

Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöle, 6. Mitt.*

Von

M. Pailer und Lisbeth Berner-Fenz

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

(Eingegangen am 2. Februar 1972)

Studies of Sulphur-Rich Shale Oils, VI.

The studies reported in papers IV and V of this series were continued, using the same methods of proven value. Members of previously identified compound classes were isolated and characterized, as were several new types, e. g. 1—7.

Fortsetzung der Untersuchungen von Mitt. 4 und 5 mit den dort bewährten Methoden. Neben Vertretern der bisher nachgewiesenen Verbindungsklassen werden einige zusätzliche (z. B. 1—7) isoliert und identifiziert.

In Fortsetzung der voranstehenden Mitteilungen^{1, 2} befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Fraktion 10, die bei der Destillation eines zwischen 80° und 130°/1 Torr siedenden stark schwefelhaltigen Schieferöls über eine Kolonne aufgefangen wurde.

Die Auftrennung dieser Destillationsfraktion 10 (Siedebereich 125—130°/1 mm) wurde, wie bei Fraktion 4¹, mit einer Säulenchromatographie auf Kieselgel begonnen.

In vier Portionen zu je 30 g auf 1,5 kg Kieselgel eluierten wir zuerst mit 4 l Benzin, dann mit 3,5 l Benzin : Benzol = 9 : 1, 3 l Benzin : Benzol = 1 : 1 und schließlich mit 5 l reinem Benzol. Nach gaschromatographischer Kontrolle auf einer XE-60-Säule ließen sich die jeweils anfallenden 500 Fraktionen zu 15 Unterfraktionen vereinigen. Die Verluste lagen, wie bei Fraktion 4, bei 10%.

Die weiteren Untersuchungen beschränkten wir auf die Unterfraktionen I, II, V, VI, VIII, X, XII und XIV; die Zwischenfraktionen wurden nicht weiter aufgetrennt.

Da die beiden letzten Fraktionen XV und XVI mengenmäßig eine untergeordnete Rolle spielten und sie außerdem sehr strukturarme Gaschromatogramme aufwiesen, wurde auch bei diesen auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

* 5. Mitt.: M. Pailer und H. Grünhaus, Mh. Chem. 104, 312 (1973).

** Neue Anschrift: Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität, Währinger Straße 10, A-1090 Wien.

Fraktion	Menge
I	3,80 g
II	2,01 g
III und IV	1,04 g
V	8,54 g
VI	6,48 g
VII	7,68 g
VIII	8,41 g
IX	6,69 g
X	10,44 g
XI	17,38 g
XII	8,45 g
XIII	7,74 g
XIV	13,20 g
XV	2,95 g
XVI	2,47 g
Verlust	12,72 g

1. Trennung der Fraktionen I—IV

Die Fraktionen I bis IV waren fast schwefelfrei und machten insgesamt 5% der Gesamtmenge aus. Es waren hier wieder Alkane und Alkene mit Kettenlängen, die dem Siedebereich der Fraktion entsprechen, zu erwarten. Zu ihrer Abtrennung wurden Ausfrierversuche in Aceton: Dichloräthylen (5:1) durchgeführt und diese ergaben bei mehrmaliger Wiederholung aus 1 g der Fraktion I 0,2 g, aus 1 g II 0,14 g eines Alkangemisches, welches aus fünf Komponenten bestand. Beim Vergleich der Retentionszeiten des Gaschromatogramms eines n-Alkan-Testgemisches von C₁₇ bis C₂₄ mit unserer Probe erwiesen sich drei der Komponenten als n-C₁₈-, n-C₁₉- und n-C₂₂-Alkan. Die Fragmentierung im Massenspektrometer bestätigt diese Strukturen und zeigt auch, daß diesen Fraktionen Alkane mit 20 bzw. 21 C-Atomen mit geringer Verzweigung der C-Kette beigemischt sind.

Die Fraktionen III und IV lieferten nach mehrmaligem Ausfrieren noch weiteres Alkangemisch derselben Zusammensetzung. Die Mutterlaugen aller Ausfrierversuche wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand bei 1 Torr destilliert. Durch Bromaddition ließ sich feststellen, daß er olefinhaltig war. (Analog der entsprechenden Fraktion in der vorausgehenden Arbeit².) Über diese allgemeine Charakterisierung hinaus wurde eine Untersuchung dieser Fraktionen nicht durchgeführt.

2. Fraktionen V und VI

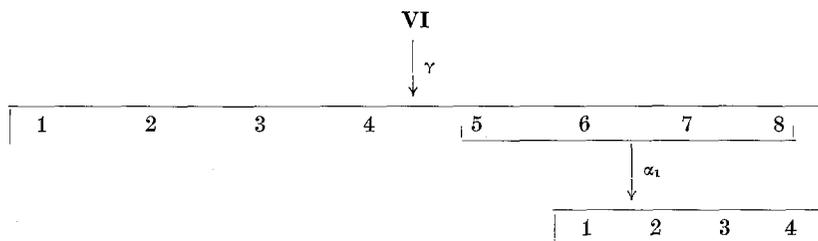
Das Gaschromatogramm der Fraktion V zeigte ein wesentlich anderes Bild als das der Aliphatenfraktionen und ließ auf das Vorhandensein einer anderen Substanzklasse schließen. Das UV-Spektrum mit einem

Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 237 \text{ nm}$, der S-Gehalt (7,45%), Fehlen der Aromatenabsorption im IR-Spektrum und ein hoher Anteil an aliphatischen Protonen ließen — vor allem auch unter Mitberücksichtigung der Ergebnisse der beiden vorherigen Arbeiten^{1, 2} — auf Thiophenhomologe schließen. Schon auf Grund des Siedepunkts der Fraktion mußten diese Thiophene hohe Molekulargewichte haben und hochsubstituiert bzw. mit langen Seitenketten substituiert sein.

Eine massenspektrometrische Analyse war aber erst nach einer weiteren Auftrennung möglich. Dafür erwies sich allerdings die gaschromatographisch bezüglich der Retentionszeiten etwas enger begrenzte Fraktion VI besser geeignet als V.

Die Auftrennung wird in Schema 1 gezeigt, die Bezeichnung der Trennstufen in allen Schemata ist analog der in der 4.¹ und 5.² Mitteilung.

Schema 1



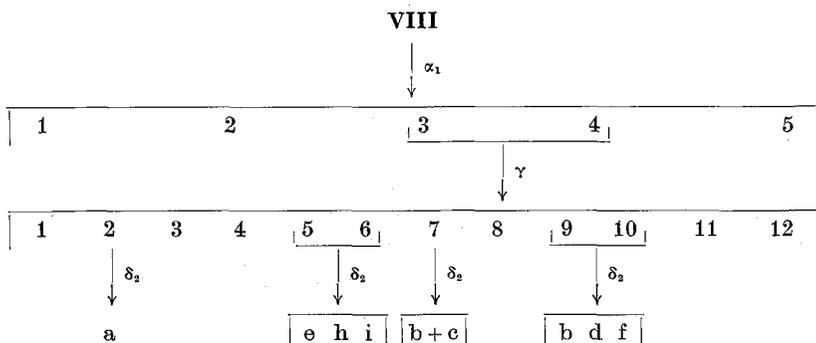
Wie schon bei den Destillationsfraktionen 4¹ und 7² gelang auch hier eine Auftrennung der Thiophene in Einzelkomponenten nicht, wohl aber konnten Gemische mit strukturierten Gaschromatogrammen erhalten werden, die sich für eine kombinierte GC—MS-Analyse eigneten.

Die Unterfraktion VI 2 enthielt im wesentlichen 3 Peaks mit den Molekulargewichten 238 und zweimal 252, Fraktion VI 5—8/1 fünf Komponenten mit den Massen 252 und 278, wobei die GC-Signale jeweils aus mindestens einem Homologenpaar bestanden, und auch die Unterfraktion VI 5—8/4 setzte sich aus einem Thiophengemisch mit Massen von 238, 252 und 278 zusammen. Aus den Molekulargewichten ergab sich für die Seitenketten eine Länge von C₁₁ (*m/e* 238) bis C₁₄ (*m/e* 278), wobei die Thiophene mit C₁₂- und C₁₃-Seitenketten den Hauptanteil dieser Fraktion bilden. Die Fragmentierung war innerhalb der einzelnen Unterfraktionen einheitlich (VI 2: Hauptbruchstück 111, VI 5—8/1: Hauptbruchstück 139, VI 5—8/4: Hauptbruchstück 125). Wegen der Vielzahl der möglichen Isomeren, die in einem GC-Signal enthalten sein können und die sich im Fragmentierungsbild überlagern, können wir aber über die Substitution keine weiteren Aussagen machen. Wir nehmen in Analogie zu den Ergebnissen aus Destillationsfraktion 4 und 7 an, daß auch in VI die langkettig substituierten Thiophene chromatographisch vor den mehrfach alkylierten eluiert wurden.

3. Fraktion VIII

Durch die oben beschriebene Vortrennung auf Kieselgel wurde erreicht, daß die bicyclischen, kondensierten Aromaten und Heterocyclen in einer Fraktion (VIII) eluiert werden konnten. Wegen der großen Zahl an isomeren Verbindungen war allerdings eine Auftrennung in Einzelsubstanzen kaum möglich. Es wurden daher auch hier Gemische mit aufgedgliederten Gaschromatogrammen für die *GC-MS*- und die *GC-UV*-Analyse verwendet. Dazu wurde die Fraktion VIII, wie in der einleitenden Arbeit bereits beschrieben, entsprechend dem Schema 2 behandelt.

Schema 2



Wie bei der Destillationsfraktion 4 wurden die schwefelfreien Zweiringverbindungen vor den Thionaphthenen eluiert. Die Fraktion VIII 3 + 4/2, gaschromatographisch auf einer gepackten XE-60-Säule im wesentlichen durch einen etwas verbreiterten Peak charakterisiert, enthielt zwei homologe Verbindungen mit den Massen 212 und 226 (kein S). Eine anschließende Auftrennung auf einer Pikrinsäure/KG*-Säule lieferte Material (VIII 3 + 4/2a), das für ein kombiniertes *GC-UV*-Spektrum ausreichend sauber war.

Aus den spektroskopischen Daten ergab sich für die beiden Verbindungen Naphthalinstruktur; die Seitenketten enthielten sechs bzw. sieben Kohlenstoffatome. Da die beiden Homologen trotz aller angewandten Chromatographieschritte nicht voneinander trennbar waren, konnten (mittels Kernresonanz) keine Aussagen über den Substitutionstyp erhalten werden.

Alle weiteren Unterfraktionen, die im Schema 2 als Endprodukte gekennzeichnet sind, bestanden aus Thionaphthengemischen (*m/e* 218 und *m/e* 232), die sechs oder sieben Kohlenstoffatome in den Seitenketten tragen.

* Kieselgel

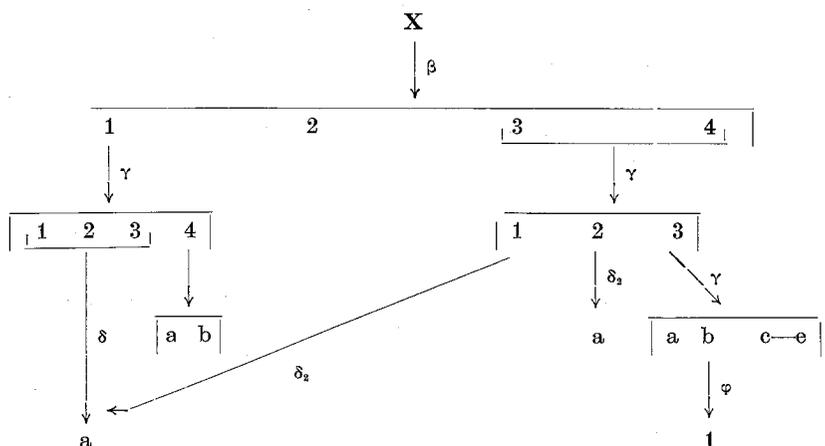
Die Struktur konnte einerseits aus den für Thionaphthene typischen Bruchstücken im Massenspektrum abgeleitet werden, andererseits zeigten die kombinierten GC—UV-Spektren der Unterfraktionen die Absorptionsmaxima der Thionaphthene.

Bei den kondensierten Zweiringverbindungen wären auch — analog zu Siedefraktion 7 — Thiophthene zu erwarten gewesen; sie konnten aber in der Unterfraktion VIII nicht nachgewiesen werden.

4. Fraktion X

Schon Vorversuche zeigten, daß Fraktion X eine wieder von anderen Substanzklassen sauber getrennte Fraktion war, die im wesentlichen Dithienyle und Phenylthiophene enthielt. Die Ergebnisse, welche bei den analogen Fraktionen der Destillationsfraktionen 4 und vor allem 7 erhalten wurden, waren für die Charakterisierung von X besonders wertvoll.

Schema 3



Die Unterfraktionen X 1/1,2,3a und X 3 + 4/1 (siehe Schema 3) erwiesen sich als gaschromatographisch identisch. Das Massenspektrum deutete auf Grund der Abspaltung eines Bruchstückes der Masse 29 auf eine n-Propylgruppe im Molekül, das Molekulargewicht von 222 (2 S-Atome) auf zwei Thiophenringe hin. Trotz der Nebenprodukte (etwa 30%) wurde ein Kernresonanzspektrum aufgenommen, aus dem eine α -Methyl- und eine α -n-Propylgruppe am Thiophen, sowie das AB-System der Protonen an C-3 und C-4 der Thiophenringe abzulesen waren. Das UV-Spektrum bestätigte mit den beiden Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max} = 312$ nm und $\lambda_{\max} = 243$ nm, daß das bisher nicht beschriebene 5-Methyl-5'-n-propyl-2,2'-dithienyl vorlag (das nicht-

substituierte 2,2'-Dithienyl absorbiert in Hexan bei $\lambda_{\max} = 301$ nm und $\lambda_{\max} 240$ nm; jede Methylgruppe verschiebt die Absorptionsmaxima um 4–5 nm nach längeren Wellenlängen³⁾.

Zwei weitere Dithienyle wurden in X 3,4/2a aufgefunden, und zwar ein Diäthyl- und ein Äthyl-dimethyldithienyl unbekannter Substitution. Die Strukturen konnten aus Massen- und UV-Spektren zugeordnet werden.

Neben den Dithienylen traten in den analogen Unterfraktionen der Destillationsfraktion 4 und 7 auch 2-Phenylthiophene auf. Auch in der Unterfraktion X 1/4b ließ sich ein Äthyl-methylphenylthiophen spektroskopisch nachweisen. Es war allerdings wieder für eine NMR-Analyse nicht rein genug, so daß die Art der Substitution nicht ermittelt werden konnte.

Die Fraktion X enthielt auch eine kondensierte Dreiringverbindung. Bei der Chromatographie der Fraktion X 3 + 4 auf Silbernitrat/Kieselgel wurde mit Benzol eine sehr polare Fraktion X 3 + 4/3 erhalten, die nach nochmaliger Chromatographie am gleichen Adsorbens und anschließender präparativer Gaschromatographie eine kristalline Substanz, Schmp. 95–97°, lieferte (X 3 + 4/3b/1). Das Massenspektrum zeigte durch Auftreten von „halben Massen“ den stark aromatischen Charakter der Verbindung auf, das *MG* (184) mit einem Schwefel ($C_{12}H_8S$) deutete auf eines der Naphthothiophene oder das Dibenzothiophen hin. Die Verbindung ließ sich durch Vergleich mit einer authentischen Probe (Mischprobe, UV-Spektrum, R_T -Wert ins Gaschromatogramm) als Dibenzothiophen (Lit.: Schmp. 97°)¹⁰ identifizieren; diese Verbindung war bereits in Destillationsfraktion 7² nachgewiesen worden.

5. Fraktion XII

Zur Auftrennung der Unterfraktion XII (Schema 4) muß vorausgeschickt werden, daß wir sie experimentell als erste der Fraktionen untersuchten und zum Großteil auch für die in der einleitenden Arbeit beschriebenen Vorversuche verwendeten. Einige der Trennschritte mögen daher nach dem jetzigen Stand der Erfahrungen nicht ganz zielführend erscheinen.

Die Unterfraktionen XII 9/2, XII 9/3 und XII 10/5 bestanden im wesentlichen aus einer gaschromatographisch identischen Hauptkomponente, deren *MG* 178 ($C_{14}H_{10}$) betrug. Im Massenspektrum zeigte sich eine Verunreinigung, die schwefelhaltig war und die gaschromatographisch gleiche Retentionszeit und ähnlich stark aromatischen Charakter aufwies. Nach Entschwefelung der Nebensubstanz ließ sich durch kombinierte *GC*—UV-Analyse eindeutig erkennen, daß als Hauptmenge ein Gemisch von Phenanthren und Anthracen vorlag.

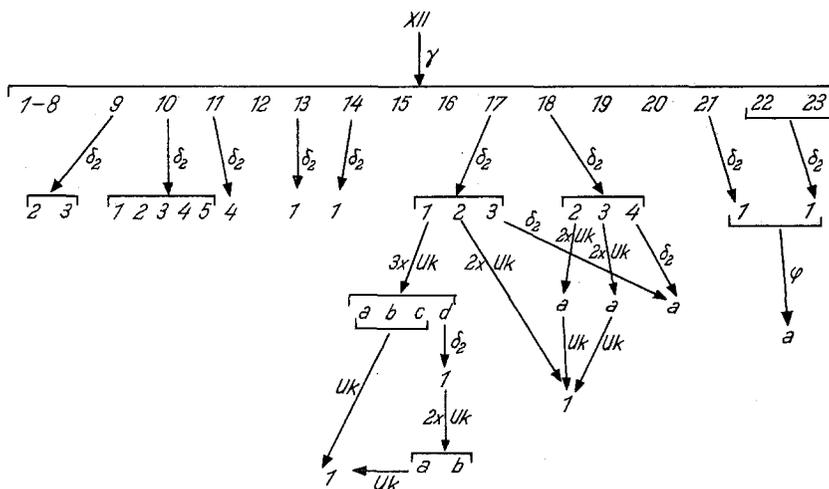
Fraktion XII 10/4 kristallisierte nach längerem Stehen aus und lieferte nach dreimaligem Umkristallisieren aus *PA* weiße Kristalle, Schmp. 155–165°. Das UV-Spektrum und die Fragmentierung im

Massenspektrum deuteten auf das Vorliegen des 2-Phenylthionaphthens⁴ hin (Lit.: Schmp. 175—176°).

Für eine weitere Reinigung, wie sie für eine eindeutige Identifizierung notwendig gewesen wäre — etwa Entschwefelung oder nochmaliges Umkristallisieren —, stand zuwenig Substanz zur Verfügung.

Bei den Unterfraktionen XII 10/1 und XII 10/2 begnügten wir uns mit einer gekoppelten GC—MS-Aufnahme, durch die wir feststellten, daß sie Dithienyle mit C₄- und C₅-Seitenketten, ein Phenylthionaphthen und sein Methylhomologes enthielten.

Schema 4



Die Chromatographie der Fraktion XII 11 auf einer mit Pikrinsäure imprägnierten Platte lieferte als polarste Zone XII 11/4, die gaschromatographisch auf einer gepackten XE-60-Säule wieder als einheitlich erschien. Das Massenspektrum zeigte allerdings zwei Molekularspitzen bei 200 (1 S) und 194 (kein S); nach dem Fragmentierungsverhalten ordneten wir den beiden Verbindungen die Struktur eines Dimethylfluorens bzw. eines Schwefelanalogen (1) zu. Nach der Behandlung mit Raney-Nickel fanden wir in der Kopplung GC—MS das nun reine Dimethylfluoren und als apolare Verbindung ein Äthylidimethylindan, das Folgeprodukt der erwähnten Schwefelverbindung nach Hydrierung der Doppelbindung im Fünfring.



Da auch die Fraktion XIV ein Dimethylfluoren enthielt und dieses charakterisiert werden konnte, beschäftigten wir uns hier nicht weiter mit der Anordnung der Methylgruppen am Fluoren.

Bei der Chromatographie der bisher behandelten Unterfraktionen auf Pikrinsäure/Kieselgel war aufgefallen, daß mengenmäßig ein Großteil schlechte Pikratbildner darstellte und fast mit der Front lief. Diese Zonen wurden für Fraktion XII 9, XII 10, XII 11, XII 13 und XII 14 gesammelt und jeweils einer massenspektrometrischen Analyse unterworfen, obwohl sie gaschromatographisch wenig strukturiert waren. Es handelte sich durchwegs um Gemische von Verbindungen mit Massen von 236, 252 und 278, die zwei Schwefelatome enthielten. Wegen der schlechten Pikratbildungstendenz und des Fehlens der „halben Massenzahlen“ im Massenspektrum schied die Dithienylstruktur aus, außerdem zeigte das UV-Spektrum das Absorptionsmaximum eines substituierten Thiophens.

In der Zwischenzeit waren die Untersuchungen mit den Unterfraktionen XII 21 bis XII 23 abgeschlossen und diese Ergebnisse brachten Klarheit auch über die oben beschriebenen Verbindungen.

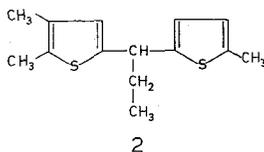
Obwohl XII 21 bis XII 23 auf AgNO_3 -Kieselgel als polarste Fraktionen eluiert worden waren, wanderten sie auf Pikrinsäure/Kieselgel praktisch mit der Front. Durch Einsetzen von langen dünnen Säulen konnte aber trotzdem genügend einheitliches Material gewonnen werden, so daß nach präparativer Gaschromatographie schließlich 25 mg Reinstanz vorlagen (XII 21/1a und XII 22 + 23/1a).

Die analytischen Daten seien kurz angeführt: *MS*: m/e 252, starke Äthylabspaltung, *NMR*: Triplett bei $\delta = 0,92$ ($J = 7$ Hz), Singulett bei $\delta = 2,02$ (3 Protonen), Singulett bei 2,34 (6 Protonen), Triplett bei $\delta = 4,05$ ($J = 7$ Hz), 1 Proton; Singulett mit schwacher Allylkopplung angedeutet bei 6,26 (1 Proton) und bei 6,40 (2 Protonen).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 239$ nm ($\log \epsilon = 4,264$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2$. Ber. C 67,2, H 7,20, S 25,6.
Gef. C 67,20, H 7,01, S 25,5.

Aus diesen Daten ließ sich die Struktur eines methylsubstituierten Dithienylpropane, u. zw. des 1-(4,5-Dimethyl-2-thienyl)-1-(5-methyl-2-thienyl)-propane (2) ableiten:



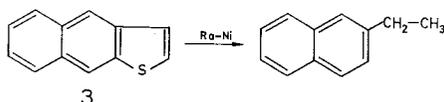
Es war auch in Siedefraktion 7, dort jedoch nur gemeinsam mit einem weiteren Vertreter gefunden worden².

Als letzten Strukturbeweis synthetisierten wir analog der Darstellung des 1,1-Dithienylpropane⁵ das Dimethylhomologe aus 2-Methylthiophen und Propionaldehyd. Die spektroskopischen Daten dieses

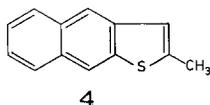
synthetischen Produktes standen im Einklang mit denen des aus Schieferöl isolierten Methylhomologen.

Aus diesen Ergebnissen ließ sich ableiten, daß die rasch wandernden Anteile der Fraktionen **XII 9** bis **XII 14** aus Gemischen von Dithienyläthanen und -propanen bestanden, die wir nicht weiter auftrennten oder näher charakterisierten.

Abschließend wurden noch die polaren Anteile der Unterfraktionen **17** und **18** weiter untersucht. Die Fraktion **XII 17/1** zeigte Neigung zum Kristallisieren. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus *PA* oder Methanol, weiteres Auftrennen der vereinigten Mutterlaugen und darauffolgendes Umkristallisieren konnten schließlich 5 mg Reinsubstanz, Schmp. 186—189°, erhalten werden. Das UV-Spektrum (ein 2-Bandenspektrum) wies auf eine lineare Anellierung⁶ hin und daraus ergab sich für Verbindung **XII 17/1 a, b, c/1** und **XII 17/1 d/1 a + b/1** die Struktur **3**, Naphtho[2,3-*b*]thiophen (Lit.: Schmp. 189°⁶): die beiden anderen möglichen Isomeren scheideten wegen der Schmelzpunkte aus⁷. Den letzten Strukturbeweis erbrachte die Entschwefelung; das entstandene 2-Äthyl-naphthalin konnte gaschromatographisch mit synthetischem Material identifiziert werden.

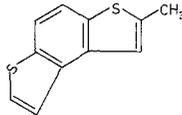


Aus **XII 17/2**, **XII 18/2** und **XII 18/3** wurde (durch ähnliche Trennschritte wie für **XII 17/1**) eine Reinsubstanz (**XII 17/2/1**, **XII 18/2a/1** und **XII 18/3a/1**) (Schmp. 171—175°) isoliert. Die Masse 198 (1 S), der Nachweis einer CH_3 -Gruppe im NMR und ein *n*-Propylnaphthalin als Entschwefelungsprodukt wiesen auf das 2-Methyl-naphtho[2,3-*b*]thiophen (**4**) (Lit.: Schmp.⁸ 175°). Das Zweibandens-UV-Spektrum bestätigte wieder die lineare Anellierung.



Die Verbindungen **XII 17/3a** und **XII 18/4a** stellten in unserer Fraktion die ersten Vertreter der kondensierten Tricyclen mit 2 Schwefel-Atomen im Molekül dar ($m/e = 204$). Das Kernresonanzspektrum war durch das Auftreten eines einzelnen Thiophenprotons (mit allylischer

Kopplung von der CH_3 -Gruppe, $\delta = 7,50$ ppm), eines Singulettts bei 7,68 ppm (2 Protonen) und einer Methylgruppe bei $\delta = 2,63$ ppm (wieder allylische Kopplung sichtbar) charakterisiert. Das UV-Spektrum wies drei Gruppen von Absorptionsbanden auf und deutete auf eine gekreuzte Anellierung hin. Das in der Literatur beschriebene NMR- und UV-Spektrum⁹ des Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]-dithiophens führte zu dem Schluß, daß ein Methylhomologes dieser Verbindung vorlag. Da das 3-Methylderivat bei 99—100° schmilzt⁹, unsere Verbindung aber bei 77—80°, ordneten wir **XII** 17/3a und **XII** 18/4a die Struktur 2-Methylbenzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]-dithiophens (**5**) zu (Lit.: Schmp. 79—80°)⁹.



5

Bei der Entschwefelung, die ein Äthylpropylbenzol liefern sollte, wurde unter den von uns gewählten Bedingungen (2 Stdn. Rückfluß in Methanol) nur ein Thiophenrest entschwefelt und es entstand ein Methyläthylthioaphthen (massenspektrometrischer Nachweis).

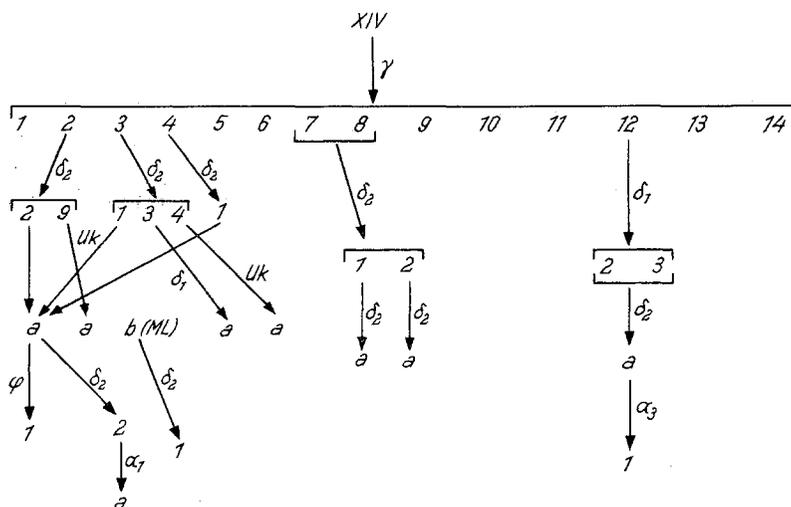
6. Fraktion XIV

Den Trenngang für die Fraktion XIV zeigt das Schema 5. Auch diese Unterfraktion stellt hinsichtlich der darin vorkommenden Verbindungsklassen keine einheitliche Fraktion dar. Als polarste Gruppe, die jedoch gaschromatographisch auf der XE-60-Säule die kürzesten Retentionszeiten hatte, fand sich in XIV 12/2 + 3a/1 ein Gemisch von isomeren Verbindungen mit den Massen 236 und 250 (2 S-Atome). Auf die Trennung in Einzelkomponenten wurde verzichtet, weil einerseits in Fraktion XII schon ein Vertreter der Verbindungsklasse (Dithienylpropane) genau charakterisiert worden war und andererseits eine Kombination der Aussagen aus dem Kernresonanz- und Massenspektrum eine Zuordnung zuließ. Es lagen ein Dimethyl-1,1-dithienyläthan, ein Äthylmethyl-1,1-dithienylpropan, ein Trimethyl-1,1-dithienylpropan, ein Trimethyl- und ein Äthyl-dimethyl-1,2-dithienyläthan vor.

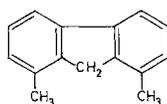
Die Unterfraktion XIV 3/3a enthielt ein Trimethyl-1,2-dithienyläthan, wie massenspektrometrisch durch die sehr charakteristische Fragmentierung — es bricht analog den Diphenyläthanen die C—C-Bindung des Äthans — nachgewiesen werden konnte. Die Zuordnung der Strukturen erfolgte bei den Gemischen zum Teil auch auf Grund von Ergebnissen aus Destillationsfraktion 7 (5. Mitt.²).

Die Unterfraktion XIV enthielt wieder Verbindungen mit drei kondensierten Ringen. XIV 7 + 8/1 + 2a erwies sich auf Grund des UV-

Schema 5



und Massenspektrums als Methylhomologes des Dibenzothiophens. In der Unterfraktion XIV 2 fiel eine kristalline Verbindung, Schmp. 156—157° (XIV 2/9a und XIV 2/9b/1), an. Das Massenspektrum zeigte einen Molekülpeak bei 194 (kein Schwefel) und schwache Methylabspaltung. Im UV-Spektrum fanden wir die Absorptionsmaxima eines Fluorens. Aus dem Kernresonanzspektrum ergibt sich für XIV 2/9a und XIV 2/9b/1 die Struktur des bisher unbekanntenen 1,8-Dimethylfluorens [6; Singulett bei $\delta = 2,46$ ppm entspricht 6 Protonen, also den beiden CH_3 -Gruppen an einem Aromaten; $\delta = 3,68$, Singulett, entspricht den 2 Protonen am C-9, ein AB-System für die Protonen H-2, H-3 und H-6, H-7 bei $\delta = 7,12$ ppm und $\delta = 7,35$ ppm ($J = 7$ Hz), wobei von H-4 bzw. H-5 eine meta-Kopplung auf H-2 und H-7 aufscheint, Dublett mit zusätzlicher meta-Kopplung für H-4 und H-5 bei $\delta = 7,73$ ppm].

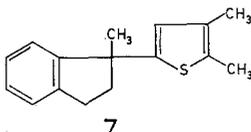


6

Schließlich konnten wir in dieser Unterfraktion auch ein Methylhomologes des in Destillationsfraktion 7² nachgewiesenen und charakterisierten 2-Methyl-5-(1-methyl-indanyl)-thiophens isolieren. Die Aufklärung dieser Verbindung war dadurch erschwert, daß sie eine Verunreinigung enthielt, die um zwei Masseneinheiten schwerer ist und die dadurch anfangs einen zu hohen Schwefelgehalt vortäuschte. Das UV-Spektrum der Unterfraktionen XIV 2/2a/1, XIV 3/1a/1 und XIV 4/1a/1 zeigte das Absorptionsmaximum

eines Thiophens ($\lambda_{\max} = 238 \text{ nm}$) und ein viel schwächeres bei $\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$. Die Substanz konnte nicht ganz rein in für ein NMR-Spektrum ausreichender Menge erhalten werden.

Eine eindeutige Charakterisierung war aber durch spektroskopischen Vergleich mit dem aus Fraktion 7 isolierten 2-Methyl-5-(1-methylindanyl)-thiophen möglich. Die Verbindungen XIV 2/2a/1, XIV 3/1a/1, XIV 4/1a/1 und XIV 2/2a/2a stellen ein Methylhomologes dieser Verbindung dar, und zwar das bisher unbekannte 2,3-Dimethyl-5-(1-methylindanyl)-thiophen (7).



Abschließend sei noch etwas über die ungefähre Mengenverteilung gesagt: in der untersuchten Destillationsfraktion 10 nimmt der Anteil der Dithienyläthane und -propane gegenüber Destillationsfraktion 7 stark zu, während die Dithienyle und Phenylthiophene in geringer Menge vorzuliegen scheinen. Substituierte Thiophene und Thionaphthene stellen jeweils etwa 10% der Gesamtmenge dar. Verbindungen mit drei kondensierten Ringen kommen in sehr untergeordneter Menge vor.

Die Geräte, die für die Strukturaufklärung der Inhaltsstoffe dieser Schieferölfraction zur Verfügung standen, sind in der 4. Mitt.¹ erwähnt.

Wir möchten noch Herrn Dr. G. Schulz vom Sandoz-Forschungsinstitut, Wien, für die Aufnahme einiger Kernresonanzspektren auf einem HA-100 NMR-Gerät der Fa. Varian herzlich danken.

Herrn Dr. W. Silhan sind wir für die Aufnahme einiger Spektren am A-60-Gerät zu Dank verpflichtet.

Die Analysen wurden am hiesigen Institut von Herrn H. Bieler durchgeführt.

Wir danken dem Forschungsförderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft bzw. der Ichthyol-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ M. Pailer und H. Begutter, Mh. Chem. **104**, 297 (1973).
- ² M. Pailer und H. Grünhaus, Mh. Chem. **104**, 312 (1973).
- ³ J. W. Sease und L. Zechmeister, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 270 (1947).
- ⁴ J. E. Banfield, W. Davies, N. W. Gamble und S. Middleton, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 4791.

- ⁵ *A. Nahke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2039 (1897).
- ⁶ *W. Carruthers* und *J. R. Crowder*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1932.
- ⁷ *O. Kruber* und *A. Raeithel*, Chem. Ber. **86**, 366 (1953).
- ⁸ *Ng. Ph. Buu-Hoi* und *Nguyen-Hoan*, Rec. trav. chim. Pays-bas **67**, 309 (1948).
- ⁹ *R. M. Kellogg*, *M. B. Groen* und *H. Wynberg*, J. Org. Chem. **32**, 3093 (1967).
- ¹⁰ *E. G. G. Werner*, Rec. trav. chim. Pays-bas **68**, 520 (1949).