

Über drei aus steirischen Braunkohlen extrahierbare Verbindungen

von

Dr. Arnulf Soltys, Assistenten am Institute

Aus dem Medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz
(Vorstand Prof. Dr. Fritz Pregl)

Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929

Gelegentlich meiner voranstehenden Untersuchung über das Josen suchte ich die unserem Institute zugeführten Kohlen, die aus dem Bergbau Piberstein bei Köflach in Steiermark stammten, nach Hartit ab und konnte dieses Mineral auch als weißen Anflug finden, der mir nach dem Abschaben zur Darstellung reinen Josens diente. Da die zur Verfügung stehenden Mengen von hartitreicher Kohle sehr gering waren, untersuchte ich die Kohle selbst, worüber im folgenden berichtet wird.

Die möglichst fein gepulverte Kohle aus dem oben genannten Revier wurde im Perkolator mit Petroläther extrahiert, wobei man auf 1 kg Kohle etwa 3 l Petroläther anwenden muß. Der Petroläther wird auf dem Wasserbade so lange abdestilliert, als die Flüssigkeit noch deutlich siedet. Es bleibt dann noch so viel von den höher siedenden Anteilen des Petroläthers zurück, daß das gelöste Josen nicht auskristallisiert. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab und läßt den Extrakt noch einige Tage stehen. Es scheiden sich dann mehr oder minder rasch feine, weiße, sich verfilzende Nadeln aus, die sich im Verlaufe von mehreren Tagen noch vermehren. Aus 1 kg Kohle erhält man auf diese Weise 0.1—0.3 g der Substanz. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Petroläther kristallisiert man am besten aus Benzol um und erhält so reinweiße, feine Nadeln, die nach öfterem Umkristallisieren bei 256° (unkorr.) schmelzen. Die Substanz ist sehr wenig löslich in Alkohol, Azeton und Petroläther, etwas leichter löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Sie ist optisch aktiv; der Wert für $[\alpha]$ in benzolischer Lösung beträgt -19.1° . Die Analysen zeigten, daß es sich um eine sauerstoffhaltige Verbindung handelt, die nach ihrer Formel $C_{30}H_{50}O$ den Sterinen nahesteht.

Durch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung allein kann die Formel nicht sichergestellt werden. Sie kann auch $C_{29}H_{48}O$ oder $C_{31}H_{52}O$ lauten.

Bei Ausführung der Reaktion nach Salkowsky färbt sich die Schwefelsäureschichte schwach gelb, die Chloroformschichte bleibt farblos; an der Berührungsstelle der beiden Schichten bildet sich ein etwas stärker gelb bis rot gefärbter Ring. Auch die Reaktion von Liebermann-Burchard

gibt nur eine gelbe Färbung der Schwefelsäureschichte, die sich ebenso wie bei der Reaktion nach Salkowsky auch nach langem Stehen nicht ändert. Durch Digitonin in alkoholischer Lösung ist die Substanz nicht fällbar.

Ich konnte diesen Körper auch als Belag an Kohlenstücken finden, der sich von den meist schneeweißen Hartitanflügen dadurch unterscheidet, daß er im Gegensatz zu diesem nur gelbliche Krusten an den Querrissen der Kohle bildet, die beim Erwärmen mit einer Flamme wohl zerfließen, aber auch noch ungelöste Anteile der Substanz enthalten, während Hartitkrusten dabei sofort in ein homogenes Öl übergehen.

Analysen: Ber. für $C_{30}H_{50}O$: C 84·42, H 11·81 %, Mol.-Gew. 426·6.

Gef.: C 84·67, C84·60, H 11·66, 11·85 %. Mol.-Gew. 418, 452.

4·674 mg Substanz gaben 14·51 mg CO_2 , 4·87 mg H_2O

5·097 mg " " 15·81 mg CO_2 , 5·40 mg H_2O

0·374 mg " " gelöst in 1·890 mg Kampfer (C=38), erniedrigten den Schmelzpunkt um 18°.

0·668 mg Substanz gaben gelöst in 2·952 mg Kampfer (C=38), erniedrigten den Schmelzpunkt um 19·5°.

0·01853 g Substanz, gelöst in 1·6140 g Benzol, bei 22°, im 1 Dezimeterrohr drehten um — 0·19° links, $[\alpha]_D^{22} = -19·1°$.

Der von der sterinähnlichen Substanz befreite Extrakt wird zuerst am Wasserbade im Vakuum destilliert, wobei erst gegen 100° die letzten Anteile des Petroläthers übergehen. Man entfernt den bis dahin überdestillierten Anteil und destilliert bis 180° Innentemperatur weiter. Dabei geht ein Öl über, das nach mehrmaliger Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck bei 265° destilliert und die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ zeigt. Die Dichte bei 22° beträgt 0·8994. Das Öl vermag Brom in der Kälte nicht zu addieren und gibt keine Permanganatreaktion, so daß die Anwesenheit von doppelten Bindungen sehr unwahrscheinlich ist. Nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften handelt es sich um ein vollständig hydriertes Sesquiterpen. Das Terpen ist optisch aktiv. $[\alpha]^{22} = +5·62°$. 1 kg Pibersteiner Kohle enthält davon etwa 5—10 g. Jedoch erhält man manchmal auch viel öltreichere Kohle, die schon äußerlich, auch im Anstehenden, durch einen fettigen Glanz erkennbar ist.

Ber. für $C_{15}H_{26}$: C 87·29, H 12·70 %, Mol.-Gew. 206·3.

Gef.: C 87·12, 87·33, H 12·86, 12·78 %, Mol.-Gew. 206.

7·102, 3·170 mg Substanz gaben 22·69, 10·15 mg CO_2 , 8·35, 3·62 mg H_2O .

Im 5-cm-Rohr gab das Öl bei 22° eine Drehung von +2·53°, $d = 0·8994$,

$[\alpha]_D^{22} = +5·62°$.

Die Fortsetzung der Destillation bis 250° ergibt ein Destillat, das schon in der Vorlage teilweise erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den bei 74° (unkorr.) schmelzenden Kohlenwasserstoff Josen liefert, über dessen Eigenschaften und Konstitution im vorstehenden ausführlich berichtet worden ist. An Josen enthält die Kohle ungefähr 10 g auf 1 kg.