

# Über das Josen, einen neuen Kohlenwasserstoff aus steirischen Braunkohlen

Von

Dr. Arnulf Soltys, Assistenten am Institute

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institute der Universität Graz

(Vorstand Prof. Dr. Fritz Pregl)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

Nach unveröffentlichten Mitteilungen hatte K. B. Hofmann an der Braunkohle des Voitsberg-Köflacher Revieres einen weißen Anflug gefunden, der aus feinen Kristallen einer organischen Verbindung bestand. Um größere Mengen davon zu erhalten, extrahierte er die genannte Kohle mit Schwefelkohlenstoff und konnte nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Kohlenwasserstoff isolieren, der den Schmelzpunkt  $73.4^{\circ}$  korr. zeigte. K. B. Hofmann hatte bei der Analyse dieses Kohlenwasserstoffes  $87.39\%$  C und  $12.42\%$  H als Mittel von drei Analysen gefunden und errechnete daraus die Summenformel  $C_3H_5$ . K. B. Hofmann nannte diesen von ihm aufgefundenen Kohlenwasserstoff Josen.

Ferner hatte Fritz Pregl bereits im Jahre 1909 das Molekulargewicht nach der Siedepunktmethode von Beckmann zu 249, 262, 273 ermittelt, was dem Sechsfachen der von K. B. Hofmann aufgestellten Summenformel, nämlich  $C_{18}H_{30}$ , entspricht. Eine ebenfalls von Pregl aus dem Jahre 1909 herrührende Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens in absolut alkoholischer Lösung lieferte den Wert  $[\alpha_D] = +23.75^{\circ}$  als Mittel von 20 Ablesungen.

Das Josen ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht löslich und läßt sich am besten aus Azeton oder Alkohol umkristallisieren. In Wasser ist das Josen unlöslich und geht mit Wasserdampf nur in geringen Mengen über. Mit Pikrinsäure bildet es keine Verbindung. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $74^{\circ}$  (unkorr.), bei  $360^{\circ}$  beginnt es zu sieden, wobei es sich aber infolge geringer Zersetzung gelblich färbt.

Das aus Alkohol mehrmals umkristallisierte und dabei schmelzpunktkonstant gebliebene Josen gab bei der Analyse folgende Werte:

4.640 mg Substanz gaben 5.18 mg  $H_2O$  und 14.91 mg  $CO_2$   
1.58 mg                   "           4.56 mg  $H_2O$    "   13.37 mg  $CO_2$ .

Ber. für  $C_{20}H_{34}$ : C 87·49, H 12·49%.  
 Gef.: C 87·67, 87·72; H 12·49, 12·27%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·467 mg Substanz, gelöst in 2·324 mg Kampfer, gaben eine Depression von  $28^{\circ}$  ( $K=38$ ).

0·225 mg Substanz, gelöst in 1·735 mg Kampfer, gaben eine Depression von  $18\cdot5^{\circ}$  ( $K=38$ ).

Ber. für  $C_{20}H_{34}$ : Molekulargewicht 273.

Gef.: 273, 266.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens (Pregl).

0·1896 g Substanz, in 20  $cm^3$  absolutem Alkohol gelöst, ergaben  $+0\cdot225$ ;  $C=$   
 $=0\cdot9480$ ,  $L=100$ ,  $[\alpha_D] +23\cdot73$ .

29·37 mg, gelöst in 0·9758 g absolutem Alkohol, ergaben im 1-dm-Rohr bei  $22^{\circ}$

$\alpha = +0\cdot55^{\circ}$ ,  $D=0\cdot7905$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +23\cdot81$ .

Eine Nachschau in der chemischen Literatur ergab, daß eine chemisch definierte Substanz dieser Zusammensetzung und dieser Eigenschaften nicht bekannt war; wohl aber fanden sich in der mineralogischen Literatur, bei deren Durchsicht ich mich der Hilfe des Herrn Hofrates Scharitzer, Vorstand des Mineralogischen Institutes der Universität Graz, zu erfreuen hatte, Angaben über ein organisches Mineral, den Hartit, das meine Aufmerksamkeit erregte. Der Hartit wurde das erstmal in den Braunkohlen des Bergbaues von Oberhart in Niederösterreich von Haidinger und später auch in den Braunkohlen des Voitsberg-Köflacher Revieres von Rumpf und in Prävali in Kärnten aufgefunden. Der Schmelzpunkt des Hartits wird mit  $74^{\circ}$  angegeben, sein spezifisches Gewicht mit 1·046. Rumpf<sup>2</sup> fand für seine Analysen 12·54% H, 87·38% C, woraus er die Summenformel  $C_3H_5$  errechnet.

Durch Vermittlung des Herrn Professor Siegmund, Kustos am Joanneum in Graz, erhielt ich von dort einige Zehntelgramme des Hartits und konnte damit den Nachweis erbringen, daß die Vermutung, daß Josen und Hartit dieselbe Verbindung darstellen, zu Recht besteht, was daraus hervorgeht, daß alle Eigenschaften, insbesondere aber auch der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt, von Hartit und Josen vollkommen übereinstimmen.

Felix Machatschki<sup>3</sup> hatte die Freundlichkeit, Josen-

<sup>1</sup> Da das Josen bzw. der Hartit zum erstenmal in einer chemischen Zeitschrift genannt sind, sei eine vollständige Literaturangabe gegeben: Beschreibendes Verzeichnis der steiermärkischen Mineraliensammlungen Joanneum, Graz; Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt 1836, VII., 91–93, VIII., 558, Wien; Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen in den Jahren 1844–1865 und 1856–57, Wien; Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften 1869, LX, II. Abtlg. 91–100; Rumpf, Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark 1870, S. 204–214, Graz.

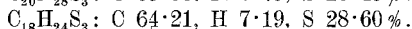
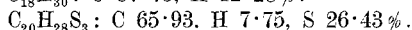
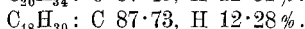
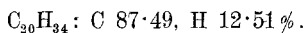
<sup>2</sup> Mitteilungen des naturwiss. Vereines f. Stm. 1870, S. 204–214.

<sup>3</sup> Z. Kristallogr. 60, S. 130.

kristalle, die ich aus Azetonlösung erhalten hatte, auszumessen; dabei gelangte er ebenfalls zu einer weitgehenden Übereinstimmung in den Formen der Hartit- und Josenkristalle.

In neuester Zeit hatten C. Ciusa<sup>4</sup> und A. Galizzi sowie R. Ciusa<sup>5</sup> und M. Croce aus den Braunkohlen von Terni ebenfalls einen Kohlenwasserstoff isoliert und die Identität desselben nicht nur mit Hartit, sondern auch mit Hofmannit, Brancchit und Bombiccit festgestellt. Die genannten Autoren gaben für ihren Kohlenwasserstoff, dessen chemische Identität nach den von ihnen gemachten Angaben mit Josen sicher steht, bereits die Summenformel  $C_{20}H_{34}$  an. Die Differenz zwischen der früher angegebenen Formel von K. B. Hofmann und der von C. Ciusa und A. Galizzi ist dadurch zu erklären, daß die Werte des Prozentgehaltes von C und H zwischen diesen beiden Formeln nicht entscheiden können, da die Differenz im C- und H-Gehalte für eine  $CH_2$ -Gruppe mehr oder weniger bereits in die normale Fehlergrenze fällt. Wie später gezeigt wird, ist die Zusammensetzung tatsächlich  $C_{20}H_{34}$ , was durch die Auffindung eines Derivates des Josens  $C_{20}H_{28}S_8$  festgestellt werden konnte, in welchem Derivat der Unterschied der C-Prozente für eine  $CH_2$ -Gruppe mehr oder weniger bereits mehr als 1% beträgt, wodurch aus den C- und H-Analysen eine sichere Schlußfolgerung, betreffend die C-Anzahl, ermöglicht wird.

Die berechneten Werte betragen nämlich für:



Aus diesen Zahlen ist ohneweiters zu ersehen, daß die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff im Josen die Summenformel nicht sicherzustellen vermag, wohl aber das schwefelhaltige Derivat desselben.

Eine weitere Angabe über einen Kohlenwasserstoff aus Braunkohle, der höchstwahrscheinlich ebenfalls Josen ist, haben M. Dolch und R. Strebing<sup>6</sup> gemacht, die diesen Kohlenwasserstoff in der Kohle von Piberstein-Lankovitz aufgefunden haben.

Da in der letzten Zeit der Vorrat an Josen, der noch von K. B. Hofmann stammte, seinem Ende entgegen ging, wandte ich mich an verschiedene Braunkohlenbergwerke mit der Bitte, mich von einem etwaigen Hartitvorkommen zu verständigen, bzw. mir dieses Mineral für meine Forschungen zu überlassen. Auf meine Schreiben erhielt ich in sehr zuvorkommender Weise

<sup>4</sup> Chem. Centr. 1921, III, S. 149.

<sup>5</sup> Chem. Centr. 1922, IV, S. 389.

<sup>6</sup> Mikrochemie 1924, S. 94.

von zwei Seiten Hartitproben zugesandt, u. zw. von Herrn Direktor *M a r t i n i* des Mayr-Melnhof'schen Braunkohlenbergbaues in Piberstein bei Köflach, der mir in überaus liebenswürdiger Weise regelmäßig Kohlenstücke zukommen ließ, die reichlich mit Josenkrusten überzogen waren. Nach seiner Angabe stammen diese josenführenden Schichten von einer Stelle des Bergbaues, in dessen Nähe seinerzeit ein Brandherd gelegen war. Aus diesen Kohlenstücken konnte ich in verhältnismäßig einfacher Weise so viel Josen gewinnen, daß die Fortsetzung meiner Arbeit gesichert war, wofür ich auch an dieser Stelle Herrn Direktor *M a r t i n i* meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Weiters erhielt ich von der Grube Karlschacht bei Voitsberg der Alpinen Montangesellschaft einige bis kirschgroße Hartitkristalle, die von einem Vorkommen im Jahre 1926 stammten, wofür ich ebenfalls der genannten Bergverwaltung meinen besten Dank ausspreche.

Aus Pibersteiner Kohle selbst läßt sich durch Extraktion mit Petroläther ebenfalls Josen gewinnen, u. zw. enthielt die von mir untersuchte Kohle etwa 0.5% davon. Außerdem konnten in den Kohlenextrakten noch zwei weitere Verbindungen aufgefunden und rein dargestellt werden, über die ich an anderer Stelle ausführlicher berichten werde. Die eine dieser Verbindungen stellt ein schwerflüssiges Öl dar, von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}$ ; sein Siedepunkt beträgt bei gewöhnlichem Druck  $265^{\circ}$ . Ferner enthält die Kohle noch eine bei  $256^{\circ}$  schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{50}O$ , die in ihren Eigenschaften den pflanzlichen Sterinen nahesteht.

Von konzentrierter Salpetersäure wird Josen in der Kälte nicht angegriffen, beim Erhitzen tritt jedoch heftige Reaktion ein, und das Josen geht vollkommen in Lösung. Ich habe solche Oxydationen unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, erhielt aber bei der Aufarbeitung immer nur zähe, zu einem Lack erstarrende Reaktionsprodukte, aus denen sich keine einheitlichen Körper isolieren ließen. Mit Permanganat in Schwefelsäure oder Eisessig tritt wohl Entfärbung und Braunsteinabscheidung auf, aber die Verarbeitung zeigte immer wieder, daß fast alles Josen noch unversehrt erhalten war, so daß also nur ein ganz geringer Teil davon, dieser aber sehr weitgehend, vielleicht bis zu Kohlensäure oxydiert worden ist. Auch mit Brom selbst oder gelöst in organischen Lösungsmitteln reagiert Josen in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen unter Brom-Wasserstoffentwicklung, woraus man mit ziemlicher Sicherheit den Schluß ziehen kann, daß im Josenmolekül Doppelbindungen nicht vorhanden sein dürften. Jedoch waren auch bei allen diesen Bromierungsversuchen die erhaltenen Produkte von unangenehmer, schmieriger oder lackartiger Beschaffenheit, die allen Bemühungen, einheitliche Körper zu fassen, widerstanden.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumkohle vermag das Josen keinen Wasserstoff anzulagern und gibt mit Ozon kein Ozonid.

Sämtliche Versuche der Dehydrierung mit metallischen Katalysatoren lieferten dickflüssige Öle, die auch in der Kältemischung nicht erstarrten und auf deren fraktionierte Destillation verzichtet werden mußte, da nur geringe Mengen des Josens zur Verfügung stehen.

Beim Versuche, das Josen mit Schwefel zu dehydrieren, konnte zwar kein Kohlenwasserstoff, wohl aber eine schwefelhaltige Verbindung isoliert werden, die insofern wichtig war, als erst durch sie die Anzahl der C-Atome im Josenmolekül eindeutig mit  $C_{20}$  festgestellt werden konnte. Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt  $198^{\circ}$  (unkorr.) und hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{28}S_3$ , d. h. es werden wohl 6 Wasserstoffatome dem Josen entzogen, aber an deren Stelle treten drei Schwefelatome. Merkwürdigerweise konnte auch unter den verschiedensten Bedingungen der Schwefelschmelze immer nur diese Schwefelverbindung, niemals aber ein Kohlenwasserstoff aufgefunden werden.

Das optische Drehungsvermögen in benzolischer Lösung ist außerordentlich hoch. Der Wert für  $[\alpha]_D^{190}$  beträgt  $436.6^{\circ}$ .

Den Eintritt von Schwefel bei der Schwefelschmelze ins Molekül beobachteten auch L. Ruzicka und M. Pfeiffer<sup>7</sup> bei der Dehydrierung von Elemol und Elemen, wobei sie eine Verbindung  $C_{14}H_{18}S$  erhielten, die sie sich nach der Gleichung  $C_{15}H_{24} + 3S = C_{14}H_{18}S + CH_3SH + H_2S$  entstanden denken.

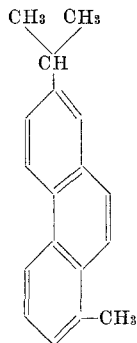
Bei der Dehydrierung mit Selen nach Diels<sup>8</sup>, wobei man bis  $360^{\circ}$  erhitzen muß, findet nur eine sehr langsame Abspaltung von Selenwasserstoff statt. Nach 40stündigem Erhitzen gewinnt man aus dem Reaktionsgemische einen im Vakuum destillierbaren Körper, dessen Mittelfraktion kristallinisch in der Vorlage erstarrt und der nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei  $89^{\circ}$  (unkorr.) schmilzt. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich im Laufe der weiteren Untersuchung als Reten, was sowohl durch den Mischschmelzpunkt als auch durch die Darstellung des Retenchinons festgestellt wurde. Dadurch ist die nahe Verwandtschaft des Josens mit Fichtelit und Abietinsäure, die schon aus deren Vorkommen vermutet werden kann, durch seine Zusammensetzung selbst festgestellt.

Über die Konstitution des Josens können nun folgende Schlüsse gezogen werden: Wegen der auffallenden Reaktionsfähigkeit des Josens gegenüber chemischen Agenzien, insbesondere Brom, ist die Anwesenheit von doppelten Bindungen

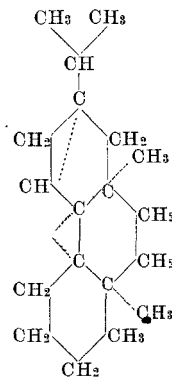
<sup>7</sup> Chem. Centr. 1926, II b, S. 2902.

<sup>8</sup> A. 459, S. 1.

sehr unwahrscheinlich. Auch bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumkohle, deren Wirksamkeit an anderen Präparaten geprüft war, nahm das Josen keinen Wasserstoff auf. Ebenso mißlingen die Versuche, ein Ozonid darzustellen, durchwegs, trotz Anwendung der von Harries empfohlenen Apparatur<sup>9</sup>. Wenn das Josen aber keine doppelten Bindungen enthält, so müssen in seinem Molekül wegen der Zusammensetzung  $C_{20}H_{34}$  vier Ringe vorhanden sein, weil der gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff mit 20 C-Atomen 42 H-Atome erfordert, also um acht mehr, als das Josen enthält, demnach die Summe der doppelten Bindungen und Ringe vier sein muß. Bei der Dehydrierung mit Selen erhält man Reten (Formel 1). Nach den bisherigen Erfahrungen treten bei Selenschmelzen Pyrosynthesen nicht auf, so daß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß das Skelett des Retens im Josen unverändert enthalten ist. Bei dieser Dehydrierung werden zwei Methylgruppen abgespalten. Die einfachste Annahme für deren Stellung ist die, daß sie sich an den in Formel 2 durch Linien angedeuteten tertiären Kohlenstoffatomen des mittleren Ringes befinden, weil nur durch diese Annahme deren leichte Abspaltung bei der Dehydrierung mit Selen zu erklären ist und weil zur Bildung des aromatischen Retenkernes aus der hydrierten Verbindung, dem Josen, ihre Abspaltung erforderlich ist. Die Stellung dieser zwei Methylgruppen an den vier tertiären Kohlenstoffatomen bedingt sechs verschiedene mögliche Anordnungen; die bisherigen Untersuchungen bieten noch keine Anhaltspunkte, zwischen ihnen zu entscheiden.



Formel I.



Formel II.

Die größte Schwierigkeit bildet die Erklärung des schon oben erschlossenen vierten Ringes. Er kann kein Sechsering sein, weil die Bildung des Retens aus Josen durch die an und für sich

<sup>9</sup> Ann. 342, S. 341.

sehr unwahrscheinliche Aufspaltung eines Sechsrings nicht erklärt werden kann. Da auch eine Doppelbindung trotz vieler darauf aufgewendeter Mühe nicht nachgewiesen werden konnte, so ist die Annahme die nächstliegende, daß dieser leicht aufsprengbare Ring im Josenmolekül ein durch Brückenbindung einem Sechsring eingegliedert Dreiring ist, wie solche auch in anderen Terpenen, bzw. Harzsäuren angenommen werden mußten (Wallach, Ann. chim. 359, 265; Semmler, Ber. D. ch. G. 35, 2045, Ber. D. ch. G. 36, 4367; Virtanen, Ann. chim. 424, 150.)

### Experimenteller Teil.

#### Schwefelschmelze des Josens.

5 g Josen werden mit 5 g Schwefel in einem langhalsigen Kölbchen auf 260° erhitzt und die Temperatur im Verlaufe einer halben Stunde auf 280° gesteigert. Zum Erhitzen bedient man sich vorteilhaft eines Luftbades, das aus einem abgesprengten Becherglase besteht, wie es später bei der Selenschmelze näher beschrieben ist. Man erhitzt so lange, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr an der Mündung des Kölbchens entzünden läßt, was etwa 1—1½ Stunden dauert. Man gießt die noch warme Schmelze in 50 cm<sup>3</sup> Benzol und wäscht das Kölbehen noch mit heißem Benzol aus. Nach dem Abdestillieren des Benzols kocht man den Rückstand mit 500 cm<sup>3</sup> Äther aus, filtriert vom Ungelösten ab und fällt mit einer ätherischen Lösung von 5 g Quecksilberchlorid. Dabei scheidet sich eine Doppelverbindung der Substanz C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>S<sub>3</sub> mit Quecksilberchlorid in leicht filtrierbarer Form ab. Man filtriert, wäscht mit Äther nach, schwemmt dann den Filtrerrückstand in Äther auf und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Man filtriert vom entstandenen Quecksilbersulfid ab, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand in wenig heißem Benzol und fügt dieselbe Menge heißen Alkohols zu. Beim langsamen Abkühlen scheidet sich dann der Körper in gelben bis braungelben Nadeln ab. Ausbeute 3.5 g. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Benzol-Alkohol erhält man ihn in prächtig glänzenden, goldgelben Nadeln, die bei 198° (unkorr.) schmelzen. Um die Substanz absolut analysenrein zu erhalten, ist es zur Entfernung der letzten Spuren von Schwefel, die sehr hartnäckig anhaften, vorteilhaft, ihn in einem gewöhnlichen, geraden Glasrohr bei 210° im Vakuum von 14 mm zu sublimieren. Der Körper sublimiert dann in glänzenden Nadelchen analysenrein an. Die Substanz ist löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther und sehr schwer löslich in Alkohol und Azeton. Fügt man eine alkoholische Quecksilberchloridlösung zur alkoholischen Lösung der Substanz in der Hitze zu, so erhält man beim Abkühlen eine nur sehr schwer kristallisierende Doppelverbindung in kleinen gelben Drusen. Da die Substanz zuerst immer ölig ausfällt und

erst nach längerem Stehen kristallisiert, lieferten die Analysen keine Werte, die auf ein stöchiometrisches Verhältnis schließen lassen, sondern nur solche, die ungefähr ein Verhältnis von 1:1.5 von Schwefelkörper zu Quecksilberchlorid errechnen ließen.

5.364 mg	Substanz	gaben	3.80 mg	H <sub>2</sub> O	und	12.95 mg	CO <sub>2</sub>
4.398 mg	„	„	3.06 mg	H <sub>2</sub> O	„	10.61 mg	CO <sub>2</sub>
4.443 mg	„	„	8.52 mg	BaSO <sub>4</sub>			
4.950 mg	„	„	9.45 mg	BaSO <sub>4</sub>			
0.776 mg	„	3.592 mg	Kampfer	gaben	eine	Depr. von	22° (K = 38)
0.119 mg	„	4.709 mg	„	„	„	„	25° (K = 38).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>S<sub>3</sub>: 364.4 Mol.-G.; H 7.64; C 65.89; S 26.40 %.

Gef.: 373, 387 Mol.-G.: H 7.93, 7.79; C 65.84, 65.72; S 26.35, 26.22 %.

0.02903 g Substanz; 1.057 g Benzol,  $d=0.8817$ ,  $t=19^{\circ}$ ,  $\alpha=-10.29^{\circ}[\alpha]_D^{19^{\circ}}-436.6^{\circ}$ .

### Dehydrierung mit Selen.

3 g Josen und 6 g Selen werden durch 40 Stunden in einem langhalsigen KÖlbchen auf 360—380° erhitzt. Im KÖlbchen steckt vorteilhaft mittels eines eingekerbten Korkes ein mit Wasser gefülltes Glasrohr, das verhüten soll, daß zuviel Josen mit dem gebildeten Selenwasserstoff entweicht. Nach dem Abkühlen löst man den KÖlbcheninhalt in Benzol, destilliert das Benzol, welches noch ziemlich viel Selen und braune Massen enthält, ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf. Der Alkohol wird wiederum abdestilliert und der nur mehr schwachgelb gefärbte, dickflüssige Rückstand (Ausbeute 2.3 g) im Vakuum destilliert. Da bei der Destillation auch ein schon im Destillationsrohr festwerdender Körper überdestilliert, verwendet man zweckmäßig ein KÖlbchen<sup>10</sup>, wie es Fig. 1 zeigt, da man sonst Schwierigkeiten bei der Destillation hat. Die Kapillare muß äußerst fein sein, da sonst zu starkes Schäumen eintritt.

Das DestillationskÖlbchen muß in seinen Proportionen und Winkeln genau angefertigt sein und gestattet dann, kleinere Flüssigkeitsmengen im Vakuum fraktioniert zu destillieren, weil man das Destillat aus der Vorlage leicht ausgießen und mit dem Lösungsmittel ausspülen kann, ohne daß der flüssige Rückstand Gefahr läuft, mit dem Destillate ausgegossen zu werden, oder daß das Destillat Gelegenheit hätte, zurückzufließen. Zur Destillation soll das KÖlbchen nicht mehr als bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt sein.

Zum Erhitzen des KÖlbchens bedient man sich am besten des in der Figur 10 angedeuteten Luftbades, das im wesentlichen aus einem abgesprengten Becherglase besteht. Dieses steht auf einem grobmaschigen Drahtnetz, welchem in einem Abstände von 2 cm ein engmaschiges folgt, wodurch eine gleichmäßige Temperatur im Innenraum des Glaszylinders erreicht wird. Die Badtemperatur soll etwa 30° höher sein als die Innentemperatur.

<sup>10</sup> Zu beziehen bei Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.



Man destilliert zuerst bis  $190^{\circ}$  Innentemperatur. Dann unterbricht man, löst das in der Vorlage befindliche, dickflüssige Öl mit heißem Alkohol heraus und unterwirft es nach dem Abdestillieren des Alkohols noch einmal der Selschmelze, wodurch man wieder beträchtliche Mengen des festen Dehydrierungsproduktes erhalten kann. Den Rückstand destilliert man unter langsamer Steigerung der Temperatur bis  $220\text{--}230^{\circ}$  weiter und erhält ein Destillat, das in der Vorlage zu einer butterartigen Masse erstarrt, die mit Alkohol herausgelöst wird. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein dickes Öl, das alsbald

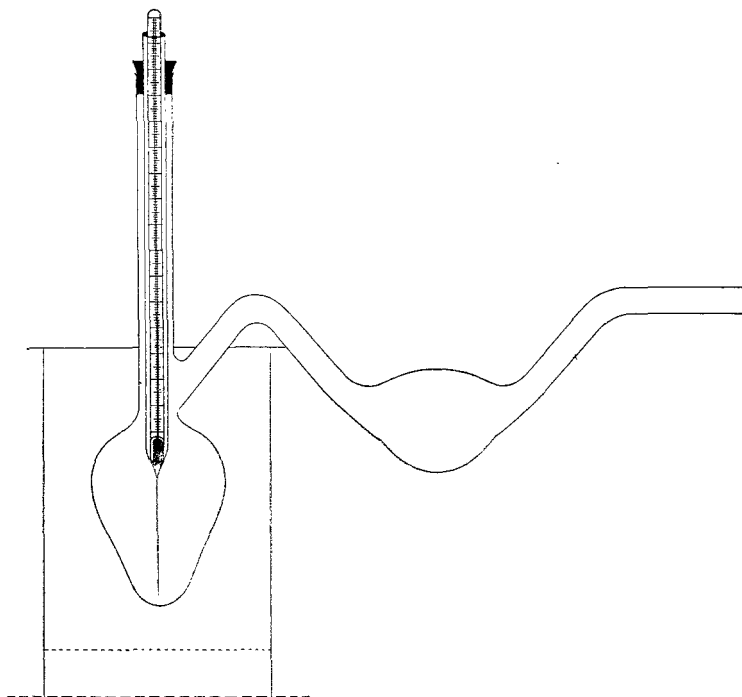


Fig. 1.

erstarrt. Man preßt nun auf Tontellern ab, was unbedingt notwendig ist, da das begleitende Öl durch Umkristallisieren nur unter großen Verlusten entfernt werden kann, löst die reinweiß zurückbleibenden Kristalle in heißem Alkohol und filtriert zur Entfernung der Tonteilchen. Beim Abkühlen scheiden sich glitzernde Blättchen von Reten aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei  $98^{\circ}$  (unkorr.) schmelzen. Ausbeute an reiner Substanz  $0.4\text{ g}$ .

$3.754\text{ mg}$  Substanz gaben  $2.65\text{ mg H}_2\text{O}$  und  $12.72\text{ mg CO}_2$

$5.325\text{ mg}$  " " "  $3.68\text{ mg H}_2\text{O}$  "  $18.05\text{ mg CO}_2$ .

$0.481\text{ mg}$  Substanz in  $4.508\text{ mg}$  Kampfer gaben eine Depr. von  $17^{\circ}$  ( $K=38$ )

$0.213\text{ mg}$  " "  $1.184\text{ mg}$  " " " "  $21^{\circ}$  ( $K=38$ ).

Ber. für  $C_{18}H_{18}$ : 234. Mol.-Gew.; H 7·75; C 92·24%.  
 Gef.: 228, 239 Mol.-Gew.; H 7·90, 7·75; C 92·41, 92·45%.

### Retenchinon.

2 g Reten werden in 200  $cm^3$  Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und 50  $cm^3$  gesättigte Permanganatlösung zugegeben. Man beläßt bis zum Verschwinden des abgeschiedenen Braunsteines am Wasserbade, was ungefähr 4 Stunden dauert, und destilliert dann den Eisessig im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit viel Äther und einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter getrennt und der Äther abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man bereits das reine Retenchinon. F. P. 198°. Ausbeute 0·8 g.

4·585 mg Substanz gaben 2·62 mg  $H_2O$  und 13·75 mg  $CO_2$   
 0·502 mg „ in 3·479 mg Kampfer gaben eine Depr. von 21° ( $K=38$ ),  
 Ber. für  $C_{18}H_{16}O_2$  264·2 Mol. Gew.; H 6·11, C 81·79, O 12·11%.  
 Gef. 261 Mol.-Gef.: H 6·39, C 82·79%.

### Darstellung von Josen.

Die Hartitkrusten werden von der Kohle abgeschabt und im Perkulator mit Petroläther extrahiert. Dieser wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 12 mm destilliert. Bis 195° Innentemperatur geht ein Öl über und nur sehr wenig Josen. Die Fraktion von 195—220° wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert und liefert dann bereits reines Josen. F. P. 74° (unkorr.).

Da die Pibersteiner Kohle selbst noch etwa ein halbes Prozent Josen enthält, kann man aus ihr durch Pulvern und Extrahieren mit Petroläther auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, Josen gewinnen.

Zum Destillieren im Vakuum bedient man sich am besten der bei der Dehydrierung des Josens beschriebenen Apparatur.