

Bag 1928

~~20000000~~

200000040

Tariff 30/4.03

~~20000004~~

J. f. Farber = Ludwig Kafen

2. Papers:

"Polycyclic aromatics from hydrogenation products"

"On Coronene"

Ludwig
I. G. Ludwigshafen

Hochdruckversuche

H. Ringer
Büro Sparte I

Eingang:

19. AUG. 1940 *H.*

Büro Sparte I

Op.

2000000410

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		P/Lu 558	19. Aug. 1940 Hg/Pr.

Betreff Vorträge.

Bei der Tagung der Arbeitsgemeinschaft „Teerverwertung“ am 21.6.40 im Reichsamt für Wirtschaftsausbau wurden vom Unterzeichneten ein Vortrag über

„Polycyclische Aromaten aus Hydrierprodukten“
und von Herrn Dr. Boente

„über das Coronen“
gehalten.

Wir übersenden Ihnen diese zur Kenntnis und bitten, den Inhalt zunächst vertraulich zu behandeln.

P

Anlagen

200000042

Vertraulich

Mitt. 12 SEP 1940

Polycyclische Aromaten aus HydrierproduktenPolycyclische 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 Pflanz- und Pilzfarbstoffe das Skelett des Anthracens, manche Harzsäuren und Alkaloide das des Phenanthrens, ferner wurde z. B. das Vierringsystem des Cyclopentenphenanthrens 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 in Torf und vermodertem Fichtenholz, Naphthalin und Homologe in vielen Erdölsorten, 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, Benzopyren, 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 Erdölkrackrückständen 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, asphaltartigen 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 Kokerteer. Sie wird sich jedoch bei weiterer Untersuchung der unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Öle voraussichtlich noch wesentlich erhöhen.

Bei der katalytischen Druckhydrierung wird mit Wasserstoffdrücken von 200 bis 700 atm gearbeitet. Dann liegt bei 450°C, einer Temperatur, wie sie bei der Sumpphase-Hydrierung üblich ist, das Gleichgewicht zwischen hydrierten und nicht-hydrierten Ringssystemen 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 Drücken 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-

Naphthen-Gleichgewichtes erreicht. Dies ist auch der Grund dafür, daß der Rohstoff einen so großen Einfluß auf den Charakter der Sumpphaseprodukte 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 Crackprodukten 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 Crackrückständen 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, arabisch	14,5		13,0
Crackrückstände	13,8		12,0
Braunkohlenschwelteer	13,8		12,5
Braunkohleverflüssigung	12,0		11,0
Steinkohleflurteer	11,0		9,5
Steinkohleverflüssigung	10,9		8,5
Hochtemperaturteer	9,0		7,8
Zum Vergleich:			
Destillatöle aus Hochtemperaturteer	6,9		6,1
Polycyclische Aromaten	6,7	6,4	5,9
	Naphthalin	Fluoren	Anthracen Pyren

Fallen wird der Unterschied im Wasserstoffgehalt noch dadurch verstärkt, daß das Schweröl in der Rückstandsauflösung 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 Gleichgewichtsüberlegungen sei nochmals auf den Wasserstoffgehalt der Mittel- und Schweröle aus Steinkohle-Hochtemperaturteer hingewiesen. Während der Wasserstoffgehalt des Schweröles durch Hydrierung um 1,7 g H/100 g C (von 5,1 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 Sumpffasenshydrierung 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 2-ten einige 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.

Tabelle 2

Wasserstoffwerte von Fraktionen der Steinkohlhydrierung und von aromatischen Kohlenwasserstoffen.				
Fraktionen der Steinkohlhydrierung 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
		Dimethyltetrahydropyren	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
395-445°C	8,6	Tetramethylphenanthren	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
		Tetramethyldihydropyren	$C_{20}H_{20} C_nH_{2n-20}$	8,4

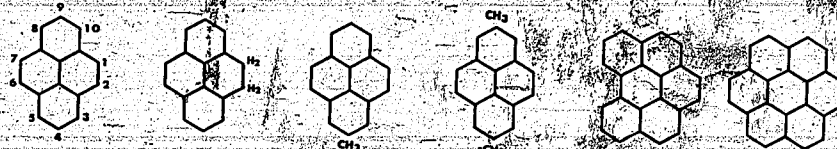
Die technische Gewinnung

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 Sumpfphaseprodukten 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 niedrigem 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 $C_{16}H_{10}$	1,2-Dihydro-Pyren $C_{16}H_{12}$	4-Methyl-Pyren $C_{17}H_{12}$	4,9-Dimethyl-Pyren $C_{18}H_{14}$	1,12-Benz-Perylen $C_{22}H_{12}$	Coronen $C_{24}H_{12}$
Mol. Gew.	202	204	216	230	276	300
C:H	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. Conlaen (J. Chem. Soc. 1937, 1298), die des Mono- und Dimethyl-pyrens im Werk Höchst der I. G. Farbenindustrie A.G. ermittelt. Benzperylen 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 Schwefel der Steinkohlhydrierung in besonders großer Menge, bis zu 20 %, neben wesentlich kleineren Mengen Coronen isoliert werden. Weiter ließ sich aus dem Schwefel der Steinkohlhydrierung 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^o-Fraktionen, aus denen Carbasol, Pyren, Methyl- und Dimethylpyren getrennt auskristallisieren. Durch Filtration und Waschen mit Benzol/Alkohol fallen die Kristalle sofort in fast reiner Form an. Das Dihdropyren, das meist mit Pyren vermischt ist, wird durch Entfernen des Pyrens als Pikrat (in Tetrachlorkohlenstoff) gereinigt.

Benzopyren 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 Benz verunreinigt. Durch Waschen mit Aceton oder Benzol erhält man Benzopyren 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 Benzol 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.

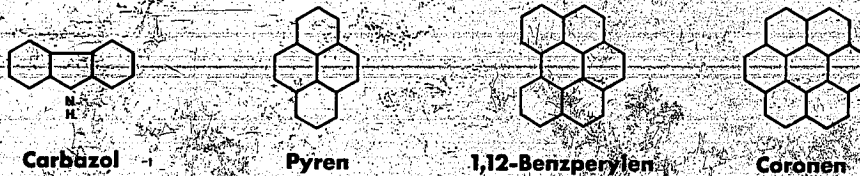
Stabilität und physikalische Daten

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

I. Schwerer spaltbar



II. Leichter spaltbar

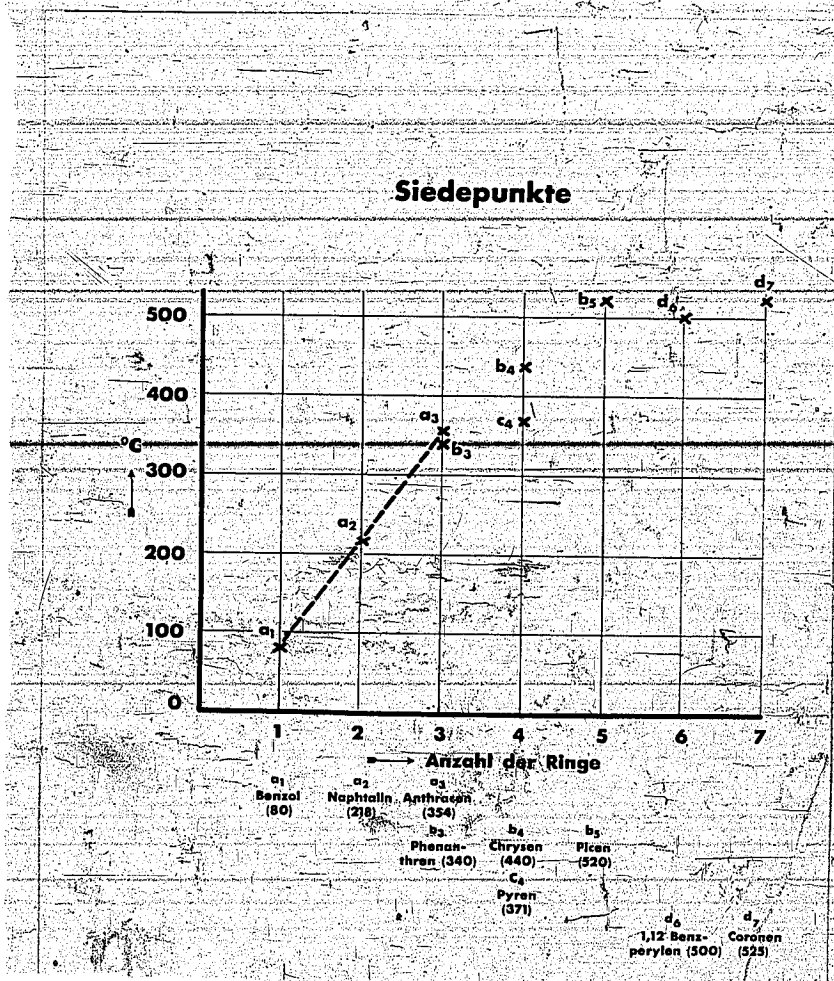


Druckhydrierung werden die Stoffe mit vier CH-Gruppen leichter gespalten und zu methylierten Benzolen und Naphthalinen abgebaut als die mit drei CH-Gruppen. Eine Ausnahme macht das Carbazol, das so beständig ist, daß es mit Hilfe der spaltenden Hydrierung von Anthracen getrennt werden kann. Letzteres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



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 sind¹⁾. Wie zu erwarten, sinkt die

Tabelle 3.

Verbrennungswärmen.

(Bestimmungen in der I.G.)

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

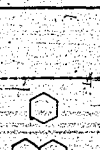











- 1) Die Verbrennungswärmen der Proben wurden in der kalorimetrischen Bombe aus V2A-Stahl unter einem Sauerstoffdruck von 30 atm bestimmt. Zur Ausschaltung von systematischen Fehlern wurden zwei Bombentypen, die übliche von Rughershoff und die von Janke und Kunkel, Köln, mit automatischer Dichtung, verwendet. 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 Zerbrechen 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 $\pm 1\%$ lag.

Verbrennungswärme pro Gramm mit abnehmendem Wasserstoffgehalt.

Aus den Verbrennungswärmen wurden die Bildungswärmen pro Mol und Gramm der Stoffe (fest)¹⁾ 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 ₆ H ₆		rhombsch	-11,3	-0,145
Naphthalin C ₁₀ H ₈		Tafeln monoklin	-16,0	-0,125
Acenaphthen C ₁₂ H ₁₀		Nadeln rhombisch	-19,9	-0,129
Fluoren C ₁₃ H ₁₀		Blättchen	-19,5	-0,116
Phenantren C ₁₄ H ₁₀		Tafeln monoklin	-23,1	-0,13
Anthracen C ₁₄ H ₁₀		Tafeln monoklin	-27,6	-0,155
Pyren C ₁₆ H ₁₀		Tafeln Blättchen monoklin	-29,8	-0,148
Chrysen C ₁₈ H ₁₂		Tafeln rhombisch	-34,6	-0,152
Perylen C ₂₀ H ₁₂		Plättchen	-39,4	-0,156
Benzperylen C ₂₂ H ₁₂		Tafeln	-37,1	-0,134
Coronen C ₂₄ H ₁₂		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 der vollständig symmetrisch gebauten Coronen. Demnach muß das Coronen ein außerordentlich stabiler Körper

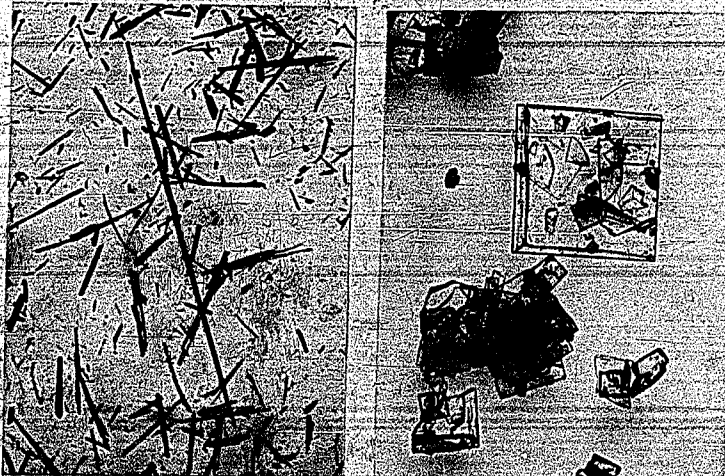
sein.

Wentlicher ist auch der Hinweis auf die Beständigkeit der betreffenden Stoffe bei den Bildungswärmen pro Gram (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 denn das Benzperylen, das zwischen Naphthalin und Benzol steht; endlich zeigt das Coronen wieder einen extremen Wert der Bildungswärme: es 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 Plättchen; eine Ausnahme macht wiederum das in Tafeln kristallisierende Coronen, nach der üblichen Strukturvorstellung aus man zwar annehmen, daß es auch eben gebaut ist; offenbar besitzt es aber im Gegensatz zu den übrigen Aromaten aus der Reihe 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 nachförmige 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 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

Vergleich der Kristallformen



Coronen 1,12 Benzperylene
(50 fach vergr.)

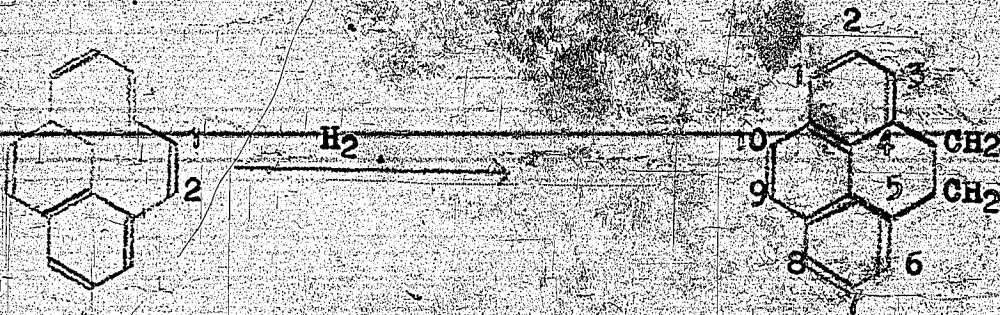
ihrer Verbundenheit extrem weit voneinander entfernt, sodass auch hier vermutlich abnorme Restvalenzen auftreten.

Einen weiteren Einblick in die Stabilität der kern-
kernigen Aromaten unter den Bedingungen der Druckhydrierung
gibt die Betrachtung der Hydrierungswärmen. Während die olefi-
nische Doppelbindung Hydrierwärmen von etwa +26 bis +33 kcal
pro Mol aufweist, liegt die mittlere Wärmetönung für die Hy-
drierung aller Doppelbindungen in Aromaten bei etwa 15 kcal
pro Mol. Man muß jedoch beachten, daß bei der Wasserstoffanla-
gerung an Aromaten die Aufrichtung der ersten (aromatischen)
Doppelbindung in einem Kern ganz besonders hohe Energien erfor-
dert; so ist die Wärmetönung für die Hydrierung der ersten
Doppelbindung in Benzol sogar negativ, nämlich -5,6 kcal, im
Naphthalin nur +1,8, wogegen die Anlagerung des zweiten (und
gegebenenfalls dritten) Wasserstoffmoleküls Hydrierwärmen 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 Brückhydrierung 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.



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.

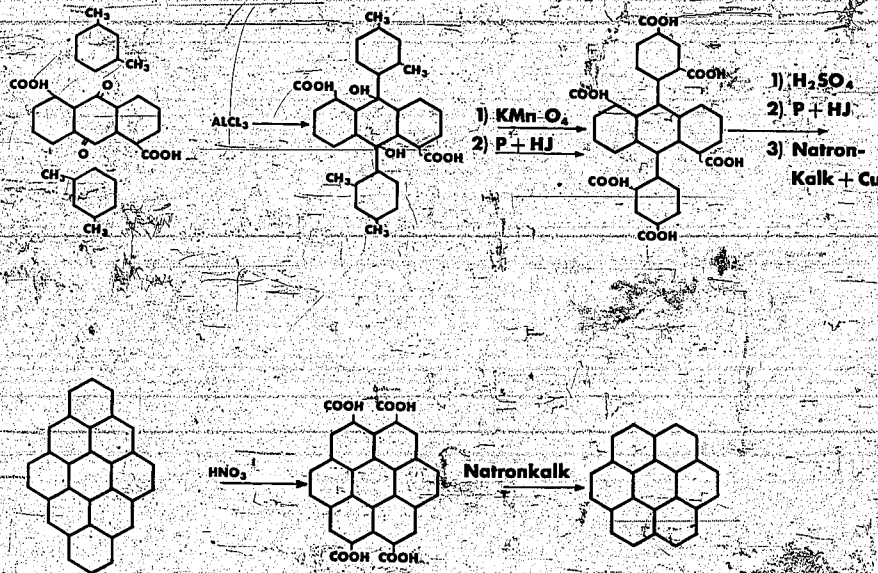
Über das Coronen.

Das Coronen oder in anderer Bezeichnung Hexabenzobenzol oder Dibenzperylene 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. Weissbach¹⁾, 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 Zwischenprodukte. Das Schema der Synthese soll hier nur in einzelnen charakteristischen Reaktionsstufen ganz kurz angedeutet werden (Abbildung 1). Ausgangsprodukt war Anthrachinen-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 Hexacarbonensäure. In einigen weiteren Reaktionen, durch Ringschluss usw. kommt man zum anti-peri-Dibenzcoronen. Schliesslich kann hieraus durch Oxydation über die Tetracarbonensäure 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 432° (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 äusserst 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 Öldämpfen 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 Asphalts hinein und verhält sich auch in gewisser Hinsicht ähnlich wie diese Substanzen. So wurde z.B. aus einem Schwelöl, 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 Naphthacen, das als Chrysogen des Anthracens und Chrysens 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.

In 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.

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

Abbildung 2.

Zur Konstitutions-Formel des Coronens



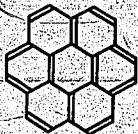
I



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.

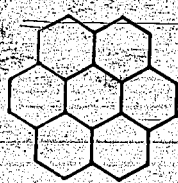
Man spricht hier bekanntlich von einer quantenmechanischen Resonanz bzw. Mesomerie zwischen Grenzzuständen, die man sich als sehr rasche Oszillation versinnbildlichen kann. Solche mesomere Systeme sind energieärmer als sich für jede Grenzformel berechnet. Die Grenzformeln können indes als Reaktionsformeln auftreten. Es ist also durchaus möglich, dass sich die eine über 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 I die Eigen-

schaften 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.

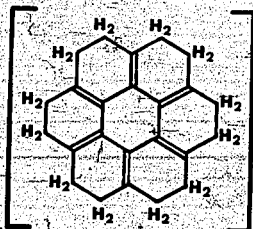
Es wurde also zunächst die Perhydrierung des Coronens durchgeführt. Ungünstig ist hierbei die schwere Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes. Wir wählten eine Aufschlammung des Coronens in 5-facher Menge Decalin. Als Kontakt diente Wolframsulfid. Der Wasserstoffpartialdruck war 300 oder 600 atm, die Temperatur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

Abbildung 3.

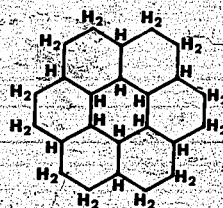
Zur Hydrierung von Coronen



Coronen
F = 432° (Korr.)



Dodekahydro-
coronen
F = 353° (Korr.)



Perhydro-
coronen

Isomere

- 1.) F = 370° (Korr.)
- 2.) F = 203°

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 könnte 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 ca. 10 : 1. Einen etwas grösseren Prozentsatz an niedrighschmelzenden Produkt kann man gewinnen, wenn man als Hydrierungskataly-

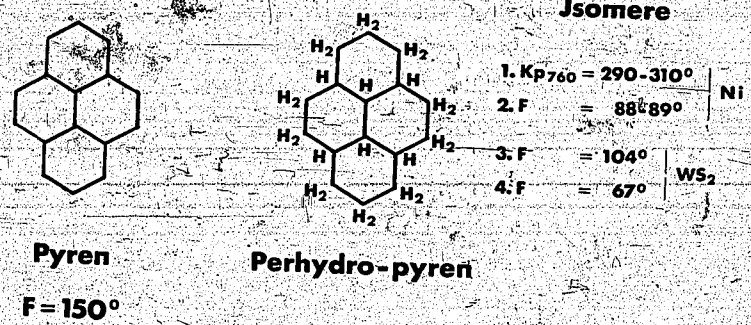
sator einen Kontakt wählt, der Nickel enthält¹⁾.

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 im Ammoniakwerk Merseburg gearbeitet; ferner liegen hierüber Arbeiten von Ituo Kagehira 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



coronen stimmt ($C_{24}H_{24}$). Es kristallisiert in kleinen gelben quadratischen Platten und hat den Schmelzpunkt 353° (korr.). Es bildete 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.

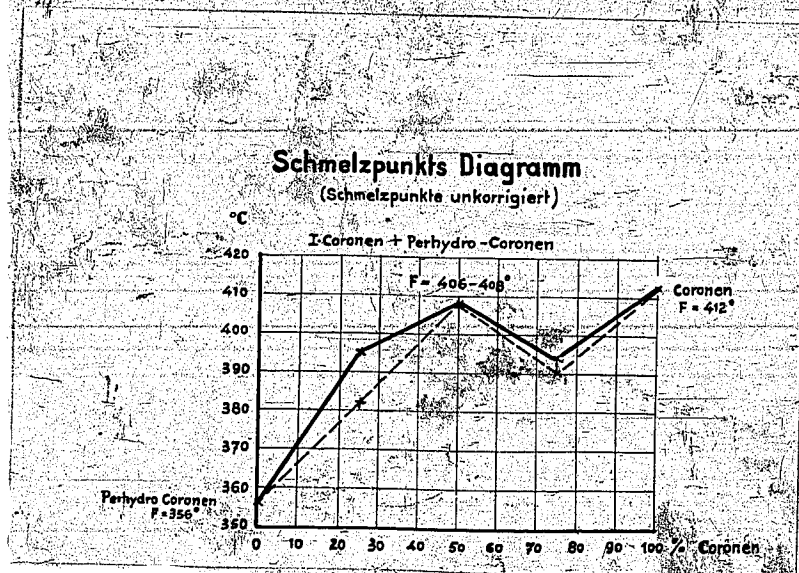
Eigenschaften von Coronen und dessen Hydrierungsprodukte

	Formel	Schm.-P. (korr.)	Sdp. 760 $\frac{mm}{m}$	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 derben Nadeln an vom Schmelzpunkt 406-408°C (unkorr.). Diese Molekülverbindung ist so fest, dass das Coronen, das ein äußerst 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 Elementar-Analyse genau auf die Verbindung stimmt.

Abbildung 5.



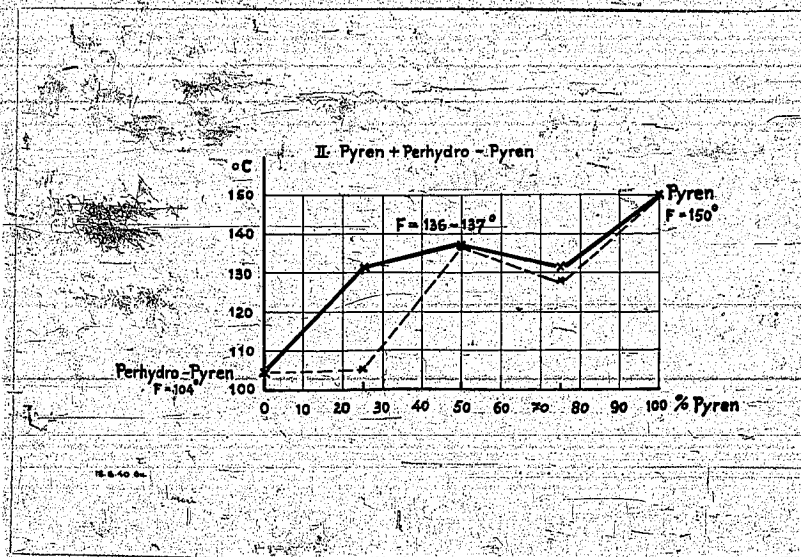
Diese Molekülverbindung zeigt sich auch sehr deutlich, wenn man die Diagramme der Schmelzpunkte (unkorr.) der Einzelkomponenten aufnimmt (Abbildung 5). Die Kurve der Mischschmelzpunkte von Coronen Schmelzpunkt 412° und perhydriertem Coronen Schmelzpunkt 350° zeigt ein deutliches Maximum bei der Mischung 1:1, also der Komplexverbindung, mit einem Schmelzpunkt von $406-408^{\circ}\text{C}$. Diese gibt wieder in üblicher Weise mit den Einzelkomponenten Schmelzpunktedepressionen¹⁾.

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.

- 12 -

- 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 $136-137^{\circ}\text{C}$. Diese Komplexverbindung zerfällt jedoch wieder leicht in ihre Komponenten.

Abbildung 6.



Hier müssen in den Sulfidkristallen Spuren von Schwermetall-sulfiden eingebaut sein. Die Phosphorescenz 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 im kurzwelligen 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 Phosphorescenz einer organischen Substanz lange Zeit.

Bei diesen zuletzt erwähnten Erscheinungen, der relativ starken Molekülverbindungen und der Phosphorescenz 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