

Die letzte Ligroïnmutterlauge enthält neben diesem Körper Chrysoketon, welches an seinen bekannten Eigenschaften leicht zu erkennen war.

Die tiefrote Farbe, die dem Rückstand der Dampfdestillation eigen ist, beruht wohl auf der Bildung jenes »bekannten rothen Körpers«, welcher bei Einwirkung höherer Temperatur auf hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (resp. deren Derivate) so häufig auftritt<sup>1)</sup>.

Eine Uebersicht über die Abbauprodukte des Chrysens findet man — zusammen mit denen des Picens — in der folgenden Mittheilung.

**335. Eugen Bamberger und F. Chattaway: Ueber das Picen.**  
[Mitgetheilt aus dem chem. Laboratorium d. königl. Akademie d. Wissensch. zu München von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Die analytische Untersuchung des Picens, des einzigen wohldefinierten hochmolekularen Theerkohlenwasserstoffs, dessen chemische Natur bisher noch in Dunkel gehüllt war, hatte ich schon vor 6 Jahren in Angriff genommen<sup>2)</sup>. Ich disponirte damals aber nur über so viel Material, um den Weg im Allgemeinen festzustellen, auf welchem ein systematischer Abbau des Picens ausgeführt werden kann; den Stammkohlenwasserstoff aber oder die Zwischenkörper, welche vom Picen aus zu diesem führen, in reinem Zustand darzustellen und zu diagnosticiren, war bei dem geringen Vorrath, über welchen ich damals verfügte, nicht möglich.

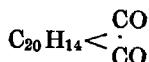
Inzwischen bin ich durch die Liberalität des Herrn Dr. Krey, Directors der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau in der Provinz Sachsen, in Besitz so ansehnlicher Mengen des höchstschmelzenden aller Kohlenwasserstoffe gelangt, dass ich den früher nur der allgemeinen Richtung nach erschlossenen Weg nun auch wirklich beschreiten konnte. Die gemeinschaftlich mit Hrn. F. Chattaway gewonnenen Resultate sind folgende:

Picen — noch höher, als sein Entdecker Burg angiebt, nämlich uncorrigirt bei  $350^{\circ}$ , corrigirt bei  $364^{\circ}$  schmelzend — giebt ein Chinon,

<sup>1)</sup> Bamberger und Hooker, Ann. d. Chem. 229, 156; vgl. auch die einschlägigen Arbeiten von Fittig, Anschütz, Schultz u. s. w.

<sup>2)</sup> Vgl. den Bericht im Tagblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden (1887). Ich habe dort auch bereits mitgetheilt, dass das letzte Abbauprodukt des Picens Dinaphyl zu sein scheine.

welches alle Charaktere eines Orthodiketons besitzt und daher die Formel



zu erhalten hat. Es zeigt die Eurhodin, die Bamberger'sche, und die Azinreaction, löst sich in Natriumbisulfit, giebt mit Bleioxyd destillirt das um die Elemente des Kohlenoxyds ärmere Keton etc.

Letzteres — wir bezeichnen es als Picenketon — entspricht seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach vollkommen dem Diphenylenketon, dem Retenketon und dem Chrysoketon; es darf daher als



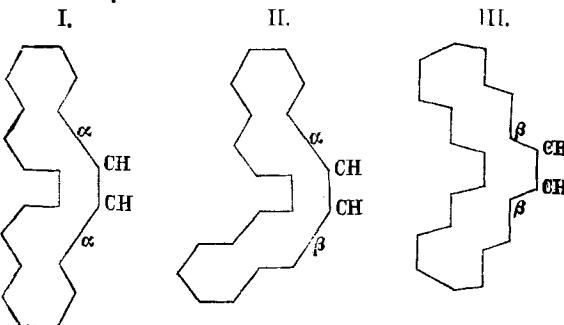
formulirt werden. Bei gelinder Reduction geht es in den zugehörigen Alkohol  $\text{C}_{20}\text{H}_{14} > \text{CH}(\text{OH})$ , bei energischerer in den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{20}\text{H}_{14} > \text{CH}_2$  über. Ersteren bezeichnen wir als Picenfluorenalalkohol, letzteren als Picenfluoren.

Auch das Verhalten gegen schmelzendes Kali ist durchaus analog demjenigen der genannten Ketone: es nimmt die Elemente des Wassers auf, sich in eine einbasische Säure



verwandelnd, die wir — da sie der »Chrysensäure« entspricht — als »Picensäure« bezeichnen.

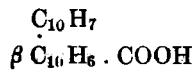
Die hier abgeleitete Picenformel lässt noch drei verschiedene Deutungen zu; die Dimethinbrücke, welche (ausser der  $\beta\beta$ -Bindung) die beiden Naphtalinsysteme mit einander verknüpft, kann von einem  $\alpha$  zu einem  $\alpha$  — oder von einem  $\alpha$  zu einem  $\beta$  — oder endlich von einem  $\beta$  zu einem  $\beta$ -Kohlenstoffatom führen:



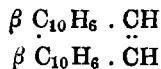
Von diesen Formeln dürfte wohl die erste den Vorzug verdienen; indess reichte unser Picenmaterial nicht aus, um die anderen definitiv zurückzuweisen. Zum Schluss seien die wichtigsten, einander entsprechenden Abbauderivate des Chrysens<sup>1</sup>), Picens und Phenanthrens tabellarisch nebeneinandergestellt:

<sup>1)</sup> Vergl. D. B. 18, 1931, 23, 2433, und die vorangehende Mittheilung

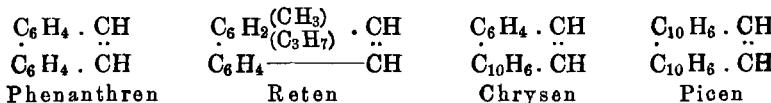
Ueber ihre Natur gibt das Verhalten gegen erhitztes Calciumhydroxyd Auskunft; dasselbe zerlegt sie in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{16}$ , welcher sich identisch erwies mit  $\beta\beta$ -Dinaphthyl; Picensäure ist daher  $\beta\beta$ -Dinaphtylcabsonsäure



und Picen selbst  $\beta\beta$ -Dinaphtylenäthylene:

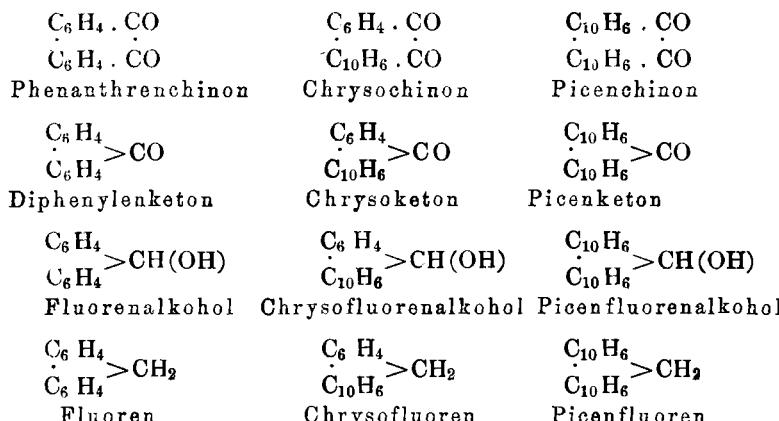


Picen ist also das Phenanthren der Naphtalinreihe und die Beziehungen, in welchen es zum Phenanthren, Reten und Chrysen steht, aus folgenden Formeln ersichtlich:



Der Plan, nach welchem diese kohlenstoffreichen Moleculargebäude aufgeführt sind, ist in allen Fällen derselbe; nur das Baumaterial ist verschieden.

Wir sind bei der Niederlegung des Picenmoleküls noch anderen, zum Theil nicht uninteressanten Derivaten dieses Kohlenwasserstoffs begegnet, welche indess für den Abbau nicht von wesentlicher Bedeutung sind und daher an dieser Stelle übergegangen werden können. Sie werden in einer später in Liebig's Analen erscheinenden ausführlichen Abhandlung Erwähnung finden<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> Vergl. F. D. Chattaway, die Constitution höherer Glieder der Phenanthrenreihe, Inaug.-Dissert., München 1893. (Dasselbe auch englisch, Oxford, 1893).

$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_{10}H_7$
$C_6H_4 \cdot COOH$	$C_{10}H_6 \cdot COOH$	$C_{10}H_6 \cdot COOH$
Phenylbenzoësäure	Chrysensäure	Picensäure
$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_{10}H_7$
$C_6H_5$	$C_{10}H_7$	$C_{10}H_7$
Diphenyl	Phenyl- $\beta$ -Naptyl	$\beta\beta$ -Dinaphtyl