

Untersuchung stark schwefelhaltiger Schieferöle, 7. Mitt.*

Von

M. Pailer und V. Hlozek

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Wien,
Österreich

(Eingegangen am 21. Mai 1975)

Studies on High-Sulphur Shale Oils, 7.

In continuation of earlier studies (parts 1–6) in the field of the analysis of high-sulphur shale oils, counter-current distribution was applied in addition to methods found suitable in the earlier studies, particularly chromatographic techniques. Further homologues of classes of compounds previously identified were isolated and characterized by spectroscopic methods, as were members of the following classes: phenyl naphthalenes, phenyl benzothiophenes, thienyl naphthalenes and thienyl benzothiophenes.

Unsere in mehreren Veröffentlichungen^{1–3} beschriebenen Untersuchungen stark schwefelhaltiger Schieferöle wurden mit der in der Einleitung zur 4. Mitt.¹ beschriebenen Zielsetzung weitergeführt. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einer weiteren Fraktion, deren Siedeintervall so gewählt wurde, daß der Anschluß an die früheren Untersuchungen gegeben war³.

Neutrales Rohöl wurde im ersten Trennschritt bei 3,5 Torr unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne destilliert und zwischen 80 und 190° 14 Fraktionen geschnitten. Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde die Fraktion **12** mit einem Siedebereich von 168° bis 175° (3,5 Torr) verwendet.

Der erste Trennschritt war eine Gegenstromverteilung in einer Metzsch-Apparatur mit 200 Schüttelgefäßen (zu 25 ml Ober- und 25 ml Unterphase), und zwar wurde ein diskontinuierliches Verfahren (*Craig*-Verteilung) durchgeführt. Oberphase war ASTM-Isocctan, Unterphase 80proz. (*w/w*) Äthanol. Die Schieferölfraction **12** wurde erst im 9. Schüttelgefäß zugegeben. Es wurden insgesamt 16 Gegenstromverteilungen

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

mit je 12 g Öl (also insgesamt 192 g) durchgeführt. Die Verteilungen erfolgten unter standardisierten Bedingungen, bei 20° Raumtemp. und 60% Luftfeuchtigkeit. Auf Grund der sich bei der gaschromatographischen (GC) Überprüfung ergebenden Ergebnisse konnte man die bei der Verteilung anfallenden 200 Fraktionen zu 19 Fraktionen (A—T) vereinen. In der folgenden Tabelle ist die mengenmäßige Verteilung des Öles auf die einzelnen Fraktionen angegeben.

Fraktion	Gewicht: g	Anteil, %
A	3,50	1,82
B	22,00	11,46
C	44,98	23,43
D	10,66	5,55
E	13,53	7,05
F	18,00	9,38
G	16,65	8,67
H	10,04	5,23
J	9,61	5,01
K	5,61	2,92
L	3,00	1,56
M	3,93	2,05
N	1,18	0,61
O	1,02	0,53
P	1,38	0,72
Q	1,58	0,82
R	0,90	0,47
S	1,63	0,85
T	22,80	11,88

Bei den weiteren Untersuchungen wurden nur die Fraktionen A, B, D, H und K weiter aufgetrennt.

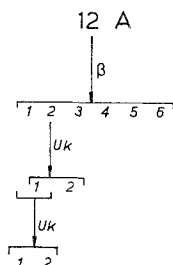
Fraktion 12 A*

Fraktion 12 A enthält nach der Gegenstromverteilung die am wenigsten polaren Verbindungen. Sie wurde über Kieselgel (Merck,

* In den Fraktionierungsschemata werden wieder die in ¹ verwendeten Kurzbezeichnungen verwendet:

- α = Säulenchromatographie mit Al_2O_3 ;
- β = Säulenchromatographie mit Kieselgel;
- γ = Säulenchrom. mit Kieselgel, belegt mit 10% AgNO_3 .
- γ_1 = mit Ag beladener Austauscher Amberlite XE 284.
- δ_1 = Kieselgel mit 10% $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
- δ_2 = Kieselgel mit 10% Pikrinsäure.
- ε = Dünnschichtchrom. Kieselgel + Pikrinsäure
- Uk = Umkristallisation
- RN = Entschwefelung mit Raney-Nickel.

0,05—0,2 mm) in einer Stufensäule [L (Länge) = 1,6 m, Stufendurchmesser 56, 40, 36, 22, 16 mm chromatographiert (β)]. Das Verhältnis von Adsorbens zur Probenmenge betrug 222 : 1. Als Lösungsmittel wurde ASTM-Isooctan verwendet. Von den sechs so erhaltenen Fraktionen zeigten die beiden ersten (**12 A/1** und **12 A/2**) gut strukturierte Gaschromatogramme. **12 A/2** wurde in Aceton gelöst, die sich bei -10° auscheidenden Kristalle abfiltriert und mit **12 A/1** vereinigt. Nach mehrmaliger Kristallisation wurde eine Fraktion erhalten, die, wie durch Gaschromatographie—Massenspektrometrie festgestellt werden konnte, aus sieben homologen aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestand.



Brutto-Formeln, m/e und Prozentanteile der einzelnen Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

	m/e	%
n-C ₂₁ H ₄₄	296	1,1
n-C ₂₂ H ₄₆	310	7,2
n-C ₂₃ H ₄₈	324	25,5
n-C ₂₄ H ₅₀	338	29,1
n-C ₂₅ H ₅₂	352	23,3
n-C ₂₆ H ₅₄	366	10,2
n-C ₂₇ H ₅₆	380	3,6

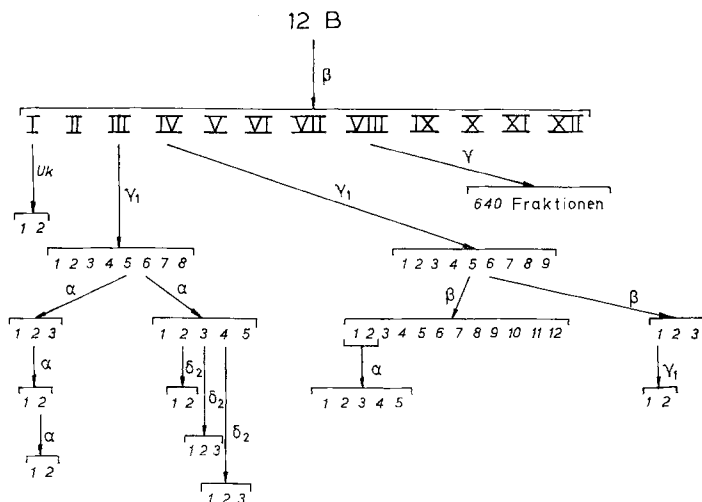
Außer durch die Massenspektren konnte durch Vergleich der Retentionszeiten bewiesen werden, daß es sich um eine Homologenreihe handelt:

Trägt man die Logarithmen der Retentionszeiten der Gemischkomponenten und von bekannten Alkanen (in vorliegendem Fall waren es n-C₂₂H₄₆, n-C₂₄H₅₀ und n-C₂₈H₅₈) gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome graphisch auf, so liegen alle Punkte auf einer Geraden.

Von den drei Hauptpeaks (n-C₂₃H₄₈, n-C₂₄H₅₀ und n-C₂₅H₅₂) wurden nach gaschromatographisch-präparativer Abtrennung 60 Mhz-Kernresonanzspektren aufgenommen. Sowohl die Lage der Signale, als auch die Integration stimmten mit den erwarteten Werten überein: Signale von $-\text{CH}_2-$ und von $-\text{CH}_3$ bei 1,26 ppm bzw. 0,96 ppm.

Fraktion 12 B

Mit 22 g war **12 B** die zweitgrößte Fraktion nach der Gegenstromverteilung. **B** wurde in zwei Portionen zu je 11 g über Kieselgel (wie bei Fraktion **12 A**) in einer Stufensäule ($L = 1,6$ m, Stufendurchmesser 56, 40, 30, 22 und 15 mm) chromatographiert. Als Lösungsmittel wurde destill. Benzinum* ÖAB 9 eingesetzt und im Laufe der chromatogra-



phischen Trennung die Polarität durch Zusatz von Benzol (1%) erhöht. Die 600 so gewonnenen Fraktionen wurden nach gaschromatographischer Kontrolle zu 12 Sammelfraktionen I—XII vereinigt, von denen nur I, III, IV und VIII weiter behandelt wurden.

Fraktion **12 B I** enthielt, wie sich nach Umkristallisieren aus Aceton zeigte, dieselbe aliphatische Homologenreihe wie **12 A**.

Fraktion **12 B III** wurde über Kieselgel, das mit 10% AgNO_3 belegt war, in einer Stufensäule ($L = 65$ cm, \varnothing 20, 14, 10 und 8 mm) getrennt. Von den 8 anfallenden Unterfraktionen wurden nur zwei, nämlich **12 B III/5** und **12 B III/6** weitergetrennt.

Fraktion **12 B III/5** wurde dreimal über Aluminiumoxid Woelm neutral (Aktivitätsstufe I), gelöst in Benzinum ÖAB 9, chromatographiert; so erhielten wir aus **12 B III/5/2/2/2** eine sehr reine Reihe homologer Verbindungen. Dieses Gemisch konnte zum Kristallisieren gebracht werden. Von den einzelnen Peaks des Kristallisates wurden mit

* Eine Fraktion gesättigter Kohlenwasserstoffe mit einem Siedeintervall von 50—95°.

der *GC—MS*-Kombination Massenspektren aufgenommen. Bei allen Spektren war $m/e = 111$ der Basepeak (mit 34% folgte $m/e 97$). Aus den Massenspektren ließ sich ablesen, daß es sich bei den einzelnen Verbindungen um eine Reihe von Dialkyl-thiophenen mit geradkettigen homologen aliphatischen Seitenketten handelt; sie zeigten folgende Molekulargewichte: 294, 308, 322, 336 und 350.

Im Kernresonanzspektrum, das von der gesamten Fraktion aufgenommen wurde, gaben die Seitenkettenprotonen folgende Signale: die endständigen Methylgruppen bei 0,9 ppm, die CH_2 -Gruppen der aliphatischen Seitenketten bei 1,29 ppm und die zum aromatischen Kern benachbarten CH_2 -Gruppen bei 2,7 ppm. Als interessant erwies sich das Signal der β - und β' -Protonen am Thiophenring (6,42 ppm): Aus der Schärfe des Signals der beiden Aromatenprotonen und der Integration konnte angenommen werden, daß die beiden Alkylsubstituenten die Stellungen α und α' am Thiophenring einnahmen und sehr ähnliche Länge haben mußten.

Daraus ergab sich die allgemeine Formel ($m \approx n$) **1** (s. S. 1264).

Das Vorhandensein des Thiophenringes wurde durch Aufnahme des UV-Spektrums bestätigt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Homologenreihe:

Molekulargewicht	$m + n$
294	13
308	14
322	15
336	16
350	17

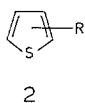
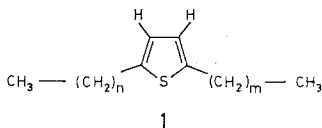
Die Weitertrennung der Fraktion **12 B III/6** erfolgte ganz analog. Fraktion **12 B III/6/2** enthielt eine weitere Reihe von Thiophenhomologen mit den gleichen Molekulargewichten. Die Massenspektren zeigten jedoch einen wesentlichen Unterschied. Die Basepeaks lagen jeweils bei $m/e = 97$, gefolgt von einem starken Peak (83%) bei $m/e = 98$. Der Peak bei 97 ließ auf monosubstituierte Thiophene schließen (**2**).

Der Thiophenring wurde wieder durch das UV-Spektrum bestätigt (Maximum 2380 Å). Auf Grund der Fragmentierung im Massenspektrum ließ sich eine weitgehend gerade, aliphatische Seitenkette erkennen.

In Fraktion **12 B III/6/3** wurde eine analoge Reihe homologer Verbindungen nachgewiesen, in der allerdings die Seitenketten — bei gleicher C-Anzahl — verzweigt waren.

Fraktion **12 B IV** wurde über mit Silbernitrat belegtes Kieselgel chromatographiert (Stufensäule, $L = 70$ cm; $\varnothing 30, 22, 18, 12$ mm; Benzinum ÖAB 9 dest.).

In Fraktion **12 B IV/5** wurden monosubstituierte Benzolhomologe mit 15 bis 19 C-Atomen in der Seitenkette (**3**) gefunden. Die Massenspektren der *GC-MS*-Kopplung ließen erkennen, daß es sich um weitgehend unverzweigte aliphatische Seitenketten handelte. Massen- und UV-Spektren bewiesen das Vorhandensein eines Benzolkernes.



$$R = C_{15}H_{31}, \quad m/e = 294$$

$$R = C_{16}H_{33}, \quad m/e = 308$$

$$R = C_{17}H_{35}, \quad m/e = 322$$

$$R = C_{18}H_{37}, \quad m/e = 336$$



3

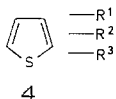
$$R = C_{15}H_{31}, \quad m/e = 288$$

$$R = C_{16}H_{33}, \quad m/e = 302$$

$$R = C_{17}H_{35}, \quad m/e = 316$$

$$R = C_{18}H_{37}, \quad m/e = 330$$

$$R = C_{19}H_{39}, \quad m/e = 344$$

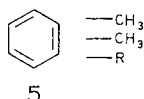


$$R^1 + R^2 + R^3 = C_{15}H_{33}, \quad m/e = 294$$

$$R^1 + R^2 + R^3 = C_{16}H_{35}, \quad m/e = 308$$

$$R^1 + R^2 + R^3 = C_{17}H_{37}, \quad m/e = 322$$

$$R^1 + R^2 + R^3 = C_{18}H_{39}, \quad m/e = 336$$

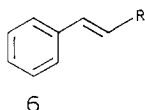


$$R = C_{13}H_{27}, \quad m/e = 288$$

$$R = C_{14}H_{29}, \quad m/e = 302$$

$$R = C_{15}H_{31}, \quad m/e = 316$$

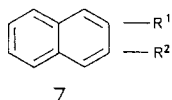
$$R = C_{16}H_{33}, \quad m/e = 330$$



$$R = C_{13}H_{27}, \quad m/e = 314$$

$$R = C_{14}H_{29}, \quad m/e = 328$$

$$R = C_{15}H_{31}, \quad m/e = 342$$



$$R^1 + R^2 = C_{10}H_{22}, \quad m/e = 268$$

$$R^1 + R^2 = C_{11}H_{24}, \quad m/e = 282$$

$$R^1 + R^2 = C_{12}H_{26}, \quad m/e = 296$$

$$R^1 + R^2 = C_{13}H_{28}, \quad m/e = 310$$

Bei den Verbindungen der Fraktion **12 B IV/6** handelte es sich wieder um Thiophenhomologe, deren Basepeaks bei $m/e = 111$ lagen. Neben dieser Reihe, die noch einmal durch Chromatographie über Kieselgel mit Isooctan als Laufmittel gereinigt und als Fraktion **12 B IV/6/2** bei der *GC-MS*-Kopplung eingesetzt wurde, konnte in der Fraktion **12 B IV/6/1/2** eine weitere Homologenreihe gefunden werden. Während die Verbindungen der ersten Gruppe *disubstituierte* Thiophene waren, bestand die letzte Homologenreihe aus *trisubstituierten* Thiophenen mit zusammen 15—18 C-Atomen in den Seitenketten (**4**).

Die Basepeaks dieser Reihe lagen bei $m/e = 125$.

Fraktion **12 B VIII** (500 mg) wurde chromatographisch über Kieselgel, belegt mit 10% $AgNO_3$ (Säulenlänge 150 cm, \varnothing 0,5 cm) weitergetrennt.

Die Elution wurde mit steigenden Zusätzen von Benzol zu Isooctan durchgeführt. Beginnend bei 0,5%, wurde nach jeweils 100 ml Elutionsmittel der Benzolgehalt um 0,25% erhöht. Von den 640 aufgefangenen

Fractionen zu je 3 ml wurden einige sofort für *GC—MS*-Kopplungen und *GC—UV*-Spektren verwendet. Diese Vorgangsweise war auf Grund der gut strukturierten Gaschromatogramme der einzelnen Fractionen gerechtfertigt. Auch hier war das Auftreten von Homologenreihen typisch.

Die Molekulargewichte der ersten Homologenreihe waren 288, 302, 316 und 330. Massen- und UV-Spektren zeigten die Anwesenheit trisubstituierter Benzole. Auf Grund der Fragmentierungen konnten zwei Methylgruppen und eine längere Kette angenommen werden (5).

Die Molekulargewichte einer weiteren Reihe lagen um zwei Einheiten tiefer als bei der vorher besprochenen. Dies konnte seine Ursache im Vorhandensein einer Doppelbindung oder eines hydrierten 5-Ringes haben. Bei Vergleich der UV-Spektren dieser Substanzen mit den Spektren bekannter Verbindungen (z. B. 1-Phenyl-1-propen) ließ sich das Vorhandensein einer Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring eindeutig beweisen (6) (UV-Spektrum in Äthanol: 2 510 Å und Schultern bei 2 760 und 2 900 Å; leichte bathochrome Verschiebung gegenüber dem Spektrum von *trans*-1-Phenyl-1-propen, bedingt durch die beiden Methylgruppen am Benzolring).

Die Fragmentierung im Massenspektrometer entscheidet nicht eindeutig, ob Dimethyl- oder Äthyl derivative vorliegen.

Weiters wurden in **12 B VIII** vier homologe Verbindungen mit den Molgewichten 268, 282, 296 und 310 gefunden. Der Basepeak bei 155 entsprach disubstituierten Naphthalinen (7).

Die Alkylreste konnten auf Grund des Fragmentierungsbildes als weitgehend geradkettig angenommen werden. Der Naphthalinkern ließ sich durch das UV-Spektrum sichern. (UV-Spektrum in Äthanol: Die Angabe der Maxima erfolgt* in der Reihe abnehmender log ϵ -Werte: 2 270 Å, 2 050 Å, 2 700 Å mit Schultern bei 2 930 Å und 3 230 Å.)

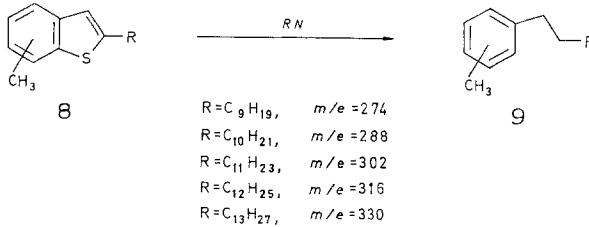
Außer den bereits angeführten Substanzen traten in der Fraction **12 B VIII** Verbindungen auf, deren Ringsystem schon in unseren früheren Arbeiten^{2, 3} nachgewiesen wurde. Ganz besonders traf dies bei den Alkyl-benzo[*b*]thiophenen zu.

Die Basepeaks dieser Reihe lagen bei $m/e = 161$, das sind um 6 Masseneinheiten mehr als bei den soeben erwähnten Naphthalinderivaten. Das Auftreten eines ($M + 2$)-Peaks mit 6% Höhe (bez. auf die Molekularpeaks) ließ, gemeinsam mit dem Basepeak, den Schluß zu, daß die aromatischen Grundkörper Benzo[*b*]thiophene sind, die zwei Alkylsubstituenten tragen. Dies wurde durch das UV-Spektrum bestätigt (UV-Spektrum in Cyclohexan: Maxima bei 2 270 Å, 2 600 Å, 2 680 Å, 2 900 Å, 3 000 Å).

Da diese Homologenreihe in ausreichender Menge und reiner Form vorlag, wurde mit Raney-Nickel (*RN*) entschwefelt. Dies ergab eine Reihe von

* In der ganzen Abhandlung.

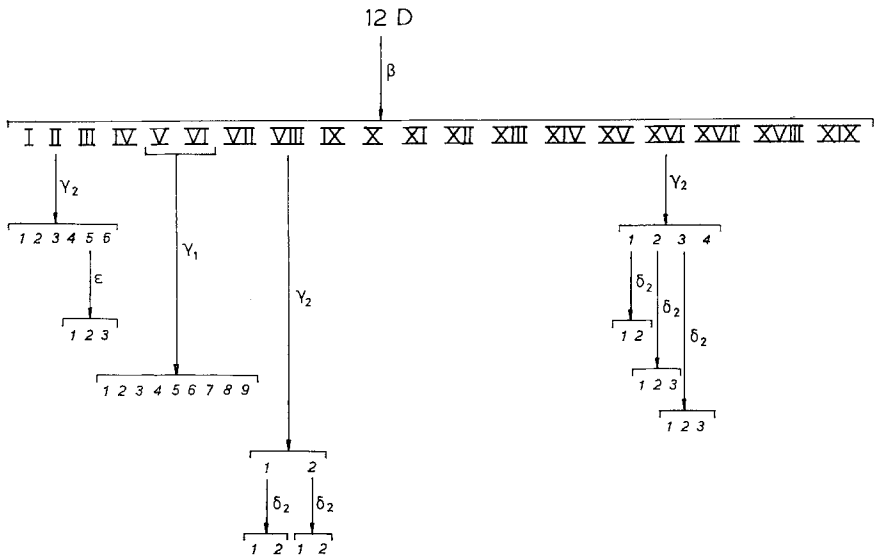
Benzolhomologen, deren Basepeaks bei $m/e = 105$ lagen (9). Den Massenspektren war zu entnehmen, daß beim Benzo[*b*]thiophen eine Alkylkette am Benzolkern hängt, während die zweite mit Sicherheit in Stellung 2 des Thiophenringes anzunehmen ist.



Daraus folgt Struktur 8.

Fraktion 12 D

Fraktion **12 D** (10,66 g) wurde auf einer Stufensäule ($L = 1,6$ m, $\varnothing 56$, 40, 30, 22, 16 mm) über Kieselgel (Merck 0,05—0,2 mm) mit destill. Benzinum ÖAB 9 als Laufmittel chromatographiert. Es wurden 320 Fraktionen



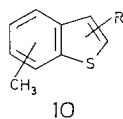
zu je 10 ml aufgefangen, die nach gaschromatographischer Kontrolle zu 19 Fraktionen vereinigt wurden. Von diesen ließen nur einige auf Grund der Gaschromatogramme eine gute Weibertrennung erwarten: Fraktion **12 D II** (80 mg), **12 D V** + **12 D VI** (430 mg), **12 D VIII** (280 mg).

Zur Auftrennung der Fraktion **12 D II** wurde ein mit Ag-Ionen quantitativ beladener makroretikulärer Ionenaustauscher der Type Amberlite XE 284 verwendet [Säule, $L = 100$ cm, $\varnothing 0,5$ cm; 21 g beladener Austauscher; Laufmittel Isooctan ASTM (dest.) mit $\frac{1}{4}\%$ Äthanol (96 Gew%)]. Es wurden 60 Fraktionen zu je 4 ml aufgefangen, die zu 6 zusammenpassenden Fraktionen vereinigt wurden. Nach der Chromatographie über Ag/Amberlite XE 284 folgte Trennung auf einer mit 10% Pikrinsäure imprägnierten Kieselgelplatte. Dabei wurden drei Fraktionen erhalten, von denen die mittlere (**12 D II/5/2**) näher untersucht wurde. *GC* und *GC-MS* zeigten die Überlagerung von zwei Homologenreihen.

Die beiden Reihen unterschieden sich sowohl in den Molekulargewichten, als auch in den Base-Peaks. Die Reihe *A* zeigte Parentpeaks bei $m/e = 246, 260$ und 274 , während bei Reihe *B* die Molekulargewichte um zwei Masseneinheiten tiefer lagen, nämlich bei $244, 258$ und 272 .

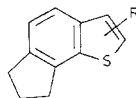
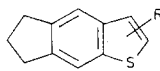
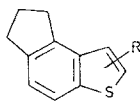
Reihe *A* (**10**) hatte ihren Basepeak bei 161, Reihe *B* bei 187. Bei allen Verbindungen wurde durch den $(M + 2)$ -Peak in der Höhe von 6% des Parentpeaks das Vorhandensein eines Schwefelatoms im Molekül angezeigt. Von jeweils zwei Verbindungen jeder Homologenreihe wurden nach präparativer Abtrennung der nötigen Substanzmenge UV-Spektren aufgenommen, die die typischen Benzo[*b*]thiophenabsorptionen zeigten (UV-Spektrum in Äthanol: Maxima bei 2 280, 2 590, 2 680 und 3 000 Å).

Reihe A:



R = C ₇ H ₁₅ ,	Parentpeak: 246
R = C ₈ H ₁₇ ,	260
R = C ₉ H ₁₉ ,	274
R = C ₁₀ H ₂₁ ,	288

Reihe B:



R = C ₅ H ₁₁ ,	Parentpeak: 244
R = C ₆ H ₁₃ ,	258
R = C ₇ H ₁₅ ,	272
R = C ₈ H ₁₇ ,	286

Ein kleiner Teil der Fraktion *A* wurde mit Raney-Nickel in Methanol entschwefelt, wonach wieder zwei Reihen gefunden wurden; ihre Molekulargewichte unterscheiden sich, wie die der Homologen der nicht entschwefelten Fraktion, um je zwei Masseneinheiten. Die Entschwefel-

felungsprodukte der Reihe *A* zeigten die Molekulargewichte 218, 232, 246 und 260, die der Reihe *B* 216, 230, 244 und 258. Sie wurden auf Grund der Massen- und UV-Spektren als Benzolhomologe erkannt.

Bei Reihe *B* handelt es sich um Indanothiophene, für die Varianten **11**—**13** möglich sind; **R** entspricht je nach Größe des Molekulargewichtes den auf S. 1267 angegebenen Alkylketten.

Die Fraktionen **12 D V** und **12 D VI** zeigten bei der gaschromatographischen Kontrolle so große Ähnlichkeit, daß eine Vereinigung zweckmäßig erschien.

Diese Fraktion wurde auf einer Kieselgel-Säule ($L = 220$ cm, $\varnothing 0,5$ cm, Kieselgel Merck 0,05—0,2 mm, belegt mit 10% AgNO_3 , Benzinum ÖAB 9 mit 5% Benzol) weitergetrennt. 190 Elutionsfraktionen wurden nach *GC*-Kontrolle zu 9 Fraktionen vereinigt. Anschließend wurde die dabei gewonnene Fraktion (**12 D V** + **12 D VI**)/2 über Aluminiumoxid *Woelm* (neutral) chromatographiert [Säulenlänge 150 cm, $\varnothing 0,5$ cm, Isooctan mit steigendem (nach je 100 ml 1 ml) Zusatz von Benzol]. Auch hier lagen, wie durch gaschromatographische Analyse festgestellt werden konnte, zwei Homologenreihen nebeneinander vor. Eine gaschromatographische Trennung der beiden Reihen war nur mit Hilfe einer SCOTC-Säule (SE 30, 50 Fuß) möglich. Der damit erreichte Trenneffekt war für eine Untersuchung mit der *GC*—*MS*-Kombination ausreichend. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Massenspektren, nach Reihen getrennt angegeben.

Das UV-Spektrum dieser Fraktion zeigte ein extrem breites und flaches Maximum zwischen 2 300 und 2 900 Å, das keine Deutung zuließ. Ein Kernresonanzspektrum, von dem verwertbare Daten zu erwarten waren, konnte wegen der geringen Substanz-Menge nicht aufgenommen werden. Die Fraktion zeigte bei längerem Stehen starke Verfärbung. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgelsäule, 15 cm; Isooctan) war es möglich, die Zersetzungsprodukte zu entfernen und das farblose Gemisch nochmals mit Hilfe der *GC*—*MS*-Kombination massenspektrometrisch zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß vor allem Substanzen der Reihe *B* durch das lange Stehen zersetzt worden waren.

Das nunmehr aufgenommene UV-Spektrum (UV, Äthanol: Maximum bei 2 890 Å, Minimum bei 2 400 Å) zeigte die typische Absorption eines Phenylthiophens. Der Vergleich des UV-Spektrums mit Literaturangaben⁴ und die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen zeigten, daß es sich um Alkylderivate (**14**) des 2-Phenylthiophens handelt.

Die Alkylkette war verzweigt, da zwischen Parentpeak und Basepeak kaum Fragmentierung zu sehen war.

Bei der Reihe *B* waren zwei Varianten möglich, entweder **15** oder **16**. Auch hier waren die Alkylketten verzweigt.

Eine direkte Unterscheidung, ob **15** oder **16** vorlag, war nicht möglich, da kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

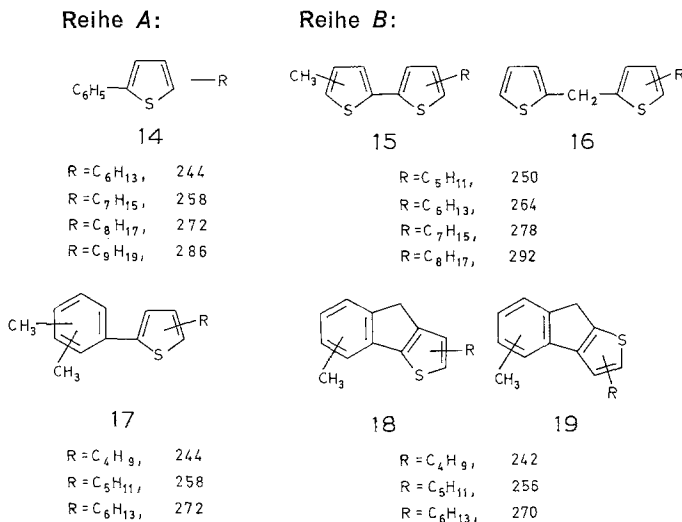
Tabelle 1

Reihe A		Reihe B	
<i>GC-Doppel-Peak 1</i>			
<i>m/e</i> 173	100%	<i>m/e</i> 193	100%
244	15% (Parentpeak)	250	30% (Parentpeak)
174	10%	194	17%
175	5%	195	15%
246	6% von 244	252	10% von 250
<i>m/e</i> 173 ist 1,7mal so intensiv wie		<i>m/e</i> 193	
<i>GC-Doppel-Peak 2</i>			
<i>m/e</i> 173	100%	<i>m/e</i> 193	100%
258	9% (Parentpeak)	264	28% (Parentpeak)
174	13%	194	16%
175	6%	195	13%
260	6,5% von 258	266	11% von 264
<i>m/e</i> 173 ist 1,3mal so intensiv wie		<i>m/e</i> 193	
<i>GC-Doppel-Peak 3</i>			
<i>m/e</i> 173	100%	<i>m/e</i> 193	100%
272	9% (Parentpeak)	278	20% (Parentpeak)
174	15%	194	14%
175	7%	195	13%
274	6% von 272	280	10% von 278
<i>m/e</i> 173 und 193 sind gleich intensiv			
<i>GC-Doppel-Peak 4</i>			
<i>m/e</i> 173	100%	<i>m/e</i> 193	100%
286	8% (Parentpeak)	292	17% (Parentpeak)
174	17%	194	15%
175	7%	195	13%
288	7% von 286	294	11,5% von 292
<i>m/e</i> 193 ist intensiver als 173			

Es wurde daher ein anderer Weg beschritten: Verbindungen wie **16** zeigen erfahrungsgemäß starke Zersetzung und haben laut Literatur ein breites Maximum bei 2 400 Å. Vergleicht man die UV-Spektren dieser Fraktion, die vor und nach der Zersetzung aufgenommen wurden, so zeigt sich, daß das ursprüngliche UV-Spektrum gut als Addition zu erklären ist, wenn die zweite Reihe aus den Verbindungen **16** besteht.

In der Folge wurden noch Isomere zu den oben besprochenen Homologensreihen gefunden, die nur mit denselben allgemeinen Formeln angegeben werden könnten. Sie werden daher nicht gesondert erwähnt.

Weiters konnte eine Reihe trisubstituierter Alkylderivate (17) des 2-Phenylthiophens isoliert werden, deren Basepeaks bei $m/e = 201$ lagen. Zwischen diesen und den zugehörigen Parentpeaks waren kaum



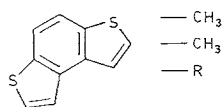
Fragmentierungen zu erkennen. Der ($M + 2$)-Peak mit einer Höhe von 5% des Molekularpeaks zeigt das Vorhandensein eines Schwefelatoms im Molekül an. Der aromatische Grundkörper wurde durch das UV-Spektrum erkannt (UV, in Äthanol: Maximum bei 2980 Å, Minimum bei 2400 Å, Schulter bei 2650 Å).

In der Fraktion (12 D V + 12 D VI)/6 herrschte eine Reihe vor, die durchwegs Massenpeaks mit zwei Masseneinheiten weniger aufwies, als die vorher genannte Reihe. Die Basepeaks waren hier $m/e = 199$ und die entsprechenden Molekulargewichte 242, 256 und 270. Das UV-Spektrum der einmal umkristallisierten Fraktion war gut als Phenylthiophenspektrum zu deuten. Damit ergaben sich die Strukturmöglichkeiten 18 oder 19.

In der entschwefelten Fraktion wurden die erwarteten alkylierten Indane gefunden.

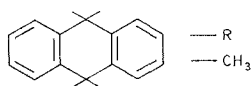
Fraktion (12 D V + 12 D VI)/8 wurde einer weiteren säulenchromatographischen Trennung unterworfen ($L = 220$ cm, $\varnothing 0,5$ cm, Kieselgel mit 5% Pikrinsäure belegt, Isooctan ASTM). Die 300 aufgefangenen Fraktionen zu je 1,5 ml konnten nach gaschromatographischer Überprüfung zu 6 Fraktionen zusammengefaßt werden. Von diesen

zeigte Fraktion (12 D V + 12 D VI)/8/4 ein gut strukturiertes Gaschromatogramm und wurde für GC—MS und GC—UV eingesetzt. Die Massenspektren zeigten ganz andere Fragmentierungen als bei den vorher behandelten Fraktionen. Alle Massenspektren hatten bei 231 ihren 100%-Peak. Bei Massen, die kleiner als 231 waren, zeigten sich nur mehr sehr kleine Peaks, während die Fragmentierung zwischen 231 und den zugehörigen Molekularpeaks gut zu sehen war. Alle Verbindungen hatten einen $(M + 2)$ -Peak von 10% des Parentpeaks. Das beweist die Anwesenheit von zwei Schwefelatomen. Die zwei größten Peaks wurden gaschromatographisch-präparativ abgetrennt und UV-Spektren aufge-



20

R = C ₃ H ₇ ,	260
R = C ₄ H ₉ ,	274
R = C ₅ H ₁₁ ,	288
R = C ₆ H ₁₃ ,	302



21

R = C ₂ H ₅ ,	222
R = C ₃ H ₇ ,	236
R = C ₄ H ₉ ,	250

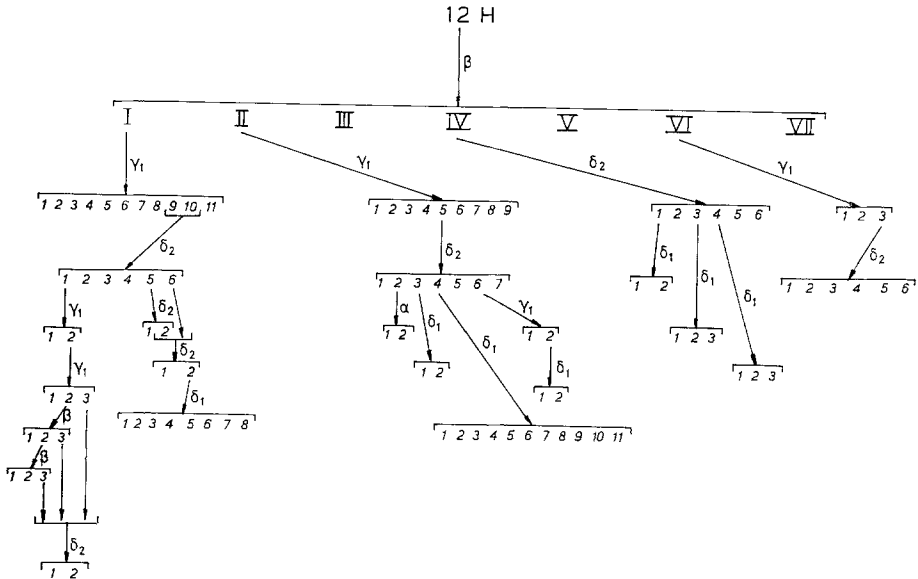
nommen (UV in Äthanol: Maxima bei 2 120, 2 920, 2 530, 3 050, 2 400, 3 200 und 2 840 Å). Daraus folgte, daß die Homologenreihe aus Alkylderivaten des Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophens⁵ besteht. Der 100%-Peak bei $m/e = 231$ berechtigt zur Annahme einer dreifachen Substitution (20). Die Molekulargewichte waren 260, 274, 288 und 302.

Die Fraktion 12 D XVI (280 mg) wurde über Amberlite XE 284 (quantitativ belegt mit Ag⁺) in einer Säule ($L = 150$ cm, $\varnothing 0,5$ cm, Isooctan mit 0,25% Äthanol getrennt. Die bei dieser Trennung erhaltenen Folgefraktionen 12 D XVI/1, 12 D XVI/2 und 12 D XVI/3 wurden über DC-Fertigplatten (Merck), die mit Pikrinsäure imprägniert waren, weitergetrennt. Durch den letzten Chromatographieschritt erfolgte hier erstmalig die Trennung einer Homologenreihe in die einzelnen Verbindungen. Die Substanzen hatten die 100%-Peaks bei $m/e = 207$, während die Molekülpeaks bei 222, 236 bzw. 250 lagen. Aus den Massenspektren war ersichtlich, daß die Verbindungen schwefelfrei waren. Die Fragmentierung der Seitenketten konnte in den Massenspektren gut verfolgt werden. Auf Grund der UV-Spektren (in Äthanol: Maxima bei 2 680 und 2 760 Å, ein Minimum bei 2 400 Å) wurden die Verbindungen als 9,10-Dihydroanthracenderivate (21) erkannt⁶.

Fraktion 12 H

Die Fraktion 12 H (10,04 g) wurde über 720 g Kieselgel Merck chromatographiert (Stufensäule, $L = 1,6$ m; $\varnothing 56, 40, 30, 22, 16$ mm;

Benzinum ÖAB 9, dest., + 3% Benzol). Nach gaschromatographischer Kontrolle der 700 Elutionsfraktionen (je 4 ml) konnten diese zu sieben Sammelfraktionen vereinigt werden. Die aus der Gegenstromverteilungsfraction **H** nach weiteren Trennschritten erhaltenen Endfraktionen zeigten ganz andere Gaschromatogramme, als die aus **12 A** und **12 B** erhaltenen. Waren es bisher die Homologenreihen, die das Bild der Gaschromatogramme prägten, so traten bei Fraktion **H** Einzelpeaks auf.



Fraktion **12 H I** wurde in einer Stufensäule ($L = 70$ cm; \varnothing 36, 28, 18 und 13 mm) über Kieselgel-10% AgNO_3 , mit Benzinum ÖAB 9 + 2% Benzol, chromatographiert. Bei dieser Elution wurden 1200 Fraktionen zu je 4 ml aufgefangen. Diese konnten zu 11 Unterfraktionen zusammengefaßt werden.

Die Fraktion **12 H I/9** wurde über Kieselgel-10% Pikrinsäure chromatographiert (Säule, $L = 60$ cm, \varnothing 18, 12, 8 und 6 mm. Benzinum ÖAB 9 dest.) und 600 Fraktionen zu 2 ml aufgefangen. Auf Grund der gaschromatographischen Kontrolle konnten drei Fraktionen (22, 66, 78) einer direkten Untersuchung zugeführt, die restlichen zu 6 Fraktionen vereinigt werden.

Fraktion **12 H I/9/22** zeigte im Gaschromatogramm sechs Peaks. Von den beiden Substanzen, die den größten Peaks entsprachen, wurden gaschromatographisch-präparativ kleine Mengen abgetrennt und davon die UV-Spektren aufgenommen. Die Substanzen werden in der Reihenfolge der GC-Peaks besprochen.

Bei der ersten Verbindung handelt es sich um eine aromatische Dreiringe-Verbindung mit zwei Schwefelatomen, die mit zwei Methylgruppen substituiert ist. Parent- und Basepeak fallen im Massenspektrum zusam-

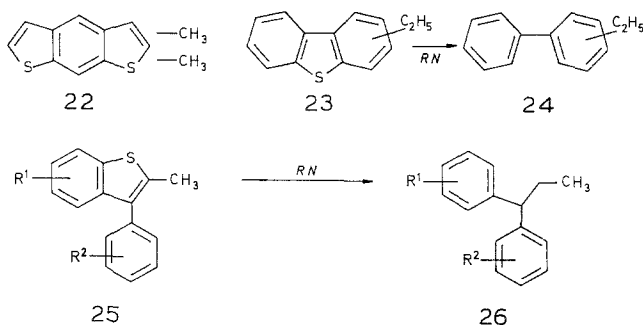
men (218). Da kein UV-Spektrum aufgenommen werden konnte, ist eine genaue Beschreibung nicht möglich. Wahrscheinlich handelte es sich um ein Benzodithiophen, z. B. **20** ($R = H$) oder **22**.

Die zweite Verbindung dieser Fraktion war ein Äthylidibenzothiophen (**23**). Das Molekulargewicht war 212, die Höhe des ($M + 2$)-Peaks war 7% des Molekularpeaks.

Das in Äthanol aufgenommene UV-Spektrum zeigt die Absorptionen eines Dibenzothiophens (Maxima 2 300, 2 560, 2 660, 2 870, 2 780, 3 250, 3 130 und 3 030 Å). Als Entschwefelungsprodukt (Raney-Nickel in CH_3OH) wurde ein Äthylderivat des Biphenyls (**24**) erhalten.

Der dritte Peak entsprach einem Gemisch zweier Verbindungen, deren Entschwefelungsprodukte identifiziert werden konnten. Die eine hatte ebenfalls Molekulargewicht 212 und war ein Isomeres der vorher genannten Verbindung. Weder im Massenspektrum der ursprünglichen, noch im Spektrum der entschwefelten Substanz war eine ($M-15$)-Abspaltung zu erkennen. Es war daher ein Dimethyl-dibenzothiophen anzunehmen. Die Stellung der beiden Methylgruppen am Ringsystem konnte aus den Massenspektren nicht abgeleitet werden.

Bei der zweiten Verbindung dieses dritten Peaks handelt es sich offenbar um ein Homologes der ersten Verbindung (**20** oder **22**). Im Massenspektrum zeigte sich deutliche Methylabspaltung, und das Molekulargewicht (232) war um 14 Einheiten höher. Es war ein Äthyl-methylbenzo[*b*]thiophen, bei dem eine genauere Strukturangabe nicht möglich war.

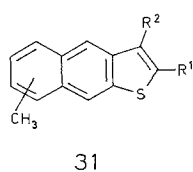
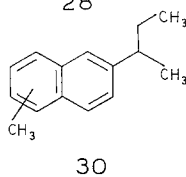
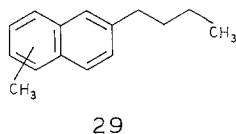
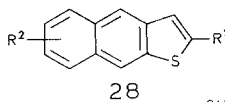
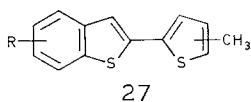


Die Konstitution der dem vierten Peak entsprechenden Verbindung konnte mit Hilfe der Entschwefelung aufgeklärt werden. Die Substanz hatte Molekulargewicht 244. Der ($M + 2$)-Peak (246, 6% der Höhe des Molekularpeaks) zeigte das Vorhandensein eines Schwefelatoms an. Das Entschwefelungsprodukt konnte durch Vergleich des Massenspektrums mit den in der Literatur beschriebenen⁷ als 1,1-Diphenylpropan identifiziert werden. Es handelt sich also um das 2-Methyl-3-phenylbenzo[*b*]thiophen ($R^1 = R^2 = H$) (**25**).

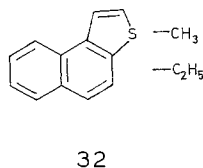
Die Verbindung des fünften Peaks war ein Homologes des eben genannten Methyl-phenyl-benzo[*b*]thiophens. Als Entschwefelungsprodukt wurde eine Verbindung **26** (entweder $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$ oder umgekehrt) mit einer zusätzlichen Methylgruppe an einem der Phenylreste gefunden. Dadurch ergeben sich zwei Strukturmöglichkeiten (**25**, entweder $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$ oder umgekehrt).

Die Verbindung des sechsten Peaks (zweiter Hauptpeak) hatte das Molekulargewicht 244 und zeigte im Massenspektrum deutliche Wasserstoffabspaltung. Es waren zwei Schwefelatome vorhanden ($M + 2 = 246$, 11%). Das Massenspektrum des Entschwefelungsproduktes bewies das Vorhandensein eines mit einer Methylgruppe und einer bis zum vierten C sicher nicht verzweigten C_7 -Kette disubstituierten Benzols ($m/e = 105$). Daraus folgt Formel **27** ($R = CH_3$).

Das UV-Spektrum der Fraktion **12 H I/9/66** ließ auf Grund der Veröffentlichung von *Carruthers* und *Crowder*⁸ erkennen, daß nur „Thiophanthren“-Derivate vorhanden waren. Der größte Peak im Gaschromatogramm dieser Fraktion entsprach dem 2-Äthyl-naphtho[2,3-*b*]thiophen, dessen Konstitution **28** ($R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$) sich durch Untersuchung des Entschwefelungsproduktes ermitteln ließ: Das Entschwefelungsprodukt war ein *n*-Butylnaphthalin.



3. Peak:
 $R^1 = C_2H_5$
 $R^2 = H$
 und
 $R^1 = H$
 $R^2 = C_2H_5$
 4. Peak:
 $R^1 = R^2 = CH_3$



Der zweite Peak entsprach einem Isomeren, nämlich einem Dimethylnaphtho[2,3-*b*]thiophen. Da die Seitenkette im schwefelfreien Produkt *n*-Propyl war, konnte eine Methylgruppe nur am α -C des Thiophenringes angeordnet sein (**28**, $R^1 = R^2 = CH_3$).

Beim dritten Peak handelte es sich um zwei Substanzen, die beide das Molekulargewicht 226 hatten und deutlich Methylabspaltung (*MS*) zeigten. Beide enthielten ein Atom Schwefel pro Molekül. Auf Grund der Ergebnisse konnte man ein Methyl-äthylderivat annehmen. Die Substanz des vierten Peaks zeigte das gleiche Molekulargewicht, ebenfalls ein Atom Schwefel, aber keine Methylabspaltung. Diese Ergebnisse deuten auf ein Trimethylderivat.

Aus den drei Substanzen dieser beiden *GC*-Peaks wurden nur 2 Entschwefelungsprodukte erhalten, die beiden Methyl-butyl-naphthaline **29** und **30**. Während in der nicht entschwefelten Fraktion die Mengen des dritten und vierten Peaks etwa gleich waren, lag bei den Entschwefelungsprodukten die Substanz **30** in wesentlich größerer Menge vor als **29**. Die Substanz **30** konnte an Hand von Vergleichssubstanzen identifiziert werden.

Diese Abbauprodukte ließen sich so mit den massenspektrometrischen Ergebnissen der nicht entschwefelten Fraktion in Einklang bringen, daß zwei Substanzen das gleiche Entschwefelungsprodukt lieferten. Je eine Substanz (**31**) des dritten und vierten Peaks wurde zum Produkt **30** entschwefelt, was sich aus den geänderten Mengenverhältnissen erkennen ließ.

Die Fraktion **12 H I/9/78** wurde nicht entschwefelt. Die Substanz des Hauptpeaks hatte Molekulargewicht 226, enthielt ein Atom Schwefel und zeigte im Massenspektrometer eine starke Methyl- (*M*—15) und Wasserstoffabspaltung (*M*—1). Das UV-Spektrum entsprach einem Naphtho[2,1-*b*]thiophen-Derivat. (UV, in Äthanol: Maxima bei 2 480, 2 570, 2 970, 3 030, 2 810, 3 180, 3 320 Å.) Auf Grund des Massenspektrums (211, 100%) waren drei C-Atome in zwei Seitenketten anzunehmen; Formel **32** steht im Einklang mit den Spektren.

Die Fraktion **12 H I/9/1—18** wurde mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie weitergetrennt (Säule, *L* = 50 cm, \varnothing 4 mm; Kieselgel 40—63 μ m, belegt mit 7,5% AgNO₃, Isooctan). Es wurden 40 Fraktionen zu 1 ml aufgefangen, die nach gaschromatographischer Kontrolle zu zwei Anteilen vereinigt wurden.

Vom Hauptpeak des Gaschromatogramms der Fraktion **12 H I/9/9—18/1** wurde präparativ eine kleine Menge abgetrennt und das UV-Spektrum aufgenommen (Äthanol: Maxima bei 2 180, 3 160, 2 320, 2 560 Å). An Hand von Vergleichsspektren wurde der aromatische Grundkörper als 2-(2'-Thienyl)-benzo[*b*]thiophen erkannt (R=CH₃, **27**). Das Molekulargewicht dieser Verbindung war 244, im Massenspektrometer zeigte sich keine Methylabspaltung. Daraus ging hervor, daß es sich um ein Dimethyl-Derivat handelte. Das Entschwefelungsprodukt war ein mit einer Methyl- und einer Alkylgruppe von 7 C-Atomen substituiertes Benzol.

Ein gaschromatographischer Retentionszeitvergleich mit dem Dimethyl-2-(2'-thienyl)-benzo[*b*]thiophen (**27**) der Fraktion **12 HI/9/22** zeigte, daß die beiden Verbindungen isomer, nicht identisch waren.

Mit Hilfe der Hochdruckchromatographie über Kieselgel/7,5% HgCl_2 (genauere exper. Bedingungen siehe vorangehende Trennstufe) konnte Fraktion **12 HI/9/1—18/2** in drei Unterfraktionen aufgetrennt werden. Die zweite wurde mit *GC—MS* und *GC—UV* untersucht. Von den beiden Hauptbestandteilen der 2. Unterfraktion wurden identische UV-Spektren erhalten, welche die beiden Verbindungen als 3-(2'-Thienyl)-benzo[*b*]thiophene charakterisierten (Äthanol: Maxima bei 2 330, 2 120 und 3 030 Å, kleine Schulter bei 2 530 Å). Der erste Hauptbestandteil, Molekulargewicht 258, konnte durch einen 100% Peak bei 243 und ein Peak bei 260 mit 10% Höhe als Äthyl-methyl-3-(2'-thienyl)-benzo[*b*]thiophen **33** ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) identifiziert werden. Daß die Methylgruppe am Benzolkern sitzt, konnte auf Grund des Massenspektrums des Entschwefelungsproduktes festgestellt werden. Die Äthylgruppe befindet sich am Thienylrest.

Derselbe Grundkörper lag, wie erwähnt, der Verbindung des zweiten Peaks zugrunde. Im Massenspektrum dieser Substanz war der Parentpeak gleichzeitig Basepeak (244), so daß zwei Methylgruppen vorhanden sein mußten. Ihre Zuordnung zu den einzelnen Ringen des Grundgerüsts (**33**, $\text{R} = \text{CH}_3$) ergab sich aus der Untersuchung des Entschwefelungsproduktes.

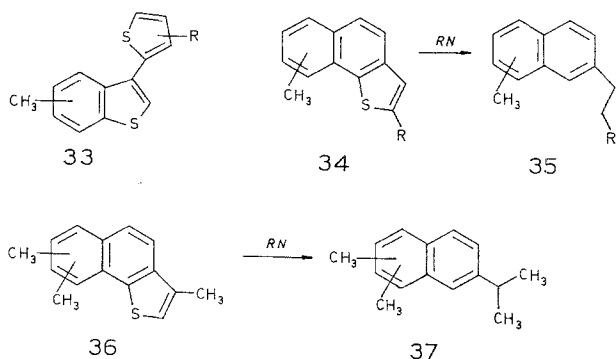
Da sich die Chromatographie über Kieselgel—Pikrinsäure bei Fraktion **12 HI/9** als sehr wirksam erwiesen hatte, wurde auch Fraktion **12 HI/9/422—599** in gleicher Weise weitergetrennt (Säule, $L = 75$ cm, $\varnothing 0,4$ cm, Kieselgel 40—63 μm belegt mit 7,5% Pikrinsäure, Isooctan ASTM dest.). Von den beiden so erhaltenen Fraktionen wurde **12 HI/9/422—599/2** einer anschließenden Chromatographie (Säule, $L = 50$ cm, $\varnothing 4$ mm, Kieselgel 40—63 μm , belegt mit 7,5% HgCl_2 , Isooctan) unterworfen. Es wurden 9 Fraktionen aufgefangen; die weiteren Untersuchungen erfolgten nur mit den Fraktionen **12 HI/9/422—599/2/2** und **12 HI/9/422—599/2/8**.

Das Ringsystem der Verbindung des Hauptpeaks der Fraktion **12 HI/9/422—599/2/2** konnte durch das UV-Spektrum als Naphtho[1,2-*b*]thiophen identifiziert werden (Äthanol: Maxima bei 2 610, 2 680, 2 470, 2 850, 2 930, 3 070, 3 300, 3 330 und 3 460 Å). Das Massenspektrum zeigte bei 226 den Molekülpeak und bei 211 den 100%-Peak. Es war ein Atom Schwefel pro Molekül vorhanden, was durch $m/e = 228$ mit einer Höhe von 6% angezeigt wurde. Die Informationen aus dem Massen- und dem UV-Spektrum wiesen auf ein Äthyl-methylderivat hin. Die Stellung der Methyl- und der Äthylgruppe am Grundgerüst konnte an Hand des Entschwefelungsproduktes ermittelt werden. Die Reaktion mit Raney-

Nickel ergab ein Methyl-2-(*n*-butyl)-naphthalin (**35**, $R = C_2H_5$). Die *n*-Butylseitenkette war im Massenspektrum klar zu erkennen. Auf Grund dieser Ergebnisse ergibt sich Formel **34** ($R = C_2H_5$).

Über das Entschwefelungsprodukt konnte auch der zweite Peak des Chromatogramms identifiziert werden.

Nach Entfernung des Schwefels wurde ein Methyl-*n*-propylnaphthalin gefunden. Die Ausgangsverbindung hatte ein Molekulargewicht von 212, zeigte im Massenspektrum starke Wasserstoffabspaltung und einen 6% hohen ($M + 2$)-Peak. Da es sich laut UV-Spektrum um den gleichen Grundkörper wie bei der vorherigen Verbindung handelte, konnte Struktur **34** ($R = CH_3$) abgeleitet werden.



Die Fraktion **12 H I/9/422—599/2/8** zeigte im Gaschromatogramm einen Einzelpeak, in dessen Massenspektrum der Parent- und der Basepeak zusammenfielen (226) und der ($M + 2$)-Peak ein Schwefelatom anzeigte. Das UV-Spektrum hatte die gleichen Absorptionsmaxima wie die Verbindungen in Fraktion **12 H I/9/422—599/2/2**. UV- und Massenspektren der ursprünglichen Verbindung und des entschwefelten Produktes (**37**) zeigten das Vorliegen eines Trimethylderivates des Naphtho[1,2-*b*]thiophens (**36**).

Die Weitertrennung der Fraktion **12 H II** erfolgte auf einer Stufensäule ($L = 60$ cm, $\varnothing 18, 12, 8$ und 6 cm, Kieselgel Merck 0,05—0,2 mm, belegt mit 10% $AgNO_3$).

Elution mit stufenweiser Erhöhung der Polarität: Dreimal 300 ml Benzinum ÖAB 9 mit 0,5%, 1% bzw. 2% Benzol, 420 Fraktionen zu je 0,8 ml. Einige Fraktionen wurden direkt (*GC—MS*-Kombination) untersucht, die restlichen konnten zu 9 Folgefraktionen vereinigt werden.

In der Fraktion **12 H II/52** wurden nur die Substanzen der beiden Hauptpeaks mit *GC—MS* untersucht; sie zeigten im UV völlig gleiche

Absorption (in Äthanol: Maxima bei 2 600, 2 510 und 2 950 Å, Minimum bei 2 370 Å). Durch Vergleich mit bekannten Spektren⁹ konnte der Grundkörper als 2-Phenylnaphthalin identifiziert werden.

Im Massenspektrum des ersten Hauptpeaks war der Parentpeak gleichzeitig Basepeak (232), es war starke Wasserstoffabspaltung zu sehen (231, 71%) und auf Grund der geringen Höhe des ($M + 2$)-Peaks im Molekül kein Schwefel anzunehmen. Es liegt also ein Dimethylderivat des 2-Phenylnaphthalins vor.

Die Substanz des zweiten Hauptpeaks hatte ein um 14 Masseneinheiten höheres Molekulargewicht und ließ deutlich eine Methylabspaltung erkennen. Wie bei der ersten Verbindung war es hier nicht möglich, die Stellung der Alkylsubstituenten am Ringsystem anzugeben. Die Substanz wurde als ein Äthyl-methyl-2-phenyl-naphthalin charakterisiert.

Im Massenspektrum zeigte der Hauptpeak der Fraktion **12 H II/63** das Molekulargewicht 206, der Basepeak lag bei $m/e = 191$ (Abspaltung einer Methylgruppe). 191 spricht entweder für einen Anthracen- oder einen Phenanthrengrundkörper mit einer $-\text{CH}_2$ -Gruppe als Rest nach der Spaltung der Äthylseitenkette. Auf Grund der Maxima im UV-Spektrum konnte ein Anthracenderivat ausgeschlossen werden. Durch gaschromatographischen Vergleich (Retentionszeiten) der Substanz mit bekannten Äthylphenanthrenen wurde die Verbindung als 1-Äthylphenanthren identifiziert.

Durch das UV-Spektrum und *GC-MS* konnte die Verbindung des Hauptpeaks der Fraktion **12 H II/79** charakterisiert werden. Der Grundkörper war wieder Phenanthren. Da die Verbindung Molekulargewicht 206 hatte und im Massenspektrometer keine Methylabspaltung auftrat, liegt ein Dimethylphenanthren vor.

Auch der zweitgrößte Peak des Chromatogramms war auf Grund des UV-Spektrums ein Phenanthrenderivat, und zwar wegen MG 220, Basepeak 191 (Abspaltung einer Äthylgruppe = 15 + 14), ein n-Propylphenanthren.

Die Fraktion **12 H II/118-117** wurde nicht weitergetrennt. Sowohl die ursprüngliche als auch die entschwefelte Fraktion wurde massenspektrometrisch untersucht und von einzelnen Peaks zur Bestimmung der UV-Spektren gaschromatographisch-präparativ kleine Substanzmengen abgetrennt. Die einzelnen Verbindungen werden in der Reihenfolge ihrer gaschromatographischen Retention behandelt.

Durch Deutung der UV- und Massenspektren konnte der erste Peak als ein Methyl-thienyl-benzo[b]thiophen (**27**, R = H) identifiziert werden. Das Molekulargewicht der Verbindung war 230 und der Molekülpeak gleichzeitig auch 100%-Peak. Der ($M + 2$)-Peak mit einer Höhe von 9% des Molekülpeaks bedeutet das Vorhandensein von zwei Schwe-

felatomen. Als Entschwefelungsprodukt wurde ein Alkylbenzol mit einer Kette von 7 C-Atomen erhalten.

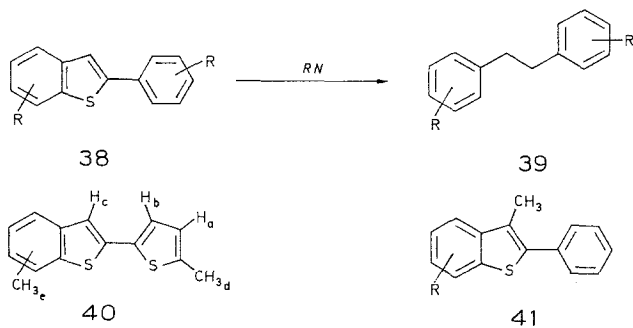
Die Substanz des gaschromatographischen Hauptpeaks von **12 H II/118—147** lieferte bei der Entschwefelung mit Raney-Nickel ein 1,2-Diphenyläthan mit einer kernständigen Methylgruppe. Das Molekulargewicht der Ausgangsverbindung war 244, das des Entschwefelungsproduktes 196. Aus der Konstitution des Abbauproduktes ergeben sich zwei Isomeriemöglichkeiten für die Schwefelverbindung. In einem Fall kann die Methylgruppe am Benzol, im anderen Fall am Benzo[*b*]thiophen hängen.

Ein ähnliches Abbauprodukt wurde in der entschwefelten Gesamtfraktion **12 H II/118—147** gefunden; es hatte symmetrischen Bau, Molekulargewicht 210 und Hauptbruchstück 105. Mit Hilfe des Eight Peak Index of Mass Spectra und des Massenspektrums der ursprünglichen S-Verbindung (MG 238) konnten beide Verbindungen (**38** bzw. **39**, R = CH₃) charakterisiert werden.

Die Verbindungen der restlichen GC-Peaks der Fraktion **12 H II/118—147** waren schwefelfrei. Die erste Verbindung konnte an Hand des Massen- und UV-Spektrums als ein Dimethylphenanthren identifiziert werden. Molekülpeak und 100%-Peak waren identisch (206).

Die Verbindung war aber mit der in Fraktion **12 H II/79** gefundenen nicht ident.

Auch der nächste GC-Peak zeigte Molekulargewicht 206. Methylabspaltung ließ eine Äthylgruppe erkennen. Obwohl diese Verbindung nur in kleiner Menge im Gemisch vorhanden war, war es möglich, genügend Substanz für die Bestimmung des UV-Spektrums abzutrennen. UV-Spektren und Retentionszeitvergleich ermöglichten die Identifizierung mit 9-Äthylphenanthren.



Die dritte schwefelfreie Verbindung ist (Massen- und UV-Spektrum) ein Trimethylanthracen.

Weitertrennung der Fraktion **12 H II/148—211** durch Säulenchromatographie (Säule, $L = 2,2$ m, $\varnothing 0,5$ cm, Kieselgel 0,05—0,2 mm mit 10% Pikrinsäure, Benzinum ÖAB 9) in 320 Fraktionen zu 2 ml, die zu 7 Fraktionen vereinigt wurden. Von diesen ließ besonders Fraktion **12 H II/148—211/2** auf Grund des Gaschromatogrammes bei weiterer Auftrennung eine Reinsubstanz erwarten. Durch einmalige Chromatographie über Aluminiumoxid Woelm neutral (Aktivitätsstufe I) konnte tatsächlich eine gute Abtrennung der Begleitsubstanzen erreicht werden (Säule, $L = 1$ m, $\varnothing 0,4$ cm, Isooctan). Die 18 erhaltenen Fraktionen wurden zu zwei Sammelfraktionen vereinigt, von denen eine im GC nur einen Peak zeigte (**12 H II/148—211/2/2**).

Die genaue gaschromatographische Untersuchung dieses Einzelpeaks mit Hilfe einer SCOTC-Säule (50 Fuß, SE 30 und XE 60) ergab, daß es sich um keine Einzelverbindung handelte. Eine vollständige Trennung war aber auch auf so leistungsfähigen GC-Säulen nicht möglich. Es zeigte sich nur eine deutliche Verbreiterung des Peaks. Es handelte sich um eine Mischung isomerer Verbindungen, die sich nur im NMR-Spektrum, aber nicht in ihren Massen- und UV-Spektren unterscheiden ließen. Im Gaschromatogramm der entschwefelten Fraktion zeigte sich auch nur ein Peak, der sich mit Hilfe der SCOTC-Säule zu einem großen Peak mit zwei Schultern auflösen ließ. Auf Grund des UV-Spektrums der Schwefelverbindung konnte der aromatische Grundkörper als 2-(2'-Thienyl)-benzo[b]thiophen charakterisiert werden (in Äthanol: Maxima bei 2 050, 2 390, 2 480 und 3 010 Å). Das 60 MHz-NMR-Spektrum lieferte trotz des Substanzgemisches ergänzende Informationen zu den Massen- und UV-Spektren. So wurde durch Vergleich mit Kernresonanzspektren ähnlicher Substanzen gezeigt, daß bei allen Verbindungen des Gemisches beide α -Stellungen des Thienylrestes Substituenten trugen, beide β -Stellungen und die 3-Stellung des Benzo[b]thiophens unsubstituiert waren. Die Verbindungen des Gemisches unterscheiden sich nur in der Stellung der zweiten Methylgruppe am Benzo[b]thiophenring. Als Entschwefelungsprodukte wurden 3 isomere Methyl-n-heptylbenzole erhalten.

Die Signale der mit Buchstaben gekennzeichneten Protonen (**40**) waren im Kernresonanzspektrum zu erkennen; die Signale der beiden Methylgruppen bei 2,5 bis 2,55 ppm, die Protonen H_a , H_b und H_c bei 6,68 ppm, 6,98 ppm bzw. 7,27 ppm. In zwei anderen Unterfraktionen der Gegenstromverteilungsfraktion (**12 H**) wurden, wie vorher bereits beschrieben, isomere Verbindungen gefunden. Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten bewies, daß diese Substanzen nicht ident sind.

Fraktion **12 H II/148—211/4** wurde mittels Druckchromatographie weitertrennt (Säule, $L = 50$ cm, $\varnothing 4$ mm; Kieselgel 40—63 μ m belegt mit 7,5% $HgCl_2$, Isooctan, 20 Fraktionen zu 2 ml). Die einzelnen Frak-

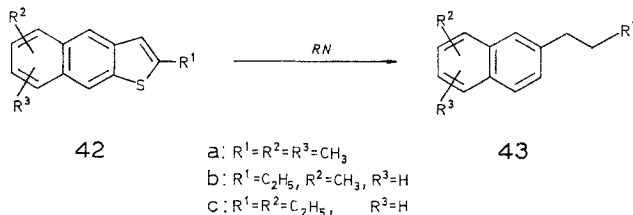
tionen wurden direkt für *GC—MS*-Kombination und Entschwefelung verwendet.

In der Folge werden einige Verbindungen, die in diesen Fraktionen gefunden wurden, genannt. Die Erste hatte das Molekulargewicht 238 und enthielt ein Schwefelatom. Im Massenspektrum war 238 gleichzeitig 100%-Peak und Parentpeak. Der ($M + 2$)-Peak war 6% hoch und die Methylabspaltung war am ($M - 15$)-Peak mit 86% Höhe erkennbar. Das Entschwefelungsprodukt zeigte Molekulargewicht 210 und den 100%-Peak bei 195. Das UV-Spektrum wurde in Äthanol aufgenommen (Maxima bei 2 100, 3 030 und 2 530 Å bzw. eine Schulter bei 2 270 Å). Die Substanz ist demnach ein Äthyl-2-phenyl-benzo[*b*]thiophen, bei dem die Stellung der Äthylgruppe nicht bestimmt werden konnte, ganz analog wie bei der Methylverbindung 38.

Die zweite Verbindung zeigte mit 238 das gleiche Molekulargewicht. Auch hier handelte es sich auf Grund des UV-Spektrums um ein methylsubstituiertes 2-Phenyl-benzo[*b*]thiophen. Die massenspektrometrischen Befunde der Verbindung und des Entschwefelungsproduktes deuteten auf Struktur 41 ($R = CH_3$), ein Isomeres von 38.

Bei Fraktion 12 H II/148—211/5 wurde eine Nachtrennung über Aluminiumoxid Woelm neutral (Aktivität I) durchgeführt (Druckchromatographie: Säule, $L = 75$ cm, $\varnothing 4$ mm; Isooctan ASTM mit 0,5% Benzolzusatz; 36 Fraktionen zu je 1 ml). Einige Fraktionen wurden massenspektrometrisch untersucht.

Eine Gruppe von Verbindungen bestand aus Derivaten des Naphtho[2,1-*b*]thiophens, wie das UV-Spektrum zeigte. Die weitere Identifizierung gelang mit Hilfe der Massenspektren der Originalverbindungen und der Entschwefelungsprodukte. Zwei Verbindungen (42 a, b) mit Molekulargewicht 226 konnten aufgeklärt werden, von denen in einer durch Methylabspaltung eine Äthylgruppe nachgewiesen werden konnte.



UV-Spektrum, in Äthanol: Maxima bei 2 560, 2 360, 3 550, 3 400 und 3 150 Å. Die Stellung der Methyl- bzw. Äthylgruppe am Heterocyclus konnte durch die Art der Seitenkette im Entschwefelungsprodukt 43 a, b bestimmt werden.

Mit einem um 14 Masseneinheiten höheren Molekulargewicht wurde eine weitere Verbindung (**42 c**) gefunden, die als Abbauprodukt ein Äthyl-2-n-butyl-naphthalin (**43 c**) ergab (Molekulargewicht 212, Base-peak 169).

Die zweite Verbindungsgruppe hatte das Dibenzothiophen als Grundkörper. Zwei isomere Äthyl-dimethyl-dibenzothiophene (MG 240; Homologe von **23**) wurden gefunden (UV-Spektrum in Äthanol: Maxima bei 2 360, 2 880, 3 260, 3 130 Å. Schultern lagen bei 2 470, 2 570, 2 760 Å).

In der Folge war es möglich, drei isomere Dimethyl-propyl-dibenzothiophene und ein Isopropyl-methyl-dibenzothiophen nachzuweisen.

In der nächsten Substanzgruppe konnten mittels UV- und Massenspektren zwei Verbindungen charakterisiert werden, ein Dimethyl- und ein Äthyl-methylanthracen.

Die Untersuchung eines weiteren GC-Peaks lieferte folgende Ergebnisse: MG 232 (*MS*), schwefelfrei, Methylabspaltung; charakteristisches UV-Spektrum: ein Äthylderivat des 1-Phenyl-naphthalins.

Fraktion **12 H IV** wurde chromatographiert (Stufensäule, $L = 60$ cm, $\varnothing 18, 12, 8, 6$ mm; Kieselgel Merck 0,05—0,2 mm belegt mit 10% Pikrinsäure, Benzinum ÖAB 9 dest.). Die 120 Fraktionen konnten nach gaschromatographischer Kontrolle zu 6 Unterfraktionen zusammengefaßt werden. In Fraktion **12 H IV/3** wurde eine unsubstituierte aromatische Verbindung durch ihr Massenspektrum und das Massen- und UV-Spektrum ihres Entschwefelungsproduktes bestimmt. Das Molekulargewicht der S-Verbindung war 210 und die relative Höhe des ($M + 2$)-Peaks 6% des Molekularpeaks (Anwesenheit eines Schwefelatoms im Molekül). Als Entschwefelungsprodukt wurde durch Aufnahme des UV-Spektrums und Vergleich der GC-Retentionszeit mit der von bekannten Verbindungen, 1-n-Butyl-naphthalin erkannt; es liegt also 2-(1'-Naphthyl)-thiophen vor.

In der Fraktion **12 H IV/5** konnten zwei Vertreter einer bisher nicht im Öl nachgewiesenen Substanzklasse gefunden werden. Beide wurden durch Massen- und UV-Spektren als Butylfluorene identifiziert. Eine Verbindung ist auf Grund der Fragmentierung im *MS* ein n-Butyl-Derivat. Über die Art der Butylkette im zweiten Butylfluoren kann keine sichere Aussage gemacht werden (UV-Spektrum, in Äthanol: Maxima bei 2 670 und 2 970 Å, ein Minimum bei 2 350 Å, zwei Schultern bei 2 810 und 2 880 Å).

Fraktion **12 K**

Bei der Fraktion **12 K** reichten Nachtrennungen über Kieselgel 40—63 μ m mit Isooctan—(1—5%) Benzol als Elutionsmittel aus, um zu Unterfraktionen mit gut strukturierten Gaschromatogrammen zu kommen, die es ermöglichten, mit GC—*MS*, GC—UV und NMR Einzel-

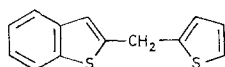
verbindungen zu charakterisieren. Da es sich um gleichartige Nachtrennungen handelt, werden diese im einzelnen nicht mehr beschrieben, sondern nur die gefundenen Verbindungen angegeben.

Anthracen ließ sich in dieser Fraktion in beachtlicher Menge finden. Die Struktur konnte durch das Massenspektrum (MG 178) und das UV-Spektrum (in Äthanol: Maxima bei 2 350, 2 560, 2 740, 3 400 Å und Schultern bei 2 350 Å bzw. ein Minimum bei 2 890 Å) bewiesen werden.

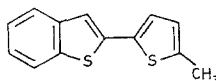
Es wurde ein weiteres Isomeres des bereits in Fraktion **12 H** nachgewiesenen Dimethylphenanthrens gefunden. Eine Fraktion gab im *GC* nur einen Peak, der sich allerdings im NMR-Spektrum als Mischung zweier Verbindungen mit gleicher Retentionszeit erwies. Als *GC*-Säulenbelegungen wurden in diesem wie bei allen anderen gaschromatographischen Überprüfungen SE 30 und XE 60 gewählt. Das Substanzgemisch wurde mit Raney-Nickel entschwefelt, wobei beide Verbindungen dasselbe Abbauprodukt, nämlich *n*-Heptylbenzol lieferten. Mengemäßig war die Verbindung **44** wesentlich stärker vertreten. Das UV-Spektrum konnte nur von der Mischung bestimmt werden (in Äthanol: Maxima bei 2 300, 3 070 und 2 720 Å).

Es handelte sich um die Verbindungen **44** (NMR: $-\text{CH}_2$ -Singlett bei 5,3 ppm) und **45** (NMR: $-\text{CH}_3$ Singlett bei 2,54 ppm).

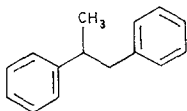
Die Strukturen von drei weiteren Verbindungen konnten durch die Identifizierung ihrer Entschwefelungsprodukte angegeben werden. Das 2-Phenyl-benzo[*b*]thiophen (**38**, R = H) ließ sich so durch Vergleich der gefundenen Massenspektren mit Angaben in der Literatur (1,2-Diphenyläthanspektrum im Eight Peak Index of Mass Spektra) identifizieren. Die nicht entschwefelte Verbindung hatte das Molekulargewicht 210.



44



45



46

Das 1,2-Diphenylpropan (**46**) wurde als Entschwefelungsprodukt des 2-Phenyl-3-methylthionaphthens (**41**, R = H) erhalten. Die Formel dieser Abbauprodukt ließ sich mit Hilfe von Literaturangaben über Fragmentierungen (siehe oben) eindeutig ermitteln. Molekulargewicht der Schwefelverbindung 224.

Weiters wurde ein Isomeres (MG 224) gefunden, das beim Entschwefeln das 1,3-Diphenylpropan ergab, also 2-Benzyl-benzo[*b*]thiophen ist.

Von diesen oben erwähnten Verbindungen konnten wegen zu geringer Substanzmengen keine UV-Spektren aufgenommen werden. Nur auf Grund der guten Trennwirkung, die mit dem Gaschromatographen erreicht wurde, war es möglich, gute Massenspektren zu erhalten. Eine Anreicherung durch präparative Gaschromatographie war nicht möglich.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung folgender Geräte: Varian MAT 111 und Varian 1525 B. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Ing. H. Begutter.

Literatur

- ¹ M. Pailer und H. Begutter, *Mh. Chem.* **104**, 297 (1973).
- ² M. Pailer und H. Grünhaus, *Mh. Chem.* **104**, 312 (1973).
- ³ M. Pailer und L. Berner-Fenz, *Mh. Chem.* **104**, 339 (1973).
- ⁴ B. Elpern und F. C. Nachold, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3379 (1956).
- ⁵ D. S. Rao und B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res.* **17 B**, 250 (1958).
- ⁶ R. A. Friedel und M. Orchin, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*. New York: Wiley, 1951.
- ⁷ *Eight peak index of mass spectra*, Mass Spectrometry Data Centre, Aldermaston, Reading (Awre, 1970).
- ⁸ W. Carruthers und J. R. Crowder, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1932.
- ⁹ R. A. Friedel, M. Orchin und D. R. Reggel, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 199 (1948).

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Prof. Dr. M. Pailer
Pharmazeutisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 10
A-1090 Wien
Österreich