ist, den verschiedenen Formeln kein realer Sinn zukommt, d.h. es gibt keine wirklichen Isomeren Individuen I - VI, sondern nur ein einheitliches Coronen und obige Formeln sind nur Symbole, die den wirklichen Bindungszustand des Coronens eingrenzend beschreiben.

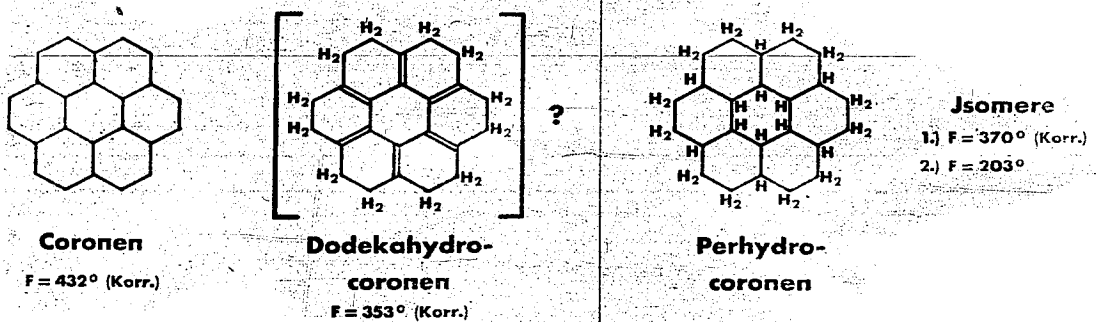
Man spricht hier bekanntlich von einer quantenmechanischen Resonanz bzw. Mesomerie zwischen Grenzzuständen, die man sich als sehr rasche Oszillation versinnbildlichen kann. Solche mesomeren Systeme sind energiereicher als sich für jede Grenzformel berechnet. Die Grenzformeln können indes als Reaktionsformeln auftreten. Es ist also durchaus möglich, dass sich die eine oder andere Formel "in Form ihrer Umsetzungsprodukte fassen" lässt, ohne dass damit etwa bewiesen wäre, dass die betreffende Formel die einzig richtige ist. Wenn man also z.B., wie später gezeigt wird, durch vorsichtige Hydrierung des Coronens eine Dodekahydroverbindung, deren Formel sich z.B. in einer in Abbildung 3 dargestellten Weise schreiben lässt, erhält, so hat hier das Coronen nach Formel III reagiert. Es ist aber zu vermuten, dass Formel III die Eigen-

Eigenschaften des Coronens im allgemeinen nicht wiedergibt. Formel I und II mit den einfachen Speichen und dem Kranz der konjugierten Doppelbindungen dürften begünstigter sein. Im Einklang damit erhält man bei der Hydrierung des Coronens nur sehr schwer Zwischenstufen; es erfolgt im wesentlichen sofort Perhydrierung, ganz ähnlich wie bei dem symmetrisch gebauten Benzol, bei dem bei der direkten Hydrierung mit Wasserstoff unter Druck das Di- und Tetrahydrobenzol nicht gefasst werden und man gleich zum Hexahydrobenzol gelangt.

Es wurde also zunächst die Perhydrierung des Coronens durchgeführt. Ungünstig ist hierbei die schwere Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes. Wir wählten eine Aufschlämmung des Coronens in 5-facher Menge Decalin. Als Kontakt diente Wolframsulfid. Der Wasserstoffpartialdruck war 300 oder 600 atm, die Temperatur 270°C. (Selbstverständlich tritt bei 450°C und darüber selbst unter hohem Wasserstoffdruck wieder Dehydrierung des hydrierten Coronens ein.)

Abbildung 3.

Zur Hydrierung von Coronen



Das so in einer Stufe hergestellte perhydrierte Coronen ($C_{24}H_{36}$) kristallisiert aus Benzol in langen feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $370^{\circ}C$ (korr.). Es siedet bei $430^{\circ}C$ und ist gegen Schwefelsäure auch in der Hitze unempfindlich. Durch Erhitzen mit Selen bei $360^{\circ}C$ wird Coronen zurückgebildet.

Bei dem perhydrierten Coronen (Abbildung 3) sind zahlreiche Isomere möglich. So konnte z.B. bei der Aufarbeitung des bei der Hydrierung von Coronen anfallenden Reaktionsproduktes aus der Mutterlauge ein isomeres perhydriertes Coronen gefasst werden. Dieses ist in Benzol bedeutend leichter löslich als das in der Hauptsache anfallende hydrierte Produkt. Es sind ebenfalls weisse, aber mehr mattweise Nadeln vom Schmelzpunkt $203^{\circ}C$. Auch dieses Produkt wurde mit Selen wieder zu Coronen dehydriert. Das Anfallverhältnis der beiden Isomeren vom Schmelzpunkt $370^{\circ}C$ (korr.) und Schmelzpunkt $203^{\circ}C$ ist da. 10 : 1. Einen etwas grösseren Prozentsatz an niedrige schmelzenden Produkt kann man gewinnen, wenn man als Hydrierungskataly-

sator einen Kontakt wählt, der Nickel enthält¹⁾.

Versuche, durch Änderung der Versuchsbedingungen nur teilweise hydriertes Coronen zu erhalten, verliefen zunächst negativ. Man erhielt immer nur ein Gemisch von unverändertem und perhydriertem Coronen. Mit einem sulfidischen Mischkatalysator gelang es zuerst, ein teilweise hydriertes Produkt zu gewinnen, dessen Elementar-Analyse genau auf das Dodekahydro-

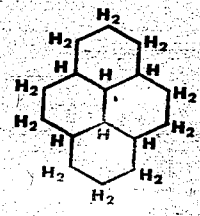
1) Mit Nickel als Kontakt scheinen bei der Hydrierung von polycyclischen Aromaten vorzugweise die niedriger schmelzenden Isomeren zu entstehen. Dies zeigt sich besonders ausgeprägt bei der Perhydrierung von Pyren. Mit Nickel als Katalysator wurde in Ammoniakwerk Merseburg gearbeitet; ferner liegen hierüber Arbeiten von Ituo Kagahira vor (C 1932, I, 1359). Hierbei entsteht in der Hauptsache ein flüssiges perhydriertes Pyren vom Kp. 760 = 290-310°, daneben in geringer Menge ein festes Isomeres vom Schmelzpunkt 88-89°. Wir hydrierten dagegen Pyren mit Wolframsulfid als Katalysator und erhielten als neues Isomeres fast nur ein festes Produkt und zwar glasklare prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 104°, daneben in Spuren ein weiteres Isomeres, mattweisse Nadeln, vom Schmelzpunkt 67°.

Abbildung 3a

Zur Hydrierung von Pyren



Pyren
F = 150°



Perhydro-pyren

Isomere

1. Kp ₇₆₀ = 290-310°	Ni
2. F = 88-89°	
3. F = 104°	WS ₂
4. F = 67°	

Coronen stimmt ($C_{24}H_{24}$). Es kristallisiert in kleinen gelben quadratischen Platten und hat den Schmelzpunkt 353° (korr.). Es bildet kein Pikrat. Während Coronen in heißer Schwefelsäure eine schöne grüne Färbung gibt, mit blauer Fluoreszenz, gibt dieses Dodekahydro-coronen eine blutrote Färbung mit roter Fluoreszenz. Dieses Dodekahydro-coronen ist allerdings im Reaktionsprodukt neben unverändertem und perhydriertem Coronen nur in äusserst geringen Mengen vorhanden. Wenn man die in Abbildung 3 erwähnte Formel des Dodekahydro-coronens in Betracht zieht, so erscheint dieses Produkt wenig stabil. Es wird anscheinend sehr leicht weiterhydriert.

Abbildung 4.

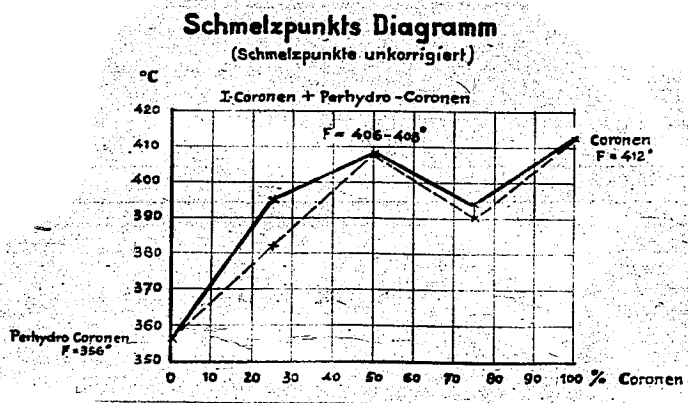
Eigenschaften von Coronen und dessen Hydrierungsprodukte

	Formel	Schm.-P. (korr.)	Sdp. 760 mm	Pikrat	Heiße H_2SO_4
Coronen	$C_{24}H_{12}$	432°	525°	308°	grün ; blaue Fluoresc.
Dodekahydro-Coronen	$C_{24}H_{24}$	353°		kein Pikrat	rot ; rote Fluoresc.
Perhydro-Coronen	$C_{24}H_{36}$	370°	500°	"	wird nicht ange- griffen
Isomeres-Perhydro- Coronen	$C_{24}H_{36}$	203°	500°	"	"
Molekülverbindung Coronen + Perhydro- Coronen 1:1	$C_{24}H_{24}$	428°		"	"

In Abbildung 4 sind die Eigenschaften des Coronens und der hier besprochenen Hydrierungsprodukte zusammengestellt, dazu die einer Molekülverbindung, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll;

Das perhydrierte Coronen bildet mit Coronen eine sehr stabile Molekülverbindung. Wenn man beide Komponenten im Verhältnis 1:1 mischt und diese Mischung aus Xylol kristallisieren lässt, so fällt die Molekülverbindung in Form von farbigen Nadeln an von Schmelzpunkt 406-408°C (unkorr.). Diese Molekülverbindung ist so fest, dass das Coronen, das ein Esserat schwer lösliches Pikrat bildet, mit Pikrinsäure nicht aus diesem Komplex herausgeholt wird. Wenn also bei der Hydrierung von Coronen im Reaktionsgemisch unverändertes Ausgangsprodukt und perhydriertes Coronen vorliegt, mithin also auch die Molekülverbindung, so kann man sehr leicht getäuscht werden in der Annahme, dass ein Dodekahydro-coronen vorliegt, da ja die Elementaranalyse genau auf die Verbindung stimmt.

Abbildung 5.

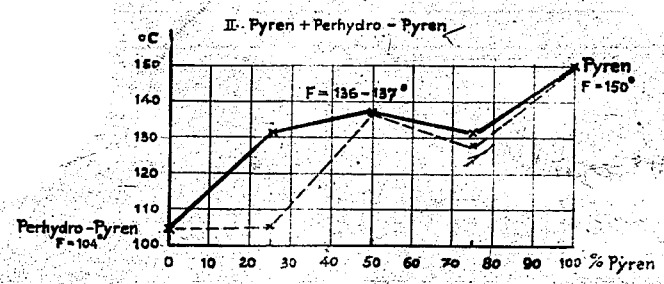


Diese Molekülverbindung zeigt sich auch sehr deutlich, wenn man die Diagramme der Schmelzpunkte (unkorr.) der Einzelkomponenten aufnimmt (Abbildung 5). Die Kurve der Mischschmelzpunkte von Coronen Schmelzpunkt 412° und perhydrierten Coronen Schmelzpunkt 350° zeigt ein deutliches Maximum bei der Mischung 1:1, also der Komplexverbindung, mit einem Schmelzpunkt von $406-402^{\circ}$. Diese gibt wieder in üblicher Weise mit den Einzelkomponenten SchmelzpunktdPRESSIONEN¹⁾.

Eine andere besondere Eigenschaft des perhydrierten Coronens ist die, dass diese Substanz in Verbindung mit ca. 2 % Coronen eine starke Phosphoreszenz zeigt, also bei kurzer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Tageslicht oder künstlichem Licht stark orange-gelb nachleuchtet. Es ist dies eine ähnliche Erscheinung, wie bei den Kristall-Phosphoren z.B. des Zinksulfids.

1) Eine ganz ähnliche Erscheinung zeigt sich beim Pyren, Schmelzpunkt 150° C in Mischung mit perhydriertem Pyren, Schmelzpunkt 104° C. Das Schmelzpunktdiagramm (Abbildung 6) zeigt auch hier deutlich eine Molekülverbindung vom Schmelzpunkt $136-137^{\circ}$ C. Diese Komplexverbindung zerfällt jedoch wieder leicht in ihre Komponenten.

Abbildung 6.



Hier müssen in den Sulfidkristallen Spuren von Schwermetallsulfiden eingebaut sein. Die Phosphoreszenz des mit Coronen verunreinigten perhydrierten Coronens ist an den kristallinen Zustand der Substanz gebunden; man lässt beide Komponenten aus Lösungsmitteln auskristallisieren oder aus dem Schmelzfluss erstarrten. Interessant ist diese Verbindung ferner darin, dass sie in kurzwelligem Licht blau fluoresziert (aufleuchtet), dagegen in orangegelber Farbe nachleuchtet. Erhitzt man die Substanz, so schlägt bei 74°C die Farbe des Nachleuchtens reversibel in blau um, offenbar wegen einer Modifikationsänderung. Die Dauer dieser Lichterscheinung beträgt ca. 1 - 2 Minuten, also eine für die Phosphoreszenz einer organischen Substanz lange Zeit.

Bei diesen zuletzt erwähnten Erscheinungen, der relativ starken Molekülverbindungen und der Phosphoreszenz spielen möglicherweise die Wasserstoffatome, die im Inneren des hydrierten Moleküls eingebaut sind, beim Coronen am inneren Benzolkern, beim Pyren an der inneren Doppelbindung, eine besondere Rolle (Wasserstoffbrücken).

gez. B o e n t e