

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

Fulminen (1.2-Benzo-picen) im Steinkohlenteer

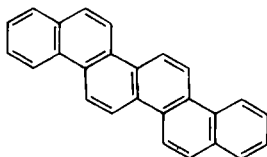
Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 13. August 1963)

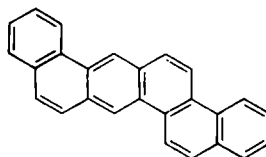
Ein sehr stabiler farblos Kohlenwasserstoff, genannt Fulminen, wurde aus den höchstsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers isoliert. Seine wahrscheinliche Konstitution ist die des 1.2-Benzo-picens (I).

Die angularen „zickzackförmigen“ Kohlenwasserstoffe finden sich in weitaus größerer Menge im Steinkohlenteer als die linearen (Acene). So ist etwa dreimal soviele Phenanthren wie Anthracen im Teer vorhanden, Chrysen ebenfalls reichlich, während nur Spuren von Tetracen gefunden werden, und Picen findet sich in beträchtlichen Mengen, während das isomere Pentacen sich nicht nachweisen läßt. Deshalb wurde 1944 in den Rütgerswerken¹⁾ begonnen, das nächsthöhere angular Benzologe des Picens, das 1.2-Benzo-picen (I), zu suchen. Es ließ sich tatsächlich aus den im Hochvakuum eben noch erhältlichen Destillaten des Steinkohlenhartpeches darstellen, indem man diese mit hochsiedendem Neutralöl behandelte und die Lösungen einer Kalischmelze bei etwa 200° aussetzte, um stickstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Carbazole, zu entfernen.

Da alle Kohlenwasserstoffe, die mindestens 3 linear anellierte Ringe enthalten, Maleinsäureanhydrid addieren, bestand die weitere Reinigung in einer Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid. Die thermische Zersetzung des Addukts ergab das 3.4.8.9-Dibenzo-tetraphen (II), das sich mit einem synthetisch gewonnenen Produkt als identisch erwies²⁾. Das ebenfalls 6 Benzolkerne enthaltende 1.2-Benzo-picen (I), das wegen seiner Form „Fulminen“ genannt wurde, bleibt dabei unangegriffen. Es ließ sich durch Kristallisation und Sublimation weiter reinigen. Sein Absorptionsspektrum zeigte bereits, daß es mit Picen sehr nahe verwandt ist.



I



II

Um die Konstitution des Fulminens zu prüfen und eine größere Menge davon zu erhalten, haben wir 80 kg Hartpech i. Vak. sublimiert. Das in etwa 20-proz. Ausbeute erhaltene Sublimat wurde zur Entfernung von stickstoffhaltigen Verbindungen bei 210

¹⁾ E. CLAR, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, 2. Aufl., S. 125 u. 210, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952; K. F. LANG, *Angew. Chem.* 63, 349 [1951], und Privatmitteilung von E. CLAR.

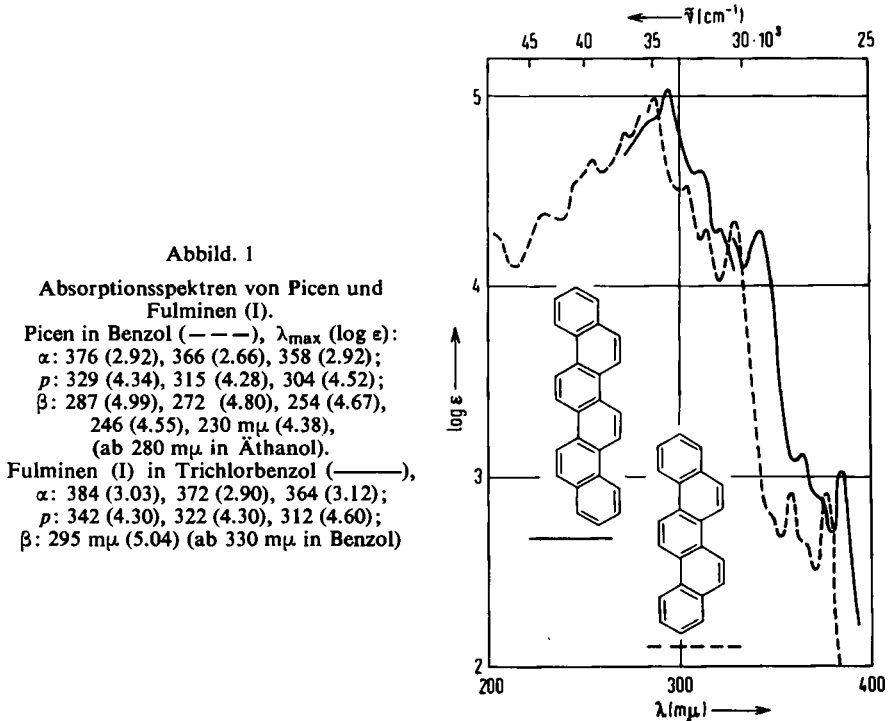
²⁾ E. CLAR, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 76, 150 [1943].

bis 220° mit KOH und NaOH gerührt. Die Schmelze wurde anschließend mit Maleinsäureanhydrid behandelt. Die Addukte gaben nach der Extraktion mit Alkali und thermischer Zersetzung 3.4-Benzo- und 3.4.8.9-Dibenzo-tetraphen (II).

Die bei dieser Behandlung nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffe wurden mit heißem Xylol extrahiert. Der Rückstand gab nach Sublimation und mehrfachem Umkristallisieren aus Trichlorbenzol Fulminen. Aus den Xylolextrakten ließ sich Picen gewinnen.

Das Fulminen bildet farblose, sehr hochschmelzende Blättchen (Schmp. 467°). Analyse und massenspektrometrisch ermitteltes Molekulargewicht stimmen für Formel I. Die Substanz zeigte im Massenspektrum das für kondensierte Aromaten typische Verhalten.


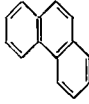
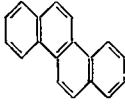
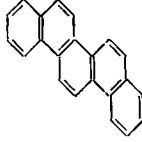
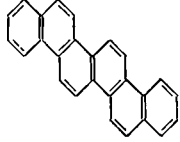
Das Absorptionsspektrum von Fulminen ist neben dem des Picens in der Abbild. 1 dargestellt. Ein Vergleich der α -, β - und p -Banden von Naphthalin, Phenanthren, Chrysen und Picen wurde bereits von E. CLAR und O. KÜHN³⁾ vorgenommen und



kann nunmehr durch das Fulminen ergänzt werden. Die alternierenden Differenzen zwischen den Banden setzen sich beim Fulminen fort, so daß sich auch dieser Kohlenwasserstoff in die Reihe einfügt.

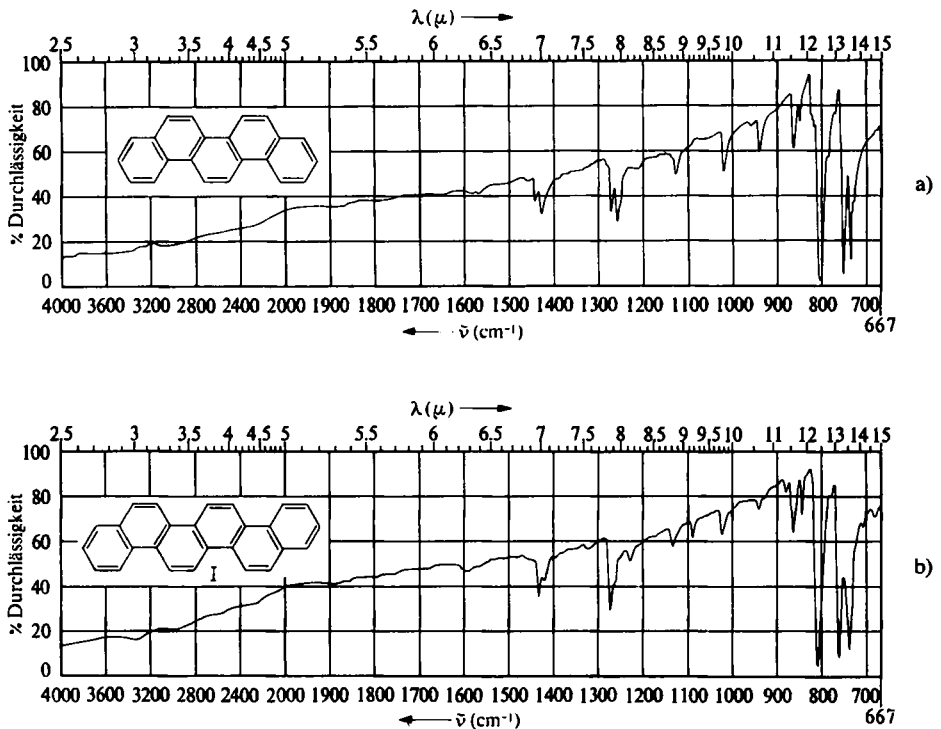
³⁾ Liebigs Ann. Chem. **601**, 181 [1956].

Tab. Differenzen Δ zwischen den Banden einiger mehrkerniger Kohlenwasserstoffe (in Å).
Lösungsmittel; A = Äthanol, B = Benzol, T = Trichlorbenzol

		Δ		Δ		Δ		Δ	
λ_α	3110 (A)	340	3450 (A)	150	3600 (A)	160	3760 (B)	80	3840 (T)
λ_β	2210 (A)	300	2510 (A)	160	2670 (A)	200	2870 (B)	80	2950 (B)
λ_p	2850 (A)	75	2925 (A)	265	3190 (A)	100	3290 (B)	90	3380 (B)

Bemerkenswert ist auch die Konstanz der Schmelzpunktunterschiede zwischen Chrysen (256°), Picen (364°) und Fulminen (467°).

Der Zusammenhang zwischen Picen und Fulminen kommt weiter beim Vergleich der IR-Spektren (Abbild. 2) sehr deutlich zutage, die außerordentlich ähnlich sind, besonders in dem für die Konstitution charakteristischen γ -CH-Bereich (910 bis 730/cm).



Abbild. 2. IR-Spektren von a) Picen und b) Fulminen (I), fest in KBr

Alle diese experimentellen Einzelheiten gemeinsam mit den technischen Erfahrungen bei der Steinkohlenteerdestillation legen für das Fulminen die Struktur I nahe.

Für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchung sind wir Herrn Dr. J. F. BEYNON und Herrn A. E. WILLIAMS, Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. AULINGER, Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, danken wir herzlich für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit der massenspektrometrischen Untersuchung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

80 kg *Hartpech* mit einem Koksgehalt von 66% wurden bei 0.6 Torr bei steigender Temperatur bis zu 650° sublimiert. Es wurden 15.4 kg (19.3%) gelbes Sublimat erhalten. Eine Schmelze von 13.25 kg dieses Sublimats wurde mit 1 kg Natriumhydroxyd und 1 kg Kaliumhydroxyd bei 210–220° 2 Stdn. lang verrührt. Nach Abkühlen auf 180° wurde von dem Alkali abgegossen. Dieser Teil wurde auf 150° erhitzt und innerhalb von 4 Stdn. mit 5 kg *Maleinsäureanhydrid* versetzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze fein gemahlen, zuerst mit heißem Wasser und dann wiederholt mit verd. Natronlauge extrahiert und neutral gewaschen. Der Rückstand wurde in 25 l heißem Xylol (80°) eingerührt und lieferte nach Erkalten 205 g Rohprodukt.

50 g dieses Produkts wurden sublimiert und anschließend 3 mal hintereinander mit je 1 l siedendem Xylol extrahiert. Aus diesen Extrakten läßt sich durch Chromatographie reines *Picen* gewinnen. Der unlösliche Teil, 2.3 g, vom Schmp. 433–437°, wurde wiederum aus Trichlorbenzol im Verhältnis 1 : 200 umgelöst, wobei sich 1.75 g vom Schmp. 458–461° ergaben, weiter mit Trichlorbenzol 1 : 500 1.25 g (Schmp. 466–469°), sodann mit 1 : 1000 0.9 g (Schmp. 464–465°) und schließlich mit 2000 Tln. Trichlorbenzol 0.3 g vom Schmp. 466–467°. Da sich die UV-Spektren bei diesen Reinigungen nicht mehr änderten, muß angenommen werden, daß das Fulminen rein ist. Die farblosen Blättchen haben in Lösung eine violette Fluoreszenz und lösen sich nicht in konz. Schwefelsäure.

$C_{26}H_{16}$ (328.4) Ber. C 95.07 H 4.93

Gef. C 94.75 H 5.14 Mol.-Gew. 328 (massenspektrographisch**))

*) Die Analyse wurde von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

***) Die Verdampfungstemperatur bei der massenspektrometrischen Untersuchung betrug 110 bis 120°.