大夕張炭の γ -フラクションからの n -ヘキサン抽出物の成分 (I)

——結 晶 性 物 質——

—昭和 45 年 3 月 16 日 受 理—

大阪府立大学工学部 吉井恒雄・吉村 太

1. 緒 言

石炭の溶剤抽出物の成分に関しては多数の研究があるが、多くの場合、種々の溶剤による分別あるいはクロマトグラによる分別でえた各フラクションの化学的、分光学的性質から、それらの化学構造が推定されている。しかし瀝青炭の抽出物から純物質を単離した報告は少なく、以下の報告などをあげることができる。

A. Pictet ら¹⁾はザール炭のベンゼン抽出物から数種の化合物を単離した。F. Hoffmann ら²⁾は北シレジア炭のピリジン抽出物から $C_{21} \sim C_{27}$ のパラフィン炭化水素およびメチルアントラセンを単離した。E. Berl³⁾らは瀝青炭の 250°C におけるテトラリン抽出物から $C_{12} \sim C_{30}$ のパラフィンおよびナフテン系炭化水素を見出している。坂部ら⁴⁾は夕張炭の加圧ベンゼン抽出物から 2,9-ジメチルピセンを単離し、大内ら⁵⁾もまた夕張炭の常圧ベンゼン抽出物から 2,9-ジメチルピセンとクリセン誘導体を単離している。

しかし、低石炭化度炭 (80% C 以下) の抽出物から種々の物質を分離した報告は古くからあり、最近でもこの種の報告^{7~21)}は多数ある。

著者らは大夕張炭の抽出物について、可及的単一成分の分離を試み、抽出物の化学構造について、できる限り推定域から脱したい目的で研究を行なった。

本報告は大夕張炭の γ -フラクションを n -ヘキサンで抽出し、抽出液から n -ヘキサンを追い出す途中あるいは n -ヘキサン抽出物のゲルクロマト分別によつてえた結晶性物質について述べる。

2. 実 験

2-1 試料

大夕張炭を 100~150 mesh に粉碎し、これを試料とした。試料の工業分析値および元素分析値は Table 1 に示した。

抽出溶剤として用いたピリジン、クロロホルムおよび n -ヘキサンは市販品を乾燥した後、蒸留し、それ

Table 1 The ultimate analysis and proximate analysis of Ōyubari coal

Coal	Proximate (%)			Ultimate			
	Mois.	VM	A	%C	%H	%N	%Diff.
Ōyubari coal	0.6	39.1	6.0	85.9	6.2	1.3	7.6

ぞれ, bp 114~115°C, bp 60.5~61.0°C および bp 69~70°C のものを用いた。

2-2 抽出方法

ピリジン抽出は既報²²⁾で述べたように、石炭ミセルの分散が起こらない抽出温度 50°C で行なつた。すなわち 500 g の試料石炭と 5 l のピリジンとを温度計、還流冷却管、かきまぜ棒および窒素導入管を備えた容量 6 l の四つ口フラスコに入れ、6 時間窒素気中でかきまぜながら抽出した。同一条件で 3 kg の石炭について抽出を行ない、500 g のピリジン抽出物をえた。

さらにピリジン抽出物を上述の装置を用い、100 g のピリジン抽出物に 5 l のクロロホルムを加え、クロロホルムの沸点で抽出液の色がなくなるまで、くり返し抽出し、500 g のピリジン抽出物から 200 g の γ -フラクションをえた。

ついで γ -フラクションを n -ヘキサンを用い、その沸点でクロロホルム抽出の場合と同じようにして、抽出液の色がなくなるまでくり返し抽出し、 n -ヘキサン抽出物 80 g をえた。

2-3 n -ヘキサン可溶成分の分別

n -ヘキサン可溶成分の分別は Fig. 1 のように行なつた。まず、 n -ヘキサン抽出液から n -ヘキサンを追い出すために、濃縮して行くと黄褐色沈澱がえられたので、これをろ別し、ベンゼンでよく洗滌した。ろ液と洗液を合わせ、溶剤を除去したのち、減圧蒸留 (3 mm Hg) して、180°C までの留分と 180~200°C までの留分および蒸留残渣の三つに分けた。

蒸留残渣の分別は Fig. 1 のように、Sephadex LH-20 を用いて (カラムの内径 25mm, 長さ 45cm) ゲル

クロマトグラフを行なった。すなわち 蒸留残渣 65 g を 200cc のピリジンに溶解させ、このピリジン溶液を 0.5~1.0cc ずつに分けて、ゲルクロマトグラフを行ない、ピリジンで展開した。展開液の流出速度は 1g / 5 min とし、1g ずつフラクションコレクターで分取して、各留分の屈折率を測定し、屈折率の同じものを合一して、七つの留分 (F₁~F₇) に分別した。

Fig. 1 General fractionation schema

F₁ は黒褐色ピッチ状で、これをさらに成分分離することは非常に困難と思われたので、この留分については研究しなかつた。

F₂ からピリジンを除去したのち、*n*-ヘキサンに可溶な部分と不溶部分に分け、*n*-ヘキサン可溶部分 (F₂ の 70%) をシリカゲルカラム (カラム内径 12mm, 長さ 100 cm) でクロマト分別し、二つの無定形固体物質 P₁ と P₂ をえた。P₁ および P₂ はそれぞれエタノールおよび酢酸エチルエステルで 5 回再結晶した。P₁ からは白色ろう状物質 10mg をえ、P₂ からは微黄色ろう状物質 6mg をえた。

F₃ を濃縮放冷すると沈澱を生じたので、これを口別し、沈澱を *n*-ヘキサンでよく洗い、エタノールで 5 回再結晶して白色ろう状物質 P₃ を 20mg えた。また F₃ からのろ液と沈澱の洗液とを合一し、溶剤

を除去したのち、少量のクロロホルムに溶解させ、Sephadex LH-20 を充填した Sephadex カラムを用いて、クロロホルムで上昇ゲルクロマトグラフを行ない、三つの留分 F₃-1, F₃-2, および F₃-3 に分けた。F₃-2 からクロロホルムを除去したのち、*n*-ヘキサンに溶解させ、シリカゲルカラムでクロマト分別して、無定形物質をえた。これをエタノールで 5 回再結晶して白色結晶 P₄ を 6mg えた。

F₄ からピリジンを留去したのち、アセトンに溶解させ、Sephadex LH-20 を充填した Sephadex カラムを用いて、再度ゲルクロマトグラフを行ない、四つの留分に分けた。F₄-1 および F₄-2 留分を再び酢酸エチルエステルを溶媒および展開液として、ゲルクロマトグラフを行ない、それぞれ三つおよび五つの留分に分けた。F₄-1-2 から酢酸エチルエステルを除去したのち、*n*-ヘキサンを用いて、シリカゲルでカラムクロマト分離を行ない、ごく微量の白色沈澱と微黄色沈澱をえたが、少量のため確認はできなかった。

F₅ は黒色ピッチ状で、アセトンによるゲルクロマトや活性アルミナによるカラムクロマト分別を試みたが、結晶物質をうることはできなかった。

F₆ を濃縮放冷すると、沈澱が生じたので、ろ別し、沈澱を *n*-ヘキサンで洗滌し、白色物質をえた。これをピリジンで 10 回再結晶して、白色りん片状結晶 P₅ を 20mg えた。つぎに、ろ液と洗液を合一し、溶媒を除去したのち、酢酸エチルエステルを溶媒および展開液として、ゲルクロマトグラフを行ない、三つの留分に分けた。F₆-2 から黄色沈澱がえられたので、これをベンゼンで 5 回再結晶して、黄色結晶 P₆ を 10mg えた。また F₆-1 から酢酸エチルエステルを留去したのち、アセトン溶液として、再びゲルクロマトグラフを行ない、アセトンで展開して、三つの留分に分け、その各留分から、白色あるいは微黄色の結晶が微量えられたが、少量のため確認ができなかった。

F₇ を濃縮放冷すると、黄褐色沈澱が生じたので、これをろ別し、沈澱を *n*-ヘキサンで洗滌した後、ピリジンで 10 回再結晶して、灰白色板状結晶 P₇ を 15mg えた。ろ液と洗液を合一し、溶媒を除去したのち、*n*-ヘキサンで可溶部分 (40%) と不溶部分 (60%) に分けた。*n*-ヘキサン可溶部分を濃縮放冷すると、黄色沈澱がえられたので、これをろ別し、ベンゼンで 5 回再結晶して、微黄褐色板状結晶 P₈ を 10mg えた。また *n*-ヘキサン不溶部分をベンゼンに加熱溶解させ、放冷すると、微黄色の沈澱が生じたので、ろ別し、これをピリジンで 10 回再結晶して、微褐色板

状結晶 P_9 を 15 mg えた。これらのろ液と洗液とを合一して、溶媒を留去したのち、アセトン溶液として、ゲルクロマトグラフにより、アセトンで展開して、三つの留分に分けた。

F_7-2 から黄褐色沈澱がえられたので、これをピリジンで再結晶して、淡黄色結晶が微量えられたので、これを P_8 と合一した。 F_7-1 および F_7-2 からそれぞれ微量の結晶性物質がえられたが、確認はできなかった。

最初の n -ヘキサン抽出液から溶媒を追い出す操作で、 n -ヘキサン抽出液の濃縮時にえられた沈澱を、ベンゼンで洗滌したのち、ピリジンで 10 回再結晶して、微黄白色板状結晶 P_{10} を 9 g えた。

上述のように分別によつてえられたろう状物質および結晶性物質の収量、元素分析値および融点（電熱式の微量融点測定装置で測定、補正なし）を Table 2 に示した。

Table 2 The ultimate analyses, yields and melting points of separated crystalline substances

Sub-stance	Yield (mg)	Ultimate analysis				mp. (°C)
		%C	%H	%N	%Diff.	
P_1	10	85.7	14.2	—	0.1	60~63
P_2	6	85.8	13.9	—	0.3	60~63
P_3	20	86.4	13.5	—	0.1	60~63
P_4	6	86.1	13.8	—	0.1	60~63
P_5	20	93.2	6.1	—	0.7	318~319
P_6	10	93.3	6.5	—	0.2	321~322
P_7	15	94.1	5.9	—	0	320~322
P_8	10	93.9	5.6	—	0.5	319~320
P_9	15	94.2	5.2	—	0.6	305~308
P_{10}	9000	93.8	5.9	—	0.3	305~308

3. 考 察

3-1 $P_1 \sim P_4$ について

Table 2 の元素分析値から $P_1 \sim P_4$ はいずれも炭化水素と考えられた。また $P_1 \sim P_4$ の IR および NMR スペクトルを四塩化炭素溶液で測定し、Fig. 2 および Fig. 3 に示した。 $P_1 \sim P_4$ の IR-スペクトルはいずれも互いにきわめて類似し、 2926cm^{-1} および 2853cm^{-1} の吸収は脂肪族 C—H の伸縮振動、 1460cm^{-1} および 1375cm^{-1} の吸収はそれぞれメチレン基、メチル基の変角振動である。また芳香族炭化水素による吸収は全く認められなかつたので、 $P_1 \sim P_4$ は脂肪族炭化水素

Fig. 2 Infra-red spectra of n -paraffines

(a) Enlarged figures of absorption of methyl proton

Fig. 3 NMR-Spectra of n -paraffines.

と考えた。

また $P_1 \sim P_4$ の NMR-スペクトルも互いに類似し、0.9 ppm 付近にメチル基プロトンのシグナル および 1.2 ppm 付近にメチレン基プロトンのシグナルがみられた。そして芳香族プロトンのシグナルに該当するものではなく、メチン基のプロトンのシグナルもみられなく、またメチルプロトンシグナルが小さいことからこれらはいずれも n -パラフィンと推定した。

K. W. Bartz ら²³⁾は多数のパラフィンの NMR-スペクトルを測定し、0.9 ppm 付近のメチル基プロトンおよび 1~1.5 ppm のメチレン基プロトンのシグナルの型から、パラフィン鎖の構造を推定している。この推定を Fig. 3 (a) (0.9 ppm 付近の吸収拡大図) に適用すると、炭素数が 10 個以上の n -パラフィンのスペクトルの型に相当し、またメチレン基プロトンの型も 10 個以上の n -パラフィンのスペクトルパターン

に相当した。

また $P_1 \sim P_4$ のマスペクトルを 70 eV で測定すると、いずれも $m/e=57$ のピークがもつとも大きく、分解パターンが規則正しいピーク群からなり、各群の間隔は規則正しく 14 質量単位であつた。これらのこと²⁴⁾からも $P_1 \sim P_4$ は n -パラフィンであると考えた。しかしスペクトルの型から、これらはいずれも単一な

n -パラフィンでないと思われたので、イオン化電圧を色々 (30, 20, 15, 12.5 eV) 変えて、マスペクトルを測定した。12.5 eV で測定した場合も $P_1 \sim P_4$ はいずれも、最大ピークが 57 質量単位に現われたので、Fig. 4 に 12.5 eV と 70 eV で測定したスペクトルを、57 質量単位のピークを 100 として、330 以上の質量単位のピークを相対強度で示した。Fig. 4 から、

Fig. 4 Mass-Spectra of n -paraffines at 70 eV and 12.5 eV. Relative intensity is based on the maximum peak of 57 m/e .

P_1 の場合、380, 394, 408, 422 のピークの相対強度は 70 eV でよりも 12.5 eV での方が大きくなり、他のピークは、小さくなったので、これらは親ピークと考えた。同じように、 P_2 の親ピークは 352, 366, 380, 394, 408, P_3 では 352, 366, 380, 394, P_4 では 336, 352, 366, 380 である。

以上のことより、 $P_1 \sim P_4$ はいずれも n -パラフィンで、 P_1 は $C_{27} \sim C_{30}$ の n -パラフィンの混合物、 P_2 は $C_{25} \sim C_{29}$ の n -パラフィンの混合物、 P_3 は $C_{25} \sim C_{28}$ の n -パラフィンの混合物、 P_4 は $C_{24} \sim C_{27}$ の n -パラフィンの混合物と考えられた。

大内ら²⁵⁾も夕張炭のベンゼン抽出物から、 $C_9 \sim C_{31}$ の n -パラフィンをガスクロマトグラフによって検出している。

3-2 $P_5 \sim P_{10}$ について

Table 2 の元素分析値から $P_5 \sim P_{10}$ はいずれも炭化

水素である。また $P_5 \sim P_{10}$ の UV-スペクトルを二塩化エタン溶液で測定したところ、いずれも全く同じ波長に極大吸収があり、Fig. 5 の P_{10} の UV-スペクト

Fig. 5 Ultra-violet spectra of P_{10}

トルと同じ型の吸収曲線を示した。この UV-スペクトルは大内ら^{5,6)}の 2,9-ジメチルピセンの UV-スペクトルとも一致した。したがって $P_5 \sim P_{10}$ はいずれもピセン骨格を有すると考えた。

$P_5 \sim P_{10}$ の IR-スペクトルを KBr 錠剤法 (0.5 Wt %) で測定し, Fig. 6 に示した。これらの IR-スペク

Fig. 6 Infra-red spectra of methyl-picene

トルはいずれも $4000 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の間では同じ波数の処に吸収があるが, $900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の間における吸収は若干異なる。この相違を吸収の位置およびそれらのピークの相対強度比で Table 3 に示した。

$900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 間の吸収は芳香族炭化水素の置換基

の位置と関係のある吸収であるから, $P_5 \sim P_{10}$ のそれぞれの間に吸収の相違があるのは, おそらくピセン核のメチル基の数およびその置換位置の相違によるためと思われた。この推定はあとで述べる $P_5 \sim P_{10}$ のマスペクトルの結果からも説明できる。

$P_5 \sim P_{10}$ の NMR-スペクトルを d_5 -ピリジン溶液で 80°C で測定したが, いずれも d_5 -ピリジンへの溶解度が低かつたために, 十分満足なスペクトルはえられなかつた。しかし $P_5 \sim P_{10}$ の NMR-スペクトルにはいずれも $2.8 \sim 2.6 \text{ ppm}$ に芳香族環に直接結合したメチル基水素のシグナルと $8 \sim 7 \text{ ppm}$ に芳香族水素のシグナルのみがみられたので, $P_5 \sim P_{10}$ はメチルピセンと考えられたが, メチル基の数は計算できなかった。

また $P_5 \sim P_{10}$ の分子量を測定するため^{26~28)}, 種々のイオン化電圧 (70, 30, 20, 15, 12.5 eV) でマスペクトルを測定した。一般に縮合芳香族炭化水素のマスペクトルでは, 分子イオンピークがもつとも大きい, そのアルキル誘導体は必ずしも分子イオンピークが最強になるとはいえない²⁹⁾。G.F. Crable ら³⁰⁾によるとアルキル基で置換された芳香族炭化水素の分子量は低イオン化電圧でマスペクトルを測定することにより, 明確に測定できると述べている。

70 eV で測定した場合は $P_5 \sim P_{10}$ のいずれでも質量単位が 260 以上と 160 以下にピークが集中したが, イオン化電圧を 30, 20, 15, 12.5 eV と順次低下させると, フラグメントイオンのピークが少なくなり, 12.5 eV では 160 以下のピークがほとんどなくなつたが, 最大ピークはいずれのイオン化電圧でも, 306 質量単位にみられた。Fig. 7 に, 306 のピークを 100 として

Table 3 Absorptions below 900 cm^{-1} for separated crystalline substances

Substance	Wave number (cm ⁻¹)												
P ₅ }	899 (7.9)	889 (10.4)	860 (9.3)	841 (62.6)	830 (100)	811 (16.6)		792 (77.4)	778 (84.8)	760 (21.6)		750 (22.4)	
P ₆ }	892 (6.9)		878 (7.6)	858 (7.7)	841 (48.9)	829 (100)	810 (39.2)	806 (39.9)	790 (52.9)	771 (86.9)		756 (31.4)	
P ₇ }	893 (2.7)		876 (4.5)	856 (3.6)	840 (50.1)	827 (100)	809 (22.8)	801 (25.2)	789 (59.6)	771 (79.4)		755 (23.6)	747 (18.9)
P ₈ }	890 (7.9)		874 (9.7)	852 (7.8)	836 (69.1)	821 (100)		806 (20.3)	800 (18.7)	785 (84.5)	769 (91.7)	755 (19.0)	747 (24.4)
P ₉ }	890 (2.3)		871 (11.0)	861 (5.6) 851 (6.9)	838 (47.4)	821 (100)		805 (40.6)	795 (49.7)	785 (47.5)	769 (73.7)		750 (59.9)
P ₁₀ }	893 (6.8)		877 (7.5)	856 (6.5)	839 (61.7)	825 (100)		802 (11.5)	789 (78.1)	771 (84.6)			747 (21.7)

Arabic numbers in parentheses show the percentage of absorption peaks based on the maximum peak.

Fig. 7 Mass-spectra of methylpicenes at 70 eV and 12.5 eV. Relative intensity is based on the maximum peak of 306 m/e.

240以上の質量単位のピークを相対強度で示した。Fig. 7から P_5 の場合、70 eV でみられる 306 と 320 のピークの相対強度はそれぞれ 100% と 12% で、320 のピークを 2,9-ジメチルピセンの再配列ピークと考えるにはその相対強度の割合が大きすぎるし、またそのピークは 12.5 eV では、その相対強度が増大したが、他のフラグメントイオンのピークは著しく少なくなるので、306 と 320 のピークが分子イオンピークに相当すると考えられた。前者はジメチルピセン、後者はトリメチルピセンに相当した。

同様に、Fig. 7から P_6 はジ、トリ、およびテトラメチルピセンの混合物、 P_7 および P_8 はモノ、ジ、トリメチルピセンの混合物、 P_9 はジ、およびトリメチルピセン混合物また P_{10} はモノ、ジ、トリおよびテトラメチルピセンの混合物と考えられた。この

ようにいずれも単一物質でなかったが、Table 2 のように $P_5 \sim P_{10}$ の融点は互に類似し、またいずれも 306 の分子イオンピークが最大であることから、 $P_5 \sim P_{10}$ はいずれもジメチルピセンが大部分であると考えられた。

また大内ら⁵⁾⁶⁾2, 9-ジメチルピセンをタ張炭から、0.025% しかえなかつたのに対し、著者らはジメチルピセンに少量と思われる他のピセンのメチル誘導体を含む混合物を原炭に対して 0.3% の高収量でえた。この原因は著者らが用いた試料炭および分離方法が大内らと異なるためと思われた。

4. 結 論

大タ張炭の γ -フラクションを n -ヘキサンで抽出し、 n -ヘキサン可溶分から、4 個の結晶性パラフィン留分を $1.4 \times 10^{-4}\%$ (石炭) および 5 個のメチルピセン留分を 0.3% (石炭) の収量で分離した。

分離した各結晶性パラフィン留分は、NMR, マススペクトルから $C_{24} \sim C_{30}$ の n -パラフィンの混合物であることを確かめた。また分離したメチルピセンは IR, マススペクトルから単一な物質でなく、モノ-, ジ-, トリ-, テトラ-メチルピセンのいくつかの混合物であつた。

終わりに本研究に対し、御懇篤な御助言をいただいた資源技術試験所の大内公耳博士に御礼を申し上げます。また本実験に多大の御協力をいただいた中西日大、中筋一光両君に厚く感謝します。

文 献

- 1) A. Pictet, *Ann. Chem.*, **10**, 249 (1918)
- 2) F. Hoffmann and P. Damm, *Brennstoff-Chem.*, **3**, 81 (1922); **4**, 65 (1923)
- 3) E. Berl and H. Schildwächter, *Brennstoff-Chem.*, **9**, 105, 121, 159 (1928)
- 4) 坂部, 左雨, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 353 (1952)
- 5) K. Ōuchi and K. Imuta, *Fuel*, **42**, 25 (1963)
- 6) 伊牟田, 大内, 燃協誌, **46**, 889 (1967)
- 7) M. M. Roy, *Fuel*, **36**, 344 (1957)
- 8) V. Jarolim, M. Streibl, K. Hejno and F. Šorm, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **26**, 451 (1961); *Chem. Abst.*, **55**, 15886e (1961)
- 9) V. Jarolim, K. Hejno, M. Streibl, M. Horák and F. Šorm, *ibid.*, **26**, 459 (1961); *Chem. Abst.*, **55**, 15886i (1961)
- 10) V. Wollrab, M. Streibl and F. Šorm, *ibid.*, **27**, 757 (1962); *Chem. Abst.*, **57**, 2519a (1962); *ibid.*, **28**, 1316 (1963); *Chem. Abst.*, **59**, 2545f (1963)
- 11) V. Wollrab, M. Streibl and F. Šorm, *ibid.*, **28**, 1905 (1963); *Chem. Abst.*, **59**, 6160a (1963)
- 12) V. Wollrab and M. Streibl, *ibid.*, **28**, 1895 (1963); *Chem. Abst.*, **59**, 6159h (1963)
- 13) V. Jarolim, K. Hejno and F. Šorm, *ibid.*, **28**, 2318, 2443 (1963); *Chem. Abst.*, **59**, 14030f, 14030g (1963)
- 14) V. Jarolim, K. Hejno, F. Hemert and F. Šorm, *ibid.*, **30**, 873 (1965); *Chem. Abst.*, **62**, 10253e (1965)
- 15) P. Jarolimek, V. Wollrab, M. Streibl and F. Šorm, *ibid.*, **30**, 880 (1965); *Chem. Abst.*, **62**, 10253f (1965)
- 16) M. Streibl and F. Šorm, *ibid.*, **31**, 158 (1966); *Chem. Abst.*, **64**, 19253c (1966)
- 17) J. D. Brooks and J. W. Smith, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **31**, (12), 2389 (1967); *Chem. Abst.*, **65**, 31861g (1968)
- 18) N. G. Golovanov, V. V. Borisoglebskii, E. A. Kužmenko and L. M. Mazyra, *Khim. Tverd. Topl.*, **1**, 3 (1967); *Chem. Abst.*, **68**, 14677s (1968)
- 19) N. G. Golovanov, V. V. Borisoglebskii, E. A. Kužmenko and L. M. Mazyra, *ibid.*, **2**, 57 (1968); *Chem. Abst.*, **69**, 37760y (1968)
- 20) N. G. Golovanov, and V. V. Borisoglebskii, *ibid.*, **2**, 163 (1968); *Chem. Abst.*, **70**, 70021b (1969)
- 21) N. G. Golovanov, *ibid.*, **3**, 41 (1969); *Chem. Abst.*, **71**, 52008u (1969)
- 22) 吉村, 吉井, 燃協誌, **46**, 521 (1967)
- 23) Kenneth, W. Bartz and Nugent, F. Chamberlain, *Anal. Chem.*, **36**, 2151 (1964)
- 24) Robert, M. Silverstein and G. Clayton Bassler, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 第2版 1967 (荒木, 益子訳) 東京化学同人
- 25) K. Ōuchi and K. Imuta, *Fuel*, **42**, 445 (1963)
- 26) D. P. Stevenson and C. D. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5612 (1950)
- 27) H. E. Lumpkin, *Anal. Chem.*, **3**, 321 (1958)
- 28) F. H. Field and S. H. Hastings, *ibid.*, **28**, 1248 (1956)
- 29) R. I. Reed, *Fuel*, **39**, 341 (1960)
- 30) J. H. Crable, G. R. Laster and M. S. Narris, *Anal. Chem.*, **32**, 13 (1960)

Some Constituents of *n*-Hexane Soluble Portion of γ -Fraction Obtained from Ōyubari Coal (I)—Crystalline Substances—

by Tsuneo Yoshii and Futoru Yoshimura

(University of Osaka Prefecture)

SYNOPSIS:—The *n*-hexane soluble portion of γ -fraction was obtained from Ōyubari coal (85.9%C). The following solid substances were separated from the *n*-hexane soluble portion.

Methyl derivatives of picene (0.3% coal) were obtained by evaporating the *n*-hexane solution and the gelchromatographic fractionation of *n*-hexane extract and the separated methyl derivatives of picene were confirmed to be the mixture of some of mono-, di-, tri-, and tetramethyl picene by their IR-, UV-, NMR-, mass-spectra, ultimate analyses and melting points. The mixtures of *n*-paraffines of C₂₄ to C₃₀ (1.4×10^{-4} % coal) were obtained by the gelchromatographic fractionation of the *n*-hexane extract and were confirmed by their IR-, NMR-, mass-spectra, ultimate analyses and melting points.