

## ÜBER DIE ANWESENHEIT DER ISOPRENOIDARTIGE ALKANE $C_{15}$ — $C_{20}$ IN OZOKERIT

V.E.KOVJAZIN\* und S.HÁLA

*Laboratorium für synthetische Treibstoffe und Erdöl,  
Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

*Herrn Prof. Dr. S. Landa zum 75. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 13. November 1972

Ozokerit aus Süd-Fergana (UdSSR) enthält die n-Alkane  $C_{13}$ — $C_{40}$ , deren Verteilungskurve zwei Maxima bei  $C_{16}$  und  $C_{33}$  aufweist. In der Ölfraction des Ozokerits sind die isoprenoidartigen Alkane 2,6,10-Trimethyldodecan (Farnesan), 2,6,10-Trimethyltridecan, 2,6,10-Trimethyltetradecan, 2,6,10-Trimethylpentadecan, 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan (Pristan) und 2,6,10,14-Tetramethylhexadecan (Phytan) in relativ hohen Konzentrationen anwesend. Im Harnstoff-extrakt wurden neben den n-Alkanen auch die homologen Reihen der Isoalkane und Anteisoalkane  $C_{15}$ — $C_{22}$  identifiziert. Massenspektrometrisch wurde auch die Anwesenheit von Methylalkanen mit den Methylgruppen näher zur Kettenmitte festgestellt.

Ozokerit, der in der Natur, ähnlich dem Erdöl, in Hohlräumen der Erdschichten oder in porösen Gesteinen auftritt, besteht überwiegend aus festen Kohlenwasserstoffen. Zwischen Ozokerit und Erdöl wird ein enger genetischer Zusammenhang vorausgesetzt, da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der in Ozokerit anwesenden Kohlenwasserstoffgruppen denen der festen Kohlenwasserstoffe aus Erdöl sehr ähnlich sind<sup>1</sup>. In Anbetracht der häufigen Ozokeritfunde bei Erdöl-Versuchsbohrungen kommt der Frage der chemischen Zusammensetzung von Ozokerit und seiner Beziehung zu Erdöl auch praktische Bedeutung zu. Ozokerite aus verschiedenen Fundstätten besitzen zwar einen verschiedenen Gehalt an den einzelnen Klassen der Kohlenwasserstoffe, aber in der Regel überwiegen Alkankohlenwasserstoffe<sup>2,3</sup>. Neben den normalen Alkanen enthält dieser Anteil in erheblicher Menge auch verzweigte Alkane, über deren Struktur sich im Schrifttum nur wenig Informationen finden. Näher wurden sie von Boiko und Mitarbeitern<sup>4</sup> charakterisiert, die auf Grund der IR-Spektren der Kohlenwasserstoff-Fractionen schließen, daß die verzweigten Alkane im Ozokerit einen hohen Verzweigungsgrad und 4—6 Methylgruppen im Molekül aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns eingehender mit der Strukturermittlung der verzweigten Alkane im Kohlenwasserstoff-Anteil des Ozokerits aus Fergana befaßt. Wir analysierten die Ölfraction, die sich aus Ozokerit durch Vakuumdestillation abtrennen läßt. Die geringere Kompliziertheit dieser Fraction, die nur Substan-

\* Jetzige Adresse: Severo-zapadnyj Politechničeskij Institut, Leningrad, UdSSR.

zen bis  $C_{22}$  enthält, ermöglicht die leichtere Identifizierung der individuellen Kohlenwasserstoffe und dadurch die direkte Beurteilung ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen aus Erdöl.

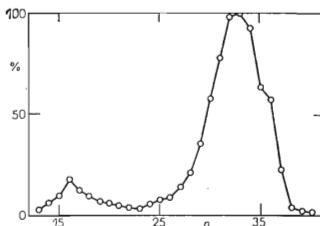
### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Block bestimmt. Für die gaschromatographischen Analysen gelangte der Gaschromatograph Chrom 3 (Laboratorní přístroje, Prag) mit Flammenionisationsdetektor zur Anwendung, der mit einer 50 m langen, mit OV-225 (Cyanopropylmethylphenylsilicon, Applied Science Laboratories, Inc.) benetzten Kapillarsäule aus rostfreiem Stahl vom Innendurchmesser 0,2 mm ausgestattet war. Als Trägergas diente Stickstoff. Die Analysen bei programmierter Temperatur wurden mit einem Gerät Pye der Serie 104, Modell 64, in einem System von zwei Glassäulen (150 cm  $\times$  0,4 cm) vorgenommen, die mit 2% SE-30 (gaschromatographischer Qualität) auf Gas Chrom Q gefüllt waren. Die Massenspektren wurden bei 70 e/V mit dem Massenspektrometer LKB 9000 (LKB Produkter AB, Stockholm) in Kopplung mit einem Gaschromatographen mit oszillographischer Registrierung der Spektren aufgenommen, der mit einer mit OV-225 benetzten 50 m-Kapillarsäule aus rostfreiem Stahl vom Innendurchmesser 0,2 mm versehen war. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

*Ozokerit* wurde aus einer Tagebaugrube bei Šor-su in Süd-Fergana (UdSSR) in 15–20 m Tiefe gewonnen, wo es in den Spalten der Kalksteinschicht des Alaigebirges eingelagert war. Von der schwarzbraunen wachsartigen festen Masse wurde Ozokerit vom begleitenden Gestein durch Extraktion mit Cyclopentan im Soxhletapparat abgetrennt. Der mineralische Rückstand besteht aus Kalkstein mit einem Gehalt von einigen Prozent  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ , der der semi-quantitativen Emissionsspektralanalyse nach (Spektrograph Qu-24) Beimischungen an Fe-, Na- und Mg-Verbindungen in der Größenordnung von Zehntel Prozent enthält. Die Cyclopentanlösung ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels von mineralischen Stoffen befreiten Ozokerit als dunkelfarbige wachsartige Substanz mit 38,7% Ausbeute; Smp. 59–64,5°C, Elementaranalyse 83,56% C, 12,87% H, 1,03% S.

*Verteilung der n-Alkane.* Der Molekulargewichtsbereich der im Ozokerit enthaltenen Hauptkomponenten wurde durch gaschromatographische Analyse des Kohlenwasserstoff-Anteils bestimmt. 10,0 g Ozokerit wurden in 100 ml Cyclopentan gelöst und die Lösung 5 Tage in einem verschlossenen engen Rohr belassen. Nach Absetzen der Asphaltene (0,5 g) wurden 25 ml Lösung

ABB. 1  
Verteilung der n-Alkane im Ozokerit in Abhängigkeit von der Kohlenstoffatomzahl im Molekül ( $n$ ) ( $C_{33}$ -Gehalt = 100%).



von der Oberfläche abpipettiert und auf eine Säule aus 12 Stunden bei 180°C aktiviertem Silicagel aufgegeben. Nach Einsickern der Probe wurde die Säule mit 200 ml reinem Cyclopentan eluiert. Aus dem Eluat wurden durch Abdunsten des Lösungsmittels 1,67 g (70,2%) farblose Kohlenwasserstoffe vom Smp. 58—61,5°C erhalten. Die Analyse des Kohlenwasserstoff-Anteils mit dem Gaschromatographen Pye der Serie 104 auf einer Säule mit SE-30 bei der programmierten Temperatur von 100 bis 300°C (2°C/min) zeigte, daß die Hauptkomponenten n-Alkane, beginnend von n-Tridecan bis n-Tetracontan sind. Das relative Vorliegen der einzelnen n-Alkane wurde aus den Höhen der chromatographischen Peaks ohne Anwendung von Korrektionsfaktoren berechnet. Ihre Verteilung in Abhängigkeit von der C-Atomzahl im Molekül veranschaulicht die Kurve in Abb. 1. Der Gesamtgehalt der n-Alkane im Kohlenwasserstoff-Anteil des Ozokerits wurde durch extraktive Kristallisation mit Harnstoff nach einem für Tafelparaffine und Ceresine ausgearbeiteten Verfahren<sup>5</sup> bestimmt. Aus der Tetrachlormethanolösung, die 1 g des Kohlenwasserstoff-Anteils enthält, wurde mit methanolischer Harnstofflösung das Addukt gefällt, das nach der Zersetzung 0,57 g n-Alkane vom Smp. 63—67,5°C ergab. Die gaschromatographische Kontrolle erwies, daß die Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe in der isolierten n-Alkangruppe der ursprünglichen Verteilung der n-Alkane im Kohlenwasserstoff-Anteil entspricht.

*Ölfraction* (Schema 1). 63,8 g Ozokerit wurden in einer Claisen-Destillationsapparatur bei 0,5 Torr destilliert. Im Temperaturintervall zwischen 70 und 160°C/0,5 Torr destillierten 7,6 g (11,9%) gelbliches Öl der Elementaranalyse 85,78% C, 13,06% H, 1,44% S. Die Ölfraction (5,0 g) wurde in 25 ml Cyclopentan gelöst, auf eine Säule aus aktiviertem Silicagel aufgegeben und mit 100 ml reinem Cyclopentan eluiert. Das Eluat ergab nach Abdunsten des Cyclopentans 4,43 g (88,6%) klares, farbloses, von Nichtkohlenwasserstoffen befreites Öl. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß das Öl ein kompliziertes Stoffgemisch darstellt, in dem die n-Alkane C<sub>13</sub>—C<sub>22</sub> markanter vertreten sind. Im Öl wurde der Gehalt der einzelnen Verbindungsklassen mittels der massenspektrometrischen Methode bestimmt, die von Fitzgerald und Mitarbeitern<sup>6</sup> für die Erdöl-Mitteldestillaten ausgearbeitet und mit gutem Ergebnis unter Anwendung des Massenspektrometers LKB überprüft wurde<sup>7</sup>. Die Zusammensetzung des Öls betrug: Alkane 42,3%, Monocycloalkane 12,0%, Dicycloalkane 11,4%, Tricycloalkane 6,1%, Alkylbenzole 8,0%, Dicycloaromate 20,1%. Das aus Kohlenwasserstoffen bestehende Öl wurde durch extraktive Kristallisation mit Harnstoff in den Extrakt (n-Alkane) und das Raffinat zerlegt. 3,56 g Öl, 20 g rekristallisierter Harnstoff und 1 500 ml kaltesättigte methanolische Harnstofflösung wurden 40 Minuten am Rückflußkühler erhitzt und über Nacht kristallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit 50 ml Cyclopentan gewaschen und mit heißem Wasser zersetzt. Die freigesetzte n-Alkanschicht wurde durch Ausäthern in einer Ausbeute von 1,00 g (28,1%) isoliert. Das obige methanolische Filtrat wurde zur Trockene abgedunstet, der Rückstand mit Wasser digeriert und ausgeäthert. Aus dem Ätherauszug wurden 2,50 g (70,2%) n-Alkan-freies Öl (Raffinat) isoliert.

*Analyse des Extraktes.* Der Extrakt wurde gaschromatographisch bei 180°C unter Anwendung einer mit OV-225 benetzten Kapillarsäule analysiert. Mit Hilfe von inneren Standarden und der logarithmischen Abhängigkeit der Retentionszeiten von der C-Atomzahl wurden im Extrakt die n-Alkane C<sub>13</sub>—C<sub>22</sub> identifiziert. Im Chromatogramm des Extraktes trat zwischen je zwei hintereinander eluierten n-Alkanen immer eine Gruppe von vier unvollständig getrennten kleineren Peaks auf, die nach der Elutionsreihenfolge mit den Buchstaben a, b, c und d bezeichnet wurden. In jeder Gruppe war die Konzentration der Komponente c mehr als doppelt so hoch wie der übrigen drei Komponenten. Zur Identifizierung dieser in das Addukt mitgerissenen Kohlenwasserstoffe wurden an der mit OV-225 benetzten Kapillarsäule ihre Retentionsindices und mit dem Massenspektrometer in Kopplung mit dem Gaschromatographen ihre Massenspektren gemessen. Zum Vergleich wurden unter den gleichen Bedingungen die Massenspektren

verschiedener synthetisch bereiteter  $C_{16}-C_{19}$  Methylalkane mit der Methylgruppe am Kettenende (in den Stellungen 2 und 3) und näher zur Kettenmitte (in den Stellungen 4, 5 und 8) gemessen. Die Retentionszeiten der synthetischen Methylalkane wurden mit den Retentionszeiten der Komponenten  $a-d$  mittels der Methode ihrer Koinjektion auf die chromatographische Säule verglichen.

*Analyse des Raffinats.* Die gaschromatographische Analyse ergab, daß das Raffinat ein kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist, in dem bei Abwesenheit der  $n$ -Alkane sechs Komponenten dominieren. Ihre an OV-255 bei  $180^{\circ}\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5$  Einheiten gemessenen Retentionsindices zeigen die Werte 1786, 1676, 1627, 1556, 1447 und 1361 (bei  $160^{\circ}\text{C}$ ). Bei  $200^{\circ}\text{C}$  wurden für die Indices praktisch die gleichen Werte gefunden. Auf Grund der Retentionszeiten und der mit dem Massenspektrometer in Kopplung mit dem Gaschromatographen gemessenen Massenspektren wurden die vorherrschenden Komponenten als isoprenoidartige Trimethyl- und Tetramethylalkane identifiziert. Im Fall des Farnesans, Pristans und Phytans wurde die Identifizierung durch Koinjektion eines authentischen Präparats auf die chromatographische Säule bei den Temperaturen 160, 180 und  $200^{\circ}\text{C}$  bestätigt.

## ERGEBNISSE

*n-Alkane.* Der überwiegende Teil der Kohlenwasserstoffe im Ozokerit aus Fergana besteht aus der homologen  $n$ -Alkanreihe  $C_{13}-C_{40}$ . Ihre Verteilungskurve (Abb. 1) mit gleichmäßigem Auftreten der geradzahligen und ungeradzahligen Glieder zeigt zwei Maxima bei  $C_{16}$  und  $C_{33}$ . Die niedrigeren  $n$ -Alkane  $C_{13}-C_{23}$  treten in weitaus geringerer Menge auf als die höheren Homologen. In größter Konzentration sind die  $n$ -Alkane mit 31–34 Kohlenstoffatomen anwesend. Diese vier Glieder machen 48% der gesamten im Kohlenwasserstoff-Anteil des Ozokerits anwesenden  $n$ -Alkane aus. Der aus der Verteilungskurve und aus der Ausbeute des Harnstoffadduktes berechnete Gehalt der  $n$ -Alkane im Kohlenwasserstoff-Anteil des Ozokerits ist in Tabelle I aufgeführt. Die aus dem Ozokerit durch Vakuumdestillation gewonnene Ölfraktion enthält die  $n$ -Alkane  $C_{13}-C_{22}$ . Zum Unterschied vom gesamten Kohlenwasserstoff-Anteil des Ozokerits ist der  $n$ -Alkangehalt in der Ölfraktion kleiner (20%), und die  $n$ -Alkane werden etwa von der gleichen Menge verzweigter Alkane begleitet. Die Verteilung der einzelnen  $n$ -Alkane sowohl in der Ölfraktion als auch im Extrakt, der aus dem Öl durch Harnstoffadduktion isoliert wurde, entspricht der ursprünglichen Verteilung im Ozokerit.

*Methylalkane.* Bei der Auftrennung der Ölfraktion des Ozokerits mit Harnstoff gingen gemeinsam mit den  $n$ -Alkanen  $C_{13}-C_{22}$  auch einige verzweigte Kohlenwasserstoffe in das Addukt (Peaks  $a-d$ ). Sie wurden direkt im Gemisch mit den  $n$ -Alkanen identifiziert, da die Hauptkomponenten des Extraktes nicht mit ihnen interferieren, und im Chromatogramm kein komplizierter Untergrund auftritt, der die Identifizierung stören würde. Die Retentionsindices der Komponenten  $a-d$  weisen Regelmäßigkeiten auf, die darauf hindeuten, daß diese Komponenten weitere homologe Reihen bilden. Die Retentionsindices aller Komponenten  $a$  war an OV-225 bei  $180^{\circ}\text{C}$  um 25–26 Einheiten höher als jene der nächstliegenden  $n$ -Alkane mit

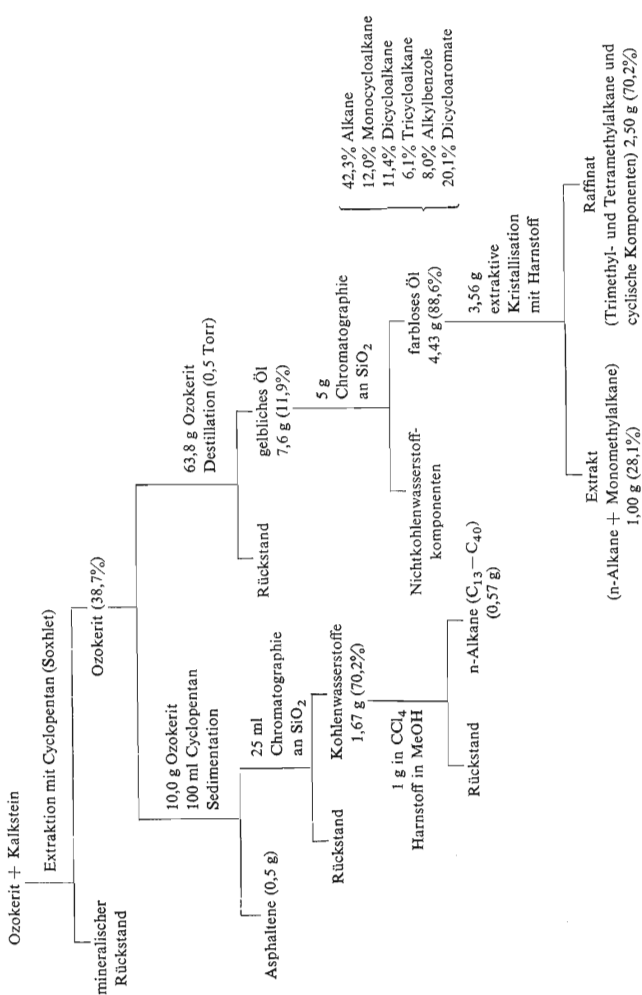
kürzerer Retentionszeit. Ein ähnlicher regelmäßiger Anstieg der Retentionsindices wurde bei den Komponenten *b* (um 35–36 Einheiten), *c* (um 53–55 Einheiten) und *d* (um 69–71 Einheiten) gefunden. Die Komponenten *c*, die in der Gruppe der mitgerissenen Kohlenwasserstoffe dominieren, wurden massenspektrometrisch als homologe Isoalkanreihe identifiziert. Die Massenspektren aller Komponenten *c* wiesen die für 2-Methylalkane typische Fragmentierung, mit den intensitätsstärkeren Ionen  $[M-15]^+$  und  $[M-43]^+$  auf. Beispielsweise bei der Strukturbestimmung der Komponente *c*, die zwischen n-Heptadecan und n-Octadecan eluiert wird ( $I_{180}^{OV-225} = 1755$ ), gingen wir vom Molekülion  $m/e$  154 aus, das der Formel  $C_{18}H_{38}$  entspricht. Unter den Bruchstück-Ionen mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen ist das Ion bei  $m/e$  239, das der Abspaltung einer seitlichen Methylgruppe entspricht, ausgeprägter vertreten, und die häufigste Ionensorte in diesem Gebiet ist das Ion bei  $m/e$  211, das der Abspaltung einer endständigen Isopropylgruppe entspricht. Aus diesen Daten wurde die Komponente als 2-Methylheptadecan identifiziert. Die Struktur wurde durch Koinjektion der synthetischen Standardverbindung verifiziert. Im Extrakt wurden insgesamt acht Komponenten *c* als die Reihe der 2-Methylalkane  $C_{15}-C_{22}$  identifiziert.

Analog wurden auch die Komponenten *d* als homologe Anteisoalkanreihe identifiziert. In ihren Massenspektren treten unter den schwereren Ionen am häufigsten die Ionen  $[M-29]^+$  auf, die der Substitution am Kohlenstoffatom 3 der Alkankette durch eine Methylgruppe entsprechen. Die Strukturbestimmung konnte wieder gaschromatographisch verifiziert werden, da sich in einer mit OV-225 benetzten

TABELLE I

Gehalt der Alkan-Kohlenwasserstoffe im Ozokerit

Kohlenwasserstoffe	C-Atomzahlbereich	% im Kohlenwasserstoff-Anteil	
		des Ozokerits	der Ölfraction
n-Alkane	$C_{13}-C_{40}$	57	—
n-Alkane	$C_{31}-C_{34}$	(27,5)	—
n-Alkane	$C_{13}-C_{22}$	(3,0)	20,2
Isoalkane	$C_{15}-C_{22}$	0,57	3,8
Anteisoalkane	$C_{15}-C_{22}$	0,21	1,4
Übrige Methylalkane	$C_{15}-C_{22}$	0,41	2,7
Farnesan	$C_{15}$	0,03	0,2
2,6,10-Trimethyltridecan	$C_{16}$	0,20	1,3
2,6,10-Trimethyltetradecan	$C_{17}$	0,15	1,0
2,6,10-Trimethylpentadecan	$C_{18}$	0,45	3,0
Pristan	$C_{19}$	0,72	4,8
Phytan	$C_{20}$	0,42	2,8



SCHEMA 1

Kapillarsäule die 3-Methylalkane von den isomeren 2-Methylalkanen, die kürzere Retentionszeiten aufweisen, gut trennen lassen. Der in Tabelle I aufgeführte Gehalt der Isoalkane und Anteisoalkane wurde aus dem Chromatogramm des Extraktes berechnet, indem man die Höhen ihrer Peaks auf die der nächstliegenden Peaks der *n*-Alkane bezog.

Die Komponenten *a* und *b*, die im Chromatogramm fast in einem breiteren Dublett zusammenfallen, sind dem Massenspektrum gemäß ein Gemisch von Methylalkanen. Nach den Molekülionen in den Massenspektren handelt es sich um Kohlenwasserstoffe, die mit den 2- und 3-Methylalkanen isomer sind und in ihrer Nähe eluiert werden. Im mittleren Teil der Spektren treten mehrere  $C_nH_{2n+1}^+$ -Bruchstückionen ausdrucksvoller auf, die von fast gleich intensiven oder auch intensiveren  $C_nH_{2n}^+$ -Ionen begleitet werden. Aus der größeren Häufigkeit der Ionen  $[M-57]^+$ ,  $[M-71]^+$ ,  $[M-85]^+$ ,  $[M-113]^+$  usw. und aus dem Verhältnis ihrer Intensität zur Intensität der um ein Wasserstoffatom ärmeren Ionen kann man schließen, daß die Methylalkane im mittleren Teil der Kette in verschiedenen Stellungen substituiert sind (vgl.<sup>8,9</sup>). Die Retentionszeiten dieser Verbindungen stehen im Einklang mit der Interpretation der Massenspektren. So wird z. B. synthetisches 8-Methylpentadecan an OV-225 kurz nach *n*-Pentadecan, gleichzeitig mit der Komponente *b* eluiert. Die Tatsache, daß verschiedene Methylalkane mit der Methylgruppe in der Nähe der Kettenmitte in einem Mischpeak, vor den Peaks der isomeren 3-Methyl- und 2-Methylalkane eluiert werden, wurde auch bei anderen stationären Phasen beschrieben<sup>10</sup>.

*Isoprenoidartige Alkane.* Die Molekulargewichte der massenspektrometrisch ermittelten Hauptkomponenten des Raffinats entsprechen den Kohlenwasserstoffen  $C_{15}H_{32}$ ,  $C_{16}H_{34}$ ,  $C_{17}H_{36}$ ,  $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{19}H_{40}$  und  $C_{20}H_{42}$ . Die Retentionsindices der ersten vier Kohlenwasserstoffe sind um 139 bis 173 Einheiten niedriger als die Retentionsindices der *n*-Alkane mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl. Bei den beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffen ( $C_{19}$  und  $C_{20}$ ) ist diese Herabsetzung noch größer und beträgt 224 bzw. 213 Einheiten. In den Retentionsdaten widerspiegeln sich somit ausdrucksvoll die Unterschiede im Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe  $C_{15}$ – $C_{18}$  mit drei seitlichen Methylgruppen und der Kohlenwasserstoffe  $C_{19}$  und  $C_{20}$  mit vier Methylsubstituenten.

In den Massenspektren aller angeführten Kohlenwasserstoffe treten im Bereich der *m/e*-Werte über 99 die intensiveren Ionen  $[C_8H_{17}]^+$  und  $[C_{13}H_{27}]^+$  auf und bei den Kohlenwasserstoffen  $C_{19}$  und  $C_{20}$  auch die Ionen  $[C_{18}H_{37}]^+$ , die die skelettale Anordnung mit Substituenten in 2,6,10- bzw. 2,6,10,14-Stellung charakterisieren. Der regelmäßigen Lokalisierung der Methylgruppen an jedem vierten Kohlenstoffatom entsprechen auch die intensiveren Ionen bei einem der *m/e*-Werte 127, 141, 155, 169 und 197. Auf Grund der Retentionsdaten und der Übereinstimmung mit den publizierten Spektren der isoprenoidartigen Alkane<sup>11,12</sup> wurden die Kohlenwasserstoffe  $C_{15}$ – $C_{18}$  als 2,6,10-Trimethyldodecan (Farnesan), 2,6,10-Trimethyltridecan,

2,6,10-Trimethyltetradecan und 2,6,10-Trimethylpentadecan identifiziert. Die Kohlenwasserstoffe  $C_{19}$  und  $C_{20}$  wurden als 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan (Pristan) und 2,6,10,14-Tetramethylhexadecan (Phytan) identifiziert.

Nach den n-Alkanen sind die isoprenoidartigen Alkane die zweitmeiste Strukturgruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe in der Ölfraction des Ozokerits. Ihr Gehalt erreicht zwei Drittel des n-Alkangehaltes. Im Auftreten der einzelnen Isoprenoide bestehen aber erhebliche Unterschiede. Am höchsten ist der Gehalt an Pristan, das in der Ölfraction in gleicher Menge wie n-Heptadecan auftritt. Wenn wir den geringen Gehalt an Farnesan nicht berücksichtigen, das am Beginn des Siedebereiches der Ölfraction liegt, dann ist 2,6,10-Trimethyltetradecan in relativ kleinster Konzentration vorhanden. Sein Gehalt ist um ein Viertel kleiner als der Gehalt des nächstniedrigeren Homologen  $C_{16}$  und dreimal kleiner als der Gehalt des nächsthöheren Homologen  $C_{18}$ . Die in Tabelle I aufgeführten Gehalte aller isoprenoidartigen Alkane wurde aus dem Chromatogramm der Ölfraction nach dem relativen Verhältnis der Flächen ihrer Peaks zu den Flächen der Peaks der nächstliegenden n-Alkane berechnet.

## DISKUSSION

In der Ölfraction des Ozokerits aus Fergana herrschen unter den verzweigten Alkanen die gleichen isoprenoidartigen Alkane mit 3 und 4 seitlichen Methylgruppen vor, die in erheblicher Menge auch im Erdöl auftreten<sup>11–14</sup> und deren spezifische biogene Strukturen als biologische Markierungsmittel dienen. Das relative Auftreten der einzelnen isoprenoidartigen Alkane im Ozokerit – mit Übergewicht von Pristan und geringem Gehalt des  $C_{17}$ -Isoprenoids – hat den gleichen Charakter wie in paraffinischen Erdölen<sup>13–15</sup>. Der Großteil der monomethylierten Alkane in der Ölfraction des Ozokerits gehört ebenso wie die meisten Methylalkane des Erdöls zu den homologen Reihen der Iso- und Anteisoalkane. Die im Ozokerit am meisten auftretende Kohlenwasserstoffklasse sind die n-Alkane. Ihre Verteilung weist kein Übergewicht der ungeradzahligten Glieder auf, das für die n-Alkane aus rezenten Sedimenten und jungen Erdölen typisch ist, sondern das Verhältnis zwischen den geradzahligten und ungeradzahligten Gliedern ist, wie bei den Alkanen aus Erdöl im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium<sup>15,16</sup>, ausgeglichen.

Die erwähnte Strukturidentität der Alkankohlenwasserstoffe in Ozokerit und Erdöl unterstützt die Ansicht, daß Ozokerit das Produkt der postgenetischen Ausscheidung der festen Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöl als Folge der veränderten physikalischen Bedingungen bei seiner Migration ist (siehe auch<sup>17</sup>). Unter diesem Gesichtspunkt kann man das erste Maximum an der Verteilungskurve der n-Alkane aus Ozokerit (Abb. 1) als Registration der dominierenden Alkane aus dem Erdöl erklären, das bei der Kristallisation der festen Kohlenwasserstoffe in der ausgeschiedenen Masse als Mutterlauge zurückgehalten wurde.



Für die Überlassung einer Farnesanprobe und die Analyse der festen *n*-Alkane mit dem Chromatographen Pye sind die Autoren Dr. M. Streibl und Dr. K. Konečný, Institut für organische Chemie und Biochemie, zu Dank verpflichtet. Für die Aufnahme der Massenspektren gilt unser Dank Dr. V. Kubelka und Dr. P. Zachař und für die Emissionsspektralanalyse Dr. J. Čermák aus den analytischen Zentrallaboratorien unserer Hochschule.

## LITERATUR

1. Wollrab V., Streibl M. im Buch: *Organic Geochemistry* (G. Eglinton, M. T. J. Murphy, Eds), S. 579. Springer, Berlin, Heidelberg 1969.
2. Schlenk W.: *Analyst* 77, 867 (1952).
3. Sergienko S. R., Kozyuro V. I.: *Izv. Akad. Nauk Turkm. SSR, Ser. Fiz.-Tech. Chim. i Geol. Nauk* 5, 25 (1965); *Chem. Abstr.* 64, 3224 (1966).
4. Boiko G. E., Klimovskaja L. K., Ryltsev E. V., Turkevič V. V., Jatsenko E. F.: *Trudy Ukr. Naučn.-Issled. Geol.-Razved. Inst.* 5, 378 (1963); *Chem. Abstr.* 61, 9334 (1964).
5. Hessler W., Meinhardt G.: *Fette u. Seifen* 55, 441 (1953).
6. Fitzgerald M. E., Cirillo V. A., Galbraith F. J.: *Anal. Chem.* 34, 1276 (1962).
7. Kuraš M., Hála S.: *Ropa a uhlie* 11, 657 (1969).
8. Herlan A.: *Brennstoff-Chem.* 50, 204 (1969).
9. Stránský K., Streibl M., Kubelka V.: *diese Zeitschrift* 35, 882 (1970).
10. Jarolímek P., Wollrab V., Streibl M.: *diese Zeitschrift* 29, 2528 (1964).
11. Bendoraitis J. G., Brown B. L., Hepner L. S.: *Anal. Chem.* 34, 49 (1962).
12. Unger F. G., Ušakova I. B., Rozenberg L. M., Poljakova A. A., Sanin P. I.: *Neftechimija* 10, 444 (1970).
13. Rozenberg L. M., Ušakova I. B., Genech I. S., Unger F. G., Smirnov B. A., Zaboltnova T. A., Sosylina L. A., Poljakova A. A., Sanin P. I.: *Neftechimija* 9, 331 (1969).
14. Krasavčenko M. I., Mnichovskaja A. A., Nikitova N. V., Cedilina A. P., Petrov A. A.: *Neftechimija* 9, 651 (1969).
15. Wette D.: *Erdöl u. Kohle* 20, 65 (1967).
16. Cooper J. E., Bray E. E.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1113 (1963).
17. Kwiecinska B., Ratajczak T.: *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser., Sci. Geol. Geogr.* 17, 155 (1969); *Chem. Abstr.* 73, 132 948 (1970).

Übersetzt von M. Wichsová.