

Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöle, 4. Mitt.*

Von

M. Pailer und H. Begutter

Aus dem Organisch-Chemischen Institut** der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 2. Februar 1972)

Studies of Shale Oils with High Sulphur Content. 4

The analysis of a specified boiling range of a shale oil with high sulphur content is described. Resolution was achieved mainly by chromatographic methods, which are described in detail. In addition, a general procedure for separation was worked out, which was also used in our subsequent investigations. The following classes of compounds were detected or characterized: aliphatics, alkylthiophenes, thionaphthenes, dithienyls and phenylthiophenes.

Es wird die Untersuchung einer bestimmten Siedefraktion eines stark schwefelhaltigen Schieferöles beschrieben. Die Auftrennung erfolgte im wesentlichen mit chromatographischen Methoden, die in dieser Arbeit genauer beschrieben sind. Weiters wurde ein allgemeiner Trenngang erarbeitet, der auch in unseren folgenden Arbeiten verwendet wurde. Nachgewiesen bzw. charakterisiert wurden Aliphaten, alkylsubstituierte Thiophene, Thionaphthene, Dithienyle und Phenylthiophene.

In Fortsetzung unserer früheren Untersuchungen¹⁻³ stark schwefelhaltiger Schieferöle, die durch Verschwelen des sogenannten Ölschiefers, z. B. in Seefeld (Tirol), gewonnen werden, haben wir uns in letzter Zeit mit weiteren, höher siedenden Fraktionen solcher Öle beschäftigt und deren Zusammensetzung weitgehend aufgeklärt. Diese und noch laufende Arbeiten haben das Ziel, ein umfassendes Bild von der Zusammensetzung solcher Öle, besonders in bezug auf die Aromaten, zu geben, welche im wesentlichen die Ausgangsstoffe für die seit vielen Jahrzehnten erzeugten, pharmazeutisch sehr wertvollen Ichthyol-Präparate darstellen. Mit der Untersuchung dieser äußerst komplex zusammengesetzten Öle, die einen Gehalt von 10—14% an organisch gebundenem Schwefel haben, hat man sich bereits vor mehreren Jahrzehnten beschäftigt. Da man

* Die 1., 2. bzw. 3. Mitt. entspricht den Literaturzitaten¹⁻³.

** Neue Anschrift: Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität, A-1090 Wien.

aber diese Arbeiten ohne die in neuerer Zeit entwickelten Trennmethode durchzuführen mußte, waren ihre Ergebnisse für uns bestenfalls als Hinweis zu werten.

Von unserer Arbeitsgruppe wurde in letzter Zeit in drei Arbeiten über die Inhaltsstoffe einer Siedefraktion zwischen 70 und 140°/12 Torr berichtet, und zwar beschäftigt sich die erste dieser Veröffentlichungen mit den Geruchsträgern des Seefelder Schieferöls¹, eine weitere mit der Zusammensetzung einer mittleren Siedefraktion² und die dritte schließlich mit den Basen³. In diesen drei Arbeiten finden sich auch Literaturhinweise auf die oben erwähnten älteren Veröffentlichungen.

Tabelle 1

Fraktion	Sdp. ₁ °C	Anteil %	S-Gehalt %
1	80—90	3,3	15,6
2	90—95	6,3	15,7
3	95—97	6,4	16,1
4	97—100	4,8	15,6
5	100—105	5,6	16,3
6	105—110	6,5	15,7
7	110—115	6,8	16,1
8	115—120	5,6	16,0
9	120—125	6,3	16,0
10	125—130	5,5	16,0
Rückstand	über 130	41,5	—

In den letzten Jahren sind die chromatographischen und spektroskopischen Verfahren wesentlich verfeinert und vervollständigt worden. Diese Aspekte ließen bei der Untersuchung weiterer, höher siedender Fraktionen des Seefelder Schieferöles eine möglichst umfassende Analyse der Inhaltsstoffe erwarten.

Die Untersuchungen wurden mit einem Schieferöl-Raffinat (Bezeichnung: Friedrich 111) durchgeführt, das uns die Österreichische Ichthyolgesellschaft zur Verfügung gestellt hatte. Dieses Öl war frei von sauren und basischen Bestandteilen und wurde von uns zunächst grob fraktioniert, wobei wir nur den Rückstand (alle über 140°/11 Torr siedenden Anteile; 26,2% des eingesetzten Raffinates) für die vorliegende Untersuchung verwendeten.

Der erste Siedeanteil entspricht der von Pailer und Simonitsch² untersuchten Fraktion des Seefelder Schieferöles. Der Destillationsrückstand wurde über eine 50 cm lange Vigreuxkolonne bei 1 Torr destilliert. In Tab. 1 sind die zehn dabei auftretenden Fraktionen mit den Siedintervallen, ihrem prozentuellen Anteil und ihrem S-Gehalt angeführt.

Zur Kontrolle des Destillationsverlaufes wurden die einzelnen Fraktionen auf einer SE-30-Säule gaschromatographisch überprüft.

Die einzelnen Siedefraktionen überschneiden sich etwas, doch konnte die Trennung als zufriedenstellend bezeichnet werden. Sämtliche Fraktionen waren gelbe, langsam nachdunkelnde Öle mit dem typischen Ichthyolgeruch. Bei der gaschromatographischen Analyse auf verschiedensten Säulenmaterialien erwiesen sich diese Siedefraktionen als so komplex, daß ohne weitere Auftrennung einzelne Komponenten nicht identifiziert werden konnten.

Unser Ziel war daher, vorerst einen geeigneten, möglichst universellen Trenngang für alle Unterfraktionen auszuarbeiten. Wir führten eine große Anzahl von Vorversuchen, beginnend bei den klassischen Trennmethoden bis zu modernsten chromatographischen Verfahren durch und stellten schließlich einen Trenngang auf, der mit kleinen Abweichungen für alle Fraktionen anwendbar war.

Zunächst sei über diese Vorversuche berichtet und abschließend das Schema für die Auftrennung beschrieben. Über die Verbindungen, die wir damit in den Destillationsfraktionen 2 und 4 charakterisieren konnten, berichten wir in dieser, über die Zusammensetzung von 7 bzw. 10 in den zwei folgenden Abhandlungen.

1. Gruppentrennung durch Verteilung

Da in dieser Schieferölfraction eine Reihe von höher kondensierten Aromaten zu erwarten war, wurde zuerst eine Gruppentrennung mittels Flüssig—flüssig-Verteilung versucht.

Außer dem System Nitromethan/Cyclohexan testeten wir auch Methanol/Cyclohexan und Propylenecarbonat/Cyclohexan. Es konnte aber damit nur bei der Destillationsfraktion 2 ein Erfolg erzielt werden, wo sich Thionaphthene von Aliphaten und Thiophenen sauber trennen ließen.

Bei den höheren Destillationsfraktionen scheint aber wegen der relativ langen Seitenketten der Aromaten eine chromatographische Gruppentrennung zwischen aliphatischen und aromatischen Verbindungen unter den angewandten Bedingungen nicht mehr möglich zu sein. Ebenso wenig befriedigend verlief auch die Flüssig—flüssig-Verteilungschromatographie auf Säulen und Platten; vielleicht hätte die Gegenstromverteilung zu einer besseren Trennung geführt, sie war aber als Trennoperation für so große Mengen zu aufwendig.

2. Destillation über eine Drehbandkolonne

Als zweite klassische Trennmethode versuchten wir auch die Destillation über eine Drehbandkolonne, die mit einem Teflonband versehen war. Damit wurde wieder nur bei Destillationsfraktion 2 eine gute Trennung erzielt, während bei der Destillation der Fraktion 4 die Höchstbelastungstemperatur der Kolonne (150°/1 mm) erreicht wurde und ein

Schneiden in saubere Fraktionen schwierig war. Einen Fortschritt in dieser Richtung könnte die Verwendung einer Ringspaltkolonne bedeuten. Diese stand uns zu jener Zeit nicht zur Verfügung, wird aber bei der Fortführung dieser Untersuchungen eingesetzt werden.

3. Adsorptionschromatographie

a) *Auf nicht imprägniertem Adsorbens*: Wir stellten fest, daß Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid (Aktivität II—III) oder Kieselgel eine Art Gruppentrennung ermöglicht, wenn man, mit Benzin* oder Cyclohexan beginnend, unter steigendem Zusatz von Benzol, endend mit reinem Benzol, eluiert. Die Verluste lagen bei 10—20%; sie sind auf eine Zersetzung am Adsorbens zurückzuführen, die sich durch Dunkel-färbung der Säule, vor allem unter der Einwirkung von Tageslicht, äußert.

Eine Wiederholung der Chromatographie am gleichen Adsorbens brachte keine weitere Trennung; hingegen zeigte Kieselgelchromatographie nach Aluminiumoxidchromatographie (oder umgekehrt) in einigen Fällen eine zusätzliche Trennwirkung.

Auch nach diesen chromatographischen Trennungen waren die Unterfraktionen für die Aufklärung von Einzelsubstanzen noch zu komplex.

b) *Auf imprägnierten Adsorbentien*: Die Verwendung von imprägnierten Dünnschichtplatten bzw. Trennsäulen — Methoden, die vor allem in den letzten Jahren sehr häufig für die Untersuchung komplexer Gemische angewendet wurden — ließ gute Trennungen erwarten.

Zur Belegung wählten wir einerseits verschiedene anorganische Verbindungen wie $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, HAuCl_4 , FeCl_3 , CoCl_2 , $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, Uranylacetat, NiS , ZnSO_4 , CaSO_4 und AgNO_3 , andererseits reine π -Komplexbildner (Tetracyanäthylen, Trinitrofluorenol, Pikrinsäure, Chloranil) und auch Gaschromatographiephasen, wie Carbowax und Fraktonitril.

Als Träger dienten Aluminiumoxid oder Kieselgel. Aus allen imprägnierten Materialien (es wurde auch die Konzentration an Belegmaterial von 1% bis 10% variiert) wählten wir schließlich nur mit 10% AgNO_3 und mit 10% Pikrinsäure belegtes Kieselgel aus, weil diese beiden Systeme für die weitere Auftrennung am universellsten anwendbar waren. Im übrigen zeigten auch HgCl_2 und HAuCl_4 auf Kieselgel recht gute Trennleistungen, nur waren diese Trennungen mit zu hohen Substanzverlusten verbunden.

4. Gaschromatographie

a) *Analytische Gaschromatographie*: Zuletzt soll noch auf die Gaschromatographie kurz eingegangen werden. In einer früheren Untersuchung von neutralen Schieferöl-inhaltsstoffen² wurde ausschließlich eine Silikon- und eine Reoplex-Säule verwendet. Diese polare Trenn-

* D. i. Petroläther, Siedebereich 60—75°.

säule hat aber als obere Grenztemperatur 200 °C und schied daher für unsere Zwecke aus. Wir verwendeten zur laufenden Kontrolle für sämtliche Gaschromatogramme eine XE-60-Säule (Nitrilsilikon, 50% Nitril), für speziellere Probleme eine OV 225- (Cyanopropylphenylsilikon), die SE-30- und auch die Polyphenyläther- (6-Ring-) Säule. Besonders die XE-60-Säule erwies sich bei sämtlichen Fraktionen als für analytische Zwecke sehr geeignet. Als zusätzliches Reinheitskriterium für die Einheitlichkeit eines GC-Signals wurden erstmals SCOT-Säulen (support coated open tabular columns) der Fa. Perkin Elmer (50 feet, 0,02" Durchmesser) eingesetzt, die eine sehr hohe Anzahl an theoretischen Böden aufwiesen und gegenüber gepackten Säulen eine stark erhöhte Trennleistung zeigten.

b) *Präparative Gaschromatographie*: Die präparative Gaschromatographie bot sich für die endgültige Reindarstellung an. Einerseits waren aber die Substanzverluste trotz Variation der Auffangbedingungen sehr hoch (50%), andererseits blieb die Trennleistung der präparativen Säulen gegenüber den analytischen sehr stark zurück. Wir fanden es daher günstig, präparative Säulen mit analytischer Belegung zu benutzen, wobei bis zu etwa 8 mg Substanz pro Injektion getrennt wurden.

Mit Hilfe eines Mikro-Splitters, der in einen analytischen Gaschromatographen eingebaut worden war, konnten wir aus Gemischen mit genügend strukturierten Gaschromatogrammen kleinste, für die Aufnahme des UV-Spektrums ausreichende Fraktionen erhalten. Als Ergänzung zur Kombination Gaschromatographie—Massenspektrometrie war dies eine weitere große Hilfe bei der Aufklärung von Ölkomponten.

Die Erfahrungen aus allen Vorversuchen zugrunde legend, wurde schließlich ein allgemeiner Trenngang für die Destillationsfraktion 2, 4, 7 und 10 aufgestellt.

Beschreibung des Trennganges

- α) Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Akt. II—III).
- β) Säulenchromatographie an Kieselgel.
- γ) Säulenchromatographie an mit 10% AgNO₃ belegtem Kieselgel.
- δ₂) Säulenchromatographie an mit 10% Pikrinsäure imprägniertem Kieselgel.
- e) Chromatographie auf Kieselgel-Dünnschichtplatten, imprägniert mit Pikrinsäure.
- φ) Präparative Gaschromatographie.

Diese Trennschritte wurden für die Fraktionen 4, 7 und 10 universell verwendet. In den Fällen, in denen eine Auftrennung besonders schwierig erschien, schoben wir noch eine zusätzliche Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Akt. I) bzw. an mit 10% HgCl₂ · 2 H₂O belegtem

Kieselgel ein (Trennschritt δ_1). Für die erste Grobtrennung wurden Chargen von etwa 40 g Öl auf 1,2 bis 1,5 kg Adsorbens aufgetragen und, mit Benzin beginnend, mit steigenden Mengen Benzol und letztlich mit reinem Benzol, eluiert. Die Fraktionen wurden gaschromatographisch auf einer XE-60-Säule kontrolliert; Fraktionen mit gleichem Gaschromatogramm wurden vereinigt.

In den aufeinanderfolgenden Gaschromatogrammen war der Trend zu merken; daß jeweils eine Peakgruppe eluiert wurde, diese dann praktisch verschwand und eine neue anwuchs. Wie wir dann später feststellen konnten, handelt es sich tatsächlich um Verbindungsklassen, die mehr oder weniger gut voneinander getrennt worden waren. So eluierten wir nacheinander Aliphaten, Olefine, einkernige Aromaten (Benzole und Thiophene) mit langen Seitenketten und schließlich zweikernige kondensierte Aromaten und Heterocyclen, wie Naphthaline, Thionaphthene und Thiophthene. Bei den anschließend folgenden Substanzklassen war mit steigender Polarität ein gewisses Verwischen zwischen den einzelnen Fraktionen zu bemerken.

Für die weitere Trennung auf mit Silbernitrat belegtem Kieselgel verwendeten wir fast ausschließlich Stufensäulen verschiedener Größe. Später trennten wir auch auf sehr langen dünnen Säulen. Das Verhältnis von aufgetragener Substanzmenge zu Adsorbens betrug etwa 1 : 100, doch wurde bei großen Mengen häufig versucht, das Verhältnis bis auf 1 : 30 zu senken. Es zeigte sich auch, daß das imprägnierte Adsorbens nur dann reproduzierbare Trennerfolge zeigte, wenn es gealtert war. Dies wurde dadurch erreicht, daß man das belegte Adsorbens in dem zur Chromatographie erforderlichen Lösungsmittel aufgeschlämmt über Nacht stehen ließ. Frisch bereitetes, imprägniertes Kieselgel scheint so oberflächenaktiv zu sein, daß ein Großteil der aufgebrachten Substanzen zersetzt wurde. Als Lösungsmittel für die Chromatographie an AgNO_3 -Kieselgel diente entweder reines Benzin oder Benzin mit 1 bis 10% Benzol; die auf der Säule verbleibenden Substanzen wurden schließlich mit Benzol eluiert. Die Trennwirkung der mit Silbernitrat belegten Kieselgelsäulen hing stark von der genauen Einhaltung der Mengen Benzol im Benzin ab (schon 1 bis 2% mehr Benzol verschlechterte die Trennung erheblich), und es mußte oft sehr langsam mit relativ wenig polaren Lösungsmittelgemischen eluiert werden.

Die Trennung auf mit Pikrinsäure imprägniertem Kieselgel wurde zuerst auf 0,5 mm-Dünnschichtplatten, halbpräparativ, durchgeführt. Auf eine solche Platte (20 × 20 cm) konnten bis zu 150 mg Substanz aufgebracht werden; entwickelt wurde mit reinem Benzin.

Da die Polarität der Verbindungen, vor allem der höher kondensierten Aromaten und Heterocyclen, recht groß war, arbeiteten wir fast ausschließlich in Durchlaufkammern, wobei oft Laufzeiten von etwa 12 Std. nötig

waren. Die mehr oder weniger intensiv braun gefärbten Zonen wurden abgekratzt, die Pikrate mit Aceton vom Kieselgel eluiert und der Pikratkomplex durch Chromatographie auf einer kurzen Aluminiumoxidsäule zerlegt. Die Pikrinsäure blieb am Adsorbens haften, während die aromatischen Verbindungen mit Benzol rasch eluiert werden konnten. Für einige Trennprobleme schien die durch die Platte vorgegebene Laufstrecke von 20 cm zu gering; eine Vergrößerung der Laufstrecke (Verwendung längerer Platten) brachte aber keinen Vorteil.

Wir gingen daher dazu über, sehr lange, dünne Säulen (Durchmesser 1 cm, Länge 1 bis 1,5 m), die mit einem mit 10% Pikrinsäure belegtem Kieselgel gefüllt waren, zu verwenden und erzielten damit neben einer viel besseren Reproduzierbarkeit eine ausgezeichnete Trennwirkung.

In den am wenigsten polaren Unterfraktionen jeder der vier Destillationsfraktionen lagen Aliphaten und Olefine neben kleinen Mengen schwefelhaltiger Substanzen vor; hier bedienten wir uns noch einer zusätzlichen Trennmethode: Durch Ausfrieren der Aceton- oder Aceton-Dichloräthylenlösung wurden jeweils reine Aliphatengemische erhalten, die gaschromatographisch mit authentischem Material verglichen und bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten.

Aufklärung der Konstitution von Inhaltsstoffen der Ölfractionen

Nach dem eben beschriebenen Trenngang gelangten wir fast immer bis zu dem Punkt, an dem die Ölfractionen strukturierte Gaschromatogramme zeigten. Für diese Fälle brachte die Kombination Gaschromatograph—Massenspektrometer einen weiteren Fortschritt, konnten wir doch eine erste Abklärung über die Art der Unterfraktion, die Einheitlichkeit der GC-Signale und schließlich das Molekulargewicht und das C,H,S-Verhältnis der Substanz ablesen. Die Tatsache, daß wir alle Aussagen eines Massenspektrums für sämtliche Komponenten eines Gemisches, ohne vorherige Auftrennung in Einzelsubstanzen, erhalten konnten, war für die Lösung dieser Probleme von entscheidender Bedeutung.

Die massenspektrometrische Fragmentierung lieferte den ersten Hinweis für die Struktur einer Verbindung. Für endgültige Aussagen benötigten wir aber noch zusätzliche Informationen. Dazu erwies sich die Isolierung kleinster Substanzmengen mittels des Mikrosplitters am analytischen Gaschromatographen als sehr geeignete Ergänzung. Nach mehrmaliger Injektion konnte so z. B. genügend Reinsubstanz für ein qualitatives UV-Spektrum gewonnen werden.

Den wesentlichen Fortschritt stellt hier nicht die Methode an sich dar, sondern die Tatsache, daß wir sowohl ein Massenspektrum als auch ein UV-Spektrum jedes Peaks eines Gemisches erhalten konnten, ohne

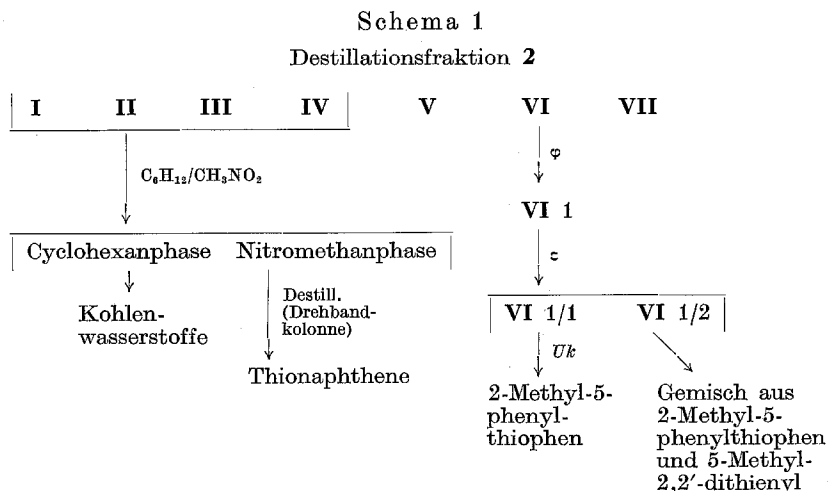
vorher die Reinsubstanzen isolieren zu müssen. Da eben diese Auftrennung in Einzelkomponenten oft ein unlösbares Problem darstellte, wäre ohne die Kombination *GC—MS* und *GC—UV* die systematische Aufklärung so vieler Substanzen oder Verbindungsklassen nicht gelungen.

In den wenigen Fällen, in welchen wir doch Einzelsubstanzen erhalten konnten, stellte natürlich die Kernresonanzspektroskopie die letzte Bestätigung für die Struktur dar. Mit dem NMR-Spektrum war es oft erst möglich, den Substitutionstyp und die Länge der Seitenketten genau festzustellen.

Auf die allgemein üblichen Methoden zur Verknüpfung von Strukturen durch Vergleichssynthese und anschließenden spektroskopischen Vergleich bzw. Vergleich der physikalischen Daten wollen wir hier nicht weiter eingehen. Hingegen möchten wir abschließend die Entschwefelung mit Raney-Nickel erwähnen, eine Methode, die in unserer Arbeitsgruppe schon von *Jiresch*³ bei der Untersuchung von schwefelhaltigen Basen im Schieferöl eingesetzt wurde. Die massenspektroskopische und gaschromatographische Untersuchung der schwefelfreien Folgeprodukte lieferte uns in vielen Fällen zusätzliche Informationen über Struktur, Substitution oder Art der Anellierung.

Trennung der Destillationsfraktion 2

Wir begannen mit der Auftrennung der Destillationsfraktion 2, weil Fraktion 1 nach gaschromatographischer Analyse noch im wesentlichen aus Substanzen bestand, die schon bei der Grobdestillation als Vorlauf abgetrennt wurden. Fraktion 2 wurde (in Portionen) auf Kieselgel mit Benzin als Elutionsmittel in 7 Fraktionen vorgetrennt. Im folgenden Schema 1 ist der Auftrennungsgang skizziert:



Die Fraktionen I bis IV zeigten sehr komplexe Gaschromatogramme; sie wurden daher vereinigt und in Cyclohexan/Nitromethan durch mehrmaliges Ausschütteln und Gegenausschütteln verteilt. Der Abdampfrückstand der Cyclohexanphase lieferte durch Ausfrieren aus acetonischer Lösung ein hellgelbes Öl, das nur 3% Schwefel enthielt und wahrscheinlich hauptsächlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht; auf eine weitere Auftrennung wurde daher verzichtet.

Die Nitromethanphase zeigte ein aufgegliedertes Gaschromatogramm, bestehend aus zwei Hauptkomponenten und mehreren Nebenmengen. Durch zweimalige Destillation über eine Drehbandkolonne (Fa. Normag) konnte jeweils eine der beiden Hauptmengen angereichert werden, wie dem Gaschromatogramm (Kapillarsäule) zu entnehmen war.

Die UV-Spektren dieser Unterfraktionen zeigten alle Absorptionsmaxima eines Thionaphthenspektrums. Von der reinsten Fraktion wurde ein Kernresonanzspektrum aufgenommen, der S-Wert und das Molekulargewicht (*MS*) bestimmt (20,0% S, *MG* 174). Aus diesen Daten konnte der Schluß gezogen werden, daß es sich um ein Gemisch von Äthylmethyl- bzw. Trimethylthionaphthenen handelte. Da von uns schon in einer früheren Arbeit² über Thionaphthene mit C₂- und C₃-Seitenkette in einer Schieferölfraction berichtet worden war, wurden weitere Untersuchungen dieser Unterfraktion unterlassen.

Als nächste Fraktion wurde VI untersucht, die ein sehr aufgegliedertes Gaschromatogramm mit einem Hauptpeak ergab. Dieser wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt; auf einer SCOT-Säule (SE-30) zeigte sich jedoch, daß der Peak nicht einheitlich war, sondern im wesentlichen aus 2 Hauptmengen bestand. Der Schwefelgehalt lag bei 25,8%. Es wurde auf einer mit Pikrinsäure imprägnierten Kieselgelplatte weitergetrennt, wobei in der ersten Zone eine Komponente angereichert war, in der zweiten die beiden Komponenten in etwa gleichen Mengen vorlagen. Die Gaschromatogramme wurden quantitativ ausgewertet und von beiden Fraktionen der Schwefelwert bestimmt. Die rechnerische Auswertung ergab, daß die eine Substanz etwa 20%, die andere ca. 35% S enthalten muß. Da die Fraktionen zur Kristallisation neigten, konnte schließlich durch wiederholtes Umkristallisieren (*Uk*) aus Isopropylalkohol/H₂O eine Substanz rein erhalten werden.

Die Aussagen aus dem NMR-, IR- und UV-Spektrum und der S-Gehalt (19,25%) ergaben, daß es sich um 2-Methyl-5-phenylthiophen handelt. Die Identität mit einem synthetisch hergestellten Produkt⁴ bestätigte die Struktur.

Die zweite Substanz zeigte große Neigung, sich zu zersetzen und konnte nicht rein isoliert werden. Die NMR-Analyse des Gemisches ergab, daß diese zweite Verbindung der ersten sehr ähnlich sein muß, nur ließ der S-Wert (35%) auf 2 Schwefelatome im Molekül schließen. Es wurde das 5-Methyl-2,2'-dithienyl synthetisiert und bei der Gaschromatographie zugesetzt. Da beide die gleiche Retentionszeit aufwiesen, konnte der Verbindung die Struktur des 5-Methyl-2,2'-dithienyls zugeordnet werden. Die beiden Substanzen machen etwa 7–10% der Fraktion 2 aus.

Im Anschluß berichten wir über die analog zur Destillationsfraktion 2 versuchte Auftrennung der Fraktion 4 (Siedebereich 97—100°/1 Torr).

Es wurde zuerst wieder die Verteilung zwischen Cyclohexan/Nitromethan durchgeführt und die beiden Fraktionen jeweils der Destillation über eine Drehbandkolonne unterworfen. Aus den komplexen Gaschromatogrammen war ersichtlich, daß sowohl die Verteilung als auch die Destillation bei Fraktion 4 eine erheblich schlechtere Trennwirkung als bei 2 zeigte.

Da sich die Chromatographie für diese Unterfraktionen als recht erfolgversprechend erwies, begannen wir nicht nur hier, sondern auch bei den Fraktionen 7 und 10 mit Trennversuchen auf verschiedensten Säulenfüllungen. Diese führten schließlich zur Aufstellung des einleitend bereits beschriebenen universellen Trennganges und veranlaßten uns, auch Fraktion 4 danach aufzutrennen.

Die ersten beiden Fraktionen der Destillation der Nitromethanphase mit der Drehbandkolonne waren gaschromatographisch weitgehend mit der Aromatenfraktion der Fraktion 2 identisch. Die Tatsache, daß sich die Fraktionen 2 und 4 überschneiden, war auch der Grund, daß nur noch 7 und 10 genau untersucht wurden.

Auftrennung der Fraktion 4

53 g der Fraktion 4 wurden durch mehrmalige Chromatographie auf Kieselgel aufgetrennt und die Eluate nach gaschromatographischer Kontrolle zu 9 Fraktionen vereinigt.

Fraktion	Menge
I	2,5 g
II	3,0 g
III	10,0 g
IV	5,0 g
V	6,0 g
VI	8,0 g
VII	4,0 g
VIII	2,7 g
IX	6,0 g
Verluste	5,8 g

Als Laufmittel diente Benzin, nur Fraktion IX wurde mit Methanol von der Säule eluiert. Es wurden die Fraktionen I, III, IV, V und VII weiter untersucht, während sich II und VI als Mischfraktionen erwiesen.

a) Fraktion I

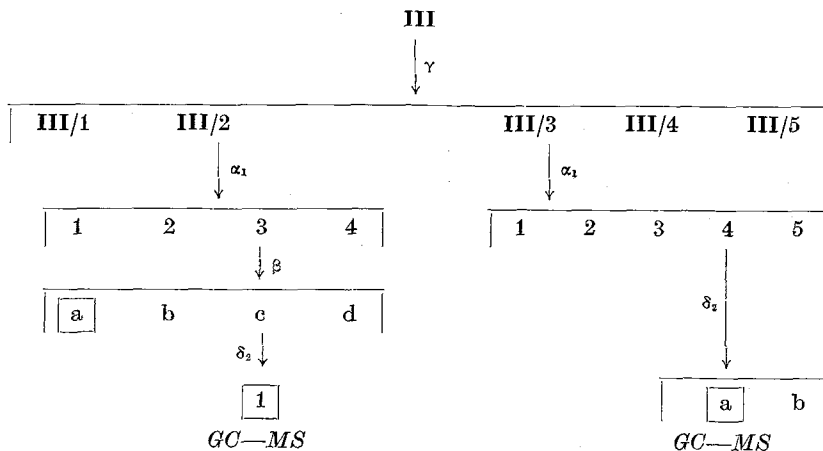
Die Fraktion I ergab nach dreimaligem Ausfrieren aus acetonischer Lösung ein farbloses Öl, das sich als gaschromatographisch einheitlich erwies. Infrarot-, Massen- und Kernresonanzspektrum ließen auf ein C₁₆-Alkan schließen, wobei nicht geprüft wurde, ob es eine (geringe) Verzweigung aufwies oder geradkettig war.

b) Fraktion III

Von der Gesamtfraktion III wurde ein Kernresonanzspektrum aufgenommen, dann wurde entschwefelt und nochmals das NMR-Spektrum bestimmt. Daraus und aus der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme ergab sich, daß III aus substituierten Thiophenen (etwa 75%) neben Olefinen und S-freien Aromaten bestand.

Die später durchgeführte massenspektrometrische Analyse (inzwischen stand uns ein Kombinationsgerät GC—MS zur Verfügung) der Fraktion III vor und nach der Entschwefelung bestätigte die obigen Ergebnisse. Wir versuchten nun eine weitere Auftrennung, die im Schema 2 skizziert wird.

Schema 2



Kernresonanzspektren der Unterfraktionen III/1 bis III/4 zeigten, daß mit steigender Polarität der substituierten Thiophene das Verhältnis von aliphatischen zu aromatischen Wasserstoffen zunimmt; wir schlossen daraus, daß die polareren Thiophene mehrfach, aber mit kürzeren Seitenketten, substituiert sind. Diese Annahme fanden wir dadurch erhärtet, daß die Stabilität der π -Komplexe mit Verlängerung der Seitenketten an Aromaten abnimmt und diese Thiophene aus einer Silbernitratssäule daher vor den mehrfach substituierten eluiert werden.

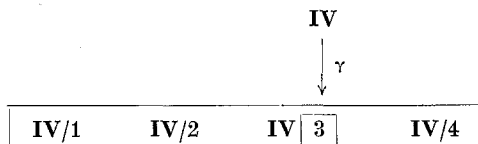
Da nach zahlreichen Chromatographieschritten (ergebnislose Vorversuche wurden in Schema 2 nicht eingezeichnet) zwar strukturierte Gaschromatogramme erhalten wurden, die Peaks sich aber nicht als einheitlich erwiesen, wurde auf eine weitere Auftrennung in Einzelsubstanzen verzichtet. III 2/3a und III 2/3c/1 stellten jeweils ein Gemisch von 2 Thiophenen mit der Masse 210 bzw. 224 (9 bzw. 10 C-Atome in den Seitenketten) dar. Im Gemisch III 3/4a zeigten die beiden Hauptkomponenten im Massenspektrum die Molekülpeaks 210 und 224. Die Substanzmenge war für die präparative Gaschromatographie zu gering, wir verwendeten daher zur weiteren Charakterisierung *GC—UV*. Die UV-Spektren zeigten das für Thiophene typische Adsorptionsmaximum ($\lambda_{\max.} = 238 \text{ nm}$).

Die massenspektrometrische Fragmentierung der einzelnen Fraktionen wies Unterschiede auf. Da uns aber die bisherigen Aussagen über die Thiophene als Inhaltsstoffe des Schieferöls genügten, beschäftigten wir uns nicht näher mit der Fragmentierung von Thiophenen mit langen Seitenketten.

c) Fraktion IV

Die Fraktion IV wurde auf AgNO_3 /Kieselgel aufgetrennt und eine Unterfraktion (IV/3) durch *GC—MS* untersucht.

Schema 3



Die Hauptkomponenten zeigten Molekülpeaks bei 190 und 204, wobei letzterer mit einer weiteren Substanz mit der Masse 196 verunreinigt war. Parallel zu diesen Untersuchungen wurden genauere Arbeiten über die Thionaphthene der Destillationsfraktion 7 und 10 durchgeführt, aus denen wir schließen konnten, daß Fraktion IV aus Thionaphthenen mit C_4 - und C_5 -Seitenketten besteht und die Verbindung der Masse 196 mit großer Wahrscheinlichkeit ein Thiophthen mit vier C-Atomen in der Seitenkette darstellt.

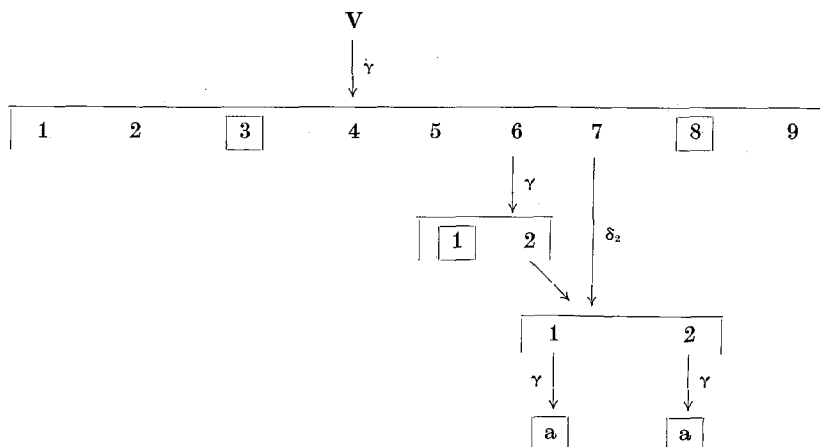
Da auch die Fraktion V, die von uns vorher untersucht worden war, aus Thionaphthenen besteht, stellten wir weitere Untersuchungen an IV ein.

d) Fraktion V

Schema 4 zeigt den Trenngang für die Fraktion V. Es gelang, aus V ein nur wenig verunreinigtes Thionaphthenhomologes zu isolieren (V 7/1 a). Das Massenspektrum zeigte für den Hauptpeak das Molekulargewicht 190, die Verunreinigungen hatten Massen 196 und 204. Durch das Kernresonanzspektrum ließ sich die Hauptkomponente als Diäthyl-

thionaphthen identifizieren; die Stellung der beiden Äthylseitenketten konnte wegen der Verunreinigungen (es dürfte sich um ein Thionaphthen mit C₅-Seitenkette und ein Thionaphthen mit C₄-Seitenkette handeln) nicht bestimmt werden.

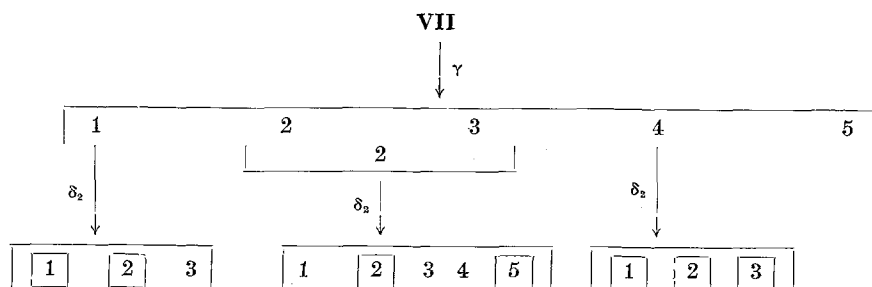
Schema 4



Die Unterfraktionen V 3, V 6/1, V 7/2a und V 8 wurden durch GC—MS untersucht. Sie bestanden alle aus ein- bis mehrfach substituierten Thionaphthenen mit vier bzw. fünf Seitenketten-Kohlenstoffatomen (*m/e* 190 bzw. 204; verschiedenes Fragmentierungsverhalten). Ab Fraktion V 6 traten als Beimengungen Substanzen der Massen 196 und 220 (2 S-Atome) auf, denen wir, wieder aus Analogiegründen zu Destillationsfraktion 7, die Thiophthenstruktur (mit 4 und 5 Seitenketten-C-Atomen) zuordneten.

e) Fraktion VII

Schema 5



Die Fraktion VII wurde nach dem gewohnten Schema getrennt und lieferte bei der gaschromatographischen Kontrolle Einzelsignale, die sich auf SCOT-Säulen, bei der Kernresonanzspektroskopie und der Kopplung GC—MS als Gemische erwiesen.

So bestand VII 1/2 aus einer Mischung von 2-Äthyl-5-phenylthiophen mit etwas 5-Äthyl-2,2'-dithienyl, während VII 2/2 diese beiden Substanzen in gleichen Mengen enthielt. Die Art der Substitution am Thiophen ließ sich dabei wieder aus dem NMR-Spektren ablesen. Die gleichen Verhältnisse fanden wir auch bei den Fraktionen VII 2/5 und VII 4/1; in VII 2/5 lag ein Dimethyl-5-phenylthiophen neben dem 5,5'-Dimethyl-2,2'-dithienyl vor, Fraktion VII 4/1 hingegen enthielt in der Hauptmenge das Dimethyl-dithienyl. Das NMR-Spektrum, die starke H-Abspaltung im Massenspektrum und schließlich Vergleich der Spektren mit synthetischem 5,5'-Dimethyl-2,2'-dithienyl erhärteten die angenommene Struktur. Die Fraktion VII 4 enthielt außerdem noch ein Phenylthiophen mit 3 C in der Seitenkette, ein Äthyldithienyl und ein Äthylphenylthiophen von unbekanntem Substitutionstyp.

Bei der Chromatographie von VII /1 auf Pikrinsäure/SiO₂ trat eine für diese Fraktion auffallend apolare Substanz VII 1/1 auf, die genügend rein für ein Kernresonanzspektrum anfiel. Das Massenspektrum zeigte ein Molekulargewicht von 202 (1 S) mit starker Methylabspaltung, was auf ein Äthylmethylphenylthiophen schließen ließ. Im Kernresonanzspektrum fanden wir wohl die Äthyl- und Methylgruppe bestätigt, das Bild der Aromatenprotonen stimmte aber nicht mit dem der 2-Phenylthiophene überein. Diese Ergebnisse und ein ähnlicher Fall in Destillationsfraktion 7 führten zu dem Schluß, daß der Grundkörper das 3-Phenylthiophen sein könnte.

Abschließend begannen wir noch die Unterfraktion IX (mit Methanol eluiert) zu untersuchen, stellten aber fest, daß der Hauptanteil aus Zersetzungs- und Polymerisationsprodukten bestand.

Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß die Destillationsfraktion 4 zu etwa 20% aus Thiophenen mit C₉- und C₁₀-Seitenketten und zu etwa gleichem Prozentsatz aus substituierten Thionaphthen (C₄- und C₅-Seitenketten) besteht. Wenn man berücksichtigt, daß die Unterfraktion VIII gaschromatographisch die gleiche Retentionszeit aufweist wie VII, so nehmen die Dithienyle und Phenylthiophene etwa 15% des Siedeschnittes 4 ein.

Wir danken der Ichthyol-Gesellschaft bzw. dem „Forschungsförderungs fonds der gewerblichen Wirtschaft“ für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Für die gaschromatographische Analyse standen uns folgende Geräte der Fa. Varian zur Verfügung:

- a) Modell 1200, wahlweise mit Mikrosplitter,
- b) Modell 204 (modifiziert),
- c) Modell 1525 B, ausgerüstet für präparative und Kapillarchromatographie.

Als Detektor wurde ein FID verwendet; die analytische Kontrolle wurde auf einer 1,5 m langen 1/8"-Säule, belegt mit 5% XE-60, auf Analabs ABS-Träger durchgeführt. Für Kapillarchromatogramme fanden SCOT-Säulen (XE-60, SE-30, 50 Fuß, 0,02") der Fa. Perkin Elmer Verwendung.

2. *Massenspektrometer*: Die Kombination GC—MS bestand aus dem Gaschromatographen Varian 1200, einem zweistufigen Heliumseparator nach *Biemann—Watson* und dem Massenspektrometer CH-7 der Fa. Varian MAT.

3. *Kernresonanz*: Die NMR-Spektren wurden auf einem A-60-A Gerät der Fa. Varian mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Wir danken Herrn Dr. W. Silhan für die Aufnahme einiger Spektren.

4. Zur Aufnahme der UV-Spektren diente ein UV-Spektrograph der Fa. Bausch & Lomb bzw. ein Cary 15 der Fa. Varian.

5. Die Infrarotspektren wurden auf dem Gitterspektrographen 237 der Fa. Perkin Elmer aufgenommen.

Die Bestimmung der Schwefelwerte erfolgte nach der Verbrennungsmethode von *Schöniger*.

Literatur

¹ M. Pailer, W. Oesterreicher und E. Simonitsch, Mh. Chem. **96**, 1377 (1965).

² M. Pailer und E. Simonitsch, Mh. Chem. **98**, 1477 (1967).

³ M. Pailer und W. Jiresch, Mh. Chem. **100**, 121 (1969).

⁴ C. Paal, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 367 (1885).