

Über die Zusammensetzung einer mittleren Siedefraktion des Seefelder Schieferöls*

Von

M. Pailer und E. Simonitsch

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Februar 1967)

Eine mittlere Siedefraktion des stark schwefelhaltigen Seefelder Schieferöles wurde aufgetrennt in nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, einkernige Aromaten und Thioäther sowie zweikernige Aromaten. Daraus wurden Thionaphthene (nach Oxydation zu Sulfonen) weiter abgetrennt. Es konnten elf Thionaphthenhomologe nachgewiesen werden. Die quantitative Zusammensetzung der Fraktion wird angegeben.

Die Gaschromatographie von Thionaphthenen und Naphthalinen sowie die Papierchromatographie von Thionaphthensulfonen wird ausführlich beschrieben.

Der in Seefeld in Tirol gewonnene Ölschiefer, aber auch andere derartige Vorkommen, wie das in Wallgau in Bayern, am Achensee, im Kanton Tessin (Schweiz), in Oberitalien und Südfrankreich, liefern beim Schwelen Öle, die sich durch ihren hohen Gehalt (10—14%) an organisch gebundenem Schwefel auszeichnen. Wegen ihrer pharmazeutischen Verwendung zeigte man schon länger für die Zusammensetzung dieser schwefelhaltigen Öle, besonders für die darin vorkommenden Aromaten, lebhaftes Interesse.

Scheibler hat, 1915 beginnend, in drei Arbeiten^{1a} über Untersuchungen zur Abtrennung und Charakterisierung von Schwefelaromaten aus solchen Ölen, darunter auch aus Seefelder Schieferöl, berichtet. Zur Abtrennung von anderen

* Diese Untersuchung wurde 1960—1962 in Zusammenarbeit mit der Ichthyol-Gesellschaft durchgeführt,

^{1a} *H. Scheibler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1815 (1915); **49**, 2595 (1916); **52**, 1903 (1919).

Verbindungen, vor allem aber von nicht schwefelhaltigen Aromaten machte sich *Scheibler* die Fähigkeit von Thiophenen zunutze, einerseits mit Quecksilbersalzen rascher zu reagieren, andererseits mit Acetylchlorid und AlCl_3 leichter Methylketone zu liefern. So gelang ihm die Abtrennung von 3-*n*-Propyl- und 2-Isopropyl-thiophen, die er durch Vergleich der *p*-Nitrophenylhydrazone der Acetylverbindungen mit den synthetischen Verbindungen eindeutig identifizieren konnte, aus dem Seefelder Schieferöl. Im Achenseeöl konnte er dann auch, gemeinsam mit *Rettig*^{1b}, 2-*n*-Butylthiophen in gleicher Weise nachweisen*.

*Reichert*² hat dann 1938 das Vorhandensein von Äthyl- und Dimethylthiophenen im bayrischen Karwendelöl wahrscheinlich gemacht. 1940 haben *Steinkopf* und *Nitschke*³ eine umfassendere Untersuchung über die im Karwendelöl vorkommenden Thiophene veröffentlicht.

Das Öl wurde in einen wasserdampfflüchtigen und einen mit Wasserdampf nichtflüchtigen Anteil getrennt, nachdem es vorher mit Schwefelsäure und Natronlauge ausgeschüttelt und mit Natrium behandelt worden war. Die beiden Öle wurden dann fraktioniert destilliert, wobei keine Auftrennung in schwefelreiche und schwefelarme Fraktionen erreicht werden konnte. Aus den Fraktionen ließen sich aber durch Darstellung von Quecksilberverbindungen oder durch Umsetzung mit Acetylchlorid und SnCl_4 einige Thiophenhomologe abtrennen.

So fanden die Autoren in den wasserdampfflüchtigen Fraktionen 2-Methyl-, 3-Methyl-, 2,3-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl-, 2-Äthyl- und 3-Äthylthiophen. Aus dem nicht mit Wasserdampf flüchtigen Öl konnten sie durch Pikratfällung Thionaphthen und wahrscheinlich α - und β -Methylnaphthalin sowie ein nicht näher bestimmtes Dimethylthionaphthen isolieren.

Eine Reihe von Thiophenhomologen, und zwar 2-*n*-Propyl-, 3-*n*-Propyl-, 2,3,5-Trimethyl-, 3-*n*-Butylthiophen, sowie Thionaphthen wurde von *Heller*⁴ im Seefelder Schieferöl nachgewiesen. An S-freien Aromaten konnte er Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol), Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol) und Naphthalin identifizieren.

Alle diese Untersuchungen wurden ohne moderne Trennmethoden durchgeführt und nur ganz bestimmte Verbindungen wurden mehr oder weniger zufällig auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften isoliert und identifiziert.

Da die Verbindungen nicht quantitativ erfaßt werden konnten, war es nicht möglich festzustellen, ob sie wesentliche Bestandteile des Schieferöls sind oder darin nur in geringer Menge vorkommen.

* Der Seefelder Ölschiefer wird in einer geologischen Schicht gefunden, die auch in anderen Teilen des Karwendelgebirges zutage tritt und dort früher abgebaut wurde. Dazu gehören die Vorkommen beim Achensee und bei Wallgau in Bayern.

^{1b} *H. Scheibler* und *F. Rettig*, Ber. dt. chem. Ges. **59**, 1198 (1926).

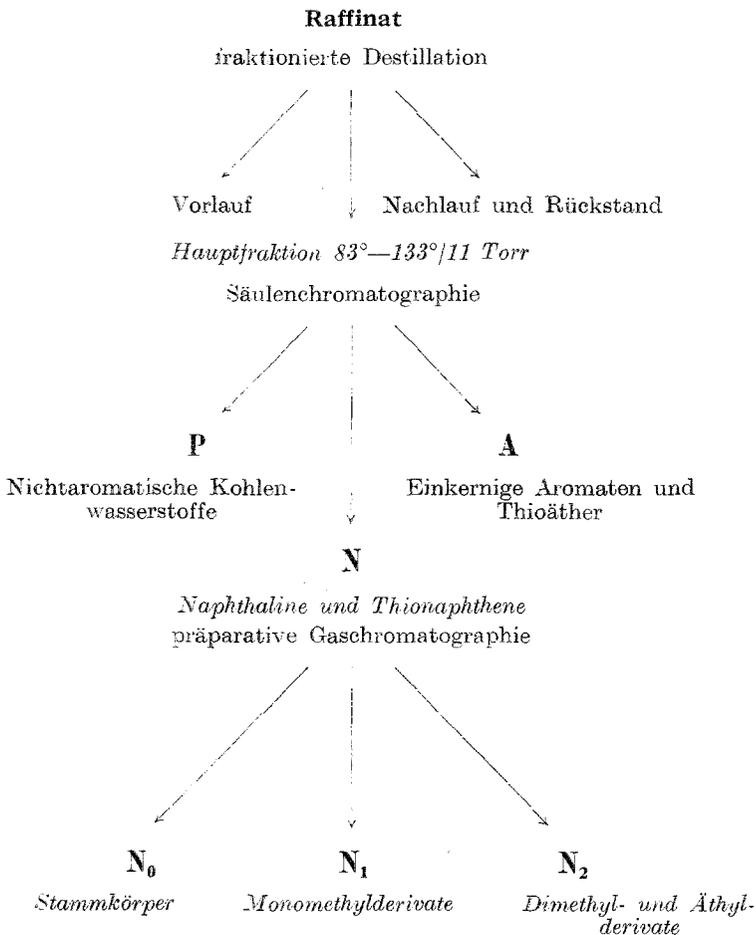
² *B. Reichert*, Arch. Pharmaz. **276**, 316 (1938).

³ *W. Steinkopf* und *W. Nitschke*, Arch. Pharmaz. **278**, 360 (1940).

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

Kürzlich haben wir über Arbeiten berichtet⁵, die die Abtrennung und Untersuchung der Thioätherfraktion des Seefelder Schieferöls zum Ziel hatten. Es konnte gezeigt werden, daß solche Thioäther vor allem in Form cyclischer Verbindungen vom Typ des Cyclopentamethylensulfids (und dessen Homologen) vorliegen, und daß diese Thioäther nur einen unbedeutenden Teil des Öls ausmachen; sie bedingen aber den typischen Geruch dieser Öle. Mit der Untersuchung der in diesem Öl vorkommenden Aromaten, besonders der Schwefelaromaten, haben wir uns in letzter Zeit ebenfalls eingehend beschäftigt.

Schematische Darstellung der Auftrennung des Schieferöls



⁵ M. Pailer, W. Oesterreicher und E. Simonitsch, *Mh. Chem.* **96**, 1377 (1965).

In der vorliegenden Arbeit soll nun über die systematische Untersuchung der Aromaten, besonders der Schwefelaromaten, in einer bestimmten Siedefraktion unter Anwendung von Gaschromatographie und anderer chromatographischer Methoden berichtet werden.

Wir haben eine Siedefraktion des Seefelder Schieferöls in mehrere Substanzgruppen aufgetrennt und davon vorerst die Gruppe der kondensierten Aromaten näher untersucht.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Öl verwendet, das uns die Ichthyol-Gesellschaft, Seefeld, zur Verfügung gestellt hatte und das ein Raffinat darstellte. Die Siedefraktion des Rohöls bis 280° wurde in Seefeld mit 70proz. Schwefelsäure, verd. Lauge, Wasser und schließlich mit etwas Bleicherde behandelt. Es enthält keine O- und N-Verbindungen und die Schwefelverbindungen sind ausschließlich Heterocyclen und Thioäther.

Das Öl wurde in einem Kolben mit 30 cm langer Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Die Fraktionen wurden so geschnitten, daß in der Hauptfraktion (83—133°/11 Torr) Verbindungen mit dem Siedepunkt des Naphthalins und seiner niederen Homologen enthalten waren. (Der Verlauf der Destillation ist aus Tab. 1 ersichtlich.)

Tabelle 1. Verlauf der fraktionierten Destillation des Ausgangsöles

| | | |
|---------------|------------------|-------|
| Vorlauf I | 65—150°/760 Torr | 8,5% |
| Vorlauf II | bis 83°/11 Torr | 15 % |
| Hauptfraktion | 83—133°/11 Torr | 36 % |
| Nachlauf | bis 135°/1 Torr | 28 % |
| Rückstand | | 12,5% |

Diese Siedefraktion wurde nun durch Säulenchromatographie in Paraffine (P), einkernige (A) und zweikernige Aromaten (N) getrennt. Die erste Trennung erfolgte auf einer Silicagelsäule. Der Verlauf der Trennung wurde gaschromatographisch verfolgt und ist aus der Elutionskurve (Abb. 1) ersichtlich. Jede der drei Fraktionen wurde durch neuerliche Säulenchromatographie auf Silicagel und Aluminiumoxid weiter gereinigt. Die Fraktion (P) zeigt keine UV-Absorption in dem für Aromaten charakteristischen Bereich und auch das Gaschromatogramm spricht, wie später gezeigt wird, für die Abwesenheit von Aromaten. Diese Fraktion ist außerdem schwefelfrei. Sie besteht daher nur aus nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die zweite Fraktion (A) zeigt die typische UV-Absorptionskurve von Benzolderivaten. Das Gaschromatogramm weist zahlreiche Zacken auf, die, wie später ausgeführt wird, im Bereich der einkernigen Aromaten liegen. Sie enthält 13,6% Schwefel und besteht im wesentlichen aus

Benzol- und Thiophenhomologen. Von diesen einkernigen Aromaten sind, wie eingangs zitiert wurde, einige von anderen Autoren bereits isoliert und charakterisiert worden. In dieser Fraktion sind auch die von uns bereits untersuchten Thioäther enthalten. Sie wurde daher vorerst nicht näher untersucht.

Die dritte Fraktion (N) hat das für kondensierte Aromaten typische, stark gegliederte UV-Spektrum. Auf Grund des Siedebereiches können in dieser Fraktion nur Aromaten mit zwei Kernen (Naphthalin und Thio-

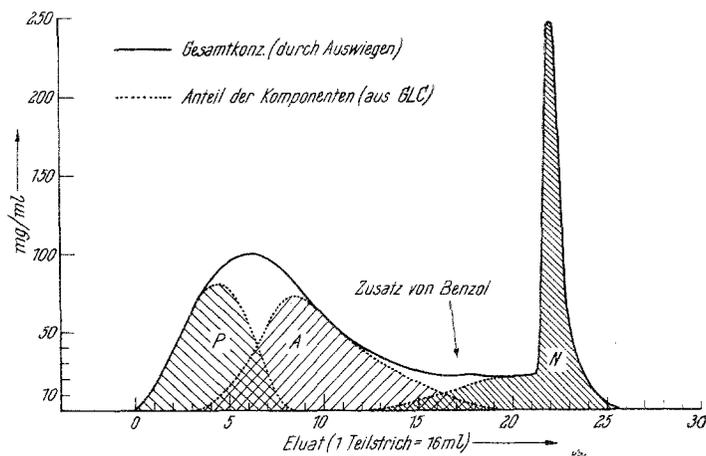


Abb. 1. Elutionskurve des Säulenchromatogramms. Säule: 3 cm \varnothing , 48 cm lang; SiO_2 (Merck) 8^h bei 150° getrocknet; 20 g Öl in 20 ml Hexan aufgetragen. Es wurde mit 250 ml Hexan und dann mit Benzol eluiert. Nach jeder Fraktion zu 15 ml wurde 1 ml Eluat abgedampft, der Rückstand gewogen und gaschromatographisch analysiert

phene), aber keine dreikernigen enthalten sein. Die Fraktion enthält 16% Schwefel, so daß der Anteil an Naphthalin und Naphthalinhomologen nur gering sein kann (z. B. hat Thionaphthen 23,9% Schwefel). Das Gaschromatogramm dieser Fraktion der kondensierten, zweikernigen Aromaten zeigte zahlreiche Banden, von denen sich einige bestimmten Naphthalin- und Thionaphthenhomologen sicher zuordnen ließen.

Für die Gaschromatographie, die im einzelnen noch näher beschrieben wird, wurden von uns zwei verschiedene Säulentypen verwendet. Auf der nichtselektiven Säule (mit Silikon als flüssiger Phase) wurden isomere Kohlenwasserstoffe nicht getrennt; die Thionaphthenhomologen erschienen im Gaschromatogramm an der gleichen Stelle wie die ihnen entsprechenden Naphthalinverbindungen. Die dritte Fraktion (N) gab auf der „nichtselektiven Säule“ ein Gaschromatogramm mit Banden der Homologen von 0 bis 3 C-Atomen in der Seitenkette. Es erfolgt also die Trennung nur auf Grund der Anzahl der in den Seitenketten vorhandenen Kohlenstoffatome, und zwar unabhängig davon, ob der Grundkörper

Naphthalin oder Thionaphthen ist und unabhängig von der Art der Substitution (siehe dazu Abb. 4).

Die homologe Reihe der isomeren Naphthaline und Thionaphthene wurde gaschromatographisch präparativ aufgetrennt. Es wurden vier Fraktionen aufgefangen ($N_0 - N_3$). Die erste Fraktion (N_0) enthält die beiden Stammkörper Naphthalin und Thionaphthen, die zweite Fraktion (N_1) die isomeren Monomethyl-derivate, die dritte Fraktion (N_2) enthält die Äthyl- und Dimethylverbindungen und die vierte Fraktion (N_3) die Homologen mit 3 Kohlenstoffatomen in den Seitenketten (*n*- und *iso*-Propyl, Methyl-äthyl und Trimethyl). Diese vierte Fraktion war mengenmäßig unbedeutend und wurde, da sie als Hauptmenge im Nachlauf der fraktionierten Destillation zu erwarten ist, vorerst nicht näher untersucht. (Aus dem Verhältnis der Peakflächen des Gaschromatogrammes berechnet sich die Zusammensetzung zu N_0 13%, N_1 36%, N_2 51%.)

Die ersten drei Fraktionen ($N_0 - N_2$) wurden gaschromatographisch mit einer selektiven Säule weiter untersucht. Diese Säule (mit Reoplex) erlaubt, im Gegensatz zur nichtselektiven Säule, die Trennung der Thionaphthene von den analogen Naphthalinderivaten und außerdem ermöglicht sie weitgehend die Trennung von Isomeren. Die Fraktion (N_0) zeigt nur zwei Banden, die genau Naphthalin und Thionaphthen in einem Verhältnis 40 : 60 entsprechen. Durch Oxydation zum Dioxid und Vergleich mit einem synthetischen Präparat wurde die Identität des Thionaphthens weiter gesichert.

Die Fraktion N_1 zeigt auf dieser selektiven Säule ein Gaschromatogramm mit einer Reihe von Banden. Durch Vergleich mit dem Gaschromatogramm der beiden Monomethylnaphthaline und aller sechs Monomethylthionaphthene ließen sich bereits einige dieser Banden sicher zuordnen (siehe Interpretation der Abb. 4).

Diese Fraktion (N_1) wurde auch mit Peressigsäure behandelt, wobei die Thionaphthene zu den Dioxiden oxydiert werden, die sich dann von den Monomethylnaphthalinen leicht abtrennen lassen. Beide Monomethylnaphthaline sind im Gaschromatogramm eindeutig nachgewiesen, das Gemisch wurde daher nicht weiter untersucht.

Die Dioxide der Monomethylthionaphthene lassen sich papierchromatographisch trennen. Hierüber wird in einem eigenen Abschnitt nachfolgend ausführlich berichtet.

Es konnten alle Monomethylverbindungen bis auf das 5-Methylthionaphthen nachgewiesen werden, und zwar als Hauptmengen das 2- und das 4-Methylthionaphthen.

Diese Dioxide der Fraktion N_1 wurden durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen auf einer Säule präparativ getrennt (dieses Verfahren wird später noch beschrieben). Es wurden zwei Isomere in kristallisierter Form gewonnen und durch Mischschmelzpunkt mit synthetischen Ver-

bindungen identifiziert: 2-Methylthionaphthendioxid und 4-Methylthionaphthendioxid. Das 7-Methylisomere war papierchromatographisch einheitlich, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die Fraktion N_2 zeigt auf der selektiven Säule ein Gaschromatogramm, aus dem auf eine Haupt- und mehrere Nebenmengen geschlossen werden kann. Da nicht alle theoretisch möglichen Äthyl- und Dimethylnaphthaline und Thionaphthene als Vergleichssubstanzen zugänglich waren, konnten die Peaks nicht zugeordnet werden. Die Thionaphthendioxide dieser Fraktion zeigten am Papierchromatogramm eine Hauptmenge, zahlreiche Nebenmengen und Spuren (siehe Abb. 5). Nach präparativer Trennung auf der Verteilungssäule konnten drei Komponenten des Gemisches in kristallisierter Form erhalten werden. Davon ließen sich durch Mischschmelzpunkt identifizieren: 2,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethylthionaphthendioxid. Drei Substanzen mit großem R_f -Wert konnten nicht vollständig getrennt werden. Durch Papierchromatographie wurden sie als 2,6-Dimethyl-, 2,7-Dimethyl- und 2-Äthylthionaphthendioxid erkannt.

Das abgetrennte Gemisch der Äthyl- und Dimethylnaphthaline wurde nicht weiter untersucht.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus dem Verlauf der fraktionierten Destillation geht hervor, daß Verbindungen, die unter 220° (Naphthalin) sieden, also sicher keine zweikernigen Aromaten sind, knapp ein Viertel des gesamten Raffinates ausmachen (Vorlauf I und II). In diesen Siedebereich fallen alle bisher aus dem Schieferöl isolierten und charakterisierten Thiophene, ein weiterer Hinweis, daß diese Thiophene nur einen Bruchteil dieses Öls ausmachen.

Die untersuchte Hauptfraktion, die Naphthalin, Thionaphthen und deren niedere Homologe enthält, beträgt ein Drittel des Raffinates. Sie besteht aus nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen, Thioäthern, einkernigen Aromaten und zweikernigen kondensierten Aromaten. Den Hauptteil der Fraktion stellen die zweikernigen Aromaten mit 41% dar, einkernige Aromaten und Thioäther zusammen betragen 35%, die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe 24%; der Anteil der Naphthaline ist gering (9%). Die Thionaphthene, 32% der untersuchten Siedefraktion, enthalten mehr als die Hälfte (58%) des Schwefels. Es konnten 6 Thionaphthene in Form ihrer Derivate kristallisiert isoliert und davon 5 identifiziert werden: Thionaphthen, 2-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 3,5-Dimethylthionaphthen. Sechs weitere Thionaphthene konnten zwar nicht in Form kristallisierter Derivate erhalten werden, sie wurden aber durch ihre R_f -Werte charakterisiert. Es sind dies 3-, 6-, 7-Monomethylthionaphthen, 2,6-, 2,7-Dimethylthionaphthen und 2-Äthylthionaphthen. Insgesamt konnten also 11 verschiedene Thionaphthene nachgewiesen werden.

Hauptkomponente ist das 2,4-Dimethylthionaphthen, gefolgt vom 2- und 4-Monomethylthionaphthen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Fraktion, welche die niederen Thiophene enthält, ist, wie wir feststellten, ebenso wie die der Thioäther verhältnismäßig gering und macht keineswegs, wie man das immer wieder in der Fachliteratur liest, die Hauptmenge dieses Schieferöls aus. Dagegen ist die Fraktion der Thionaphthene, von denen man bisher nur den Grundkörper und ein nicht näher gekennzeichnetes Dimethylderivat isolieren konnte, ein wesentlicher Bestandteil des Öls. Auf Grund der von uns durchgeführten Untersuchungen ließ sich Tab. 2 aufstellen, die ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung des Raffinates gibt.

Tabelle 2. Zusammensetzung der Hauptfraktion (Sdp.₁₁: 83—133°)

| | |
|-------------------------------------|-------|
| Nichtaromatische Kohlenwasserstoffe | 24 % |
| Einkernige Aromaten und Thioäther | 35 % |
| Naphthalin und Homologe | 9,0% |
| Monomethylthionaphthene | 11,0% |
| Äthyl- und Dimethylthionaphthene | 17,6% |

Aus unseren Untersuchungen geht auch hervor, daß die Schwefelverbindungen ca. 50% des Öles ausmachen. Weiters ließ sich feststellen, daß offensichtlich bei den Thionaphthenen bestimmte C-Atome bevorzugt durch Methylgruppen substituiert sind. So findet man bei den Monomethylthionaphthenen die 2-Methylverbindung als Hauptmenge und die 4-Methylverbindung als Nebenmenge, während die anderen Isomeren nur in kleinen Mengen vorhanden sind, und es stellt das 2,4-Dimethylthionaphthen überhaupt die Hauptkomponente der Thionaphthenfraktion dar.

Gaschromatographie von Thionaphthenhomologen

Über die Gaschromatographie von Thionaphthenhomologen sind erst nach Abschluß unserer Untersuchungen zwei Arbeiten veröffentlicht worden⁶.

Bei unseren Untersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß durch die Schwefelverbindungen die handelsüblichen Wärmeleitfähigkeitszellen angegriffen werden. Es treten nach einiger Zeit durch Korrosion der Lötstellen und Ablagerungen am Hitzdraht Ausfallserscheinungen auf. Wir haben daher eine Meßzelle entwickelt, die ausschließlich aus Glas und

⁶ G. van Zyl und R. A. Koster, *J. org. Chem.* **29**, 3558 (1964); P. Cagniant, P. Faller und D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. France* **1964**, 1525.

Platin besteht, so daß Korrosion nicht möglich ist und Ablagerungen mit rauchender Salpetersäure leicht entfernt werden können. Zur Spannung des Hitzedrahtes wurde eine Spiralfeder aus Glas eingebaut (Abb. 2).

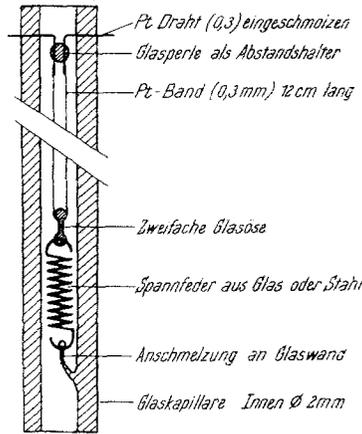


Abb. 2. Selbstgebaute Wärmeleitfähigkeitszelle.
Statt: Pt-Band (0,3 mm), 12 cm lang — lese man: Pt-Band (3 mal 300 μ m), 12 cm lang

Als Säulenmaterial wurden Glasrohre verwendet, die durch einen besonders hitzebeständigen Silikon Schlauch tottraumfrei verbunden wurden. Es wurden Versuche mit Säulen verschiedener Länge und verschiedenen Durch-

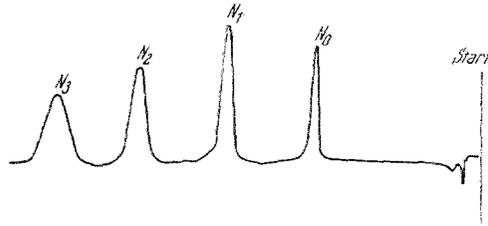


Abb. 3. Gaschromatogramm der Homologen des Naphthalins. N_0 = Naphthalin, N_1 = 1-Methylnaphthalin, N_2 = Äthyl-naphthalin, N_3 = n-Propylnaphthalin. 25% Siliconöl auf Sterchamol, 280 cm Säulenlänge, 2 mm \varnothing , 200° C

messers durchgeführt. Die beste Trennwirkung erzielten wir mit einer Säule von 2 mm Innendurchmesser und 6 m Länge. Dabei konnten noch 8 μ g pro Komponente gut nachgewiesen werden. Es wurden zwei verschiedenartige Typen flüssiger Phasen verwendet: Als nichtselektive flüssige Phase Silikonöl, und als selektive Phasen Polyester von Glykolen mit Dicarbonsäuren. Die nichtselektive Säule trennt Kohlenwasserstoffe mit dem gleichen Grundgerüst im wesentlichen nach der Anzahl der C-Atome. Die Versuchsbedingungen der Gaschromatographie wurden so gewählt, daß die Glieder der homologen Reihe Naphthalin, Methyl-, Äthyl- und Propylnaphthalin gut nebeneinander nachgewiesen werden konnten (Abb. 3). Unter diesen Bedingungen werden z. B. die Dekaline vom Tetralin und Naphthalin getrennt. Es erfolgte jedoch keine Trennung des Thionaphthens vom Naphthalin bzw. der einander entsprechenden Homologen. Es konnte so auch keine Trennung der Isomeren

festgestellt werden. Erst bei sehr großer Säulenlänge ist ein geringfügiger Unterschied in den Retentionszeiten von Isomeren zu beobachten. Aber auch dann werden Naphthaline nicht von den analogen Thionaphthenen getrennt.

Hřivnác und *Janák*⁷ haben gezeigt, daß sich auf der selektiven Phase Reoplex 400 (Polypropylynglykoladipat, Fa. Geigy) Benzol gut von Thiophen und Naphthalin von Thionaphthen trennen läßt. Dieser Effekt wurde begründet durch verschiedene Wechselwirkung der stationären Phase mit den π -Elektronen der aromatischen Systeme.

Wir konnten nun diese Gesetzmäßigkeit bestätigen. Ebenso zeigten die homologen Naphthaline kleinere Retentionszeiten als die analogen Thionaphthene. Darüber hinaus erwiesen sich Polyester vom Typ des Reoplex zur Trennung von Isomeren geeignet. Schon bei Verwendung von kurzen Säulen konnten neben Naphthalin und Thionaphthen die beiden Methylnaphthaline getrennt werden. Die Leistungsfähigkeit einer langen Säule geht aus der Abb. 4 hervor, durch welche gezeigt wird, daß sich von den 6 Monomethylthionaphthenen 3 nebeneinander und neben den beiden Methylnaphthalinen nachweisen lassen. Besonders gut werden auf dieser selektiven Phase folgende Verbindungsklassen gleicher C-Anzahl voneinander getrennt: Paraffine, einkernige Aromaten und zweikernige Aromaten. Dieses Verhalten konnte für die Charakterisierung der einzelnen Fraktionen bei der Säulenchromatographie erfolgreich angewendet werden.

Apiezonfett zeigt als flüssige Phase eine Trennwirkung, die zwischen Siliconöl und den selektiven Polyestern liegt. Isomere werden vor allem bei den Dimethyl-Derivaten recht gut getrennt, doch fallen die Thionaphthene mit den analogen Naphthalinen zusammen (siehe Tab. 3).

Zur präparativen Trennung wurden gerade Glasrohre mit 1 cm Innendurchmesser verwendet, die am Ende zu gebogenen, kurzen Kapillaren ausgezogen waren. Acht solcher Säulen mit einer Gesamtlänge von 4 m wurden miteinander mit Silikonschläuchen Glas an Glas verbunden. Die Säulenlänge war so gewählt, daß bei voller Belastung die Glieder der homologen Reihe gut getrennt wurden.

Als Säulenkopf für das Einbringen der Substanz diente ein heizbarer Aluminiumblock, der so beschaffen war, daß sofortige Verdampfung der Probe erfolgte⁸. Es konnten auf einmal bis zu 250 mg aufgebracht werden. Als Werkstoff wurde mit Absicht Aluminium verwendet, um eventuelle Reaktionen der Schwefelverbindungen mit dem Metall des Säulenkopfes auszuschließen. Die gesamte Substanz wurde am Ende der Säule durch die Wärmeleitfähigkeitszelle geleitet und in einer mit Alkohol und Kohlensäure gekühlten Vorlage, entsprechend dem laufenden Chromatogramm, in Fraktionen aufgefangen. Die nachfolgend zur Kontrolle aufgenommenen Gaschromatogramme der einzelnen Fraktionen zeigten, daß die Trennung vollständig verlaufen und daß keinerlei Zersetzung eingetreten war.

⁷ *M. Hřivnác* und *J. Janák*, Chem. and Ind. **1960**, 930; J. Chromatogr. **3**, 297 (1960).

⁸ *W. Oesterreicher*, Diss. Univ. Wien, 1964.

Tabelle 3. t_R -Werte der Thionaphthen- und Naphthalinhomologen⁹
Berechnet mit Thionaphthen = 1,00 und Luft = 0,00

| Thionaphthene | A | B | C | Naphthaline | A | B | C | | |
|---------------|------------|------|------|-------------|--|------|------|------|------|
| Monomethyl- | 2 | 1,27 | 1,2 | 1,55 | | 0,83 | 0,8 | 1,0 | |
| | 3 | 1,48 | 1,4 | 1,75 | 1 | 1,37 | 1,25 | 1,75 | |
| | 4 | 1,53 | 1,4 | 1,75 | 2 | 1,20 | 1,1 | 1,6 | |
| | 5 | 1,44 | 1,35 | 1,65 | Mono- äthyl- | 1 | — | 1,35 | 2,4 |
| | 6 | 1,46 | 1,35 | 1,65 | | 2 | — | 1,35 | 2,4 |
| | 7 | 1,30 | 1,2 | 1,55 | Dimethyl- | 1,2 | — | 2,1 | 3,35 |
| | Monoäthyl- | 2 | 1,67 | 1,5 | | 2,3 | 1,3 | — | 1,7 |
| 3 | | 1,88 | 1,65 | 2,5 | | 1,5 | — | 1,9 | 3,1 |
| 4 | | — | 1,7 | 2,4 | | 1,6 | — | 1,65 | 2,8 |
| 5 | | — | 1,7 | 2,45 | | 1,7 | — | 1,6 | 2,65 |
| 6 | | — | 1,65 | 2,4 | | 1,8 | — | 2,45 | 3,7 |
| 7 | | — | 1,45 | 2,15 | | 2,3 | — | 1,9 | 3,05 |
| | | 2,3 | 2,07 | 1,85 | 2,8 | 2,6 | — | 1,45 | 2,55 |
| Dimethyl- | 2,4 | 1,95 | 1,7 | 2,6 | 2,7 | — | 1,45 | 2,55 | |
| | 2,5 | 1,81 | 1,6 | 2,45 | A: Reoplex 400 auf Sterchamol (25%), 200°, 280 cm lang. | | | | |
| | 2,6 | 1,80 | 1,55 | 2,4 | B: Diäthylenglykolsuccinat-Polyester auf Chromosorb W (30%), 200°, 90 cm lang. | | | | |
| | 2,7 | 1,67 | 1,5 | 2,2 | C: Apiezon M auf Celite (30%), 200°, 90 cm lang. | | | | |
| | 3,5 | 2,10 | 1,85 | 2,55 | | | | | |
| | 3,6 | 2,08 | 1,85 | 2,6 | | | | | |
| | 3,7 | 2,09 | 1,7 | 2,4 | | | | | |
| 4,7 | 1,96 | 1,7 | 2,35 | | | | | | |
| 5,7 | 1,88 | 1,65 | 2,25 | | | | | | |
| 6,7 | 2,26 | 2,0 | 2,65 | | | | | | |

Diskussion des Trennvermögens der selektiven Säule

Die Stammkörper werden auf den kurzen selektiven Säulen vollständig getrennt. Die Retentionszeiten erlauben bei den im Schieferöl vorkommenden Substanzen nach Vortrennung auf einer Siliconsäule eine eindeutige Identifizierung, da alle anderen Verbindungen, die auf der nicht selektiven Säule zusammen mit Naphthalin und Thionaphthen als N_0 geschnitten werden können, auf der selektiven Säule wesentlich kürzere Retentionszeiten haben.

Von den 8 Monomethylderivaten haben nur 5- und 6-Methylthionaphthen fast die gleichen t_R -Werte, doch lassen sich bei üblichen Säulenlängen nur 5 nebeneinander nachweisen. Die Peaks für α -Methyl-, β -Methylnaphthalin und 4-Methylthionaphthen sind für deren Vorkommen in der N_1 -Fraktion beweisend. Die Peaks der Paare 2-Methyl- und 7-Methylthionaphthen sowie 6-Methyl- und 5-Methylthionaphthen fallen praktisch zusammen. Die dem 4-Methyl- und 6-Methylthionaphthen entspre-

⁹ Siehe auch: *M. Van d. Stricht* und *J. Van Rysselberge*, *J. Gaschromat.* **1**, (8), 29 (1963). *F. J. Kabot* und *L. S. Ettre*, *Anal. Chem.* **36**, 250 (1964).

chenden Peaks liegen sehr nahe beisammen, sind aber, wenn kein 3-Methyl-derivat vorhanden ist, noch gut getrennt. Das 3-Methylthionaphthen läßt sich nicht neben 4-Methyl- und 6-Methylthionaphthen nachweisen, ist aber neben dem 5-Isomeren erkennbar.

Von den Homologen mit zwei Kohlenstoffatomen in den Seitenketten konnten wohl alle Äthylderivate, nicht aber alle Dimethylderivate untersucht werden. Nur wenige Paare haben gleichen t_R -Wert, so daß auf einer langen Säule eine gute Trennung von vielen Isomeren möglich ist. Dabei zeigen die 2-substituierten Thionaphthene kleine, die in Stellung 3 substituierten Verbindungen große t_R -Werte (Tab. 3).

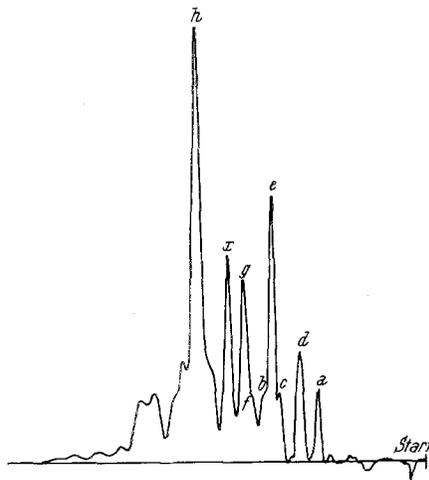


Abb. 4. Gaschromatogramm der Fraktion der zweikernigen kondensierten Aromaten aus dem Schieferöl. 10% Reoplex 400 auf Sterchanol (0,3—0,5), 2 mm \varnothing ; 5,4 m Säulenlänge, 200° C.

Interpretation der Abb. 4

Auf Grund der erfolgten Erläuterungen lassen sich im Gaschromatogramm der säulenchromatographisch erhaltenen Fraktion N ohne weiteres zuordnen:

- a) Naphthalin
- b) β -Methylnaphthalin
- c) α -Methylnaphthalin
- d) Thionaphthen
- e) 2- und 7-Monomethylthionaphthen
(Das Papierchromatogramm zeigt, daß nur sehr wenig 7-Methylthionaphthen vorhanden ist.)
- f) 6-Methylthionaphthen
(da im Papierchromatogramm kein 5-Methylthionaphthen nachweisbar)

- g) 4-Methylthionaphthen
(die im Papierchromatogramm aufscheinende Spur von 3-Methylthionaphthen wird hier nicht aufgelöst)
- h) Auf Grund der Ergebnisse der Oxydation der Fraktion N₂ zu den Dioxiden und deren analytischer Auftrennung entspricht dieser Peak, der genau die Retentionszeit des 2,4-Dimethylthionaphthens hat, zumindest in der Hauptsache dieser Substanz. Andere Thionaphthene und Naphthaline können höchstens in kleinen Mengen an dieser Stelle des Chromatogramms erscheinen. Die anderen Peaks, insbesondere die Nebenmenge X, konnten nicht zugeordnet werden.

Papierchromatographie der Thionaphthendioxide

Über die chromatographische Trennung von Thionaphthendioxiden (und unseres Wissens auch über die Trennung der Sulfone von aliphatischen Thioäthern) war bis zu Beginn unserer Untersuchungen auf dem Schieferölgebiet vor einigen Jahren nichts bekannt. Im Zusammenhang mit Synthesen verschiedener Thionaphthenhomologen, die der eine von uns (*M. P.*) gemeinsam mit *E. Romberger*¹⁰ durchgeführt hat, wurden auch die Dioxide dieser Verbindungen hergestellt und papierchromatographisch charakterisiert. Die Trennwirkung des damals verwendeten Lösungsmittelgemisches zeigte sich allerdings als unzureichend für die Untersuchung des aus sehr vielen Komponenten zusammengesetzten Thionaphthen-gemisches aus dem Schieferöl. Nach verschiedenen Vorversuchen unter zahlreichen anderen Bedingungen erwies sich dann die Verwendung von imprägniertem Papier (0,5 g Formamid für 100 cm²) für die Chromatographie der Thionaphthendioxide als besonders geeignet.

Als Laufmittel für die Trennung der höheren Homologen ist am besten Cyclohexan zu verwenden. Die etwas weniger hydrophoben Monomethyl-derivate werden mit Benzol—Cyclohexan 1 : 3 oder CCl₄ gut getrennt. Es sind allerdings für die Durchlaufchromatogramme wegen der kleinen *R_f*-Werte der Verbindungen lange Laufzeiten (bis zu 40 Stdn.) erforderlich. Diese bedingen natürlich die bekannten Schwierigkeiten, die mit der Sättigung und Thermostatierung zusammenhängen. Nach dem Trocknen der Chromatogramme bei 110° wurden die Substanzen durch Sprühen mit KMnO₄-Lösung nachgewiesen. Die Verwendung von imprägniertem Papier erforderte auch eine andere Zusammensetzung des Sprühreagens als in der vorher zitierten Arbeit angegeben wurde. Die Sprühlösung bestand aus einer frisch bereiteten Mischung von 30 ml einer 0,33proz., wäßrigen KMnO₄-Lösung, 1 ml 20proz. H₂SO₄ und 30 ml Aceton.

Die *R_{st}*-Werte der Thionaphthendioxide sind in Tab. 4 zusammengestellt. Sie lassen die gleiche Abhängigkeit von der Substitution des Schwefelringes erkennen wie die Retentionszeiten beim Gaschromatogramm der Mono- und Dimethylthionaphthene. Da es sich bei der Papier-

¹⁰ *M. Pailer* und *E. Romberger*, *Mh. Chem.* **91**, 1070 (1960).

Tabelle 4. R_{st} -Werte der Papierchromatographie von Thionaphthensulfonen

| Monomethyl-Thionaphthendioxide: | Dimethyl- und Äthyl-Thionaphthendioxide: |
|---|---|
| Laufmittel: Benzol/Cyclohexan 1 : 3 | Laufmittel: Cyclohexan |
| Durchlaufchromatogramm: R_{st} -Wert, bez. auf 2-Methylderivat = 1,00 | Durchlaufchromatogramm: R_{st} -Wert, bez. auf 2,7-Dimethylderivat = 1,00. |
| | 2-Methylthionaphthendioxid, die Bezugssubstanz des Systems Benzol/Cyclohexan (1 : 3), hat hier den R_{st} -Wert 0,41. |
| 2-Methyl 1,00 | 2,3-Dimethyl 0,54 |
| 3- „ 0,26 | 2,4- „ 0,71 |
| 4- „ 0,37 | 2,5- „ 0,69 |
| 5- „ 0,37 | 2,6- „ 0,81 |
| 6- „ 0,49 | 2,7- „ 1,00 |
| 7- „ 0,73 | 3,5- „ 0,28 |
| | 3,6- „ 0,19 |
| | 4,7- „ 0,59 |
| | 5,7- „ 0,57 |
| | 6,7- „ 0,55 |
| | 2-Äthyl 0,91 |
| | 3-Äthyl 0,37 |

Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043 b Mgl, imprägniert mit 0,5 g Formamid/100 cm² (das Papier wird durch eine Lösung Formamid/Methanol 2 : 3 gezogen, zwischen Filterpapier abgepreßt und dann 30 Min. an der Luft getrocknet).

chromatographie um einen vom Siedepunkt unabhängigen Verteilungsvorgang handelt, ist diese Gesetzmäßigkeit noch stärker ausgeprägt. 2-Methylthionaphthendioxid hat den größten R_f -Wert, 3-Methylthionaphthendioxid den kleinsten. Alle 2-substituierten Dimethyl- und das 2-Äthyl-Isomere haben sehr hohe R_f -Werte, alle 3-substituierten und das 3-Äthylisomere sehr kleine. Das 2,3-Dimethylderivat liegt wie beim Gaschromatogramm auch hier im Mittelfeld.

Von den Monomethylthionaphthendioxiden haben das 4- und 5-Isomere fast gleiche R_f -Werte. Bei einer Wanderungsstrecke des 2-Methylthionaphthendioxids von 40 cm sind alle Isomeren bis auf das erwähnte Paar sehr gut getrennt. Eine Trennung dieses Paares tritt erst auf, wenn man es bis ans Ende des Papiers (40 cm) laufen läßt.

Von den Dimethylderivaten lassen sich ebenfalls alle 2-substituierten voneinander und vom 2-Äthylderivat trennen bis auf das Paar 2,4-, 2,5-.

Die Reihenfolge der 2-substituierten Dimethylderivate im Chromatogramm ist die gleiche wie bei den Monomethylderivaten:

| | |
|------------------------|--------------------------|
| Dimethylthionaphthen | 2,3, 2,4 + 2,5, 2,6, 1,7 |
| Monomethylthionaphthen | 3, 4 + 5, 6, 7. |

In unserer Testlösung der isomeren Dimethyl- und Äthylthionaphthendioxide konnten wir 8 Isomere nebeneinander nachweisen (Abb. 5).

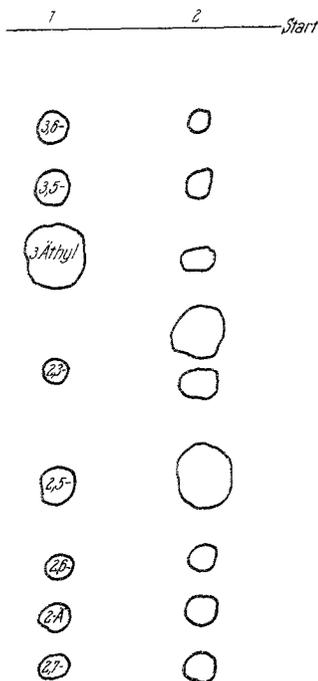


Abb. 5. Papierchromatogramm in Cyclohexan (18 Stdn.) 1. Vergleichssubstanzen
2. Dioxide der Frakt. N₂ aus Schieferöl

Präparative Trennung der Dioxide

Für die präparative Trennung der Dioxide erschien uns die Papierchromatographie wenig geeignet. Wir haben daher versucht, das Verteilungssystem vom Papier auf eine Säule zu übertragen. Gaschromatographisches Trägermaterial (Sterchamol) wurde mit Formamid, der stationären, flüssigen Phase, die sich bei der Papierchromatographie bewährt hat, beladen und in eine Säule gefüllt. Als Laufmittel wurde ebenfalls CCl_4 verwendet. Die Verteilungsstufen waren nicht so zahlreich wie bei gleich langen Papierstreifen. Es mußte daher, um eine brauchbare Trennung zu erzielen, eine entsprechend längere Säule verwendet werden. Wir haben Säulen bis zu 3 m Länge benützt, die bei 1 cm Durchmesser noch immer eine so große Durchflußgeschwindigkeit des Lösungsmittels aufwiesen, daß am Ende des Rohres ein entsprechender Bremspropf aus Asbest eingebaut werden mußte. Die aus dieser Säule eluierten Fraktionen wurden papierchromatographisch zugeordnet. Es ergab sich auf der Säule im Prinzip die gleiche Trennwirkung wie auf dem Papier.