

2168-4.03-3

Polycyclische Aromaten aus Hydrierprodukten.Polycyclische Aromaten in der Natur und bei der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen.

Kohlenstoffgerüste mit zwei und mehr kondensierten Ringen sind in der Natur vielfach aufgefunden worden, und zwar sowohl in aromatischer wie in ganz oder teilweise hydrierter Form. Diese herrscht im lebenden Organismus vor, z. B. haben einige Pflanzen- und Pilzfarbstoffe das Skelett des Anthracens, manche Harzsäuren und Alkaloide das des Phenanthrens, ferner wurde z. B. das Vierringsystem des Cyclopentenophenanthrens in den letzten Jahren als Grundkörper zahlreicher biologischer Wirkstoffe nachgewiesen. Im Gegensatz hierzu finden sich aromatische Körper wesentlich in den Umwandlungsprodukten unbelebten organischen Materials, so beispielsweise das Reten im Torf und vermodertem Fichtenholz, Naphthalin und Homologe in vielen Erölsorten, Anthracen in der Steinkohle.

Aromatische Systeme mit mehr als drei Ringen wurden in der Natur bisher nicht gefunden, jedoch entstehen sie aus Kohlenwasserstoffen, wie Erdgas, Erdöl und Kohle, bei hohen Temperaturen. Ihre Bildung erfolgt hierbei am reichlichsten bei der Verarbeitung von Steinkohle, in der cyclische Systeme schon vorgebildet sind. In dem bei etwa 400 bis 500°C gewonnenen Urteer finden sich neben anderen Verbindungen Aromaten mit Seitenketten. Bei den Aromaten des bei etwa 1000°C gewonnenen Hochtemperaturteeres sind diese größtenteils abgespalten.

Man konnte daher im Hochtemperaturteer eine große Anzahl von unsubstituierten Aromaten mit mehr als drei Ringen auffinden, wie Chrysen, Pyren, Benzpyren, Naphthacen und andere; die einzelnen Individuen sind aber nur in geringen Konzentrationen vorhanden, sodaß ihr Nachweis schwierig ist. Es werden daher

voraussichtlich hier noch eine ganze Reihe weiterer Stoffe entdeckt werden.

Grundsätzliches über die Gewinnung polycyclischer Aromaten durch Hydrierung.

Mittels der katalytischen Druckhydrierung lassen sich Erdöl, Teer und Kohle unter mehr oder weniger starker, von den Arbeitsbedingungen abhängiger Spaltung durch Anlagerung von Wasserstoff in asphaltfreie Kohlenwasserstoffe verschiedenen Molekulargewichtes überführen. Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, vorhandene polycyclische Systeme zu erhalten. So können z. B. aus Erdölcrackrückständen oder aus Steinkohlenteerpech solche Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Der Nachweis, daß es sich um Mehrringkörper handelt, ist häufig erst durch anschließende Dehydrierung möglich, sodaß die Hydrierung hier als eine Art Vorraffinierung anzusehen ist. Ganz besonders gilt das für die Steinkohle, bei der man durch Hydrierung die unerwünschten asphaltartigen Substanzen sowie die sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen entfernen und kondensierte Ringsysteme gewinnen kann.

In der Praxis wird die Kohleverflüssigung zur Zeit vorwiegend zum Zwecke der Benzinherstellung betrieben. Dabei arbeitet man bekanntlich in zwei Stufen, und zwar in der ersten Stufe, der Sumpphase, auf Mittelöl, das dann in einer zweiten Stufe, der Gasphase, in Benzin übergeführt wird. Die in der Sumpphase entstehenden schweren, asphalthaltigen Anteile dienen als Anreibeöl und werden im Kreislauf geführt. Die Hydrierung läßt sich aber auch so leiten, daß neben Mittelöl und Benzin viel Schweröl, z. B. Heizöl, entsteht. Hierbei kann außer einem Teil des Schweröles auch das Mittelöl als Anreibeöl für die Kohle verwendet werden. Schließlich läßt sich die Kohle auch zu asphaltreichen Produkten verflüssigen, indem man sie mit wenig Wasserstoff hydriert oder extraktiv mit Wasserstoff abgebenden Lösungsmitteln behandelt.

Im folgenden sollen die bei der normalen Verflüssigung auf Mittelöl anfallenden Produkte besprochen und die Beobachtungen wiedergegeben werden, die hier über die polycyclischen Aromaten gemacht wurden. Im Vergleich zu den Hoch- und Tieftemperaturteeren läßt sich bei der Kohlehydrierung auf die Kohle bezogen eine größere Menge an Aromaten gewinnen. Hinsichtlich ihres chemischen Charakters ähneln die Kohleverflüssigungsprodukte dem Urteer, und wie bei diesem ist die Vielfalt der bisher isolierten Produkte nicht so groß wie beim Kokeriteer. Sie wird sich jedoch bei weiterer Untersuchung der unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Öle voraussichtlich noch wesentlich erhöhen.

Bei der katalytischen Druckhydrierung wird mit Wasserstoffdrucken von 200 bis 700 atm gearbeitet. Dann liegt bei 460°C, einer Temperatur, wie sie bei der Sumpphase-Hydrierung üblich ist, das Gleichgewicht zwischen hydrierten und nicht-hydrierten Ringsystemen für die niedermolekularen Aromaten, wie Benzol, Naphthalin usw., auf der Seite der hydrierten Stoffe. Für die höher kondensierten Verbindungen verschiebt es sich unter sonst gleichen Bedingungen, wie auch auf Grund allgemeiner Überlegungen zu erwarten, immer weiter zu Gunsten der Aromaten. So hat z. B. bei der Steinkohlehydrierung das Sumpphaseprodukt, das von etwa 100 bis 200°C siedet, rund 30 % Aromaten; im Mittelöl, das bis 325°C siedet, sind weit größere Mengen Aromaten mit bis zu drei Ringen enthalten, und im Schweröl herrschen die mehrkernigen Aromaten vollständig vor.

Will man auch den Aromatengehalt der niedrig siedenden Produkte weiter erhöhen, so kann man bei Drucken von 50 atm und darunter arbeiten. Gleichzeitig erhöht man die Temperatur auf 500°C und höher. Denn außer vom Wasserstoffdruck ist der Hydrierungsgrad von der Reaktionstemperatur abhängig: höhere Temperatur verschiebt das Gleichgewicht zu Gunsten wasserstoffärmerer Produkte.

Bei der katalytischen Druckhydrierung in der Sumpphase wird keineswegs eine völlige Einstellung des Aromaten-

Naphtalen-Gleichgewichtes erreicht. Dies ist auch der Grund dafür, daß der Rohstoff einen so großen Einfluß auf den Charakter der Sumpfhaseprodukte hat. Wie weitgehend der Einfluß ist, zeigt die Hydrierung verschiedener Steinkohlensorten: kohlenstoffreiche, ältere Kohlen mit 87 % C liefern wasserstoffärmere Produkte als jüngere Kohlen mit 82 % C.

In Tabelle 1 ist der Wasserstoffgehalt von Druckhydrierungsprodukten aus verschiedenen Rohstoffen zusammengestellt; man sieht, daß dieser abhängig ist vom Rohstoff und bei Destillations- und Krackprodukten außerdem von der Gewinnungstemperatur. Der Wasserstoffgehalt der durch Hydrierung gewonnenen Mittelöle sinkt von 14,5 g H/100 g C beim Erdöl über 13,8 bei Krackrückständen bis auf 9,0 beim Hochtemperaturteer. Weiter geht aus der Tabelle hervor, daß die Schweröle aus den gleichen Rohstoffen wasserstoffärmer sind als die Mittelöle. In manchen

Tabelle 1.

Wasserstoffgehalt von Druckhydrierungsprodukten  
g H/100 g C

	Mittelöl 200-325°C		Schweröl (asphaltfrei) über 325°C	
	Erdöl, asphaltbasisch	14,5		13,0
Krackrückstand	13,8		12,0	
Braunkohlenschwelteer	13,8		12,5	
Braunkohleverflüssigung	12,0		11,0	
Steinkohlenurteer	11,0		9,5	
Steinkohleverflüssigung	10,9		8,5	
Hochtemperaturteer	9,0		7,8	
<u>Zum Vergleich:</u>				
Destillatöle aus Hochtemperaturteer	6,9		6,1	
Polycyclische Aromaten	6,7	6,4	5,9	5,2
	Naphtalin	Fluoren	Anthracen	Pyren

Fällen wird der Unterschied im Wasserstoffgehalt noch dadurch verstärkt, daß das Schweröl in der Rückstandsaufarbeitung durch Schwelung weiter dehydriert wird. Die Werte für die reinen polycyclischen Aromaten des entsprechenden Siedebereiches liegen jedoch in jedem Fall erheblich tiefer. Auch Mittelöl und Schweröl aus dem wasserstoffarmen Hochtemperaturteer sind noch wasserstoffreicher als die ihren Hauptbestandteil bildenden mehrkernigen Aromaten.

Im Zusammenhang mit den gegebenen Gleichgewichtsbeobachtungen sei nochmals auf den Wasserstoffgehalt der Mittel- und Schweröle aus Steinkohlen-Hochtemperaturteer hingewiesen. Während der Wasserstoffgehalt des Schweröles durch Hydrierung um 1,7 g H/100 g C (von 6,1 auf 7,8) zunimmt, steigt der des Mittelöles um 2,1 g H/100 g C (von 6,9 auf 9,0) an.

Voraussagen über die Zusammensetzung der bei der Sumpffasahydrierung von Steinkohle zu erwartenden Produkte lassen sich in gewissem Maße dadurch treffen, daß man den Wasserstoffgehalt von Fraktionen des Mittelöles und Schweröles aus der Steinkohlehydrierung mit den Wasserstoffwerten von bestimmten Kohlenwasserstoffen gleichen Siedebereiches vergleicht. Unter der großen Zahl der möglichen Stoffe dürfen natürlich nur diejenigen Körper berücksichtigt werden, deren Entstehung nach ihrer Konstitution wahrscheinlich und möglich ist. In der Tabelle 2 sind Daten einiger derartiger Stoffe zusammengefaßt. Den gleichen Wasserstoffgehalt wie die Fraktionen der Steinkohlehydrierung besitzen demnach methylierte und teilweise hydrierte polycyclische Aromaten. In den Hydrierölen dieser Siedebereiche finden sich jedoch auch aromatische Stoffe; es müssen daher neben den Aromaten und den möglichen methylierten und teilweise hydrierten Körpern zweifellos noch wasserstoffreichere Stoffe vorhanden sein, deren hoher Wasserstoffgehalt den geringeren der reinen Aromaten ausgleicht.

**Tabella 2.**

Wasserstoffwerte von Fraktionen der Steinkohlehydrierung und von aromatischen Kohlenwasserstoffen.				
Fraktionen der Steinkohlehydrierung bei 460°C		Hydro- und Alkylverbindungen von Aromaten		
Siedebereich	g H/100 g C	Verbindung	Bruttoformel	g H/100 g C
290-320°C	10,0	Oktahydrophenanthren	$C_{14}H_{18} C_nH_{2n-10}$	10,8
		Tetramethylnaphthalin	$C_{14}H_{16} C_nH_{2n-12}$	9,6
320-350°C	9,2	Dimethyltetrahydrophenanthren	$C_{16}H_{18} C_nH_{2n-14}$	9,4
		Methyltetrahydroanthracen	$C_{15}H_{16} C_nH_{2n-14}$	9,0
350-395°C	8,7	Reten (Methylisopropylphenanthren)	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
		Dimethyltetrahydro-pyren	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
395-445°C	8,6	Tetramethylphenanthren	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
		Tetramethyldihydro-pyren	$C_{20}H_{20} C_nH_{2n-20}$	8,4

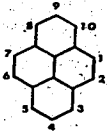
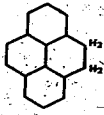
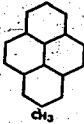


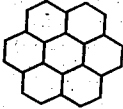
**Die technische Gewinnung.**

Die Gewinnung der polycyclischen Aromaten erfolgt aus geeigneten Hydrierprodukten, vor allem durch fraktionierte Destillation und durch Kristallisation. Durch hohen Aromatengehalt zeichnen sich besonders die bei hoher Temperatur erhaltenen Öle aus. Bei den Sumpffaseprodukten handelt es sich in erster Linie um die Öle, die bei der Schwelung des Hydrierab-schlammes anfallen. In der Gasphase wurden polycyclische Aromaten beispielsweise in der bei hoher Temperatur (z.B. bei 500°C und mehr) durchgeführten Aromatisierung erhalten. Auch aus anderen Hydrierölen wurden durch Nachbehandlung feste Aromaten gewonnen. Zum Beispiel ließ sich durch drucklose Behandlung mit Selen oder durch katalytische Dehydrierung bei niedrigen Wasserstoffdruck der Aromatengehalt von Steinkohlenölen erheblich steigern.

Die bisher in Hydrierprodukten hauptsächlich gefundenen Aromaten sind in Abbildung 1 angegeben. Sie wurden, mit Ausnahme des Pyrens, aus technischen Produkten erstmalig von der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft isoliert.

Abbildung 1.

**Einige mehrkernige Aromaten aus Hydrierprodukten**

						
	Pyren C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	1,2-Dihydro-Pyren C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	4-Methyl-Pyren C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	4,9-Dimethyl-Pyren C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	1,12-Benz-Perylen C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	Coronen C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>
Mol. Gew.:	202	204	216	230	276	300
C.H <sub>v</sub> :	1:0,6	1:0,8	1:0,7	1:0,8	1:0,6	1:0,5
Schmp.:	150°	132°	143°	230°	273°	432°
Sdp.:	371°	360°	384°	396°	500°	525°

Das Dihydro-pyren und die beiden methylierten Pyrene waren vor ihrer Auffindung in Hydrierabschlämmen noch unbekannt. Die Konstitution des Dihydro-pyrens wurde von E. H. Coulsen (J. Chem. Soc. 1937, 1298), die des Mono- und Dimethylpyrens im Werk Höchst der I. G. Farbenindustrie A.G. ermittelt. Benaperylen war von Clar (B. 65, 846) im Jahre 1932, Coronen in komplizierter Synthese von Scholl und Meyer (B. 65, 902) im gleichen Jahre laboratorienmäßig dargestellt worden.

Pyren konnte aus dem Schmelzöl der Steinkohlehydrierung in besonders großer Menge, bis zu 20 %, neben wesentlich kleineren Mengen Coronen isoliert werden. Weiter ließ sich aus dem Schweröl der Steinkohlehydrierung durch Dehydrierung Pyren

in einer Menge bis zu 20 % bezogen auf das Schweröl gewinnen. Schließlich wurden auch aus den Hydrierprodukten von Braunkohle, Braunkohlenteer und Krackrückständen Pyren und Coronen erhalten.

Ein aus der Steinkohlehydrierung stammendes Schweröl enthält nach einer Hydrierung mit festem Katalysator bei 600 atm und 450°C an polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch nur Coronen, da unter diesen Bedingungen die anderen, weniger hoch kondensierten Aromaten abgebaut werden.

Die Isolierung der mehrkernigen Aromaten aus den Hydrierprodukten erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation im Vakuum und zwar insbesondere der beim Schleudern bzw. beim Schwelen des Schleuderrückstandes anfallenden Öle. Bei gut arbeitender Kolonne erhält man bei einmaliger Destillation 2<sup>o</sup>-Fraktionen, aus denen Carbazol, Pyren, Methyl- und Dimethylpyren getrennt auskristallisieren. Durch Filtration und Waschen mit Benzol/Alkohol fallen die Kristalle sofort in fast reiner Form an. Das Dihydropyren, das meist mit Pyren vermischt ist, wird durch Entfernen des Pyrens als Pikrat (in Tetrachlorkohlenstoff) gereinigt.

Benzperylen und Coronen können ebenfalls durch Vakuumdestillation der hochsiedenden Öle gewonnen werden. Bei 4 mm Hg destillieren diese Kohlenwasserstoffe bei etwa 340°C über, sind dann aber noch durch Harz verunreinigt. Durch Waschen mit Aceton oder Benzol erhält man Benzperylen und Coronen als reine Kristalle. Sie werden durch fraktionierte Kristallisation aus Xylol oder Dichlorbenzol voneinander getrennt.

Statt durch Destillation kann man aus den über 400°C bei 760 mm siedenden Anteilen der Öle durch Verdünnen mit Benzol und Fällen mit Benzin Coronen und andere feste Stoffe abscheiden. Das Coronen muß dann noch durch Sublimation oder Kristallisation gereinigt werden. Von Asphalten läßt sich das Coronen auch mit Schwefelkohlenstoff oder Pyridin trennen, wobei die Abtrennung bei kleinen Coronenkonzentrationen verhältnismäßig schwierig ist.

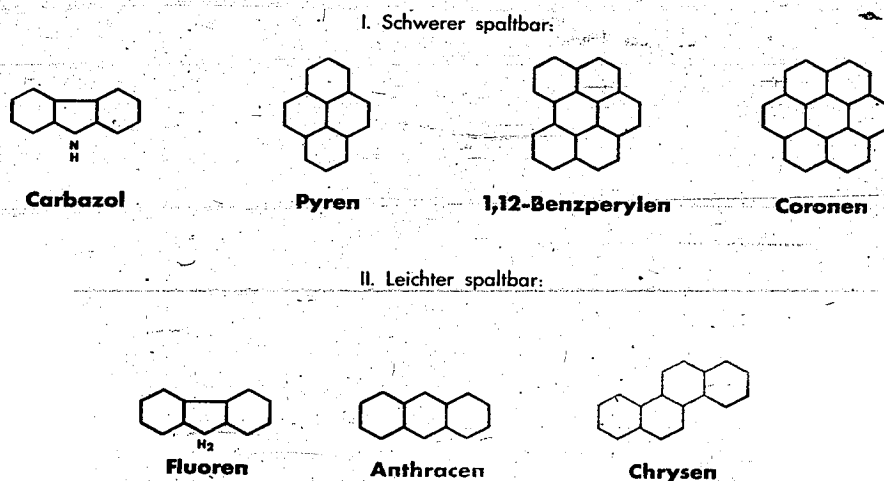


Stabilität und physikalische Daten

Weniger häufig als die eben beschriebenen Aromaten mit vier und mehr kondensierten Ringen finden sich in Hydrierprodukten Stoffe wie Fluoren, Anthracen und Chrysen. Die selektive Bildung aromatischer Ringsysteme läßt sich auf konstitutionsbedingte Ursachen zurückführen. Die Gegenüberstellung in Abbildung 2 zeigt, daß Fluoren, Anthracen und Chrysen in ihren äußeren Ringen vier benachbarte CH-Gruppen tragen, während Pyren, Benzperylen und Coronen nur höchstens drei benachbarte CH-Gruppen besitzen. Unter den Bedingungen der katalytischen

Abbildung 2.

**Unterschiedliche Beständigkeit mehrkerniger Aromaten bei der katalytischen Druckhydrierung**



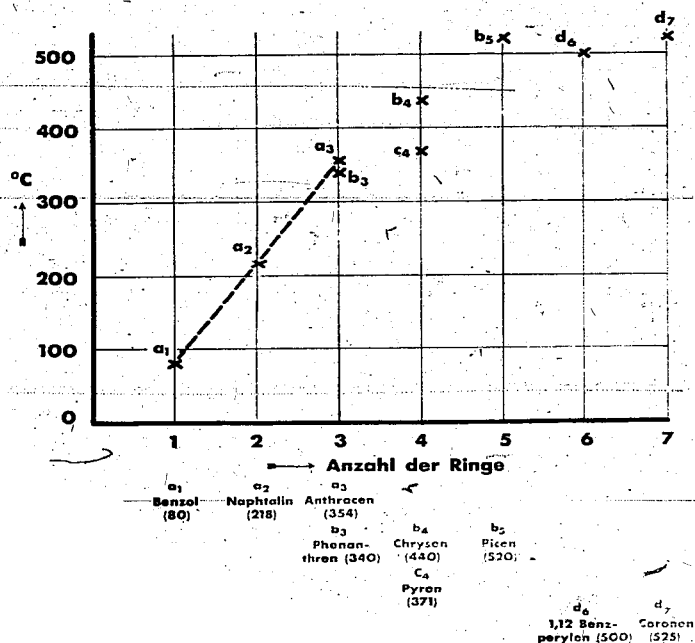
Druckhydrierung werden die Stoffe mit vier CH-Gruppen leichter gespalten und zu methylierten Benzolen und Naphthalinen abgebaut als die mit drei CH-Gruppen. Eine Ausnahme macht das Carbazol, das so beständig ist, daß es mit Hilfe der spaltenden Hydrierung von Anthracen getrennt werden kann. Letzteres wird dabei vollständig zu niedrigeren Kohlenwasserstoffen abgebaut, während das

Carbazol unverändert bleibt. Wahrscheinlich ist dieses Verhalten auf das Vorhandensein des Pyrrolringes zurückzuführen, der sich bekanntlich unter sonst gleichen Bedingungen schwerer hydrieren läßt als ein Benzolring.

Die erwähnten schwer spaltbaren Stoffe heben sich gegenüber den leichter spaltbaren durch ihre kompaktere Struktur ab, die auch in anderen Eigenschaften in Erscheinung tritt. Zum Beispiel steigen die Siedepunkte der Aromaten vom Benzol über das Naphthalin zum Anthracen gleichmäßig an, während Phenanthren und dann Chrysen und Picen tiefer liegende Siedepunkte besitzen, als nach ihrer Ringzahl zu erwarten wäre (Abbildung 3).

Abbildung 3.

**Siedepunkte**



Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei den dicht kondensierten Molekülen des Pyrens, des Benzperylens und des Coronens.

Um in die Stabilität derartiger Verbindungen einen Einblick zu erhalten, wurden in der I.G. Verbrennungswärmen einer Reihe von polycyclischen Stoffen bestimmt, die in der Tabelle 3 zusammengestellt sind<sup>1)</sup>. Wie zu erwarten, sinkt die

Tabelle 3.

Verbrennungswärmen.

(Bestimmungen in der I.G.)

Bezeichnung	Formel	Molgew. ber.	Verbrennungswärmen		
			Q <sub>v</sub> bei konst. Volumen	Q <sub>v</sub> bei konst. Volumen	Q <sub>p</sub> bei konst. Druck
Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,1	cal/g	koal/Mol	koal/Mol
1,2-Dihydropyren	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204,1	9294	1878,3	1879,8
sym.Hexahydropyren	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	208,1	9466	1932,0	1933,8
Perhydropyren	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	218,2	9771	2033,3	2035,7
1,12-Benzperylen	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,1	10553	2302,7	2306,6
Coronen	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300,1	9124	2519,1	2520,9
Perhydrocoronen	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub>	324,3	8957	2688,0	2689,8
" (isomeres)	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub>	324,3	10359	3359,4	3364,8
	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub>	324,3	10374	3364,3	3369,7

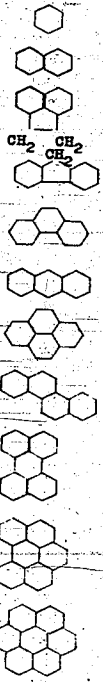











1) Die Verbrennungswärmen der Proben wurden in der kalorimetrischen Bombe aus V2A-Stahl unter einem Sauerstoffdruck von 30 atm bestimmt. Zur Ausschaltung von systematischen Fehlern wurden zwei Bombentypen, die übliche von Hegershoff und die von Janke und Kunkel, Köln, mit automatischer Dichtung, verwendet. Die Mehrzahl der Proben ließ sich in Pastillenform ohne Schwierigkeit verbrennen, jedoch trat bei einigen Versuchen durch Verspritzen von Substanz zunächst unvollkommene Verbrennung ein, was durch Zerschneiden der großen Pillen in drei bis vier Stücke und, wenn nötig, Benetzen mit einer kleinen Menge Paraffinöl von bekannter Verbrennungswärme beseitigt werden konnte. Es wurde jeweils das Mittel aus mindestens drei Bestimmungen genommen, wenn der mittlere Fehler unter ± 1 % lag.

Verbrennungswärme pro Gramm mit abnehmendem Wasserstoffgehalt.

Aus den Verbrennungswärmen wurden die Bildungswärmen pro Mol und Gramm der Stoffe (fest)<sup>1)</sup> berechnet. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 4, in die außerdem die Kristallformen eingetragen sind.

Tabelle 4.

Bildungswärmen von Aromaten.

Verbindung		Kristallform	Bildungswärme in Kcal	
			pro Mol	pro g
Benzol (fest) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		rhombisch	-11,3	-0,145
Naphthalin C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		Tafeln monoklin	-16,0	-0,125
Acenaphthen C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		Nadeln rhombisch	-19,9	-0,129
Fluoren C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		Blättchen	-19,3	-0,116
Phenantren C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		Tafeln monoklin	-23,1	-0,13
Anthracen C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		Tafeln monoklin	-27,6	-0,155
Pyren C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		Tafeln Blättchen monoklin	-29,8	-0,148
Chrysen C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		Tafeln rhombisch	-34,6	-0,152
Perylen C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		Plättchen	-39,4	-0,156
Benzperylen C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		Tafeln	-37,1	-0,134
Coronen C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>		lange, dünne Nadeln	-17,4	-0,058

1) Zur Aufteilung der Bildungsenergie in Anteile, die von chemischen und Assoziationskräften (Gitterenergie) herrühren, muß man noch die Sublimationswärmen kennen. Derartige Messungen sind in Bearbeitung.

Bei den Bildungswärmen pro Mol zeigt sich ein ziemlich gleichmäßiges Ansteigen des negativen Wertes mit der Zahl der Ringe und der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome bis zum Perylen, dann aber eine Abnahme zum Benzperylen und schließlich ein extrem niedriger Wert bei dem vollständig symmetrisch gebauten Coronen. Demnach muß das Coronen ein außerordentlich stabiler Körper sein.

Deutlicher ist noch der Hinweis auf die Beständigkeit der betreffenden Stoffe bei den Bildungswärmen pro Gramm (Division durch das Molgewicht). Man erkennt eine Zunahme der Beständigkeit vom Benzol zum Naphthalin sowie die größere Stabilität des Phenanthrens gegenüber dem Anthracen und im allgemeinen ein Absinken der Stabilität mit wachsender Ringzahl bis zum Perylen. Viel stabiler ist dann das Benzperylen, das zwischen Naphthalin und Benzol steht; endlich zeigt das Coronen wieder einen extremen Wert der Bildungswärme: er beträgt nur rund ein Drittel von dem des Benzols.

Die Kristallformen zeigen in der ganzen Reihe der hier erwähnten Aromaten, ihrer ebenen Struktur gemäß, Tafeln oder Blättchen; eine Ausnahme macht wiederum das in Nadeln kristallisierende Coronen. Nach der üblichen Strukturvorstellung muß man zwar annehmen, daß es auch eben gebaut ist, offenbar besitzt es aber im Gegensatz zu den übrigen Aromaten aus der Ebene herausragende Restvalenzen. Der auffallende Unterschied der Kristallformen zweier chemisch so ähnlich konstituierter Körper wie Benzperylen und Coronen ist in der Mikrophotographie besonders augenfällig (Abbildung 4).

Allerdings finden wir auch beim Acenaphthen nadelförmige Kristalle, doch liegt hier ein durch die Struktur bedingter Sonderfall vor. Während der Atomabstand in einer aliphatischen C-C-Bindung  $1,54 \text{ \AA}$ , in einer aromatischen  $1,4 \text{ \AA}$  beträgt, finden wir als Abstand der beiden C-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Acenaphthen  $2,01 \text{ \AA}$ . Diese Atome sind also wegen der Starrheit des Naphthalin-Gerüsts, an dem sie in peri-Stellung haften, trotz

Abbildung 4.



Coronen      1,12 Benzperylene  
( 50 fach vergr. )

ihrer Verbundenheit extrem weit voneinander entfernt, sodaß auch hier vermutlich abnorme Restvalenzen auftreten.

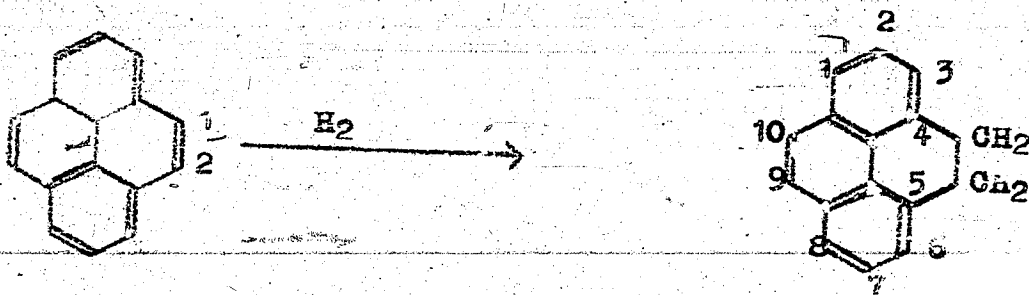
Einen weiteren Einblick in die Stabilität der mehrkernigen Aromaten unter den Bedingungen der Druckhydrierung gibt die Betrachtung der Hydrierungswärmen. Während die olefinische Doppelbindung Hydrierungswärmen von etwa +26 bis +33 kcal pro Mol aufweist, liegt die mittlere Wärmetönung für die Hydrierung aller Doppelbindungen in Aromaten bei etwa 15 kcal pro Mol. Man muß jedoch beachten, daß bei der Wasserstoffanlagerung an Aromaten die Aufrihtung der ersten (aromatischen) Doppelbindung in einem Kern ganz besonders hohe Energien erfordert; so ist die Wärmetönung für die Hydrierung der ersten Doppelbindung im Benzol sogar negativ, nämlich -5,6 kcal, im Naphthalin nur +1,8, wogegen die Anlagerung des zweiten (und gegebenenfalls dritten) Wasserstoffmoleküls Hydrierungswärmen von der Größe der bei Olefinen auftretenden zeigt, nämlich beim

Benzol 26,5 und 28,9, beim Naphthalin 25,9 kcal.

Beim Naphthalin tritt dieser Effekt ein zweites Mal auf bei der Hydrierung des zweiten aromatischen Ringes. Bei der Hydrierung der dritten Doppelbindung (Tetralin zu Hexalin) tritt wiederum eine Wärmetönung von nur +1,5 kcal auf, während die Hydrierwärmen für die beiden letzten Doppelbindungen +25 und +22 kcal betragen.

Das ist der Grund, warum Dihydroaromaten bei katalytischer Hydrierung im allgemeinen nicht faßbar sind. Eine Ausnahme bildet das Pyren: die Wärmetönung für die Hydrierung der ersten Doppelbindung beträgt +14,3, die mittlere für alle acht Doppelbindungen +14,9. Hierdurch wird die Auffindung von Dihydropyren in den Produkten der Druckhydrierung verständlich. Chemisch zu erklären ist die Erscheinung dadurch, daß eine in 1,2-Stellung des Pyrenkernes stattfindende Hydrierung noch ein normales, vollaromatisches Phenanthrengerüst hinterläßt, an dem die C-Atome 4 und 5 durch eine  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke verknüpft sind.

4.



Beim Coronen findet man für die mittlere Hydrierwärme aller Doppelbindungen den ungewöhnlich niedrigen Wert von nur 12 kcal pro Mol, eine weitere Erklärung für die große Beständigkeit des interessanten Stoffes gegen Hydrierung.

### Zusammenfassung:

Es wurde gezeigt, daß man bei der Hochdruckhydrierung, und zwar besonders bei der Verflüssigung der Kohle, polycyclische Aromaten erhält, unter denen Pyren mengenmäßig besonders hervortritt. Man erhält bei der Hydrierung aromatische Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen, bezogen auf die eingesetzte Kohle, als bei der Hochtemperatur-Teergewinnung. Außerdem finden sich in den Hydrierprodukten Körperklassen, die im Hochtemperaturteer nicht vorhanden sind, so z. B. das Coronen, das neben dem Pyren in verhältnismäßig großer Menge erhalten wurde. Es ist zu erwarten, daß man noch eine ganze Reihe von anderen Körpern isolieren wird, eine Aufgabe, die Zeit erfordert, weil komplizierte Kohlenwasserstoffgemische verschiedenen Hydrierungsgrades vorliegen und die einzelnen Stoffe in verhältnismäßig geringer Konzentration auftreten können.

In den verschiedenen physikalisch-chemischen Betrachtungen hat man ein wertvolles Hilfsmittel in der Hand, um auf das Vorhandensein bestimmter Kohlenwasserstoffe zu schließen. Auf der anderen Seite ermöglicht die qualitative und quantitative Erforschung der in den Hydrierprodukten enthaltenen Aromaten wertvolle Einblicke in den Mechanismus der Druckhydrierung.