

#### 448. O. Burg: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Braunkohlentheer, das Picen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Bei der fraktionirten Destillation des Braunkohlentheers, behufs Gewinnung von Leucht- und Schmierölen, sowie Paraffin, wird bekanntlich so verfahren, dass man die Destillirblasen zunächst soweit abtreibt, bis der Rückstand eine zähe pechähnliche Masse bildet. Dieser Rückstand wird dann, noch heiss, behufs Schonung der Destillations-Apparate aus einer besonders dazu bestimmten Blase weiter abdestillirt, um den Rest des Paraffins zu gewinnen. Treibt man nun diese letztere Blase bis zur Trockniss ab, was in der Regel nicht geschieht, so geht im letzten Stadium der Destillation ein harzartiger Körper über, der sich in der Kühlechlange festsetzt, und daraus selbst durch nachströmende gespannte Wasserdämpfe sehr schwer zu entfernen ist.

Dieser Körper sieht braungelb aus und hat im rohen Zustande eine grosse Aehnlichkeit mit Gummigutti. Durch die Güte des Hrn. Dr. Krug, Director der vereinigten sächsisch thüringischen Paraffin- und Solarölfabriken, kam ich in den Besitz einer grösseren Menge, etwa 2 Kilogramm, dieses Körpers, der sich als ein bisher unbekannter Kohlenwasserstoff erwies. Wegen seiner Gewinnung aus dem Braunkohlenpech, habe ich ihm den Namen Picen gegeben. Durch wiederholtes Lösen in kochendem, hochsiedendem Steinkohlentheeröl, und nachheriges Auskrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wird das Picen in Blättern von schwefelgelber Farbe erhalten.

Mit diesem Material wurden die in Folgendem beschriebenen Verbindungen dargestellt. Als ich später in Besitz neuer Quantitäten Rohmaterial gelangte, und durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Bannow Gelegenheit fand, dasselbe in der Kahlbaum'schen Fabrik einer systematischen Auslaugung mit kochendem Cumol zu unterwerfen, wurde das Picen mit rein weisser Farbe, und bei mehrmaligen Umkrystallisiren, in schönen, glänzenden, rein weissen Blättern von blauer Fluorescenz erhalten.

Mit diesem Material wurde die Untersuchung noch einmal, und zwar mit demselben Resultat, wie bei Anwendung des gelben Kohlenwasserstoffs wiederholt, und wurden dabei noch schärfer stimmende Zahlen als bei Benutzung des gelben Picens erhalten. Das Picen ist also, ebenso wie das Chrysen, für welches es Liebermann zuerst nachwies, ein weisser Kohlenwasserstoff, der auch übrigens in den meisten anderen Beziehungen die grösste Aehnlichkeit mit dem Chrysen zeigt.

Picen,  $C_{22}H_{14}$ .

Das Picen ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich. Es löst sich in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform. Das beste Lösungsmittel sind die, zwischen  $150 - 170^{\circ} C$ . siedenden Steinkohlentheeröle, in welchen sich das Picen beim Kochen in grösserer Menge löst, und woraus es sich beim Erkalten in Blättern ausscheidet.

Seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{22}H_{14}$	gelbes Picen	weisses Picen	
C	94.96	94.48	94.76	94.77 pCt.
H	5.03	5.36	5.28	5.22 - .

Der Schmelzpunkt des Picens ist der höchste bis jetzt für einen Kohlenwasserstoff bekannte, nämlich  $337 - 339^{\circ} C$ . uncorrectirt und correctirt etwa  $345^{\circ} C$ . In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, beim Erwärmen Sulfosäuren bildend. Mit Chromsäure und Eisessig, erhält man ein ziegelroth gefärbtes Chinon, mit Brom und mit Chlor hübsch krystallisirte Substitutionsprodukte.

Das Picen ist vielleicht mit einem früher von Rasenack <sup>1)</sup> in den höchstsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers aufgefunden, aber nicht rein dargestellten, und nicht genauer beschriebenen Kohlenwasserstoff identisch, welchen Rasenack Parachrysen nennt, und für den er den Schmelzpunkt  $310 - 320^{\circ} C$ . angiebt. Auch das Brenzerythren von Berthelot, welches nach Schultz <sup>2)</sup> bei  $307 - 308^{\circ} C$ . schmilzt, könnte unreines Picen sein. Ob dieser Kohlenwasserstoff sich auch unter denen befindet, welche Prunier <sup>3)</sup> kürzlich aus Petroleumrückständen gewann, lässt sich aus den darüber vorliegenden Mittheilungen nicht ersehen. Die von ihm etwas ausführlicher beschriebenen der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe enthalten indess beträchtlich mehr Kohlen- und weniger Wasserstoff.

Dafür, dass er auch bei geeigneter Destillation des Petroleums entstehen kann, spricht eine Privatmittheilung, welche mir Herr Professor Liebermann über einen von den Herren Graebe u. Walter in Untersuchung genommenen Kohlenwasserstoff gemacht hat, welcher aus Amerika stammt, aus Petroleumrückständen gewonnen sein soll und die grösste Aehnlichkeit mit dem Picen besitzt <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1401.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen Bd. 203, S. 134.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [5] XVII, 5.

<sup>4)</sup> Die Herren Graebe und Walter theilen mir mit, dass die Analysen ihres Kohlenwasserstoffs und Chinons besser zur Formel  $C_{21}H_{14}$  als  $C_{22}H_{14}$  stimmen. Da ihre Zahlen aber fast genau denen entsprechen, welche bei dem gelbgefärbten Picen erhalten wurden und die Unterschiede der für beide Formeln berechneten Zahlen gering sind, so halten sie die Annahme der Identität des Picens mit dem aus dem Petroleum stammenden Körper doch für wahrscheinlich. Sie wollen indess die Frage durch erneute Untersuchung entscheiden. Liebermann.

Ueberhaupt ist es nach den Untersuchungen von Liebermann und mir, Letny u. A. klar, dass bei geeigneten Glühvorgängen die höheren Petroleum- und Braunkohlenkohlenwasserstoffe zum Theil in diejenigen der Steinkohlentheer-Reihe übergehen. Die für das Picen aufgestellte Formel,  $C_{22}H_{14}$ , ist insofern von besonderem Interesse, als sie diesen Kohlenwasserstoff zu einem neuen Glied, der um  $C_4H_2$  fortschreitenden Reihe,  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $C_{14}H_{10}$ ,  $C_{18}H_{12}$ ,  $C_{22}H_{14}$ , macht. Es kam daher darauf an, diese Zusammensetzung sicher zu begründen, was in Folgendem zwar nicht durch eine grosse Anzahl von Derivaten, aber durch die grösste Sorgfalt bei der Reindarstellung und Analyse der maassgebenden geschehen ist. Nachdem hierdurch die aufgestellte Formel gesichert erschien, wurde von einer Fortsetzung der Versuche abgesehen, als ich erfuhr, dass eine höchstwahrscheinlich identische Substanz in Graebe's Laboratorium nach den meisten der noch beabsichtigten Richtungen bereits untersucht sei.

#### Picechinon, $C_{22}H_{12}O_2$ .

Reines krystallisirtes Picen wird in Eisessig suspendirt und der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit nach und nach Chromsäure in Eisessig gelöst hinzugesetzt, bis die in der Flüssigkeit suspendirten Flocken von Picen verschwunden, und die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat. Man filtrirt durch ein erwärmtes Filtrum, und fällt das Filtrat mit grossem Ueberschuss von Wasser.

Das Picechinon scheidet sich in Form eines lebhaft dunkel orange gefärbten Niederschlages ab, der von der Chromoxydlösung abfiltrirt, und bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen wird. Der Niederschlag wird hierauf getrocknet, und durch längeres Kochen in Eisessig gelöst, aus welcher Lösung das Picechinon beim Erkalten in dunkel orange rothen Warzen krystallisirt. Es wird wieder mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt, und dieses so oft wiederholt, bis eine Probe auf Platinblech erhitzt, ohne Aschenrückstand verbrennt. Das Picechinon stellt ein dunkel orange rothes krystallinisches Pulver dar, welches beim Reiben stark elektrisch wird. Es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Picechinon in der Kälte mit schön grüner Farbe, englische Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe auf. Bei Wasserzusatz fällt das Picechinon unverändert wieder aus.

Das Picechinon sublimirt in rothen Nadeln, wobei aber, auch beim vorsichtigsten Erhitzen eine Zersetzung des Rückstandes nicht vermieden werden kann.

Der Schmelzpunkt konnte der dunklen Farbe des geschmolzenen Körpers wegen nicht genommen werden.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

	Berechnet auf	Gefunden	
	$C_{22}H_{12}O_2$	aus gelbem Picen	aus weissem Picen
C	85.71	84.77	85.61 85.48 pCt.
H	3.89	4.36	4.16 4.20 - .

### Bibrompicen, $C_{22}H_{12}Br_2$ .

Man suspendirt reines krystallisirtes Picen in trockenem Chloroform, und setzt langsam Brom hinzu, welches ebenfalls in Chloroform gelöst ist. Man bemerkt, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt, eine allmälige Abnahme des in der Flüssigkeit suspendirten Picens, und endlich tritt ein Moment ein, in welchem die braune Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Diesen Augenblick muss man benutzen, und die Flüssigkeit rasch filtriren. Nach kurzer Zeit beginnt im Filtrat eine immer zunehmende Entwicklung von Bromwasserstoff, und gleichzeitig scheidet sich aus derselben in grossen Mengen ein weisser Niederschlag von Bibrompicen ab.

Der Niederschlag wird gesammelt, und bis zur vollständigen Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit Chloroform und später mit Alkohol gewaschen, getrocknet und in kochendem Xylol gelöst, aus welchem beim Erkalten das Bibrompicen in feinen, sich beim Trocknen verzweigenden Nadeln, von rein weisser Farbe krystallisirt.

Die Verbrennung ergab:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{22}H_{12}Br_2$	aus gelbem Picen	aus weissem Picen
C	60.55	60.69	60.53 pCt.
H	2.75	2.97	2.96 -
Br	36.70	36.75	36.68 - .

Das Bibrompicen ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwerlöslich in kochendem Benzol, leicht löslich in kochendem Xylol sowie in den höher siedenden Homologen.

Beim Erhitzen mit Kalk spaltet sich sublimirtes Picen in Blättern am Ende der Verbrennungsröhre an.

Das Bibrompicen wird sehr schwer von rauchender Salpetersäure angegriffen, und bedarf die Brombestimmung, nach der Methode von Carius im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure, einer Temperatur von mindestens  $250^{\circ}C$ . und einer Dauer der Einwirkung bei dieser Temperatur von 4—5 Stunden, da bei geringerer Dauer und Temperatur sich stets noch unzersetzte Verbindung im Rohre vorfindet.