

## Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöle, 5. Mitt.\* \*\*

Von

M. Pailer\*\*\* und H. Grünhaus

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 2. Februar 1972)

### *Studies of Shale Oils with High Sulphur Content. 5.*

In continuation of earlier investigations, a series of compounds were isolated from a distillate fraction of a shale oil raffinate after the application of various chromatographic procedures, and characterized by spectroscopic methods.

The following compound types are arranged in order of their abundance: 2,2'-dithienyls, 2-phenylthiophenes, thionaphthenes, thiophenes, dithienylmethanes, -ethanes and -propanes, naphthalenes, benzenes, alkanes, alkenes, thiophthenes, diphenyls, fluorenes, tricyclic aromatics, tricyclic sulphur and oxygen heterocycles. The aromatic ring systems were almost invariably alkyl substituted.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen konnte aus einer Siedefraktion eines Schieferölraffinates nach Anwendung verschiedener chromatographischer Verfahren eine Reihe von Verbindungen isoliert und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert werden.

Die nachfolgende Aufzählung der Verbindungsklassen erfolgt in der Reihenfolge ihres mengenmäßigen Vorkommens: 2,2'-Dithienyle, 2-Phenylthiophene, Thionaphthene, Thiophene, Dithienyl-methane, -äthane und -propane, Naphthaline, Benzole, Alkane, Alkene, Thiophthene, Diphenyle, Fluorene, tricyclische Aromaten, sowie tricyclische Schwefel- und Sauerstoffheteroaromaten. Die aromatischen Ringsysteme waren fast ausschließlich alkylsubstituiert.

In Fortsetzung unserer in der 4. Mitt.<sup>†</sup> beschriebenen Untersuchungen über die Zusammensetzung stark schwefelhaltiger Schieferöle haben

\* Herrn Prof. Dr. K. Jentzsch mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* 4. Mitt.: M. Pailer und H. Begutter<sup>23</sup>.

\*\*\* Neue Anschrift: Währinger Str. 10, A-1090 Wien.

† Siehe voranstehende Abhandlung<sup>23</sup>.

wir uns mit einer weiteren Siedefraktion beschäftigt. Von den zehn bei der Destillation (1 Torr) zwischen 80° und 130 °C erhaltenen Fraktionen wird in der vorliegenden Arbeit über die Auftrennung der Fraktion 7 (Sdp. 110—115°) und die Charakterisierung der darin vorkommenden Verbindungen bzw. Verbindungsgruppen berichtet.

Ein allgemeiner Trenngang wurde bereits in der vorhergehenden Arbeit beschrieben, der — mit kleinen Änderungen — auch für die Fraktion 7 angewendet wurde.

Für einzelne Unterfraktionen wurde, wie aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich ist, der Trenngang fallweise modifiziert. Außerdem wurden gelegentlich an Stelle von Stufensäulen sehr lange, dünne Säulen (0,5—1 cm  $\varnothing$ , Länge 1—2 m) verwendet. Dadurch konnte der Schritt  $\epsilon$  meistens übersprungen werden. Aus den am wenigsten polaren Fraktionen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trennung konnten durch Ausfrieren Substanzen isoliert werden, was ebenfalls schon in unseren früheren Mitteilungen erwähnt wurde.

#### Trennung der Destillationsfraktion 7

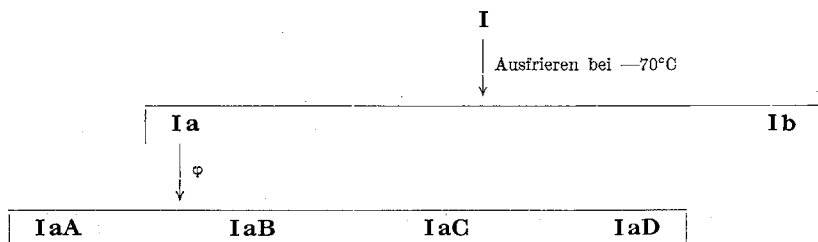
145 g der öligen Fraktion wurden in 4 Ansätzen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  getrennt und die jeweils 1000 Eluate (à 30 ml) nach gaschromatographischem Befund zu 25 Fraktionen vereinigt. Als Laufmittel diente Cyclohexan, dem steigende Mengen an Benzol zugesetzt wurden. Die Fraktionen XIX—XXIV wurden mit reinem Benzol, Fraktion XXV mit Methanol eluiert.

Fraktion	I	8,73 g	XIII	3,76 g
	II	2,00 g	XIV	1,99 g
	III	3,58 g	XV	2,50 g
	IV	6,82 g	XVI	2,46 g
	V	13,94 g	XVII	10,20 g
	VI	4,75 g	XVIII	18,50 g
	VII	2,71 g	XIX	5,30 g
	VIII	5,45 g	XX	3,42 g
	IX	4,75 g	XXI	2,00 g
	X	18,00 g	XXII	2,54 g
	XI	7,38 g	XXIII	0,58 g
	XII	6,94 g	XXIV	0,60 g
			XXV	3,20 g

142,11 g; Verlust 2,89 g

Es war in der Folge nicht nötig, alle 25 Fraktionen der an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgten chromatographischen Trennung zu untersuchen, da die Vertreter der wichtigsten Substanzklassen, wie bewiesen werden konnte, über mehrere Fraktionen verteilt waren. Untersucht wurde daher: I, II, V, VI, X, XII, XIII, XIV, XVIII, XXI, XXII, XXIII, XXIV.

*Fraktion I*  
Schema 1



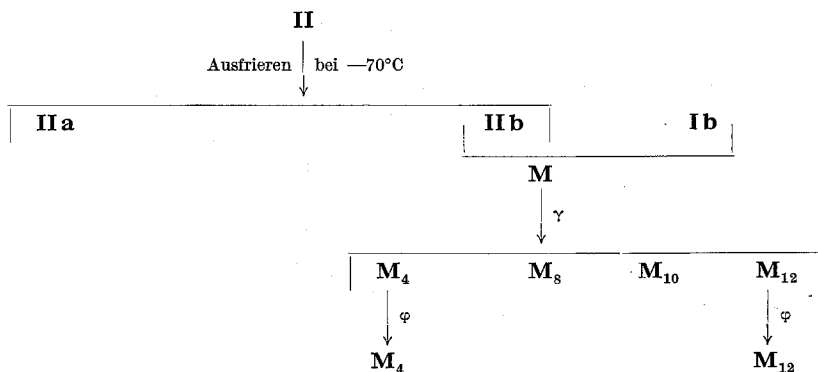
Die leichtbewegliche, farblose Fraktion I (8,73 g = 5,6% der gesamten eingesetzten öligen Fraktion 7) ergab durch Ausfrieren bei  $-70^{\circ}$  in acetonischer Lösung ein Kristallinat von geradkettigen Aliphaten:

n-Heptadecan	IaA
n-Octadecan	IaB
n-Nonadecan	IaC
n-Eicosan	IaD

Die Mutterlauge **I b** wurde erst zusammen mit der Fraktion **II** untersucht.

Die Verbindungen **I aA**, **I aB** und **I aC** wurden aus dem Kristallinat (**I a**, Schema 1) mittels *GLC* präparativ abgetrennt. Die Reinsubstanzen verglichen wir mit authent. Material und bestätigten auf diese Weise die aus den Spektren interpretierte Struktur. Die Verbindung **I aD** konnte auf Grund der linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus der Retentionszeit am *GC* und der Kohlenstoffanzahl der Substanzen einer homologen Reihe<sup>1</sup>, und nach Retentionszeitvergleich mit  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$  als n-Eicosan erkannt werden.

*Fraktion II*  
Schema 2



Die erste Trennoperation mit diesem Öl erfolgte wie bei Fraktion I durch Ausfrieren bei  $-70^{\circ}$ . Massenspektrometrische Untersuchungen des Kristallisates (II a) ergaben die Spektren von Aliphaten und Olefinen.

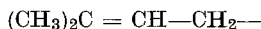
Bromaddition an die Doppelbindungen der Olefine (II a) ermöglichte durch die veränderten  $R_T$ -Werte der Bromderivate eine saubere gaschromatographische Auftrennung. Das Gaschromatogramm der gesätt. Kohlenwasserstoffe war dann identisch mit dem der Aliphatenfraktion I a.

Die Massenspektren der bromierten und der unbromierten Verbindungen zeigten, daß es sich bei den Olefinen im wesentlichen um geradkettige Verbindungen handelt. Langkettige Verzweigungen waren an Hand der Spektren mit großer Sicherheit auszuschließen. Den vier dominierenden Peaks des Gaschromatogramms konnten durch nachfolgende Massenspektrometrie die Summenformeln  $C_{17}H_{34}$  bzw.  $C_{18}H_{36}$  zugeordnet werden. Es handelt sich also um zwei Isomerenpaare.

Die Mutterlaugen von I und II wurden, da ihre GC-Spektren große Übereinstimmung zeigten, vereinigt (Schema 2, M). Die Auftrennung nach  $\gamma^*$  ergab 13 Endfraktionen, von denen sowohl die vierte ( $M_4$ ) als auch die zwölfte ( $M_{12}$ ) auf Grund des Gaschromatogramms die Anreicherung je einer Verbindung erkennen ließen. Da die Versuche, diese beiden Substanzen auf chromatographischem Weg von ihren Verunreinigungen zu befreien, nicht zum Ziel führten, wurde präparativ gaschromatographisch getrennt.

Die Massenspektren der beiden isolierten Substanzen  $M_4$  und  $M_{12}$  ergaben typische Olefinspaltung mit den Molekulargewichten 266 ( $C_{19}H_{38}$ ) und einem Bruchstück der Masse  $M-70$ .

Das NMR-Spektrum der Verbindung  $M_4$  zeigte nur ein olefinisches H bei 5,1 ppm, triplettisch aufgespalten; zwei Methylsingulets bei 1,55 und 1,66 ppm ergaben somit folgendes Strukturelement dieses Olefins:



Sowohl das NMR- als auch das IR-Spektrum bewiesen außerdem das Vorhandensein von Isopropylgruppierungen.

Ein Singulett der Verbindung  $M_{12}$  bei 4,65 ppm entsprach einer endständigen Methylengruppe, einem Strukturelement, das ebenfalls durch das IR gestützt werden konnte; auch Isopropylgruppierungen wurden erkannt.

An Hand der spektroskopischen Daten konnten wir den beiden Olefinen somit gewisse Strukturmerkmale zuordnen. Eine vollständige Aufklärung wurde jedoch unterlassen, da das Hauptziel die Aufklärung aromatischer und S-hältiger Verbindungen war.

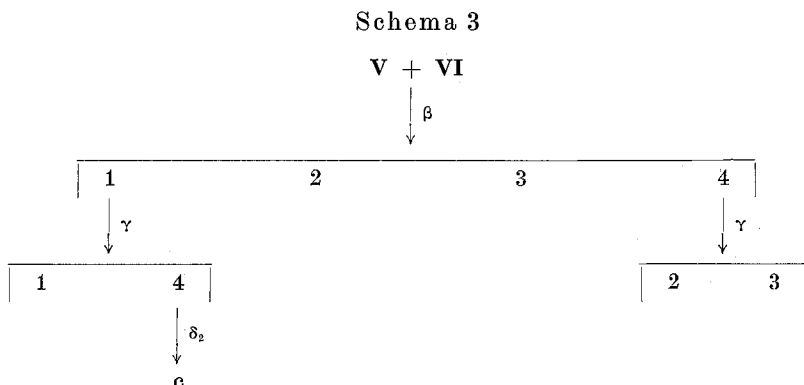
\* Vgl. die 4. Mitt.<sup>23</sup>.

Ebenso wurden die Hauptpeaks der Unterfraktionen  $M_8$  und  $M_{10}$  ( $\gamma$ ) nur massenspektrometrisch charakterisiert. In  $M_8$  konnte ein Olefin  $C_{17}H_{34}$  und in  $M_{10}$  eines mit der Summenformel  $C_{17}H_{32}$  festgestellt werden.

Die Untersuchungen zeigten somit, daß die Fraktion II in der Hauptsache aus Olefinen bestand. Mengenmäßig scheinen diese Verbindungen, die sowohl in Fraktion I als auch in Fraktion II, wahrscheinlich noch in Fraktion III vorkamen, ungefähr 2–3% der Siedefraktion 7 auszumachen.

### Fraktion V + VI

Da die Fraktionen V und VI der  $Al_2O_3$ -Chromatographie sehr ähnliche Gaschromatogramme zeigten, wurden sie vereinigt.



Die in dieser Fraktion vermuteten Thiophene mit langen Seitenketten konnten tatsächlich nachgewiesen werden. Es gelang jedoch nicht, einen einzelnen Vertreter dieser Verbindungsklasse, die mit ihren zahlreichen Isomeren zu ca. 80% die Hauptmenge von V + VI/1–3 ausmachte, zu isolieren.

Da nach zahlreichen Chromatographieschritten (wiederholte Chromatographie wurde in Schema 3 nicht eingezeichnet) nur zum Teil strukturierte Chromatogramme erhalten wurden, die Peaks sich meistens auch nicht als einheitlich erwiesen, mußte auf eine weitere Trennung in Einzelsubstanzen verzichtet werden.

Das Gaschromatogramm der Unterfraktion V + VI/1/4c zeigte so gute Auftrennung, daß durch kombinierte GC—MS eindeutige Aussagen gemacht werden konnten, welche durch die UV-Spektren, nach präparativer GC, bestätigt werden konnten. Die Teilfraktion V + VI 1/4c und alle Teilfraktionen von V + VI 1/4 enthielten Thiophene mit

C<sub>10</sub>- bis C<sub>12</sub>-Seitenketten und zwar teils einfach substituierte Thiophene mit langen normalen (bzw. nicht stark verzweigten) Seitenketten, disubstituierte und trisubstituierte mit verzweigten und unverzweigten Seitenketten.

Um die gesamte Unterfraktion V + VI/1 charakterisieren zu können, wurden diejenigen Fraktionen der AgNO<sub>3</sub>/KG-Trennung ( $\gamma$ ), die dafür geeignet schienen, GC-massenspektrometrisch und GC-UV-spektrometrisch untersucht. Auf diese Weise ließen sich weitere 20 isomere Thiophenhomologe mit 10 C- bis 12 C-Seitenketten nachweisen.

MS: Molekulargewichte 224, 238, 252; base-peaks 125<sup>+</sup>, 111<sup>+</sup>, 97<sup>+</sup>. Die UV-Spektren zeigten das für Thiophen typische Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  237 nm bis 238 nm.

Die Unterfraktion V + VI/2 ( $\beta$ ) konnte weder mit den weiteren Stufen des Trennganges noch durch wiederholte Chromatographie auf verschiedensten Materialien getrennt werden. Nur wenige Fraktionen zeigten etwas strukturierte Gaschromatogramme. Ihre Massenspektren zeigten Thiophene mit C<sub>10</sub>- bis C<sub>11</sub>-Seitenketten an. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Thiophene dieser Fraktion mehrere stark verzweigte Seitenketten tragen und daher wegen der zahlreichen Isomeren nicht trennbar waren. UV-Spektren bestätigten das Vorhandensein des Thiophenringes.

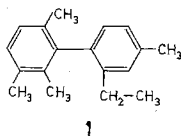
Zwei Vertreter einer Verbindungsklasse, die als Nebenmenge auftrat, wurden in der Teilfraktion V + VI 1/1 (Schema 3) charakterisiert. Dies war jedoch wegen ihrer geringen Menge nur massen- und UV-spektrometrisch möglich. Die Spektren ergaben, nach Vergleich mit Literaturangaben<sup>2</sup>, daß es sich um Alkylbenzole mit einer wenig verzweigten C<sub>10</sub>- bzw. C<sub>11</sub>-Seitenkette handelte.

MS: Molekulargewichte 218 und 232; in beiden Fällen entspricht der base-peak der Masse 92<sup>+</sup>, der zweithöchste Peak der Masse 91<sup>+</sup>. Weitere Massenpeaks hoher Intensität 43<sup>+</sup> und 41<sup>+</sup>.

UV:  $\lambda_{\max}$  268 nm und  $\lambda_{\max}$  256 nm (Cyclohexan).

Der Unterfraktion V + VI/4 ( $\beta$ ) entsprachen zwar nur 6% der Fraktion V + VI, in ihr war jedoch schon deutlich eine Hauptmenge angereichert. Der dritte Schritt des Trennganges ( $\gamma$ ) führte zur Isolierung der Verbindung (V + VI 4/2). Nach Kugelrohrdestillation erfolgte die Aufnahme des Massen-, NMR- und UV-Spektrums. Eine erste Interpretation der Spektren ergab, daß es sich bei der Verbindung um ein Biphenyl mit 4 Methyl- und einer Äthylgruppe handelte. Durch Einstrahlen der Frequenzen der Methylgruppen und der Methylengruppe konnte aus dem Aromatenteil des NMR-Spektrums die voraussichtliche Struktur der Verbindung ermittelt werden<sup>3</sup>. Auch das UV-Spektrum ließ sich mit der interpretierten Struktur ausgezeichnet in Ein-

klang bringen<sup>4</sup>. Es handelte sich um das 2,3,6,4'-Tetramethyl-2'-äthyl-biphenyl (1).



*MS*: *MG* 238, base-peak 223, Reihenfolge der Peakintensitäten: 223<sup>+</sup> 238<sup>+</sup>, 209<sup>+</sup>, 193<sup>+</sup>, 210<sup>+</sup>, 179<sup>+</sup>, 294<sup>+</sup>.

*NMR*: Triplett 1,1 ppm; Singulette 1,92 ppm, 1,96 ppm, 2,32 ppm und 2,37 ppm; Quartett bei 2,3 ppm. Die Aromatenprotonensignale bestehen aus 2 *AB*-Systemen zwischen 7,0 und 7,3 ppm, wovon in einem durch meta-Kopplung ein Signal aufgespalten ist. Das zugehörige H liegt bei 6,58 ppm.

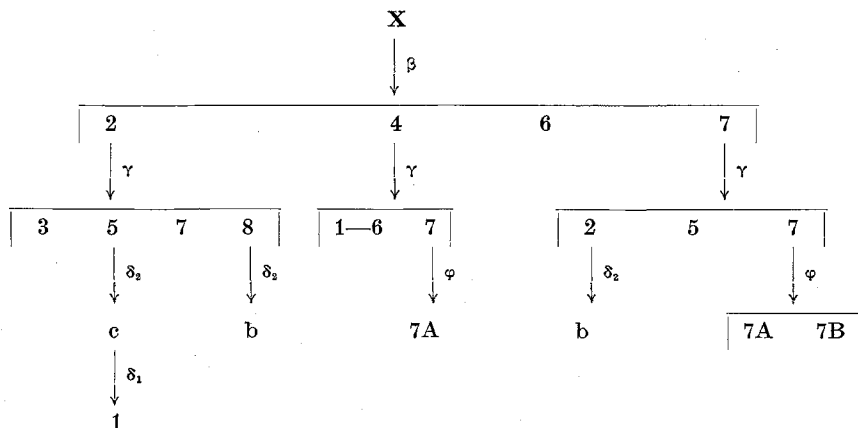
*UV*:  $\lambda_{\max}$  276 nm,  $\lambda_{\max}$  268 nm,  $\lambda_{\text{sh}}$  263 nm ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).

In der Unterfraktion V + VI 4/3 wurde ein weiteres Biphenyl mit 5 C in den Seitenketten nachgewiesen.

#### Fraktion X

Die Fraktion X bildete mit 13 g einen verhältnismäßig hohen Prozentsatz der Siedefraktion 7. Die Weitertrennung erfolgte nach Schema 4.

#### Schema 4



#### Unterfraktion X 2

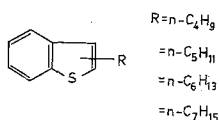
Mengenmäßig enthielt X 2 50% der Gesamtfraktion X. Da sich die Gaschromatogramme der Fraktionen X 1, X 2 und X 3 nicht viel voneinander unterscheiden, konnte angenommen werden, daß die

Unterfraktion X 2 die Hauptvertreter von X enthält. Von den acht bei der nächsten Trennstufe ( $\gamma$ ) erhaltenen Fraktionen (X 2/1—8) wurden von den Hauptpeaks der dritten, fünften, siebenten und achten Fraktion kombinierte *GC—MS* aufgenommen, um einen ersten Überblick über die vorhandenen Substanzen zu erhalten.

Auf Grund der Massenspektren einzelner Peaks der Fraktion X 2/3 wurde das Vorhandensein von Naphthalinen vermutet. Das bestätigte sich durch die UV-Spektren<sup>5</sup>.

Die gefundenen Naphthaline besitzen eine Seitenkette mit 5, 6 bzw. 7 C-Atomen, entsprechend den Molekulargewichten 198, 212 und 226. Durch *R<sub>T</sub>*-Vergleich mit authentischen Verbindungen konnte das 2-n-Hexylnaphthalin und das 2-n-Pentylnaphthalin identifiziert werden.

Die Massenspektren der Teilfraktion X 2/5 ließen Thionaphthene mit langen Seitenketten vermuten. Der übliche Trenngang, aber auch andere Versuche, das komplexe Substanzgemisch in Einzelsubstanzen zu trennen, führte nicht zum Ziel. Massen- und UV-spektrometrische Untersuchungen der Teilfraktion X 2/5c/1 ließen erkennen, daß dieses Öl tatsächlich aus Thionaphthenen, substituiert mit langen Seitenketten, bestand. Insgesamt konnten auf diese Weise ein Thionaphthen mit 4 C, vier Thionaphthene mit 5 C, drei Vertreter mit 6 C und einer mit 7 C in der Seitenkette identifiziert werden. Die Fragmentierung im Massenspektrometer deutete<sup>2</sup> auf das Vorhandensein eines n-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- und eines n-Heptylthionaphthens hin, doch konnte dies nicht durch andere Daten bestätigt werden (2).



Die in X 2/5c/1 neben den Thionaphthenen als Nebenmenge auftretenden Thiophthene (siehe unten) besaßen ebenfalls 5 bzw. 6 C in den Seitenketten.

Eine genaue Charakterisierung der Isomeren konnte in dieser Fraktion nicht vorgenommen werden.

Da die Massenspektren (*GC/MS*) der Peaks von Fraktion X 2/7 ebenfalls nur Thionaphthene und Thiophthene ergaben, wurde diese Teilfraktion nicht weiter bearbeitet.

Auf Grund der Massenspektren der Teilfraktion X 2/8 konnte angenommen werden, daß Thiophthene mit verhältnismäßig langen Seitenketten den Hauptteil dieses Gemisches bildeten.



Sowohl der ausgearbeitete Trenngang als auch weitere Versuche ermöglichten es nicht, aus der vorhandenen geringen Substanzmenge eine Einzelsubstanz zu isolieren.

Die beiden Hauptpeaks der Unterfraktion X 2/8b (Schema 4) konnten wieder nur mittels *GC—MS*- und *GC—UV*-Spektrometrie untersucht werden. Durch ihre charakteristischen *UV*-Spektren ließen sich die beiden Substanzen jedoch eindeutig als ein [2,3-*b*]-Thiophthen und ein [3,2-*b*]-Thiophthen identifizieren<sup>6, 7</sup>. Das *MG* 210 wies auf Verbindungen mit fünf C in Seitenketten hin. Da Vertreter dieser Substanzgruppe in Fraktion XII—XIV genauer charakterisiert wurden, konnte hier auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden.

#### Unterfraktion X 4

Die Unterfraktion X 4 enthielt unter anderem eine Gruppe von Verbindungen, für die auf Grund ihres spektroskopischen Verhaltens die Struktur von 3-Phenylthiophenen möglich war. Schon der Schritt  $\gamma$  des Trennganges lieferte Fraktionen mit gut strukturierten Gaschromatogrammen. Weitere Versuche, mit Hilfe von Dünnschicht- und Säulenchromatographie daraus Einzelsubstanzen zu isolieren, führten nicht zum Ziel. Die Abtrennung einer Substanz aus den 50 mg der Fraktion X 4/7 gelang dagegen durch präparative *GC*. So wurden schließlich nach Kugelrohrdestillation 8 mg fast reine Substanz erhalten.

Zur Charakterisierung dieser Verbindung dienten wieder das *UV*-, Massen- ( $M = 210$ , 1 Schwefel, starke  $\text{CH}_3$ - und H-Abspaltung) und *NMR*-Spektrum.

Das *NMR*-Spektrum konnte wegen der geringen Substanzmenge nur mit dem *CAT*-Gerät aufgenommen werden. Dieses Spektrum, das keinerlei Kopplung mehr erkennen ließ, und das *UV*-Spektrum zeigten deutlich, daß ein Phenylthiophen, dem *NMR*-Spektrum zufolge mit drei Methylgruppen substituiert, vorlag. Das *UV*-<sup>8</sup> ( $\lambda_{\text{max}} 277 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 10\,250$ ,  $\lambda_{\text{sh}} 225 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 9\,700$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) und *NMR*-Spektrum<sup>9</sup> sprachen sehr für ein 3-Phenylthiophen, es konnte allerdings auf Grund dieser Daten auch ein 2-Phenylthiophen mit einer orthoständigen Methylgruppe am Benzolring nicht ganz ausgeschlossen werden. In diesem Fall könnte bei der 2-substituierten Verbindung das  $\lambda_{\text{max}}$  des *UV*-Spektrums — durch hypsochrome Verschiebung infolge der aus der Ebene gedrehten Kerne — in dem beobachteten Bereich liegen.

Die scharfen Signale der aromatischen Protonen des *NMR*-Spektrums machten aber schließlich das Vorliegen eines 3-Phenylthiophens wahrscheinlich<sup>9</sup>. Kopplungen konnten in dem bei 60 MHz aufgenommenen Spektrum wegen der geringen Substanzmenge nicht erkannt werden. Auch in den Teilfraktionen X 4/1—6 ( $\gamma$ ) gelang es mit Hilfe von *GC—MS*, weitere Phenylthiophene nachzuweisen. Die  $\lambda_{\text{max}}$  der *UV*-Spektren lagen wieder im Bereich von 250—270 nm.

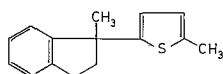
## Unterfraktion X 6 und X 7

Die beiden Unterfraktionen X 6 und X 7 wurden gemeinsam bearbeitet. Im Gaschromatogramm von X 7/2b (Schema 4) konnte bereits ein Einzelpeak festgestellt werden. Das Massenspektrum zeigte jedoch, daß die Verbindung mit dem Molekulargewicht 228 mit einer zweiten, sehr geringen Menge, des Molekulargewichtes 230 verunreinigt war. Aussagen über den Schwefelgehalt der Substanz waren daher nicht möglich. Erst die C, H, S-Analyse bewies eindeutig ein Schwefelatom im Molekül.

UV: (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$  241 nm,  $\log \epsilon = 3,93$ ;  $\lambda_{\text{sh}}$  265 nm,  $\log \epsilon = 3,21$ ;  $\lambda_{\max}$  272 nm,  $\log \epsilon = 3,02$ .

NMR: Aromatensingulett bei 7,18 ppm, Multipllett bei 6,4 ppm, Triplette bei 2,43 ppm und 2,96 ppm; Singulette bei 2,48 und 1,7 ppm.

Das NMR-Spektrum und die vorher erwähnten Daten ermöglichten es, die Verbindung als 2-Methyl-5-(1-methylindanyl)-thiophen (3) zu identifizieren.

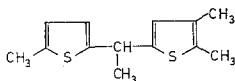


3

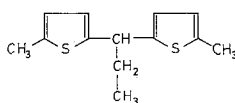
Als zweitgrößte (25%) Substanzklasse der Fraktion X konnten neben den als Hauptmenge vorkommenden Thionaphthenen 1,1-Dithienyläthane und 1,1-Dithienylpropane mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Seitenketten ( $M = 236$  bzw. 250) charakterisiert werden. Diese Verbindungen wurden erst spät, ab der Teilfraktion X 7/5, aus der AgNO<sub>3</sub>/KG-Säule eluiert.

Da die Weitertrennung auf einer Pikrinsäure/KG-Säule keine günstigen Ergebnisse zeigte, erfolgte die Abtrennung von Einzelsubstanzen präparativ am GLC (X 7/7A und B, Schema 4).

Die Verbindung X 7/7A konnte auf Grund der Spektren als 1-(4,5-Dimethyl-2-thienyl)-1-(5-methyl-2-thienyl)äthan erkannt werden (4).



4



5

Eine wesentliche Hilfe bei der Deutung des NMR-Spektrums bot die Möglichkeit, es mit dem Spektrum des synthetischen 1,1-Bis(5-

methyl-2-thienyl)-propans (5), dessen Darstellung in der nachfolgenden Arbeit<sup>24</sup> beschrieben wird, zu vergleichen.

Spektroskopische Daten der Verbindung X 7/7 A:

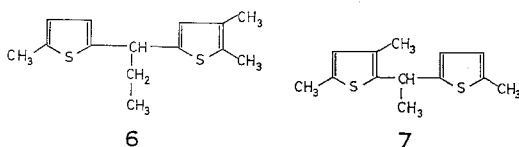
*MS*:  $M = 236$ , 2 S, base-peak 221<sup>+</sup>, hoher 59<sup>+</sup>-Peak.

*NMR*: 6,5 ppm und 6,4 ppm, 2 H: 1 H, Überlagerung eines *AB*-Systems mit einem Singulett. Quartett bei 4,4 ppm, Singulett bei 2,4 und 2,05 ppm, Dublett bei 1,62 ppm.

*UV*:  $\lambda_{\max}$  241 nm; Thiophenabsorption.

Das UV-Spektrum von X 7/7 B war dem von X 7/7 A sehr ähnlich. Das Massenspektrum ergab aber, daß zwei Verbindungen mit der Masse 236 und 250 vorlagen. Auch das Gaschromatogramm auf einer SCOTC SE 30 zeigte zwei Peaks.

Das NMR-Spektrum und das Gaschromatogramm ergab, daß die Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 vorlagen. Nach Vergleich der NMR-Spektren sämtlicher Vertreter dieser Verbindungsklassen, die uns aus den Siedefractionen 7 und 10 zur Verfügung standen, mit dem aufgenommenen Spektrum gelangten wir zu dem Schluß, daß es sich bei den Substanzen um das 1-(4,5-Dimethyl-2-thienyl)-1-(5-methyl-2-thienyl)propan (6) und um das 1-(3,5-Dimethyl-2-thienyl)-1-(5-methyl-2-thienyl)äthan (7) handeln könnte.



Um ein besseres Bild von der Zusammensetzung der Unterfraktion X 7 zu erhalten, wurde auch noch X 7/5 durch *GC-MS* und *GC-UV*-spektrometrisch untersucht. Die Spektren ergaben die gleichen Verbindungstypen, wie sie in X 7/7 charakterisiert wurden.

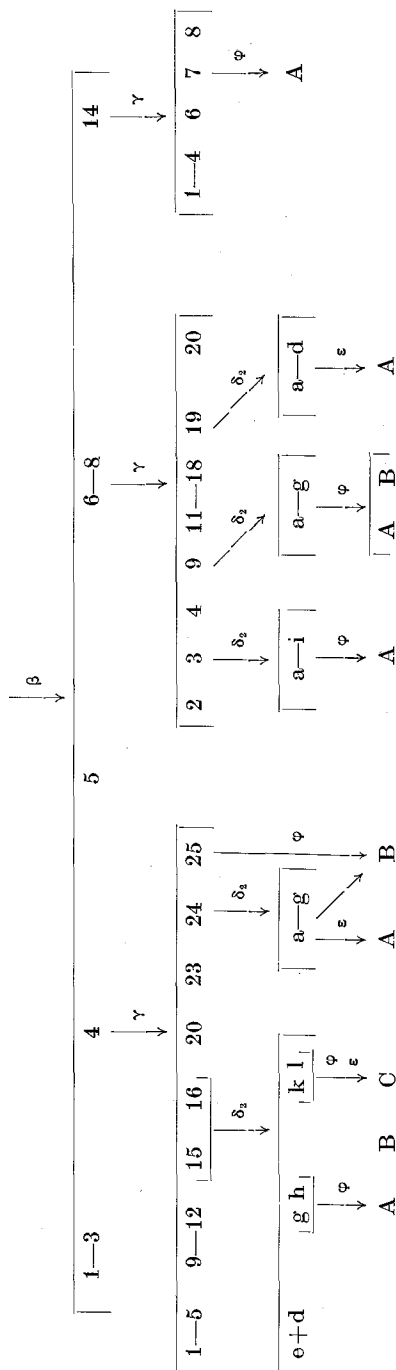
#### Fraktion XII—XIV

Da die Gaschromatogramme von XII, XIII und XIV sehr ähnlich waren, wurden die drei Fraktionen vereinigt und in üblicher Weise untersucht. Bei der Trennstufe  $\beta$  (KG-Säule) (Schema 5) ergaben sich 18 Unterfraktionen, von denen die mit besonders charakteristischem Gaschromatogramm weiter untersucht wurden.

#### Unterfraktion XII—XIV 1

Die Verbindungen dieser Unterfraktion wurden nur als Ergänzung mittels der Kombination *GC-MS* untersucht. Weitere Aussagen ergaben qualitative UV-Spektren. Die auf diese Weise gefundenen Thionaphthene

Schema 5  
XII — XIV



der Molgewichte 204 und 218 zeigten im Massenspektrum die base-peaks  $M-43$ ,  $M-57$  und  $M-71$ . Dies wies auf langkettige Substituenten hin und stand mit der Polarität der Verbindungen und somit der Reihenfolge der Elution aus der Säule im Einklang.

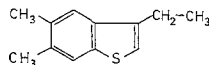
#### Unterfraktion XII—XIV 4

Die gaschromatographisch einander ähnlichen Unterfraktionen XII—XIV 3, 4 und 5 enthielten mit 5,5 g mehr als 40% der gesamten Fraktion XII—XIV. Der Teilschritt  $\gamma$  des Trennganges ergab 26 Teilfraktionen.

Bei den Fraktionen XII—XIV 4/1—5 gelang es zunächst wieder, mittels  $GC-MS$  und  $GC-UV$ -Spektrometrie einen Überblick über die Inhaltsstoffe der wichtigsten Peaks zu erhalten; wegen der mengenmäßig sehr kleinen Teilfraktionen konnten für das NMR-Spektrum genügende Mengen einer Verbindung nicht isoliert werden. Aus den Spektren war zu ersehen, daß Naphthaline mit 4 und 5 C in den Seitenketten vorlagen. Die Fragmentierung im Massenspektrometer bewies das Vorhandensein von geraden und verzweigten Seitenketten. Unter den 2 aufgefundenen isomeren Naphthalinen mit 4 C in den Seitenketten und den 4 Isomeren mit 5 C in Seitenketten könnten sich auf Grund des Massenspektrums *n*-Propyl-methyl-, *n*-Propyl-dimethyl-, Äthyl-dimethyl- und Methyl-*sec*-butyl-naphthaline befinden.

Die Teilfraktionen XII—XIV 4/8—24 machten den größten Teil von XII—XIV 4 aus. Aus XII—XIV 4/16 und 4/24 wurden individuelle Substanzen abgetrennt und charakterisiert. Massen- und UV-spektrometrische Untersuchungen zeigten, daß die Fraktionen in ihrer überwiegenden Mehrheit aus Thionaphthenen mit 4 bis 6 C-Atomen in Seitenketten zusammengesetzt waren. Wie die Fragmentierung der Massenspektren ergab, waren alle gefundenen 24 Isomeren mehrfach substituiert. Die in den Massenspektren als Nebenmenge identifizierten Verbindungen mit den Molekulargewichten 182, 196 und 210 mit 2 Schwefelatomen waren alkylsubstituierte Thiophthene, die immer gemeinsam mit den Thionaphthenen auftraten (siehe später).

Am Beispiel der Isolierung des 5,6-Dimethyl-3-äthylthionaphthens (8) soll die Auftrennung der komplexen Fraktion XII—XIV näher erklärt werden (Schema 5).



8

XII—XIV wurde auf Kieselgel getrennt und die vierte Unterfraktion XII—XIV 4 auf einer langen 10%  $AgNO_3/KG$ -Säule in 2 Ansätzen weiterchromatographiert, wobei je 400 Eluate zu 6 ml aufgefangen und zu 26 Teil-

fraktionen vereinigt wurden. Die Weitertrennung von XII—XIV 4/15 + 16 auf einer 10% Pikrinsäure-KG-Säule lieferte wieder 13 Fraktionen. Die uns interessierende Verbindung lag in 4/16 k und 4/16 l angereichert vor. Die Fraktion 4/16 l mußte noch auf einer präparativen Dünnschichtplatte, belegt mit Pikrinsäure/KG nachgetrennt werden. Da weitere Trennversuche auf Säulen und Dünnschichtplatten nicht zum Ziel führten, mußte die Trennstufe  $\varphi$ , die präparative *GLC*, angewendet werden.

Aus den Fraktionen 4/16k und 4/16l erhielten wir so nach Kugelrohrdestillation 11,4 mg Reinsubstanz.

*MS*: *MG* 190, 1 Schwefel, base-peak 175<sup>+</sup>.

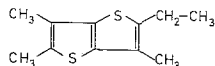
*UV*:  $\lambda_{\max}$  227 nm,  $\log \epsilon = 4,44$ ; 262 nm,  $\log \epsilon = 3,97$ ; 270 nm,  $\log \epsilon = 4,0$ ; 294 nm,  $\log \epsilon = 3,52$ ; 305 nm,  $\log \epsilon = 3,62$  (Cyclohexan).

*NMR*: 6,94 ppm, 6,98 ppm, 7,08 ppm (Triplett,  $J = 1,2$  Hz); 3 H, 2,95 ppm ( $J = 7$  Hz) Quartett, Singulette bei 2,46 ppm, 2,51 ppm; Triplett bei 1,38 ppm; keine Ortho- und Metakopplung, auch  $J_{3,7}$  nicht vorhanden.

*GLC*—massenspektrometrische Untersuchungen der Hauptpeaks A und B der Teilfraktion XII—XIV 4/24 ergaben, daß hier nicht mehr Thionaphthene, sondern Verbindungen mit 2 Schwefelatomen und dem *MG* 210 als Hauptvertreter vorlagen. Es schienen dies die gleichen Verbindungen zu sein, die schon früher immer als Nebenmenge der Thionaphthene in den Massenspektren festgestellt werden konnten.

Nach Anwendung der Stufen  $\delta_2$  und  $\epsilon$  des Trennganges (Schema 5) konnten aus den Fraktionen 4/24 e, f und g 5 mg gelblich weiße Kristalle isoliert werden (XII—XIV 4/24 B). Weitere 5 mg der gleichen Verbindung konnten durch präp. *GLC* des Hauptpeaks der Teilfraktion 4/25 erhalten werden.

Das NMR-Spektrum der so erhaltenen Substanz zeigte keine aromatischen Protonensignale, sondern nur die Absorption einer Äthyl- und zweier Methylgruppen. Mit Hilfe des UV-Spektrums konnten wir die Verbindung als 2,3,6-Trimethyl-5-äthyl[3,2-*b*]thiophthen (9) charakterisieren.



9

*UV* (Cyclohexan)<sup>6</sup>:  $\lambda_{sh}$  270 nm,  $\log \epsilon = 4,05$ ;  $\lambda_{\max}$  276 nm,  $\log \epsilon = 4,06$ ;  $\lambda_{sh}$  287 nm,  $\log \epsilon = 3,97$ .

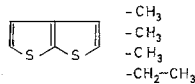
Der Peak A der Teilfraktion 4/24 konnte nicht rein isoliert werden.

Bei der Reinigung über Platten bestand die Gefahr, die wenigen mg dieser Verbindung infolge Zersetzung zu verlieren. Da auch zu wenig Substanz

für eine präparative Abtrennung am *GLC* zur Verfügung stand, blieb nur der Versuch, mit Hilfe massen- und UV-spektrometrischer Daten, der Verbindung eine Struktur zuzuordnen.

Diese machen es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei der Substanz um ein Trimethyl-äthyl[2,3-*b*]thiophthen (**10**) handelte.

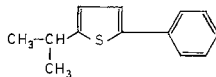
UV (Cyclohexan<sup>6, 7</sup>):  $\lambda_{\max}$  234 nm,  $\lambda_{\text{sh}}$  242 nm.



10

### Unterfraktion XII—XIV 6—8

Die Unterfraktionen XII—XIV 6, 7 und 8 wurden wegen der ähnlichen *GC*-Chromatogramme gemeinsam weiterbearbeitet (Schema 5). Nach Anwendung der Stufen  $\delta_2$  und  $\varphi$  auf die Teilfraktion 6—8/3 konnten 15 mg einer einheitlichen Verbindung der Masse 202 (1 Schwefel) gewonnen werden. Die Auswertung des UV- und NMR-Spektrums ergab für die Substanz die Struktur des 5-Isopropyl-2-phenylthiophens (**11**).



11

NMR: Multiplett ab 7,2 ppm, Dublett bei 7,15 ppm, 6,78 ppm und 1,4 ppm; Heptett bei 3,2 ppm.

UV:  $\lambda_{\max}$  292 nm,  $\log \epsilon = 4,16$ .

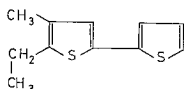
Um die beiden gaschromatographischen Hauptpeaks A und B aus der Teilfraktion 6—8/9 aufzuklären, wurden wieder Stufen  $\delta_2$  und  $\varphi$  des Trennganges angewendet.

Die Pikrinsäure/KG-Säule ergab sieben Endfraktionen, von denen die dritte (6—8/9c) die gesuchten Substanzen enthält. Die Massen- und UV-Spektren der gaschromatographisch abgetrennten Produkte deuteten zwar auf einheitliche Verbindungen hin (Dithienyle<sup>9</sup>), die NMR-Aufnahmen zeigten jedoch das Vorhandensein von jeweils 2 Vertretern im Verhältnis 1:1.

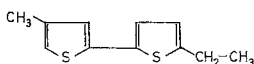
Da diese Substanzgemische sich weder auf einer SCOTC XE 60 noch auf einer SCOTC SE 30 trennten, konnte angenommen werden, daß die Isomeren sowohl in ihrer Polarität als auch im Siedeverhalten äußerst ähnlich sein mußten. Erst auf einer SCOTC MBMA konnte bei 180 °C mit einer Retentionszeit von 109 Min. (Substanz B) auch gaschromatographisch bewiesen werden, daß jeweils zwei Verbindungen vorlagen.

Durch Vergleich mit den NMR-Spektren schon bekannter Dithienyle (Fraktion XVIII 8/I, XVIII 8/III, XVIII 14/I; siehe später) versuchten wir, den vier Verbindungen ihre Struktur zuzuordnen. Es wird sich mit großer Wahrscheinlichkeit um

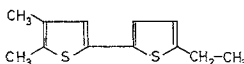
- 4-Methyl-5-äthyl-2,2'-dithienyl (**12**),  
 4-Methyl-5'-äthyl-2,2'-dithienyl (**13**),  
 4,5-Dimethyl-5'-äthyl-2,2'-dithienyl (**14**) und um  
 4',5-Dimethyl-5-äthyl-2,2'-dithienyl (**15**) handeln.



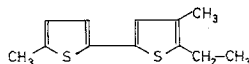
12



13

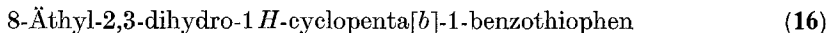


14

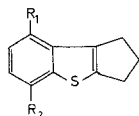
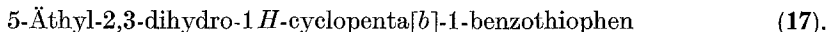


15

Die Auftrennung der Teilfraktion XII—XIV 6—8/19 nach Trennschritt  $\delta_2$  und darauffolgende Reinigung nach  $\epsilon$  ergab bereits einen gaschromatographischen Peak, der nur aus einer Verbindung bestand. Für diese Substanz ( $M = 202$ , 1 Schwefel) konnte zwar mit Hilfe der Spektren die Grundstruktur festgelegt werden, die eindeutige Zuordnung einer Äthylgruppe war jedoch nicht möglich. Es handelte sich entweder um das



oder um das

16  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = H$ 17  $R_1 = H$ ,  $R_2 = C_2H_5$ 

UV:  $\lambda_{max}$  234 nm,  $\log \epsilon = 4,48$ ;  $\lambda_{max}$  273 nm,  $\log \epsilon = 3,78$ ;  
 $\lambda_{sh}$  242 nm,  $\log \epsilon = 4,3$ ;  $\lambda_{max}$  294 nm,  $\log \epsilon = 3,57$ ;  $\lambda_{max}$  265 nm,  
 $\log \epsilon = 3,8$ ;  $\lambda_{max}$  304 nm,  $\log \epsilon = 3,66$ .

NMR: Triplett bei 1,3 ppm, Quartett bei 2,85 ppm. Triplette bei 2,8 und 2,9 ppm; „Quintett“ bei 2,02 ppm,  $J = 6$  Hz, 3 Aromaten-H ab 6,98 ppm,  $J_{ortho}$  0,6 Hz,  $J_{meta}$  1,4 Hz,  $J_{para}$  7,4 Hz.



In allen übrigen interessanten Teilfraktionen von **XII—XIV 6—8** erfolgte die Charakterisierung der den einzelnen Peaks entsprechenden Substanzen mittels präp. *GC—UV* und *GC—MS*. So wurde ein Gesamtüberblick über diese Fraktion erhalten. Zahlreiche Isomere der oben beschriebenen Substanzgruppen konnten so gefunden werden.

#### Unterfraktion **XII—XIV 14**

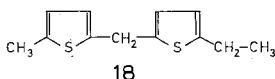
Da in den nach  $\gamma$  erhaltenen Teilfraktionen **XII—XIV 14/1—4** (Schema 5) nur sehr geringe Substanzmengen vorlagen, konnten die einzelnen Peaks nur orientierend massenspektrometrisch und *UV-spektroskopisch* untersucht werden.

*MS*: Die Verbindungen zeigten Molgewichte von 202 und 216 mit einem Schwefel. Als base-peaks traten der parent-peak, der *M*—15- und *M*—29-Peak auf. Weitere dominierende Bruchstücke waren  $104^+$  und  $111^+$ . Hohe  $59^+$ -Peaks deuteten auf  $\alpha$ -Methylsubstitution hin.

*UV* (Cyclohexan): Typische Thiophenabsorption,  $\lambda_{\max}$  235 nm. Durch Vergleich mit den ähnlichen Massenspektren der Dithienylmethane und Dithienyläthane (Fraktion **XVIII**) konnte angenommen werden, daß es sich bei den vorliegenden Verbindungen um Phenyl-thienyl-methane und -äthane handelt. Eine genaue Aussage ließ sich ohne *NMR*-Spektren nicht machen.

In den Teilfraktionen 14/6—8 trat eine, in dem untersuchten Öl noch nicht aufgefundene, Substanzklasse auf. Mit Hilfe präparativer *GLC* gelang es, aus 14/7 einen Vertreter der insgesamt sieben nachgewiesenen Isomeren zu isolieren und mittels spektroskopischer Untersuchungen genau zu charakterisieren. Die Interpretation der Spektren dieser Substanz ergab folgende Struktur:

1-(5-Äthyl-2-thienyl)-1-(5-methyl-2-thienyl)methan (**18**)  
(*M* = 222, 1 Schwefel).



*UV*:  $\lambda_{\max}$  238 nm,  $\log \epsilon = 3,88$ .

*NMR*: breite Absorption bei 6,52 ppm (4 H), Singulett bei 4,12 ppm, Triplett bei 1,3 ppm, Quartett bei 2,8 ppm, Singulett bei 2,43 ppm.

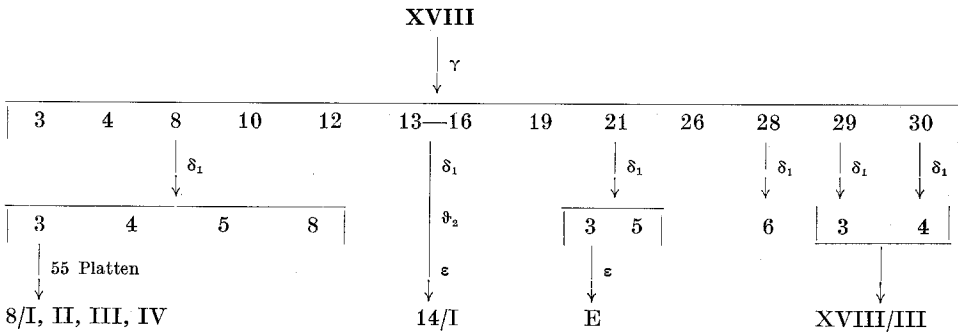
#### Fraktion **XVIII**

Der gaschromatographische Vergleich von **XVII**, **XVIII** und **XIX** ergab eine weitgehende Übereinstimmung in der Zusammensetzung dieser Fraktionen, so daß nur **XVIII** untersucht wurde, die ja mit 18,5 g das mengenmäßig größte Eluat der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Trennung ( $\alpha$ ) war.

Diese Fraktion zeigte im Gaschromatogramm bei weitem noch nicht die komplexe Zusammensetzung, die sich bei der weiteren Auftrennung schließlich ergab. Fraktionen, deren GC-Chromatogramme auf analytischen Säulen schön getrennte Einzelpeaks zeigten, lieferten auf Kapillarsäulen Chromatogramme, die Mehrstoffgemischen entsprachen. Besonders Phenylthiophene und Dithienyle zeigten oft gleiche Retentionszeiten. Mit Hilfe eines besonders langwierigen Trennganges über zahlreiche präparative Dünnschichtplatten gelang es, ein Gemisch dieser beiden Verbindungstypen zu trennen.

Die Fraktion XVIII bestand zu 80% aus Dithienylen und Phenylthiophenen mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Seitenketten. Die restlichen 20% bestanden aus Thionaphthenen mit 4 C in Seitenketten, hauptsächlich Tetramethylverbindungen und Dithienyläthanen mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Seitenketten. Es gelang, mindestens einen Vertreter jeder dieser Verbindungstypen genauer zu charakterisieren.

Schema 6



### Unterfraktion XVIII 8

Das Gaschromatogramm dieser stärksten Unterfraktion der Trennstufe  $\gamma$  hatte zwei Hauptpeaks mit geringen Verunreinigungen. Auch die Peaks der Teilfraktionen XVIII 8/1—9, nach Trennstufe  $\delta_1$  (Schema 6), bestanden, wie das Chromatogramm auf einer SCOTC SE 30 zeigte, noch nicht aus Einzelsubstanzen.

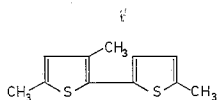
Weitere Vorversuche, mit Hilfe chromatographischer Methoden besonders auf mit Metallsalzen und organischen  $\pi$ -Komplexbildnern belegtem Kieselgel, zu reinen Substanzen zu gelangen, verliefen ergebnislos. Da auf Pikrinsäure/KG-Platten eine wenn auch geringe Auftrennung beobachtet werden konnte, wurde auf einer Anzahl Dünnschichtplatten nach dem Gegenstromprinzip die Isolierung von Einzelsubstanzen versucht; dabei ging allerdings immer ein Teil der Substanzen durch Zersetzung verloren.

Ausgegangen wurde von 500 mg Substanz der Teilfraktionen XVIII 8/3—5. Zur Trennung der 5 Verbindungen, die das Kapillar-Gaschromato-

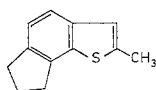


## Unterfraktion XVIII 13—16

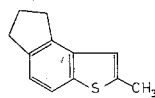
Die vereinigten Unterfraktionen XVIII 13—16 wurden nach der Trennstufe  $\vartheta_1$  analog der Fraktion XVIII 8 auf Pikrinsäure/KG-Platten weiterbearbeitet. Eine so erhaltene Endfraktion (XVIII 14/I) (Schema 6) konnte mit Hilfe der Spektren als 3,5,5'-Trimethyl-2,2'-dithienyl (**22**) charakterisiert werden.



22



23



24

Da auf Grund massenspektrometrischer Daten die weiteren Peaks der Teilfraktionen wieder nur aus Phenylthiophenen und Dithienylen bestanden, wurde eine genaue Untersuchung unterlassen.

## Unterfraktion XVIII 21

Die Anwendung von  $\delta_2$  und  $\varepsilon$  brachte bei XVIII 21 eine Substanz XVIII 21/3 E, die in der Literatur nicht beschrieben war. Die aufgenommenen Spektren zeigten, daß es sich um ein Thionaphthen mit ankondensierten Cyclopentanring handelt. Zwischen zwei möglichen Strukturisomeren konnte nicht unterschieden werden:

2-Methyl-7,8-dihydro-6*H*-cyclopenta[*g*]benzothiophen (**23**)

oder

2-Methyl-7,8-dihydro-6*H*-cyclopenta[*e*]benzothiophen (**24**).

*MS*: Parent-peak = base-peak = 188, 1 Schwefel, starke H- und  $\text{CH}_3$ -Abspaltung.

*UV*:  $\lambda_{\text{max}}$  226 nm,  $\lambda_{\text{max}}$  266 nm;  $\lambda_{\text{sh}}$  238 nm,  $\lambda_{\text{max}}$  289 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  260 nm,  $\lambda_{\text{sh}}$  294 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  300 nm.

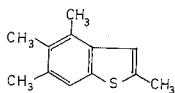
*NMR*: Quintett bei 2,2 ppm, Triplett bei 3,02 ppm,  $J = 7,5$  Hz, Singulett bei 2,54 ppm ( $J = 1$  Hz), *AB*-System oberhalb 7 ppm.

Das UV-Spektrum der isolierten Substanz war fast identisch mit dem von synthetischem 2,6,7-Trimethylthionaphthen. Der Aromatenbereich des NMR-Spektrums zeigte bei beiden Verbindungen gleiches Aussehen.

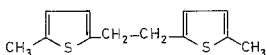
In der Teilfraktion XVIII 21/5 (Schema 6) konnte ein weiteres Thionaphthen, die 2,4,5,6-Tetramethylverbindung (**25**) charakterisiert werden. Ein weiteres Tetramethylisomeres wiesen wir in XVIII 21/6 nach, die Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Ring wurde jedoch nicht untersucht.

## Fraktion XVIII 28—30

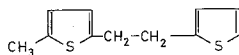
Nach Überprüfung auf einer SCOTC SE 30 und nach Aufnahme des Massenspektrums zeigte sich, daß die Unterfraktionen XVIII 28—30 in der Hauptsache aus *einer* Verbindung bestanden. Diese konnte nach Chromatographie ( $\delta_1$ ) in genügender Menge rein erhalten werden. Die mit XVIII/III bezeichnete Substanz (Schema 6) mit dem Molekulargewicht 222 und 2 Schwefel war das 1,2-Bis(5-methyl-2-thienyl)-äthan (26).



25



26



27

*MS*: Base-peak 111<sup>+</sup>.

*NMR*: Singulett bei 6,45 ppm, 3,02 ppm, 2,42 ppm, 4 H : 4 H : 6 H.

*UV*: (Cyclohexan; Thiophenabsorption,  $\lambda_{\max}$  240 nm).

Ein weiterer Vertreter dieser Substanzklasse wurde in XVIII 28/6, Peak A, charakterisiert: 1-(5-Methyl-2-thienyl)-2-(2'-thienyl)-äthan (27).

Um die Verbindungen der Unterfraktionen XVIII 19 und 26 zumindest in ihrer Grundstruktur aufklären zu können, wurden deren Hauptpeaks mit *GC-MS* untersucht. Auf diese Weise konnten weitere zwei Tetramethylthionaphthene und eine Anzahl Dithienyläthane mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Seitenketten gefunden werden. Da für die Aufnahme von *NMR*-Spektren schon vor einer möglichen Auftrennung der Verbindungen zuwenig Substanz vorlag, konnte die Vermutung, daß auch 1,3- oder 1,2-Dithienylpropane vorlagen, nicht bewiesen werden.

## Fraktion XXI—XXIV

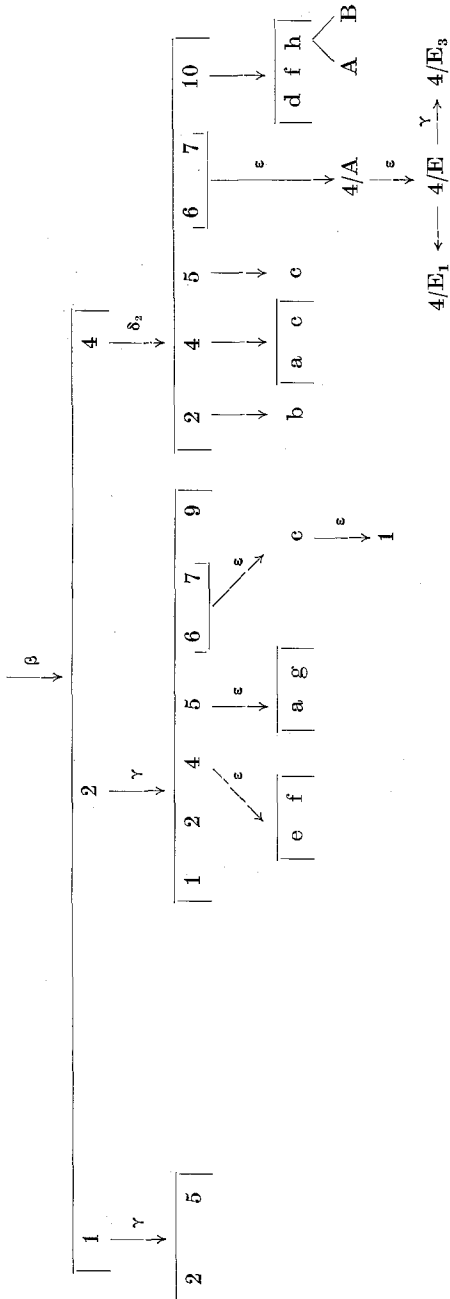
Die Fraktionen XXI—XXIV, die das Ende des Trennschrittes  $\alpha$  der Destillationsfraktion 7 bildeten, betrugten nur 3% der Gesamtmenge. Sie enthielten, wie nachfolgend gezeigt wird, interessante tricyclische Verbindungen\*.

Die Trennung des pechartigen Öles (5 g) auf Kieselgel ( $\beta$ ) brachte 7 Unterfraktionen (XXI—XXIV 1—7), von denen die erste, zweite und vierte weiter bearbeitet wurden. XXI—XXIV 5—7 waren nur mehr Zersetzungsprodukte.

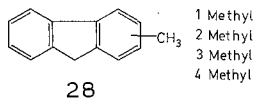
Die wichtigsten Teilfraktionen und deren weitere Auftrennung sind aus Schema 7 ersichtlich.

\* Die Charakterisierung einiger Tricyclen wird in der nachfolgenden Arbeit über die Siedefraktion 10 beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden diese Verbindungen, soweit sie ebenfalls identifiziert wurden, nur angeführt.

Schema 7  
XXI—XXIV



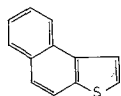
Als Hauptvertreter sämtlicher Unterfraktionen wurden verschiedene Fluorene charakterisiert (28). Der Grundkörper und das 4-Methyl-



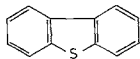
fluoren konnten aus XXI—XXIV 4/4c isoliert werden. Eine Mischung der 2-Methyl- und der 3-Methylverbindung kristallisierte aus XXI—XXIV 4/5c. Das 1-Methylfluoren, der in größter Menge vorkommende Vertreter dieser Substanzklasse, konnte aus XXI—XXIV 4/E<sub>3</sub> durch Umkristallisieren (aus CH<sub>3</sub>OH, Schmp. 84°) erhalten werden. Die Verbindungen charakterisierten wir auf Grund ihrer Massen- und UV-Spektren<sup>11, 12</sup>, sowie durch Mischschmelzpunkte und gaschromatographische *R<sub>T</sub>*-Vergleiche mit authentischen Substanzproben. Zwei Dimethyl- oder Äthylfluorene isolierten wir aus XXI—XXIV 2/5a und 4/2b. Für eine eindeutige Charakterisierung durch ein NMR-Spektrum war zuwenig Substanz vorhanden.

Die Auftrennung und Analyse der Verbindungen der Teilfraktion XXI—XXIV 4/10 führt zu Substanzklassen, die auch in Siedefraktion 10 gefunden werden konnten. So ergab der gaschromatographische Einzelpeak von XXI—XXIV 4/10d weiße, blättrige Kristalle, deren Schmelzpunkt sich trotz Umkristallisierens nicht mehr änderte (80—120°). Das massenspektrometrisch ermittelte Molgewicht war 178. Das UV-Spektrum<sup>13</sup> erhärtete die Vermutung, daß ein Gemisch von Anthracen und Phenanthren vorlag. Dies konnte mittels Vergleichsproben aus Siedefraktion 10 bestätigt werden.

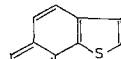
Das UV- und Massenspektrum von XXI—XXIV 4/10f ergab für diese Verbindung die Struktur des Naphtho[2,1-*b*]thiophens (29). Ein weiteres Isomeres vom Molgewicht 184 mit 1 Schwefel, das Dibenzothiophen, war aus der Fraktion XXI—XXIV 1/2 isolierbar (30).



29



30



31

Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH ergab schöne weiße Nadeln, Schmp. 95—97°; Mischschmelzpunkt und Identität der UV-Spektren mit einer Vergleichsprobe bestätigten die Richtigkeit der angenommenen Struktur<sup>14</sup>. Auch diese Verbindung konnte in Siedefraktion 10 gefunden und genau charakterisiert werden.

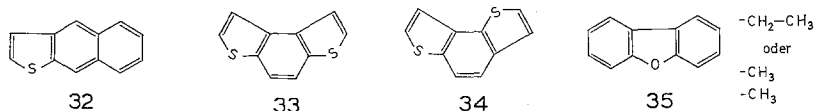
Der Hauptpeak aus XXI—XXIV 1/5 entsprach auf Grund des

Kombinationsspektrums (*GC—MS*) und des UV-Spektrums einem Methylhomologen des Dibenzothiophens.

Ein weiteres Strukturisomeres des Dibenzothiophens, das Naphtho[1,2-*b*]thiophen (31), konnte mit Hilfe mehrmaliger Dünnschichtchromatographie auf Pikrinsäure/KG-Platten aus **XXI—XXIV** 2/6 und 7, in welchen es als Nebenmenge vorlag, isoliert werden.

Diese Verbindung 31 kristallisierte auch aus der eingeeengten Benzol—Petrolätherlösung der Fraktion **XXI—XXIV** 2/7 c/1 beim Abkühlen aus (Schmp. 27—28°; analog Literaturangabe<sup>14</sup>). Die Aufnahme des Massenspektrums und der Vergleich des UV-Spektrums mit Literaturwerten<sup>15</sup> bestätigten die Strukturermittlung.

Der Fraktion **XXI—XXIV** 4/10h entsprach bei gaschromatographischer Untersuchung auf einer XE 60-Säule ein einheitlicher Peak. Das Massenspektrum dieses Peaks (*GC—MS*) zeigte allerdings das Vorhandensein von zwei Verbindungen an. Bei Verwendung einer SE 30-Säule war schließlich auch eine präparative Trennung möglich. Auf Grund der massenspektrometrischen Daten und mit Hilfe der in der Literatur angegebenen UV-Spektren ließen sich die beiden Verbindungen als Naphtho[2,3-*b*]thiophen<sup>15</sup> (32) (der vierte mögliche strukturisomere Tricyclus mit einem S und dem *MG* 184) und Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen<sup>16</sup> (33) identifizieren. Die genaue Charakterisierung von „Thiophanthren“ wird in der folgenden Arbeit über Siedefraktion **10** beschrieben.



Das Massenspektrum eines Peaks der Fraktion **XXI—XXIV** 2/9 entsprach einem Isomeren des isolierten Benzo-thiophens. Das UV-Spektrum ergab im Bereich ab 260 nm Übereinstimmung mit den Literaturwerten des Benzo-[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophens<sup>16</sup> (34), zeigte allerdings deutliche Abweichung im Bereich 230—260 nm. Ob dies auf Verunreinigungen zurückzuführen war oder ob doch ein anderes Isomeres vorlag, konnte wegen der äußerst geringen Substanzmenge nicht festgestellt werden. An Hand der Literaturangaben<sup>16, 17</sup> konnten das [1,2-*b*:4,3-*b'*]- und das [1,2-*b*:4,5-*b'*]-Benzodithiophen ausgeschlossen werden.

In Fraktion **XXI—XXIV** wurden erstmalig in diesem Schieferöl Sauerstoffheterocyclen festgestellt und charakterisiert.

Der Hauptpeak der Fraktion **XXI—XXIV** 4/E 1 entsprach nach



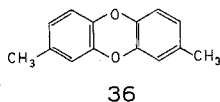
Aufnahme der Massen- und UV-Spektren einem Dimethyl- oder Äthyl-dibenzofuran (35).

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  223 nm,  $\lambda_{\max}$  285 nm;  $\lambda_{\text{sh}}$  232 nm,  $\lambda_{\text{sh}}$  295 nm;  $\lambda_{\max}$  245 nm,  $\lambda_{\text{sh}}$  308 nm;  $\lambda_{\max}$  253 nm.

Zwei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse, eine Methyl-Verbindung und eine Verbindung mit zwei Methyl- oder einer Äthylgruppe, konnten in der Teilfraktion XXI—XXIV 2/2 auf Grund der UV- und IR-Spektren<sup>3b, 18, 19</sup> erkannt werden.

Die Teilfraktion XXI—XXIV 4/4a ergab weitere sauerstoffhaltige Heterocyklen.

Alle spektroskopischen Daten<sup>20, 21</sup> eines Einzelpeaks aus dieser Fraktion führten zur Struktur des 2,8-Dimethyl-dibenzo-p-dioxins (36).



UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  227 nm,  $\lambda_{\max}$  252 nm,  $\lambda_{\max}$  292 nm.

NMR: Multiplett 6,7 ppm, 6 H, Singulett 2,22 ppm, 6 H.

IR: 1300 nm asymmetr. stretching C—O, meta-Substitution, starke Absorption bei 805 nm deutet auf 1,2,4-trisubstituierten Aromaten.

Auch die in der Literatur für Dibenzo-p-dioxine beschriebene Farb-reaktion<sup>22</sup> war positiv: blaue Farbe mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Einen weiteren Vertreter dieser Substanzklasse, ein Methyl-dibenzo-p-dioxin, charakterisierten wir massen- und UV-spektrometrisch aus XXI—XXIV 2/1.

Trennung von XXI—XXIV 2/4 und XXI—XXIV 2/5 auf präparativen Kieselgelplatten, imprägniert mit Pikrinsäure (XXI—XXIV 2/4a—f) lieferte eine Verbindungsklasse, die schon in Fraktion XVIII charakterisiert werden konnte. In den Teilfraktionen nach  $\epsilon$  gelang es, vier isomere Tetramethylnaphthaline und zwei Pentamethylnaphthaline nachzuweisen.

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

Von den in dieser Ölfraction nachgewiesenen Verbindungen sind 2 und 28—35 bekannt. Alle anderen Substanzen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Von 3, 23 und 24 sind bisher weder die Grundkörper noch anders aliphatisch substituierte Vertreter bekannt.

## Literatur

<sup>1</sup> R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase I, S. 183. Mannheim: Bibliographisches Institut (1960).

<sup>2</sup> F. W. McLafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions. New York-London: Academic Press. 1963.

<sup>3a</sup> Varian Spektrenkatalog Nr. 659; <sup>b</sup> Foch Fu-Hsie Jew und B. J. Mair, Analyt. Chem. **38**, 231 (1966).

<sup>4</sup> G. H. Beaven, Steric Effects in conjugated Systems (Gray, Herausg.), Butterworths. 1958; G. H. Beaven und E. A. Johnson, Spectrochim. Acta **14**, 67 (1959).

<sup>5</sup> W. L. Mosby, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3348 (1953).

<sup>6</sup> J. Godart, J. chim. phys. **34**, 70 (1937); J. L. Goldfarb, W. P. Litwinow, W. A. Petuchow und I. P. Jakowlew, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **9**, 1621 (1963).

<sup>7</sup> H. Wynberg, G. E. Beekhuis, H. van Driel und R. M. Kellog, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3498 (1967); H. Wynberg, H. van Driel, R. M. Kellog und J. Buter, i. c., 3487 (1967); B. Elpern und F. C. Nachod, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3379 (1950).

<sup>8</sup> K. E. Schulte, J. Reisch und D. Bergenthal, Chem. Ber. **101**, 1540 (1968).

<sup>9</sup> J. W. Sease und L. Zechmeister, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 270 (1947).

<sup>10</sup> I. W. Kinney, jr., und G. L. Cook, Analyt. Chem. **24**, 1391 (1952); E. Stenhagen, S. Abrahamsson und F. W. McLafferty, Atlas of Mass spectral Data, Interscience (1969); Eighth Peak Index of Mass Spectra, published by MSDC (1970).

<sup>11</sup> J. Colonge und J. Sibeud, Bull. soc. chim. France **1953**, 75; E. Ritchie, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **80**, 33 (1946); J. Colonge und L. Board, Bull. soc. chim. France **1958**, 1491.

<sup>12</sup> E. Sawicki, J. org. Chem. **21**, 271 (1956); R. A. Friedel, Appl. Spectroscopy **11**, 13 (1957).

<sup>13</sup> R. M. Silverstein, G. C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: Wiley. 1967.

<sup>14</sup> O. Krüber und A. Raeithel, Chem. Ber. **86**, 366 (1953).

<sup>15</sup> W. Carruthers und J. R. Crowder, J. Chem. Soc. **1957**, 1932.

<sup>16</sup> R. M. Kellog, M. B. Groen und H. Wynberg, J. Org. Chem. **32**, 3093 (1967).

<sup>17</sup> O. Dann und M. Kohorudz, Chem. Ber. **91**, 181 (1958).

<sup>18</sup> S. Tripett, J. Chem. Soc. **1957**, 4169; L. Marchlewsky, Bull. intern. acad. polonaise A **1930**, 376.

<sup>19</sup> P. A. Estep, C. Karr, jr., C. Warner und E. E. Childers, J. Anal. Chem. **37**, 1715 (1965).

<sup>20</sup> R. J. Wratten und M. A. Ali, Mol. Phys. **13**, 333 (1967).

<sup>21</sup> Masayuki Narisada, Yakugaku Zasshi **79**, 117 (1959); J. L. Bellamy, Ultrarot Spektren und chem. Konstitution. Steinkopff, Darmstadt, S. 63 und 90 (1955).

<sup>22</sup> M. Tomita, S. Ueda, Y. Nakai, Y. Deguchi und H. Takaki, Tetrahedron Letters **1963**, 1189.

<sup>23</sup> M. Pailer und H. Begutter, Mh. Chem. **104**, 297 (1973).

<sup>24</sup> M. Pailer und L. Berner-Fenz, Mh. Chem. **104**, 339 (1973).

---

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigentel verantwortlich: Bruno Schweder, Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien