

Untersuchungen über die Geruchsträger des Seefelder Schieferöles

Von

M. Pailer, W. Oesterreicher und E. Simonitsch

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Mai 1965)

Aus einer Siedefraktion des Seefelder Schieferöles wurden mit Hilfe vorher entwickelter Ausschüttelverfahren Thioäther abgetrennt, die, wie festgestellt werden konnte, für den charakteristischen Geruch dieses Öles verantwortlich sind. Durch präparative Gaschromatographie wurde aus diesem Vielstoffgemisch eine bestimmte Fraktion gewonnen und näher charakterisiert. Gaschromatographie, Massenspektrometrie und chemische Methoden zeigten, daß diese Fraktion ein Gemisch isomerer alkylsubstituierter Cyclopentamethylensulfide ist.

From a distillation fraction of Seefeld shale oil by means of a previously developed extraction (partition) technique thioethers could be separated; it was established that these compounds are responsible for the characteristic smell of the oil. By preparative gas — liquid chromatography from this mixture of compounds a certain fraction was isolated and characterized. By gas — liquid chromatography, mass spectrometry and by chemical methods it was demonstrated that this fraction is a mixture of isomeric alkylsubstituted cyclopentamethylene sulfides.

Der Ölschiefer aus Seefeld in Tirol stellt ein organogenes Sediment dar, das reich an Kerogenen, d. h. ölbildenden Stoffen ist. Beim Verschwelen dieses Ölschiefers destilliert ein Öl ab, das sich durch einen hohen Gehalt an organisch gebundenem Schwefel (10—12%) auszeichnet und einen charakteristischen, an Thioäther erinnernden Geruch besitzt.

Die ersten systematischen Untersuchungen des Seefelder Schieferöles wurden von *Scheibler* durchgeführt, dem es gelang, einige Homologe des

Thiophens zu isolieren¹. Einige weitere Verbindungen der Thiophenreihe wurden in der Folgezeit von *Reichert* sowie von *Steinkopf* und *Nitschke* aus dem Karwendel-Schieferöl abgetrennt und charakterisiert^{2, 3}. Schließlich konnte *Heller* neben Thiophenen auch das Thionaphthen als Bestandteil des Seefelder Schieferöls nachweisen⁴.

In den letzten Jahren haben wir uns eingehender mit der Untersuchung der Schwefelverbindungen dieses Öles beschäftigt. Die Anwendung moderner, besonders chromatographischer Methoden ermöglichte eine weitgehende Auftrennung einzelner Fraktionen dieses Vielstoffgemisches und führte zur Charakterisierung einer Reihe von Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Schwefelheterocyclen. Über diese Ergebnisse soll demnächst ausführlich berichtet werden.

Auf das Vorhandensein von Thioäthern wurde das Seefelder Schieferöl bisher nicht untersucht.

Wir haben zur Trennung verschiedener Typen organischer Schwefelverbindungen Methoden ausgearbeitet, die wir in zwei kürzlich erschienenen Arbeiten beschrieben^{5, 6}. An einer großen Anzahl von Testgemischen schwefelhaltiger und schwefelfreier organischer Verbindungen wurden verschiedene Quecksilbersalze sowie Silbernitrat auf ihre Brauchbarkeit zur Gruppentrennung untersucht. Mit Silbernitrat konnten Dialkylsulfide, cyclische Sulfide und Phenylalkylsulfide aus Testgemischen verschiedener Zusammensetzung selektiv abgetrennt und in unveränderter Form zurückgewonnen werden. Daraus ergab sich die Möglichkeit, Silbernitrat auch bei der Analyse des Seefelder Schieferöls zu verwenden.

Die Untersuchungen wurden an einem Schieferöl-Raffinat durchgeführt, das uns die Österreichische Ichthyol-Gesellschaft zur Verfügung gestellt hatte. Dieses Öl war frei von sauren und basischen Bestandteilen und wurde von uns zunächst fraktioniert destilliert, um eine definierte Siedefraktion zu erhalten. Für unsere Arbeiten verwendeten wir die Fraktion mit den Siedegrenzen 70—140° C/12 Torr. Es war dies ein farbloses Öl mit dem für stark schwefelhaltige Schieferöle charakteristischen Geruch („Ichthyolgeruch“).

Nachdem wir in einem mit AgNO₃ durchgeführten Vorversuch den Nachweis erbringen konnten, daß das Öl tatsächlich nennenswerte Mengen an Thioäthern enthält, wurden schließlich 100 g des Öles mit AgNO₃ einem 5stufigen Ausschüttelprozeß unterworfen, den wir nach Art einer Gegenstromverteilung durchführten. Aus der AgNO₃-Ausschüttelösung erhielten wir die Thioäther nach Regenerierung mittels Ammoniak

¹ *H. Scheibler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1815 (1915); **52**, 1903 (1919).

² *B. Reichert*, Arch. Pharmaz. **267**, 316 (1938).

³ *W. Steinkopf* und *W. Nitschke*, Arch. Pharmaz. **278**, 360 (1960).

⁴ *R. Heller*, Dissertat. Univ. Innsbruck, 1949.

⁵ *M. Pailer*, *E. Simonitsch* und *W. Oesterreicher*, Mh. Chem. **96**, 48 (1965).

⁶ *M. Pailer*, *E. Simonitsch* und *W. Oesterreicher*, Mh. Chem. **96**, 784 (1965).

in Form eines farblosen Öles von intensivem Ichthyolgeruch. Der von Thioäthern freie Rückstand besaß nicht den charakteristischen Ichthyolgeruch, sondern roch nur schwach aromatisch.

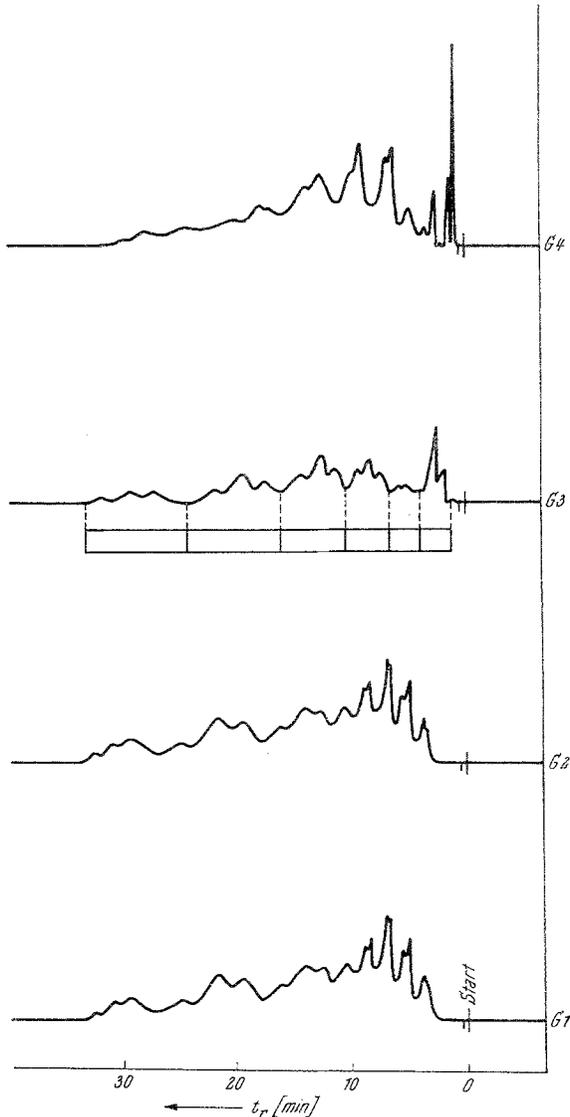


Abb. 1. G 1: Chromatogramm des Raffinat-Destillates (Silicon-Säule, 180° C)
 G 2: Chromatogramm des thioätherfreien Anteils (Silicon-Säule, 180° C)
 G 3: Chromatogramm der Thioäther (Silicon-Säule, 180° C)
 G 4: Chromatogramm der Thioäther (Reoplex-Säule, 180° C)

Nach der AgNO_3 -Ausschüttelung unserer Siedefraktion des Schieferöl-Raffinates lagen drei Anteile vor:

Das ursprüngliche Destillat, der mit AgNO_3 nicht ausschüttelbare Anteil und das mit AgNO_3 ausschüttelbare und anschließend regenerierte Gemisch von Thioäthern.

Unsere weiteren Untersuchungen beschränkten sich zunächst darauf, die genannten Stoffgemische unter geeigneten Bedingungen gaschromatographisch vergleichend zu analysieren.

Den allgemeinen Richtlinien derartiger GLC-Analysen entsprechend, verwendeten wir für diese Analysen zwei Säulen mit Trennflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität. In einem Fall war der feste Träger (Sterchamol) mit dem schwach polaren Siliconfett und im anderen Fall mit dem stärker polaren Reoplex 400 (Geigy Comp. Ltd.) beladen. Silicon-Säulen trennen Substanzen verschiedener Stoffklassen vorwiegend nach Siedepunkten. Entsprechend den Literaturangaben sowie eigenen Analyseergebnissen zeigt dagegen Reoplex 400 Selektivität gegenüber organischen S-Verbindungen und aromatischen Verbindungen.

Die zur GLC-Analyse gelangenden Stoffgemische waren zu komplex, als daß es möglich gewesen wäre, auf diese Weise schon einzelne Komponenten zu identifizieren. Wir beschränkten uns daher zunächst darauf, die unter geeigneten Bedingungen vom Raffinat-Destillat, den Sulfiden und dem sulfidfreien Anteil erhaltenen Gaschromatogramme miteinander zu vergleichen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen nun an Hand der einzelnen Gaschromatogramme (G 1 bis G 4) diskutiert werden (Abb. 1).

Chromatogramm des Raffinat-Destillates (Silicon-Säule, 180°C): G 1

Aus dem Chromatogramm G 1 ist zu ersehen, daß das Destillat keine tiefsiedenden Anteile enthält. Die den ersten Peak bildenden Substanzen liegen in einem Siedebereich um 80°C , wenn man auf die Siedepunktabhängigkeit der Retentionszeiten von n-Paraffinen bezieht. G 1 zeigt außerdem zahlreiche Banden, die wesentlich breiter sind als solche von Reinstoffen gleicher Retentionszeit. Daraus geht eindeutig der Vielstoffcharakter des Destillates hervor.

Chromatogramm des thioätherfreien Anteils (Silicon-Säule, 180°C): G 2

Das Chromatogramm G 2 stimmt in allen Details mit dem Chromatogramm des Destillates überein. Durch Abtrennung der Sulfide aus dem Destillat hat sich weder die Zahl noch der Habitus der Banden des Rückstandes gegenüber dem Ausgangsprodukt geändert. Da sich die Sulfide über den Siedebereich des Destillates verteilen und mengenmäßig gegenüber dem sulfidfreien Anteil zurücktreten, führte ihre Abtrennung zu keiner merklichen Veränderung der mittleren Zusammensetzung des Vielstoffgemisches.

Chromatogramm der Thioäther (Silicon-Säule, 180° C): G 3

Das Chromatogramm der Thioäther unterscheidet sich in seinem Aussehen grundlegend von den beiden vorher besprochenen Chromatogrammen G 1 und G 2. Durch AgNO_3 -Ausschüttelung des Destillates

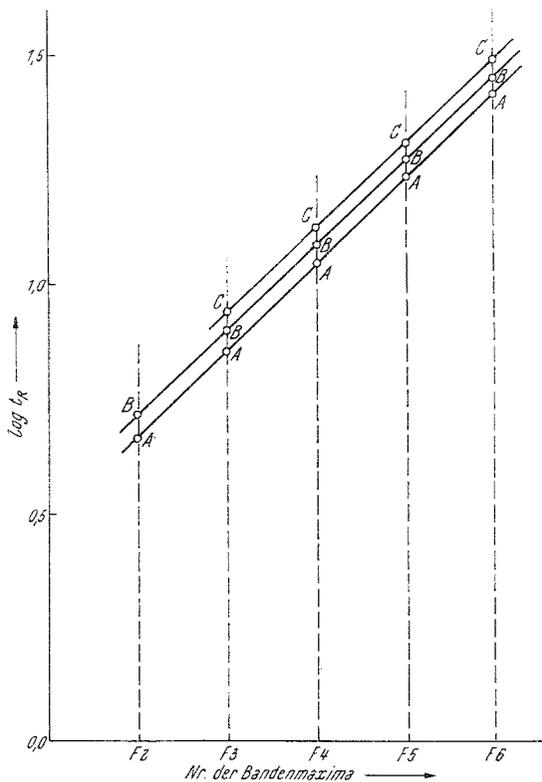


Abb. 2. Logarithmen der Retentionszeiten korrespondierender Banden der Thioäther als Funktion der CH_2 -Gruppen. A, B und C: Bandenmaxima.

waren tiefsiedende S-hältige Verbindungen angereichert worden. Auch Chromatogramm G 3* zeigt anomal breite Banden, wie sie für Vielstoffgemische, die unter diesen Bedingungen nicht weiter aufgetrennt werden können, charakteristisch sind. Die Stoffvielfalt der Sulfide ist daher wesentlich größer als bei oberflächlicher Betrachtung des Chromatogramms angenommen werden könnte. Besonders auffallend an diesem

* In Abb. 1 fehlt unter G 3 die Beschriftung. In die Kästchen unterhalb der Registrierungskurve wäre (von rechts nach links) einzutragen: F 1, F 2 ... bis F 6, die zwei bzw. drei Maxima jeder Fraktion sind (gleichfalls von rechts nach links) mit A, B und C zu bezeichnen.

Chromatogramm ist aber die charakteristische Aufeinanderfolge der Banden in mehreren Triplets. Jedes dieser Banden-Tripel kommt durch besonders starke Überlappung jeweils dreier aufeinanderfolgender Banden zustande und die einzelnen Triplets heben sich deutlich voneinander ab. Die einzelnen Triplets haben wir mit F 1 — F 6 und die den Triplets entsprechenden Peaks mit A, B und C bezeichnet.

Wir vermuten, daß die ersten, zweiten und dritten Banden der einzelnen Triplets von Homologen dreier verschiedener Stammkörper gebildet werden. Der geringe Abstand der Banden in den Triplets deutet außerdem darauf hin, daß es sich bei den Grundkörpern der drei Reihen um chemisch sehr ähnliche Verbindungen handelt. Demnach käme die Triplettstruktur des Chromatogramms dadurch zustande, daß der Sulfidanteil in seiner Hauptmenge aus Homologen dreier verschiedener Reihen besteht, deren Banden sich in der eben geschilderten Weise überlappen.

Diese Annahme läßt sich auf folgende Weise erhärten. Trägt man die Logarithmen der Retentionszeiten korrespondierender Banden aufeinanderfolgender Triplets gegen die fiktive Zahl der CH_2 -Gruppen im Thioäthermolekül auf, so erhält man, wie aus dem Diagramm D 1 (Abb. 2) zu ersehen ist, drei annähernd parallele Gerade. Eine lineare Beziehung zwischen dem $\log t_R$ und der Anzahl der CH_2 -Gruppen im Molekül ist aber immer dann zu erwarten, wenn es sich um Glieder einer homologen Reihe handelt. Die annähernd gleiche Neigung der drei Geraden kann man deuten, wenn man wieder annimmt, daß den drei Reihen Stammkörper zugrundeliegen, die sich in ihrer Struktur nicht sehr stark voneinander unterscheiden. Man könnte zum Beispiel an cyclische Thioäther verschiedener Ringgröße denken.

Chromatogramm der Thioäther (Reoplex-Säule, 180° C): G 4

Das (unter gleichen Analysenbedingungen wie auf der Silicon-Säule) auf der Reoplexsäule erhaltene Chromatogramm (G 4) unterscheidet sich von ersterem ganz wesentlich. Die charakteristische Feinstruktur der Banden fehlt, die Banden sind schmaler und höher und rücken näher aneinander. Da die Chromatogramme G 3 und G 4 bei Verwendung von Trennflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität erhalten wurden, konnten die in den beiden Chromatogrammen auftretenden Banden einander nicht zugeordnet werden, da Gleichheit der Retentionszeiten nicht Stoffgleichheit bedeutet.

Durch Variation der Analysenbedingungen (Säulentemperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases) war es weder bei Verwendung der Silicon-Säule noch bei Verwendung der Reoplex-Säule möglich, eine bessere Trennwirkung zu erzielen und die einzelnen Banden weiter aufzuspalten.

Anschließend an die eben diskutierten GLC-Analysen haben wir eine Reihe weiterer Analysen dieser Art durchgeführt, wobei wir eine Anzahl reiner synthetischer Verbindungen zu Vergleichszwecken verwendet haben. Wir wollten auf diese Weise feststellen, welche der Vergleichs-substanzen bzw. ihrer Homologen als mögliche Bestandteile des Sulfid-

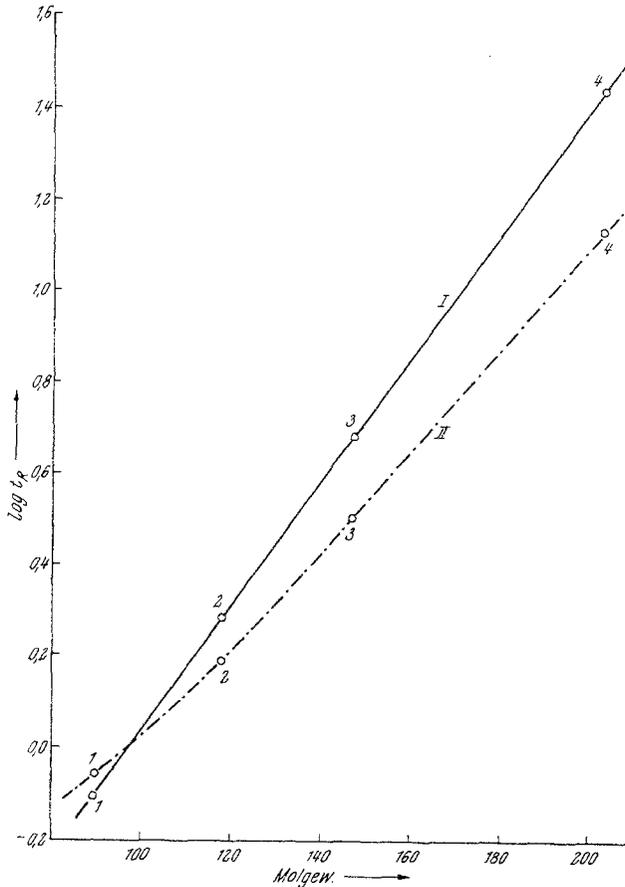


Abb. 3. Logarithmen der Retentionszeiten von Di-n-Alkylsulfiden als Funktion der Molgewichte

- I: Silicon-Säule, 180°C
 II: Reoplex-Säule, 180°C
 (1) Diäthylsulfid
 (2) Di-n-propylsulfid
 (3) Di-n-butylsulfid
 (4) Di-n-hexylsulfid

anteils in Frage kommen oder von vornherein auszuschließen sind. Die dabei erhaltenen Ergebnisse haben wir graphisch dargestellt und zu diesem Zweck bekannte Beziehungen zwischen der Retentionszeit und bestimmten Molekülkonstanten verwendet. Da es uns, wie schon erwähnt, nur auf Vergleichsanalysen ankam, wurde in allen Fällen die vom Luft-Peak

an gemessene Retentionszeit als charakteristische Größe angesehen und auf eine Umrechnung auf das Retentionsvolumen V_r verzichtet.

Als Mischungsbestandteile besitzen Substanzen häufig etwas andere Retentionszeiten, als wenn man sie für sich allein gaschromatographisch analysiert, und zwar besonders dann, wenn sie unter den gegebenen Analysenbedingungen relativ große Retentionszeiten besitzen. Wir haben dies berücksichtigt und generell jene Retentionszeit angegeben, welche gemessen wurde, wenn die betreffende synthetische Vergleichssubstanz Bestandteil der zu analysierenden Probe war.

Diagramm D 2 (Abb. 3)

In diesem Diagramm sind für eine Reihe von symmetrischen Di-n-alkylsulfiden sowohl die auf der Silicon-Säule als auch die unter gleichen Arbeitsbedingungen auf der Reoplex-Säule gemessenen t_R -Werte (in logarithm. Maßstab) gegen die Molgewichte dieser Verbindungen aufgetragen. Wie ersichtlich, ist für Homologe dieser Substanzklasse die schon erwähnte lineare Abhängigkeit des $\log t_R$ vom Molgewicht erfüllt.

Diagramm D 3 (Abb. 4)

In diesem Diagramm sind die Logarithmen der auf der Silicon-Säule (180°C) gemessenen Retentionszeiten von Di-n-alkylsulfiden gegen die Logarithmen der unter gleichen Analysenbedingungen unter Verwendung der Reoplex-Säule gemessenen Retentionszeiten derselben Substanzklasse aufgetragen. Das Diagramm enthält in gleicher Darstellung die Maxima der Sulfidbanden F 2 B, F 3 B, F 4 B und F 5 B und zeigt, daß die entsprechende homologe Reihe von Thioäthern nicht mit jener der Di-n-alkylsulfide identisch sein kann.

Diagramm D 4 (Abb. 5)

In Abb. 5 wurden die Ergebnisse für die GLC-Analysen auf der Reoplex-Säule (180°C) dargestellt. Auf der Ordinate sind wieder die Logarithmen der Retentionszeiten der einzelnen Banden des Sulfidgemisches aufgetragen. Die $\log t_R$ -Werte der synthetischen Vergleichssubstanzen wurden wie oben in Abhängigkeit vom Molgewicht dargestellt. Infolge der unterschiedlichen Trennwirkung von Silicon- und Reoplexsäule war eine Korrelation der für beide Säulen erhaltenen Chromatogramme erst nach präparativer GLC-Trennung der den Banden entsprechenden Fraktionen und nachfolgender GLC-Analyse der einzelnen Fraktionen möglich. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden in diesem Diagramm berücksichtigt.

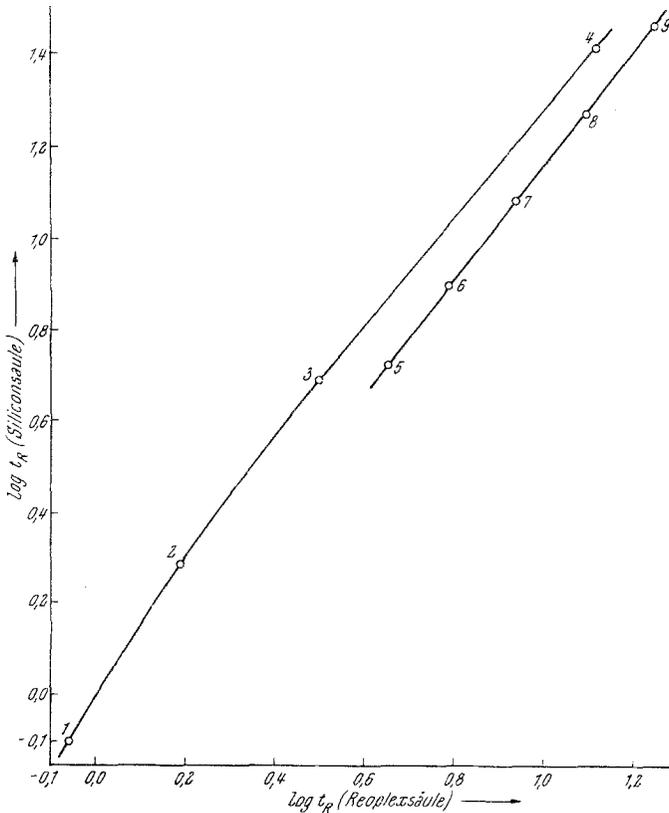


Abb. 4. Logarithmen der Retentionszeiten von Di-n-Alkylsulfiden sowie Maxima der Sulfidbanden
 Ordinate: Werte gemessen auf Silicon-Säule, 180° C
 Abszisse: Werte gemessen auf Reoplex-Säule, 180° C

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| (1) Diäthylsulfid | (5) Maximum von F 2 B |
| (2) Di-n-propylsulfid | (6) Maximum von F 3 B |
| (3) Di-n-butylsulfid | (7) Maximum von F 4 B |
| (4) Di-n-hexylsulfid | (8) Maximum von F 5 B |

Diagramm D 5 (Abb. 6)

Die schwach selektive Trennwirkung der Silicon-Säule, besonders bei höheren Arbeitstemperaturen, äußert sich wie schon erwähnt darin, daß Verbindungen verschiedener Stoffklassen in erster Linie auf Grund ihrer unterschiedlichen Flüchtigkeit bzw. ihrer verschiedenen Siedepunkte voneinander getrennt werden. Im Diagramm D 5 wurden nun die Logarithmen der auf der Silicon-Säule bei 180° gemessenen Retentionszeiten von Dialkylsulfiden und Phenyl-alkylsulfiden gegen den in °K gemessenen Siedepunkt der einzelnen Verbindungen aufgetragen. In Abb. 6 wurden außerdem auf der Ordinate die $\log t_R$ -Werte der einzelnen Banden des Sulfidgemisches eingezeichnet. Aus dem Diagramm ist zu ersehen,

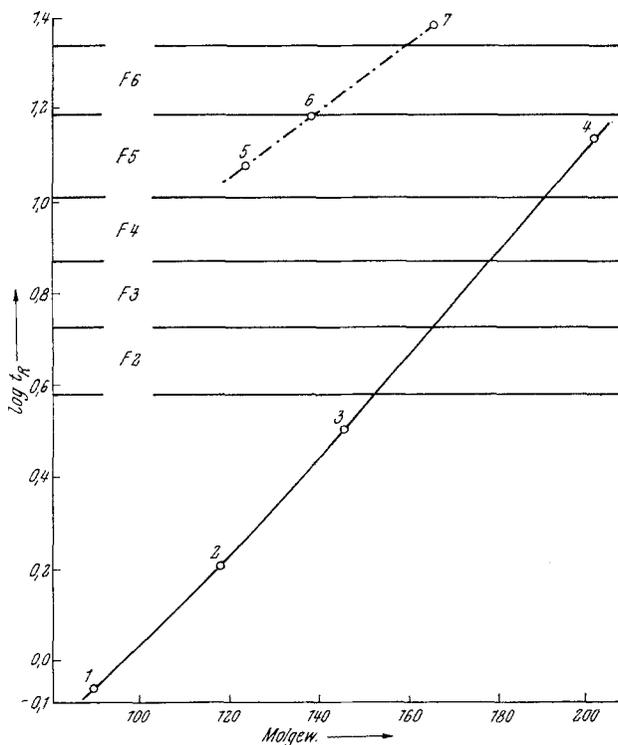


Abb. 5. Logarithmen der Retentionszeiten von Di-n-Alkylsulfiden und Phenyl-alkylsulfiden als Funktion des Molgewichtes sowie Logarithmen der Retentionszeiten der Banden der Sulfidgemisches. Reoplex-Säule, 180° C

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| (1) Diäthylsulfid | (5) Phenyl-methylsulfid |
| (2) Di-n-propylsulfid | (6) Phenyl-äthylsulfid |
| (3) Di-n-butylsulfid | (7) Phenyl-n-butylsulfid |
| (4) Di-n-hexylsulfid | |

daß der Logarithmus der Retentionszeiten von Gliedern einer homologen Reihe annähernd linear mit dem in °K gemessenen Siedepunkt ansteigt.

Da wir uns später eingehender mit einer bestimmten Fraktion des Schieferöls, und zwar mit den der Bande F 3 (Chromatogramm G 3, Silicon-Säule, 180° C) entsprechenden Thioäthern beschäftigten, war die Frage wichtig, welche Aussagen über die Zusammensetzung dieser Thioäther-Fraktion auf Grund der bisher durchgeführten gaschromatographischen Analysen gemacht werden konnten. Aus den einzelnen Chromatogrammen und mit Hilfe der funktionellen Zusammenhänge zwischen dem Logarithmus der Retentionszeit und dem Molgewicht bzw. dem Siedepunkt der synthetischen Vergleichssubstanzen sowie den unter gleichen Arbeitsbedingungen gemessenen Retentionszeiten der einzelnen Banden des Sulfidgemisches war es trotz beschränkter Zahl von Vergleichsstoffen möglich, zu folgenden Feststellungen zu gelangen:

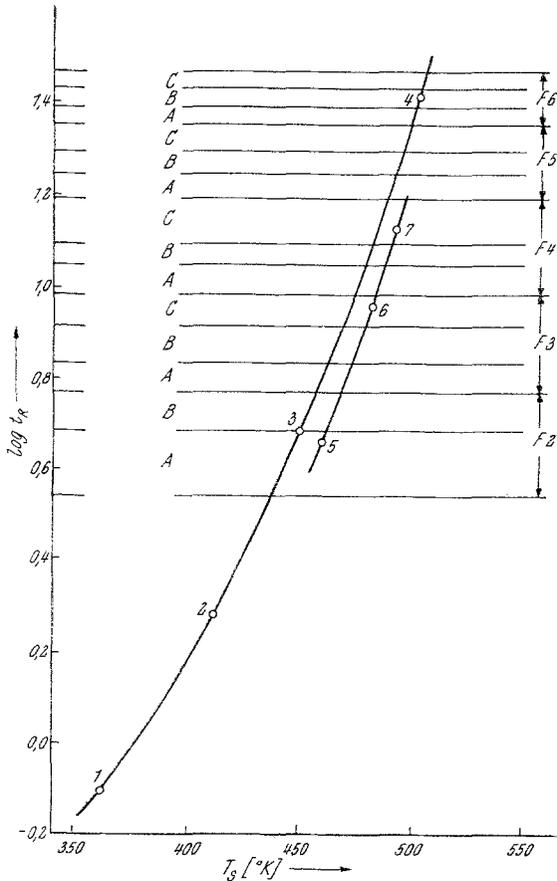


Abb. 6. Logarithmen der Retentionszeiten von Di-n-Alkylsulfiden und Phenyl-alkylsulfiden als Funktion der Siedetemperatur in °K gemessen. Auf der Ordinate sind die Logarithmen der Retentionszeiten der Banden des Sulfidgemisches aufgetragen. (Silicon-Säule, 180° C)

1. Die der Bande F 3 entsprechende Fraktion enthält keine Phenyl-alkylsulfide.
2. Die Stammkörper cyclischer Sulfide mit vier, fünf und sechs C-Atomen (Thiolan, Cyclopentamethylensulfid und Cyclohexamethylensulfid) können in Fraktion F 3 ebenfalls nicht enthalten sein.
3. Fraktion F 3 kann Di-n-alkylsulfide mit 9 C-Atomen und einem Molgewicht von 158 sowie alle jene Thioäther enthalten, deren Retentionszeiten unter den gegebenen Analysenbedingungen in den Retentionsbereich der F 3-Bande fallen, wenn man auf Retentionszeiten, gemessen auf der Silicon-Säule bezieht.
4. Verglichen mit den Siedepunkten von Di-n-alkylsulfiden liegen die Sulfide der Bande F 3 in einem Siedebereich von etwa 200 bis 210° C

(β -n-Butyl-cyclopentamethylensulfid hat z. B. nach Literaturangabe bei 760 Torr einen Siedepunkt von 218° C).

Präparative GLC-Trennung des Sulfidgemisches

Da die bisher durchgeführten GLC-Analysen des Sulfidgemisches eindeutig auf dessen Vielstoffcharakter hinwiesen, wurden die Sulfide prä-

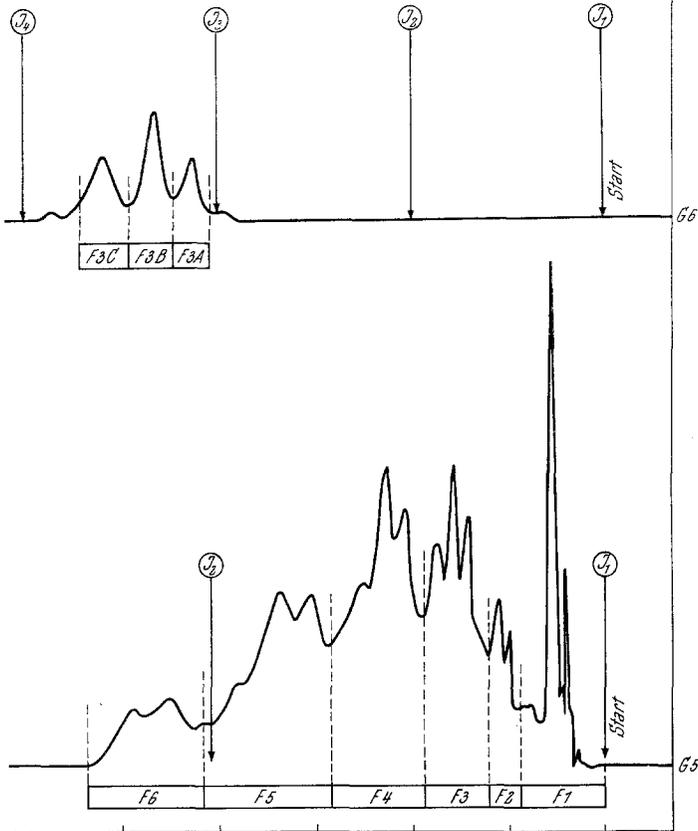


Abb. 7. G5: Chromatogramm der präparativen GLC-Trennung des Sulfidgemisches in sechs Fraktionen F1 bis F6.

G6: Chromatogramm der präparativen GLC-Trennung der Fraktionen F3 in drei Fraktionen F3A, F3B und F3C.

J₁, J₂ usw. sind die Zeitpunkte der aufeinanderfolgenden Probenaufgaben.

parativ-gaschromatographisch aufgetrennt. Der Triplettcharakter des auf der analytischen Silicon-Säule erhaltenen Chromatogramms der Sulfide legte es nahe, zunächst die den einzelnen Triplettts entsprechenden Sulfidanteile voneinander zu trennen. Zu diesem Zweck verwendeten wir eine präparative Silicon-Säule geeigneter Dimensionierung. Der für eine prä-

parative Trennung erforderlichen Vergrößerung der Probenmenge wurde im einzelnen durch eine Reihe geeigneter Maßnahmen Rechnung getragen (s. Exper. Teil).

Bei einer Probenmenge von 200 bis 300 μ l war die Trennleistung der präparativen Silicon-Säule ausreichend und es gelang daher, die eingesetzte Menge von 5,3 ml Sulfidgemisch in insgesamt 20 Einzelprozessen in die den Triplets entsprechenden Fraktionen zu trennen. Durch geeignete Überlagerung der Trennungen war es möglich, den erforderlichen Zeitbedarf auf ein Minimum (14,5 Stdn.) zu reduzieren. Die zeitliche Aufeinanderfolge der Probenaufgaben und die der Fraktionierungen sind aus dem Chromatogramm G 5 (Abb. 7) zu ersehen, das uns als Aufgabeplan diente.

Es wurden sechs Fraktionen (F 1 bis F 6) erhalten, bei welchen es sich durchwegs um farblose Öle mit intensivem „Ichthyolgeruch“ handelte.

Anschließend wurden die Fraktionen F 1 bis F 6 auf der analytischen Silicon-Säule chromatographiert; dadurch ergab sich:

1. Daß die präparative GLC-Trennung des Sulfidgemisches mit der zu erwartenden Schärfe erfolgte. Die einzelnen Fraktionen waren frei von Anteilen benachbarter Fraktionen.

2. Daß die Retentionszeiten der Banden der Einzelfraktionen weitgehend mit den Retentionszeiten der Banden des Sulfidgemisches übereinstimmten.

3. Daß die GLC-Analyse der einzelnen Fraktionen zu keiner weiteren Aufspaltung der Banden führte. Durch graphische Überlagerung der Chromatogramme der einzelnen Fraktionen erhält man schließlich ein Chromatogramm, das mit jenem des Sulfidgemisches weitgehend übereinstimmt.

Präparative GLC-Trennung der Fraktion F 3

Mit dem Ziel, aus dem Sulfidgemisch schließlich eine einheitliche Verbindung zu isolieren und ihre Konstitution aufzuklären, wurde eine der Fraktionen F 1 bis F 6 durch abermalige Anwendung der präparativen Gaschromatographie weiter aufgetrennt.

Die Wahl fiel dabei auf Fraktion F 3. Wie die GLC-Analyse dieser Fraktion zeigte, war gerade bei dieser Fraktion der Triplettcharakter der Bandenstruktur am deutlichsten ausgeprägt. Fraktion F 3 enthielt mit Sicherheit keine aromatischen Thioäther und lag außerdem in einem günstigen mittleren Siedebereich. Es war daher zu erwarten, daß es bei Fraktion F 3 am ehesten möglich sein würde, zu definierten Reinstoffen zu gelangen, wenn die den einzelnen Triplettbanden entsprechenden Thioäther präparativ-gaschromatographisch voneinander getrennt würden.

Zur Erhöhung der Trennwirkung der dazu verwendeten präparativen Silicon-Säule von 10 mm Innendurchmesser wurde eine Batterie von ins-

gesamt 14 hintereinandergeschalteten Einzelsäulen mit einer Gesamtlänge von 609 cm verwendet. Das unter diesen Bedingungen von Fraktion F 3 aufgenommene Chromatogramm G 6 (Abb. 7) diente als Aufgabe- und Fraktionierungsplan.

Um möglichst einheitliche Substanzen zu erhalten, haben wir die Trennung verlustreich durchgeführt, indem wir die Überlappungsbereiche herauschnitten. Durch geeignete Überlagerung der Einzeltrennungen war es auch hier möglich, den Zeitbedarf für die präparative Trennung gering zu halten. Insgesamt wurden zur Trennung 510 μ l der Fraktion F 3 eingesetzt und dabei drei Hauptfraktionen F 3 A, F 3 B und F 3 C gewonnen; sie waren wieder farblose Öle von typischem Ichthyolgeruch.

Gaschromatographische Analyse der Fraktionen F 3 A, F 3 B und F 3 C

Obleich die Fraktionen F 3 A, F 3 B und F 3 C nur in Mengen erhalten werden konnten, die für eine weitere chemische Untersuchung zu klein waren, reichten sie für GCL-Analysen aus.

Die auf der analytischen Reoplex-Säule durchgeführten Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Weder Fraktion F 3 A noch Fraktion F 3 C waren gaschromatographisch einheitlich. F 3 A spaltete in zwei und F 3 C in mindesten fünf Peaks auf.

2. Fraktion F 3 B dagegen war gaschromatographisch weitgehend einheitlich und kam daher für eine weitere chemische Untersuchung in Frage.

Um größere Mengen der Fraktion F 3 B zu erhalten, haben wir aus dem Schieferöl-Raffinat (und zwar diesmal ohne vorherige fraktionierte Destillation) die Thioäther abgetrennt. Da wir nun wußten, daß die uns interessierende Fraktion F 3 B keine aromatischen Thioäther enthielt, konnten wir als Ausschüttelreagens anstatt AgNO_3 das wesentlich billigere HgCl_2 verwenden. Wie schon erwähnt, werden mit HgCl_2 aromatische Thioäther nicht erfaßt.

Die günstigsten experimentellen Bedingungen der HgCl_2 -Ausschüttelung und der nachfolgenden Regenerierung der Thioäther wurden in einer Reihe von analytischen und präparativen Vorversuchen ermittelt, auf die im einzelnen nicht eingegangen wird.

Es sollen nur die beiden wichtigsten Ergebnisse hervorgehoben werden:

Als besonders wirksam und daher praktisch anwendbar erwies sich HgCl_2 , wenn es in Form einer 47gew.-proz. Acetonlösung mit 10% Wassergehalt als Ausschüttelreagens eingesetzt wurde. Aus der Ausschüttellösung ließen sich die Thioäther mittels Na_2S -Lösung quantitativ regenerieren.

Aus 1 Liter Schieferöl-Raffinat konnten auf diese Weise 30 ml an Sulfiden gewonnen werden. Bis auf geringfügige Unterschiede in den Höhen der einzelnen Banden lieferte das mit HgCl_2 abgetrennte Sulfidgemisch auf der analytischen Silicon-Säule ein Chromatogramm, das mit jenem des mittels AgNO_3 ausgeschüttelten Gemisches an Thioäthern weitgehend übereinstimmte. Zahl, Retentionszeiten und Triplettcharakter der Banden waren in beiden Fällen die gleichen. Ebenso wie die „ AgNO_3 -Sulfide“ besaßen auch die „ HgCl_2 -Sulfide“ den typischen Ichthyolgeruch.

Zum Zwecke einer Vortrennung wurde das durch HgCl_2 -Ausschüttelung erhaltene Sulfidgemisch zunächst fraktioniert destilliert und anschließend jede der einzelnen Fraktionen gaschromatographisch auf ihren Gehalt an Fraktion F 3 B geprüft. Für die weitere präparative GLC-Trennung wurden daher nur die Destillationsfraktionen eingesetzt, in welchen F 3 B in nennenswerter Menge vorhanden war. Auf diese Weise konnten zuletzt 300 μl F 3 B erhalten werden.

Durch GLC-Analyse wurde die Identität der Fraktionen F 3 B (AgNO_3 -Ausschüttelung) und F 3 B (HgCl_2 -Ausschüttelung) bewiesen.

Die Elementaranalyse der zunächst als stofflich einheitlich betrachteten Fraktion F 3 B ergab Werte (C 68,78, 68,62; H 10,92, 10,93; S 20,48), welche auf die Summenformeln $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$ bzw. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}$ hinwiesen; Vielfache dieser Summenformeln sind wegen der Siedelage auszuschließen.

	Mol.-Gew.	%C	%H	%S
$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$	156,28	69,16	10,32	20,51
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}$	158,29	68,28	11,46	20,25

Die oben angeführten Summenformeln können folgenden Arten von Thioäthern zugeordnet werden:

1. Monocyclische Thioäther mit allgemeiner Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$.
2. Bicyclische Thioäther mit allgemeiner Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{S}$. Thioäther mit einer oder zwei Kohlenstoffdoppelbindungen scheiden aus, da sie unter den von uns gewählten Bedingungen nicht regenerierbar sind.

Da sich Thioäther leicht zu den meist gut kristallisierenden Sulfonen oxydieren lassen, wurde F 3 B zur näheren Charakterisierung mit Peressigsäure in bekannter Weise oxydiert⁷. Die Reaktionsbedingungen (s. Exper. Teil) wurden vorher an zwei Modellsubstanzen (Di-n-hexylsulfid und Cyclopentamethylensulfid) studiert, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute die kristallisierenden Sulfone der beiden Verbindungen erhalten wurden. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch F 3 B zum Sulfon oxydiert. Durch Kugelrohrdestillation (12 Torr, 175—182°) des

⁷ J. E. Woodbrige, J. Amer. chem. Soc. 75, 2528 (1953).

Endproduktes konnte schließlich ein hochviskoses Öl erhalten werden, das nichts mehr vom Ausgangsmaterial enthielt.

Die Tatsache, daß trotz des verhältnismäßig hohen Molgewichtes kein kristallisiertes Sulfon erhalten werden konnte, ließ vermuten, daß es sich bei F 3 B um ein Gemisch isomerer Thioäther handle. Schon die oben beschriebenen Versuche und Überlegungen hatten gezeigt, daß für F 3 B eine Ringverbindung und — wie nun wahrscheinlich gemacht wurde — ein Gemisch isomerer Verbindungen dieser Art anzunehmen war. Falls es sich um alkylierte Thiolane bzw. Oktahydrothionaphthene handelte, sollten diese durch geeignete Dehydrierungsmethoden in die entsprechenden Thiophene bzw. Thionaphthene überführbar sein, die dann leichter zu trennen und zu charakterisieren sein sollten. Mit der katalytischen Dehydrierung des Thiolans haben sich eingehender *Jurjew* und *Borrisow* befaßt⁸. Es wurde festgestellt, daß Thiolan bei Verwendung eines Pt-Katalysators im Gegensatz zu Pyrrolidin und Cyclohexan erst bei Temperaturen um 300° dehydriert wird.

Wir studierten die Dehydrierung des Thiolans mit Pd, welches zu 30% auf Tierkohle niedergeschlagen war. Die Pd-Tierkohle bildete in einem U-förmigen Rohr aus Jenaer Geräteglas von 5 mm Innendurchmesser eine 30 cm lange Schicht. Nachdem der Katalysator durch Überleiten von H₂ bei 200° aktiviert worden war, wurde bei geeigneter Temp. und geeigneten Strömungsbedingungen die Substanz in ein inertes Trägergas (CO₂) verdampft und gemeinsam mit diesem über den Katalysator geleitet. Die dampfförmigen Dehydrierungsprodukte wurden in einem mit CO₂-Alkohol gekühlten, U-förmigen Kapillarrohr kondensiert, mit einer Kapillarpipette aufgenommen und gaschromatographisch analysiert. Unter Verwendung einer Reoplex-Säule ließ sich der Verlauf der Dehydrierung rasch und eindeutig verfolgen. Für die Dehydrierungsversuche wurden Substanzmengen in der Größenordnung von 10 mg verwendet. Als günstigste Dehydrierungstemp. konnte schließlich 280° ermittelt werden. Die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit wurden so gewählt, daß beim Endprodukt neben Thiophen noch unverändertes Thiolan vorhanden war.

Die Fraktion F 3 B konnte unter diesen Bedingungen nicht zu einer aromatischen Schwefelverbindung dehydriert werden. Obgleich die katalytische Dehydrierung bzw. Aromatisierung cyclischer Thioäther vom Thiolantypus von einer Reihe verschiedenartigster Nebenreaktionen, wie Ringöffnung, Entschwefelung, Olefinbildung usw., begleitet ist, kann man aus dem negativen Ergebnis der Dehydrierungsversuche mit Fraktion F 3 B mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß diese keine Verbindung mit einem 5gliedrigen Thioätherring enthält.

Massenspektrometrische Untersuchung der Fraktion F 3 B

Beschränkt man sich bei der massenspektrometrischen Untersuchung auf die Deutung jener Spaltungsvorgänge, die von einem einfach positiv

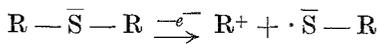
⁸ J. K. *Jurjew* und A. E. *Borrisow*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1395 (1936).

geladenen Molekülion ausgehen ($AB \xrightarrow{-e^-} A^+ + \cdot \sim B$), können bei Thioäthern folgende Fälle eintreten:⁹

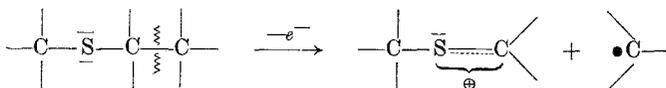
1. Spaltung der den Schwefel benachbarten C—C-Bindung. Diese Spaltung hat bei aliphatischen Thioäthern gegenüber anderen Spaltmechanismen häufig den Vorrang. Die dabei entstehenden positiven Ionen liefern im Massenspektrum des Thioäthers Spitzen hoher Intensität.

2. Spaltung einer C—S-Bindung.

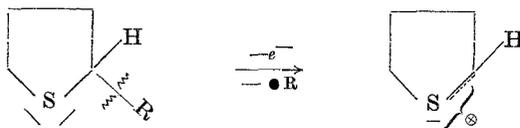
Die Spaltung einer C—S-Bindung erfolgt im allgemeinen schwerer als die einer C—C-Bindung. Falls sie eintritt, ist die positive Ladung bevorzugt an dem Atom niedriger Elektronegativität, also in diesem Fall am Kohlenstoff lokalisiert. Es entsteht daher ein Alkyl-, nicht ein Mercaptyl-Ion.



Diese Spaltung tritt nur dann mit größerer Wahrscheinlichkeit auf, wenn das entstehende Carbenium-Ion stabilisiert werden kann (z. B. im Fall des *t*-Butyl-Kations). Ist eine derartige Stabilisierung durch den *I*-Effekt von Alkylgruppen nicht möglich, dann erfolgt die Spaltung des Molekülions bevorzugt an der dem Heteroatom benachbarten β -Bindung, da in diesem Fall das entstehende Carbenium-Ion durch Resonanz stabilisiert werden kann.



Bei cyclischen Thioäthern, die in α -Stellung eine Alkylgruppe tragen, führt diese β -Spaltung zur Eliminierung der Alkylgruppe. Das dabei entstehende cyclische Carbenium-Ion ist relativ stabil und liefert im Massenspektrum eine Spitze hoher Intensität.

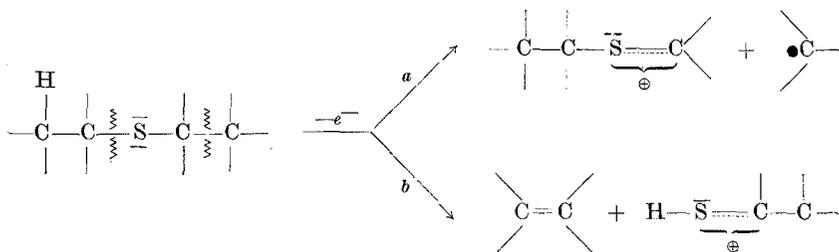


Die Wahrscheinlichkeit einer Ringspaltung tritt gegenüber der Abspaltung einer Alkylgruppe zurück. Aus der MZ des entstehenden Ringions kann man auf die Größe des Ringes schließen, vorausgesetzt, daß nicht in anderen Ringpositionen noch weitere Alkylgruppen vorhanden sind.

Neben diesen Spaltmechanismen ist noch eine andere Spaltung von Thioäthern möglich, und zwar jene, bei welcher das Molekül-Ion unter

⁹ K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, New York 1962.

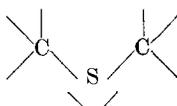
anionischer Wanderung eines β -ständigen H-Atoms und Olefinbildung zerfällt.



Bei Sichtung der Literatur wurde eine Untersuchung über Massenspektren einer Reihe α -*n*-alkylsubstituierter Thiolane gefunden¹⁰, die folgende Aussagen ergab:

1. Alle α -*n*-Alkylthiolane liefern bei der MZ 85 eine Spitze maximaler Intensität. Das entsprechende Molekülbruchstück ist dem (nichtalkylierten) Thiolanring zuzuordnen.

2. Die durch Spaltung des Thiolanringes entstehenden Ionen mit der Gruppierung



werden nur beim Thiolan selbst und beim α -Methylthiolan mit größerer Wahrscheinlichkeit gebildet. Bei Verlängerung der Seitenkette nimmt die Intensität dieser Ionen schrittweise ab. Daraus wird geschlossen, daß das betreffende Molekül gegenüber einer Ringspaltung um so mehr stabilisiert wird, je länger seine Seitenkette ist. Es muß an dieser Stelle aber hervorgehoben werden, daß es sich bei der erwähnten Stabilisierung nicht um eine echte chemische Wirkung der Alkylgruppen handelt, sondern vielmehr um eine Verminderung der relativen Wahrscheinlichkeit einer Ringspaltung infolge Erhöhung der insgesamt vorhandenen Spaltungsmöglichkeiten des Moleküls mit zunehmender Länge der Seitenkette.

3. Je größer das Molekül ist, desto mannigfaltiger werden die vom Molekül-Ion ausgehenden und zu verschiedenen Bruchstücken führenden Spaltungsmöglichkeiten. Daraus folgt, daß mit zunehmendem Molgewicht die Intensität des Molekül-Ions gegenüber der Totalintensität der entstehenden Molekülbruchstücke zurücktritt.

Mit zunehmender Anzahl der C-Atome im Molekül nimmt die Stabilität der α -*n*-Alkylthiolane gegenüber Ionisierung durch Elektronenstoß regelmäßig ab.

¹⁰ K. J. Zimina, R. D. Obelentsev, A. A. Polyakova und R. A. Khmel'nitzkii, J. obschtsch. Chim. **30**, 1264 (1960); Chem. Abstr. **54**, 23844f. (1960).

Die Autoren¹⁰ fassen ihre Ergebnisse in einer Tabelle zusammen, in der die Intensitäten der von einem bestimmten Molekül-Ion gelieferten ionisierten Spaltstücke in Prozenten des Ions maximaler Intensität angegeben werden. Die Verhältnisse werden aber bedeutend übersichtlicher, wenn man graphisch die relativen Intensitäten charakteristischer Bruchstücke gegen die MZ aufträgt.

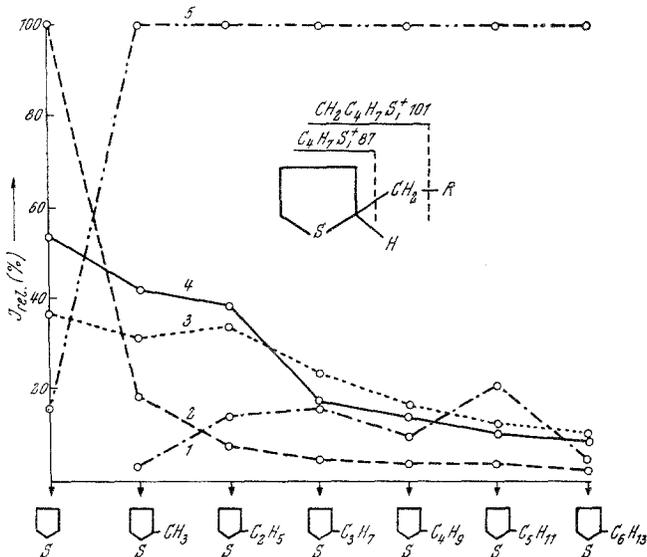


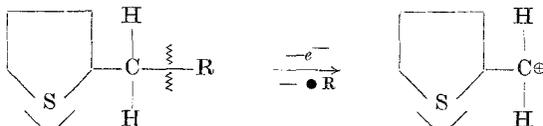
Abb. 8. Relative Intensitäten der bei massenspektrographischer Analyse von α -n-Alkylthiolanen entstehenden Ionen in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette

Diagramm D 8 (Abb. 8) stellt die relativen Intensitäten der von verschiedenen α -n-Alkylthiolanen gelieferten Molekül-Ionen, sowie die Intensitäten jener Ionen, die durch Spaltung des Thiolanringes entstehen, in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome in der Seitenkette dar.

In Diagramm D 9 sind die relativen Intensitäten des betreffenden Molekül-Ions und jener Bruchstücke, die mit hoher Wahrscheinlichkeit (Intensität) entstehen, gegen die Massenzahlen aufgetragen (Abb. 9).

Aus dem Diagramm D 8 ist deutlich zu ersehen, daß die Intensität der durch Ringspaltung entstehenden Bruchstücke mit zunehmender Anzahl der C-Atome in der Seitenkette abnimmt (Abb. 8).

Für unser Problem ist aber Diagramm D 9 besonders aufschlußreich, da es zeigt, bis zu welchem Grade neben der Abspaltung der ganzen Alkylgruppe auch eine Spaltung innerhalb der Seitenkette stattfindet.



Die Spaltung einer C—C-Bindung in der Alkylgruppe erfolgt nur an der β -Bindung mit größerer Wahrscheinlichkeit.

Das auf diese Weise entstehende Bruchstück fällt durch seine relativ hohe, für alle n-Alkylthiolane etwa gleich große Intensität auf. Eine

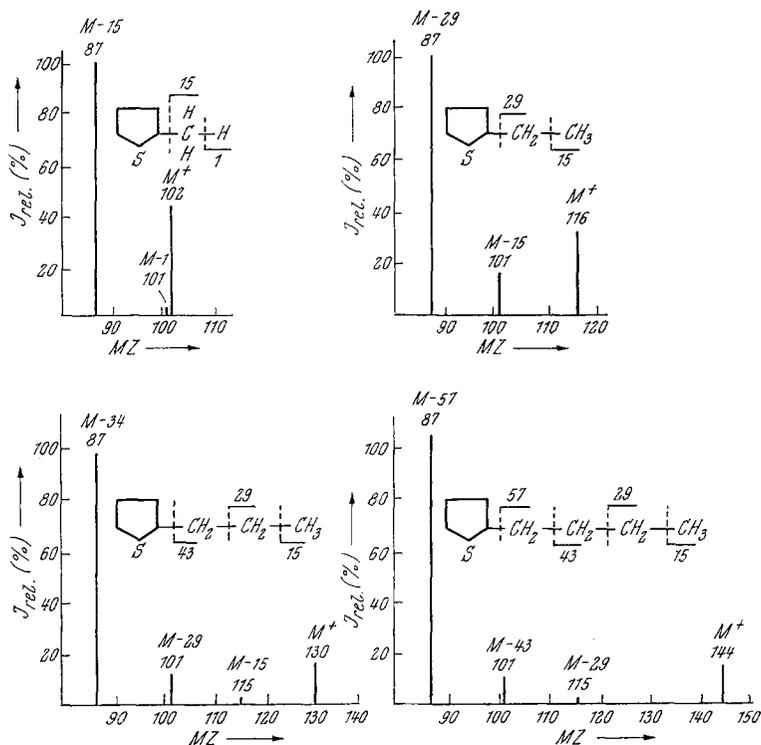
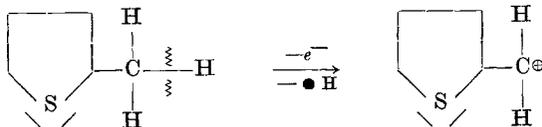


Abb. 9. Relative Intensitäten der bei massenspektrographischer Analyse verschiedener α -n-Alkylthiolane entstehenden Ionen

Ausnahme bildet lediglich das α -Methylthiolan. In diesem Fall entsteht nämlich ein Ion dieser Art durch Spaltung einer C—H-Bindung,



wofür offensichtlich ein bedeutend größerer Energieaufwand erforderlich ist als zur Spaltung einer C—C-Bindung.

Nach diesen einleitenden Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Spaltung von Thioäthern, soll nun auf das Massenspektrum der Fraktion F 3 B (Abb. 10) eingegangen werden; es läßt folgende Details erkennen:

Die Molekülspitze liegt bei MZ 158. Dieser Wert stimmt mit dem aus der Bruttoformel der Fraktion F 3 B ($C_9H_{18}S$) errechneten Molgewicht überein.

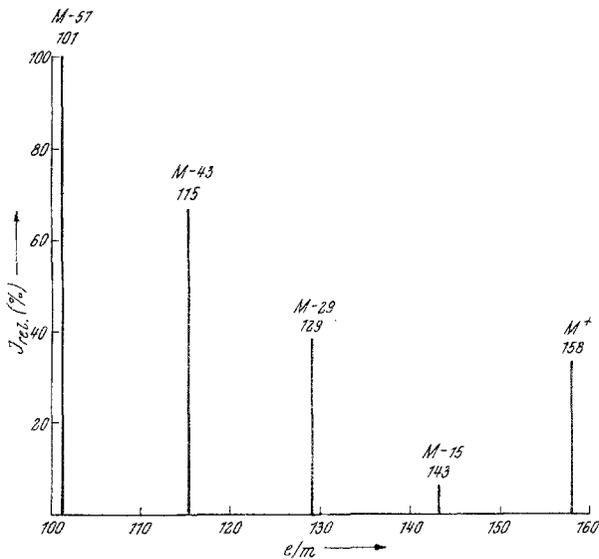
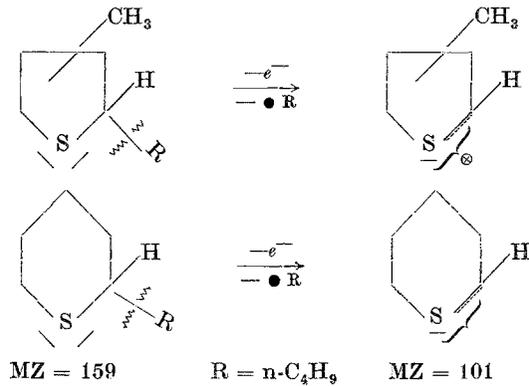


Abb. 10. Massenspektrogramm der Fraktion F 3 B

Außer der Molekülspitze sind im Bereich höherer Massenzahlen noch 4 weitere Spitzen hoher Intensität vorhanden, und zwar bei den MZ 143, 129, 115 und 101. Die Differenzen zwischen der MZ der Molekülspitze und den MZ der eben erwähnten Spitzen betragen 15, 29, 43 und 57 ME (Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylgruppe), diese Spitzen gehören daher zu Molekülbruchstücken, die aus dem Molekül-Ion durch Abspaltung der erwähnten Alkylgruppen entstehen. Das Bruchstück mit der Masse 101 liefert die Spitze maximaler Intensität, es kann entweder einem Thiolan-

ring mit einer (in Stellung 2 oder 3) gebundenen Methylgruppe oder einem Cyclopentamethylensulfid-Ion zugeordnet werden.

Eine eindeutige Aussage über die Ringgröße von F 3 B kann daher durch MS-Analyse nicht erfolgen.

Gibt man die Intensitäten der einzelnen Spitzen des Massenspektrogramms von F 3 B in Prozenten der Spitze maximaler Intensität an, so erhält man folgende Werte:

Ion	MZ	Relative Intensität
C_5H_9S	101	100
$CH_3C_5H_8S$	115	66,8
$C_2H_5C_5H_8S$	129	38,9
$C_3H_7C_5H_8S$	143	7,9
$C_4H_9C_5H_8S$	158	33,7

Für eine weitere Auswertung des Massenspektrogramms der Fraktion F 3 B war es wichtig zu wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit bei α -alkylsubstituierten cyclischen Thioäthern eine Spaltung innerhalb der Kohlenstoffkette der Alkylgruppe erfolgt.

Eine genauere Interpretation des Massenspektrums von F 3 B war nun auf Grund der vorher zitierten Ergebnisse, besonders der von *Zimina*¹⁰ möglich.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit jenen, die aus dem Massenspektrogramm der Fraktion F 3 B folgen, so findet man, daß erstens die Molekülspitze von F 3 B viel höher ist, als es für ein entsprechend α -alkylsubstituiertes Thiolan zu erwarten wäre, und zweitens, daß die intensiven Spitzen bei den MZ 115, 129 und 143 ebenfalls bedeutend höher sind als man auf Grund einer Spaltung in einer C_4 -Seitenkette zu erwarten hätte. Das Massenspektrum von F 3 B läßt sich aber mit den für α -n-Alkylthiolanen erhaltenen Ergebnissen in Übereinstimmung bringen, wenn man annimmt, daß es durch Überlagerung von Spektren isomerer mehrfach alkylsubstituierter Thiolane oder Cyclopentamethylensulfide zustandekommt. Das bedeutet aber, daß es sich bei F 3 B mit großer Wahrscheinlichkeit nicht um eine einheitliche Verbindung, sondern um ein Gemisch isomerer cyclischer Thioäther handelt. Die Ringgröße konnte aus den schon erwähnten Gründen massenspektrographisch nicht ermittelt werden. Diese Frage blieb zunächst noch offen.

Reduktion der F 3 B-Sulfone mit $LiAlH_4$. Einen weiteren Hinweis auf die Ringgröße der in Fraktion F 3 B vorhandenen Isomeren konnten wir durch Reduktion der aus den S-Verbindungen hergestellten Sulfone mit $LiAlH_4$ erhalten. *Bordwell* und *McKellin*¹¹ haben bei der Reduktion von cyclischen Sulfonen mit $LiAlH_4$ ein unterschiedliches Verhalten

¹¹ *F. C. Bordwell* und *W. H. McKellin*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2251 (1951).

festgestellt. Je nach Ringgröße und Reaktionstemperatur verläuft nämlich die Reaktion mehr oder weniger selektiv. Vier- und Fünfringsulfone lassen sich schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu den entsprechenden Sulfiden reduzieren als Sechsringsulfone und Sulfone offenkettiger Thioäther. So setzen sich diese erst in kochendem Äthyl-butyläther (92° C) um, während 4- und 5-Ringe bereits in siedendem Diäthyläther reagieren. Da die Fraktion F 3 B zu den Untersuchungen nur in Milligrammengen eingesetzt werden konnte, wurde die Methode von *Bordwell* und *McKellin* entsprechend modifiziert. Die Umsetzung der Sulfone mit LiAlH_4 führten wir in Ätherlösung in zugeschmolzenen, dickwandigen Röhren, die in einem Bad auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden, durch. Nach entsprechender Reaktionsdauer wurde das Röhren gekühlt, geöffnet und 10 μl direkt gaschromatographisch analysiert. Wir führten Modellversuche aus, welche die Ergebnisse von *Bordwell* und *McKellin* bestätigten.

Vom Sulfon der Fraktion F 3 B konnte bei 35° nur ein geringer Teil mit LiAlH_4 reduziert werden. Die Hauptmenge an F 3 B wurde erst bei 95° C (1 Stde.) zurückgewonnen. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß es sich bei F 3 B in der Hauptsache um cyclische Thioäther vom Typus des Cyclopentamethylensulfids handelt.

Das Auftreten solcher cyclischer Thioäther mit mehr als vier Ring-C-Atomen im Schieferöl erscheint auch deshalb naheliegend, weil sie beim technischen Schwelprozeß nicht zu Aromaten dehydriert werden können, also unverändert bleiben, während die wahrscheinlich ebenfalls vorhandenen Thiolanderivate und Verbindungen vom Oktahydrothionaphthentypus in Thiophene bzw. Thionaphthene umgewandelt werden.

Experimenteller Teil

Gewinnung einer rückstandsfreien, definierten Siedefraktion aus dem Seefelder Schieferöl

250 g des Schieferölraffinates wurden aus einem 500-ml-Kolben über eine Füllkörperkolonne (30 cm, Raschigringe aus Glas), die entsprechend wärmeisoliert war, bei 11 Torr destilliert; das Destillationsgut wurde mit Hilfe eines

	Menge	
	in g	in %
Raffinat	350	100
Tiefsiedende Anteile	5,5	1,6
Vorlauf 20—75°, 53 Torr	19,9	5,7
Vorlauf bis 70°, 11 Torr	37,6	10,7
Mittelfraktion, 70—140°, 11 Torr	173,8	49,6
Höhsiedender Rückstand	111,4	31,8
<hr/>		
Summe	348,2	99,4
Verlust	1,8	0,6

Magnetührers in Bewegung gehalten. Die tiefsiedenden Anteile wurden in einer mit CO₂—Alkohol gekühlten Falle kondensiert. Vor und nach der Destillation wurden alle Teile der Apparatur gewogen, so daß bei der Aufstellung der nachfolgenden Stoffbilanz der Haftinhalt in Rechnung gezogen wurde.

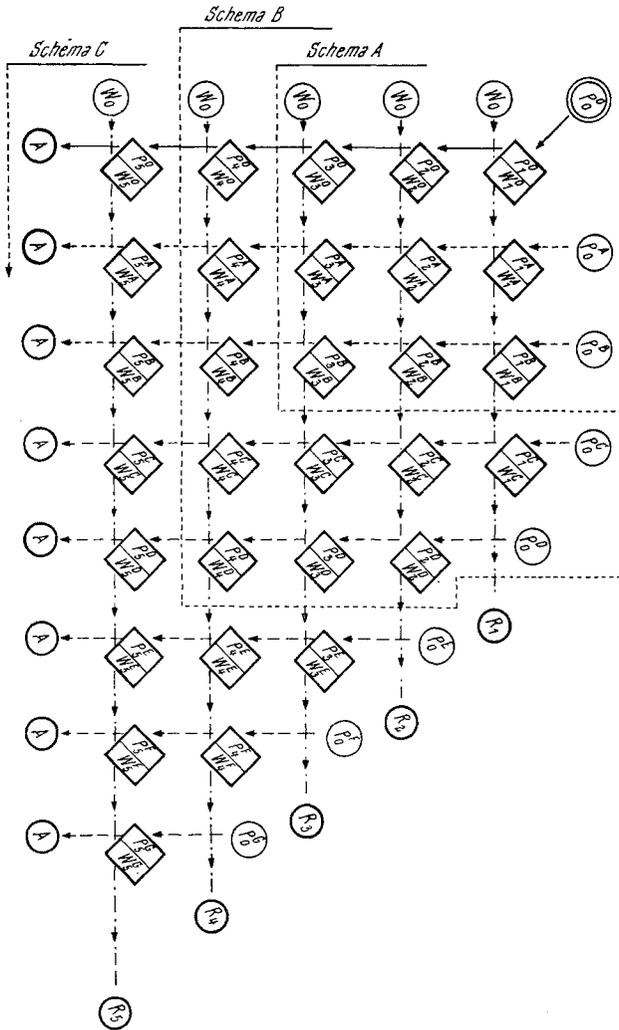


Abb. 11. Schema der 5stufigen Gegenstromausschüttelung

- P^o Probe
- W_o Ausschüttelreagens
- P^A, P^B usw. Petroläther
- A zur Aufarbeitung
- R zur Regenerierung

Der tiefbraune Destillationsrückstand hatte eine wesentlich größere Viskosität als das Raffinat.

AgNO₃-Ausschüttelung der Mittelfraktion (70—140° C, 11 Torr)

100 g der Mittelfraktion wurden einer 5stufigen Gegenstromausschüttelung unterworfen (Ausschüttelschema, Abb. 11. Schema A und B beziehen sich auf Vorversuche).

Po = 100 g Destillat + 400 ml Petrol-Äther (PÄ, Sdp. 40—70° C)

Wo = 100 ml 60gew.-proz. wässrige AgNO₃-Lösung + 100 ml Aceton

PA, PB usw. je 50 ml PÄ.

Aufarbeitung des nicht ausschüttelbaren Anteils: Die Lösung des mit AgNO₃ nicht ausschüttelbaren Anteiles des Destillates wurde mit den durch Nachwaschen mit PÄ erhaltenen Phasen vereinigt, 5mal mit je 100 ml Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Dann wurde der PÄ auf dem Wasserbad vertrieben und der Rückstand bei 12 Torr (68—140° C) destilliert.

Aufarbeitung der AgNO₃-Lösung: Die vereinigten AgNO₃-Phasen wurden in raschem Guß mit einem Überschuß NH₃ versetzt. Das abgeschiedene spezifisch leichtere Öl (regenerierte S-Verbindungen) wurde 5mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Zurück blieb ein farbloses Öl, das bei 12 Torr (63—140° C) ohne Rückstand destillierte.

Beschreibung des Probeneinlasses für die präparativen GLC-Trennungen

Für die präparativen GLC-Trennungen wurde als Probeneinlaß ein aus Aluminium bestehender Metallblock verwendet; seine Mittelbohrung war so dimensioniert, daß sie mit der Silicongummikappe dicht verschlossen werden konnte. Die Probenzugabe erfolgte mittels Injektionspritze. Zwei seitliche Bohrungen dienten für die Aufnahme einer Heizpatrone bzw. eines Thermometers. Der sich konisch verjüngende Innenraum des Blocks wurde mit Spiralen aus Al-Draht dicht ausgefüllt; die Al-Spiralen waren axial angeordnet, um den Totraum zu verkleinern und infolge Vergrößerung der Oberfläche die Verdampfung der Probe zu beschleunigen. In einem Messingrohr, das in 5 Windungen um den Al-Block gelegt war, wurde das Trägergas vorgewärmt. An seinem unteren Ende verjüngte sich der Metallblock zu einer Kapillare, deren Dimensionen dem der analytischen Säule dienenden Kapillarrohr aus Jenaer Geräteglas angepaßt waren. Durch eine Manschette aus hitzebeständigem Kunststoff wurden Probeneinlaß und Glassäule vakuumdicht miteinander verbunden.

Präparative GLC-Trennung der mittels AgNO₃ aus dem Raffinat abgetrennten Sulfide in 6 Fraktionen

Säule: P 1

Säulentemp.: 210° C

Eingesetzte Menge: 4,5 ml

Mengen an erhaltenen Fraktionen (mg)

F 1	270	F 4	700
F 2	154	F 5	590
F 3	515	F 6	210

Präparative GLC-Trennung der Fraktion F 3 in drei Fraktionen F 3 A, F 3 B und F 3 C

Säule P 2

Säulentemp. 216° C

Eingesetzte Menge 510 µl

Mengen an GLC-Fraktionen (mg)

F 3 A 40

F 3 B 80

F 3 C 75

Kenndaten der bei präparativen GLC-Trennungen verwendeten Säulen sowie Arbeitsbedingungen:

Kenndaten und Arbeitsbedingungen	Präparative Säulen		
	P 1	P 2	P 3
Säulendimension			
Länge, cm	433	609	521
Innendurchmesser, mm	10	10	10
Säulenfüllung			
fester Träger	Sterchamol	Sterchamol	Sterchamol
Korngröße (mm)	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4
stationäre Phase.	Siliconfett SE 200		
Menge an stat. Phase (g/100 g Träger)	20	20	20
Säulenkopf	Al-Kopf	Al-Kopf	Al-Kopf
Trärgas	N ₂	N ₂	N ₂
Druck am Säuleneingang (Torr)	760	760	760
Druck am Säulenausgang (Torr)	40	40	40
Strömungsgeschwindigkeit (l/Stde.)	3,2	2,2	3,0
Temperatur am Säulenkopf	210° C	216° C	220° C
Temperatur der Säule	190° C	200° C	200° C
Temperatur des 8-Weg-Hahns	180° C	160° C	170° C
Art der Probenaufgabe	Injektionsspritze		
Durchschnittliche Probenmenge	200—300 µl	200—300 µl	100 µl

Verwendung der Säulen:

P 1: GLC-Trennung des mit AgNO₃ ausschüttelbaren Anteils der Siedefraktion 70—140° C/12 Torr des Raffinats in 6 Fraktionen F 1 bis F 6.

P 2: GLC-Trennung der GLC-Fraktion F 3.

P 3: GLC-Trennung der nach HgCl₂-Ausschüttelung des Raffinats erhaltenen Sulfidgemische G I und G II.

Abtrennung von Thioäthern aus dem Schieferöl-Raffinat durch Ausschüttelung mittels HgCl₂-Lösung

Ein Liter Raffinat wurde zunächst mit 500 ml PÄ (Sdp. 60—66° C) verdünnt und anschließend 2mal mit 47,6 gew.-proz. HgCl₂-Lösung ausgeschüttelt. Die HgCl₂-Lösung wurde durch Auflösen von 400 g HgCl₂ in einem Gemisch von 400 g Aceton und 40 g destill. Wasser hergestellt und vor dem Ausschütteln mit PÄ gesättigt.

1. Ausschüttelung

1 Liter Raffinat wurde mit 390 ml der HgCl_2 -Lösung (= 250 g HgCl_2) in einem 41-Rundkolben 15 Min. geschüttelt. Dabei hellte sich die Farbe der organischen Phase auf, während sich die HgCl_2 -Lösung dunkel verfärbte. Am Ende der Ausschüttelung war die anfänglich braun gefärbte organische Phase nur mehr ganz schwach gelb. Es entstanden keine Emulsionen und die Phasen trennten sich rasch und glatt. Das Ausschüttelgemisch bestand aus insgesamt vier Phasen, drei flüssigen und einer schwarzen Fällung, welche den Boden des Kolbens bedeckte. Die beiden unter der hellgelben, organischen Phase befindlichen flüssigen Phasen enthielten Hg-Salz und Aceton. Die oberste (organische) Phase wurde sorgfältig abgetrennt und zur zweiten Ausschüttelung bereitgestellt.

2. Ausschüttelung

Die organische Phase wurde mit 195 ml der HgCl_2 -Lösung (= 125 g HgCl_2) abermals 15 Min. geschüttelt. Diesmal trennte sich das Gemisch in nur zwei Phasen; die organische wurde von der wässrigen Hg-Salzlösung getrennt. Die nach der ersten Ausschüttelung erhaltene Hg-Salzlösung wurde mit 250 ml PÄ gewaschen und mit der so erhaltenen Waschflüssigkeit auch die zweite Hg-Salzlösung behandelt. Die Hg-Salzlösungen wurden vereinigt und zur Regenerierung bereitgestellt.

Der mit HgCl_2 nicht ausschüttelbare Anteil des Raffinates wurde mit der PÄ-Waschlösung vereinigt, 3mal mit gesätt. wäfr. NaCl-Lösung gewaschen und schließlich mit Na_2SO_4 getrocknet. Der PÄ wurde über eine Kolonne am Wasserbad abdestilliert. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das vollkommen frei vom Ichthyolgeruch war.

Regenerierung der Thioäther aus den HgCl_2 -Ausschüttellösungen: Aus den vereinigten HgCl_2 -Ausschüttelungen wurden die Thioäther unter starker Kühlung (Trockeneis—Alkohol) mit einer Lösung von 1,1 kg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 30 g festem NaOH in 500 ml Wasser regeneriert. Nach Zusatz des Reagens und 10 Min. langem Schütteln schieden sich die Thioäther in Form eines spezif. leichten, farblosen Öls ab und wurden von der wäfr. Phase nach Zusatz von 1 l Äther abgetrennt. Die wäfr. Phase wurde anschließend noch 3mal mit je 500 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen zuerst mit gesätt. wässriger Na_2S -Lösung und zuletzt mit gesätt. NaCl-Lösung

ml	Sdp. _C ¹²	ml	Sdp. _C ¹²
1	46	12	120
2	60	13	125
3	70	14	130
4	83	15	134
SI 5	87	16	137
6	91	17	143
7	102	18	149
8	107	19	153
9	112	20	159
10	115	21	159
11	115	22	163

Destillationsrückstand

gewaschen. Der Äther wurde über eine Kolonne am Wasserbad abdestilliert und die regenerierten Sulfide in Stickstoffatmosphäre bei 12 Torr fraktioniert, wobei von ml zu ml der Siedepunkt abgelesen und eingetragen wurde; insgesamt wurden 3 Fraktionen SI, SII und SIII gesammelt.

Die GLC-Analyse der drei Fraktionen SI, SII und SIII zeigte, daß nur Fraktion SI die Sulfidbande F 3 enthielt. Fraktion SI wurde daher bei 12 Torr im N₂-Strom fraktioniert destilliert. Von den insgesamt 12 Fraktionen enthielten nur die Fraktionen 5 bis 12 die GLC-Fraktion F 3, sie wurden daher vereinigt und auf Säule P 3 bei 220° C gaschromatographisch präparativ die Fraktion F 3 B abgetrennt.

Eingesetzte Probemenge 4 ml (Sulfide)

Menge an erhaltener Fraktion F 3 B 300 µl

Oxydation der GLC-Fraktion F 3 B zum Sulfox

1. Vorversuche mit synthetischen Thioäthern

a) Oxydation von Di-n-hexylsulfid zum Sulfox.

5 mg des Thioäthers wurden in 20 µl Eisessig gelöst und mit 20 µl 30proz. H₂O₂ (ber. 5 µl) im verschlossenen Röhrchen 1 Stde. auf dem Wasserbad auf 70° C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Röhrchen geöffnet, sein Inhalt quantitativ mit H₂O in ein Reagensglas gespült, mit 5*n*-NaOH neutralisiert und das unverbrauchte H₂O₂ durch Zusatz von kaltgesätt. wäBr. FeSO₄-Lösung zerstört. Anschließend wurde 5mal mit je 1 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherextrakte auf dem Wasserbad abgedampft und das farblose Sulfox aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 69—70° C. Ausb. 5,8 mg (96% d. Th.).

b) Oxydation von Cyclopentamethylensulfid zum Sulfox

Ansatz: 5 mg Cyclopentamethylensulfid

40 µl Eisessig

40 µl 30proz. H₂O₂

Oxydation und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie oben; Ausb. 6,2 mg (94% d. Th.), Schmp. 98° C.

2. Oxydation der Fraktion F 3 B zum Sulfox

Ansatz: 5 mg F 3 B

30 µl Eisessig

30 µl 30proz. H₂O₂ (= 4fache molare Menge, bez. auf Sulfide mit MG 158).

Die Umsetzung zum Sulfox sowie die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte in gleicher Weise wie bei den Modellversuchen. Die Oxydation war quantitativ, gaschromatographisch war kein Ausgangsprodukt nachweisbar. Das Oxydationsprodukt stellte ein farbloses viskoses Öl dar. Versuche, das Sulfox durch Umkristallisieren oder durch Hochvakuumdestillation in ein kristallisiertes Produkt überzuführen, hatten keinen Erfolg.

Versuche zur katalytischen Dehydrierung der Fraktion F 3 B

Als Dehydrierungskatalysator diente Pd-Kohle mit 30gew.-proz. Pd. Die Herstellung des Katalysators erfolgte nach Literaturvorschrift¹². Der Katalysator bildete in einem U-Rohr aus Jenaer Geräteglas (Länge 90 cm, Innen-

¹² A. Vogel, Pract. Org. Chem., S. 824 (Longmans, 1951).

durchmesser 5 mm) eine 30 cm lange Schicht. Die Proben wurden in den Strom des Trägergases verdampft. Dies wurde durch einen gleichen Probeneinlaß ermöglicht, wie er von uns bei den GLC-Analysen verwendet wurde. Die Proben wurden mittels geeichter Mikropipette aufgegeben. Als Trägergas diente getrocknetes CO_2 , dessen Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Blasen-zählers gemessen wurde. Vor jedem Dehydrierungsversuch wurde der Katalysator durch Überleiten von H_2 bei 200°C aktiviert. Bei Dehydrierungsversuchen organischer S-Verbindungen wurde der Katalysator nach jeweils drei Versuchen erneuert. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases konnte die mittlere Verweilzeit der dampfförmigen Probe am Katalysator innerhalb gewisser Grenzen verändert werden.

Das am Ende des Katalysator-Rohres austretende, mit den Dehydrierungsprodukten beladene Trägergas wurde durch eine Ausfrierfalle, ein U-förmig gebogenes Kapillarrohr von 2 mm Innendurchmesser und 25 cm Länge, welches sich in einer Kältemischung (CO_2 —Alkohol) befand, geleitet. Die kondensierten Dehydrierungsprodukte wurden anschließend auf der analytischen Reoplex-säule unter geeigneten Meßbedingungen gaschromatographisch analysiert.

Funktionsprüfung des Katalysators durch Dehydrierung von Thiolan

Probenmengen: 5 und 10 μl

Strömungsgeschwindigkeiten des CO_2 : 72 ml/Min.

Ergebnis: Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 72 ml/Min. betrug der Anteil des Thiophens in % des Dehydrierungsprodukts:

Dehydrierungstemperatur:	250	280	285	290	310°C
% Thiophen:	0	20	40	75	95

Ergebnis der Dehydrierung von Fraktion F 3 B

Bei einer mittleren Dehydrierungstemperatur von 285°C und einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases von 72 ml/Min. wurden ausschließlich tiefsiedende Dehydrierungsprodukte erhalten. Durch GLC-Analyse konnte bewiesen werden, daß die Dehydrierungsprodukte weder Verbindungen der Thiophen- noch solche der Thionaphthenreihe enthielten.

Reduktion des nach Oxydation mit Peressigsäure von F 3 B erhaltenen Produktes mit $\text{Li}(\text{AlH}_4)$

1. Vorversuch mit einem Gemisch von Sulfolan (Sulfon des Thiolans) und Cyclopentamethylensulfon.

Ein Gemisch von 5 mg Thiolan, 5 mg Cyclopentamethylensulfid und 5 mg n-Dodekan (als interner Standard für die GLC-Kontrolle) wurde in der schon beschriebenen Weise mit Peressigsäure zu den entsprechenden Sulfonen oxydiert; die quantit. Umsetzung zu den Sulfonen wurde durch GLC-Analyse bewiesen.

5 ml der Ätherlösung der Sulfone wurden mit frischgeglühtem Na_2SO_4 getrocknet, das Na_2SO_4 abfiltriert und die Ätherlösung auf ein Volumen von 2 ml eingeeengt. Nach Zusatz von 2 ml einer 30 mg LiAlH_4 enthaltenden Ätherlösung wurde das Reaktionsgemisch im verschlossenen Röhrchen 1 Stde. auf 35°C erwärmt. Anschließend wurden 0,5 ml in eine Eprovette pipettiert, das unverbrauchte LiAlH_4 mit Wasser zerstört, das entstandene $\text{Al}(\text{OH})_3$ in verd. HCl gelöst, die Ätherphase so weit wie möglich abpipettiert, mit frisch ge-glühtem Na_2SO_4 getrocknet und zwecks GLC-Analyse auf 50 μl eingeeengt.

Ergebnis der GLC-Kontrolle: Bei 35°C wurde selektiv Sulfolan zum Thiolan reduziert.

Das restliche Reaktionsgemisch wurde im verschlossenen Röhrchen nochmals 1 Stde. im Wasserbad auf 95° C erhitzt und dann in der eben beschriebenen Weise weiterbehandelt.

Ergebnis der GLC-Kontrolle: Bei 95° C war nun auch Cyclopentamethylensulfon quantitativ zum entsprechenden Sulfid reduziert worden.

LiAlH₄-Reduktion des F 3 B-Sulfons

5 mg der Fraktion F 3 B wurden mit Peressigsäure oxydiert. Die nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltene Ätherlösung des Sulfons wurde gaschromatographisch analysiert und dadurch bewiesen, daß sich das Ausgangsprodukt vollständig umgesetzt hatte. Anschließend erfolgte die Reduktion mit LiAlH₄ im geschlossenen Röhrchen, und zwar zuerst eine Stunde bei 35° C und anschließend eine weitere Stunde bei 95° C. Jede der Reduktionsstufen wurde gaschromatographisch kontrolliert. Als interner Standard diente wieder n-Dodekan.

Ergebnis der GLC-Analyse (Reoplex-Säule):

Nachweisbare Mengen an Fraktion F 3 B im Reaktionsgemisch in % der ursprünglich vorhandenen Menge.

a) nach Oxydation mit Peressigsäure	0
b) nach 1stdg. Reduktion mit LiAlH ₄ bei 35° C	10
c) nach weiterer 1stdg. Reduktion mit LiAlH ₄ bei 95° C	90