

Stefan Bobinger

**Der photochemische Abbau von
mehrkernigen aromatischen Schwefelheterocyclen
als Abbaumechanismus bei Ölsfills in der Umwelt**

Analytische Chemie

**Der photochemische Abbau von
mehrkernigen aromatischen Schwefelheterocyclen
als Abbaumechanismus bei Ölsfills in der Umwelt**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Stefan Bobinger

aus Memmingen

- 2001 -

Dekan: Prof. Dr. Wulfhard Lange

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jan T. Andersson

Zweiter Gutachter: HD Dr. Uwe Karst

Tag der mündlichen Prüfung(en):

Tag der Promotion:

Meinen Eltern

Einleitung	17
1 Ölsfills	18
2 Verbleib des Öls nach einem Ölspill	19
2.1 Laterale Verteilung auf der Oberfläche und Verdriftung	23
2.2 Verdampfung	24
2.3 Lösungsbildung	25
2.4 Dispersion	26
2.5 Emulsion	27
2.6 Bildung von Teerklumpen	28
2.7 Absinken und Sedimentation	28
2.8 Mikrobieller Abbau	29
2.8.1 Vorkommen und Arten von hydrocarbonoclasten Mikroorganismen	29
2.8.2 Abbaubare Petroleumverbindungen und Abbauraten	30
2.8.3 Fördernde und limitierende Faktoren des mikrobiellen Abbaus	31
2.9 Photooxidation	33
2.9.1 Einfluss von Wellenlänge und Ölfilmstärke	34
2.9.2 Hemmung und Begünstigung des Photoabbaus	35
2.9.3 Untersuchungen zum Photoabbau von Petroleum	35
2.9.4 Untersuchungen zum Photoabbau einzelner Verbindungen	38
2.9.4.1 Im komplexen Gemisch	38
2.9.4.2 Isoliert	38
2.9.5 Betrachtungen zur Phototoxizität	40
3 Umwelt-Photochemie	43
3.1 Gesetze, Regeln und Definitionen der Photochemie	43
3.2 Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen - Absorption	43
3.3 Photophysikalische und -chemische Prozesse der Deaktivierung	45
3.4 Photochemie in natürlichen Gewässern	46
3.4.1 Direkte Photolyse - Kinetische Betrachtung	46
3.4.2 Indirekte Photolyse - Kinetische Betrachtung	48
3.4.3 Indirekte Photolyse - Photoreaktive Spezies	48
3.4.3.1 Hydratisierte Elektronen und Hydroxylradikale	48
3.4.3.2 Peroxidradikale und Peroxide	49
3.4.3.3 Triplett-Zustände organischer Verbindungen	49
3.4.3.4 Singulett-Sauerstoff	49
3.5 Simulation der Umwelt-Photochemie	50

4	Alkylierte Benzothiophene	56
4.1	Eigenschaften	56
4.2	Vorkommen	58
5	Stand der Forschung	60
5.1	Die Photochemie des Benzothiophens	60
5.1.1	Das Benzothiophen unter Lichteinwirkung	60
5.1.2	Der Photoabbau des Benzothiophens	61
5.2	Der mikrobielle Abbau alkylierter Benzothiophene	63
6	Ausrichtung der Arbeit	68
6.1	Ziele	68
6.2	Arbeitsprogramm	69
	Experimentelles Vorgehen	73
7	Geeignete chromatographische Verfahren	73
8	Methodik	75
8.1	Kontrolle des Reaktionsverlaufs über den pH-Wert	75
8.2	Belichtungsapparatur	75
8.3	Umkehrphasen-Hochleistungs-Flüssigchromatographie	80
8.4	Ionenpaarchromatographie	83
8.5	Flüssig-Flüssig-Extraktion	85
8.6	Derivatisierung mit Diazomethan	87
8.7	Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektor und massenselektivem Detektor	94
9	Photolyse der monomethylierten Benzothiophene	98
9.1	Photochemischer Abbau von 2-Methylbenzothiophen	98
9.1.1	Produkte in der HPLC	98
9.1.2	Extrahierbare Abbauprodukte	102
9.1.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	106
9.1.4	Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse	112
9.2	Photochemischer Abbau von 5-Methylbenzothiophen	113
9.2.1	Produkte in der HPLC	113
9.2.2	Extrahierbare Abbauprodukte	115
9.2.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	118

9.2.4	Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse	123
9.3	Photochemischer Abbau von 2- und 5-Methylbenzothiophen in reinem Methanol	124
9.3.1	Produkte in der HPLC	125
9.3.2	Extrahierbare Abbauprodukte	125
9.3.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	126
9.3.4	Zusammenfassung	127
9.4	Photochemischer Abbau von 3-Methylbenzothiophen	127
9.4.1	Produkte in der HPLC	128
9.4.2	Extrahierbare Abbauprodukte	130
9.4.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	130
9.4.4	Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse	133
9.5	Photochemischer Abbau von 4-Methylbenzothiophen	135
9.5.1	Produkte in der HPLC	135
9.5.2	Extrahierbare Abbauprodukte	136
9.5.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	137
9.5.4	Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse	139
9.6	Photochemischer Abbau von 6-Methylbenzothiophen	140
9.6.1	Produkte in der HPLC	141
9.6.2	Extrahierbare Abbauprodukte	141
9.6.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	142
9.6.4	Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse	142
9.7	Photochemischer Abbau von 7-Methylbenzothiophen	143
9.7.1	Produkte in der HPLC	143
9.7.2	Extrahierbare Abbauprodukte	144
9.7.3	Nichtextrahierbare Abbauprodukte	144
9.8	Zusammenfassung des Abbaus monomethylierter Benzothiophene	146
10	Photolyse höher alkylierter Benzothiophene	147
10.1	Photochemischer Abbau von 2,7-Dimethylbenzothiophen	148
10.2	Photochemischer Abbau von 2,6-Dimethylbenzothiophen	151
10.3	Photochemischer Abbau von 3,5-Dimethylbenzothiophen	152
10.4	Photochemischer Abbau von 2,3-Dimethylbenzothiophen	153
10.5	Photochemischer Abbau von 4,6-Dimethylbenzothiophen	154
10.6	Photochemischer Abbau von 4,7-Dimethylbenzothiophen	156
10.7	Photochemischer Abbau von 6,7-Dimethylbenzothiophen	157
10.8	Photochemischer Abbau von 2,3,5-Trimethylbenzothiophen	158

10.9	Photochemischer Abbau von 2,3,7-Trimethylbenzothiophen	159
10.10	Photochemischer Abbau von 2,3,4,7-Tetramethylbenzothiophen	160
10.11	Zusammenfassung des Abbaus höher methylierter Benzothiophene	162
10.12	Photochemischer Abbau von 7-Ethylbenzothiophen	163
10.13	Photochemischer Abbau von 5-Octylbenzothiophen	165
11	Photolyse einiger Dibenzothiophene	170
11.1	Photochemischer Abbau von Dibenzothiophen	170
11.1.1	Experimentelle Bedingungen	170
11.1.2	Ergebnisse	170
11.1.3	Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse	175
11.2	Photochemischer Abbau von 1-Methyldibenzothiophen	176
11.3	Photochemischer Abbau von 2,6-Dimethyldibenzothiophen	180
12	Kontrollversuche	183
12.1	Photochemischer Abbau mit Sonnenlicht	183
12.1.1	Produkte in der HPLC	184
12.1.2	Produkte in der Gaschromatographie	184
12.2	Photochemischer Abbau in einem Heptanfilm auf Wasser	186
12.3	Photochemischer Abbau mit Rohöl auf Wasser	191
12.3.1	Photolyse von Standardverbindungen in einem Rohöl	191
12.3.2	Photolyse eines Rohöls	195
13	Relative Kinetik	197
Diskussion		201
14	Ökotoxikologische Bewertung	202
15	Betrachtungen zu möglichen Mechanismen	204
16	Ausblick	207
Zusammenfassung		210
Summary		214

Anhang	219
17 Alle Abbauprodukte im Überblick	219
18 Abkürzungen und Akronyme	222
19 Geräte	224
19.1 Belichtungsapparatur	224
19.2 Aufarbeitung	224
19.3 Dünnschichtchromatographie	224
19.4 Gaschromatographen	225
19.4.1 GC-FID/FPD	225
19.4.2 GC-FID	227
19.4.3 GC-AED	229
19.4.4 Gaschromatographen mit massenspektrometrischen Detektoren	237
19.4.4.1 Gerät I - GC-MSD	237
19.4.4.2 Gerät II - GC-ITD	240
19.4.4.3 Gerät III - GCQ	246
19.4.5 Umrechnung der Retentionszeiten	247
19.5 HPLC	248
19.5.1 Apparatur für Vorversuche und Synthesen: Knauer64	248
19.5.2 Apparatur für Belichtungsversuche: HP1050	249
20 Chemikalienverzeichnis	251
20.1 Synthetisierte Verbindungen	251
20.1.1 Physikalische und spektroskopische Untersuchungen	251
20.1.2 Charakterisierung des 2-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	252
20.1.3 Synthese des 3-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	254
20.1.4 Synthese des 4-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	256
20.1.5 Synthese des 5-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	258
20.1.6 Synthese des 6-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	260
20.1.7 Synthese des 7-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	262
20.1.8 Synthese des 2,3-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	263
20.1.9 Charakterisierung des 2,6-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	265
20.1.10 Synthese des 2,7-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	266
20.1.11 Synthese des 3,5-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	267
20.1.12 Charakterisierung des 4,6-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	268
20.1.13 Synthese des 4,7-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	269

20.1.14	Charakterisierung des 6,7-Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	270
20.1.15	Charakterisierung des 7-Ethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	270
20.1.16	Synthese des 2,3,5-Trimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	271
20.1.17	Synthese des 2,3,7-Trimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	273
20.1.18	Synthese des 2,3,4,7-Tetramethyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	274
20.1.19	Synthese des 5-Octyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	276
20.1.20	Synthese des 2-Formyl-benzo[<i>b</i>]thiophens	279
20.1.21	Synthese der Benzo[<i>b</i>]thiophen-2-carbonsäure	281
20.1.22	Darstellung des Benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters	284
20.1.23	Synthese des 5-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3-dions	285
20.1.24	Darstellung des 2-Sulfobenzoesäure-dimethylesters	288
20.1.25	Darstellung des Benzensulfinsäure-methylesters	290
20.1.26	Darstellung verschiedener Benzensulfonsäure-methylester	291
20.2	Referenz- und Belichtungskemikalien	293
20.3	Laufmittel für HPLC und Lösungsmittel	294
20.4	Chemikalien für Synthesen	294
20.5	Chemikalien für Aufarbeitung und Derivatisierung	294
20.6	Chemikalien für die Chromatographie	294
21	Literaturverzeichnis	295
22	Danksagung	316
23	Lebenslauf	319

Einleitung

Mehrkernige aromatische Schwefelheterocyclen (PASH¹) sind in vielen Umweltproben Begleitsubstanzen der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH²). Sie kommen in Petroleumprodukten vor, entstehen aber beispielsweise auch bei der Verbrennung organischer Materialien. Beide Verbindungsklassen gelangen über eine Vielzahl von Wegen in die Umwelt, wo ihr schädliches Potential zum Tragen kommt. Wie die meisten Xenobiotika werden auch sie im Laufe der Zeit biotisch oder abiotisch abgebaut.

Immer wieder erscheinen Meldungen über große Tankerunglücke und ziehen so das öffentliche Interesse auf diese Art der Meeresverschmutzung. Die in einem solchen Fall einsetzenden natürlichen chemischen und physikalischen Prozesse führen zu einem allmählichen „Verschwinden“ des Öls. Da es ein „Verschwinden“ im chemischen Sinn aus Gründen der Stoffbilanz nicht gibt, stellt sich die Frage, was mit dem Öl bzw. seinen Komponenten geschieht.

Vor allem die mehrkernigen aromatischen Verbindungen (PAC³) erfahren wegen ihrer nicht unerheblichen schädlichen Eigenschaften erhöhte Aufmerksamkeit. Man nimmt an, dass für sie die Photooxidation den Hauptabbauweg darstellt [1-3]. Die dabei entstehenden oxidierten Aromaten werden für die erhöhte Toxizität von photolysiertem Öl verantwortlich gemacht [4,5]. Genauere Aussagen zur Beurteilung des Gefahrenpotentials eines abgebauten Öls sind jedoch erst durch Studien über die Zusammensetzung der Photoprodukte möglich. Allerdings ist bis heute erst wenig bekannt über den Photoabbau⁴ aromatischer Verbindungen **unter umweltrelevanten Bedingungen** [2].

Unser besonderes Interesse an den PASH [6-14] führte unter anderem dazu, ihre Photoreaktivität unter den simulierten Bedingungen eines *Ölspills* (siehe Kapitel 2) zu untersuchen. Trotz ihrer Bedeutung wird diesen nämlich meist eine viel geringere Beachtung beigemessen als den PAH. Es ist aus unserer Sicht denkbar, dass die Schwefelaromaten Abbauprodukte bilden, die möglicherweise toxisch und/oder mutagen wirken und grenzflächenaktiv sind.

Diese Arbeit bildet den Auftakt zu einer Reihe solcher Untersuchungen zur genauen Identifizierung der im Wasser gebildeten Photoabbauprodukte der wichtigsten Vertreter der

¹ *engl.*: polycyclic aromatic sulfur heterocycles

² *engl.*: polycyclic aromatic hydrocarbons

³ *engl.*: polycyclic aromatic compounds

⁴ das Wort „Abbau“ wird in dieser Arbeit als Synonym für die „Metabolisierung“ verwendet, es ist nicht gleichzusetzen mit einem vollständigen Abbau im Sinne einer „Mineralisierung“ (= Abbau zum CO₃²⁻, SO₄²⁻, H₂O)

PASH. Sie befasst sich zunächst mit dem kleinsten Molekül dieser Stoffgruppe, dem Benzo[b]thiophen und seinen Alkylderivaten.

Ölspills stellen wohl den größten lokalisierten, direkten Eintrag von Aromaten in die Umwelt dar. Im Folgenden soll näher auf diese Katastrophen und ihre Auswirkungen eingegangen werden.

I Ölspills

Pro Tag werden weltweit etwa 65 Mio. Barrel¹ Öl verbraucht [15]. Der Jahresverbrauch 1995 erreichte mit 3,25 Mrd. Tonnen [16] einen neuen Höchststand. Prekärerweise liegen erdölproduzierende und -verbrauchende Nationen auf unserem Globus weit auseinander. Pro Jahr werden deshalb circa 1,5 Mrd. t Rohöl [17] mit knapp 6000 Transportschiffen über die Weltmeere transportiert [18]. Dabei hält selbst die Ölindustrie ein Fünftel dieser Kolosse für schrottreif [19]. Nicht zuletzt deshalb ereignet sich durchschnittlich alle vier Monate ein Unfall von mehr oder minder großem Ausmaß: Man spricht bei solchen Unglücken von einer Ölpest und meint damit „die Verschmutzung von Oberflächengewässern und deren Ufer und Küsten durch Mineralöl bzw. dessen Produkte [20]“. In dieser Arbeit wird dafür auch in Anlehnung an den angloamerikanischen Ausdruck der Begriff *Ölspill* benutzt. Zur Erinnerung seien an dieser Stelle chronologisch einige Unfälle der letzten Jahre aufgeführt²:

- *Amoco Cadiz* im März 1978 vor der Bretagne: 220.000 t mittelschweres Rohöl [21-23]
- *Castello de Berver* im August 1983 vor der Küste Südafrikas: 250.000 t [24]
- *Exxon Valdez* im März 1989 im *Prince-William-Sund* vor Alaska: 35.000 t Rohöl [18,25,26]
- *Kharg V* im Januar 1990 vor Marokko: 70.000 t Rohöl [18]
- *Haven* im April 1991 an der italienisch-französischen Riviera: 10.000 - 20.000 t [27]
- *Agean Sea* im Dezember 1992 an der Westküste Spaniens: 13.000 t Rohöl [28]
- *Braer* im Januar 1993 vor den Shetlands: 85.000 t Rohöl [17]
- *Maersk Navigator* ebenfalls im Januar 1993 vor Sumatra: 255.000 t Rohöl [29]
- *Nassia* im März 1994 im Bosporus: 100.000 t [30]
- *Sea Empress* im Februar 1996 in Milford Haven an der Küste von Wales: mehr als 70.000 t Rohöl [31]
- und schließlich in dieser scheinbar endlosen Reihe im Dezember 1999 die *Erika* vor der bretonischen Küste: mindestens 10.000 t Schweröl

¹ ca. 10 Mrd. L oder 8,8 Mio. t

² die Mengenangaben beziehen sich auf die ausgelaufene Menge Öl, nicht auf die jeweilige Frachtmenge

- Obwohl es sich nicht um einen Unfall handelt, darf in diesem Zusammenhang auch die Menge des eingeleiteten Öls während des II. Golfkrieges nicht unerwähnt bleiben [32]: Von Januar bis Mai 1991 wurden „willentlich oder wenigstens unter bewusster Inkaufnahme einer ökologischen Katastrophe“ zwischen 0,2 und 3 Mio. t Rohöl¹ in den Persischen Golf eingeleitet [33]. Für die saudi-arabische *Meteorology and Environmental Agency* gelten wenigstens 0,5 Mio. t als gesicherte und konsolidierte Menge.

Insgesamt gelangen im Jahresmittel etwa 2 bis 3 Mio. t Rohöl [34] ins maritime Ökosystem. Hierbei handelt es sich um eine Schätzung, wobei sich einige Quellen mit 3,2 Mio. t [35,36] und 4 Mio. t [16,37] auch auf etwas höhere Werte festlegen. Davon stammen nur etwa 10 - 15 % aus großen Tankerunfällen [16,18,38], 10 - 20 % kommen durch die „reibungslöse“ Schifffahrt zustande [18], zum Beispiel durch Tankwaschvorgänge oder Abwässer aus dem Maschinenbereich. Der Rest setzt sich zusammen aus Pipelinelecks, Unfällen bei der Förderung und Verladung (Offshore-Industrie) und den etwa 200.000 t Öl, die durch untermeerische Quellen auf natürlichem Wege in die Gewässer strömen [35].

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Umwelt selbst reinigen kann, ist recht unterschiedlich. So kann eine Komplettwiederherstellung nach einer großen Ölkatastrophe äußerst langwierig sein. Die Selbstreinigungsraten im Sediment, am verölten Strand und im offenen Meer sind jedoch sehr unterschiedlich: im Sediment verbleibt das Öl am längsten, im Meerwasser am kürzesten. Es gibt jedoch auch andere Extreme in Bezug auf die Geschwindigkeit: im Persischen Golf wurde die Menge des gelösten organischen Materials bereits ein Jahr nach dem Ölspill in einer Höhe geschätzt, die dem Vorkriegsniveau entspricht [36]. Da man gleichzeitig keine massive Zunahme an Ölrückständen in der offenen See ausmachen konnte, muss es andere effiziente **Prozesse der Ölentfernung** geben.

2 Verbleib des Öls nach einem Ölspill

Studien, die den Verbleib eines ins Meer gelangten Öls untersuchen, sind zahlreich. Dabei werden zum einen Langzeitfeldversuche nach einer Ölkatastrophe [21-23,39-43] durchgeführt. Zum anderen führen aber auch Laborversuche unter simulierten Bedingungen zu grundlegenden Erkenntnissen [1,44,45].

In **Feldversuchen** lässt sich die Veränderung des Öls in natürlicher Umgebung aufzeigen. Sie kommt durch das gleichzeitige Zusammenwirken verschiedener Abbauprozesse zustande. Um jedoch die Veränderungen einzelner Prozesse getrennt voneinander

¹ andere Quellen geben sogar etwas höhere Werte an: 0,5 bis 1 Mio. t [36,328]

durchleuchten zu können, muss auf **vereinfachte Laborversuche** zurückgegriffen werden. Nur unter den dort herrschenden kontrollierten Bedingungen ist es möglich, beispielsweise den mikrobiellen Abbau getrennt vom photochemischen zu betrachten¹. Durch Zusammenfassung vieler solcher Ergebnisse ist es möglich, den Verbleib des Öls zu verfolgen und das Ausmaß der verschiedenen Vorgänge abzuschätzen.

Wenn Rohöl in eine maritime Umgebung gelangt, unterliegt es einer Reihe von komplexen und miteinander in Beziehung stehenden **Verwitterungsprozessen**, auf die nun im Einzelnen näher eingegangen werden soll. Die sich im zeitlichen Verlauf ergebenden Veränderungen des Öls bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften [23,39,46] wie auch der Grad dieser Veränderungen ist bedingt durch zahlreiche abiotische Parameter der Umgebung: Wind, Temperatur, Lichtintensität etc. Selbstverständlich hängt sie auch von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Öls selbst ab [22,39,44].

So wurde beispielsweise 1978 beim *Amoco Cadiz*-Unfall festgestellt [23], dass vor allem der mikrobielle Abbau einen entscheidenden Anteil an der Veränderung des Öls hatte. Aus den dabei analysierten Sedimentproben, die über einen Zeitraum von mehreren Monaten nach dem Ölspill gesammelt wurden, konnte nicht nur eine exponentielle Abnahme der Kohlenwasserstoff-Konzentration festgestellt werden. Auch andere Veränderungen in der Zusammensetzung wurden deutlich: So bestand die aromatische Fraktion des beim Ölspill ausgetretenen Petroleums überwiegend aus 2-Ring-Aromaten und nur zum geringen Teil aus carbocyclischen und schwefelhaltigen 3-Ring-Aromaten. Das Verhältnis dieser Anteile hatte sich aber bereits wenige Tage nach dem Unglück stark verändert. Demnach hatten vor allem Aromaten geringerer Molekülmasse eine Konzentrationsabnahme erfahren, die größtenteils auf ein Verdampfen zurückgeführt wurde [21,23]. Interessant für spätere Betrachtungen ist in diesem Zusammenhang auch, dass sich alkylierte Dibenzothiophene als beständigste Verbindungen gegenüber physikalisch-chemischen Abbauprozessen erwiesen haben [23,40]. Man beobachtet zudem, dass PASH vielfach langsamer abgebaut werden als die entsprechenden PAH [47]. Infolgedessen gibt es zahlreiche Vorschläge, alkylierte Benzo- und Dibenzothiophene als *Marker* für die Herkunft eines Öls zu verwenden: PASH-Muster verschiedener Öle unterscheiden sich recht stark, und alkylierte Dibenzothiophene sind auch noch in *verwittertem* Öl anzutreffen [48–50].

Die wichtigsten Abbau- und Verteilungsprozesse, die den Verbleib eines ausgelaufenen Rohöls in den Umweltkompartimenten Luft, Wasser und Sediment bestimmen, sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst.

¹ Photo- und Bioabbau kombiniert: siehe [329]

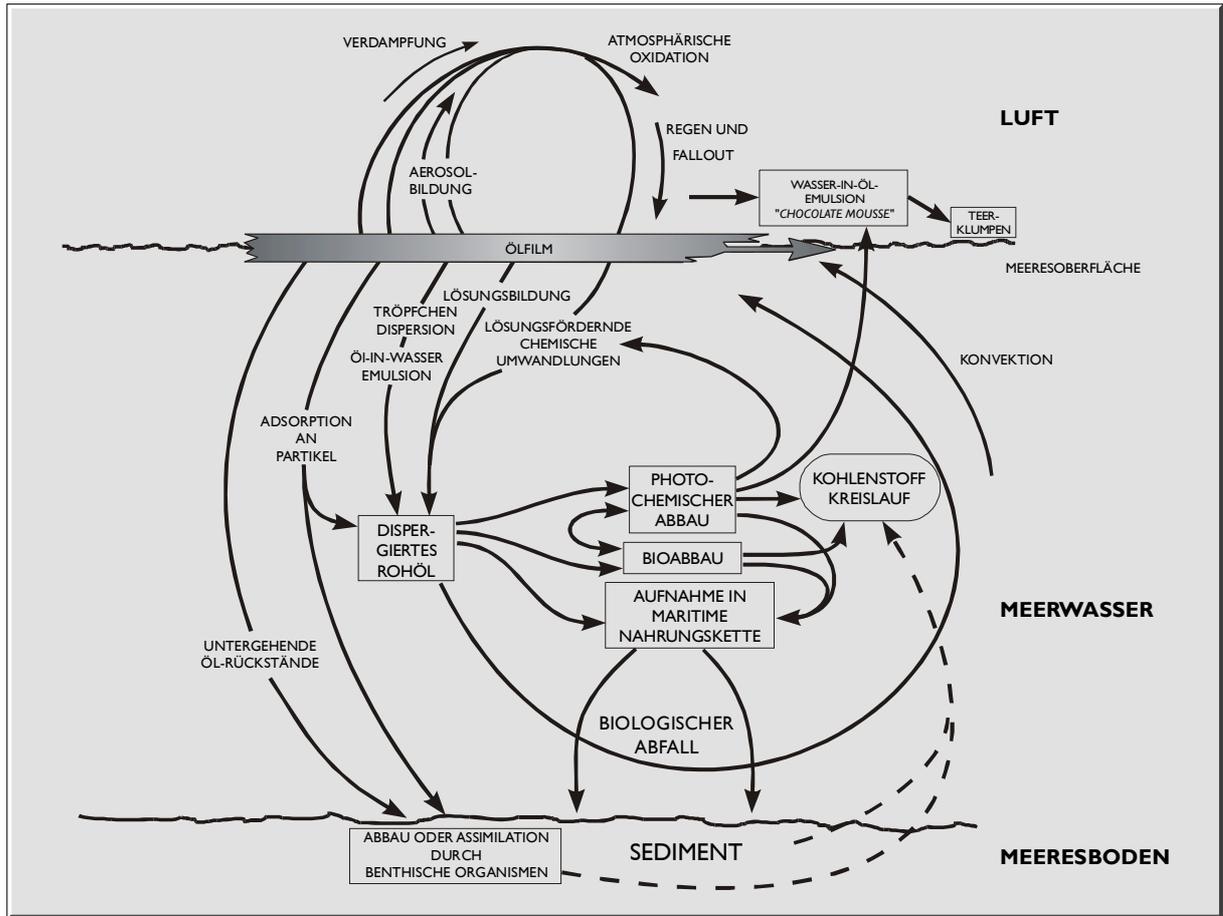


Abbildung 2.1 Schematische Übersicht über verschiedene kombinierte und konkurrierende Verwitterungsprozesse (aus [51,52], jedoch modifiziert)

Man kann diese Prozesse auch detaillierter in ihrem Ausmaß und ihrem zeitlichen Verlauf nach einem Ölspill betrachten, wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich wird:

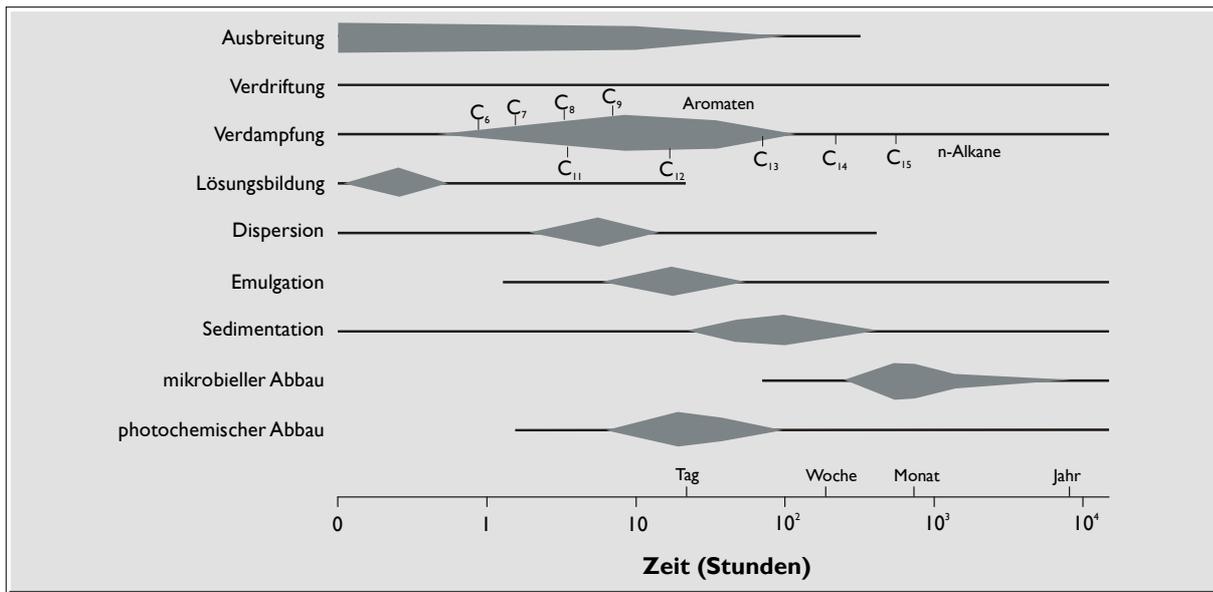


Abbildung 2.2 Verwitterungsprozesse gegen die Zeit

Die Linienlänge ergibt sich aus der möglichen Zeitspanne eines Prozesses, die Linienbreite symbolisiert das relative Ausmaß des Prozesses während der Zeit und im Vergleich zu konkurrierenden Prozessen [53]

Lange Zeit war der Kenntnisstand bezüglich der auftretenden Massenbilanz nur sehr begrenzt, inzwischen konnte eine solche jedoch beim relativ gut erforschten Exxon Valdez Ölspill mit Hilfe eines sog. *On-Scene Spill Models* erstellt werden [26] (siehe Abbildung 2.3). Solche Ölspill-Modelle werden heute u. a. dazu benutzt, um Vorhersagen zum Ölabbau-Verhalten geben zu können [54]. Damit wird bei einem Ölspill z. B. der Einsatz von Detergentien [55] festgelegt. Aber auch **vor** einem Spill dienen sie zur Evaluierung von Notfallplänen und dem Training des Personals [56].

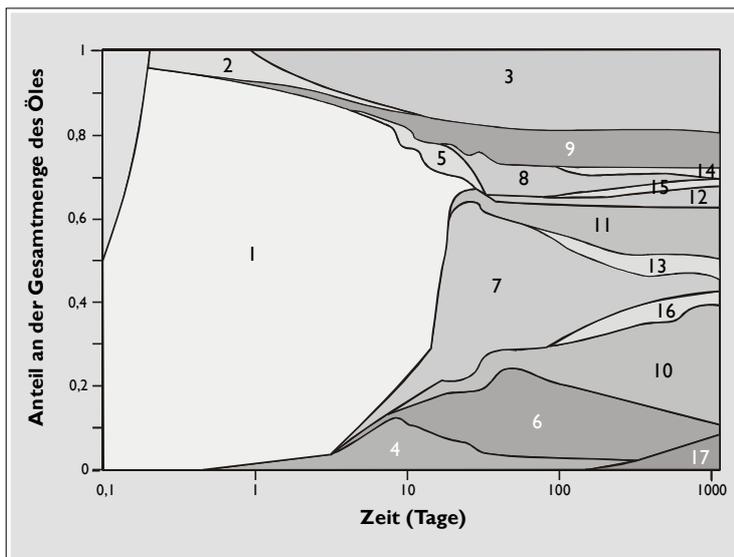


Abbildung 2.3 Der Verbleib des Exxon Valdez-Öls: Gesamtmassenbilanz vom 24.3.89 bis 1.10.92 [26]

1 - ausgebreitete Menge in den Prince-William-Sund (PWS); 2 - Verdampfung; 3 - Photolyse in der Atmosphäre; 4 - Dispersion; 5 - ausgebreitet in den Golf von Alaska (GvA); 6 - Dispersion in den GvA; 7 - gestrandet im PWS; 8 - gestrandet im GvA; 9 - abgeschöpft; 10 - biologisch abgebaut im Wasser; 11 - biol. abgebaut am Strand des PWS; 12 - biol. abgebaut am Strand des GvA; 13 - bei der Strandreinigung im PWS zurückgewonnen; 14 - dito GvA; 15 - an PWS Stränden aufgelöst (Reinigung); 16 - an GvA Stränden aufgelöst; 17 - sedimentierte Ölrückstände

Man erkennt, dass die Umweltbedingungen im *Prince-William-Sund* und extensive Reinigungsmaßnahmen zu einer weiten Verteilung des Öls führten, das dann einem

simultanen Bio- und Photoabbau unterworfen war [26]. Die Autoren schätzen, dass 20 % des Öls verdampften und einer atmosphärischen Photolyse ausgesetzt waren. 50 % wurden biologisch abgebaut, entweder am Strand oder im Wasser. 14 % wurden zurückgewonnen, 1 % verblieb in Form von Abbauprodukten im Wasser, 2 % innerhalb des Tidenhubs an der Küste. Letzterer Anteil enthielt eine große Menge stark abgebauten, biologisch inerten Rückstand. 13 % adsorbierten an küstennahe Sedimente.

Im Folgenden soll nun näher auf die eben dargestellten Prozesse eingegangen werden. In der Summe verändern sie sowohl die physikalischen (z.B.: Viskosität, Oberflächenspannung) und chemischen (Zusammensetzung), als auch die toxikologischen Eigenschaften des Öls zum Teil ganz erheblich.

2.1 Laterale Verteilung auf der Oberfläche und Verdriftung [53]

Die laterale Verteilung bezeichnet man in Anlehnung an den engl. Begriff *Spreading* auch mit *Ausbreitung*.

Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich wird, handelt es sich dabei um den bedeutendsten Prozess innerhalb der ersten zehn Stunden nach dem Spill. Er wird auf ruhiger See hervorgerufen durch Gravitationskräfte und Oberflächenspannung und begrenzt durch Trägheits- und Reibungskräfte. Bemerkenswert ist, dass nur aromatische und aliphatische Verbindungen mit weniger als neun C-Atomen positive Lateralverteilungskoeffizienten aufweisen. Demnach tendieren Verbindungen mit hohem Molekulargewicht nicht dazu, sich auf dem Wasser zu verteilen. Für das Öl bedeutet dies, dass seine Ausbreitung **aufhört**, sobald die flüchtigen Bestandteile verdunstet sind, weil sich dann der laterale Verteilungskoeffizient auf null verringert. Dieser Koeffizient wird zusätzlich geprägt durch den Anteil an polareren Heteroverbindungen: er ist umgekehrt proportional zum N-O-S-Gehalt. Eine auftretende Oxidation von Ölkomponenten reduziert also ebenfalls die Ausbreitung.

In der offenen See ist der Ölfilm außerdem den turbulenten Wind-/Wasser-Aktivitäten ausgesetzt, sodass zusätzlich Meeresströmungen und Windrichtung seine Verzerrung und Verteilung bewirken.

Mit Verdriftung bezeichnet man ein Phänomen, das die Bewegung des Schwerpunkts eines Ölfilms beschreibt. Sie wird durch Wind, Wellen und Oberflächenströmungen hervorgerufen.

2.2 Verdampfung

Die Verdampfung stellt den Hauptprozess der Verwitterung nach einem Spill dar. Aus Abbildung 2.4 wird ersichtlich, dass der Großteil der flüchtigen Verbindungen innerhalb von 24 - 28 Stunden durch Verdampfung entweicht. Die Verdampfungsrate wird dabei festgelegt durch die Zusammensetzung des Öls, seine Ausdehnung, seine physikalischen Eigenschaften, der Windgeschwindigkeit, der Luft- und Wassertemperatur, dem Seegang und der Intensität der Sonneneinstrahlung [53].

Die meisten flüchtigen Verbindungen mit geringer Molekularmasse verdunsten aus dem Ölfilm, sodass Pentadecan im Allgemeinen das niedrigste *n*-Alkan ist, das in Proben von verwittertem Öl gefunden wird. Auch in Meerwasserextrakten findet man selten Aliphaten unter C_{12} . Diese flüchtigen Verbindungen haben bei den meisten Rohölen einen Anteil von etwa 20 - 50 %, bei raffinierten Kraftstoffen machen sie 75 % und mehr aus und in Rückstandsölen haben sie einen Anteil unter 10 % [53].

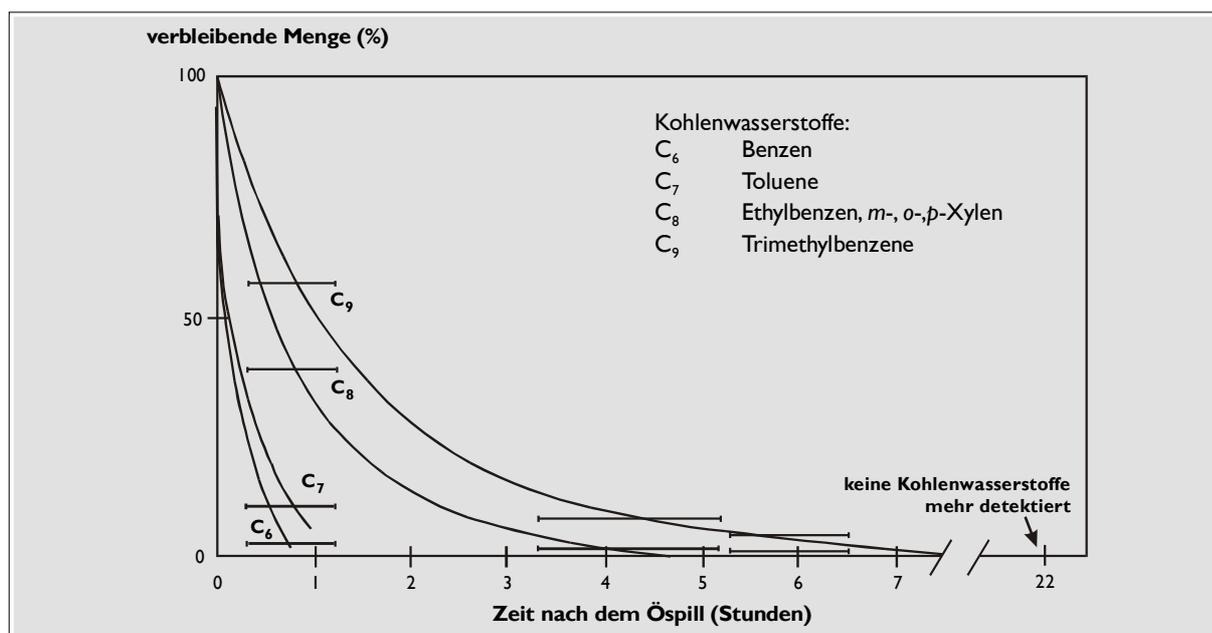


Abbildung 2.4 Im Oberflächen-Ölfilm verbleibender Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen aus dem ersten „La Rosa“-Ölspill [53]

Beim *Amoco Cadiz*-Ölspill wurde beispielsweise festgestellt, dass „die Verdampfung ein wichtiger Verwitterungsprozess für alle niedrigsiedenden Verbindungen war. Das umfasst sowohl Aliphaten und Aromaten als auch Heteroverbindungen wie beispielsweise Benzo[*b*]thiophen“ [23,53]. Innerhalb von 2 - 3 Tagen konnte ein 3 - 4-mal so hoher Verlust an Verbindungen, die unter 225 °C siedend, festgestellt werden, verglichen mit schwererflüchtigen Verbindungen.

Die Verdampfungsrate einer bestimmten Verbindung ist eine Funktion ihres Dampfdruckes, welcher wiederum in Näherung reziprok von der Molekularmasse abhängt [57]. Aromaten weisen einen etwas geringeren Dampfdruck auf als bezüglich der C-Atomanzahl vergleichbare Aliphaten (Dampfdruck bei 25 °C: Benzen 95,5 torr = 12,6 kPa; Cyclohexan 97,8 torr = 12,9 kPa) [53]¹.

Die Verdampfungsrate wird zudem bei entsprechendem Seegang stark erhöht, da eine hohe Windgeschwindigkeit bei gleichzeitig vergrößerter Oberfläche den molekularen Austausch verstärkt und durch Gischt und brechende Wellen die Aerosolbildung begünstigt.

Somit lässt sich zusammenfassen, dass bis zu 50 % eines Rohöls nach einem Spill innerhalb der ersten 24 Stunden verdampfen können. Bei Ölspills mit raffinierten Produkten, wie Kerosin oder Benzin, die vor allem aus niedrig siedenden Verbindungen bestehen, kann sogar von einer beinahe vollständigen Verdampfung ausgegangen werden.

2.3 Lösungsbildung

Die Löslichkeit hängt von den komplexen Wechselwirkungen ab, die zwischen den Eigenschaften des Öls bezüglich seiner Zusammensetzung (wie die molekulare Struktur seiner Verbindungen und deren relative Häufigkeit) und den physiko-chemischen Eigenschaften der vorherrschenden Umgebung (Salzgehalt, Temperatur etc.) bestehen.

Da aromatische Verbindungen eine merklich höhere Löslichkeit in Wasser besitzen als vergleichbare Aliphaten (Benzen 1789 mg/L; Cyclohexan 55 mg/L) [53]², könnte man vermuten, dass Aromaten in wesentlich stärkerem Maße gelöst werden als Aliphaten und somit in stärkerem Maße aus dem Ölfilm „verschwinden“ müssten. Da eine solch bevorzugte Eliminierung nicht beobachtet wird [58], lässt sich schlussfolgern, dass die Verdampfung deutlich über die Lösungsbildung dominiert. Man vermutet bei Aromaten eine Verdampfungsrate, die 100-mal höher liegt als deren Lösungsrate. Bei Aliphaten ist sie sogar bis zu 1000-mal höher [53]. Damit kann festgehalten werden, dass der Prozess der Lösungsbildung als relativ unsignifikant eingestuft werden kann im Vergleich zur Verdampfung, obwohl er mehrere Stunden nach dem Spill andauert (siehe Abbildung 2.2).

Mechanistische Betrachtungen zeigen, dass die Löslichkeit als Funktion der molekularen Struktur betrachtet werden kann, wobei das Molvolumen und die Anwesenheit *aktiver* Gruppen (aromatische Ringe, Doppelbindungen etc.) berücksichtigt werden müssen. Die Löslichkeit nimmt allgemein mit dem Molvolumen ab, das wiederum stetig mit der Zahl der

¹ andere Quellen: Benzen 95,08 torr [330]; Cyclohexan 97,808 torr [331]

² andere Quellen: Benzen 1,78 g/L bei 25 °C [332]; Cyclohexan 0,06 g/L bei 25 °C [332]

C-Atome wächst [59-61]. Verzweigte Alkane, Alkene und Alkine zeigen in der Regel eine bessere Löslichkeit als ihre entsprechenden geradkettigen Isomeren [62]. Auch eine Aromatisierung eines Ringsystems vergrößert die Löslichkeit bei vorgegebenem Molvolumen oder vorgegebener Zahl der C-Atome zum Teil recht drastisch. Beispielsweise haben Cyclohexan und Toluol sehr ähnliche Molvolumina¹, aber stark unterschiedliche Löslichkeiten² in wässrigem Medium. Für lineare und cyclische Verbindungen gilt allgemein, dass der Grad der Sättigung eines Moleküls sich umgekehrt proportional zur Löslichkeit verhält [62]. Demnach tritt die beste Löslichkeit bei Molekülen mit geringstem Molvolumen und höchstem aromatischem/olefinischem Charakter auf.

2.4 Dispersion

Im deutschen Sprachgebrauch³ steht das Wort *Dispersion* für ein System aus mehreren Phasen, von denen eine kontinuierlich (Dispersionsmittel) und mindestens eine weitere fein verteilt ist (dispergierte Phase, Dispersens) [20]. Damit ist *Dispersion* der Oberbegriff für Emulsionen, Aerosole, Suspensionen etc.

Im amerikanischen Sprachgebrauch der petrochemischen Literatur wird der Begriff *Dispersion* dagegen als Synonym für eine *Öl-in-Wasser-Emulsion* verwendet. Er grenzt ab gegen den Begriff der *Emulsion*, der sich auf eine *Wasser-in-Öl-Emulsion* bezieht (siehe Kapitel 2.5). Letztere repräsentiert also ein System mit veränderten Konzentrationsverhältnissen: das Dispersens Öl wird dabei zum Dispersionsmittel.

Eine *Dispersion*, also eine Öl-in-Wasser-Emulsion, entsteht durch die Aufnahme von kleinen Ölteilchen oder -tröpfchen⁴ durch die Wassersäule bis zu einer Tiefe von 80 m [63]. Gewöhnlich sind solche Öl-in-Wasser-Emulsionen thermodynamisch nicht stabil, d.h. die Tröpfchen tendieren dazu, sich wieder zu vereinigen und zur Oberfläche zurückzukehren, um den Ölfilm auszubilden. Sie können jedoch durch die ständige Bewegung der Meeresoberfläche erhalten bleiben.

Eine Stabilisierung kann aber auch durch vorhandene oder zugeführte Emulgatoren oder Dispersionsmittel erfolgen. Aufgrund ihrer hydrophoben und hydrophilen Gruppen reichern sich solche Verbindungen an der Phasengrenze an. Sie verringern die Oberflächenspannung und unterstützen so die Dispersion. Vor allem viele im Öl vorhandene oder während des

¹ Cyclohexan 108,1 mL/mol und Toluol 106,3 mL/mol [331]

² Cyclohexan 55 mg/L und Toluol 515 mg/L [332]

³ gemäß DIN 53900 vom Juli 1972

⁴ Größenordnung von 0,5 µm bis zu einigen wenigen Millimetern Durchmesser

Ölabbaus gebildete Heteroverbindungen mit hydrophilen Seitengruppen wie Carbonsäuren, Amide, Alkohole, Aldehyde und Sulfonate können in diesem Sinne wirken [64].

Die *Dispersion* setzt üblicherweise sofort nach dem Spill ein (siehe Abbildung 2.2) und zieht sich fast über die gesamte Lebensdauer des Spills hin. Dabei übertrifft sie gewöhnlich nach 100 Stunden die *Ausbreitung* als den bis dahin vorherrschenden Mechanismus, das Öl um seinen Schwerpunkt zu verteilen [53].

Im Stadium der Öl-in-Wasser-Emulsion ist die Oberfläche des Öls stark vergrößert, wodurch die Lösungsbildung begünstigt wird. Möglicherweise begrenzt sich dieser Prozess jedoch auch selbst, und ein höher viskoser Rückstand bleibt übrig. Er hat die Tendenz, zusammenzuklumpen, wobei eine Wasser-in-Öl-Emulsion (siehe Kapitel 2.5) gebildet wird.

2.5 Emulsion

Bedingt durch das Wirken der bereits erwähnten Prozesse und durch die konstante Bewegung der Meeresoberfläche selbst bei ruhigem Seegang kommt es rasch zu einer Zustandsänderung des auf dem Wasser befindlichen Ölfilms: die Öl-in-Wasser-Dispersion (siehe Kapitel 3.4) wird zu einer Wasser-in-Öl-Emulsion [65]. Je nach Wassergehalt unterscheidet man diese *Emulsionen* phänomenologisch: bei 30 - 50 % Wassergehalt im Öl sind sie flüssig und gleichen dem ursprünglichen Öl, bei 50 - 80 % besitzen sie eine ähnliche Konsistenz wie Schmierfett, während bei über 80 % Wassergehalt eine viskose mousse-artige Masse auftritt, die auch als solche bezeichnet wird: „(Chocolate-) Mousse“ [53].

Die Bildungstendenz und die Stabilität der *Emulsion* hängen primär von der chemischen Zusammensetzung des Öls ab und nur wenig von Umweltparametern. Hierin unterscheidet sie sich also deutlich von der bereits besprochen Dispersion (siehe Kapitel 3.4).

Fördernd wirken sich diesbezüglich hohe Gehalte an hochsiedenden Verbindungen (>370 °C) aus, vor allem Asphalt- und Metalloporphyrinanteile (und damit beispielsweise indirekt hohe Vanadin- oder Nickel-Konzentrationen). Praktisch kaum Einfluss haben der Schwefelgehalt oder die Acidität [65].

Neben einer bestimmten chemischen Zusammensetzung mit Asphaltene und Wachsen ist die **Photooxidation** bei der Bildung einer stabilen Wasser-in-Öl-Emulsion äußerst hilfreich. Ein belichtetes Öl erzeugt stabile *Emulsionen*, während die des unbelichteten Öls instabil waren [66]. Auch Carbon- und Sulfonsäuren, die während der Belichtung aus der Asphalt-Fraktion entstanden waren, sind bedeutsam für die Wasser-in-Öl-Emulsionsbildung [67]. Es erscheint also äußerst wahrscheinlich, dass

Photooxidationsprodukte grenzflächenaktive Eigenschaften¹ aufweisen und stark emulgierend wirken [65]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass solche *Emulsionen* gegenüber Meerestieren oft toxischer wirken als nicht emulgiertes Öl [68].

2.6 Bildung von Teerklumpen

Die Bildung teeriger Rückstände ist das Resultat des Zusammenspiels der verschiedenen Abbauprozesse und der vorherrschenden Umweltbedingungen. Sie führen letztlich zu einer relativ stabilen Mousse-Emulsion. Von nun an nimmt die Verwitterungsrate sehr stark ab. Der mikrobielle Abbau wird in diesem Stadium extrem gehemmt, weil Sauerstoff, Mineralien und Nährstoffe in ihren Diffusionsvorgängen gehindert sind. Auch photochemische Prozesse wie Oxidation und Polymerisation können nicht mehr zu einer weiteren signifikanten Veränderung führen: Sie finden praktisch nur noch an der Oberfläche statt, da die lichtundurchlässige Natur des Teers ein Durchdringen mit photochemisch aktiven Wellenlängen verhindert. Lediglich physikalische Fragmentierung und in geringem Maße Verdampfung spielen zu diesem Zeitpunkt noch eine Rolle.

2.7 Absinken und Sedimentation

Das **Absinken** wird durch die sukzessive Erhöhung der Dichte hervorgerufen, die sich durch folgende Möglichkeiten ergibt [53]:

- ✓ durch Verdampfung leichterer Verbindungen
- ✓ durch Photooxidation und nachfolgendem Lösen oxidierten Materials
- ✓ durch Bildung von viskosen Wasser-in-Öl-Emulsionen mit hoher Dichte
- ✓ durch Aufnahme von Partikeln
- ✓ durch Zusammenballen partikulärer Mischungen
- ✓ durch Aufnahme von Mikroorganismen höherer Dichte

Die Tendenz zum Absinken ergibt sich nicht nur aus dem fortschreitenden Verwitterungsprozess, sie hängt auch mit der ursprünglichen Zusammensetzung des Öles zusammen: es gibt Rohöle, beispielsweise *Bunker C* oder *#6 Fuel Oil*, die manchmal auch ohne extensive Abbauvorgänge langsam absinken [69]. Gewöhnlich müssen jedoch starke Veränderungen am Öl erfolgen. So besitzt der **verwitterte** Rückstand von kuwaitischem Rohöl eine Dichte von $1,023 \text{ g/cm}^3$, wobei das Ausgangsmaterial nur eine Dichte von

¹ große hydrophobe und kleine hydrophile Bereiche im Molekül

0,864 g/cm³ aufweist. Im Meerwasser mit einer spezifischen Dichte von 1,025 g/cm³ können deshalb nur stark verwitterte Ölfractionen absinken.

Einer der Hauptprozesse bei der endgültigen Deposition des Öls ist die **Sedimentation**, die auf Wechselwirkungen zwischen Öl und suspendierten organischen oder anorganischen (Mineralien [70,71]) Partikeln beruht. Neben dem Partikeltyp beeinflusst auch die chemische Zusammensetzung des Rohöls diese Vorgänge. So neigen langkettige Aliphaten (> C₂₀) und Aromaten mit mehr als 3 Ringen wesentlich stärker zur Partikeladsorption als 2- und 3-Ring-Aromaten, die im Wesentlichen in der Wassersäule gelöst bleiben. Unter letzteren wiederum zeigen höher alkylierte eine größere Adsorptionstendenz als niedrig alkylierte.

2.8 Mikrobieller Abbau

Zu den biologischen Abbauprozessen zählen die mikrobielle Metabolisierung, die Aufnahme durch Zooplankton sowie die Aufnahme und mögliche Einbehaltung durch maritime Wirbellose und Wirbeltiere. Alle zusammen bedingen eine Verteilung der Kohlenwasserstoffe des Öls auf die Wassersäule, die Biomasse und das Sediment des Ökosystems.

Das Gebiet des mikrobiellen Abbaus ist außerordentlich komplex und vielschichtig. Im Rahmen dieser Einführung sollen deshalb nur wesentliche Merkmale besprochen werden. Auf die mikrobielle Metabolisierung der in dieser Arbeit untersuchten alkylierten Benzo[b]thiophene wird an anderer Stelle (Kapitel 5.2) noch näher eingegangen werden.

2.8.1 Vorkommen und Arten von *hydrocarbonoclasten* Mikroorganismen

In der Natur gibt es eine große Zahl von Mikroorganismen, die das Öl als Kohlenstoffquelle nutzen können. Solche *Hydrocarbonoclasten* (= Kohlenwasserstoffverbraucher) sind in der Lage, Petroleumverbindungen zu metabolisieren, d.h. in erster Linie, sie zu oxidieren. Dies erfolgt direkt oder durch so genannte **Co**-Metabolisierung. Bei Letzterer wandeln die Mikroorganismen das Zielmolekül zwar um, können aber nicht auf ihm als einziger Kohlenstoff- und Energiequelle wachsen. Deshalb ist eine zusätzliche Substratverbindung nötig [20]. In einem Übersichtsartikel von 1973 wurde noch von 200 Spezies vorkommender Bakterien, Hefen und filamentöser Pilze gesprochen, die eine Kohlenwasserstoff-Verbindung im Bereich vom Methan bis zum C₄₀ metabolisieren konnten [53]. Diese Zahl dürfte jedoch inzwischen auf ein nahezu unüberschaubares Maß gestiegen sein. Am häufigsten werden Pseudomonaden (*Pseudomonas* sp.) zur Metabolisierung eingesetzt. Sie sind überall zu finden und gelten generell als die dominierende Spezies in der

maritimen Welt. Stellvertretend sollen hier aber noch einige andere geeignete Bakterien erwähnt werden: *Arthrobacter*, Corynbakterien, *Vibrio*, *Enterobacter*, *Achromobacter*, Brevibakterien, *Aeromonas* und *Acinetobacter sp.* [72-75].

2.8.2 Abbaubare Petroleumverbindungen und Abbauraten

Die meisten Experimente zur Bestimmung von mikrobiell abbaubaren Verbindungen und deren Abbauraten werden in Simulationsversuchen im Labor durchgeführt. Dabei werden hauptsächlich die beiden folgenden Untersuchungsmethoden angewandt:

1. man beobachtet die Konzentrationsabnahme einzelner als Substrat fungierender Verbindungen in reinen oder gemischten Mikrobekulturen [76,77]
2. man beobachtet die Konzentrationsabnahme einzelner Verbindungen einer bestimmten Verbindungsklasse aus dem als Substrat fungierenden Öl (Rohöl oder raffinierte Produkte) in reinen oder gemischten Kulturen [78]

Die Abbaurate kann durch eine Vielzahl verschiedener Verfahren bestimmt werden. Bei der Beobachtung einzelner Verbindungen sind beispielsweise Messungen des O₂-Verbrauchs oder der CO₂-Entwicklung üblich, aber auch HPLC- [79] und GC-Analysen [80,81] sind gängig. Abbaustudien am Gesamtöl erfolgen aufgrund der Probenkomplexität mit Gaschromatographen unter Verwendung universeller oder selektiver Detektoren [77].

Wegen der großen Zahl von Verbindungen, die bereits erfolgreich als Substrat in mikrobiellen Abbauprobungen eingesetzt wurden, soll hier nicht im Einzelnen auf sie eingegangen werden. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen lassen erkennen, dass die Mikroben bestimmte Vorlieben für einzelne Kohlenwasserstoff-Verbindungen oder Klassen zeigen, wodurch unterschiedliche Abbauraten resultieren.

In aller Kürze lässt sich sagen, dass sich der mikrobielle Abbau mit zunehmendem Molekulargewicht und steigender Zahl an Verzweigungen bzw. Substituenten verlangsamt. So werden beispielsweise *n*-Alkane gegenüber Isoalkanen bevorzugt, wobei die Oxidationsrate mit zunehmender Kettenlänge geringer wird. Aufgrund ihrer Persistenz werden deshalb auch gerne Triterpene als Biomarker eingesetzt, um Ölcharakterisierungen und -identifizierungen vornehmen zu können [82,83].

Aromatische Verbindungen widersetzen sich dem Bioabbau umso stärker, je größer die Zahl der aromatischen Ringe im Molekül ist [2,84]. Außerdem ist der Bioabbau stark von der Zahl der Substituenten abhängig: Je mehr Alkylgruppen vorhanden sind, desto langsamer erfolgt er [77,85,86]. Nichtsdestotrotz lässt sich aber feststellen, dass viele der

ziemlich komplexen PAC durch Mikroben oxidiert werden und deshalb nur eine begrenzte Verweilzeit in maritimen Systemen aufweisen [87].

Untersuchungen über den biotischen Abbau von Kohlenwasserstoffen sind zahlreich [78,88] und auch PAHs sind häufig Gegenstand solcher Untersuchungen [80,86,89]. Es gibt jedoch nur wenige Arbeiten [90,91], die sich mit der Metabolisierung oder Co-Metabolisierung¹ **schwefelhaltiger Verbindungen** beschäftigen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei dem Dibenzothiophen zuteil [43,76,77,79,89]. Es wurde unter anderem von zwei verschiedenen *Pseudomonas*-Stämmen metabolisiert, wobei die in Abbildung 2.5 dargestellten drei Abbauprodukte mittels spektrometrischer Untersuchungen (IR, NMR, UV) identifiziert werden konnten [76].

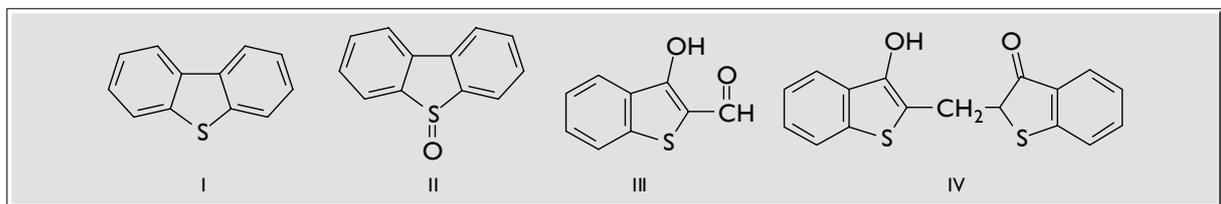


Abbildung 2.5 Produkte aus dem mikrobiellen Abbau des Dibenzothiophens (I) [76]:

(II) Dibenzothiophen-sulfoxid

(III) 3-Hydroxy-benzo[b]thiophen-2-carbaldehyd

(VI) 2-(3-Hydroxy-benzo[b]thiophen-2-yl-methyl)-2,3-dihydrobenzo[b]thiophen-3-on

Das Dibenzothiophensulfoxid und das Sulfon wurden auch beim Abbau mit Mikrosomen aus einer Rattenleber [79] und in einem terrestrisch-aquatischen Modell-Ökosystem [89] erhalten.

2.8.3 Fördernde und limitierende Faktoren des mikrobiellen Abbaus

Verschiedene Umgebungsparameter können den biologischen Abbau hemmen:

- **Nährstoffkonzentration** [52]: Das Angebot von Stickstoff und Phosphor (in Form von NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ und PO_4^{3-}) begrenzt sowohl das Ausmaß als auch die Geschwindigkeit des Abbaus [92,93]. Vor allem Phosphor- und Stickstoff-Lieferanten fehlen im offenen Meer tropischer Breiten.
- **Umgebungstemperatur**: Sie beeinflusst die Abbaurate, weil die mikrobielle Population auf „günstige“ Temperaturen angewiesen ist. Zu niedrige Temperaturen vermindern die Wachstums- und Metabolisierungsraten der involvierten Mikroben [72,75]. Eventuell kommt das Wachstum auch gänzlich zum Erliegen, weil die Verweilzeit sonst verflüchtigter, toxischer Verbindungen aus dem Öl in den Mikroorganismen zu

¹ PASH werden, ebenso wie PAH, häufig nur co-metabolisiert

groß wird. Ähnliches gilt für zu hohe Temperaturen, wenn sich die Löslichkeit toxischer Verbindungen erhöht.

- **Sauerstoff:** Selbstverständlich ist sowohl der freie als auch der gebundene Sauerstoff für den mikrobiellen Abbau wichtig, da er zum Wachstum ebenso wie zur Oxidation der Ölverbindungen gebraucht wird.
- **Stoffwechselstörungen:** Die Verwertung von Petroleum durch hydrocarbonoclaste Mikroben wird eventuell gehemmt, wenn im Öl Verbindungen enthalten sind, die die *Chemotaxis*¹ der Organismen stören [94], indem Chemorezeptoren reversibel blockiert werden. Eine Anpassung der Organismen an entsprechende Petroleumverbindungen vermindert jedoch meist das Ausmaß solcher Störungen.
- **Toxizität:** Verschiedene Ölverbindungen wirken bakteriostatisch bzw. bakteriozid, wie beispielsweise Phenol, Toluol oder Cyclohexan [95]. Bei einem Ölspill sind die Konzentrationen solcher Verbindungen meist nicht hoch genug, um toxische Wirkung zu entfalten. Sie können deshalb vielfach durch entsprechende Mikroben metabolisiert werden. Wenn das Öl bereits einer gewissen Verwitterung unterworfen war, treten zudem Oxidationsprodukte auf, deren Toxizität oftmals über der der Ausgangsverbindungen liegt. So wirkt zum Beispiel Dihydroxynaphthalen, ein primäres Abbauprodukt des Naphthalens, stärker toxisch auf einige Bakterien als die Ausgangsverbindung [96]. Durch photochemischen oder aeroben mikrobiellen Abbau wird bei der Metabolisierung Sauerstoff in die Ölverbindungen eingebaut, sodass die resultierenden Produkte oft polarer und damit besser wasserlöslich sind und infolgedessen häufig auch toxischer wirken. Dies wird beispielsweise beim mikrobiellen Abbau von Butylbenzen zu 3-Phenylpropionsäure beobachtet [53]. Auch einige Hefebakterien erhöhen die toxische Wirkung von Rohöl auf *Guppies*, was ebenfalls auf giftige Metabolisierungsprodukte zurückgeführt wird [53].
- **Dispersion:** je feiner das Öl verteilt ist, desto rascher wird es abgebaut [97]. Dazu notwendige Detergentien werden nicht nur nach einem Spill ausgebracht [55], sie können auch durch die Stoffwechselaktivitäten von Bakterien [64] oder im photochemischen Abbau entstehen. Dass dispergiertes Öl verstärkt biologisch abgebaut wird, lässt sich begründen durch die resultierende vergrößerte Oberfläche, denn das Bakterienwachstum nimmt mit vergrößerter Grenzschichtfläche zu [97]. Manchmal ermöglicht die Dispersion den Bioabbau auch dadurch, dass sie die Desorption vom Boden und Sediment fördert und die Lösungsbildung erhöht [98].
Es wurden aber auch negative Auswirkungen solcher Dispersionsmittel beschrieben, z.B. solche an Zellmembranen der Mikroorganismen nach deren Aufnahme [99] oder verstärkte Anreicherung von Giftstoffen in Goldfischen [100].

¹ die Bakterien orientieren sich nach dem Konzentrationsgefälle bestimmter Reizstoffe [20]

Bei einem Ölspill bleibt also vor allem das Problem des Nährstoffangebots bestehen. Nicht zuletzt wenn die Konzentrationen anorganischer Nährstoffe zu gering ist, um extensives Wachstum von Mikroorganismen zu unterstützen, geht ihr Anteil zurück. Dann spielt die im Folgenden näher betrachtete Photooxidation eine ganz wesentlich Rolle in der Zersetzung fossiler Verbindungen im Meer [101].

2.9 Photooxidation

Viele Jahre lang wurde die Bedeutung photochemischer Prozesse als gering erachtet [45,102]. Deshalb ist sie weit weniger untersucht als der mikrobielle Abbau. Inzwischen ist klar, dass dies eine Fehleinschätzung war: so erreicht die Photooxidation, vor allem in tropischen Gewässern mit starker Sonneneinstrahlung und Nährstoffmangel, ein mindestens gleichwertiges Ausmaß [36]. Berücksichtigt werden müssen dabei allerdings nicht nur die vorherrschenden Umweltparameter, sondern auch die ursprüngliche Zusammensetzung des Öls. Bei einem aromatenreicheren Öl liegt der photochemische Anteil naturgemäß höher. Aus einer Studie über chemische, physikalische und biologische Abbauprozesse der PAH und PASH geht hervor, dass speziell für diese Verbindungsklassen der photochemische Abbau den **Hauptanteil** hinsichtlich der verschiedenen Abbau- und Verteilungsprozesse ausmacht [3].

Natürliches Sonnenlicht hat auf der Erdoberfläche noch ausreichend Energie, um viele Petroleumverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff zu neuen Verbindungen umzusetzen. Vor allem bei **aliphatischen Verbindungen** geschieht dies in einem so genannten „*Freien-Radikal-Kettenmechanismus*“ [5,52,103], bei dem molekularer Sauerstoff mit einem Reaktanden über einen Zwischenschritt (Hydroperoxyverbindung) ein oxidiertes Produkt mit wiederum radikalbildenden Fähigkeiten (Oxyradikale) erzeugt. Dieses Produkt reagiert mit weiteren Reaktanden- und Produktmolekülen und erzeugt auf diese Weise neue oxidierte Produkte. Bei diesen handelt es sich um Hydroxyverbindungen, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren [45]. Gleichzeitig können auch Zwischenprodukte mit wesentlich höherem Molekulargewicht gebildet werden, beispielsweise durch Radikalrekombinationen (Polymerisationsprodukte), Kondensationsreaktionen (Aldehyde/Ketone mit Phenolen) oder durch Veresterung (Carbonsäuren und Alkohole) [103].

Bei **aromatischen Verbindungen** sind auch andere Reaktionstypen nachgewiesen worden: bei Anwesenheit von Photosensibilisatoren¹ wird molekularer Singulett-Sauerstoff ¹O₂ gebildet, der in einer Diels-Alder-Addition unter Bildung von Endoperoxiden reagieren

¹ Eine Verbindung, die photochemisch angeregt wird, dann aber nicht an einer chemischen Umsetzung beteiligt ist, sondern diese lediglich durch Energieübertragung initiiert. *engl.*: Sensitizer

kann [104]. Bei Abwesenheit von Sensibilisatoren müssen andere Mechanismen erörtert werden: So ist beispielsweise denkbar, dass photochemisch ein Elektronenübergang vom elektronisch angeregten Aromaten zum Sauerstoffmolekül initiiert wird [2]. Außerdem besteht die Möglichkeit einer Reaktion, bei der molekularer Sauerstoff überhaupt nicht am Primärschritt beteiligt ist, sondern eine Photohydrolyse stattfindet, die evtl. über eine radikalkationische Zwischenstufe abläuft [2].

2.9.1 Einfluss von Wellenlänge und Ölfilmstärke

Bei Photooxidationsvorgängen zeigt Licht mit Wellenlängen unter 300 nm die höchste Quantenausbeute (siehe Gleichung 3.1). Eine solche Strahlung ist jedoch praktisch nicht mehr im Spektrum des Sonnenlichts auf der Erd- bzw. Meeresoberfläche enthalten. Deshalb kann nur das Licht mit Wellenlängen zwischen 300 und 600 nm seine Wirkung bei photochemischen Prozessen entfalten. Beachtet werden muss zudem, dass auch eine Absorption bestimmter Wellenlängen durch den Ölfilm in Abhängigkeit seiner Filmstärke stattfindet. So absorbiert beispielsweise ein Ölfilm mit 0,1 mm Dicke bis zu 90 % aller Wellenlängen unter 600 nm, während die Absorptionsfähigkeit bei Wellenlängen über 600 nm rasch zurückgeht [103]. Die Auswirkung des Sonnenlichts wird bei wesentlich dickeren Ölfilmen vernachlässigbar. Auch bei Öflächen mit Dicken unter 0,1 mm gehen die Abbauraten zurück, da dann teilweise Transmission des Lichts über 300 nm auftritt.

Obwohl reines Wasser für UV-Licht weitgehend durchlässig ist¹, kommt es aufgrund gelöster und suspendierter Partikel zu einer Lichtabschwächung, aber auch zu einer geänderten spektralen Zusammensetzung, je nach Eindringtiefe in die Wassersäule. Man definiert die so genannte *photochemische Zone* als den Bereich des Gewässers, in der 99 % der Lichtintensität an der Wasseroberfläche absorbiert wurde. In "schmutzigen" Küsten- und Inlandsgewässern kann dies aufgrund des gelösten und suspendierten Materials ein sehr niedriger Bereich von wenigen Metern sein. Im offenen Meer beträgt seine Dicke etwa 30 m [105] für mittleres UV-Licht und reicht im Extremfall für Licht im nahen UV immerhin bis zu 100 m Tiefe [106,107]. Die Abschwächung der Lichtintensität ist also für Licht mit kleineren Wellenlängen stärker [108] als für solches mit größeren. Übrigens sind die Abbauraten in geringeren Tiefen unabhängig von der Art des Wassers (destilliert oder natürlich).

¹ bidestilliertes Wasser absorbiert nur unmerklich bei $\lambda > 200$ nm [108]

2.9.2 Hemmung und Begünstigung des Photoabbaus

Unter Anwendung eines angenommenen Radikal-Ketten-Mechanismus ergibt sich eine **Hemmung** photoinduzierter Oxidationen augenscheinlich durch Kettenabbruchreaktionen. Diese werden beispielsweise durch aliphatische Organoschwefelverbindungen [36] erzwungen, wenn sie vorher durch photochemische oder mikrobielle Abbauprozesse in entsprechende Sulfoxide überführt wurden: Letztere sind als Radikalfänger bekannt [5,109]. Nichtsdestotrotz wird aber auch Rohöl mit einem mittlerem Schwefelgehalt (~ 2 Gew.-%) photochemisch abgebaut [52].

Begünstigt wird die Photooxidation unter anderem durch die Anwesenheit gelöster Metallionen unterschiedlicher Valenz, welche als Katalysatoren fungieren können. Vanadin beispielsweise ist häufig in Spuren im Petroleum enthalten und bekannt dafür, Oxidationen in wässriger Phase zu katalysieren [53].

Ebenfalls vorteilhaft wirken sich photosensibilisierende Verbindungen aus, die eine deutlich erhöhte Photoabbaurate bewirken. Anthrachinon [110,111], 9-Xanthenon [112], Benzophenon [113] und Naphthochinon [114] sind nur einige dieser *Sensitizers*, die sich durch eine starke Absorption im sichtbaren oder nahen UV-Bereich des Lichts auszeichnen [115]. Dabei erreichen sie elektronisch angeregte Singulett- oder Triplett-Zustände. Bei genügend hoher Lebensdauer und Energie können sie dann aus diesen Zuständen heraus Reaktionen initiieren oder Energie übertragen.

2.9.3 Untersuchungen zum Photoabbau von Petroleum

In einer Studie [1] wurde ein libysches Rohöl dem Licht verschiedener Strahlungsquellen (Quecksilberdampf-Lampen mit unterschiedlicher Lichtfilterung) ausgesetzt. Dabei bedeckte es die Oberfläche eines weitgehend von organischem Material befreiten Meerwassers.

Die chemische Zusammensetzung von Ölfilm und Wasser wurde mittels ATR-IR-Spektrometrie¹ und GC-MS im 462-stündigen Verlauf der Belichtung beobachtet. Das aus den IR-Untersuchungen ermittelte C=O/CH₂-Bandenverhältnis war erwartungsgemäß in der Wassersäule größer als im Ölfilm, bedingt durch die größere Wasserlöslichkeit von Carbonylverbindungen und Carbonsäuren. Es stieg in der wässrigen Phase kontinuierlich an, wohingegen in der organischen Phase nach anfänglichem Anstieg eine Stagnation beobachtet wurde, die durch die geringe Löslichkeit polarer Verbindungen in der Ölschicht bedingt war.

¹ Infrarot-Spektrometrie mit abgeschwächter Totalreflexion

Darüber hinaus wurden aus der Ölschicht Proben entnommen und die wässrige Phase bei verschiedenen pH-Werten extrahiert. Ihre GC-MS-Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

- Von den leichter flüchtigen Komponenten des eingesetzten Öls wurden keinerlei Abbauprodukte gefunden, da der Verdampfungsvorgang bei niedrig siedenden Komponenten zu starken Verlusten führte. Selbst bei nicht bewegter Wasseroberfläche und einer Wassertemperatur von 25 °C verschwanden Verbindungen mit einem Siedepunkt bis zu 128 °C relativ schnell. Sogar bei höhersiedenden Verbindungen zeigte sich nach einigen Tagen ein gewisser Verlust.
- Während der Belichtung waren sowohl neutrale, weniger polare, als auch saure, stark polare Verbindungen entstanden und zwar hauptsächlich aliphatische Carbonsäuren mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, sowie alkylierte Benzoe-, Salicyl- und Phthalsäuren. Wahrscheinlich auftretende Zwischenprodukte, wie Alkohole oder Aldehyde, verblieben offensichtlich im Oberflächenfilm und wurden dort rasch zu den entsprechenden Säuren weiter oxidiert. Erst diese gingen dann in die wässrige Phase über. In ausreichender Wassertiefe ist eine weitere Oxidation aufgrund der Lichtabschwächung nicht mehr möglich. Deshalb wurde meist nur die Oxidation einer Methyl- oder Methylengruppe beobachtet. Eine Verringerung der Kettenlänge tritt in solchen Fällen also nicht auf.
- Aromatische Verbindungen wurden im Vergleich mit Aliphaten bevorzugt photooxidativ umgesetzt.
- Innerhalb der aromatischen Verbindungen sind alkylsubstituierte Aromaten viel photoreaktiver als unsubstituierte [116-118].
Diese Erkenntnisse zeigen, dass Photo- und Bioabbau gegensätzliche Effekte an aromatischen Verbindungen bedingen: Der Bioabbau führt zur Verminderung unsubstituierter Aromaten, der Photoabbau selektiert hingegen alkylierte Verbindungen.
- Innerhalb der aliphatischen Verbindungen zeigt sich, dass verzweigte (isoprenoide) schneller abgebaut werden als geradkettige. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die gegenüber primären und sekundären C-H-Bindungen erleichterte Bildung tertiärer Radikale aus verzweigten Alkanen sein, die sich in einer leichteren Photooxidierbarkeit manifestiert. Es könnte aber auch einfach an ihrer größeren Wasserlöslichkeit liegen.

Es bleibt anzumerken, dass für die aromatischen Abbauprodukte keine genauen Edukt-Produkt-Beziehungen aufgestellt wurden, sodass über ihre Herkunft nur spekuliert werden konnte: Die alkylierten Benzoesäuren stammten vermutlich von alkylierten Benzenderivaten, die Salicyl- und Phthalsäuren möglicherweise von PAHs.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass durch die Photooxidation grenzflächenaktive Produkte gebildet werden [1], die das Lösen von Petroleumverbindungen in der wässrigen Phase erleichtern und die Bildungstendenz von Öl-Wasser-Emulsionen stark erhöhen. Dadurch werden sehr hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Wasser unterhalb des Ölfilms möglich. Es wird vermutet, dass dieser Prozess mehr zum Abbau von Öflächen beiträgt als die Bildung wasserlöslicher Oxidationsprodukte selbst.

Auf die drastische Abnahme der Oberflächenspannung durch Bildung grenzflächenaktiver Substanzen als Auswirkung der Photooxidation wird auch in zwei anderen Studien [44,45] hingewiesen, in denen ein arabisches Leichtöl auf Meerwasser ausgebreitet und einer 70-tägigen Bestrahlung durch Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Die Untersuchungen erfolgten einerseits IR-spektrometrisch und durch Elementaranalysen [44]. Andererseits wurde der Reaktionsverlauf mit Proben aus der wässrigen Phase fluorimetrisch und mit Hilfe der RP-HPLC verfolgt. Nach der Extraktion saurer und neutraler/basischer Komponenten wurden diese zudem gaschromatographisch untersucht [45]. Früh eluierende Verbindungen in der RP-HPLC und eine im Verlauf der Belichtung zunehmende Fluoreszenz in der Wasserphase deuteten auf die Existenz polarer, aromatischer Abbauprodukte hin. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte auch hier Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung, identifiziert wurden jedoch nur Oxidationsprodukte aliphatischer Verbindungen - in diesem Fall einige Fettsäuren. Zu den aromatischen Verbindungen wurden nahezu keine Aussagen gemacht. Der gegenüber Aliphaten bevorzugte Abbau aromatischer Verbindungen wurde in dieser Untersuchung bestätigt [44]. Außerdem konnte sowohl eine Erhöhung der Viskosität des Öls als auch eine Verringerung der Oberflächenspannung zwischen Wasser und Öl verzeichnet werden. Die Veränderung der Viskosität wurde auf die Verdampfung leichtflüchtiger Verbindungen sowie auf die Bildung polarer Produkte durch die Photooxidation zurückgeführt.

2.9.4 Untersuchungen zum Photoabbau einzelner Verbindungen

2.9.4.1 Im komplexen Gemisch

Die Untersuchung der Reaktionswege einzelner Komponenten in Petroleum wurde bereits verschiedentlich vorgenommen. Als Beispiele seien das Dibenzothiophen und seine Alkylderivate genannt. Ihrem Verbleib wird starkes Interesse beigemessen, weil sie zu den beständigsten Verbindungen im maritimen System gehören. Dies und die Tatsache, dass sie

mittels schwefelselektiver Detektion leichter beobachtbar sind, prädestiniert sie für die Verwendung als organischer *Marker* bei einer Ölverschmutzung¹ [9].

In verschiedenen Laborversuchen wurden Roh- oder Leichtöle auf Wasser belichtet und speziell nach eventuellen Photolyseprodukten des Dibenzothiophens und seiner Alkylderivate untersucht. Nach der Belichtung wurde das Öl säulenchromatographisch in aliphatische, aromatische und polare Fraktionen getrennt [22] bzw. die wässrige Phase flüssigchromatographisch und nach Extraktion gaschromatographisch (GC-FPD [43]; GC-MS [22]) analysiert. Dabei konnten Sulfoxide [1,22,43], Sulfone [1,43] und alkylierte Dibenzothiophensäuren [1] als Produkte nachgewiesen werden. Die Sulfoxide wurden nicht nur im Laborversuch nachgewiesen, sondern anschließend auch in zehn Tage alten Ölproben vom Unglücksort des *Amoco Cadiz*-Ölspills [22].

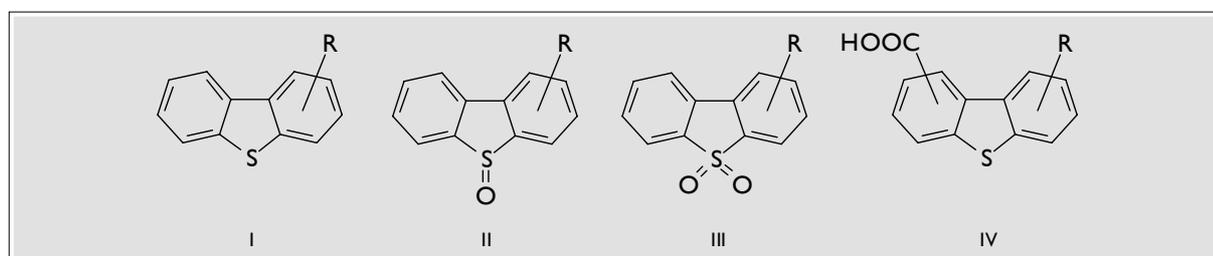


Abbildung 2.6 Produkte des Photoabbaus alkylierter Dibenzothiophene [1]

(I) alkylierte Dibenzothiophene

(II) alkylierte Dibenzothiophen-sulfoxide

(III) alkylierte Dibenzothiophen-sulfone

(IV) alkylierte Dibenzothiophen-carbonsäuren

2.9.4.2 Isoliert

Eine andere Möglichkeit, Photolyseprodukte zu identifizieren, besteht in der Bestrahlung **einzelner** Verbindungen in einer wässrigen Lösung. Solche Untersuchungen sind im Vergleich mit den bisher genannten experimentell leichter durchführbar. Auch ihre Ergebnisse sind meist einfacher zu interpretieren. Allerdings bergen sie einige nicht unerhebliche systematische Fehler in sich.

Durch die gegenüber realen Verhältnissen drastisch vereinfachten Versuchsbedingungen werden beispielsweise die Reaktionsmöglichkeiten zwischen den verschiedenen, im Öl vorhandenen Verbindungen mit ihrem unterschiedlichem chemischen Verhalten nicht berücksichtigt. Es ist deshalb nicht auszuschließen, dass in komplexen Gemischen zum Teil oder auch vollständig andere Photolyseprodukte gebildet werden, als bei der Belichtung der isolierten Substanz. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit für eine Photosensibilisierung in

¹ Für eine Herkunftsbestimmung des Öls kann u. a. die relative Verteilung der vier Methyl-dibenzothiophene herangezogen werden [43].

einem Gemisch wesentlich größer [119]. Dabei bleibt anzumerken, dass komplexe Mischungen nicht nur sensibilisieren, sondern auch quenchen¹ können [109].

Dennoch liefern auch solche vereinfachten Laborversuche Anhaltspunkte über den Verbleib einer bestimmten Verbindung. Insbesondere werden dadurch Abbauprodukte aufgezeigt und identifiziert, die auch beim Ölspillabbau in der Natur entstehen **könnten**.

Im Folgenden werden photochemische Oxidationen verschiedener **PAH** und **PASH** zusammengefasst. Bei diesen Verbindungsklassen gibt es mehrere Möglichkeiten für einen oxidativen Angriff im Molekül. Meist erfolgt er an Stellen mit ungesättigtem Charakter, bevorzugt aber auch an Heteroatomen [22].

Oxidativer Angriff am Heteroatom:

- Dibenzothiophen und Diphenylsulfid wurden in einem Zweiphasensystem im *n*-Hexan-Film auf Wasser mit PYREX[®]-gefiltertem Licht einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe belichtet. Mittels HPLC und GC-MS wurde beim Diphenylsulfid Sulfon und Sulfoxid, beim Dibenzothiophen nur das Sulfon als Produkt nachgewiesen [120].
- Aliphatische Sulfide wurden bei der Photooxidation quantitativ in die entsprechenden Sulfoxide [121-123] überführt.
- Cyclische Sulfide in 6- und 7-gliedrigen Ringen führten zu Sulfonen und Sulfoxiden [124].
- Dialkylsulfide, Alkylarylsulfide und cyclische 5-Ringe wurden nicht am S-Atom oxidiert, sondern unter C-S Bindungsspaltung, z.B. in Gegenwart bestimmter Anionen [125] oder in sensibilisierter Reaktion [124].

Oxidativer Angriff am aromatischen System [126]:

- Acht PAH und PASH wurden in Wasser photolytisch [3]. Dabei konnten bei den meisten PAH die entsprechenden Chinone als Photolyseprodukte identifiziert werden. Leider wurden keinerlei Angaben über die des Benzo[*b*]thiophens gemacht. Im Falle des Dibenzothiophens konnte immerhin die Bildung fünf verschiedener Primärprodukte im RP-HPLC-Chromatogramm verfolgt werden. Ihre Identifizierung war allerdings nicht gelungen. Belichtet wurde hier mit dem gefilterten Licht einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe und natürlichem Sonnenlicht.
- Bei der Belichtung von Naphthalen und Anthracen auf Kieselgel mit einer Quecksilberdampf-Niederdrucklampe (254 nm) wurden vor allem die entsprechenden

¹ quenchen bedeutet: Lumineszenzlöschung

Chinone und verschiedene Hydroxychinone der jeweiligen Ausgangsverbindung gefunden [114].

- Naphthalen wurde in Gegenwart eines Sensibilisators auch schon bis zur Phthalsäure abgebaut [127,128].
- Der Photoabbau carcinogener, mehrkerniger PAH (z. B. Benzopyrene, Dibenzanthracene) in wässrigem Medium wird häufig nur kinetisch betrachtet [129,130]. In seltenen Fällen erfolgen Produktstudien, wobei meist Chinone nachgewiesen werden [131].

Oxidativer Angriff an der Seitenkette:

- Bei Alkyldibenzothiophenen wurden neben den Sulfoxiden und Sulfonen auch alkylierte Dibenzothiophensäuren als mögliche Produkte aufgeführt [51].
- In der bereits erwähnten Studie im 2-Phasensystem wurden auch alkylierte Thiophene im *n*-Hexan-Film auf Wasser belichtet. Sie lieferten entsprechende Thiophen-carbaldehyde [120].
- Ethylbenzen und Toluol wurden zur Benzoesäure abgebaut, während das Benzen unverändert blieb, als das Autooxidationsverhalten verschiedener Verbindungen in einer Wasser/Sauerstoff-Umgebung untersucht wurde [127,128]. Beim Inden und Tetrahydronaphthalen wurde die Phthalsäure nachgewiesen.

2.9.5 Betrachtungen zur Phototoxizität¹

Es wurde lange Zeit vermutet, dass die Toxizität einer Rohöls aufgrund der bei einem Ölspill einsetzenden Vorgänge verringert wird, nicht zuletzt wegen der Verdampfung der leichter flüchtigen, aromatischen Kohlenwasserstoffe [44]. Tatsächlich werden jedoch, vor allem durch die Photooxidation, Produkte mit polaren funktionellen Gruppen erzeugt, die eine, im Vergleich zu ihren Ausgangsverbindungen, wesentlich bessere Wasserlöslichkeit aufweisen und möglicherweise gerade deshalb für Meeresorganismen schädlicher sind [44].

Die Bedeutung der Photooxidation ergibt sich vor allem aus der Tatsache, dass dabei Schadstoffe gebildet werden, die im Vergleich mit ihren Ausgangsverbindungen ein höheres toxisches und mutagenes Potential aufweisen. Auch ihre bessere Wasserlöslichkeit erleichtert letztlich ihre Aufnahme durch Meeresorganismen [22]. Da die Abbauprodukte zudem häufig grenzflächenaktiv sind, fördern sie die Emulsionsbildung und beschleunigen

¹ *Phototoxizität* steht in dieser Arbeit als Synonym für *photoinduzierte Toxizität* und meint die Erhöhung des toxischen Potentials von Verbindungen, **nachdem** sie photolysiert wurden - also erst Photolyse, dann Aufnahme. Gelegentlich wird in der Literatur der Begriff *Phototoxizität* so verwendet, dass der umgekehrte Fall berücksichtigt werden soll, also erst die Aufnahme von Verbindungen durch Organismen und anschließendes Auftreten schädlicher Wirkungen bei der Bestrahlung dieser Organismen mit Sonnenlicht.

so die Verdriftung des Öls im maritimen System. Eventuell ermöglichen sie auch die Aufnahme hydrophober Bestandteile des Öls durch Organismen. Photochemische Umwandlungsprozesse beeinflussen zudem die biologische Produktivität auf vielfältige, oft hemmende Weise [132].

Toxische **Verbindungen** werden durch Photoprozesse nicht nur gebildet, sondern möglicherweise auch abgebaut. Deshalb muss im Einzelfall geprüft werden, inwieweit belichtete Proben ihre Toxizität verändern. So wird in einer Studie die Primärproduktivität von Mikroalgen und Phytoplankton in Abhängigkeit von der Belichtung untersucht [133]. Dabei war die photoinduzierte Toxizität doppelt so hoch wie bei einer im Dunkeln aufbewahrten Probe. Nicht-carcinogene PAH, wie Anthracen, Fluoranthen und Pyren, zeigten nach dem Belichten gegenüber verschiedenen Meeresorganismen wie Moskito-Larven, Shrimps, Wasserflöhen und Elritzen eine starke Phototoxizität [134]. Ähnliches wurde beim Anthracen, Phenanthren und Benzo[a]pyren gegenüber einer höheren Pflanze (*Lemna Gibba*) beobachtet [135]. Bei Nitroaromaten wurde in einigen Fällen eine erhöhte Mutagenität und gesteigerte Zelltoxizität festgestellt [136]. Auch in den bereits erwähnten Studien [1] zum Photoabbau des Dibenzothiophens wurde auf die physiologischen Konsequenzen hingewiesen, weil das Sulfoxid ein im Vergleich zur Ausgangsverbindung potentiell giftigeres Produkt ist. Es wirkt sowohl in Lösung als auch in einer Öl-in-Wasser-Emulsion phytotoxisch [137].

Belichtetes Öl kann eine stärkere mutagene Eigenschaften aufweisen als nicht belichtetes [4]. Vergleicht man *Microtox*-Werte der wasserlöslichen Fraktion eines *Statford*-Rohöls zu verschiedenen Abbauezeiten, so zeigt sich zunächst, dass die Toxizität mit zunehmendem Abbaugrad abnimmt. Dies ist bedingt durch den Verlust leichter flüchtiger Verbindungen [65]. Wenn man jedoch die Toxizität normalisiert auf die Gesamtkonzentration organischer Verbindungen in der wasserlöslichen Fraktion, erkennt man, dass sie viel höher ist [54]. Dies deutet bereits an, dass einige der weniger flüchtigen Verbindungen, die längere Zeit in der wässrigen Phase verbleiben, ziemlich starke Toxikanten sein müssen.

In einem Photolyseexperiment wurde #2 Fuel-Öl kurzzeitig mit UV-Licht bestrahlt. Dabei konnte die Bildung toxischer Hydroperoxide aus Benzylverbindungen beobachtet werden [5]. Diese Produkte unterdrücken das Wachstum von Hefebakterien bereits bei sehr geringen Konzentrationen ($\sim 10^{-4}$ M).

Als Mikroalgen und Plankton dem wasserlöslichen Anteil eines photolysierten Öls ausgesetzt wurden [138], konnte eine erhöhte Toxizität im Vergleich mit nicht belichtetem Öl festgestellt werden. Sie äußerte sich in einer verringerten Populationsgröße.

Auch Dieseltreibstoff wird beim Verwittern durch Sonnenlicht toxischer und nicht etwa weniger toxisch, wie lange Zeit geglaubt wurde [139]. Er wird sogar als das toxischste aller bei einem Spill untersuchten Petroleumprodukte bezeichnet. So starb eine Seetang-Art (*Nereocystis leutkeana*) innerhalb von vier Stunden ab, als sie mit solchem Dieselöl bedeckt wurde.

3 Umwelt-Photochemie [140]

Die *Photochemie* wird definiert als Studium der chemischen Prozesse, die nach einer elektronischen Anregung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Die *Umwelt-Photochemie* kann man als eine ihrer Unterdisziplinen betrachten. Diese Unterscheidung ist sinnvoll, weil hierbei besondere Bedingungen bei der Durchführung photochemischer Reaktionen vorherrschen. Spezialgebiete der Umwelt-Photochemie sind die *atmosphärische*, die *aquatische* und die *Ober- und Grenzflächen-Photochemie*.

3.1 Gesetze, Regeln und Definitionen der Photochemie

In der Photochemie gelten folgende Gesetze und Regeln:

1. Nur die von einem Molekül absorbierte Strahlung kann eine photochemische Veränderung im Molekül bewirken (Grotthus-Draper'sches Gesetz).
2. Jedes vom System absorbierte Photon kann im Primärschritt nur **ein** Molekül aktivieren (Stark-Einstein'sches Quantenäquivalenzgesetz).
3. Jedes vom Molekül absorbierte Photon bedingt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit den Übergang zu den untersten angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen des Moleküls.
4. Im Normalfall ist nur der unterste angeregte Zustand (Singulett oder Triplett) für photochemische Prozesse von Bedeutung.

Die Quantenausbeute bei einer bestimmten Wellenlänge ϕ_λ ist ein Maß für die Effizienz der Photonenanregung und wird beschrieben mit:

$$\phi_\lambda = \frac{\text{Zahl der umgesetzten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der vom System absorbierten Photonen}} \quad (3.1)$$

3.2 Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen - Absorption

Elektromagnetische Strahlung kann betrachtet werden als ein oszillierendes elektrisches Feld und ein oszillierendes magnetisches Feld, die sich beide in zu einander senkrecht stehenden Ebenen und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bewegen. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die elektromagnetische Strahlung gemäß dem Partikel-Welle-Dualismus in Form von Partikeln zu beschreiben, denn die Strahlung einer bestimmten Frequenz ist gequantelt.

Das heißt, sie wird in diskreten Einheiten absorbiert, emittiert und übertragen. Bei diesen Einheiten, den Photonen, ist der Energieinhalt E direkt proportional zur Frequenz ν :

$$E = h \cdot \nu \quad (3.2)$$

h Planck'sches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s

Gemäß dem Lambert'schen Gesetz ist der Anteil der absorbierten Strahlung I unabhängig von der Ausgangsintensität I_0 dieser Strahlung, also:

$$I / I_0 = \text{const.} \quad (3.3)$$

Beer erkannte außerdem, dass die von einem System absorbierte Strahlung einer bestimmten Wellenlänge direkt proportional zur Anzahl der absorbierenden Moleküle und ebenfalls proportional zur Schichtdicke der Lösung, also der optischen Weglänge, ist:

$$E_\lambda \approx c \quad (3.4)$$

$$E_\lambda \approx l \quad (3.5)$$

Wenn man diese beiden empirischen Gesetze zusammenfasst, erhält man:

$$E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l = \log(I / I_0) \quad (3.6)$$

E_λ dekadisches Absorptionsvermögen mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ

c Konzentration der absorbierenden Verbindung

ϵ_λ molarer Absorptionskoeffizient

l optische Weglänge oder Schichtdicke

Der molare Absorptionskoeffizient ist eine wellenlängenabhängige Größe einer Verbindung und beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der das Molekül mit Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird.

Dieses Gesetz gilt nur in verdünnten Lösungen, also wenn die Moleküle keine gegenseitigen Wechselwirkungen eingehen. Es gilt nicht, wenn viele Moleküle in einem Raumbereich gleichzeitig im angeregten Zustand sind, also bei stark fluoreszierenden Molekülen oder sehr hohen Strahlungsintensitäten (z.B. von einem LASER).

Ein alternatives Maß zur Angabe der Absorptionsintensität, das mehr auf theoretische Prinzipien basiert, ist die Oszillatorstärke f :

$$f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int_{\lambda} \epsilon d\lambda \quad (3.7)$$

Der Hauptunterschied zwischen der Oszillatorstärke und dem Absorptionskoeffizienten besteht darin, dass es sich bei ersterer um eine integrierte Absorptionsintensität über einen **Wellenlängenbereich** handelt, während ϵ ein Maß für die Absorptionsintensität bei einer **einzelnen Wellenlänge** ist.

Die Strahlungsabsorption ist verknüpft mit einem elektronischen Übergang des Moleküls in einen angeregten Zustand. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang hängt von verschiedenen Faktoren ab, die sich aus den so genannten Auswahlregeln ergeben. Bei erlaubten Übergängen resultieren intensive Absorptionsbanden, also Banden mit hohen f und ϵ_{max} Werten. Verbotene Übergänge erscheinen entweder gar nicht im Spektrum oder nur mit sehr geringen Intensitäten.

3.3 Photophysikalische und -chemische Prozesse der Deaktivierung

Ein angeregtes Molekül unterliegt einer Reihe von Deaktivierungs-Prozessen, die wie folgt unterschieden werden können:

- **Photophysikalische Prozesse**, die die Natur des Moleküls nicht ändern, wenn es in den Grundzustand zurückkehrt. Dazu zählen strahlungslose und strahlende Deaktivierung, wie sie in Jablonski-Diagrammen (Abbildung 3.1) anschaulich dargestellt werden können.

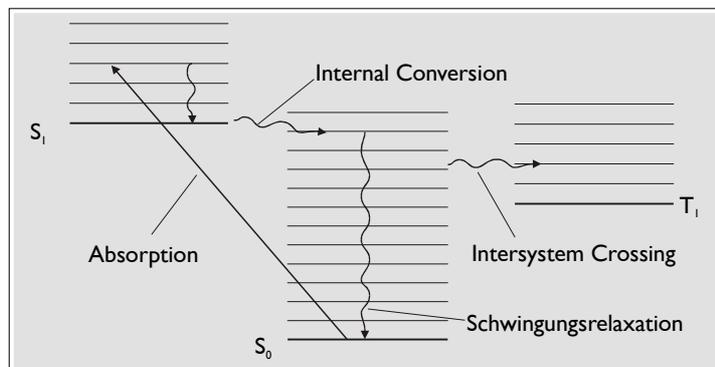


Abbildung 3.1
Jablonski-Diagramm [141]

- **Photochemische Prozesse** ändern hingegen die Molekülstruktur: dazu zählen Photoionisation, Elektronentransfer, Eliminierung, Wasserstoffabstraktion, Isomerisierung, Addition oder Fragmentierung. Die Geschwindigkeitskonstanten solcher primärer Photoprozesse sind temperaturabhängig, gehorchen also dem Arrhenius-Gesetz.
- Von Bedeutung sind zudem **Energietransfers**, wobei die Energie des angeregten Moleküls (Donator) mit unterschiedlichen Mechanismen auf ein anderes Molekül (Akzeptor) übertragen wird. Sie werden zum Beispiel bei Sensibilisierungs- und Quenchingeffekten beobachtet. Bei der Sensibilisierung nimmt das umzusetzende

Molekül die Energie nicht direkt durch Strahlungsabsorption auf, sondern übernimmt sie von einem photochemisch angeregten Donormolekül. Beim Quenching bezieht das umzusetzende Molekül seine Energie aus der Photonenabsorption, wird dann aber energetisch von Akzeptormolekülen (den Quenchern) deaktiviert.

3.4 Photochemie in natürlichen Gewässern

In maritimer Umgebung wird das chemische Verhalten vorhandener Verbindungen von einer ganzen Reihe lichtinduzierter Prozesse geprägt. Diese können grob in zwei Kategorien eingeteilt werden: in eine *direkte* und eine *indirekte* Photolyse. Von *direkter Photolyse* spricht man, wenn die Photonenabsorption durch das Zielmolekül selbst erfolgt und zur Veränderung in diesem Molekül führt. Bei der *indirekten Photolyse* absorbiert hingegen ein anderes Molekül das Licht (z.B. Huminsäuren [142,143]) und überträgt die Energie dann auf das Zielmolekül.

3.4.1 Direkte Photolyse - Kinetische Betrachtung [106]

Experimentelle Befunde der Umwelt-Photochemie zeigen, dass Photolyseraten meist einem **Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung** gehorchen [105], wenn sie in sehr geringen, umweltrelevanten Konzentration durchgeführt werden:

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_p \cdot [P] = (k_d + k_s) \cdot [P] \quad (3.8)$$

$-d[P]/dt$... Abbauraten

k_p ... Geschwindigkeitskonstante der Photolysereaktion

k_d ... Geschwindigkeitskonstante der **direkten** Photolysereaktion

k_s ... Geschwindigkeitskonstante der **indirekten** Photolysereaktion (s=sensibilisiert)

in natürlichen Gewässern gilt: $k_d \gg k_s \Rightarrow k_p \approx k_d$

$[P]$... Konzentration der photoreaktiven Verbindung

Die Halbwertszeit ist dann konzentrationsunabhängig:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_p} \quad (3.9)$$

In destilliertem Wasser ist die direkte Photolyse oft die einzige Möglichkeit einer photochemischen Reaktion. In natürlichen Gewässern kann jedoch auch die indirekte Photolyse einen beträchtlichen Anteil am Gesamtabbau ausmachen. Kinetische Studien in destilliertem Wasser ermitteln also **minimale** k_p -Wert für eine Verbindung.

k_d hängt von zwei wellenlängenspezifischen Größen ab: der Quantenausbeute ϕ_λ und der Licht-Absorptionsrate. Letztere ist ein Maß für die spektrale Überlappung zwischen der Lichtquelle und der photoreaktiven Verbindung. Sie wird festgelegt durch das Produkt aus molarer Absorption ε_λ und Intensität der gemittelten Sonneneinstrahlung I_λ .

$$k_d = 2,3 \int_{290 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} I_\lambda \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \phi_\lambda \, d\lambda \quad (3.10)$$

Die Integration erfolgt im Wellenlängenbereich der spektralen Überlappung.

Auch die in dieser Arbeit betrachteten alkylierten Benzo[b]thiophene können in einer direkten Photolysereaktion mit dem Sonnenlicht reagieren, wie man Abbildung 3.2 entnehmen kann. Die Licht-Absorptionsrate ist in einem gewissen Wellenlängenbereich (im Überlappungsbereich beider Spektren) ungleich null. Damit wird auch die Geschwindigkeitskonstante **ungleich null**: eine Photolysereaktion ist also theoretisch möglich.

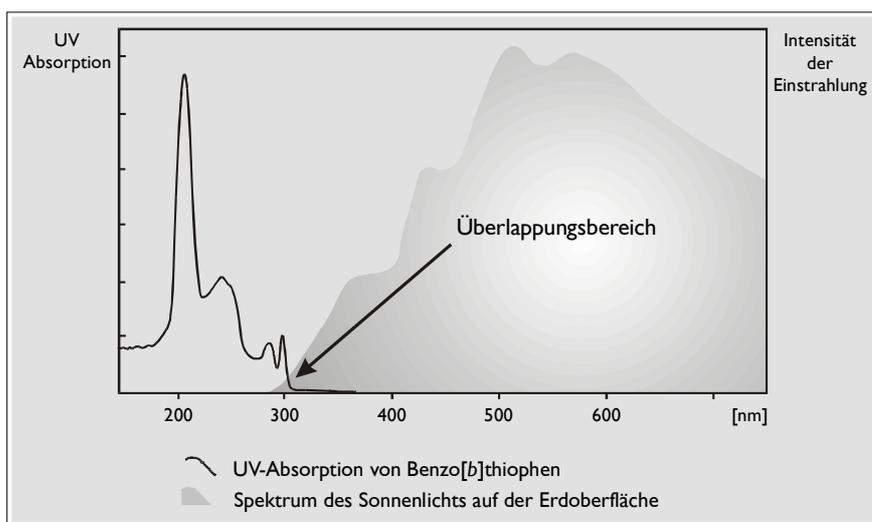


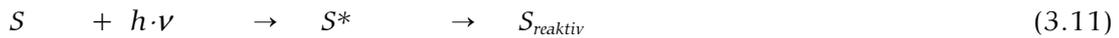
Abbildung 3.2
UV/VIS-Spektrum des Benzo[b]thiophens überlagert vom Emissionsspektrum des Sonnenlichts auf der Erdoberfläche

Will man direkte Photolysraten berechnen, so ist dies unter Zuhilfenahme einiger Vereinfachungen durchaus möglich: Die Intensitäten der Sonneneinstrahlung sind für unterschiedliche geographische Breiten und Jahreszeiten tabelliert (z.B. [106]). Die Extinktionskoeffizienten können dem UV/VIS-Spektrum der Verbindung entnommen werden [144]. Lediglich die Quantenausbeuten müssen experimentell bestimmt werden.

3.4.2 Indirekte Photolyse - Kinetische Betrachtung

Bei der indirekten Photolyse wird nicht das Zielmolekül durch Photonenabsorption angeregt, sondern ein *Sensibilisator*. Nach seiner Anregung können unterschiedliche photochemische Reaktionen zur Bildung photooxidativer oder -reduktiver Spezies führen. Erst diese reagieren dann mit der zu untersuchenden Verbindung [105].

Bei der indirekten Photolyse treten vereinfacht folgende Reaktionen auf:



S bezeichnet den *Sensibilisator*, der sich aus einem energetisch angeregten Zustand S^* in eine reaktive Spezies S_{reaktiv} umwandelt. Diese reagiert mit einem überwiegend vorhandenen Reaktionspartner X_{dominant} im Hauptabbauweg zu stabilen Produkten. In einer Nebenreaktion ist aber auch die Umsetzung mit dem Zielmolekül Z möglich [107].

Auch indirekte Photoreaktionen gehorchen meistens einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, da man die Konzentration des Photoreaktanden $[S_{\text{reaktiv}}]$ vereinfachend als quasistationär annimmt. Sie hängt natürlich stark von seiner Reaktivität bzw. seiner Lebensdauer im Wasser ab. $k_{S,Z}$ ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zwischen dem Photoreaktanden und dem Zielmolekül.

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_{S,Z} \cdot [S_{\text{reaktiv}}] \cdot [Z] \quad (3.14)$$

Alle Substanzen, die im Bereich des Sonnenspektrums absorbieren, kommen als Chromophore in Frage. In natürlichen Gewässern gibt es davon eine ganze Reihe, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden soll.

3.4.3 Indirekte Photolyse - Photoreaktive Spezies [145]

3.4.3.1 Hydratisierte Elektronen und Hydroxylradikale [108]

Hydratisierte Elektronen und Hydroxylradikale sind äußerst reaktiv. In wässriger Umgebung reagieren sie deshalb unselektiv und haben äußerst kurze Lebenszeiten. Ihre geringe Bedeutung lässt sich erahnen, wenn man die Halbwertszeiten der Zielmoleküle berechnet: sie würden zwischen 80 und 8000 Jahren liegen ($[S_{\text{reaktiv}}] \sim 10^{-17}-10^{-19}$ mol/L

[146]). Im Süßwasser und an den Rändern der Meere sind sie weitgehend irrelevant, in den Ozeanen und großen Seen können sie aber, bedingt durch die langen Verweilzeiten der Wasserschichten, sogar biologisch resistente Verbindungen abbauen.

3.4.3.2 Peroxidradikale und Peroxide

Sie haben eine deutlich geringere Reaktivität als die eben Besprochenen und sind deshalb naturgemäß wesentlich selektiver ($[S_{\text{reaktiv}}] \sim 10^{-8}$ mol/L). Sie wirken einerseits als selektive Oxidantien (z.B. für PAH), andererseits gehen aus ihnen Hydroxylradikale hervor.

3.4.3.3 Triplett-Zustände organischer Verbindungen

Natürlich vorkommende organische Moleküle, die leicht in einen Triplett-Zustand übergehen können, sind Ausgangspunkt für Photooxidationen. So wird beispielsweise der Abbau von Phenolen in Oberflächenwasser mit Elektronentransfer und Wasserstoff-Abstraktion von Huminstoffen erklärt [113]. Auch beim Photoabbau von Pestiziden in Meerwasser wurden Huminsäuren als *Sensibilisatoren* angenommen [147]. In der photochemischen Oxidation von PAC in natürlichen Gewässern wird dieser Mechanismus ebenfalls häufig diskutiert.

3.4.3.4 Singulett-Sauerstoff [148]

Molekularer Sauerstoff ist in natürlichem Wasser gelöst, wobei seine Konzentration vom Salzgehalt und der Temperatur abhängt: die Sättigungskonzentration liegt bei 9 mg/L (25 °C, 1 bar). Somit unterscheidet man in Abhängigkeit vom Partikelgehalt der Gewässer zwei wichtige Reaktionstypen:

- in reinem Wasser oft Photooxidation: das (angeregte) Zielmolekül reagiert mit im Grundzustand befindlichem molekularem Triplett-Sauerstoff
- in trüberem Wasser Photooxygenierung: das Zielmolekül reagiert mit durch Photosensibilisierung angeregtem molekularem Singulett-Sauerstoff [114,115]

Singulett-Sauerstoff entsteht in der Umwelt nahezu ausschließlich auf photochemischem Weg. In natürlichen Gewässern wird es aus Triplett-Sauerstoff in einer durch gelöste Huminstoffe oder totem biologischen Material (z.B. Chlorophyll) [108] sensibilisierten Reaktion erzeugt. Dabei wird ungefähr 1 % des absorbierten Sonnenlichts für seine Erzeugung verbraucht. Die Deaktivierung durch Wassermoleküle erfolgt so rasch, dass nur sehr wenige andere chemische Reaktionen konkurrieren können: es resultiert eine

Halbwertszeit von ca. $2 \mu\text{s}$ [108] ($[S_{\text{reaktiv}}] \sim 10^{-13} \text{ mol/L}$). Damit trägt Singulett-Sauerstoff in Wasser nur sehr wenig zur Oxidation organischer Moleküle bei [2]. Anders sieht dies jedoch in hydrophober Umgebung aus, beispielsweise in Ölschichten. Insbesondere wenn sie aromatische Verbindungen enthalten, spielt Singulett-Sauerstoff aufgrund seiner höheren Gleichgewichtskonzentration und seiner höheren Lebensdauer eine wesentliche Rolle beim Abbau.

3.5 Simulation der Umwelt-Photochemie

Die Umwelt-Photochemie verfolgt Reaktionen, die nach einer elektronischen Anregung chemischer Spezies mit elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Letztere entspricht dem Sonnenlicht an entsprechender Lokalität. Aus dieser Definition ergeben sich folgende Fragen [140]:

1. Welche Strahlung kommt hauptsächlich in der Umwelt vor?
2. Wie kann man das Sonnenspektrum simulieren?
3. Was ist für eine Simulation zusätzlich zu beachten?

Bevor es an die Beantwortung dieser Fragen geht, ist es wichtig, auf einen Dualismus in der Umwelt-Photochemie hinzuweisen:

- **Labormodelle:** Man weiß viel über das System, weil die Zahl der einstellbaren Parameter begrenzt werden kann. Aussagen über das natürliche System sind dann aber nur eingeschränkt möglich.
- **natürliche Systeme:** Man weiß wenig über das System, weil es durch die Komplexität seiner Komponenten und einer Vielzahl zum Teil unbekannter Parameter schlecht erfassbar ist und gemachte Beobachtungen nicht folgerichtig interpretiert werden können.

Aus dieser Diskrepanz ergibt sich, dass es am besten ist, Labormodelle auszutesten und dann auf die Umweltsituation zu extrapolieren, was jedoch zu erheblichen Problemen führen kann. Deshalb muss man überprüfen, inwieweit die Ergebnisse mit eventuell bereits vorhandenen realen Umweltdaten übereinstimmen. Führt man eine Bestrahlung einer einzelnen Umweltchemikalie unter modellhaften Umweltbedingungen mit wenigen, bekannten und justierbaren Parametern durch, so muss dies zwangsläufig ein mehr oder minder starker Kompromiss bezüglich der Umweltphotochemie sein, wenngleich es oft der einzig gangbare Weg ist.

An einem Beispiel wird deutlich, dass eine komplexe Matrix zu anderen Reaktionen führen kann. So haben bestimmte Komponenten der aquatischen Umgebung wie suspendiertes Sediment, Partikel und Algen großen Einfluss auf Photoreaktionen im Wasser. Deshalb reagierten bestimmte Xenobiotika nicht, als sie in destilliertem Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, in natürlichen Wasserproben hingegen sehr schnell [106,149].

Auch die Reaktionsmöglichkeiten zwischen den verschiedenen, im Öl vorhandenen Verbindungen werden nicht berücksichtigt. Diese könnten sich in einer Vielzahl ergeben, wenn Verbindungen verschiedener Stoffklassen mit unterschiedlichem chemischen Verhalten zusammentreffen. So reagiert möglicherweise Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon mit Ölkomponenten und „verschwindet“ rasch [10,85].

Welche Strahlung kommt hauptsächlich in der Umwelt vor?

In Abbildung 3.3 ist das Spektrum der Sonne auf der Erdoberfläche mit demjenigen in höheren Atmosphärenschichten verglichen. Man erkennt, dass energiereiche Strahlung ($\lambda < 275$ nm) komplett absorbiert wird, aber auch ein erheblicher Anteil der *UV-B-Strahlung* (280–320 nm). Die niedrigste messbare Wellenlänge auf der Erdoberfläche liegt bei **286 nm**. Für photochemische Reaktion unter Umweltbedingungen sollten also nur darüber liegende Wellenlängen betrachtet werden.

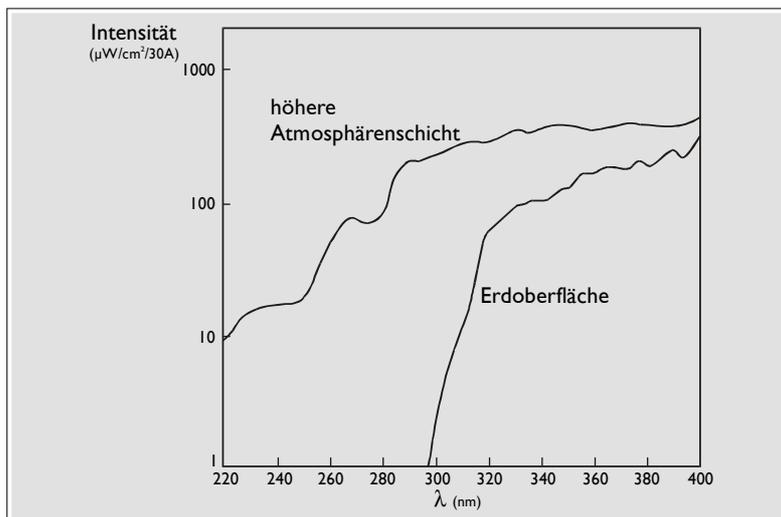


Abbildung 3.3
Vergleich des Sonnenspektrums auf der Erdoberfläche und außerhalb der unteren Atmosphäre [140]

Ist Licht solcher Wellenlängen überhaupt geeignet, um chemische Reaktionen in der Umwelt hervorzurufen?

Wellenlängen von 300–400 nm sind gleichbedeutend mit einem Energieinhalt von 400–300 kJ/mol. Unter Berücksichtigung der Bindungsdissoziationsenergien

(C-C 348 kJ/mol, C-O 360 kJ/mol, C-S 272 kJ/mol [150]) kann diese Frage also klar mit ja beantwortet werden. Erst Wellenlängen über 600 nm (ca. 200 kJ/mol) sind für homolytische Bindungsspaltungen nicht mehr relevant.

Unter Beachtung dieser Vorgaben kommt man zu dem Schluss, dass idealerweise die Sonne selbst als Lichtquelle für Experimente in der Umwelt-Photochemie verwendet werden sollte. Wie unschwer zu erkennen ist, brächte dies jedoch eine Reihe von Nachteilen mit sich:

- Die Intensität des Sonnenlichts ist nicht allzu hoch. Bei klarem Himmel werden zwar für den in Frage kommenden Wellenlängenbereich von 300-500 nm bis zu 1 Mol Photonen pro Stunde und Quadratmeter gemessen [151], doch insbesondere im UV-B-Bereich ist die Intensität recht gering, so dass lange Belichtungszeiten resultieren würden
- starke Intensitätsschwankungen, bedingt durch Tag-Nacht-Zyklen und Jahreszeiten (im Winter nimmt die Strahlungsintensität generell ab, im mittleren UV-Bereich von 280-340 nm sogar in stärkerem Maße als bei längeren Wellenlängen) [106]
- Variationen der spektralen Zusammensetzung, bedingt durch den Sonnenstand, die Wolkenbildung und andere Wetterbedingungen

Wie kann man nun das Sonnenspektrum simulieren?

Aus den eben genannten Gründen wird schnell ersichtlich, dass künstliche Lichtquellen für eine bessere Reproduzierbarkeit bevorzugt werden müssen. Um umweltrelevante Bedingungen erzielen zu können, muss eine entsprechende Lichtquellen-Filter-Kombination gewählt werden, die keine energiereicheren, also kürzeren Wellenlängen emittiert, als sie im bodennahen Sonnenlicht vorkommen. Demnach ist die Wahl der Lichtquelle ein sehr kritischer Faktor bei der Simulation des Sonnenlichts.

In den meisten Fällen werden polychromatische Lichtquellen bevorzugt. In Abbildung 3.4 ist die spektrale Emission der wichtigsten derartigen Quellen aufgezeigt. Dazu zählen Xenon-Bogenlampen (gefiltert und ungefiltert), Schwarzlicht-Fluoreszenz-, Tageslicht- und Quecksilberdampf-Lampen.

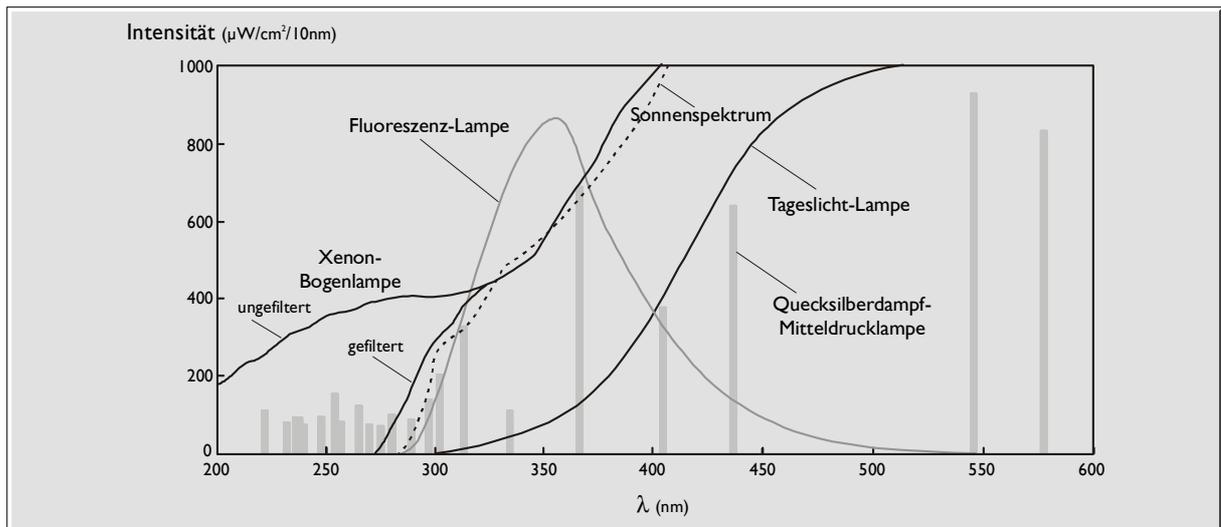


Abbildung 3.4 Spektrale Emission wichtiger künstlicher Lichtquellen [140];

Die tabellarischen Werte [106] einer Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe wurden grafisch eingefügt: Nimmt man eine entsprechend große Linienbreite (Hochdruck) und Filterung der Wellenlängen unter 300 nm an, ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Sonnenspektrum.

Man erkennt, dass fast alle diese Lichtquellen kürzere Wellenlängen emittieren als die Sonne. Eine Ausnahme stellt die Tageslicht-Fluoreszenzlampe dar, die hauptsächlich bei Wellenlängen über 300 nm emittiert. Das Xenon-Lampenspektrum kommt bei entsprechender Filterung dem der Sonne recht nahe. Allerdings produzieren diese Lampen auch sehr viel Verlustwärme, was ein aufwendiges Kühlsystem erfordert. Zudem sind sie wesentlich teurer als die Übrigen. Fast alle diese Lichtquellen sind Kontinuumsstrahler, lediglich die Quecksilberdampf-Mitteldrucklampe emittiert das Licht in mehr oder minder breiten Banden. Die Bandenbreite nimmt dabei mit dem Druck zu. Wenn man also eine Hochdrucklampe mit passenden Filtern kombiniert, eignet sie sich wegen ihrer hohen Intensität hervorragend für photochemische Studien [106,120,129,130,152].

Um Licht kürzerer Wellenlängen eliminieren zu können, bedarf es, wie erwähnt, entsprechender Filter. Der scharfe Einschnitt im Sonnenspektrum bei Wellenlängen unter 320 nm (siehe Abbildung 3.3) wird hervorgerufen von der Lichtfilterung durch die Ozonschicht der Stratosphäre. Die Filterwirksamkeit hängt stark vom Sonnenstand und der Dicke der Ozonschicht ab: der Cut-Off liegt bei 290-300 nm, wenn die Sonne hoch am Himmel steht. Zur Simulation dieser Filter können verschiedene Filtertypen herangezogen werden:

Chemisch resistentes Borosilicatglas wie zum Beispiel PYREX[®] oder DURAN[®] zeigt recht gute Filtereigenschaften. Es absorbiert in einem ähnlichen Wellenlängenbereich wie Ozon. Da seine spektrale Durchlässigkeit jedoch nicht kontrolliert wird, kann es zu fertigungsbedingten Streuungen kommen. Außerdem ist der Filteranstieg nicht ganz so steil

wie beim Ozon. Da seine Durchlässigkeit, wie die aller Filter, von der Dicke abhängig ist, haben sich 4 mm PYREX[®]-Glas als gute Annäherung erwiesen.

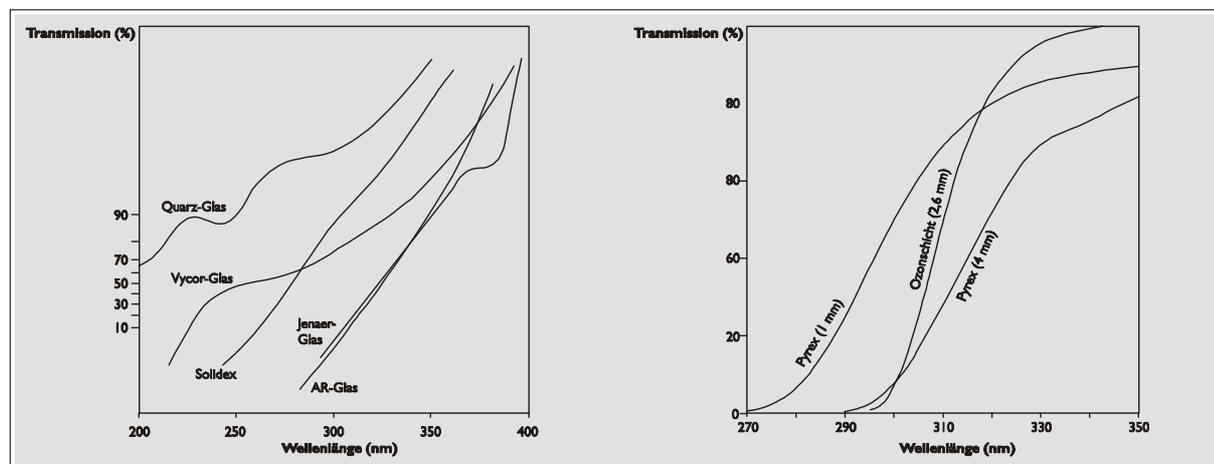


Abbildung 3.5 Spektrale Durchlässigkeit verschiedener Lichtfilter

links: Vergleich verschiedener Glasfilter-Typen [115]

rechts: Vergleich verschiedener Schichtdicken von PYREX[®]-Glas mit einem Ozonfilter [106]

Die optimale Annäherung an natürliche Vorgaben ist äußerst wünschenswert, trotzdem kann auch eine mehr oder minder große Abweichung noch zu identischen Resultaten führen. In einer Studie über den photochemischen Abbau eines Petroleum-Oberflächenfilms auf Meerwasser wurden zwei unterschiedlich gefilterte Quecksilberdampf-Lampen (400 W) miteinander verglichen [1]. Eine Lampe ähnelte in ihrer spektralen Verteilung dem erdnahen Sonnenlicht. Sie emittierte also nur Licht mit Wellenlängen über 300 nm. Die Andere gab demgegenüber auch Licht unterhalb von 300 nm ab. Durch Verwendung eines speziellen Quarz- und Glasfilters wurden in beiden Fällen die Wellenlängen unterhalb 200 nm und oberhalb 350 nm ausgefiltert. Als Abbauprodukte wurden mittels GC-MS über 100 verschiedene aliphatische und aromatische Carbonsäuren identifiziert. Die experimentellen Ergebnisse erlaubten folgende Schlussfolgerungen: Nur Licht mit einer Wellenlänge zwischen 200 und 350 nm besitzt gegenüber Kohlenwasserstoffen eine photooxidative Wirkung. Stark beschleunigt wird der Abbau mit Licht unterhalb 300 nm. Die Belichtung durch die unterschiedlich gefilterten Lampen ergibt jedoch keinen signifikanten Unterschied in der Art und Zusammensetzung der gebildeten Produkte.

Was ist für eine Simulation zusätzlich zu beachten?

In Photoabbau-Simulationsversuchen haben geschlossene Gefäße aus Quarz- oder Borosilikat-Glas den höchsten Nutzwert. Dabei sind die beobachteten Photolyseraten nur geringfügig größer¹ als diejenigen, die mit offenen Gefäßen ermittelt werden [153]. Die

¹ aufgrund von Reflexionen im Glas vergrößert sich die Weglänge der Strahlen

Studien sollten vorzugsweise in Wasser durchgeführt werden, und zwar bei einer Konzentration unterhalb der Löslichkeit der Verbindung. Dadurch werden intermolekulare Nebenreaktionen ausgeschlossen und eine Lichtabschwächung durch die Verbindung oder ihre Abbauprodukte verhindert. Außerdem werden *Quenchingeffekte* vermieden. Unter diesen Voraussetzungen gehorcht die Kinetik einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung [106], wie es bei einer **direkten** Photolyse auch in der Natur beobachtet wird.

Wenn die Identifikation von Photoabbauprodukten im Vordergrund steht, sollten die Bedingungen so gewählt sein, dass die direkte Photolyse der bestimmende Mechanismus ist. Entsprechende Untersuchungen führt man am besten in UV-transparenten Lösungsmitteln durch, wie Wasser, Methanol, Acetonitril oder Hexan. Obwohl organische Lösungsmittel [154] aufgrund ihrer besseren Löslichkeit vorteilhafter wären, gelten Versuche in Wasser bei sehr geringen Konzentrationen als aussagekräftiger [106] :

1. Alle bisherigen Informationen zeigen, dass Verbindungen in natürlichen Gewässern vorwiegend in gelöster Form vorliegen und in diesem Zustand dem Sonnenlicht ausgesetzt sind.
2. Photolyseprodukte sind in Wasser und in organischen Lösungsmitteln evtl. unterschiedlich, selbst wenn Letztere polar sind wie Methanol oder Acetonitril.
3. Photolyseprodukte sind oftmals konzentrationsabhängig. Vor allem, wenn die Löslichkeitsgrenze in Wasser überschritten ist, tendieren manche Xenobiotika dazu, andere Produkte zu liefern, als wenn sie vollständig gelöst sind. So können die möglichen hohen Konzentrationen in organischen Lösungsmitteln beispielsweise zu Dimerisierungen führen, die sonst nicht auftreten würden.

4 Alkylierte Benzothiophene

Die vorliegende Untersuchung stellt den Auftakt dar zu einer Reihe von Studien über den Photoabbau der PASH. Die alkylierten Benzo[*b*]thiophene dienen dabei als Modellsubstanzen, deren Ergebnisse möglicherweise auf andere Verbindungen dieser Stoffklasse übertragen werden können.

4.1 Eigenschaften

Es folgen einige Betrachtungen zum Benzo[*b*]thiophen und zu den PASH allgemein, da entsprechende Aussagen mangels Literaturdaten für die alkylierten Benzo[*b*]thiophene nicht möglich sind. Selbstbestimmte physiko-chemischen Daten und spektroskopische Eigenschaften der alkylierten Benzo[*b*]thiophene sind im **Anhang Synthesen** zu finden.

Das Benzo[*b*]thiophen stellt den einfachsten Vertreter in der homologen Reihe der PASH dar und entspricht damit dem Naphthalen in der Reihe der PAH. Formal kann man es durch Anellierung eines Benzenrings an den Grundkörper Thiophen bilden (siehe Abbildung 4.1).

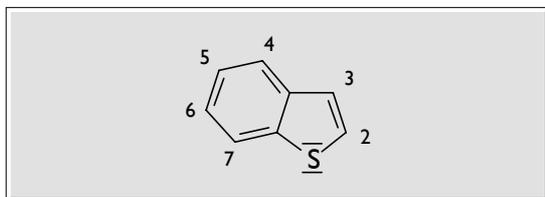


Abbildung 4.1 Strukturformel des Benzo[*b*]thiophens und Nummerierung der Substitutionspositionen

Es wurde früher auch als Thianaphthen¹ bezeichnet und bildet naphthalenähnlich riechende Blättchen. (*F_p* 31,34 °C; *K_p* 219,9 °C unter Normalbedingungen [155].) Man verwendet es als Ausgangsstoff für die Synthese von thioindigoiden Farbstoffen und Pharmazeutika [156].

Das Schwefelatom des Benzo[*b*]thiophens nimmt mit **einem** freien Elektronenpaar am π -Elektronensystem des Moleküls teil. Damit wird die für den aromatischen Charakter erforderliche Anzahl von 10 π -Elektronen erreicht (Hückelregel). Aufgrund der geringen Elektronegativität des Schwefels sind die π -Elektronen nahezu gleichmäßig über dem Gesamtsystem delokalisiert. Quantenchemische Berechnungen zeigen allerdings, dass die 2-3-Doppelbindung sich der Charakteristik einer isolierten Doppelbindung nähert. Ihre Bindungsordnung ist mit 1,77 deutlich größer als die der Bindungen im Ring mit 1,3 bis 1,5 [157].

¹ Siedebegleiter des Naphthalens

Von Bedeutung für diese Untersuchung ist auch das Verteilungsverhalten in einem Zweiphasensystem und die Wasserlöslichkeit: Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient¹ des Benzo[*b*]thiophens beträgt 1300. Er ist damit nur beinahe halb so groß wie der des Naphthalens ($K_{OW} = 2300$), unterscheidet sich aber von dem des nächsthöheren Homologen der PASH, des Dibenzothiophens, um mehr als eine Größenordnung ($K_{OW} = 24000$) [158]. Die K_{OW} -Werte von 2-, 4- und 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen liegen bei 5100, 3700 und 7100 [159]. Für die Löslichkeit in Wasser sind für das Benzo[*b*]thiophen 130 mg/L angegeben, es ist damit mehr als 100-mal besser löslich als Dibenzothiophen (1,1 mg/L) [3]. Naturgemäß wird die Wasserlöslichkeit mit zunehmendem Alkylierungsgrad abnehmen, genaue Literaturdaten sind hierzu jedoch nicht bekannt. Ebenso wie Naphthalen ist auch Benzo[*b*]thiophen leicht wasserdampflich [160].

Seine Stabilität gegenüber der Photooxidation ist größer als die des Naphthalens. Dies wird aus experimentell ermittelten Quantenausbeuten ersichtlich, die für das Naphthalen 10 bis 20-mal höhere Werte ergaben [3]. Ein solcher Stabilitätsunterschied gilt ganz allgemein zwischen den entsprechenden PASH und PAH [3]. Die geringe Quantenausbeute und Absorptionsfähigkeit des Benzo[*b*]thiophens im Wellenlängenbereich über 300 nm führt zu einer sehr kleinen Geschwindigkeitskonstante für die Abbaureaktion (vgl. Gleichung 3.8).

Benzo[*b*]thiophen ist mit einer akuten oralen Toxizität (LD₅₀) von etwa 1 g/kg Maus verhältnismäßig wenig toxisch. Bei oraler Applikation über einen längeren Zeitraum hinweg zeigen sich im Tierversuch bei Ratten Erregungen und Funktionsstörungen des zentralen Nervensystems, eine Abnahme der Leukozyten- und Erythrozyten-Anzahl im Blut sowie eine Vergrößerung der Leber, des Herzens und der Nieren [156].

PASH wirken zwar ähnlich toxisch und mutagen/cancerogen wie die PAH [161], es gibt jedoch Anzeichen dafür, dass sie in höherem Maße bioakkumuliert werden als vergleichbare PAH [162-164], weshalb ihnen eine besondere Bedeutung zukommt. Zudem ist bekannt, dass oxidierte PASH stärker toxisch wirken als ihre Ausgangsverbindungen: So wurde beispielsweise Dibenzothiophen-sulfoxid als Herbizid patentiert [137]. Benzo[*b*]thiophen-sulfon wirkt ebenfalls als Herbizid [156]. Die Sulfone einiger substituierter Benzo[*b*]thiophene gelten als Pestizid [156] und weisen eine Phototoxizität auf, die derjenigen von Phenoxyessigsäuren vergleichbar ist [165].

¹ $K_{OW} = C_{n\text{-Octanol}}/C_{\text{Wasser}}$

4.2 Vorkommen

Der Schwefelgehalt eines Rohöls kann in Extremfällen zwischen 0,05 und 14 % schwanken. Der Normalbereich ist mit etwa 0,3 – 3 % wesentlich enger [166]. Neben dem Vorkommen in elementarer Form findet man den Schwefel auch noch in Thiolen (-SH), Disulfiden (-S-S-), Sulfiden (-S-) und aromatischen Systemen des Thiophentyps [167]. Dabei gehören die Verbindungen, die den Schwefel in aromatischen Systemen gebunden haben, zu den zahlenmäßig stärksten Vertretern [168,169]: Die aromatische Fraktion eines Rohöls besteht zu 10 – 30 % aus Schwefelheterocyclen.

Die PASH sind aber eine weit verbreitete Stoffklasse. Man findet sie nicht nur im Rohöl und seinen technischen Produkten [170], sondern auch im Schieferöl, in Kohleverflüssigungsprodukten [171], im Stein- [172], Braun- [173] und Holzkohlenteer [156], auf Diesel- und Rußpartikeln und im Zigarettenkondensat. Auf der Suche nach Geruchsstoffen in Nahrungsmitteln ist das Benzo[b]thiophen auch schon in Dingen des täglichen Bedarfs, wie Kaffee, Brot oder Erbsen gefunden worden [166].

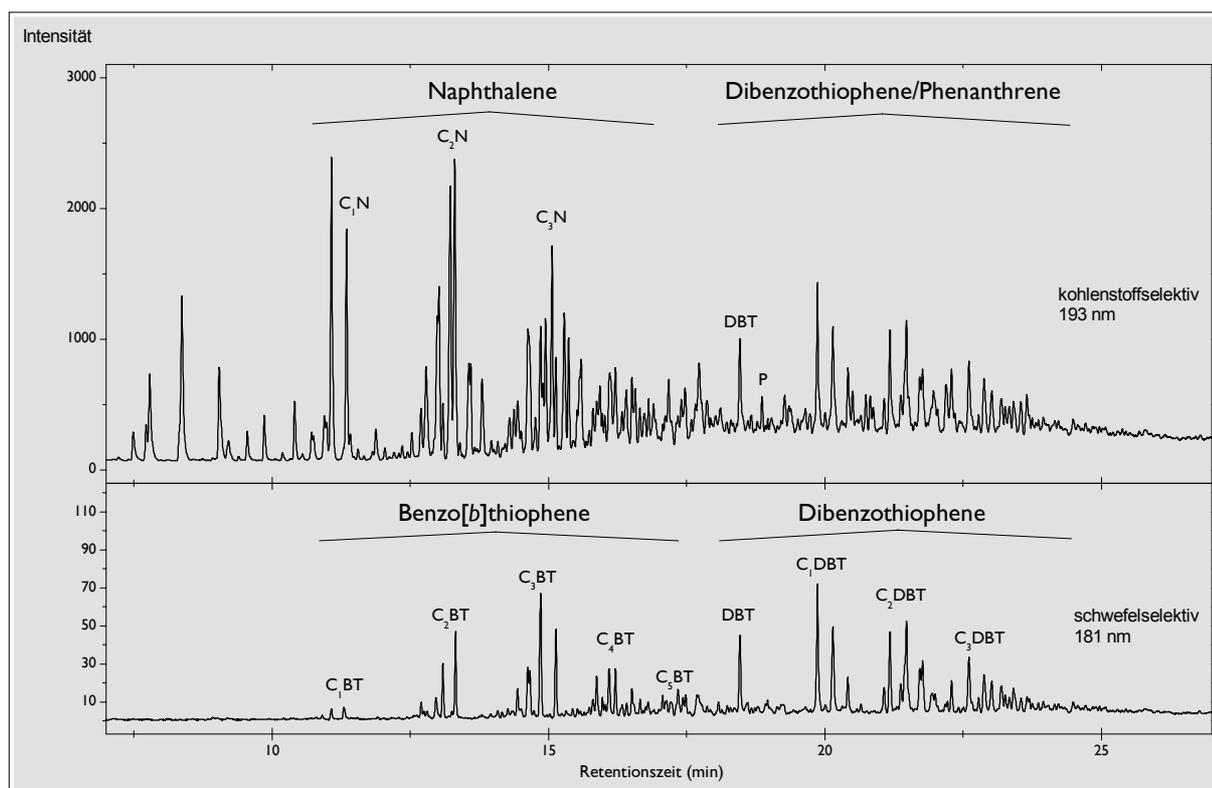


Abbildung 4.2 GC-AED Chromatogramm der aromatischen Fraktion eines Rohöls aus dem irakischen Kirkuk-Ölfeld; Bedingungen: 60 °C-1,5 min-8 °C/min-290 °C-10 min; HP-5; 1 µl; Details siehe Anhang Geräte; BT - Benzo[b]thiophen; DBT - Dibenzothiophen; N - Naphthalen; P - Phenanthren

Gegenstand dieser Untersuchung sind alkylierte Benzo[*b*]thiophene, die in einigen Petroleumarten einen Hauptanteil der darin enthaltenen PASH ausmachen [168,169,174]. Dies gilt beispielsweise für die Rohöltypen *Kirkuk* (Fördergebiet Nord-Irak; Schwefelgehalt 1,98 %), *Flotta* (Fördergebiet: Nordsee; Schwefelgehalt 1,20 %) und *Bachaquero* (Fördergebiet Venezuela; Schwefelgehalt 2,87 %) mit relativ hohen C₂-Benzo[*b*]thiophen-Anteilen in der aromatischen Fraktion [175] (siehe Abbildung 4.2). In Dieselölen ist der Anteil an methylierten Benzo[*b*]thiophenen sogar noch wesentlich höher, da bei der Destillation in der Raffinerie eine Anreicherung erfolgt.

5 Stand der Forschung

Die großen analytischen Herausforderungen, die sich aus der geringen Wasserlöslichkeit der PAH und PASH ergeben, haben dazu geführt, dass sich nur wenige Studien mit ihrer Photochemie in wässriger Lösung befassen. Eine CAS¹-Literaturrecherche im Oktober 1995 ergab zum Thema „Benzothiophen + Abbau“ ca. 150 Treffer. Die meisten Artikel thematisieren den mikrobiellen Abbau, nur 20 befassen sich mit dem Photoabbau. Davon gibt jedoch kein einziger Auskunft über etwaige Produkte. Nicht zuletzt deshalb wurde diese Problematik zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Um trotzdem Anhaltspunkte über evtl. Abbauprodukte zu erhalten, soll an dieser Stelle das photochemische Verhalten des Benzo[*b*]thiophens, einiger PASH und alkylierter PAH näher betrachtet werden.

5.1 Die Photochemie des Benzothiophens

5.1.1 Das Benzothiophen unter Lichteinwirkung

Als kristallines Benzo[*b*]thiophen in einem evakuierten Gefäß natürlichem Sonnenlicht [155] bzw. dem Licht einer Quecksilberdampf-Lampe [176] ausgesetzt wurde, konnten zwei Produkte mittels Massenspektrometer nachgewiesen werden. Die Autoren postulierten die in Abbildung 5.1 dargestellten Reaktionen.

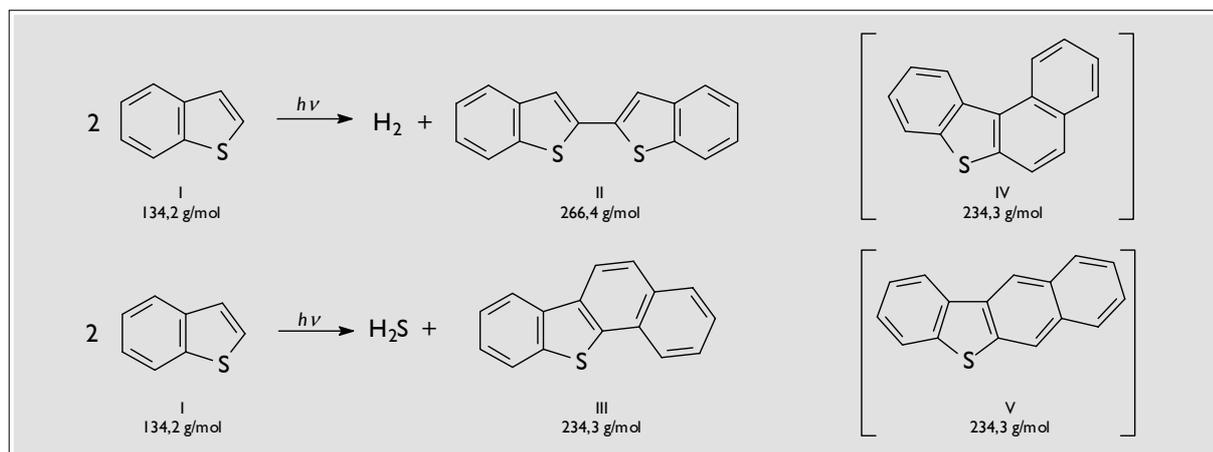


Abbildung 5.1 Postulierte Reaktionen des Benzo[*b*]thiophens (I) unter Lichteinwirkung im Vakuum
 (II) 2-Benzo[*b*]thiophen-2-yl-2-benzo[*b*]thiophen (III) Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen
 Das hier postulierte Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen (III) könnte auch Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen (IV) oder Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]thiophen (V) sein, da die Identifizierung nur über das Massenspektrum erfolgte.

Da diese photochemische Umsetzung ohne zusätzliche Einwirkung von Wasser oder Sauerstoff erfolgte, besitzen ihre Ergebnisse für die hier anstehende Untersuchung keine

¹ engl.: Chemical Abstracts Services

allzu große Relevanz. Sie gibt aber einen Einblick, welche photochemischen Umsetzungen am Benzo[*b*]thiophen prinzipiell möglich sind.

5.1.2 Der Photoabbau des Benzothiophens

In der Literatur wird nicht oder nur selten auf Photoabbauprodukte eingegangen. Aus diesem Grund waren diejenigen des Benzo[*b*]thiophens bereits in der Diplomarbeit des Autors [177] schwerpunktmäßig untersucht worden. Deren Ergebnisse sind für diese Arbeit wesentlich und sollen kurz zusammengefasst werden [7]:

Benzo[*b*]thiophen war für die erste Studie ausgewählt worden, weil es das denkbar einfachste PASH darstellt. Aufgrund seines relativ geringen Siedepunktes und der erwartungsgemäß hohen Wasserdampflichkeit ist eigentlich anzunehmen, dass diese Verbindung unter Ölspillbedingungen ziemlich schnell verdunstet und sich somit einer Photooxidation weitgehend entzieht. Es ist bekannt, dass Verbindungen mit Siedepunkten unter 250 °C relativ rasch durch Verdunstung entweichen [119]. Das Benzo[*b*]thiophen wurde dennoch verwendet, weil es als Modellsubstanz für alkylierte Derivate dienen sollte: es lassen sich dann vorteilhafterweise Reaktionen des Grundkörpers studieren, ohne dass eventuell auftretende Oxidationen der Alkylseitenketten zu Komplikationen führen können. Diese sollten erst später, nämlich in der vorliegenden Arbeit, untersucht werden.

Im Experiment wurde Benzo[*b*]thiophen in Wasser gelöst bzw. in Tetradecan gelöst und damit auf dem Wasser ausgebreitet. Die Belichtung erfolgte mit einer gefilterten Quecksilberdampf-Hochdrucklampe ($\lambda > 300$ nm). Da die Vorgänge bei einem Ölspill simuliert werden sollten, diente das Tetradecan quasi als Ölfilm, während die Lampe einen besser handhabbaren Ersatz des Sonnenlichts darstellte. Die entstandenen Produkte wurden durch direkte Injektion der wässrigen Phase in ein RP-HPLC- und Ionenaar-chromatographie-System untersucht. Daneben erfolgte deren Analyse im Tetradecanfilm bzw. nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels Kapillargaschromatographie mit simultan arbeitendem FID und FPD (siehe Anhang Geräte: GC-FID/FPD).

Aufgrund der bekannten Photooxidationsprodukte anderer Schwefelverbindungen (siehe Kapitel 2.9.4) wurden Primärprodukte mit oxidiertem Schwefelatom erwartet, also das Benzo[*b*]thiophensulfon und -sulfoxid. Sie waren jedoch weder mit Dünnschicht-chromatographie noch mit Gaschromatographie zu erkennen. Dafür konnte im Tetradecanfilm zunächst das Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon (=2,3-Dihydrobenzo[*b*]thiophen-2,3-dion) als Hauptabbauprodukt nachgewiesen werden. Daneben trat ein

4-Ring-Schwefelaromat auf, der auch bei der Belichtung von kristallinem Benzo[*b*]thiophen beobachtet worden war (siehe Abbildung 5.1): das Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen. Bei fortdauernder Belichtung verschwand dieses Produkt wieder: vermutlich durch weitergehende Photooxidation. Es wurde auch nur in Belichtungsversuchen mit einer organischen Phase beobachtet, rein wässrige Lösungen zeigten dieses Produkt nicht. Somit könnte es insbesondere dann von Bedeutung sein, wenn der Photoabbau im Erdöl erfolgt. Da eine große Zahl von 4-Ring-Aromaten bekanntermaßen carcinogen oder mutagen sind, ist das Auftreten des Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophens für eine toxikologische Bewertung des Photoabbaus durchaus relevant. Zwar zeigt diese Verbindung selbst keine mutagene Wirkung gegenüber Bakterien, doch gilt ihr Sulfon als starkes Mutagen [178].

Die experimentell beobachtete Wasserdampflichkeit des Benzo[*b*]thiophens und seines primären Abbauprodukts Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon erforderte die Verwendung geschlossener Belichtungsgefäße. Unter diesen Bedingungen konnte mit Hilfe der RP-HPLC parallel zur Abnahme des Benzo[*b*]thiophen-Gehalts die Zunahme einer stark polaren Verbindung beobachtet werden. Aufgrund des Retentionsverhaltens, der starken Abnahme des pH-Werts in der wässrigen Lösung während der Belichtung und einer UV-spektrometrischen Untersuchung wurde die Anwesenheit einer aromatischen Sulfonsäure vermutet. Mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie gelang ihre Identifizierung als 2-Sulfobenzoessäure. Diese verdient vor allem wegen ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften [179,180] besondere Aufmerksamkeit. Unter Verwendung der experimentellen Ergebnisse wurde das folgende Reaktionsschema der Photooxidation des Benzo[*b*]thiophens in wässriger Lösung vorgeschlagen:

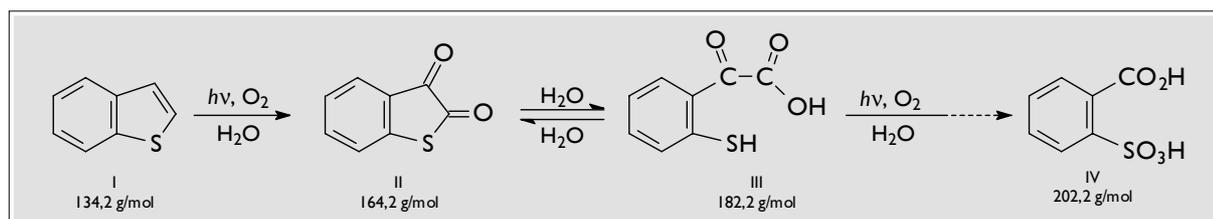


Abbildung 5.2 vorgeschlagenes Reaktionsschema der Photooxidation des Benzo[*b*]thiophens in wässriger Lösung [7]

(I) Benzo[*b*]thiophen

(II) Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon

(III) (2-Mercapto-phenyl)-glyoxylsäure

(IV) 2-Sulfobenzoessäure

Die Bildung eines Chinons (II) als Primärprodukt wird auch bei anderen aromatischen Verbindungen wie Phenanthren und Anthracen beobachtet [181]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass solche Chinone häufig als Photosensibilisatoren fungieren, so dass dieses Produkt möglicherweise die Effizienz der Photooxidation in Folge eines

autokatalytischen Prozesses steigert [113-115]. Das Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon hydrolysiert genauso wie sein entsprechendes Sauerstoff-Analogon [182] unter Bildung der (2-Mercapto-phenyl)-glyoxylsäure (III) (=2-Oxo-2-(2-Sulfanylphenyl)-essigsäure). Diese wird in weiteren, nicht exakt geklärten Schritten unter Verlust einer CO-Gruppe und Oxidation der Sulfanylgruppe schließlich zur 2-Sulfobenzoessäure umgesetzt.

5.2 Der mikrobielle Abbau alkylierter Benzothiophene

Es gibt eine Reihe von Studien zum mikrobakteriellen Abbau alkylierter Benzo[*b*]thiophene, die an dieser Stelle erwähnt werden sollen. Die dabei entstandenen Produkte können als Hinweis auf zu erwartende Produkte der Photooxidation dienen, wemngleich bedacht werden muss, dass beiden Abbauprozessen zum Teil völlig unterschiedliche Mechanismen zu Grunde liegen und damit auch verschiedenartige Produkte resultieren können.

In einer Untersuchung über den mikrobiellen Abbau des Benzo[*b*]thiophens konnten mit Hilfe der GC-MS bereits eine ganze Reihe solcher Oxidationsprodukte identifiziert werden (siehe Abbildung 5.3) [91]. Bei der aeroben Metabolisierung waren dies, neben dem Sulfoxid, das Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon, das vermutlich aus dem ebenfalls nachgewiesenen 2,3-Dihydro-benzo[*b*]thiophen-2,3-diol hervorgegangen war. Beim anaeroben Abbau mit gemischten Bakterienkulturen war die Fülle der beobachteten Produkte sogar noch größer.

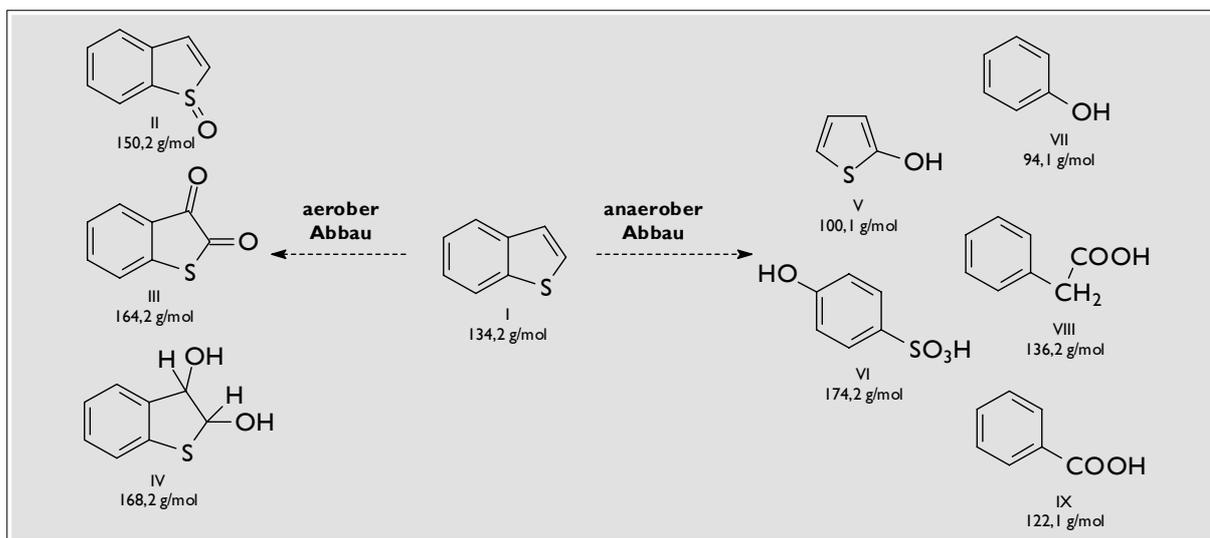


Abbildung 5.3 Abbauprodukte des mikrobiellen Benzo[*b*]thiophen-Abbaus [91]

- | | | |
|--|---|------------------|
| (I) Benzo[<i>b</i>]thiophen | (II) Benzo[<i>b</i>]thiophen-sulfoxid | |
| (III) Benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3-chinon | (IV) 2,3-Dihydro-benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3-diol | |
| (V) 2-Hydroxythiophen | (VI) 4-Hydroxy-benzensulfonsäure | |
| (VII) Phenol | (VIII) Phenylelessigsäure | (IX) Benzoesäure |

Bemerkenswert ist, dass die Oxidation beim aeroben Abbau ausschließlich am **Thiophenring** stattfindet. Eine eventuelle Ringöffnung am **Benzenring** konnte von den Autoren aber nicht definitiv ausgeschlossen werden.

Bereits diese Studie lässt eine Vielzahl möglicher Oxidationsprodukte des Benzo[*b*]thiophens erkennen. Wie folgende Untersuchung zeigt, sind aber noch weitere denkbar:

Parallel zur vorliegenden Arbeit führte eine Arbeitsgruppe von Mikrobiologen um Prof. Phillip Fedorak an der Universität von Alberta (Edmonton, Kanada) eine Untersuchung zur „Aeroben mikrobiellen Metabolisierung thiophenhaltiger Verbindungen aus dem Petroleum“ durch. Die Arbeiten dieses GASReP¹-Projekts erfolgten in den Jahren 1992 bis 1995, der Abschlussbericht erschien im Januar 1996 [183]. Außerdem wurden einige Vorarbeiten und Teilergebnisse veröffentlicht [8,10,81,84,85]. Zwischen beiden Arbeitsgruppen fand ein reger kommunikativer Austausch statt, da beide von den Ergebnissen der jeweils „anderen Seite“ profitieren konnten. Einige der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Referenzverbindungen wurden von den Mikrobiologen in Kanada dankbar angenommen, zum Teil auch auf deren ausdrücklichen Wunsch hin dargestellt. Andererseits lieferten ihre Ergebnisse dank einer guten apparativen Ausstattung mit GC-MS und GC-FTIR immer wieder interessante Anhaltspunkte bezüglich evtl. Abbauprodukte. Hinzu kam, dass die Spektrenaufnahmen und -interpretation vieler Abbauprodukte unabhängig voneinander erfolgten, so dass sie als Referenz dienen konnten. Oxidierte PASH sind nämlich aufgrund ihrer schlechten Zugänglichkeit weder in der Literatur ausgewiesen noch in einer Spektrenbibliothek enthalten. Da die Untersuchungen am gleichen Untersuchungsobjekt erfolgten, sollen die relevanten Ergebnisse bezüglich der alkylierten Benzo[*b*]thiophene hier zusammengefasst werden:

Das Hauptanliegen dieser Studie lag darin, ein besseres Verständnis für die Metabolisierungswege zu finden, die durch verschiedene Mikroorganismen bei der *Biotransformation*² von schwefelhaltigen Petroleumverbindungen festgelegt werden. Dabei stand die Identifikation von Zwischenverbindungen und Endprodukten im Vordergrund. Verschiedene Bakterienkulturen wurden mit aromatischen Organoschwefelverbindungen inkubiert. Die gebildeten Metaboliten wurden extrahiert und mit GC-FPD bzw. GC-MS analysiert. In einigen Fällen wurden auch GC-FTIR-Analysen herangezogen. Die dabei gesammelten Daten wurden verwendet, um Strukturen für die Metaboliten vorzuschlagen.

¹ engl.: Groundwater and Soil Remediation Program

² nach IUPAC: chemische Umwandlung von Substanzen durch Mikroorganismen oder deren Enzyme, wobei es sich bei den umzusetzenden Stoffen nicht um natürliche, sondern um strukturverwandte Substrate handelt [20]

Sofern möglich, wurden authentische Standards gekauft oder synthetisiert, um die Identität der Metaboliten verifizieren zu können.

Die Mehrzahl der Untersuchungen wurde mit verschiedenen, reinen *Pseudomonas*-Kulturen durchgeführt. Seltener wurden auch gemischte Kulturen ölabbauender Bakterien herangezogen. In der Regel konnten die Thiophenverbindungen nicht allein als Wachstumsgrundlage verwendet werden: vielmehr wurden sie von den Bakterien **co**-metabolisiert. Als Substrate kamen in diesen Fällen 1-Methylnaphthalen, Glucose oder die aromatische Fraktion eines Rohöls (*Prudhoe Bay*) zum Einsatz.

Beim Benzo[*b*]thiophen [85] und verschiedenen Mono- [8,10] und Dimethyl-benzo[*b*]thiophenen (Abbildung 5.4) wurden die entsprechenden Sulfoxide und Sulfone immer dann als Hauptabbauprodukte beobachtet, wenn die Methylgruppe(n) ihre Position(en) am Thiophenring einnahm(en). Bei unsubstituierten Thiophenringen wurden hingegen vor allem Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinone beobachtet. Einige andere Bakterienstämme lieferten zusätzlich andere kondensierte Produkte: So konnte beim Benzo[*b*]thiophen-Abbau das Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen und beim Abbau von Methyl-benzo[*b*]thiophenen mit unsubstituiertem Thiophenring Dimethyl-benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]thiophen nachgewiesen werden. Hierzu wurde vermutet, dass die Benzo[*b*]thiophene zunächst mikrobiell zum Sulfoxid oxidiert werden, um dann in einer Diels-Alder-Addition und anschließendem abiotischen „Verlust eines Schwefelatoms, zweier Wasserstoff- und Sauerstoffatome“ die entsprechenden Produkte zu bilden [84,184]. Einige Bakterienstämme oxidierten auch die Methylgruppen und lieferten die entsprechenden Benzylalkohole und Carbonsäuren (vor allem beim 3-, 5-, 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau), wenngleich erstere nur in sehr geringen Mengen. Beim 6- und 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau wurden auch Tolylmethylsulfoxide beobachtet, also Produkte, bei denen der Thiophenring geöffnet wird [8]. Beim 4,6- und 4,7-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen wurden zudem drei weitere Metaboliten nachgewiesen: das Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on und das Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-2(3H)-on sowie als höhermolekulares Kondensationsprodukt ein Tetramethyl-benzo[*b*]naphthothiophen.

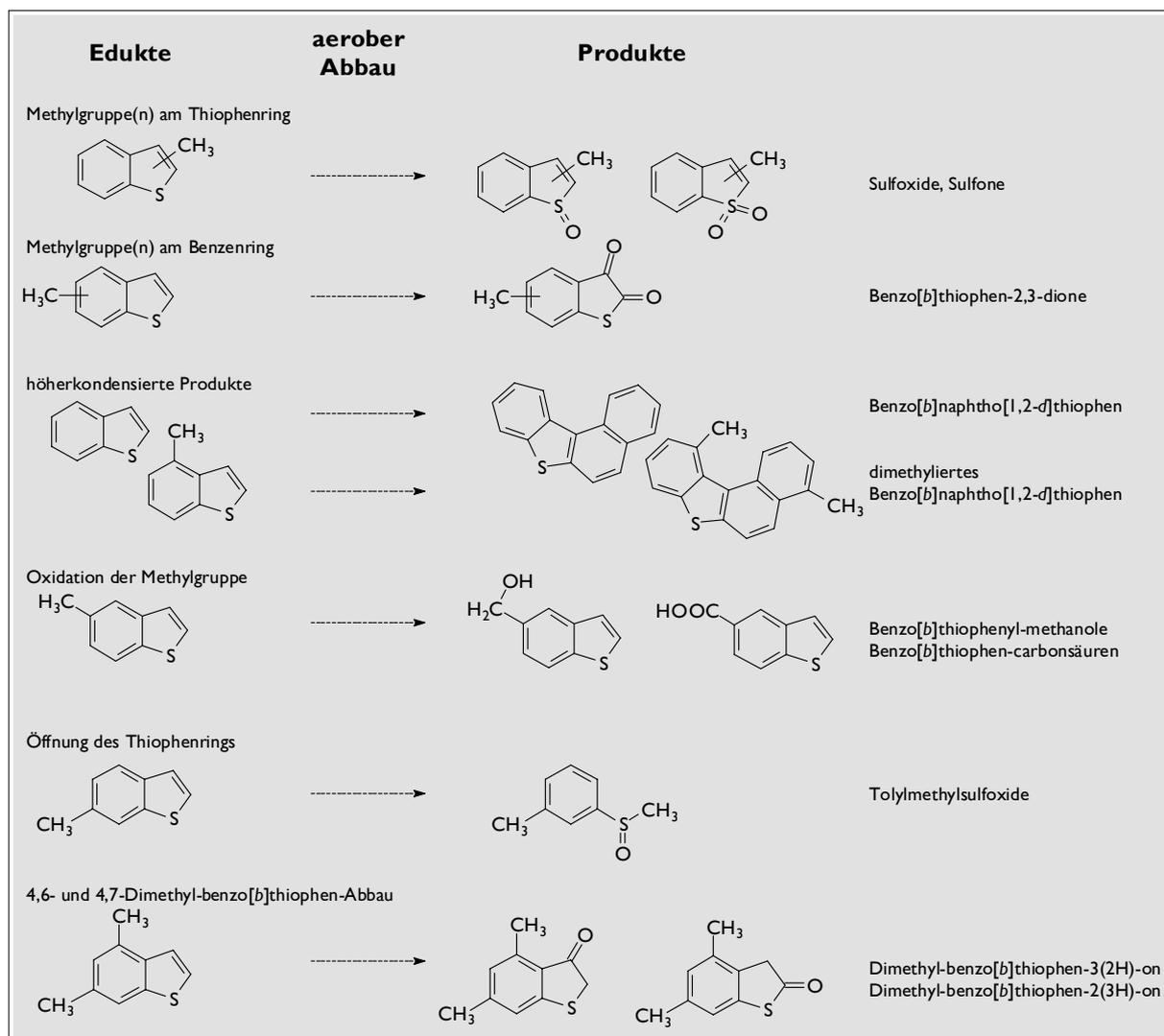


Abbildung 5.4 Abbauprodukte methylierter Benzo[b]thiophene aus der aeroben Biotransformation

Des Weiteren wurden in dieser Untersuchung auch höherkondensierte Thiophenderivate untersucht, wobei an dieser Stelle nur noch auf die Methyl-dibenzothiophene eingegangen werden soll, da einige von ihnen auch in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

Beim Dibenzothiophen und den vier Monomethyl-dibenzothiophenen (Abbildung 5.5) [81] wurden vor allem methylierte 2-Formyl-3-hydroxy-benzo[b]thiophene und Benzo[b]thiophen-2,3-chinone nachgewiesen. In einigen wenigen Fällen konnten Dibenzothiophenyl-methanole gefunden werden, die durch eine Oxidation der Methylgruppe zustande gekommen waren.

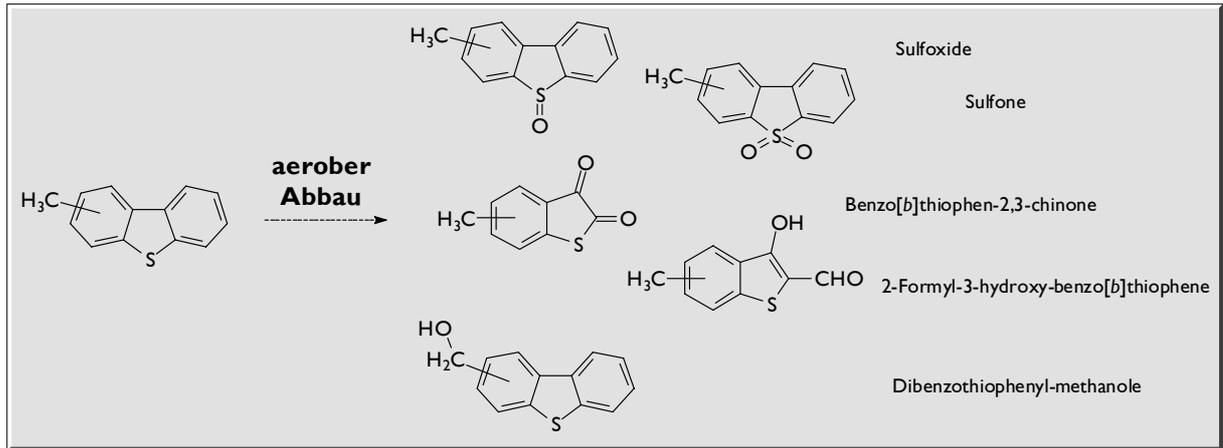


Abbildung 5.5 Abbauprodukte monomethylierter Dibenzothiophene im aeroben Bioabbau

Die Dimethyl-dibenzothiophene (Abbildung 5.6) widersetzten sich in stärkerem Maße dem mikrobiellen Abbau als die monomethylierten. Zudem war ihre Anfälligkeit gegenüber der Metabolisierung von der Stellung der Methylgruppen abhängig: 3,4-Dimethyl-dibenzothiophen mit seinen beiden Methylgruppen am selben Benzenring wurde relativ rasch am unsubstituierten Ring angegriffen, was zum 6,7-Dimethyl-3-hydroxy-2-formyl-benzo[b]thiophen und zum 6,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon führte. Die anderen beiden Dimethyl-dibenzothiophene (2,8 und 4,6) hatten ihre Methylgruppen an verschiedenen Benzenringen. Sie waren wesentlich resistenter gegenüber mikrobiellen Angriffen als das 3,4-Dimethyl-dibenzothiophen. Aus dem 4,6-Derivat gingen überhaupt keine Produkte hervor, das 2,8-Dimethyl-dibenzothiophen führte zum 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon, in noch geringeren Mengen auch zum 5-Methyl-benzo[b]thiophen-3(2H)-on und 2-Hydroxy-5-methyl-benzo[b]thiophen-3(2H)-on.

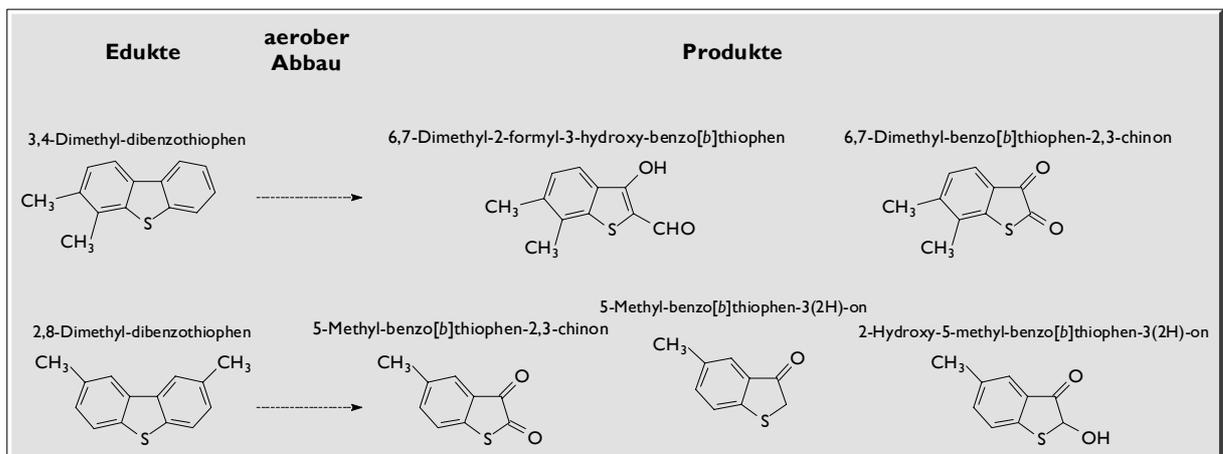


Abbildung 5.6 Abbauprodukte der dimethylierten Dibenzothiophene im aeroben Bioabbau

6 Ausrichtung der Arbeit

Wie in der Einleitung bereits angedeutet, werden die chemischen Veränderungen nach einem Ölschlupf meist in Langzeitfeldversuchen ermittelt. Hintergrund ist dabei die Frage nach möglichen Auswirkungen und der Dauer einer Ölverschmutzung. Besonders hinsichtlich der Auswirkungen liefert die häufig durchgeführte Analyse der aliphatischen und aromatischen Fraktionen im zeitlichen Verlauf nur eine eingeschränkte Antwort. Mindestens genauso bedeutend in diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der gebildeten Produkte, die eventuell sogar stärker toxisch sein können als ihre Ausgangsverbindungen. Zur vollständigen Beantwortung müssen solche Produkte deshalb isoliert, identifiziert und ihren entsprechenden Ausgangsverbindungen zugeordnet werden. Erst dann können mögliche Reaktionswege aufgezeigt und Umweltproblematiken erkannt werden [147].

Damit lassen sich die Ziele dieser Arbeit formulieren¹:

6.1 Ziele

Hauptanliegen dieser Untersuchung ist die Identifizierung von Produkten, die bei der Sonneneinstrahlung auf mehrkernige aromatische Schwefelheterocyclen in Wasser gebildet werden. Dies soll eine erste Beurteilung des Gefahrenpotentials dieser Verbindungsklasse ermöglichen. Gleichzeitig wird ein Einblick in den photochemischen Abbau des Öls nach einem Schlupf vermittelt. Primäre Untersuchungsobjekte dieser Arbeit sind methylierte Benzo[*b*]thiophene. Sie werden in signifikanten Konzentrationen in Rohölen angetroffen und sind nicht zuletzt deshalb wichtige Vertreter der PASH. Ihr Abbau kann zudem richtungsweisend für den weiteren aromatischer Schwefelheterocyclen stehen.

Die Reaktionsbedingungen in den entsprechenden Simulationsversuchen sind so zu wählen, dass sie die Situation nach einem Ölschlupf widerspiegeln. Nur so können ihre Aussagen bezüglich der Photolyseprodukte auf die Verhältnisse in der Umwelt übertragen werden. Die Realität wird allerdings zunächst stark vereinfacht, indem die ausgewählten Verbindungen in Form ihrer Reinsubstanzen belichtet werden. Soweit möglich, sollte dabei ein weitgehend vollständiger Reaktionsweg für die Photolysereaktion angegeben werden.

Das nächste Ziel besteht in der Verifizierung der aus den Einzelsimulationsversuchen erhaltenen Erkenntnissen unter Bedingungen, die näher an natürliche Vorgaben herankommen: Die bereits untersuchten Verbindungen sollen in einem Rohöl bestrahlt

¹ Sie wurden dem Antrag zum DFG-Projekt *An 141/8-1 PASH-Photoabbau* entnommen.

werden, da hier die Reaktionsverhältnisse wesentlich komplexer sind, z.B. durch grenzflächenaktive Stoffe oder photochemisch gebildete Chinone, die als Sensibilisatoren wirken können. Außerdem soll in Einzelfällen auch die Sonne als Lichtquelle verwendet werden, sofern dies versuchstechnisch realisierbar ist.

Nach Literaturdaten und eigenen Vorversuchen sind unter anderem folgende Substanzklassen als Produkte zu erwarten:

- Chinone (toxisch, Photosensibilisatoren)
- Sulfoxide, Sulfone (toxisch)
- Carbonsäuren, Sulfonsäuren (z.T. grenzflächenaktiv, pH senkend)

6.2 Arbeitsprogramm

Dieser Arbeit liegen drei eigenständige, sich aber bedingende Arbeitsschwerpunkte zugrunde. Es sind dies

- die Synthese der Ausgangsverbindungen, in Einzelfällen aber auch die beobachteten und mutmaßlichen Abbauprodukte (Referenzverbindungen)
- die Belichtungen der Reinsubstanzen
- die Identifizierung der Abbauprodukte

Da der Abbau des Benzo[*b*]thiophens bereits geklärt werden konnte (Kapitel 5.1.2), sollen nun in erster Linie alkylierte Benzo[*b*]thiophene eingesetzt werden, die in allen Rohölen vorkommen. Zur Erlangung von Grundkenntnissen werden zunächst die **Monomethyl-**derivate untersucht. Dabei wird sich herausstellen, inwieweit die Stellung der Alkylgruppe im Ringsystem die Richtung der Abbaureaktion dirigiert. Möglicherweise kann kein Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon gebildet werden, wenn diese Stellung durch eine Alkylgruppe blockiert ist. Dies wiederum könnte einen Einfluss auf den Gesamtabbau der Verbindungen haben, da Chinone als Photosensibilisatoren betrachtet werden. Eventuell ist aber auch die Alkylgruppe selbst einem Abbauprozess unterworfen. In diesem Fall wird auch die Aufklärung des Photoabbaus **höher alkylierter** Benzo[*b*]thiophene relevant.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die beim Benzo[*b*]thiophen-Abbau beobachtete 2-Sulfobenzoessäure. Sie kann als Teilstruktur eines Tensids angesehen werden¹, denn im Molekül sind stark hydrophile Gruppen vorhanden. Sollten solche Säuren auch von

¹ z. B. im Vergleich mit der als anionisches Tensid kommerziell bedeutsamen 4-Alkyl-benzensulfonsäure [249]

Benzo[b]thiophen-Derivaten mit lipophilen, weil längerkettigen Alkylgruppen gebildet werden, wäre die Bildung von grenzflächenaktiven Verbindungen beim Photoabbau belegt.

Als Ergänzung sollen eventuell auch Dreiringverbindungen, hauptsächlich vom Typ des Dibenzothiophens, als andere wichtige Gruppe der PASH in Petroleum untersucht werden. Da im Dibenzothiophen kein endständiger Thiophenring vorhanden ist, wird der Abbau vermutlich zu völlig anderen Produkten als beim Benzo[b]thiophen führen.

Synthese der Ausgangs- und Referenzverbindungen

Die Synthesen der methylierte Benzo[b]thiophene sind in Abwandlung entsprechender Synthesevorschriften aus der Literatur durchzuführen. Die Dibenzothiophene wurden bereits für andere Untersuchungen synthetisiert und sind verfügbar.

Nach einer ersten chromatographischen und massenspektrometrischen Charakterisierung von Abbauprodukten sind die vermuteten Produktverbindungen zu synthetisieren, um als Referenzverbindungen die Identifizierung zu bestätigen. Sie dienen gleichzeitig dazu, geeignete Trennmethode auszuarbeiten.

Belichtung der Reinsubstanzen und des Rohöls

Die Ausgangsverbindungen sind zunächst als Reinsubstanzen in wässriger Lösung zu belichten, gegebenenfalls mit Methanol als Co-Lösungsmittel. Die Lichtquelle soll ein Emissionsspektrum aufweisen, das demjenigen des Sonnenlichts auf der Erdoberfläche entspricht. In Einzelfällen sollte trotzdem auch die Sonne als Lichtquelle herangezogen werden, um sicherstellen zu können, dass beide Lichtquellen das gleiche Produktspektrum erzeugen. Die Belichtung kann in geschlossenen oder offenen Gefäßen erfolgen, wobei die Wasserdampflichkeit berücksichtigt werden muss. Geeignete Aufarbeitungs- und Trennverfahren müssen erstellt werden. Die Erfahrungen beim Benzo[b]thiophen haben gezeigt, dass zum Teil sehr polare Produkte zu erwarten sind. Die Produktanalyse muss also auch diese erfassen können. Da stark polare Verbindungen immer große analytische Schwierigkeiten mit sich bringen, sind hundertprozentige Materialbilanzen nicht zu erwarten.

Außer in Wasser können die Verbindungen in einem Tetradecanfilm auf dem Wasser ausgebreitet und belichtet werden. Auf diese Weise kann das Erdöl in der Umwelt simuliert werden, wobei auch hier der Einfluss dieses neuen Parameters untersucht werden soll.

Die Belichtung mehrerer Verbindungen gleichzeitig in wässriger Lösung oder im Tetradecanfilm kann unter Umständen angebracht sein, wenn der Verdacht besteht, dass Photosensibilisierungseffekte eine Rolle spielen könnten.

Wenn möglich sollten die Ergebnisse durch eine Belichtung der Benzo[b]thiophene in einer natürlichen Ölmatrix überprüft werden, da diese Matrix komplexere Reaktionsverhältnisse bedingt (Kreuzreaktionen, Photosensibilisierung). Besondere Bedeutung kommt hier vergleichenden Aussagen zu, die klären, inwieweit die Photoabbauexperimente mit Reinsubstanzen und Lampe die tatsächlichen Abbaureaktionen in einem Rohöl unter Sonneneinstrahlung simulieren können.

Produktidentifizierung

Die zu wählenden Wege für eine Identifizierung der Produkte ergeben sich zum Teil aus der Natur der Verbindungen. Minder- und mittelpolare primäre Abbauprodukte können gaschromatographisch analysiert werden. Mit Hilfe der Massenspektrometrie (GC-MS) lassen sich Hinweise auf die Identität solcher Produkte gewinnen. Die Verwendung des Atomemissionsdetektors (GC-AED) lässt den Nachweis des Schwefels und des Sauerstoffs in den Produkten zu.

Polare Folgeprodukte, zum Beispiel Phenole oder Carbonsäuren, können unter Umständen überhaupt nicht oder zumindest nur schlecht ohne Derivatisierung gaschromatographisch analysiert werden. Entsprechende Verfahren sollen, wenn notwendig, eingesetzt werden.

Entstandene aromatische Sulfoxide sind in der Gaschromatographie ebenfalls problematisch aufgrund ihrer Thermolabilität [185]. Hierbei hat sich jedoch die Flüssigchromatographie (mit Normal- und Umkehrphasen) bestens bewährt.

Mit diesem Verfahren lassen sich auch stark polare Verbindungen vorteilhaft bestimmen. Bei stark sauren Verbindungen, wie sie als *vorläufige Endprodukte* zu erwarten sind (siehe 2-Sulfobenzoesäure beim Benzo[b]thiophen), kann auf die Ionenpaarchromatographie zurückgegriffen werden, da stark polare, einander ähnelnde Verbindungen in der reinen Umkehrphasen-Flüssigchromatographie (RP-HPLC¹) häufig nicht zu trennen sind.

¹ engl.: reversed phase high performance liquid chromatography

Quantifizierung und zeitlicher Verlauf

Durch Messung der Zeitabhängigkeit der Photolyse sowie der Entstehung entsprechender Produkte kann der zeitliche Verlauf des Abbaus der einzelnen Verbindungen erfasst werden. Hierdurch werden wertvolle Hinweise auf den Reaktionsweg erwartet. Dazu gehört auch die Erstellung einer Materialbilanz, um sicherzustellen, dass alle wesentlichen Produkte erfasst werden.

Experimenteller Teil

7 Geeignete chromatographische Verfahren

Auch unter Verwendung hoch empfindlicher analytischer Verfahren hat man große Schwierigkeiten, die Produkte einer Photolysereaktion zu charakterisieren [106]. Aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit können nur kleinste Eduktmengen eingesetzt werden, von denen wiederum nur ein gewisser Teil reagiert. Geringe Mengen an Ausgangsmaterial bedeuten zwangsläufig, dass die Konzentrationen kurzlebiger Zwischenprodukte extrem niedrig sind, sodass sie möglicherweise überhaupt nicht nachgewiesen werden können. Um höhere Ausgangskonzentrationen zu erreichen, kann man in den Belichtungsversuchen organische Co-Lösungsmittel einsetzen. Möglicherweise ergeben sich dann aber neue Reaktionswege, aus denen Produkte resultieren, die in der Realität nicht zu erwarten wären. Da nicht nur das Edukt, sondern auch die Primärprodukte der Bestrahlung ausgesetzt sind, muss mit sekundären und tertiären Photoreaktionen gerechnet werden. Zudem ist denkbar, dass die Produkte weiteren mono- und bimolekularen Reaktionen unterworfen sind. All dies führt zwangsläufig zu sehr komplexen Produktgemischen. Somit wird die Verwendung nachweisstarker, chromatographischer Trennverfahren wie Gaschromatographie (GC) und Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) unumgänglich. Um Details über die Identität der Produkte zu erfahren, müssen allerdings spezielle Detektoren verwendet werden: Die für diese Zwecke häufig eingesetzte Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) erlaubt sowohl die Trennung, als auch Charakterisierung der Photoprodukte.

Werden Verbindungen mit Heteroatomen beobachtet, kommen außerdem elementselektive Detektoren zum Einsatz. Damit lassen sich beispielsweise beim Abbau einer Schwefelverbindung nur schwefelhaltige Metaboliten verfolgen, selbst wenn sie in komplexer Matrix vorliegen. Zu den gängigen schwefelselektiven Detektoren gehört der relativ einfach gebaute flammenphotometrische Detektor (FPD) [186], der aber mit einer Reihe von Nachteilen behaftet ist (siehe Anhang Geräte). Wesentlich komplexer im Aufbau und entsprechend kostenintensiver in Anschaffung und Unterhalt ist der Atomemissionsdetektor (AED) [187]. Mit seinem mikrowelleninduzierten Plasma und dem Diodenarray lassen sich auch andere Elemente neben Schwefel erfassen und dies sogar simultan.

Eine der größten Schwierigkeiten bei der Beobachtung von Photolysereaktionen in Wasser liegt in deren allgemeiner Tendenz, sehr stark polare bzw. acide Verbindungen zu erzeugen. Diese lassen sich nicht nur schlecht isolieren, sie sind oft auch nichtflüchtig und damit nicht GC-gängig. Eventuell können sie aber **nach einer Derivatisierung** mittels GC-MS identifiziert werden [106].

Polare Verbindungen in wässrigem Medium sind normalerweise die Domäne der Umkehrphasen-HPLC (RP-HPLC). Wie aus dem Benzo[b]thiophen-Abbau aber bereits bekannt ist, werden unter anderem auch Sulfobenzoesäuren als Photolyseprodukte erwartet. Solch extrem polare Verbindungen werden von einer RP-Phase nicht zurückgehalten und eluieren in oder sogar vor der Durchflusszeit. Um auch hier chromatographische Trennungen erzielen zu können, modifiziert man das Laufmittel durch Zugabe von quartären Ammoniumsalzen und Puffer [179,180,188,189]. Weil sich dabei wenig polare und damit retardierbare Ionenpaare ausbilden, spricht man von Ionenpaarchromatographie (IPC).

Für einen Nachweis anorganischer Salze wie Nitrat oder Sulfat, die man nach vollständigem Abbau einer Verbindung erwarten darf, muss schließlich auf die Ionenchromatographie zurückgegriffen werden. Dabei wird ein Kationenaustauscher als stationäre Phase verwendet. Eluiert wird mit einem organischen Puffer. Die Detektion erfolgt über die Leitfähigkeit [190].

Es erweist sich allgemein als schwierig, geeignete Verfahren für eine Photoabbau-Studie zu erproben, weil die gesuchten Produkte zu Beginn der Versuchsreihe überhaupt noch nicht bekannt sind. Folglich stehen auch die zur Methodenentwicklung notwendigen Referenzverbindungen nicht zur Verfügung. Als problematisch erweist sich zudem, dass die erwarteten Produkte und das Edukt einen sehr weiten Polaritätsbereich abdecken, weshalb nur solche analytischen Verfahren zum Einsatz kommen können, die diesem Umstand gerecht werden.

8 Methodik

8.1 Kontrolle des Reaktionsverlaufs über den pH-Wert

Die Photooxidation eines Rohöls führt zur Bildung von Alkoholen, Carbonylverbindungen, Phenolen und Carbonsäuren [22,44,46,138]. Die beiden letztgenannten bedingen eine Senkung des pH-Werts in der wässrigen Phase.

Tatsächlich wurde eine solche Senkung auch in den vorliegenden Versuchen beobachtet, als die pH-Werte im Verlauf der Belichtung aufgezeichnet wurden (Abbildung 8.1). Sie bestätigt die Bildung acider Produkte in der wässrigen Phase. Aufgrund der **starken** Abnahme kann es sich bei den vorliegenden Konzentrationen aber nicht nur um Phenole und Carbonsäuren handeln. Es muss vielmehr eine vollständig dissoziierte Säure involviert sein.

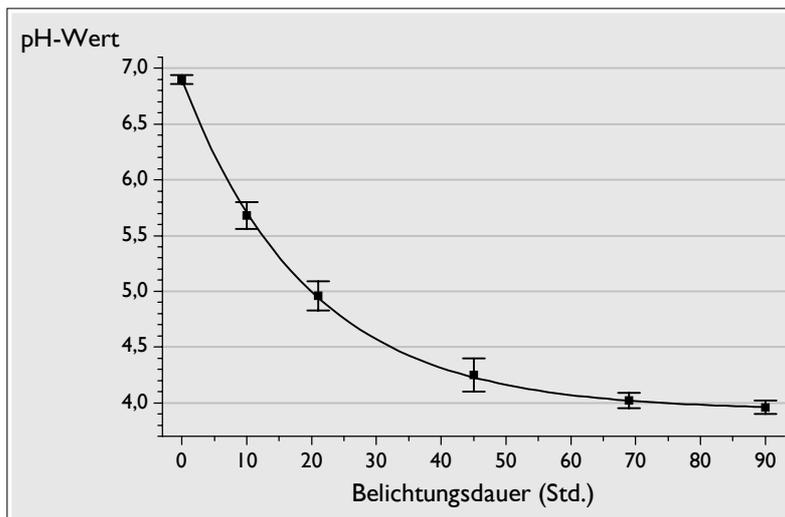


Abbildung 8.1

*pH-Wert während der Belichtung;
0,55 mg 2-Methyl-benzo[b]thiophen
in 20 mL Wasser/5 mL Methanol;
Werte aus vier Lösungen gemittelt*

Bemerkenswert ist diese Beobachtung nicht zuletzt hinsichtlich der Tatsache, dass es Verbindungen gibt, deren Reaktionswege vom pH-Wert des Mediums abhängen. So erfolgte der Photoabbau einiger Herbizide unter sauren Bedingungen um eine Größenordnung schneller als bei pH 11 [108].

8.2 Belichtungsapparatur

Die Belichtung der Lösungen erfolgte mit der in Abbildung 8.2 gezeigten Apparatur. In den Freilichtversuchen wurde die Lampe durch die Sonne ersetzt, die übrigen Bedingungen waren identisch.

Die Laboranordnung bestand im Wesentlichen aus einer wassergekühlten Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (TQ150; Gerätedetails im Anhang). Die Lampe war von fünf identischen 50 mL-DURAN[®]-Glas-Messkolben umgeben. In Photoabbauversuchen zum Benzo[b]thiophen war bereits eine Verdampfung flüchtiger oder wasserdampfgefährlicher Verbindungen beobachtet worden [7]. Um dies zu verhindern und damit die Ausbeute der Photolysereaktion zu maximieren, wurden die Kolben mit Glashohlstopfen verschlossen.

Für den Betrieb der Lampe ist eine Wasserkühlung zwingend erforderlich, gleichzeitig verhindert sie wirkungsvoll die Erwärmung der Belichtungslösungen. Wenn diese nahe Raumtemperatur gehalten werden, lassen sich zum einen Verdampfungsverluste verringern, zum anderen bleibt die Luftsauerstofflöslichkeit im Wasser hoch genug [191]. Da die auftretende UV-Strahlung schädlich für die Augen und die Haut ist, wurde die Anordnung bei Betrieb in einem Pappgehäuse eingeschlossen¹.

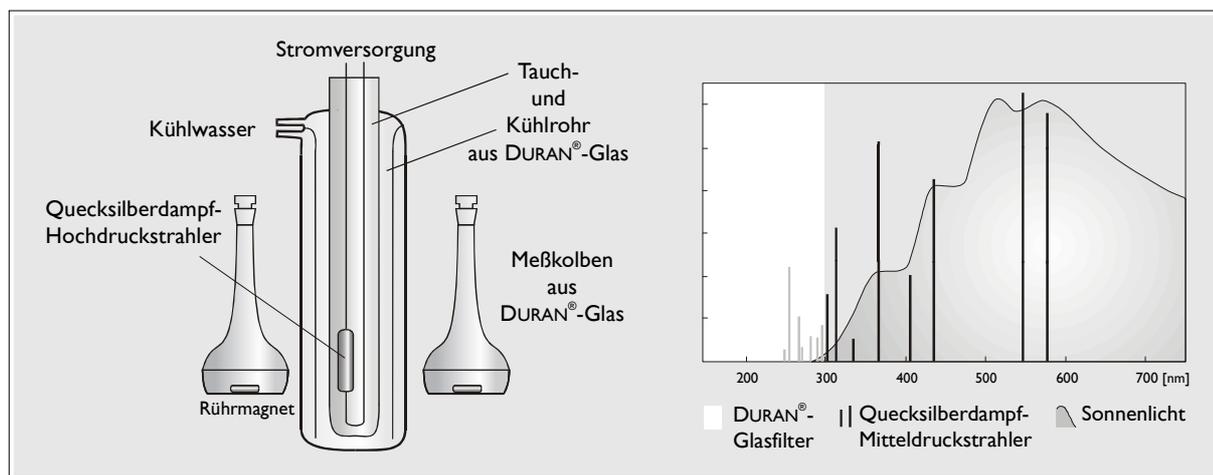


Abbildung 8.2 Belichtungsapparatur (links) und Spektrum eines gefilterten Quecksilberdampf-Mitteldruckstrahlers im Vergleich zum Sonnenspektrum (Zahlenwerte des Linienspektrums aus [115])
Der in dieser Arbeit verwendete **Hochdruckstrahler** unterscheidet sich vom dargestellten **Mitteldruckstrahler** durch **deutlich breitere** Linien.

Das Emissionsspektrum der Lampe weist auch Banden unterhalb 300 nm auf, die durch Verwendung eines Tauch- und Kühlrohrs aus DURAN[®]-Glas ausgefiltert wurden (siehe Abbildung 3.5). Damit wurde ein Emissionsspektrum erreicht, das dem von Sonnenlicht auf der Erdoberfläche nahe kommt. Abbildung 8.2 zeigt rechts das kontinuierliche Sonnenspektrum im Vergleich zum Linienspektrum der gefilterten Lampe. Dabei wird die zur Simulation notwendige gute Übereinstimmung erkennbar. Die etwas höhere, relative Intensität der Lampe zwischen 300 und 400 nm führt gegenüber der Sonnenphotolyse zu einer Erhöhung der **Reaktionsgeschwindigkeit**. Die meisten Photoreaktionen werden nämlich von Licht dieses Wellenlängenbereichs angeregt. Dank der Ausgrenzung der

¹ ansonsten sind UV-Schutzbrille und Kleidung obligatorisch

Wellenlängen unterhalb 300 nm wird es jedoch nicht zu anderen Abbaumechanismen kommen als mit der Sonne [1,105].

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit, insbesondere der höher alkylierten Benzo[*b*]thiophene, musste bei der Belichtung Methanol als Co-Lösungsmittel verwendet werden. Idealerweise sollten umweltrelevante Photolyseexperimente in **wässriger** Lösung erfolgen [2]. Wenn eine zu geringe Löslichkeit dies jedoch nicht zulässt, können sie auch in Mischungen aus Wasser und Acetonitril oder Methanol durchgeführt werden [192]. Diese Lösungsmittel sind nicht nur beliebig mischbar, sie weisen auch sehr ähnliche Refraktionsindizes auf [193]. Außerdem zeigen unpolare organische Verbindungen in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril das gleiche Spektrum wie in Wasser [108].

Pro Simulationsversuch wurde nur eine Verbindung untersucht. Dadurch konnten mehrere Kolben mit dem gleichen Edukt belichtet werden, und eine gegenseitige Kontamination bei der Aufarbeitung wurde vermieden. Die Belichtungslösungen bestanden dabei aus ca. 0,5 mg des Methyl-benzo[*b*]thiophens¹, 20 mL bidestilliertem Wasser und 5 mL Methanol. Bei höher alkylierten Benzo[*b*]thiophenen wurde der Methanolanteil auf 10 oder 15 mL erhöht, sodass die Edukte immer in vollständig gelöster Form eingesetzt wurden. Dies zu erfüllen, ist eine der Hauptforderungen, wenn die **direkte Photolyse** als entscheidender Abbaumechanismus gewünscht wird [106] (siehe Kapitel 3.4). Ein Kolben wurde im Dunkeln aufbewahrt, die Restlichen der Belichtung unterzogen. Ein weiterer enthielt nur Methanol/Wasser und kein Alkyl-benzo[*b*]thiophen. Er diente als Blindlösung, um Systempeaks in der HPLC zu ermitteln. Zudem ließ er nach der Aufarbeitung eventuelle Kontaminationen bei der Extraktion und Derivatisierung in der Gaschromatographie erkennen.

Während der Belichtung wurde allen Kolben in bestimmten zeitlichen Abständen eine Probe entnommen und ohne Vorbehandlung direkt in ein RP-HPLC-System injiziert. Die quantitative Auswertung der dabei erhaltenen Chromatogramme ermöglichte eine grobe Abschätzung von Kinetik und Stoffbilanz der Abbaureaktion. Die Belichtung wurde immer solange durchgeführt, bis noch etwa 10 % der Ausgangsmenge des Eduktes vorhanden waren. Länger sollte nicht belichtet werden, damit nicht nur Endprodukte, sondern auch Primärprodukte, die selbst ebenfalls der Photolyse unterworfen sind, nachgewiesen werden können. Die Belichtungsdauer betrug bei Verwendung einer seit längerem gebrauchten Lampe (*Lampe 1*) zwischen 50 und 150 Stunden, konnte jedoch nach Anschaffung einer neuen Lampe (*Lampe 2*) desselben Typs auf 7 bis 15 Stunden reduziert werden. Mit dieser

¹ 100 µL einer methanolischen Standardlösung mit ca. 5 mg/mL

neuen Lampe wurden nicht nur kürzere Belichtungszeiten, sondern auch bis zu 10 % höhere Ausbeuten beim Hauptabbauprodukt erzielt. Offensichtlich führt eine längere Belichtung zu mehr Nebenprodukten, wobei hier vor allem an Harze [92] oder eine Mineralisierung gedacht wird. Einzelne Kolben wurden vorzeitig aus der Belichtungsapparatur entnommen und sofort aufgearbeitet. So war gewährleistet, dass auch *photolabile* Zwischenprodukte, die während der Belichtung nur in geringen, quasistationären Konzentrationen vorliegen konnten, der GC-Analytik zugänglich waren.

Die Position der Kolben wurde bei jeder Probenahme zyklisch vertauscht, dennoch erfolgte die Belichtung in dieser Apparatur nicht in alle Raumrichtungen mit der gleichen Intensität. Auf die Verwendung eines motorisch betriebenen Karussells wurde aber verzichtet. Durch diese Bemerkungen wird klar, dass der Belichtungsdauer aus **kinetischer** Sicht keine allzu große Bedeutung beigemessen werden kann: Die Geometrie der Belichtungsapparatur und vor allem die Lampenalterung bewirken eine Variation in der Lichtintensität, die einen wesentlich größeren Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit ausübt als die Photolysereaktivität der Eduktmoleküle. Ein Vergleich kinetischer Daten aus den einzelnen Belichtungsversuchen erscheint daher wenig sinnvoll. Da die Kinetik nicht primär Gegenstand dieser Arbeit ist, wird weitgehend auf entsprechende Aussagen verzichtet. Relative Angaben wurden in einem eigens durchgeführten Versuch ermittelt, dessen Ergebnisse am Ende dieser Arbeit aufgeführt sind (siehe Kapitel 13).

Während der Belichtung wurden alle Kolben täglich belüftet, damit trotz geschlossener Gefäße jederzeit genügend Luftsauerstoff vorhanden war. Das Gasvolumen im Kolben beträgt ca. 25 mL. Dies entspricht etwa $0,23 \text{ mmol}^1$ Sauerstoff. 0,5 mg eines Methyl-benzo[b]thiophens entsprechen ca. $3,4 \text{ } \mu\text{mol}$. Damit liegt der Sauerstoff auch ohne regelmäßige Belüftung im 65 fachen Überschuss vor. Zusätzlich gilt zu bedenken, dass die verwendeten Glashohlstopfen nicht gasdicht ausgeführt waren. Die Lösungen wurden mit einem Magnetrührer in Bewegung gehalten, um den Luftaustausch an der Phasengrenze durch eine möglichst große Oberfläche zu erleichtern.

Aufgrund der im Gasraum vorhandenen Luft bleibt die Sauerstoffkonzentration in der Lösung im Verlauf der Belichtung konstant. Sie würde demnach bei einer kinetischen Betrachtung der Abbaureaktion nicht limitierend in Erscheinung treten. Nur in diesem Fall kann man wunschgemäß eine **direkte Photolyse** beobachten, die einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorcht. Die Löslichkeit des Luftsauerstoffs im verwendeten Wasser/Methanol-Gemisch hängt von der Temperatur und der Zusammensetzung des Mediums ab. Zwischen 20 und 40 °C liegt sie bei 8 bis 5,5 mg/L

¹ ergibt sich aus: $0,21 \cdot 25 \text{ mL} / (22,4 \text{ mL} / \text{mmol})$

[194], sie nimmt demnach mit zunehmender Temperatur ab. Damit wird die Bedeutung der Lampenkühlung noch einmal deutlich. Bis zu ungefähr 40 Gew.-% Methanol ist Löslichkeit in etwa so groß wie in reinem Wasser. Bei höheren Anteilen steigt sie proportional auf mehr als das 6-fache an [194]. Dies erklärt sich mit der deutlich besseren Löslichkeit von Luftsauerstoff in Methanol. In 25 mL Belichtungslösung befinden sich also ca. 6 μmol Sauerstoff. Gegenüber dem Edukt ist das fast ein doppelter Überschuss.

Bei der Belichtung ist darauf zu achten, dass die Reaktionsgefäße steril gehalten werden. Deshalb wurden die Glasgeräte vor ihrer Verwendung auf nahezu 400 °C erwärmt. Im ungünstigsten Fall beobachtet man sonst den **biologischen Abbau** statt einer Photolyse: So stellte *Berthou et al.* [43] in einem **Photoabbau**experiment fest, dass methylierte Dibenzothiophene sich der Photooxidation stärker widersetzen als nicht substituierte. Dies ist im Widerspruch zu allgemein anerkannten Ergebnissen [117] und nur erklärbar durch einen bakteriellen Abbau, bei dem bevorzugt die Grundkörper dezimiert werden (siehe Kapitel 2.8). Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen darf jedoch angenommen werden, dass der biotische Abbau aus folgenden Gründen nicht in Erscheinung treten konnte:

- ✓ geeignete Mikroorganismen für den Benzo[*b*]thiophen-Abbau sind äußerst selten
- ✓ die Reaktionslösungen waren während der Belichtung UV-Licht ausgesetzt¹
- ✓ es wurde kein deionisiertes, sondern ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet
- ✓ es wurden keinerlei stickstoff- oder phosphorhaltigen Nährstoffe zugeführt

Im Sonnenlichtversuch wurden jeweils zwei geschlossene Kolben pro Verbindung auf dem Flachdach des Institutsgebäudes auf Aluminiumfolie ausgebreitet und im Zeitraum von Juni bis August bis zu 15 Tage lang belichtet. Auch diese Belichtungslösungen wurden jeweils morgens vor dem Ausbringen belüftet. Nach jedem Belichtungstag wurden sie flüssigchromatographisch untersucht und am Ende der Belichtung in üblicher Weise aufgearbeitet.

¹ allerdings nur mit Wellenlängen über 300 nm

8.3 Umkehrphasen-Hochleistungs-Flüssigchromatographie

Eine gute Möglichkeit, die Bildung polarer Produkte während der Belichtung zu verfolgen, besteht in der Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie (RP-HPLC). Von *Umkehrphase* spricht man, wenn die stationäre Phase weniger polar ist als die mobile Phase. Wie sehr häufig in der RP-HPLC, wird auch in dieser Arbeit als stationäre Phase ein octadecylsilan-modifiziertes Kieselgel verwendet, die deshalb auch als RP-18-Material bezeichnet wird.

Die Substratmoleküle werden in der RP-HPLC umso stärker retardiert, je weniger sie im Laufmittel löslich sind, also je ausgeprägter ihr *solvophober* Charakter ist. Sie werden dann quasi aus dem Laufmittel verdrängt und zum Aufenthalt in der stationären Phase gezwungen, wo entsprechende, lipophile Wechselwirkungen ausgebildet werden [195,196]. Polare Moleküle eluieren demzufolge schneller als weniger polare. Man kann die Solvophobie der Substratmoleküle insgesamt verringern, indem man mischbare Lösungsmittel mit etwas geringerer Polarität zum polarsten Laufmittel gibt, also z.B. Methanol oder Acetonitril zu Wasser. Infolgedessen verkürzen sich die Retentionszeiten aller Komponenten.

Die RP-HPLC besitzt also günstige Voraussetzungen, um polare Moleküle in wässrigen Proben zu erfassen und zu trennen:

- ✓ In der RP-HPLC können wasserhaltige Elutionsmittel verwendet werden. Somit stellt die direkte Injektion wässriger Proben kein Problem dar. Man kann damit auf jegliche Aufarbeitungsschritte verzichten und die Produktbildung unmittelbar während der Belichtung verfolgen.
- ✓ Vorteilhaft hinsichtlich des Zeitaufwands erweist sich auch, dass hierbei polare Substanzen früher eluieren als unpolare. Da mögliche Produkte erwartungsgemäß polarer sind als das Edukt, sind sie immer am Anfang des Chromatogramms zu erwarten, während die nahezu unpolaren alkylierten Benzo[*b*]thiophene in der Regel das Ende des Chromatogramms markieren.

Durch die direkte, diskontinuierliche Injektion von Proben in das HPLC-System (Gerätedetails: siehe Anhang HP1050) war es möglich, den Reaktionsverlauf während der Belichtung zu verfolgen. Dies bedeutete, dass einerseits das allmähliche Verschwinden des Eduktes, aber auch das eventuell kurzzeitige Erscheinen von Zwischenstufen verfolgt werden konnte. Letztere gehen weitere Photoreaktionen ein, um stabilere Produkte zu bilden. Deshalb wurden Proben mit erkennbaren, mittelpolaren Zwischenprodukten

vorzeitig der Belichtung entzogen und sofort extrahiert. Die Belichtung der übrigen Kolben wurde erst abgebrochen, wenn die Eduktkonzentration auf unter 10 % ihrer Ausgangsgröße abgenommen hatte.

Der eingesetzte UV-spektrometrische Detektor arbeitete mit einem Deuteriumstrahler, dessen Emissionswellenlänge im Bereich von 190 - 600 nm zeitgesteuert variiert werden konnte (VWD¹). Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Wasser und Methanol verwendet, dessen isokratische Zusammensetzung so gewählt wurde, dass das jeweilige Edukt bei einer Retentionszeit (RT²) von 10 bis 15 min eluierte. Zumindest primäre Abbauprodukte ließen sich unter diesen Bedingungen genügend gut auflösen. Stark polare Verbindungen eluierten allerdings in der Durchflusszeit des Systems, ionische Spezies sogar noch früher. Die Durchflusszeit ist die Zeit, die benötigt wird, um eine *Inertsubstanz* zu eluieren. Inertsubstanzen bilden keine Wechselwirkungen zur stationären Phase aus und halten sich deshalb praktisch ausschließlich in der mobilen Phase auf. Eine häufig verwendete Inertsubstanz in der RP-HPLC ist Thioharnstoff [197,198]. Aufgrund seiner geringen Molekülgröße, seiner hohen Polarität und seiner ausreichend guten UV-Absorption ist er prädestiniert und anorganischen oder organischen Salzen vorzuziehen [198]. Dass stark acide und damit elektrisch geladene Verbindungen noch vor der Durchflusszeit eluieren, wird dadurch erklärt, dass sie wegen ihrer starken Solvathülle nicht in alle Poren eindringen können und somit kürzere Laufstrecken zurücklegen [197]. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von *ausgeschlossenen Komponenten* [199].

Die geringe Dauer eines chromatographischen Laufs gestattete es, alle Proben eines Belichtungsversuchs während weniger Stunden je zweimal zu vermessen. Die Verwendung eines Laufmittelgradienten wurde zwar erprobt, sie erwies sich jedoch als wenig vorteilhaft: Die Zeitdauer der Regeneration zwischen zwei Chromatogrammen war zu lange und wog den minimalen chromatographischen Vorteil einer besseren Auftrennung der polaren Komponenten nicht auf. Problematisch war zunächst auch die offensichtlich zu geringe Reinheit des verwendeten Wassers. Es stammte aus einer Aufbereitungsanlage, die auf minimalen Elektrolytgehalt optimiert war, dafür schien jedoch die organische Kontamination nicht unerheblich zu sein. Bei einem Gradienten wird zu Beginn ein relativ geringer Methanolanteil verwendet, der im Verlauf des Chromatogramms langsam erhöht wird. Auf diese Weise können polare Verbindungen getrennt werden, während die unpolaren Komponenten trotzdem innerhalb akzeptabler Zeitgrenzen eluieren. Leider wird bei sehr geringem Methanolgehalt auch jegliche Verunreinigung im Laufmittel am

¹ *engl.*: variable wavelength detector

² *engl.*: retention time

Säulenanfang aufgehalten. Die Verunreinigungen eluieren erst wieder mit zunehmendem Methanolgehalt und erscheinen im Chromatogramm als Basislinienanstieg oder als Ansammlung mehr oder minder gut aufgelöster Peaks.

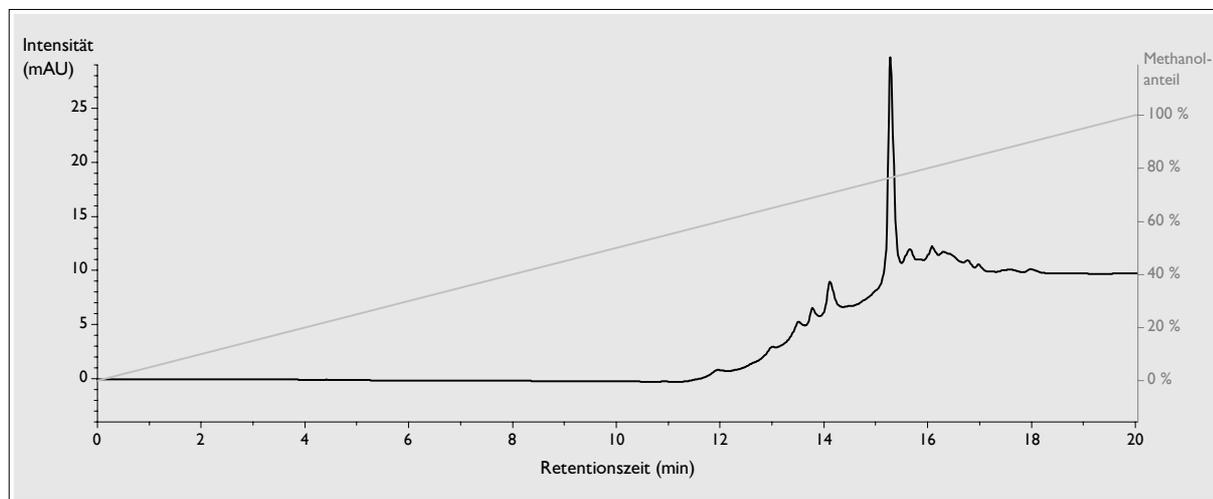


Abbildung 8.3 Verunreinigungen im verwendeten, deionisierten Wasser

zur „Anreicherung“ wurde 15 min lang ein Laufmittel der Zusammensetzung 100/0 Wasser/Methanol gefahren, anschließend Gradientenelution mit folgenden Bedingungen: HP1050; Gradient: innerhalb 20 min von 0 % auf 100 % Methanol; Detektorwellenlänge: 230 nm

Dieser Vorgang ähnelt einer Festphasenextraktion, wobei hier die Kartusche durch die HPLC-Säule ersetzt ist. Leider brachte auch die Verwendung von bidestilliertem Wasser oder Methanol eines anderen Herstellers keine Verbesserung, sodass die Kontamination der Laufmittel möglicherweise im HPLC-System selbst erfolgte. Denkbar wäre sie zum Beispiel im Online-Entgaser, der zu diesem Zeitpunkt fabrikneu war. Aufgrund dieser Störkomponenten wurde auf die Verwendung eines Gradienten verzichtet.

Die Wellenlänge des UV-Detektors wurde über eine Zeittabelle gesteuert: Bis kurz vor der Durchflusszeit, also von 0 bis 2,2 min, wurde mit 210 nm detektiert. Das entspricht dem Absorptionsmaximum von 1-Ring-Aromaten wie zum Beispiel den Sulfobenzoesäuren, die als *vorläufige Endprodukte* erwartet wurden. Kleinere Wellenlängen konnten aufgrund der Eigenabsorption des Laufmittels Methanol nicht verwendet werden. Von 2,2 min bis zum Ende des Chromatogramms wurde mit 225 nm detektiert, dem Absorptionsmaximum der Alkyl-benzo[b]thiophene.

Die Aufnahme solcher Chromatogramme erlaubte es, bereits während der Belichtung zu beurteilen, wie weit der Abbau schon fortgeschritten war. Ihre vollständige quantitative Auswertung ermöglichte zudem eine grobe Abschätzung der Kinetik und Stoffbilanz einer Abbaureaktion.

Wegen ihrer stark sauren funktionellen Gruppen koeluierten viele Abbauprodukte zu Beginn des Chromatogramms. Deshalb konnten bei einer Quantifizierung nur Summenbestimmungen erfolgen. Identifizierungen durch Vergleich von Retentionsdaten waren mit diesem System sogar völlig unmöglich. Eine weitgehende Trennung der stark polaren Abbauprodukte konnte mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie erreicht werden [188]. Bei aciden Analyten wäre zunächst auch denkbar, das Laufmittel in der RP-Chromatographie mit einem geeigneten Puffer auf stark sauer einzustellen. Dadurch wird die Ionendissoziation unterdrückt, was letztlich eine stärkere Retention der undissoziierten Moleküle erwarten lässt. Dies funktioniert jedoch nicht bei den stark aciden Sulfonsäuren, da die hierzu notwendigen, niedrigen pH-Werte bereits das Säulenmaterial hydrolytisch schädigen [199].

8.4 Ionenpaarchromatographie

Mit dem Begriff *Ionenpaar* beschreibt man eine Spezies, die während der Trennung gebildet wird und aus zwei Ionen gegensätzlicher Ladung besteht [199]. Das Ionenpaar besitzt also keine elektrische Nettoladung, wodurch es deutlich weniger polar ist als seine Bestandteile. Zur Trennung negativ geladener Analyten wird ein lipophiles Kation als *Modifier* zugegeben.



Häufig kommen hierfür Tetraalkylammonium-Verbindungen zum Einsatz [200–202]. Entsprechend den experimentellen Bedingungen ergeben sich unterschiedliche Trennmechanismen. Ist die Ladung des Modifiers durch organische Reste abgeschirmt, wird er weitgehend an der stationären Phase adsorbiert und ändert dadurch deren Eigenschaften. In diesem Fall liegt quasi eine Ionenaustauschersäule vor. Tatsächlich spricht man in diesem Zusammenhang auch von „flüssigen Ionenaustauschern“ [188]. Bei weniger guter Abschirmung befindet sich der Modifier hingegen überwiegend in der mobilen Phase und es kommt zu einem völlig anderen Trennmechanismus. Das Retentionsverhalten ergibt sich dann eher aus der Verteilung des wenig polaren Ionenpaares zwischen der stationären und der mobilen Phase [188]. In der Realität wird ein Trennmechanismus resultieren, der irgendwo zwischen den geschilderten Grenzfällen liegt [200,202]. Das Retentionsverhalten wird also von der Art des Modifiers, aber auch von dessen Konzentration geprägt [199].

Da Sulfonsäuren im nichtmodifizierten Laufmittel keine Retention erfahren, muss ein stark hydrophobes Gegenion verwendet werden. Auf diese Weise wird das gebildete Ionenpaar selbst genügend hydrophob, um stärker retardiert zu werden. Entscheidend für

eine erfolgreiche Anwendung der IPC ist außerdem, dass das Laufmittel auf einen pH-Wert eingestellt wird, bei dem die zu trennenden Säuren vollständig dissoziiert sind.

Für die Untersuchung wurde eine gewöhnliche RP18-Säule verwendet, das ebenfalls isokratische Laufmittel jedoch entsprechend modifiziert: 5 mM wässrige Tetrabutylammonium-dihydrogenphosphat-Lösung wurde mit einem 5 mM Phosphatpuffer auf pH 7 eingestellt. 40, 50 oder 60 % (v/v) dieser Lösung (TBA-Puffer) ergaben dann zusammen mit dem Methanol das IPC-Laufmittel. Die Konzentration für den TBA-Puffer wurde hier bewusst so gering wie möglich gehalten, obwohl häufig etwas höhere Werte, wie z.B. 25 mM, empfohlen werden [203]. Nur so konnten Salzablagerungen am Pumpenkopf aufgrund der nicht vorhandenen Kolbenhinterspülung vermieden werden.

Prinzipiell sollte es möglich sein, die RP-HPLC standardmäßig durch die IPC zu ersetzen. Die Verwendung eines Gradienten würde es dann erlauben, alle Komponenten, von den sauren Abbauprodukten bis zum unpolaren Edukt, in einem Chromatogramm abzubilden. Tatsächlich gelang es, mit einem Gradientenprogramm folgende vier Verbindungen innerhalb eines 22 min langen Chromatogramms zu trennen: 2-Sulfobenzoesäure, 4-Toluensulfonsäure, Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure und 2-Methyl-benzo[b]thiophen. Zwei dieser Verbindungen wurden beim 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau erwartet, die 4-Toulen-sulfonsäure stand exemplarisch für eine beliebige weitere aromatische Sulfonsäure. Die Laufmittelzusammensetzung wurde wie folgt programmiert: 0-5 min 70/30, in 5 min auf 20/80, für 6 min halten, in 3 min wieder auf 70/30 und 3 min halten (alle Mengenangaben in % (v/v) TBA-Puffer/MeOH). Höhere Methanolanteile waren nicht praktikabel, weil die Regeneration für den nächsten Lauf zu lange dauerte. Trotz der gelungenen Trennung war das Chromatogramm problematisch:

- ✓ Auch hier traten die aus der RP-HPLC bekannten Verunreinigungen des Laufmittels auf, wenn der Methanolanteil erhöht wurde.
- ✓ Infolge des raschen Wechsels der Laufmittelzusammensetzung war ein Basisliniendrift feststellbar.
- ✓ Die Basislinie zeigte sich des Öfteren sehr unruhig, was wiederum entsprechend lange Regenerationszeiten mit sich brachte.
- ✓ Eine permanente Verwendung des TBA-Puffers war teuer.
- ✓ Es kam zu einer starken Belastung der Pumpenköpfe durch Salzablagerungen im Bereich des Kolbenhubs. Diese hätten nur durch eine Kolbenhinterspülung beseitigt werden können, mit der die verwendete Pumpe jedoch nicht ausgestattet war.

Alle diese zum Teil systemimmanenten Nachteile sprachen letztlich gegen den routinemäßigen Einsatz der IPC. Sie wurde jedoch sehr wohl bei Quantifizierungen der aciden Abbauprodukte herangezogen.

Die Untersuchung des Benzo[*b*]thiophen-Abbaus machte deutlich, dass Verbindungen aus dem **gesamten** Polaritätsbereich zu erfassen sind: vom nahezu unpolaren, aromatischen Edukt bis zur stark polaren Sulfobenzoesäure. Für eine Identifizierung mittels Gaschromatographie könnten die mittelpolaren Produkte und das Edukt nahezu quantitativ extrahiert werden, die stark polaren Verbindungen ließen sich jedoch kaum aus dem Wasser extrahieren. Bei den Sulfonsäuren wäre dies sogar dann unmöglich, wenn die wässrige Phase vor der Extraktion angesäuert würde. Auch eine Festphasenextraktion ist für diese Art von Analyten weniger geeignet [179]. Deshalb wurde bei ihnen gänzlich auf eine Extraktion verzichtet und ein Verfahren entwickelt, das es erlaubte, solche Verbindungen trotz wässrigem Medium gaschromatographisch zugänglich zu machen: In einem ersten Schritt werden weniger polare und damit extrahierbare Komponenten erfasst, so zum Beispiel das jeweilige Edukt und primäre Abbauprodukte. Im zweiten Schritt wird dann das wässrige Medium destillativ entfernt. Der Rückstand stark polarer, acider Produkte wird schließlich nach einer Derivatisierung gaschromatographisch untersucht.

8.5 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Gaschromatographie weist gegenüber der Flüssigchromatographie einige wesentliche Vorteile wie höhere Auflösung und Selektivität auf. In vorliegendem Fall kommt hinzu, dass nur in der Gaschromatographie strukturaufklärende Detektoren (GC-MS, GC-AED) zur Verfügung standen. Es ist deshalb unumgänglich, die Proben für dieses Verfahren aufzuarbeiten: Zunächst muss das Lösungsmittel gewechselt werden, denn wässrige Proben dürfen in der Regel nicht direkt auf die GC-Säule aufgebracht werden. Sie würden die chemisch gebundene stationäre Phase hydrolysieren und damit die Trennsäule irreversibel schädigen. Damit auch Abbauprodukte geringer Konzentration nachgewiesen werden können, muss man zudem aufkonzentrieren. Die daraus resultierenden Forderungen konnten mit einem Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren erfüllt werden. Es wurde bereits erwähnt, dass bei der Photolyse Produkte mit polaren funktionellen Gruppen entstehen. Je nach Einfluss dieser Gruppen auf die Eigenschaften des Gesamtmoleküls musste dieses bevorzugt in der wässrigen Phase oder im Extrakt zu finden sein. Beide Phasen wurden deshalb getrennt voneinander untersucht.

Direkt nach der Belichtung wird jede Lösung mit dreimal 10 mL Dichlormethan unter vorsichtigem Schütteln extrahiert. Letzteres ist notwendig, da die Extraktionsgemische zum Teil sehr stark zur Schaumbildung neigen. Dies kann als Hinweis auf grenzflächenaktive Abbauprodukte gewertet werden. Gestützt wird diese These durch die Beobachtung, dass belichtete Methanol/Wasserlösungen ohne das Alkyl-benzo[b]thiophen diese Schaumbildung nicht zeigen. Manchmal ist der gebildete Schaum äußerst stabil und langlebig, sodass die angestrebte Phasentrennung stark erschwert wird. In solchen Fällen ist es ratsam, den Schütteltrichter an den Rotationsverdampfer zu koppeln und das noch vorhandene Zweiphasensystem unter schwachem Wasserstrahlvakuum (0,7 bar) bei Raumtemperatur leicht einzuengen. Durch das Verdampfen des Dichlormethans zerfällt der Schaum, und man erhält wieder eine klar definierte Phasengrenze. Die vereinigten organischen Extrakte werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bei 25–30 °C Badtemperatur und 0,6–0,7 bar Wasserstrahlvakuum¹ bis auf 5–10 mL eingengt. Anschließend wird die Lösung sukzessive in ein GC-Vial² überführt, das in einem auf 25–30 °C temperierten Aluminiumblock steht. Dort wird mittels Stickstoffstrom bis auf 1,5 mL aufkonzentriert. Diese Lösung wird mit 1 mL Toluol versetzt und erneut auf 1,5 mL eingengt. Durch den Wechsel des Lösungsmittels werden bessere Aufgabenbedingungen für die Splitlos- und On-Column-Injektion in der Gaschromatographie erhalten. Die Probe enthält noch geringe Mengen Dichlormethan, um eine ausreichende Löslichkeit für polare Verbindungen zu gewährleisten. Das Einengen im Stickstoffstrom erfolgt mit einer im Eigenbau entstandenen Apparatur, bei der gleichzeitig bis zu vier Proben mit einzeln kontrollierbaren Gasströmen überspült werden können.

Im Gegensatz zu früheren Experimenten [177] wurde diesmal bei der Extraktion ganz bewusst darauf verzichtet, die Belichtungslösung anzusäuern. Dadurch war es möglich, die wässrige Phase nach der Extraktion nochmals in der RP-HPLC zu untersuchen. Anhand der fehlenden Peaks im Chromatogramm war zu erkennen, welche Komponenten extrahierbar waren. Außerdem sollte die Probe bis zur Trockene eingengt werden, bevor sie derivatisiert wurde. Dabei hätte sich ein Säurezusatz störend ausgewirkt: Eine hohe Säurekonzentration kann zum Beispiel das Produktspektrum verändern. Auch die Zugabe eines anorganischen Salzes, das organische Verbindungen aus der wässrigen Phase verdrängen könnte („Aussalzen“), wäre spätestens beim Einengen problematisch.

Es musste sichergestellt sein, dass bei diesem Verfahren nur minimale Substanzverluste auftreten, damit auch sehr geringe Menge an Abbauprodukten zuverlässig identifiziert werden konnten. Deshalb wurde dieses Aufbereitungsverfahren auf seine

¹ oder bei 35 °C im Stickstoffstrom, was Parallelbetrieb mehrerer Proben erlaubt

² 2 mL-Probenfläschchen, geeignet für automatische Probengeber

Wiederfindungsraten bezüglich des Eduktes und einiger extrahierbarer Abbauprodukte untersucht. Aus Vorversuchen zum Abbau des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophens war bekannt, dass hierbei eine Oxidation an der Methylgruppe erfolgt. Dabei werden das 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen und die Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure gebildet. Beim Benzo[*b*]thiophen-Abbau war außerdem ein 2,3-Chinon beobachtet worden, das aus einer Oxidation am Thiophenringsystem stammt. Mittels Benzo[*b*]thiophen als internem Standard, das nach der Extraktion zugegeben wurde, konnten nach einigen verbessernden Modifikationen folgende Wiederfindungsraten erzielt werden: 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen 95 % (± 3 %), 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen 96 % (± 4 %), Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon 90 % (± 4 %) und Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure 87 % (± 5 %). Die wässrige Phase war mit einer entsprechenden Menge 2-Sulfobenzoesäure versetzt worden, um den bei realen Belichtungslösungen vorherrschenden niedrigen pH-Wert von 4 zu erzielen. Deshalb wurde die Carbonsäure in Form ihres Methylesters extrahiert. Dennoch zeigte sie und das Chinon aufgrund ihrer guten Wasser-/Methanol-Löslichkeit eine leicht erhöhte Verlustrate. Bei der Säure können Moleküle, die nicht verestert sind, in der wässrigen Phase verbleiben. Beim Chinon entstehen Verluste, weil es in Wasser hydrolysiert wird unter Bildung der aciden (2-Mercapto-phenyl)-glyoxylsäure (siehe Kapitel 5.1.2). Tatsächlich konnten beide Verbindungen mit der RP-HPLC in der verbliebenen wässrigen Phase nachgewiesen werden, sodass sich die Vermutung einer ineffektiven Extraktion bestätigte.

8.6 Derivatisierung mit Diazomethan

Die nach der Extraktion verbliebenen wässrigen Phasen wurden wie folgt weiterbehandelt:

Jede Lösung wird im 100 mL-Weithals-Kolben am Rotationsverdampfer bei 40 °C Badtemperatur unter Wasserstrahlvakuum so weit eingengt, bis sich das bei der Extraktion verwendete Dichlormethan komplett verflüchtigt hat. Dann wird eine Probe entnommen und in die RP-HPLC injiziert, um nachträglich zu erkennen, welche Verbindungen extrahiert werden konnten und welche nicht. Anschließend wird zunächst bis auf 1 mL, nach Überführung des Rückstandes in ein Zentrifugenglas bis zur Trockene eingengt. Letzteres kann unter den genannten Bedingungen am Rotationsverdampfer oder im Stickstoffstrom bei 50 °C Badtemperatur erfolgen. Es wird angenommen, dass die interessierenden Verbindungen stark polar bzw. ionisch sind. Deshalb darf das Verdampfen des Wasser/Methanol-Gemisches als weitgehend verlustfrei betrachtet werden.

Voraussetzung für die Chromatographierbarkeit einer Substanz in der GC ist einerseits ihre thermische Stabilität [204] und andererseits ihre Flüchtigkeit: Nur genügend flüchtige

Verbindungen können in der Gasphase transportiert werden. Der Dampfdruck kann zwar durch Temperaturerhöhung vergrößert werden, dabei sind jedoch wegen der thermischen Stabilität sowohl der Verbindung als auch der stationären Phase obere Temperaturgrenzen vorgegeben. Es besteht nun die Möglichkeit, Komponenten, die diese Voraussetzungen nicht erfüllen, durch gezielte chemische Veränderungen der Gaschromatographie zugänglich zu machen. Man spricht in diesem Fall von *Derivatisierung* und meint damit das chemische Modifizieren bestimmter funktioneller Gruppen in einem Molekül [200]. Im vorliegenden Fall muss eine Substanz mit niedrigem Dampfdruck in ein Derivat mit höherem Dampfdruck umgewandelt werden, sodass sie unzersetzt in die Gasphase überführt werden kann.

Es wurde angenommen, dass bei der Photolyse überwiegend Phenole, Carbon- und Sulfonsäuren als Abbauprodukte gebildet werden, deren Flüchtigkeit zu gering ist, um innerhalb praktikabler Zeiträume und vorgegebener Temperaturgrenzen von der Säule zu eluieren. Für Phenole wird zur Erhöhung der Flüchtigkeit eine Silylierung [205] oder Alkylierung [206] empfohlen. Carbonsäuren werden üblicherweise silyliert [207] oder verestert [208,209]. Eine Silylierung mit Trimethylchlorsilan/Hexamethyldisilazan in Pyridin [210,211] war wenig Erfolg versprechend [177]. Erst eine Alkylierung/Veresterung mit Dimethylsulfat [209,212] zeigte, dass eine *Methylierung* die Methode der Wahl ist, um die Flüchtigkeit genügend stark zu erhöhen. Die Retentionszeiten wurden dabei näherungsweise halbiert, bezogen auf den Wert der jeweiligen Ausgangsverbindung. Allerdings waren die Ausbeuten nicht hoch genug. Bei der Derivatisierung wurde eine nahezu quantitative Umsetzung angestrebt, damit eine anschließende Bestimmung der Analyten möglich wurde. Insbesondere bei Sulfonsäuren lag die Ausbeute jedoch unter 50 %. Aromatische Sulfonsäuren gehören zu den stärksten organischen Säuren, was die Derivatisierung dieser Verbindungen sehr erschwert. Sie gelingt deshalb nur mit den reaktivsten Reagenzien, wie z. B. Diazomethan [213]. Zudem sind die entstehenden Ester hydrolyseempfindlich [212].

Für die anstehende Derivatisierung wurde deshalb ein Verfahren mit Diazomethan entwickelt, das genügend hohe Ausbeuten, geringe Reaktionszeiten, eine leichte Aufarbeitung und milde Reaktionsbedingungen in sich vereinte. Außerdem bestand hierbei nur eine geringe Bildungstendenz für nichtflüchtige Nebenprodukte und man profitierte von einer hohen Selektivität bezüglich der funktionellen Gruppen [214,215]. Diazomethan ist zwar durch eine einfache Synthese darstellbar, aufgrund seiner erheblichen Toxizität¹, seiner carcinogenen Wirkung und seines explosiven Charakters sind jedoch gewisse Vorsichtsmaßnahmen zu treffen: Dazu zählen ein geschlossener, gut ziehender Abzug,

¹ verursacht Ödeme und reizt die Atemwege

Schutzglas, Arbeiten nur im Mikromaßstab sowie Vermeidung von scharfen Kanten an allen Glasgeräten [213,214]. Eine der ersten Darstellungen mit DIAZALD® (N-Methyl-N-nitroso-toluen-4-sulfonamid) in einer gewöhnlichen Destillationsapparatur führte trotz angeschmolzener Glasgeräte prompt zu einer Explosion. Deshalb wurde nach einer Alternative gesucht, die die geforderten Bedingungen erfüllte und sicheres Arbeiten erlaubte: Eine solche liegt im MNNG-Diazomethan Kit von ALDRICH® vor [216,217], die in Abbildung 8.4 dargestellt ist. Damit lassen sich kleinste Menge Diazomethan (bis zu 1 mmol) aus 1-Methyl-3-nitro-1-nitrosoguanidin (MNNG) darstellen. MNNG ist giftig, stark hautreizend, er wirkt mutagen und steht im Verdacht, krebserregend zu wirken [217]. Der Vorteil der Apparatur liegt darin, dass man während der Darstellung in einem gasdicht verschlossenen System arbeitet, aus dem das Diazomethan nicht entweichen kann. Außerdem verzichtet man hierbei auf den Destillationsschritt, was die Gefahr einer Explosion drastisch verringert [215].

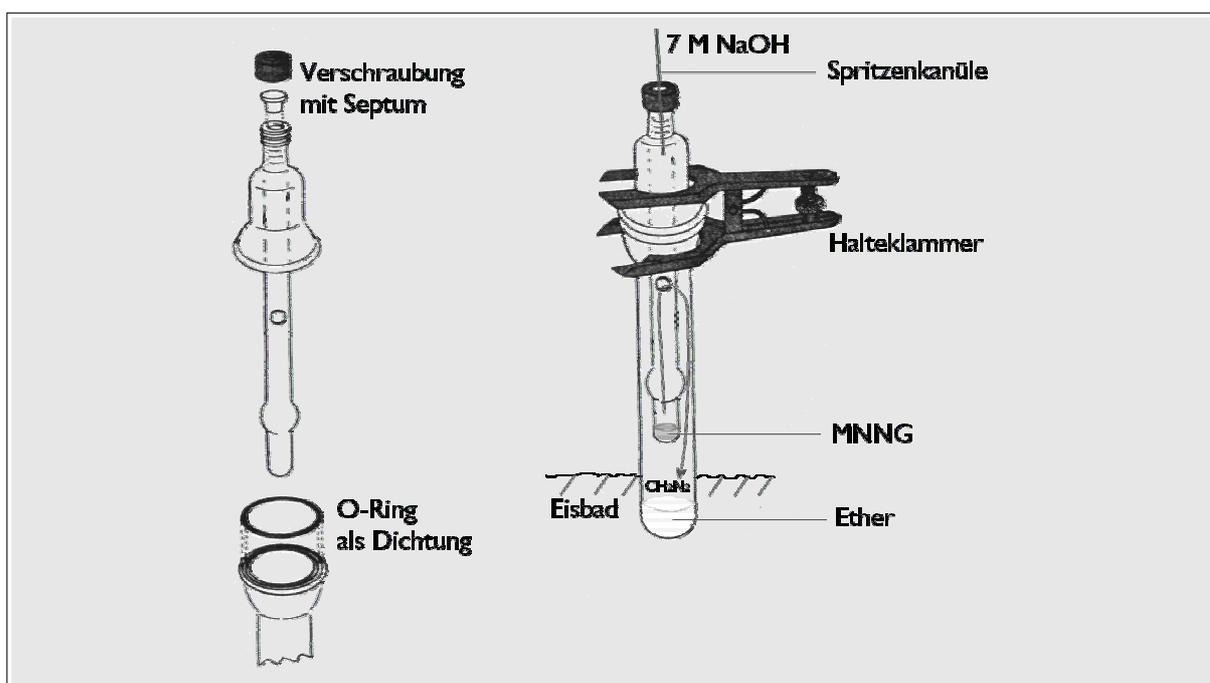


Abbildung 8.4 Diazomethangenerator der Firma ALDRICH® [216]

Die innere Röhre dieser Apparatur wird mit MNNG befüllt und oben mit einem Septum verschlossen. Durch Zugabe von Natronlauge entsteht Diazomethan, das durch eine Öffnung in den äußeren Bereich gelangt und dort vom vorgelegten Diethylether aufgenommen wird. Die kugelige Ausbuchtung der inneren Röhre verhindert das Hochsteigen beim Aufschäumen des Reaktionsgemisches unmittelbar nach Zugabe der Lauge.

Der Darstellung liegt ein Reaktionsmechanismus zugrunde, der in Abbildung 8.5 wiedergegeben wird:

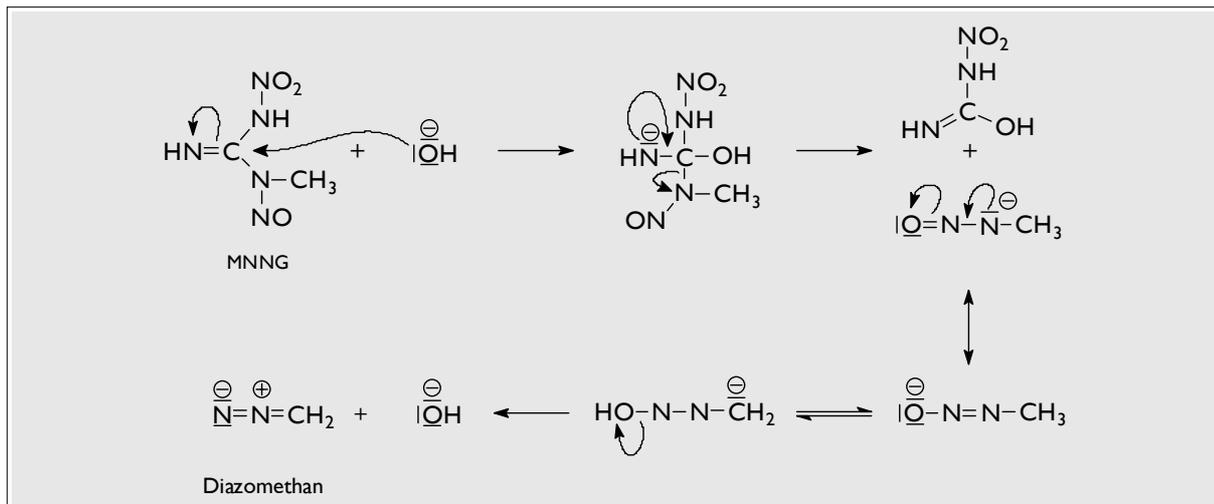


Abbildung 8.5 Darstellung von Diazomethan aus 1-Methyl-3-nitro-1-nitroso-guanidin (MNNG)

Die Darstellungsvorschrift lautete folgendermaßen:

Die innere Röhre wird über einen Trichter mit 150 mg MNNG befüllt, was einer ungefähren Füllhöhe von 6 mm entspricht. Dann werden 0,5 mL Wasser zugegeben, das die lokal auftretende Reaktionswärme aufnehmen und gleichmäßig verteilen soll. Im äußeren Gefäß werden 5 mL Diethylether vorgelegt. Beide Geräteteile werden beim Zusammenfügen mit einem O-Ring abgedichtet und mit einer Halteklammer fixiert. Die obere Öffnung wird mit Septum und Schraubkappe verschlossen. Das Unterteil wird mittels Eisbad abgekühlt. Durch die Rekondensation des Ethers entsteht in der Apparatur ein kleiner Unterdruck. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass während der Reaktion kein Diazomethan nach außen dringen kann. Nach 20-minütiger Abkühlung wird 1 mL gesättigte Natronlauge (7 M) mit einer Spritze (sehr enge Kanüle: No. 22) tropfenweise zugegeben. Dabei wird jedes Mal solange gewartet, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 1 Tropfen in 30 sec.). Zwischen den Injektionen wird die Spritze entfernt, weil der vorherrschende Unterdruck sonst unkontrolliert Natronlauge ansaugt. Die Ethervorlage färbt sich mit zunehmender Reaktionsdauer kräftig gelb. Nachdem das MNNG komplett abreagiert hat, verbleibt die Apparatur für weitere 45 min im Eisbad. Eventuell entweicht beim anschließenden Abnehmen des Septums ein Gasgemisch aus Ether und Diazomethan. Dies ist bedingt durch einen Überdruck, der sich aufbaut, sobald die Vorlage mit Diazomethan gesättigt ist.

Diese Diazomethanlösung wird nun auf die teilweise festen Rückstände der eingengten wässrigen Phasen gegeben, die von den Belichtungslösungen verblieben sind. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang, dass eventuell verbliebene Reste von Wasser oder Methanol unter den gegebenen Bedingungen nicht mit Diazomethan reagieren: Wasser ist zu wenig

acide und aliphatische Alkohole würden erst nach Zugabe katalytischer Acidifizierungsmittel reagieren, wie zum Beispiel Bortrifluorid [214,218]. Selbst eventuell vorhandene Ketone stören nicht die selektive Veresterung im Molekül [214], obwohl sie prinzipiell mit Diazomethan reagieren können [218].

Die Zentrifugengläser mit den Rückständen werden im Eisbad kühl gehalten und mit 1 mL der etherischen Diazomethanlösung versetzt [219]. Während sie danach für ca. 30 min im Eisbad verbleiben, werden sie mit Glashohlstopfen verschlossen. Das Abkühlen und Verschließen verhindert ein vorzeitiges Entweichen des Diazomethans. Ersteres unterdrückt zudem die Bildung von Nebenprodukten durch freigesetzte Carbene. Nach weiteren 30 min bei Raumtemperatur und entferntem Stopfen wird in ein GC-Vial überführt. Nach Zugabe von 1 mL Toluol wird bei 25–30 °C erneut auf gut 1 mL eingengt. Auf diese Weise werden das Diazomethan und der Ether aus der Lösung entfernt. Mit Toluol als Lösungsmittel erreicht man optimale Aufgabelbedingungen für die Gaschromatographie.

Zunächst war der Rückstand der wässrigen Phase direkt in der äußeren Röhre des Diazomethan Kits vorgelegt worden, damit das entstandene Reagenz unmittelbar nach der Bildung verbraucht wurde. Dies war jedoch sehr zeitaufwendig, denn der ganze Darstellungsprozess musste für jede einzelne Probe komplett wiederholt werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Menge an Diazomethan in 1 mL der etherischen Lösung groß genug war, um die vorgelegte Menge quantitativ zu methylieren. Dadurch konnten pro Ansatz jeweils vier Proben gleichzeitig derivatisiert werden. Bei Einsatz von 1 mmol MNNG und einer angenommenen Ausbeute von 60 % [216] sind pro mL mindestens 150 μmol Diazomethan enthalten. Demgegenüber stehen aber nur 3 μmol an ursprünglich eingesetztem Alkyl-benzo[*b*]thiophen, also ein 50-facher Überschuss. Die Ausbeute der Reaktion hängt allerdings ganz wesentlich davon ab, wie gut das Diazomethan im vorgelegten, kalten Ether gesammelt werden kann. Die Effizienz des Methylierungsschritts wurde anhand verschiedener Carbon- und Sulfonsäuren näher untersucht: 4-Toluensulfonsäure, 2-Sulfobenzoessäure, Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure und Benzoessäure. Als die Säuren in Wasser/Methanol gelöst und mit der etherischen Diazomethanlösung überschichtet wurden, ergaben sich Ausbeuten von 60 (Benzoessäure) bis 90 % (Sulfonsäuren). Wurden die freien Säuren jedoch direkt mit der Diazomethanlösung aufgenommen, lagen sie bei 95 – 100 %. Die Ausbeuten wurden am GC-AED bestimmt. Im Gegensatz zu den freien Säuren waren alle Methylester problemlos GC-gängig. Sie zeigten sogar symmetrische Peaks, wie man es nur bei un- bis mittelpolaren Verbindungen erwartet. Die Quantifizierung der Ester erfolgte über eine

verbindungsunabhängige Kalibrierung (CIC¹) auf der Kohlenstoff-Spur. Dabei wurde Benzoessäuremethylester als externer Standard verwendet. Ähnliche Ausbeuten wurden übrigens auch in einer gleichartigen Untersuchung mit verschiedensten Carbonsäuren erzielt [215].

Auch der zweite Teil des Aufarbeitungsverfahrens sollte nun auf seine Wiederfindungsraten hinsichtlich einiger zu erwartender Produkte untersucht werden: Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure und 2-Sulfobenzoessäure waren bereits aus Vorversuchen als Produkte des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbaus bekannt. 4-Toluensulfonsäure diente als Modellschubstanz für weitere Sulfonsäuren. Diese Komponenten wurden in Wasser/Methanol gelöst und gemäß dem in Kapitel 8.6 beschriebenen Verfahren eingengt und derivatisiert. Für die Sulfonsäuren lagen die Wiederfindungsraten bei über 96 %, die Carbonsäure zeigte mit 86 % (± 6 %) gewisse Verluste. Dies war vermutlich auf den Einengungsschritt zurückzuführen: Von der vorhandenen Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure wurde immer wieder ein gewisser Teil methyliert, weil Methanol und katalytisch wirkende Sulfonsäuren in der Lösung vorhanden waren. Der gebildete Methylester verflüchtigte sich dann am Rotationsverdampfer. Bei den routinemäßig durchgeführten Untersuchungen des Destillats mittels RP-HPLC konnte allerdings in keinem Fall irgendeine Verbindung darin nachgewiesen werden. Auch diese Quantifizierung erfolgte wie beschrieben über den CIC.

Bei den Untersuchungen am GC-AED fiel ein teilweise recht großer Peak im Chromatogramm auf, der zunächst nicht zugeordnet werden konnte. Er enthielt kein Schwefelatom und war in allen Proben enthalten, die mit Diazomethan derivatisiert worden waren. Eine GC-MS-Überprüfung ergab, dass es sich bei dieser Verbindung um das 1,2-Diphenylethan handeln musste. Dies kann aus folgendem Spektrum abgeleitet werden:

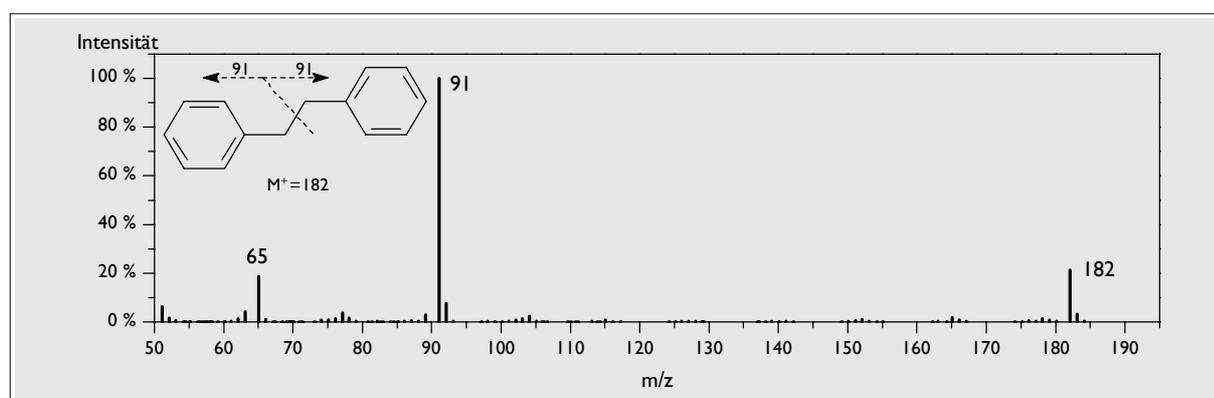


Abbildung 8.6 Massenspektrum des 1,2-Diphenylethans (vermutet)

¹ engl.: compound independent calibration, man spricht auch von molarem Response (siehe Anhang Geräte)

Beim Diphenylethan handelt es sich formal um das Dimer des Benzylradikals. Genau das erkennt man auch im Spektrum: Neben einen kleinen M^+ -Peak bei $m/z = 182$ entsteht durch Benzylspaltung das Hauptfragment ($m/z = 91$), das dem „monomeren“ Benzylradikal entspricht. Ein weiteres Fragment ($m/z = 65$) stammt vom Cyclopentylradikalkation ($C_5H_5^+$), das typisch ist für Alkylaromaten [220]. Das Diphenylethan ist auch in reinem Toluol als Verunreinigung enthalten, jedoch als Spurenkomponente und niemals in der hier auftretenden Menge. Deshalb kann in diesem Fall von einer Reaktion des Diazomethans mit dem Toluol ausgegangen werden. Da die Methylierung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und im abgedunkelten Abzug durchgeführt wurde, ist die Bildung von Triplett-Carbenen eigentlich auszuschließen [218]. Es ist jedoch bekannt, dass ein Diazoalkan photochemisch oder thermisch in ein Singulett-Carben zerfällt, das sich dann über ein kollisionsinduziertes *Intersystem Crossing* [221] in eine diradikalische Triplett-Verbindung umwandelt [222]. Dieses Triplett-Carben stabilisiert sich schließlich durch Abstraktion eines benzyliischen Wasserstoffatoms vom Toluol. Das verbleibende Benzylradikal ist einigermaßen stabil und rekombiniert unter anderem mit einem zweiten Benzylradikal zum 1,2-Diphenylethan.

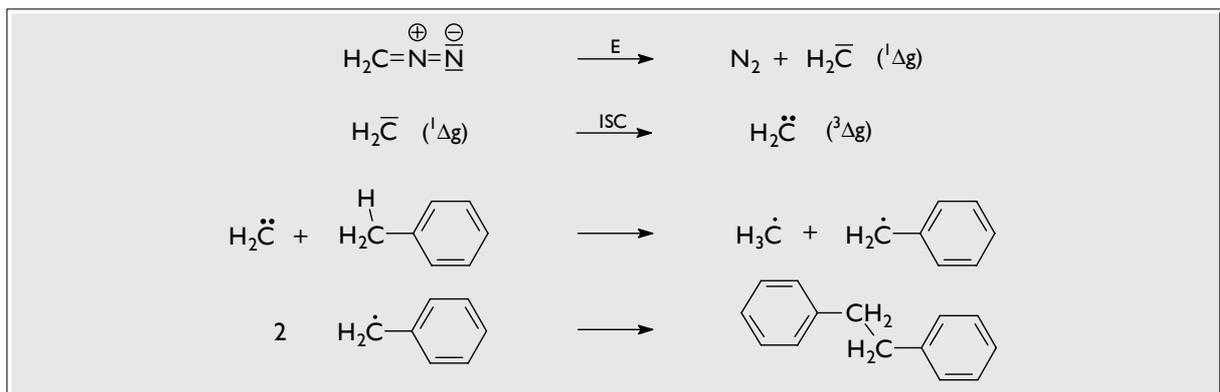


Abbildung 8.7 Entstehung des Diphenylethans aus Diazomethan und Toluol (Vorschlag)

Derartige radikalische Reaktionen wurden auch schon bei erhöhten Temperaturen beobachtet [223]. Unter den vorherrschenden Bedingungen kann dies nur dann der Fall sein, wenn die Probe bei der Injektion in den Gaschromatographen noch gewisse Restmengen an Diazomethan enthält. Nur dort finden sich genügend hohe Temperaturen für eine Thermolyse. Bei den GC-MS-Geräten wurde deshalb ein On-Column-Injektor bzw. Kaltaufgabesystem bevorzugt (siehe Anhang Geräte). Beim GC-AED erlaubte der üblicherweise vorhandene automatische Probengeber keine Direktaufgabe, bei Umstellung auf manuelle Injektion war sie aber auch hier möglich. Tatsächlich wurde die gebildete Menge an Diphenylethan bei Verwendung dieser Injektoren drastisch gesenkt. Möglich wäre auch gewesen, der Probe vor der Aufgabe etwas festes Siliziumdioxid zuzusetzen, das

aufgrund seiner scharfkantigen Poren das Diazomethan zerstört hätte. Dann wären aber Verluste durch Adsorption zu befürchten gewesen. Prinzipiell kann jedoch festgehalten werden, dass das Diphenylethan die chromatographische Auswertung nicht erschwerte. Ganz im Gegenteil, es wurde des Öfteren sogar als Retentionsstandard herangezogen.

Nach dem Extraktions- und dem Derivatisierungsschritt standen die Abbauprodukte der Belichtungslösungen nun für eine Analyse am GC-AED¹ und GC-MSD² bzw. GC-ITD³ zur Verfügung.

8.7 Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektor und massenselektivem Detektor

Die Identifizierung der Abbauprodukte erfolgte in dieser Arbeit überwiegend mit gaschromatographischen Systemen. Aufgrund ihrer hohen Trennleistung waren sie in der Lage, auch komplexe Produktgemische zu separieren. Nur hier waren selektive und strukturaufklärende Detektoren vorhanden, die Informationen über die auftretenden Produkte liefern konnten. Zunächst wurde ein Flammenionisationsdetektor (GC-FID) und parallel dazu ein flammenphotometrischer Detektor verwendet, die simultan ein kohlenstoff- bzw. schwefelselektives Signal erzeugten (sog. C- oder S-Spur der Probe). Später kamen Geräte mit Atomemissionsdetektor (GC-AED) und massenselektivem Detektor (GC-MS) hinzu. Beim GC-AED handelt es sich um ein elementspezifisches System, bei dem ein mikrowelleninduziertes Plasma die Analyten atomisiert und die Atome anregt. Deren Emissionslinienstrahlung wird von einem Diodenarray erfasst [224,225]. Auch hier ist die simultane Detektion von Kohlenstoff- und Schwefelsignal⁴ möglich. Durch selektive Detektionsverfahren können schwefelhaltige Komponenten sogar dann noch bestimmt werden, wenn sie in eine komplexe organische Matrix eingebettet sind. So kann auf zeitintensive Aufarbeitungsverfahren zur Abtrennung verzichtet werden [226]. Idealerweise weist dieser Detektor einen weitgehend verbindungsunabhängigen Response auf, der über mehrere Dekaden linear ist [227]. Detektiert man alle Elemente einer Verbindung, wird sogar die Bestimmung der Summenformel möglich. Bei Aufnahme der Kohlenstoff- und Schwefel-Spur konnte folglich die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül ermittelt werden, was für einige Identifizierungen in dieser Arbeit von großer Bedeutung war. In der GC-MS erfolgte bei beiden verwendeten Geräten eine Elektronenstoßionisierung (EI⁵). Als

¹ in dieser Arbeit Bezeichnung für das HP 5921 GC-AED-System, siehe Anhang Geräte

² in dieser Arbeit Bezeichnung für das HP 5970 GC-MS-System, siehe Anhang Geräte

³ engl.: ion trap detector; in dieser Arbeit Bezeichnung für das Varian Saturn 3 GC-MS-System, siehe Anhang Geräte

⁴ in allen Chromatogrammen wurde Schwefel bei 181 nm und Kohlenstoff bei 193 nm gemessen

⁵ engl.: electron impact

Massenanalysator kam entweder ein Quadrupol [120] oder eine Ionenfalle¹ [228,229] zum Einsatz. Die Chromatogramme wurden, soweit möglich, mit On-Column-Injektoren oder Kaltaufgabesystem aufgenommen, damit auch Benzo[*b*]thiophen-sulfoxide problemlos hätten nachgewiesen werden können. In heißen Split-Splitless-Injektoren neigen sie nämlich zumindest teilweise zur Disproportionierung unter Bildung des Benzo[*b*]thiophens und -sulfons [185]. (alle Details: siehe Anhang Geräte)

Verbindungen werden in der Gaschromatographie primär anhand ihrer Gesamtretentionszeiten identifiziert. Diese sind von verschiedenen experimentellen Parametern abhängig, wie zum Beispiel der Säulenlänge oder dem Träger- und Make-Up-Gasfluss. Um dennoch einen Vergleich der Retentionsdaten zu ermöglichen, kann zur Identifizierung auf Retentionsindizes zurückgegriffen werden. Sie basieren auf vorgegeben Standardverbindungen und sind nur von der Substanz und der Art der stationären Phase abhängig. Damit ist also auch eine Übertragbarkeit auf andere Geräte gewährleistet. Ursprünglich wurden *n*-Alkane als Standardverbindungen benutzt [230]. Die Verwendung elementselektiver Detektoren machte jedoch bald die Einführung weiterer Indexsysteme notwendig. Da der Analyt und die Retentionsstandards chemisch möglichst ähnlich sein sollen [231-234], wird bei einer schwefelselektiven Detektion aromatischer Verbindungen idealerweise auf die homologe Reihe der PASH zurückgegriffen, also Benzo[*b*]thiophen, Dibenzothiophen, Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophen und Benzo[*b*]phenanthro[2,1-*d*]thiophen [169]. Als diese bei der gaschromatographischen Untersuchung der Proben des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbaus eingesetzt werden sollten, ergaben sich jedoch Koelutionen mit Produkten. Aus diesem Grund wurden in weiteren Untersuchungen keine Retentionsstandards mehr eingesetzt. In einer Studie zum mikrobiellen Abbau methylierter Dibenzothiophene wurden ebenfalls Koelutionen von Abbauprodukten mit Standardverbindungen befürchtet [81]. Deshalb wurde auch hier auf ihre Zugabe verzichtet und die Angabe einer relativen Retentionszeit² bevorzugt. Diese kann man auf die jeweilige Ausgangsverbindung beziehen oder auf eine andere, in allen Chromatogrammen vorkommende Komponente, wie zum Beispiel einer ubiquitären Verunreinigung. Da dieses Verfahren weniger Störungen bei der Detektion und Identifizierung mit sich bringt, wurde es auch in dieser Arbeit bevorzugt. Oft wurde dabei auf Bis(2-ethylhexyl)-phthalat zurückgegriffen, das in den Gummideckeln der Probenvials als Weichmacher enthalten ist. Ein weiterer möglicher Bezugspunkt war mit dem Diphenylethan gegeben, das ebenfalls in allen Chromatogrammen erscheint. Für vergleichende Studien bezüglich der Retentionszeiten

¹ *engl.*: ion trap

² Quotient der reduzierten Retentionszeiten von interessierender Verbindung und Bezugsverbindung [205]

wurden jedoch soweit wie möglich die unbekanntes Produkte und die bereits bekannten Verbindungen in zwei aufeinander folgenden chromatographischen Läufen aufgezeichnet und die Chromatogramme überlagert. Da sie dann auf demselben Gerät unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, genügte es, die Gesamtretentionszeit anzugeben. Diese erwiesen sich bei den verwendeten Geräten als außerordentlich gut reproduzierbar, was nicht zu zuletzt auf die elektronische Temperatur- und Druckregelung zurückzuführen war: Die Abweichungen von einem chromatographischen Lauf zum nächsten lagen bei maximal $\pm 0,02$ min, sodass die Verbindungen problemlos charakterisiert werden konnten. Die eben genannten Verfahren betreffen immer nur auf **einen** Peak. Möchte man jedoch das **gesamte** Chromatogramm vergleichen, wäre die Umrechnung der einzelnen Retentionszeiten extrem aufwendig. Viel besser ist es, wenn man die Chromatogramme mathematisch angleicht und dann grafisch überlagert:

Zur Identifizierung wurden drei verschiedene gaschromatographische Systeme verwendet. Durch unterschiedliche Säulenlängen und Gasflüsse kam es dabei immer wieder zu Verschiebungen in den Retentionszeiten. Am GC-AED und GC-MSD wurden gleiche Säulentypen verwendet, weil nur dann gleiche Elutionsreihenfolgen zu erwarten sind. Am GC-ITD war allerdings ein anderer Säulentyp eingebaut (HT-5), dessen Selektivität doch gewisse Unterschiede offenbarte, die in einigen Fällen zu einer veränderten Reihenfolge führte. Dies erschwerte die Zuordnung zum Teil erheblich. Deshalb wurde eine Software geschrieben, die es ermöglichte, die Chromatogramme aller gaschromatographischen Systeme in einem **einzigen** Auswerteprogramm darzustellen. Durch Überlagerung und Linearverschiebung ($t' = a \cdot t + b$) mit Hilfe zweier Retentionszeit-Fixpunkte konnte damit die Chromatogramme vom GC-AED und vom GC-MSD bzw. -ITD abgeglichen werden. Nur so war es zum Beispiel möglich, zu entscheiden, ob eine Verbindung am GC-MSD Schwefelatome enthält oder nicht. (Programmierarbeiten: siehe Geräteanhang)

Die Identifizierung von Abbauprodukten erfolgte, sofern Referenzverbindungen vorhanden waren, durch Vergleich ihrer Retentionszeiten und Massenspektren. Bei nicht vorhandenen Referenzen kann eine Identifizierung nur vorläufigen Charakter haben, denn ihr liegen lediglich Interpretationen der Massenspektren zugrunde. Als äußerst hilfreich erwiesen sich dabei Analogieschlüsse, die sich aus der Zahl und der Stellung der Methylgruppen in untersuchten Benzo[b]thiophenen mit unterschiedlichen Methylierungsgraden ergaben.

Bei der Interpretation der Massenspektren waren folgende Informationen von Nutzen:

- Auch das Massenspektrum ließ erkennen, ob ein Abbauprodukt Schwefel enthält oder nicht: Aufgrund des vorhandenen ^{34}S -Isotops, das zu 4 % in der Natur vorkommt, mussten alle schwefelhaltigen Fragmente ein weiteres Signal bei $[\text{F}+2]^+$ mit entsprechender Intensität aufweisen. Leider waren die Massenspektren jedoch häufig zu stark verrauscht oder von anderen überlagert, sodass die Schwefel-Spur im AED-Chromatogramm zuverlässigere Aussagen lieferte.
- Die Retentionszeit ließ recht gute Rückschlüsse auf die Molekülmasse zu. Dabei war zu beachten, dass Benzo[b]thiophene aufgrund der $\pi\pi$ -Wechselwirkungen auf der HP-5-Phase stärker retardiert wurden als gleich schwere, mittelpolare Benzenderivate. Trotzdem lieferte die Retentionszeit sehr oft den einzigen Hinweis auf die Molekülmasse und dürfte niemals außer Acht gelassen werden. So besaßen die in dieser Arbeit häufig erscheinenden Methylester meist nur sehr kleine M^+ -Peaks, was die Ermittlung ihrer Molekülmasse extrem erschwerte. Vielfach konnte sie erst durch Beobachtung der chromatographischen Umgebung erschlossen werden.
- Alle interessierenden Verbindungen enthielten nur Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und gegebenenfalls Schwefelatome, sodass im Massenspektrum nur geradzahlige Massen beim Molekülpeak auftreten konnten. Bei allen Signalen mit ungerader Masse musste es sich zwangsläufig um Fragmente handeln.
- Unter Zuhilfenahme mehrerer Einzelionenspuren, die softwaregestützt aus dem Gesamtionenstrom (TIC^1) extrahiert wurden, war es möglich, ganz gezielt nach bestimmten Verbindungen zu suchen, deren Spektrum bekannt war oder wenigstens erahnt werden konnte. Auf diese Weise gelang der Nachweis einiger weiterer Verbindungen, die in sehr geringer Konzentration vorlagen und im Rauschen des TIC untergegangen waren.
- Aufgrund des molaren Response konnte der AED Aussagen über die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül liefern. Dazu musste das Verhältnis der Flächen auf der C- und S-Spur mit einer bekannten Verbindung ermittelt werden. Die Zahl der C-Atome im unbekanntem Molekül ergab sich dann aus folgender Formel:

$$Z_C = (Z_S \cdot A_C) / (Q_A' \cdot A_S) \quad (8.2)$$

Z_C, Z_S Zahl der C- bzw. S-Atome im Molekül (in allen Fällen: $Z_S = 1$)

A_C, A_S Fläche (oder Höhe) des Kohlenstoff- bzw. Schwefelpeaks

Q_A' Verhältnis der normierten Peakflächen (oder -höhen) einer bekannten Verbindung mit $Q_A' = (A_C' \cdot Z_S) / (A_S' \cdot Z_C')$

Die chromatographische Auswertung soll zunächst an zwei beispielhaften Verbindungen detaillierter untersucht werden, während die restlichen Alkyl-benzo[b]thiophene dann

¹ engl.: total ion current

kürzer zusammengefasst werden. Ausgewählt wird zunächst das 2-Methyl-benzo[*b*]-thiophen mit einer Methylgruppe am Thiophenring und das 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen mit einer Methylgruppe am Benzenring, sodass eventuell auftretende Strukturabhängigkeiten erkennbar werden müssten. (Die folgenden Untersuchungen der monomethylierten Benzo[*b*]thiophene sind in [12,14] veröffentlicht.)

9 Photolyse der monomethylierten Benzothiophene

9.1 Photochemischer Abbau von 2-Methylbenzothiophen

Die Ausgangsverbindung stand im Labor in ausreichender Menge und Reinheit zur Verfügung und musste deshalb nicht dargestellt werden. Ihre spektroskopische Charakterisierung und die Synthesen einiger wichtiger Referenzverbindungen zu den Abbauprodukten befinden sich im Anhang.

9.1.1 Produkte in der HPLC

Belichtet wurde in diesem Versuch insgesamt 90 Stunden lang. Man kann den HPLC-Chromatogrammen in Abbildung 9.1 entnehmen, wie die Eduktkonzentration im Verlauf der Belichtung geringer wird und gleichzeitig die Konzentration stark polarer Produkte zunimmt. Letztere eluieren vor der mit Thioharnstoff bestimmten Durchflusszeit. Bereits nach 69 Stunden war weniger als 10 % der Eduktkonzentration vorhanden. Nach 90 Stunden war nicht nur das Edukt nahezu vollständig verschwunden, man kann auch eine Konzentrationsabnahme bei einem wichtigen primären Abbauprodukt feststellen (RT = 4 min). Damit wird deutlich, weshalb in diesem und auch allen folgenden Belichtungsversuchen einzelne Proben vorzeitig entnommen wurden, um sie sofort in der üblichen Weise aufzuarbeiten. Nur so konnten Primärprodukte, die augenscheinlich ebenfalls einer Photolyse unterworfen waren, in der Gaschromatographie nachgewiesen werden.

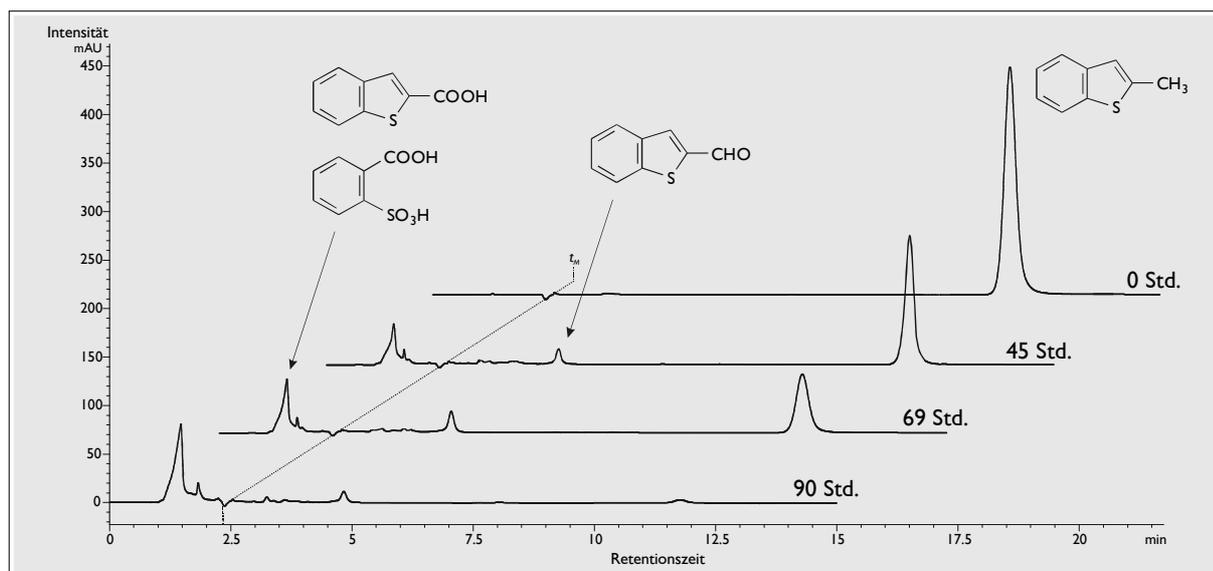


Abbildung 9.1 Abbau des 2-Methyl-benzo[b]thiophens
Chromatogramme nach 0-, 45-, 69- und 90-stündiger Belichtung

Bedingungen: Lampe 1; HP1050 mit RP-18, 70/30 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0–2,2 min 210 nm, 2,2–15 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Die zeitlich gestaffelte Anordnung der RP-HPLC-Chromatogramme (Abbildung 9.1) lässt die Konzentrationszunahmen einiger wichtiger Abbauprodukte erkennen. Ihre Identität wurde zunächst mit Hilfe der GC-MS ermittelt. Nach deren Kenntnis und Darstellung entsprechender Referenzverbindungen ließen sich jedoch auch die Peaks in der RP-HPLC durch Vergleich der Retentionsdaten zuordnen. Die Auswertung dieser Chromatogramme erlaubt zudem eine grobe Abschätzung von Kinetik und Stoffbilanz. Dabei sind zwei weitere nach 10 und 20 Stunden miteinbezogen, die in Abbildung 9.1 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt werden. Die Quantifizierung von 2-Methyl-benzo[b]thiophen und 2-Formyl-benzo[b]thiophen¹ erfolgte aus den gezeigten RP-HPLC-Chromatogrammen. Die 2-Sulfobenzoessäure eluierte vor der Durchflusszeit und koeluierte möglicherweise mit weiteren Abbauprodukten. Sie wurde deshalb im IPC-System bestimmt, wo eine Auftrennung dieser polaren Abbauprodukte möglich war. Ein entsprechendes Chromatogramm ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Bei der Quantifizierung war zu beachten, dass die 2-Sulfobenzoessäure bei längeren Verweilzeiten in methanolischer Lösung allmählich verestert: Auch Wasser/Methanol-Standardlösungen mit kommerziell erhältlichem 2-Sulfobenzoessäure-anhydrid zeigten einen etwas später eluierenden Peak. Er wurde mit zunehmender Dauer größer, selbst wenn die Lösung im Dunkeln aufbewahrt war. In diesem Fall konnte es sich nur um den Monomethylester handeln. Deshalb wurden bei der Quantifizierung beide Peaks berücksichtigt, ihre Flächen also aufsummiert.

¹ 2-Formyl-benzo[b]thiophen-Lösungen müssen frisch angesetzt sein, weil innerhalb weniger Tage Oxidation zur Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure erfolgt;
2-Formyl-benzo[b]thiophen kann auch als Benzo[b]thiophen-2-carbaldehyd bezeichnet werden

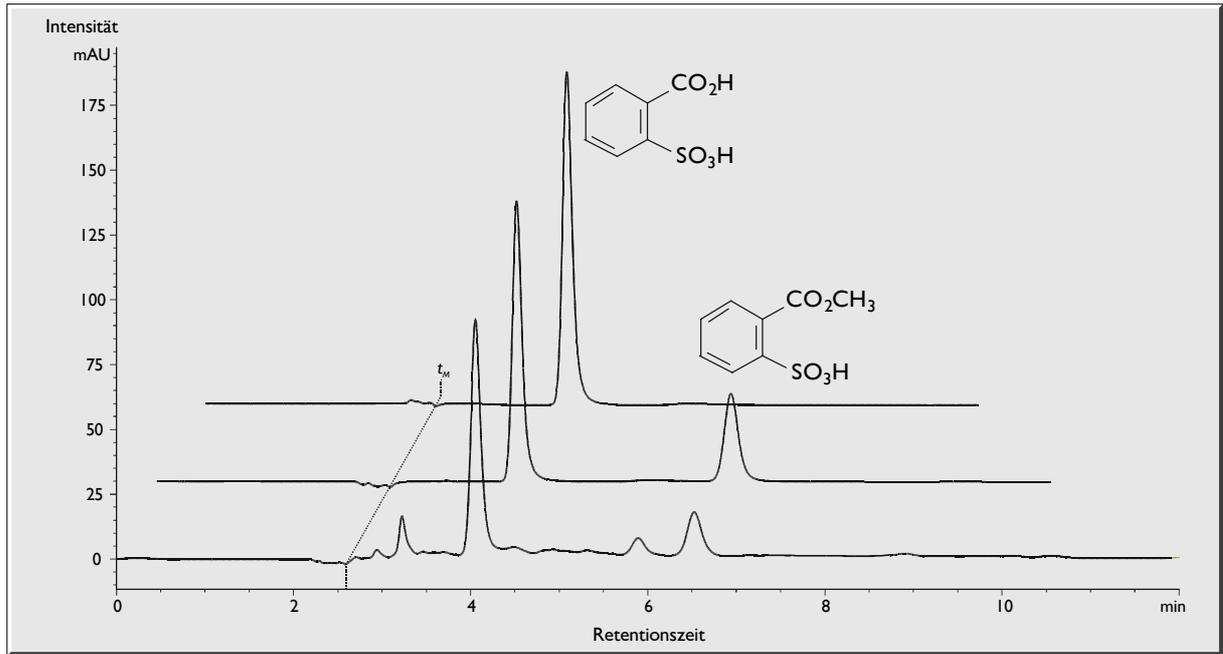


Abbildung 9.2 IPC-Chromatogramme zur Quantifizierung der 2-Sulfobenzoessäure
 vorne: Lösung vom 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau nach 90-stündiger Belichtung
 hinten: frisch angesetzte Standardlösung mit 2-Sulfobenzoessäure-anhydrid in Wasser/Methanol (20/5)
 Mitte: dieselbe Standardlösung nach wenigen Stunden
 Bedingungen: HP1050 mit RP-18, 70/30 Puffer/Methanol, Detektorwellenlänge 210 nm

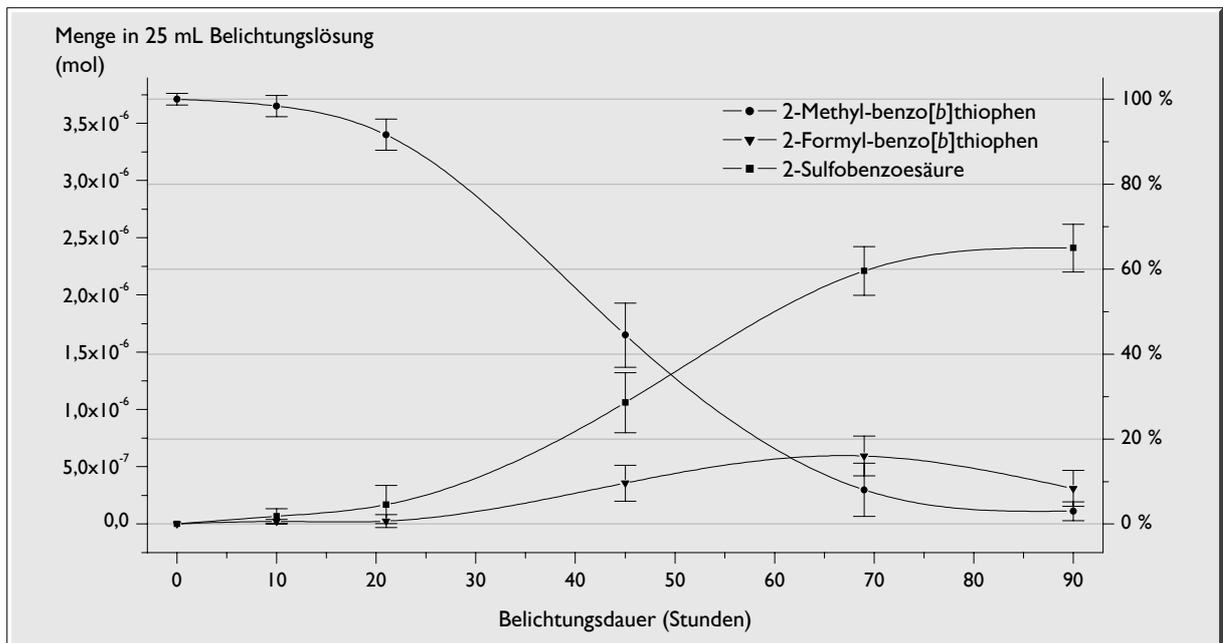


Abbildung 9.3 Abschätzung von Kinetik und Stoffbilanz beim 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau
 gemittelte Werte aus vier Belichtungslösungen; Bedingungen: Lampe 1; Knauer-HPLC

Abbildung 9.3 lässt die Zu- und Abnahme der Produkt- und Eduktkonzentrationen erkennen. Es wird auch deutlich, dass die Konzentration des Primärproduktes 2-Formyl-benzo[b]thiophen einen Zenit überschreitet. Die Ausbeute der 2-Sulfobenzoessäure liegt bei $65 \% \pm 5 \%$, beim 2-Formyl-benzo[b]thiophen beträgt sie $8 \% \pm 4 \%$. Alle Werte

beziehen sich auf die eingesetzte Menge an 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen, das selbst noch zu 3 % ± 2 % vorhanden war. Die Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure wurde nicht quantifiziert, weil sie in der RP-HPLC mit der Sulfonsäure koeluierte und in der IPC nicht nachweisbar war.

Wenn man diese Angaben im Sinne einer Stoffbilanz addiert, ergibt sich eine Summe von 76 % ± 11 % des Ausgangsmaterials. Damit ist sichergestellt, dass der aufgezeigte Weg den Hauptabbauweg repräsentiert und alle wichtigen Abbauprodukte nachgewiesen wurden. Die verbleibenden Verluste sind eventuell trotz geschlossener Belichtungsgefäße auf Verdampfung zurückzuführen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass 2-Ring-Aromaten aus wässriger Lösung auffallend flüchtig sind (Kapitel 2.2). Leicht flüchtige Abbauprodukte müssen ebenfalls in Betracht gezogen werden [191]. Möglich wäre aber auch die Bildung hochmolekularer Produkte, die der Methode nicht zugänglich sind. So wird beispielsweise angenommen, dass sich bei der Belichtung aromatischer Verbindungen hochviskose Harze [92] oder polymere Materialien [235] bilden können. Und schließlich darf nicht vergessen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen auch eine teilweise Mineralisierung möglich ist. Deshalb wurden einige wässrige Phasen aus den Belichtungsversuchen außer Haus ionenchromatographisch untersucht. Dabei wurde die Anwesenheit geringer Mengen an Sulfat bestätigt. Aufgrund gerätetechnischer Blindwertprobleme konnte jedoch leider keine definitive quantitative Aussage getroffen werden. Näherungsweise wurde eine Sulfatmenge abgeschätzt, die aus 5-10 % des eingesetzten Edukts stammen könnte.

Eine 100 %-Bilanzierung der Abbaureaktionen steht in dieser Untersuchung nicht im Vordergrund, sondern vielmehr die **Identifizierung** möglicher Produkte. Dennoch kann aus dieser Abschätzung die Relevanz der ermittelten Produkte erfasst werden. Generell zeigen Studien über Photooxidationsprozesse, dass oft nur relativ schlechte Stoffbilanzen erzielt werden können. Selbst Werte unter 25 % sind keine Seltenheit [116,191]. Die Bestimmung **aller** Produkte stellt demnach eine große analytische Herausforderung dar. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die angewandten Laborversuche nur eine Simulation in erster Näherung darstellen. Aus diesem Grund wird auf die Kinetik dieses Versuchs nicht detaillierter eingegangen. Auch ein lichttechnischer Vergleich zwischen Sonne und Lampe muss an dieser Stelle ausbleiben, weil die Lichtstärke in den einzelnen Versuchsreihen starken Schwankungen unterworfen ist. Damit kann auch auf die sonst üblichen aktinometrischen¹ Bestimmungen [236,237] verzichtet werden. Auf eine **vergleichende**

¹ Aktinometrie = Methode zur Messung photochemisch wirksamer Strahlung [20]

Kinetik verschiedener Edukte wird aber an gesonderter Stelle (Kapitel 13) noch näher eingegangen.

9.1.2 Extrahierbare Abbauprodukte

Das AED-Chromatogramm in Abbildung 9.4 lässt neben dem noch nicht photolysierten Edukt bei 12,5 min vor allem ein Primärprodukt bei 19 min erkennen. Ein weiteres Abbauprodukt etwas höherer Konzentration erscheint bei 22,5 min. Die übrigen Komponenten liegen in sehr geringen Konzentrationen vor.

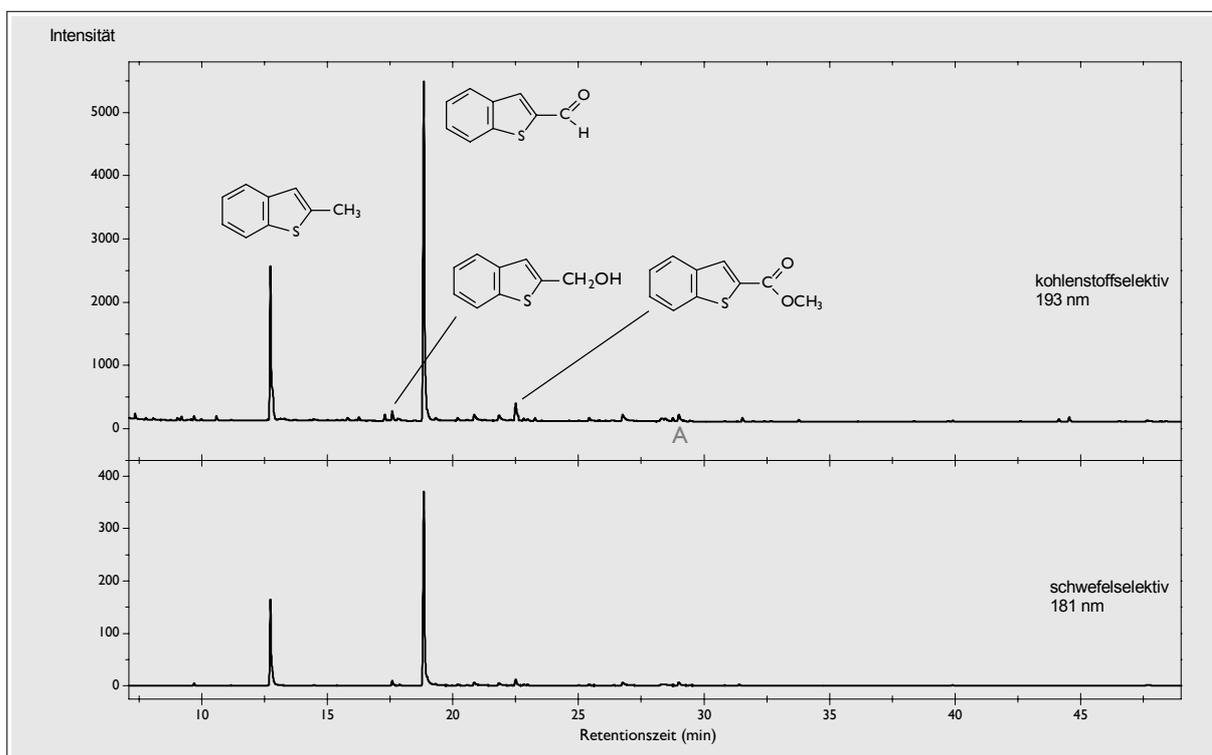


Abbildung 9.4 Extrakt einer Belichtungslösung vom 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau
Bedingungen: GC-AED, HP-1, 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min

Die spektrometrische Identifizierung mittels GC-MSD bestätigte, dass es sich beim ersten Peak um das Edukt handelt, während der größte Peak folgendes Spektrum aufwies:

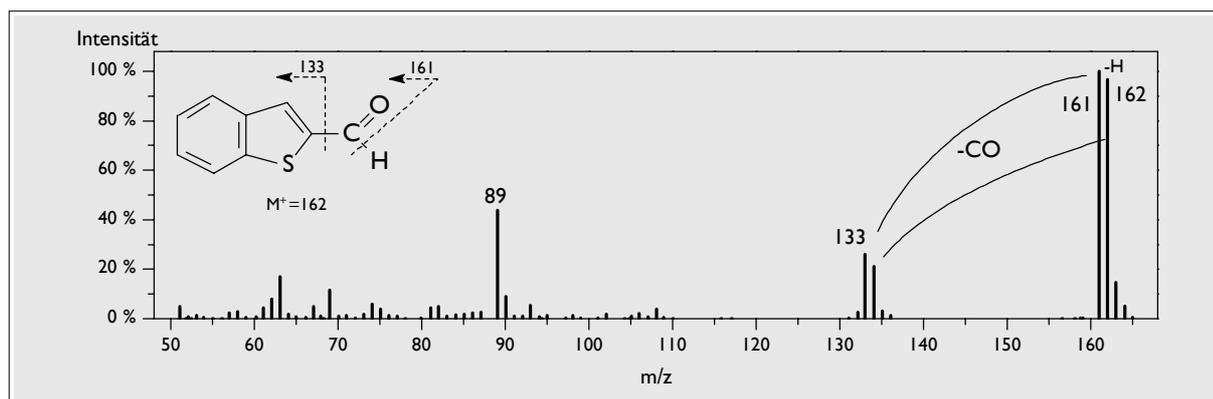


Abbildung 9.5 Massenspektrum des 2-Formyl-benzo[b]thiophens

Das Massenspektrum in Abbildung 9.5 lässt vermuten, dass es sich bei diesem Abbauprodukt um das 2-Formyl-benzo[b]thiophen handelt. Aufgrund einer α -Spaltung an der Carbonylgruppe erscheint im Spektrum neben dem Molekülpeak ($m/z = 162$) auch ein sehr großer $[M-1]^+$ -Peak, der vom bevorzugten Austritt eines Wasserstoffatoms herrührt. Nach Abgang der CO-Gruppe durch erneute α -Spaltung resultiert ein Peak ($m/z = 133$), der dem Benzo[b]thiophenyl-Kation entspricht. $[M-1]^+$ - und $[M-29]^+$ -Peaks sind typisch für Aldehyde [238]. $m/z = 134$ wird vermutlich von einem Fragment gebildet, das entsteht, wenn die Carbonylgruppe unter Erhalt des Wasserstoffatoms austritt. $m/z = 89$ schließlich repräsentiert ein Benzylkation, das nach Zerstörung des 5-Rings vom Benzothiophen-Gerüst verbleibt und für dieses typisch ist. Zur Verifizierung wurde die vermutete Verbindung synthetisiert: Massenspektrum und Retentionsdaten in GC und HPLC stimmten überein und bestätigten damit die Interpretation.

Der dritte wichtige Peak bei 22,5 min lieferte das in Abbildung 9.6 gezeigte Spektrum:

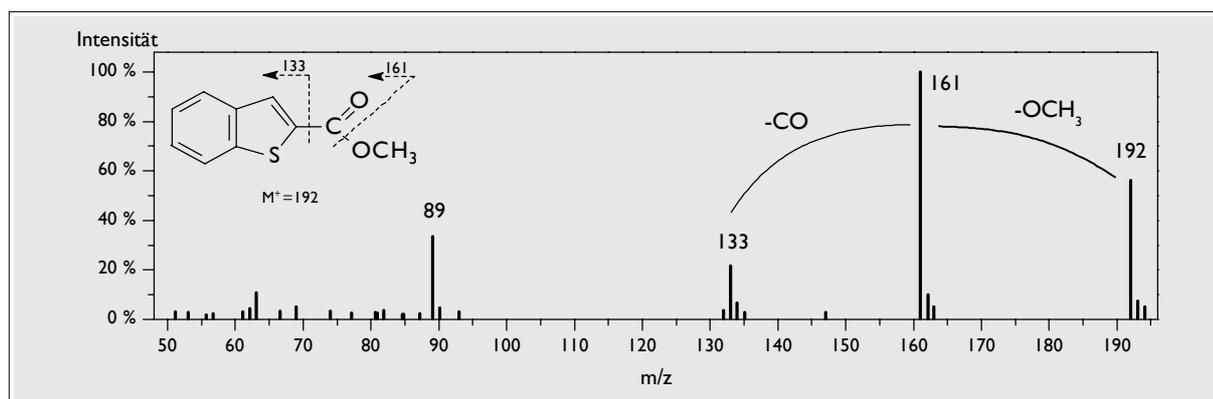


Abbildung 9.6 Massenspektrum des Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure-methylesters

Es zeigt einen intensiven Molekülpeak bei $m/z = 192$. Das größte Fragment ($m/z = 161$) resultiert aus dem Verlust einer Methoxygruppe ($[M-31]^+$). Durch einen anschließenden CO-Austritt ($[M-31-28]^+$) gelangt man zum Benzo[b]thiophenyl-Kation ($m/z = 133$ und

89). Vermutlich handelt es sich hierbei also um den Methylester der Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure, die zum Beweis wieder synthetisiert wurde (siehe Anhang). Ein Vergleich der Retentionsdaten der synthetisierten Referenzverbindung in der RP-HPLC und in methylierter Form am GC-AED bestätigte ebenso wie ein Vergleich des Massenspektrums, dass synthetisierte Verbindung und Abbauprodukt identisch waren.

Somit konnte auch das unmittelbar folgende Abbauprodukt in der gedachten Photolysereihe nachgewiesen werden, das durch Oxidation der Aldehyd- zur Carbonsäuregruppe resultiert. Dass die Säure hier als Methylester vorliegt und somit extrahiert werden konnte, hat seine Ursache im Methanolgehalt der Belichtungslösungen. Dabei katalysiert ein ebenfalls in der Photolyse entstandenes, stark saures Abbauprodukt (siehe Kapitel 9.1.3) die Veresterung. Die verbliebene freie Säure wird offensichtlich nicht extrahiert. Sie konnte nämlich in den Extrakten nicht nachgewiesen werden. Dafür erschien sie aber in geringer Konzentration bei den nichtextrahierbaren Abbauprodukten (nach der Derivatisierung wiederum als Methylester).

Unter den Nebenprodukten zeigte sich bei 17,5 min eine Verbindung, die möglicherweise als Vorstufe des Aldehyds gewertet werden kann: das 2-Hydroxymethylbenzo[*b*]thiophen¹. Sein Massenspektrum (Abbildung 9.7) lässt den M⁺-Peak bei $m/z = 164$ erkennen und von dort einen Verlust von 17 Masseneinheiten, die auf den Abgang einer Hydroxygruppe zurückzuführen sind. Dabei wird ein stabiles Benzothiopyrylium-Ion gebildet ($m/z = 147$ und 135 ; Erklärung siehe Anhang Synthesen). Dieses Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit demjenigen des 3-Hydroxymethylbenzo[*b*]thiophens, das im biologischen Abbau des 3-Methylbenzo[*b*]thiophens nachgewiesen wurde [10].

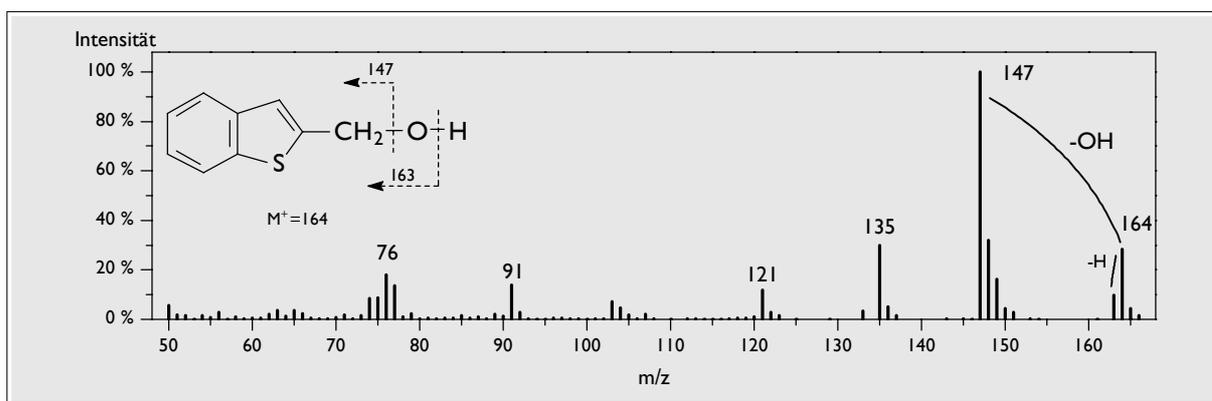


Abbildung 9.7 Massenspektrum des 2-Hydroxymethylbenzo[*b*]thiophens (vermutet)

Ein weiteres Nebenprodukt sehr geringer Konzentration wurde bei 28,9 min (Peak A in Abbildung 9.4) gefunden und aufgrund seines Massenspektrums (Abbildung 9.8) als

¹ nach IUPAC auch: Benzo[*b*]thiophen-2-yl-methanol

Diformyl-benzo[*b*]thiophen identifiziert. Das Molekülion liegt bei $m/z = 190$, die herausragenden Fragmente sind bei $m/z = 161$, 133 und 89 . Die oberen drei Peaks spiegeln den aufeinander folgenden Verlust einer Formyl- und einer Carbonylgruppe wider. Unterhalb von $m/z = 161$ entspricht das Spektrum demjenigen des 2-Formyl-benzo[*b*]thiophens, was die Identifizierung unterstreicht. Da diese Verbindung ein Kohlenstoffatom mehr enthält als die Ausgangsverbindung, kann sie nicht durch einen photochemischen **Abbau** entstanden sein, sondern muss mit einem völlig anderen Reaktionstyp gebildet werden. Möglich wäre eine Reaktion mit dem Methanol oder dessen Oxidationsprodukt Formaldehyd. Vielleicht resultiert sie auch aus der Spaltung eines intermediär gebildeten *Dimers*. Ein solches wurde in Form des Benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophens bereits in früheren Belichtungsversuchen [7] beobachtet, als Benzo[*b*]thiophen in höheren Konzentrationen in einem Tetradecanfilm auf Wasser belichtet wurde. Bei den niedrigen Konzentrationen im aktuellen Belichtungsversuch sollten solche Dimerisierungen eigentlich ausgeschlossen sein. Es wäre jedoch denkbar, dass ein geringer Teil des Edukts während der Belichtung aus der wässrigen Lösung auskristallisiert und an der Gefäßwandung adsorbiert wird. Leider konnte ein entsprechendes Dimer nicht nachgewiesen werden – vielleicht, weil es zu photoreaktiv ist.

Die Beobachtung dieser Komponente unterstreicht aber die Bedeutung der Anmerkungen zur Stoffbilanz bezüglich hochpolymerer Harze: Das Dimer kann als Startprodukt weiterer Anellierungen betrachtet werden. Sie zeigt aber auch die Problematik auf, die entsteht, wenn die Edukte in Gegenwart vieler anderer Verbindungen (wie im Rohöl) belichtet werden: Es ergibt sich eine Unzahl möglicher Produkte.

Bezüglich der Stellung der beiden Formylgruppen in diesem Abbauprodukt gibt das Massenspektrum keine Strukturinformationen preis. Sollte die beobachtete Verbindung aber tatsächlich aus einem Dimer entstanden sein, könnte man vermuten, dass es sich hierbei um ein **2,3-Diformyl-benzo[*b*]thiophen** handelt. Mangels Referenzverbindung konnte dies allerdings nicht in einem Retentionszeitvergleich überprüft werden. Im derivatisierten Rückstand wurde allerdings eine Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure gefunden (siehe Kapitel 9.1.3), die sehr wahrscheinlich aus dieser Diformyl-Verbindung hervorgegangen ist, womit sich die angenommene Stellungsisomerie bestätigt.

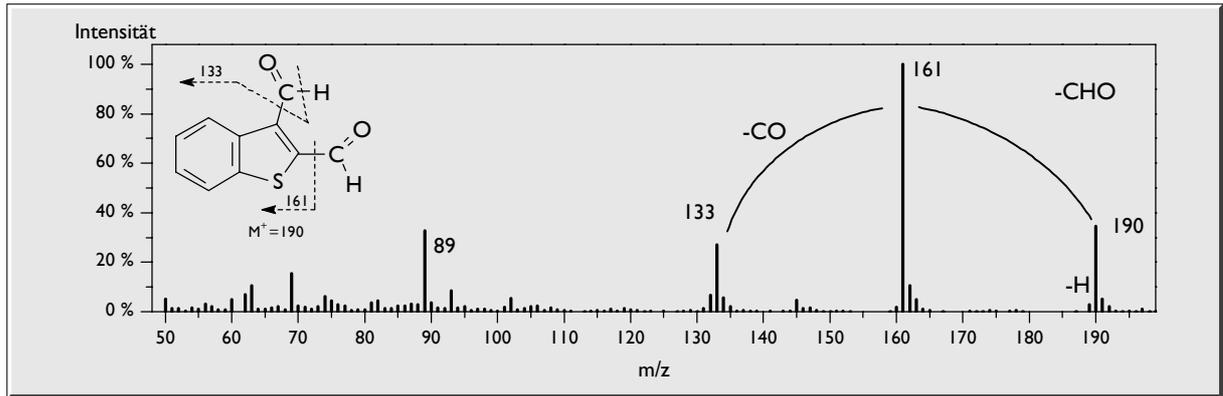


Abbildung 9.8 Massenspektrum des 2,3-Diformyl-benzo[b]thiophens (vermutet)

9.1.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

Nach der Derivatisierung des Rückstandes aus der wässrigen Phase wurde am GC-AED das in Abbildung 9.9 dargestellte Chromatogramm erhalten. Es wird im Wesentlichen von zwei Peaks dominiert. Die Injektion für dieses Chromatogramm erfolgte mit einem Split-Splitlos-Injektor, was das Auftreten des 1,2-Diphenylethan-Peaks (DPE) erklärt. Zur gleichen Zeit eluiert jedoch keine schwefelhaltige Verbindung, sodass es nicht störend in Erscheinung tritt.

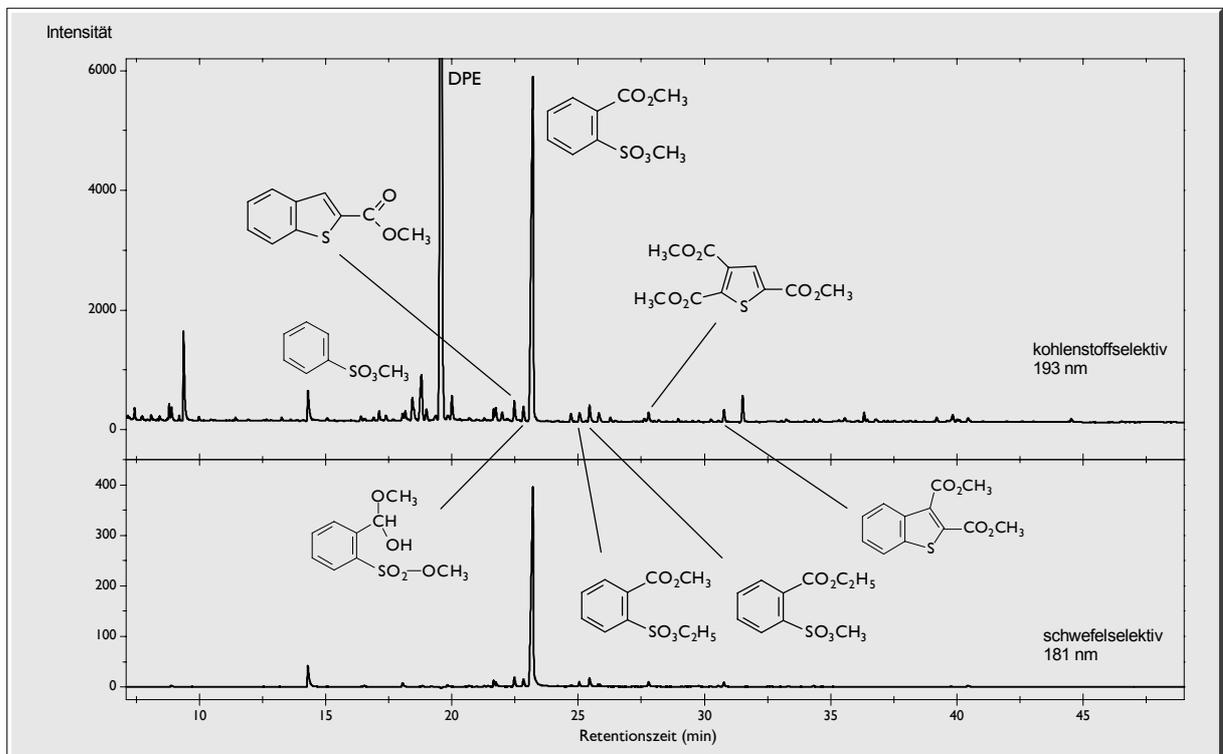


Abbildung 9.9 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau
Bedingungen: GC-AED, HP-1, 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min; DPE = Diphenylethan

Das Hauptprodukt eluiert bei 23 min und liefert am GC-MSD folgendes Spektrum:

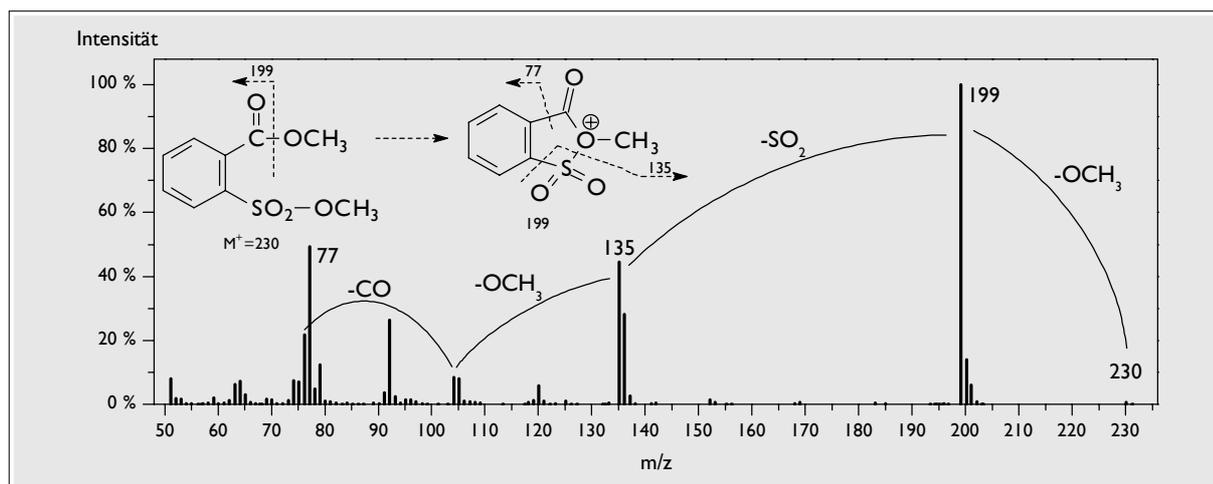


Abbildung 9.10 Massenspektrum des 2-Sulfobenzoessäure-dimethylesters

Man erkennt an den Fragmenten (Abbildung 9.10), dass es sich um eine Verbindung mit methylierter Sulfonsäuregruppe handeln muss: Ausgehend vom Molekül-Peak ($m/z = 230$) erfolgt zunächst der Abgang der Methoxygruppe ($[M-31]^+$), dann die Abspaltung des stabilen Molekülfragments SO_2 ($[M-31-64]^+$). Es verbleibt ein Fragment ($m/z = 135$), das nach sukzessivem Verlust einer Methoxy- und einer Carbonylgruppe bis zum stabilen Phenylkation ($m/z = 77$; C_6H_5^+) fragmentiert wird. Es entspricht folglich einem substituierten Benzoessäure-methylester. Unter Zusammenfassung aller Fragmente kann ein 2-Sulfobenzoessäure-dimethylester postuliert werden. Zum Beweis wurde kommerziell erhältliches cyclisches 2-Sulfobenzoessäure-anhydrid hydrolysiert und mit Diazomethan verestert: sowohl die Retentionsdaten als auch das Massenspektrum stimmten überein. In der derivatisierten Probe konnten auch die beiden gemischten Ester, die als Nebenprodukte bei der Methylierung entstehen, bei einer Retentionszeit kurz nach 25 min nachgewiesen werden (siehe Anhang Synthesen). Die hohe Stabilität des Fragments bei $m/z = 199$ ist vermutlich dadurch begründet, dass hier ein cyclisches Radikalkation gebildet wird (siehe Abbildung 9.10). Bei diesem Abbauprodukt handelt es sich übrigens um das Gleiche, das bei der Photolyse des Benzo[*b*]thiophens gebildet wurde (siehe Kapitel 5.1.2).

Ein Abbauprodukt höherer Konzentration eluiert zu Beginn des Chromatogramms bei 14 min. Sein Massenspektrum (Abbildung 9.11) wird bestimmt durch einen Molekülionenpeak bei $m/z = 172$ und zweier Fragmentpeaks bei $m/z = 141$ und 77. Sie repräsentieren den Verlust einer Methoxygruppe, gefolgt vom charakteristischen Austritt des SO_2 . Das Spektrum lässt also einen Benzensulfonsäure-methylester erkennen, der von der verwendeten WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] zu 95 % bestätigt wird. Diese Verbindung wurde ebenfalls schon beim Abbau des BT beobachtet. Retentionszeit und Spektrum stimmten mit einer methylierten, kommerziell erhältlichen Benzensulfonsäure überein.

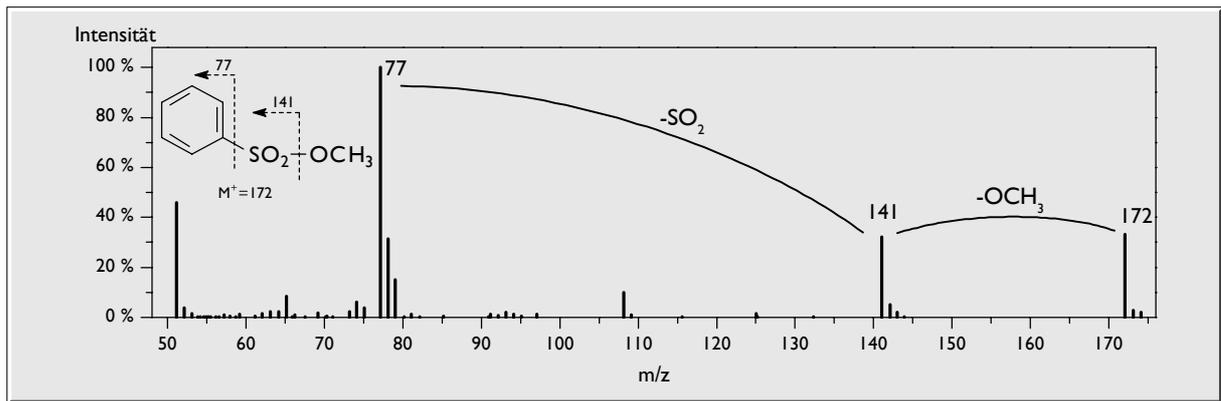


Abbildung 9.11 Massenspektrum des Benzensulfonsäure-methylesters

Zwischen dem Hauptabbauprodukt und dem bereits bekannten Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure-methylester eluiert eine Verbindung geringer Konzentration, die folgendes Massenspektrum aufweist (Abbildung 9.12):

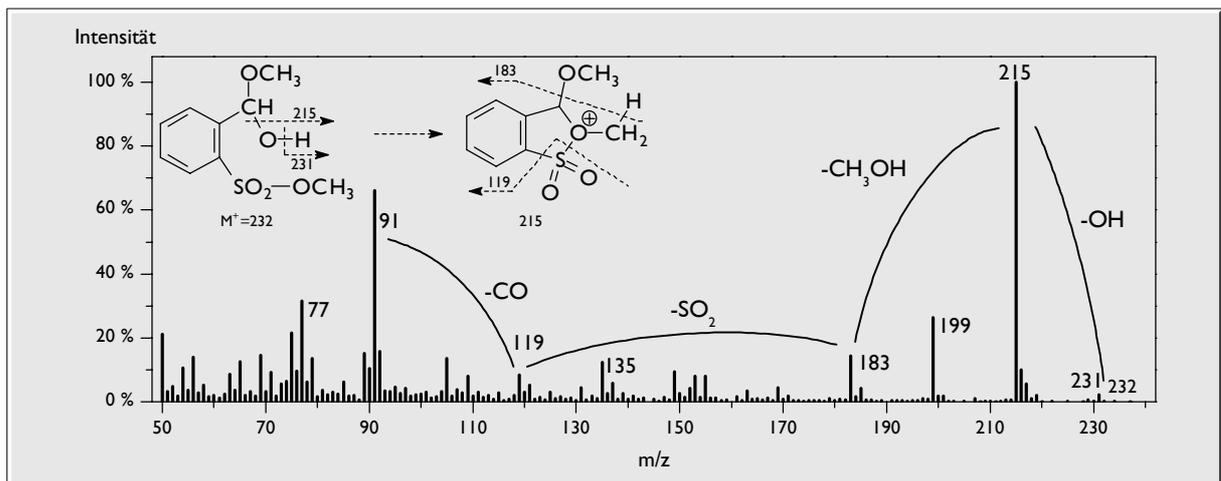


Abbildung 9.12 Massenspektrum des 2-(1-Hydroxy-1-methoxy-methyl)-benzonsulfonsäure-methylesters (vermutet)

Der Molekülpeak bei $m/z = 232$ ist sehr gering ausgeprägt. Nach Verlust einer Hydroxygruppe bildet sich zunächst ein Fragment bei $m/z = 215$, dessen Stabilität durch eine Cyclisierung erklärbar wird. Durch aufeinander folgende Austritte von Methanol, SO_2 und CO verbleibt letztlich ein Benzylkation ($m/z = 91$). Diese 2-(1-Hydroxy-1-methoxy-methyl)benzonsulfonsäure ist vermutlich kein direktes Photooxidationsprodukt, sondern stammt von einer intermediär gebildeten 2-Formyl-benzonsulfonsäure, die in Gegenwart von Methanol in einer säurekatalysierten Reaktion in das Halbacetal übergeht [222]. Dieses Zwischenprodukt wäre eine direkte Vorstufe der 2-Sulfobenzoesäure im Abbauweg. Es konnte allerdings selbst nicht nachgewiesen werden. Dafür wurde im Chromatogramm des GC-ITD eine Verbindung entdeckt, die unmittelbar vor dem Halbacetal eluierte¹ und

¹ koeluiert am GC-AED und GC-MSD mit dem Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure-methylester und ist deshalb in Abbildung 9.9 nicht als weiterer Peak zu sehen

ebenfalls das Vorhandensein der 2-Formyl-benzensulfonsäure vermuten lässt. Ihr Spektrum ist in Abbildung 9.13 wiedergegeben.

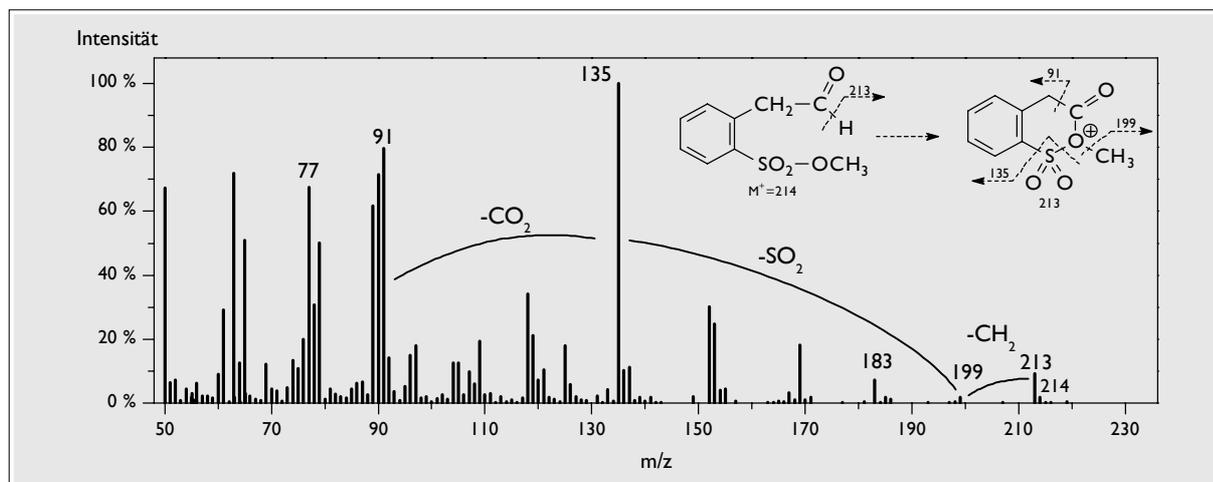


Abbildung 9.13 Massenspektrum des 2-(2-Oxoethyl)-benzonsulfonsäure-methylesters (vermutet)

Der Molekülpeak bei $m/z = 214$ ist sehr schwach ausgeprägt. Besser erkennbar ist das $[M-1]^+$ -Fragment, das bei einem, durch α -Spaltung bedingten Wasserstoffverlust erzeugt wird. Vermutlich kommt es auch in diesem Fragment ($m/z = 213$) zu einer Cyclisierung, wie sie in Abbildung 9.13 dargestellt ist. Es folgt ein sukzessiver Verlust der Methyl-, SO₂- und CO₂-Gruppe bis zum Benzylkation ($m/z = 91$). Die 2-(2-Oxoethyl)-benzonsulfonsäure ist vermutlich ebenfalls kein direktes Photooxidationsprodukt, sondern resultiert wiederum aus einer Reaktion der 2-Formyl-benzensulfonsäure, diesmal jedoch mit dem Diazomethan. Dabei kann unter anderem eine Methylengruppe in die zur Carbonylgruppe α -ständige C-C-Bindung eingeschoben werden [214].

Aufgrund der etwas vagen Spektrenauswertung und des Mangels jeglicher Referenzverbindungen dieser Art werden die beiden zuletzt aufgezeigten Moleküle nicht im Reaktionsweg aufgeführt, die intermediäre Bildung der Formylverbindung darf aber angenommen werden. Mit diesen beiden Produkten wird jedoch deutlich, dass die Verwendung von Co-Lösungsmitteln und Derivatisierungsreagenzien nicht unproblematisch ist: Es kann zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, die die Zahl der beobachtbaren Verbindungen erhöht, obwohl sie eigentlich auf ein und dasselbe Abbauprodukt zurückgehen. Diese vermeintlichen Produkte werden hier überhaupt nur deshalb aufgezeigt, weil im Chromatogramm immer wieder eine Reihe schwefelhaltiger Verbindungen in geringer Konzentration zu erkennen ist, die weitere Abbauprodukte vermuten lassen. Bei den meisten davon handelt es sich aber nicht um **direkte** Photolyseprodukte, wie eben gezeigt wurde.

Schließlich ist noch ein weiteres, echtes Abbauprodukt bei einer Retentionszeit von 28 min zu beobachten:

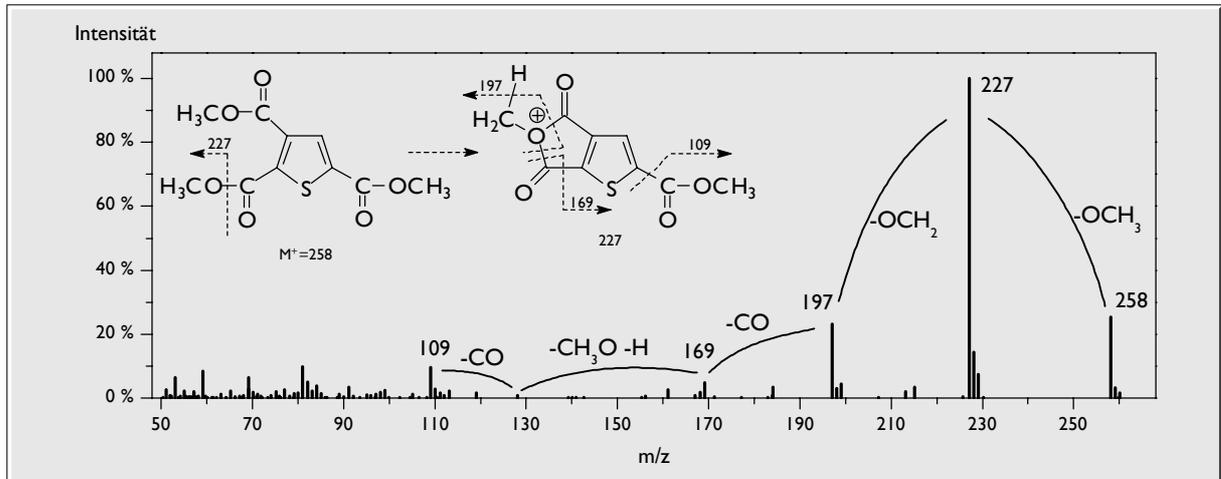


Abbildung 9.14 Massenspektrum des Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure-trimethylesters (vermutet)

In seinem Massenspektrum (Abbildung 9.14) mit seinem M^+ -Peak bei $m/z = 258$ erkennt man die markanten Differenzen von 31 und 30 Masseneinheiten, die auf den zweifachen Verlust von Methoxygruppen hindeuten. Das restliche Spektrum ist weniger strukturiert, auffallend ist jedoch der Peak bei $m/z = 109$. Er kann als Hinweis auf eine dreifachsubstituiertes Thiophencarbonyl-Derivat gedeutet werden [220]. Geht man von einem Thiophentricarbonsäure-trimethylester aus, wird das Spektrum interpretierbar: Zunächst erfolgt der Abgang einer Methoxygruppe unter Bildung eines stabilen Fragments ($m/z = 227$). Auch hier kann wieder ein cyclisches Radikalkation vermutet werden. Es folgen weitere Abspaltungen zweier Carbonyl- und einer Methoxygruppe, die letztlich ein Thiophencarbonyl-Fragment ($m/z = 109$) hinterlassen. Ein solches Abbauprodukt lässt sich erklären, wenn man eine oxidative Ringöffnung am Benzenring in Betracht zieht, was jedoch im Gegensatz zu allen bisherigen Produkten steht. In diesem Fall darf eine 2,3,5-Substitution angenommen werden.

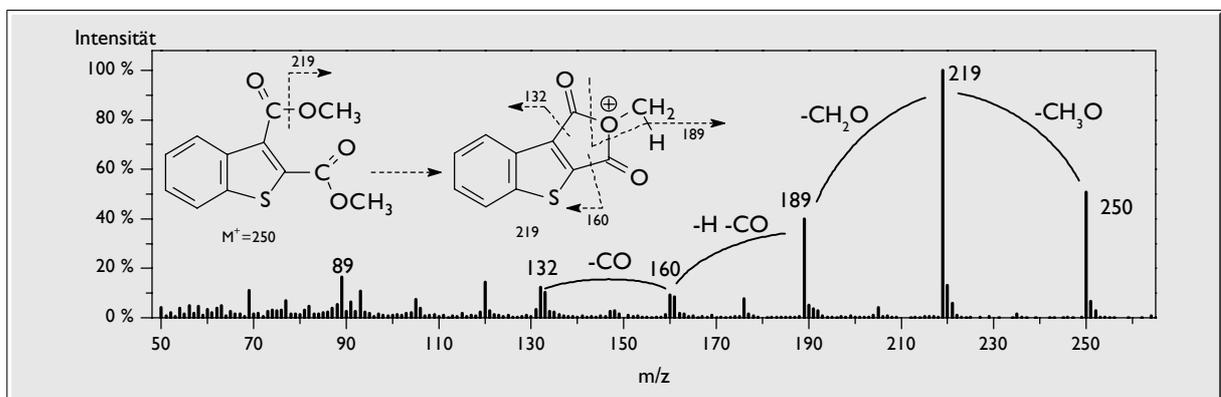


Abbildung 9.15 Massenspektrum des Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters

Im Extrakt der Belichtungslösung war bereits ein 2,3-Diformyl-benzo[*b*]thiophen vermutet worden. Tatsächlich konnte nun im Rückstand der wässrigen Phase das weiteroxidierte Folgeprodukt in Form der Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure gefunden werden. Im Massenspektrum ihres Dimethylesters (Abbildung 9.15) liegt der Molekülpeak bei $m/z = 250$. Es folgt das Fragment mit der höchsten Intensität bei $m/z = 219$, weitere Fragmente sind bei $m/z = 189$, 160 und 132 anzutreffen. Man erkennt daraus den sukzessiven Abgang zweier Methoxy- und zweier Carbonylgruppen. Unterhalb von $m/z = 132$ repräsentiert das Spektrum wieder einen Benzo[*b*]thiophenyl-Grundkörper. Spektrum und Retentionszeit stimmen mit einem hydrolysierten und methylierten Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure-anhydrid aus dem Laborfundus überein. Für diese Verbindung gilt das Gleiche wie für das Diformyl-benzo[*b*]thiophen: Es kann sich hierbei nicht um ein Primärprodukt handeln, denn diese Verbindung enthält ein Kohlenstoffatom in 3-Stellung, obwohl das Edukt an dieser Position unsubstituiert war. Wie bereits ausgeführt, könnte hier ein Sekundärprodukt zu sehen sein, das von der photochemischen Spaltung eines Dimers herrührt.

9.1.4 Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse

Unter Zusammenfassung der aus HPLC und GC gewonnenen Daten lässt sich eine Reaktionskette für die Photolyse des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophens (I; Abbildung 9.16) annehmen:

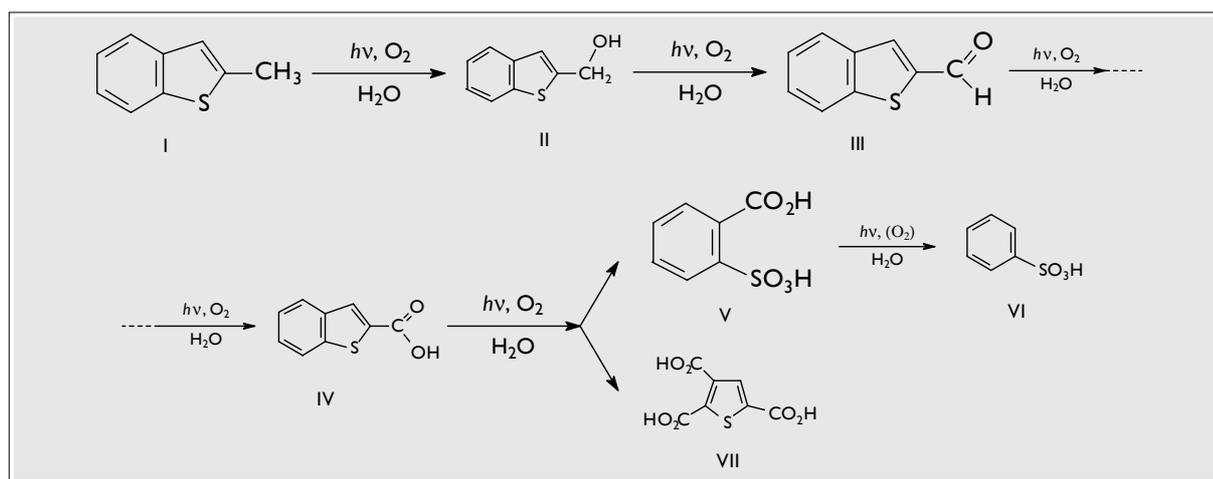


Abbildung 9.16 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophens (postuliert)

Der photooxidative Angriff erfolgt zunächst an der Methylgruppe unter Bildung des 2-Hydroxymethyl-benzo[*b*]thiophens (II), des 2-Formyl-benzo[*b*]thiophens (III) und der Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure (IV). Aufgrund der Konzentrationsverhältnisse wird klar,

dass der Hauptabbauweg dann über eine oxidative Öffnung des Thiophenrings führt. Dabei erfolgt der Abbau bis zum endständigen C- bzw. S-Atom, die beide bis zur höchstmöglichen Oxidationsstufe oxidiert werden. Die 2-Sulfobenzoesäure (V) scheint unter den gegebenen Reaktionsbedingungen relativ stabil zu sein, denn sie stellt das Hauptabbauprodukt dar. Zu einem geringen Teil kommt es aber zu einer photochemischen Decarboxylierung und es verbleibt letztlich die Benzensulfonsäure (VI). Dieser Verlust der Carbonsäurefunktionalität war auch schon beim Benzo[*b*]thiophen-Abbau beobachtet worden [7]. In sehr untergeordnetem Maße wird zudem eine Ringöffnung am Benzenring beobachtet. Die Oxidation erfolgt auch hier bis zu den endständigen C-Atomen, die als Carbonsäuregruppen verbleiben und somit die Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure (VII) bilden.

Das Hauptabbauprodukt ist damit identisch mit jenem aus dem Benzo[*b*]thiophen-Abbau. Eine Methylgruppe am Thiophenring verhindert also nicht die oxidative Öffnung dieses Rings, wenngleich die Reaktion nicht über das Chinon verlaufen kann.

Die hier beschriebenen Produkte wurden alle in einem frühen Stadium der Photolyse gefunden, als noch genügend Edukt vorhanden war (nach maximal 90 Stunden). Deshalb kann auch nicht definitiv gefolgert werden, dass es sich hierbei um die ultimativen Photoabbauprodukte handelt. Aus langandauernden Belichtungen (150 Stunden) einzelner Lösungen wurde jedoch ersichtlich, dass zumindest die 2-Sulfobenzoesäure sehr stabil ist gegenüber der Photooxidation und als *vorläufiges Endprodukt* bezeichnet werden darf.

9.2 Photochemischer Abbau von 5-Methylbenzothiophen

Die Ausgangsverbindung stand diesmal nicht zur Verfügung und musste dargestellt werden (siehe Anhang Synthesen). Belichtet wurde in diesem Versuch 50 Stunden lang, bis die Eduktkonzentration auf ein Zehntel ihrer Ausgangsgröße abgenommen hatte.

9.2.1 Produkte in der HPLC

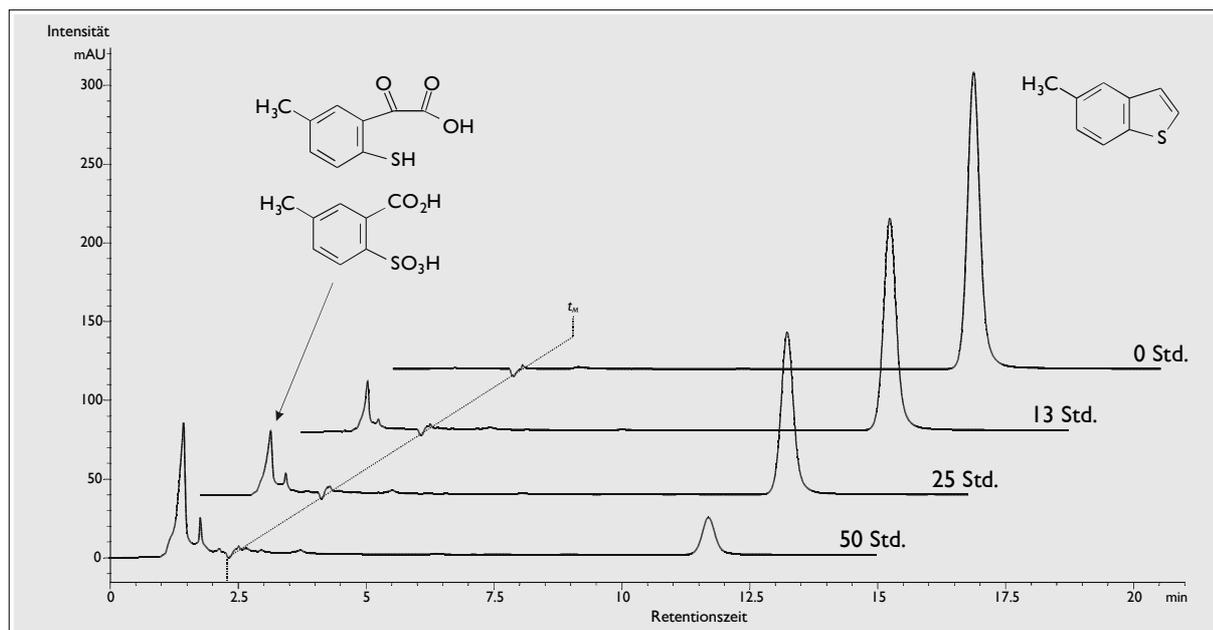


Abbildung 9.17 Abbau des 5-Methyl-benzo[b]thiophens

Chromatogramme nach 0-, 13-, 25- und 50-stündiger Belichtung

Bedingungen: Lampe 1; HP1050 mit RP-18, 70/30 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0–2,2 min 210 nm, 2,2–15 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Die zeitlich gestaffelte Anordnung der RP-HPLC-Chromatogramme in Abbildung 9.17 lässt wiederum Konzentrationszunahmen stark polarer Abbauprodukte erkennen. Mittelpolare Primärprodukte sind nicht zu sehen: Zwischen der Durchflusszeit und dem Edukt erscheint keine weitere Komponente. Die Peakzuordnung erfolgte auch hier erst nachdem die Verbindungen gaschromatographisch identifiziert waren. Die Auswertung obiger und sieben weiterer Chromatogramme nach 2, 4, 8, 17, 21, 32 und 41 Stunden gestattete eine grobe Abschätzung der Stoffbilanz. Die Quantifizierung des Edukts erfolgte aus den RP-HPLC-Chromatogrammen. Das 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon konnte nicht in der RP-HPLC bestimmt werden, weil es in wässriger Lösung hydrolysiert. Das frisch in Methanol/Wasser angesetzte Chinon eluierte nach 4,2 min (70/30 Methanol/Wasser), das Hydrolyseprodukt (2-Mercapto-5-methyl-phenyl)-glyoxylsäure hingegen vor der Durchflusszeit. Das Gleichgewicht verschob sich innerhalb weniger Stunden nahezu

vollständig auf die Seite des Hydrolyseprodukts. Das gleiche Verhalten war auch schon beim Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon beobachtet worden, dem primären Abbauprodukt in der Benzo[*b*]thiophen-Photolyse (siehe Kapitel 5.1.2).

Die (2-Mercapto-5-methyl-phenyl)-glyoxylsäure wurde deshalb genau wie die 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure mit dem IPC-System bestimmt.

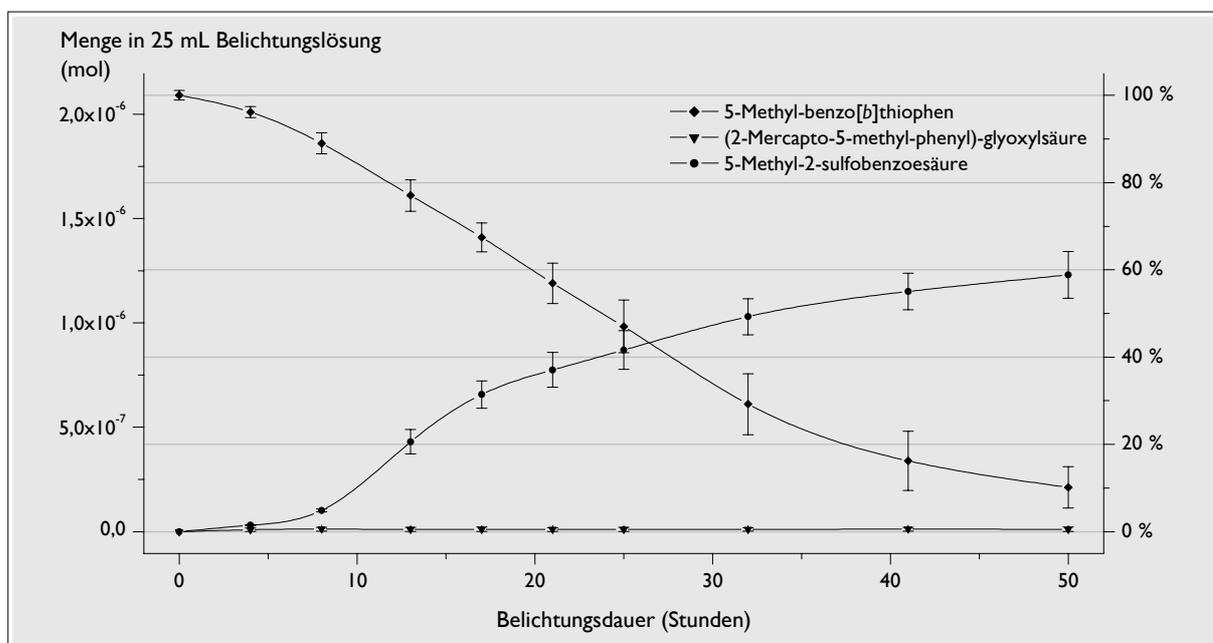


Abbildung 9.18 Abschätzung von Kinetik und Stoffbilanz beim 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau gemittelte Werte aus vier Belichtungslösungen; Bedingungen: Lampe 1; Knauer-HPLC

Aus der Grafik (Abbildung 9.18) lässt sich die Zu- und Abnahme der Edukt- und Produktkonzentrationen entnehmen. Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Menge an 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen, beträgt bei der 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure $59\% \pm 5\%$. Die Konzentration der (2-Mercapto-5-methyl-phenyl)-glyoxylsäure als hydrolysiertem Primärprodukt bleibt im gesamten Belichtungsverlauf sehr gering. Nach 50 Stunden liegt sie bei $0,5\% \pm 0,5\%$. Tatsächlich gab es Proben, in denen sie dann unterhalb der Nachweisgrenze lag. Die geringe, quasistationäre Konzentration der Glyoxylsäure kann als Indiz für eine hohe photochemische Reaktivität gewertet werden. Das Edukt war bei Abbruch der Belichtung noch zu $10\% \pm 5\%$ vorhanden. Vergleicht man die photochemischen Umsätze des 2- und 5-Methyl-benzo[*b*]thiophens miteinander, so lässt sich feststellen, dass der Abbau beim 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen etwas schneller erfolgt: Für eine Restmenge von 10% waren hier nur 50 Stunden nötig, beim 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen waren es hingegen knapp 69 Stunden. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Präsenz des Chinons, das hier als Photosensibilisator autokatalytisch wirken kann [113-115] (siehe Kapitel 5.1.2). Diese Annahme wird auch gestützt durch die

Form der Kurven im Abbaudiagramm: Beim 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen fällt die Eduktkonzentration viel früher und schneller ab als beim 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen. In synchroner Weise steigt die Sulfonsäurekonzentration natürlich auch schneller an. Der Umsatz zu Beginn der Reaktion ist also deutlich erhöht.

9.2.2 Extrahierbare Abbauprodukte

Das AED-Chromatogramm des Extrakts in Abbildung 9.19 lässt zunächst nicht umgesetztes Edukt bei 13 min und zwei in geringerer Konzentration vorliegende Abbauprodukte bei 18,7 und 21,7 min erkennen.

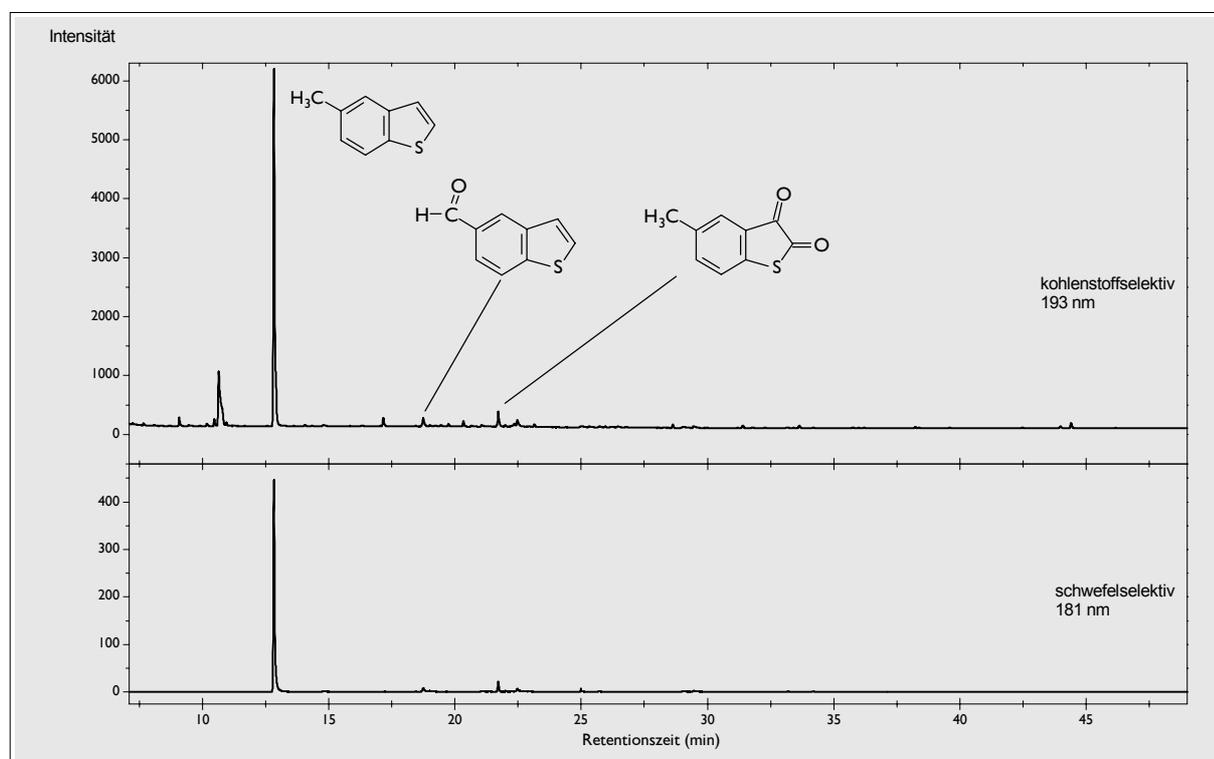


Abbildung 9.19 Extrakt einer Belichtungslösung vom 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau
Bedingungen: GC-AED, HP-1, 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min

Die GC-MS-Untersuchung zeigt, dass es sich beim ersten Peak wie erwartet um das Edukt handelt, während die dritte Verbindung folgendes Spektrum aufweist:

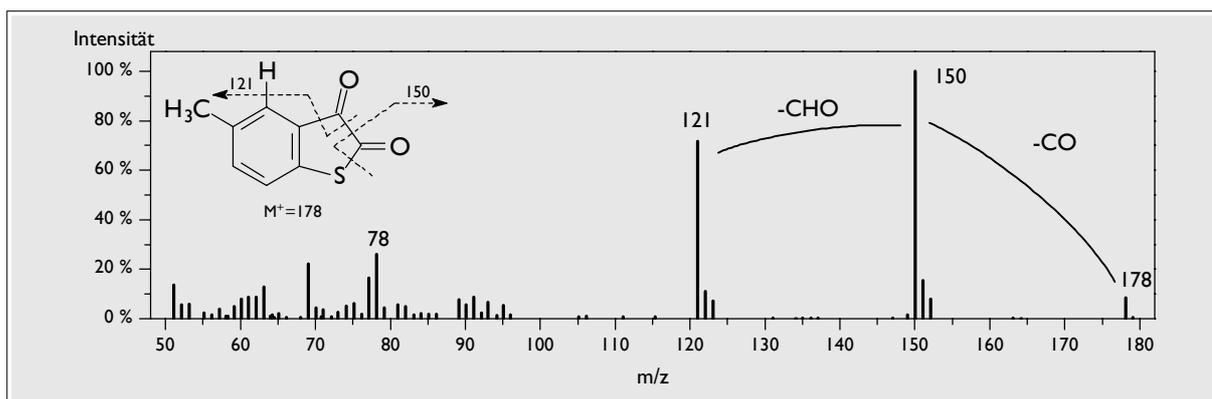


Abbildung 9.20 Massenspektrum des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinons

Das Massenspektrum in Abbildung 9.20 ähnelt demjenigen des Benzo[b]-thiophen-2,3-chinons ($m/z = 164$ (M^+ ; 9 %), 136 ($[M-CO]^+$; 100 %), 108 ($[M-CO-CO]^+$; 65 %)) aus dem Benzo[b]thiophen- Abbau, wobei die drei obersten Fragmente um 14 bzw. 13 Masseneinheiten erhöht sind. Demnach könnte es sich bei diesem Abbauprodukt um das 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon handeln. Der M^+ -Peak ($m/z = 178$) erscheint klein, weil sich das Molekülion relativ leicht durch Abgabe eines CO-Fragments stabilisiert. Anschließend verbleibt nach erneuter α -Spaltung unter Carbonyl- und Wasserstoffaustritt ein Molekülfragment ($m/z = 121$), das dem *p*-Thiokresyl-Fragment entspricht. Dieses Zerfallsschema ist typisch für Chinone, die häufig einen zweifachen Verlust an CO zeigen, wobei der Basispeak von *ortho*-Chinonen bei $[M-28]^+$ liegt [238].

Das 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon wurde zur Verifizierung synthetisiert. Ein Vergleich der Retentionsdaten dieser Referenzverbindung mit dem Abbauprodukt in der IPC und am GC-AED bestätigte die Identität ebenso wie die konformen Massenspektren. Das Chinon lässt sich übrigens nur deshalb im Extrakt nachweisen, weil das Hydrolysegleichgewicht im Zweiphasensystem auf seine Seite verschoben wird.

Wenn die photochemische Umsetzung des 5-Methyl-benzo[b]thiophens über das 2,3-Chinon läuft, muss **dessen** Photolyse zu identischen Abbauprodukten führen. Dies konnte in einem weiteren Belichtungsversuch unter den üblichen Bedingungen mit dem Chinon als Edukt auch tatsächlich bestätigt werden: Die Chromatogramme der derivatisierten Rückstände aus dem Abbau des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinons und des 5-Methyl-benzo[b]thiophens waren praktisch identisch. Auffallend war jedoch, dass der Abbau des Chinons wesentlich rascher erfolgte als der des 5-Methyl-benzo[b]thiophens: Als die Proben nach 25-stündiger Belichtung aufgearbeitet wurden, war das Erstgenannte bereits vollständig verschwunden, während Letzteres erst zur Hälfte photolysiert war.

Damit konnte mit dem 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon ein Primärprodukt nachgewiesen werden, das demjenigen des Benzo[*b*]thiophens entspricht. Unter der Voraussetzung, dass die Methylgruppe nur in untergeordneter Weise oxidiert wird, darf ein analoges Photolyseschema vermutet werden, das zu einer **methylierten** 2-Sulfobenzoesäure führen müsste.

Das andere schwefelhaltige Abbauprodukt, das bei 18,7 min eluiert, hat eine etwas geringere Konzentration als das Chinon. Sein Massenspektrum ist praktisch identisch mit demjenigen des 2-Formyl-benzo[*b*]thiophens. Es eluiert allerdings etwas später, weshalb wohl angenommen werden darf, dass es sich hierbei um das 5-Formyl-benzo[*b*]thiophen handelt.

Demnach sind beim 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen zwei photochemische Abbauege möglich: zum einen über den Aldehyd, zum anderen über das Chinon. Interessanterweise wurde mit dem Diformyl-thiophen auch noch ein Produkt gefunden, das auf einen Abbau des Benzenrings hinweist: RT = 16,5 min; m/z = 140 (M⁺; 30 %), 139 ([M-H]⁺; 17 %), 111 ([M-H-CO]⁺; 100 %), 83 ([M-H-CO-CO]⁺; 15%). Unter Berücksichtigung der Struktur des Eduktes wird ein 2,3-Diformyl-thiophen angenommen. Das Massenspektrum aus der WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Aufgrund der wesentlich geringeren Konzentration im Vergleich zum Chinon darf aber angenommen werden, dass dieser Abbauweg ebenfalls deutlich weniger Relevanz besitzt.

9.2.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

Das AED-Chromatogramm der derivatisierten Probe ist in Abbildung 9.21 wiedergegeben:

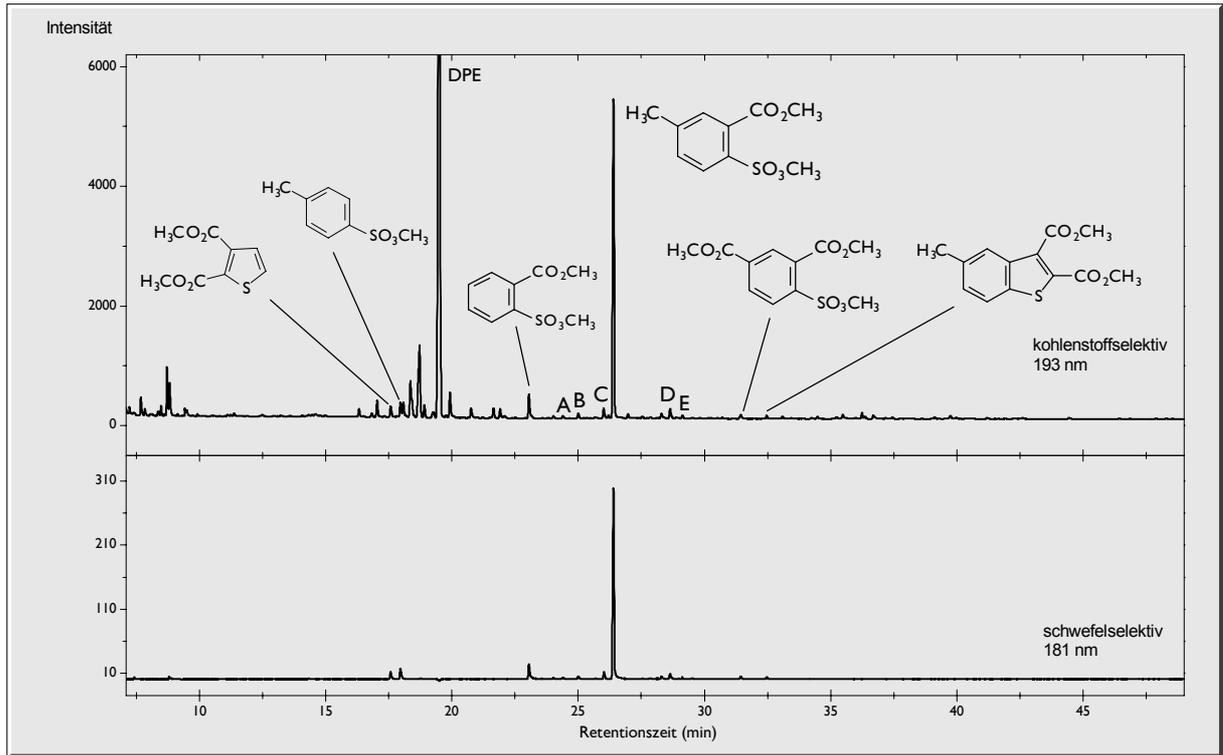


Abbildung 9.21 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem 5-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau
 Bedingungen: GC-AED, HP-1, 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min; DPE = Diphenylethan

Man erkennt wiederum vor allem ein Abbauprodukt höherer Konzentration bei 26,5 min, das am GC-MS das in Abbildung 9.22 dargestellte Spektrum lieferte:

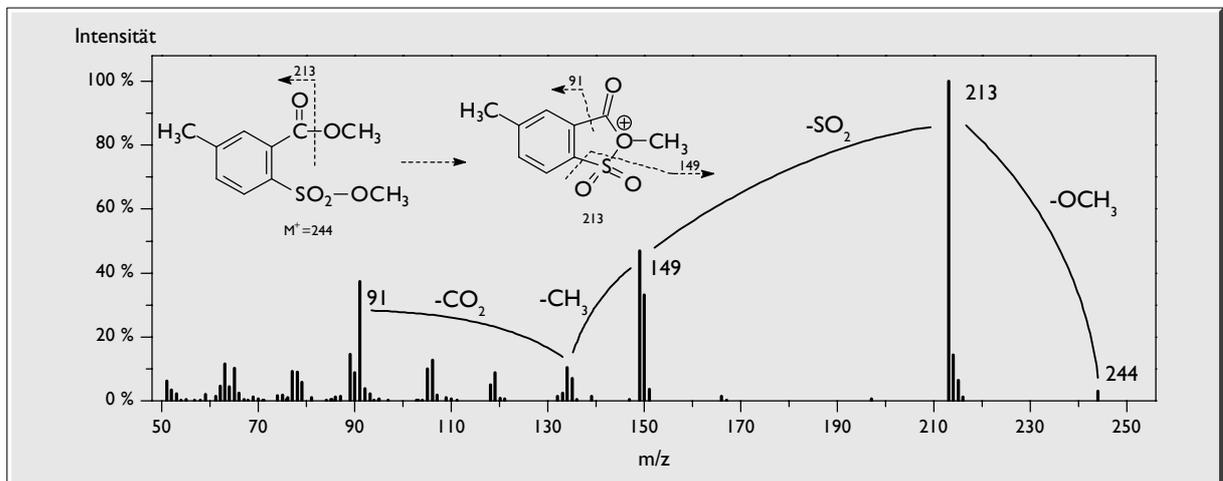


Abbildung 9.22 Massenspektrum des 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure-dimethylesters (vermutet)

Es ähnelt demjenigen des 2-Sulfobenzoessäure-dimethylesters, allerdings sind alle wesentlichen Fragmente um 14 Masseneinheiten schwerer. Folglich muss es sich bei dieser Verbindung um ein am Benzenring methyliertes Derivat handeln. Aufgrund des beobachteten Primärproduktes und unter der Voraussetzung, dass die Methylgruppe nicht wandert, wird angenommen, dass hier der 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure-dimethylester

vorliegt. Die im Chromatogramm bei 28,5 min (bei D in Abbildung 9.21) unmittelbar folgenden, schwefelhaltigen Verbindungen stammen von den beiden erwarteten gemischten Ethylmethylestern (siehe Anhang Synthesen).

Zu den am frühesten eluierenden Verbindungen zählt der 4-Toluensulfonsäure-methylester. Sein Spektrum ähnelt dem des Benzensulfonsäure-methylesters mit um 14 Masseneinheiten schwereren Fragmenten. Es ist geprägt vom sukzessiven Verlust der Methoxy- und Sulfonsäuregruppe: $m/z = 186$ (M^+ ; 35 %), 155 ($[M-OCH_3]^+$; 42 %), 91 ($C_7H_7^+$; 100 %), 65 ($C_5H_5^+$; 42 %). Spektrum und Retentionszeit stimmten mit einer methylierten, kommerziell erhältlichen 4-Toluensulfonsäure überein.

Unmittelbar vor diesem Abbauprodukt eluiert ein weiteres, das als Thiophendicarbonsäure-dimethylester identifiziert werden kann (Abbildung 9.23): Der Molekülpeak liegt bei $m/z = 200$, die Fragmente ($m/z = 169$ und 139) entstehen durch aufeinander folgende Austritte zweier Methoxy- und einer Carbonylgruppe. Schließlich bleibt das für Thiophen-carbonyl-Verbindungen typische Fragment bei $m/z = 111$ erhalten. Aufgrund der Struktur der Ausgangsverbindung und unter Annahme einer Ringöffnung am Benzenring wird eine Thiophen-2,3-dicarbonsäure als Abbauprodukt postuliert. Das Spektrum stimmt mit dem in der WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] überein.

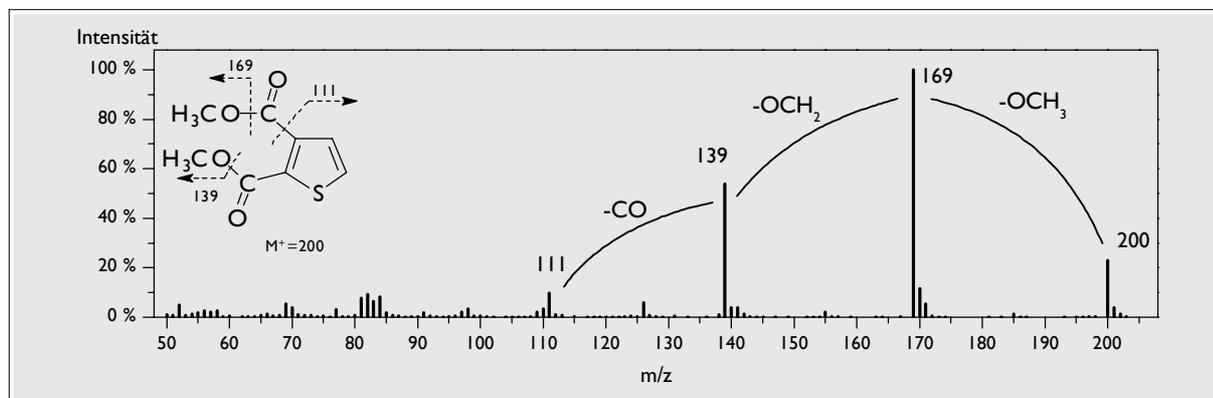


Abbildung 9.23 Massenspektrum des Thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters

Das Abbauprodukt mit der größten Retentionszeit (31,5 min) weist folgendes Spektrum auf:

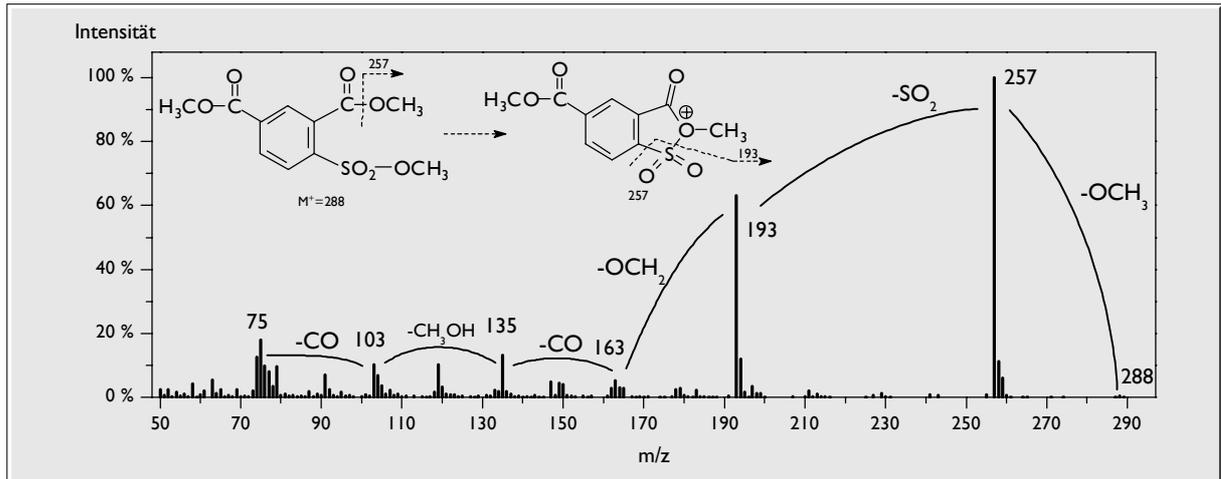


Abbildung 9.24 Massenspektrum des 4-Sulfoisophthalsäure-trimethylesters (vermutet)

Der Molekülpeak bei $m/z = 288$ ist gerade noch erkennbar (Abbildung 9.24). Nach Abgabe einer Methoxygruppe kommt es, bedingt durch eine Cyclisierung, zur Bildung eines sehr stabilen Fragments ($m/z = 257$). Anschließend erkennt man den Verlust der SO_2 -Gruppe ($m/z = 193$) und den Austritt je zweier Carbonyl- und Methoxygruppen ($m/z = 75$). Unter Berücksichtigung des Edukts darf ein 4-Sulfoisophthalsäure-trimethylester angenommen werden. Tatsächlich stimmte das Massenspektrum recht gut mit demjenigen der als Natriumsalz kommerziell erhältlichen 5-Sulfoisophthalsäure in methylierter Form überein.

Es folgt eine Reihe von Produkten in sehr geringer Konzentration. Ihre Identifizierungen stellen reine Vermutungen dar, weil sie nur aufgrund massenspektrometrischer Auswertungen erfolgen. Deren Ergebnisse sind nicht immer eindeutig, sie sollen aber als diskussionswürdige Vorschläge dienen. Eine dieser Verbindungen, die 2-Formyl-4-methyl-benzensulfonsäure (in Form des Methylesters detektiert; Peak A in Abbildung 9.21), kann als Vorstufe des Hauptabbauprodukts im Reaktionsweg betrachtet werden.

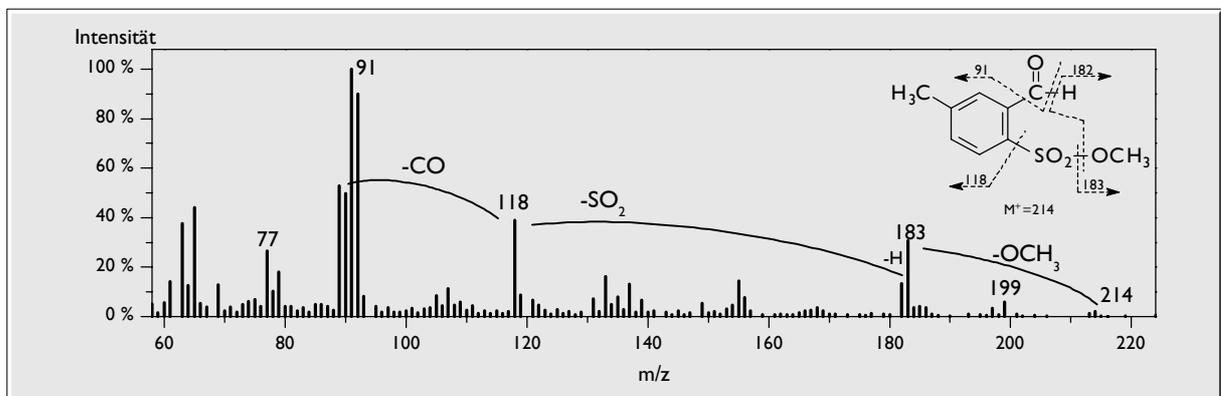


Abbildung 9.25 Massenspektrum des 2-Formyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylesters (vermutet)

Sein Massenspektrum (Abbildung 9.25) ist gekennzeichnet durch den sukzessiven Verlust einer Methoxygruppe ($m/z = 183$), eines Wasserstoffatoms ($m/z = 182$) sowie SO_2 ($m/z = 118$) und CO ($m/z = 90$). Ausgehend vom Fragment bei $m/z = 183$ kann der Austritt von SO_2 und CO auch **gemeinsam** unter Erhalt des Wasserstoffatoms erfolgen, wobei das Benzylkation ($m/z = 91$) verbleibt. Während das Letztere hier die höchste Intensität erreicht, ist der Molekülionenpeak bei $m/z = 214$ kaum wahrzunehmen.

Der 2-Formyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester ist als Benzaldehyd-Derivat sehr reaktiv, sowohl gegenüber Methanol als auch gegenüber Diazomethan, wodurch weitere Produkte möglich werden, die jedoch nicht direkt aus der Photolyse stammen. Nach massenspektrometrischer Auswertung wurden die folgenden Produkte beobachtet und entsprechenden Reaktionen zugeordnet:

- mit Methanol zum entsprechenden Halbacetal (Peak C in Abbildung 9.21) und in sehr geringem Ausmaß zum Acetal¹
- mit Diazomethan zum 2-Acetyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester (Peak B)

Eine Reaktion des Diazomethans ist auch an der Carbonylgruppe des 5-Methyl-2-sulfo-benzoesäure-dimethylesters (Hauptabbauprodukt) möglich [214], wobei der (2-Methoxy-sulfonyl-5-methyl-phenyl)-essigsäure-methylester (Peak E) resultieren kann. Produkte und Reaktionen sind in Abbildung 9.26 zusammengefasst.

¹ deshalb im GC-AED-Chromatogramm in Abbildung 9.21 nicht zu sehen (RT = 29,8 min)

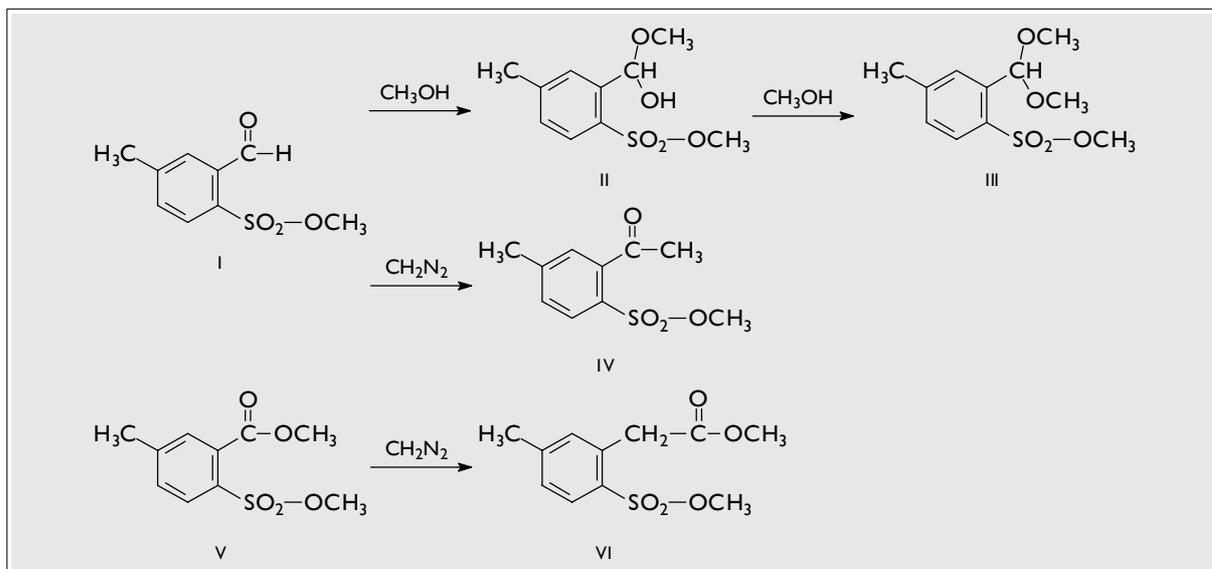


Abbildung 9.26 Mögliche Folgereaktionen von Abbauprodukten (I, V) mit Methanol oder Diazomethan

(I) 2-Formyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester

(II) 2-(Methoxymethyl)-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester als Halbacetal von (I) (vermutet):
 $m/z = 246 (M^+)$, $245 (M^+-H)$, $229 ([M-OH]^+)$, $197 ([M-OH-CH_3OH]^+)$, $133 ([M-OH-CH_3OH-SO_2]^+)$, $105 (C_8H_9^+)$;

(III) 2-(Dimethoxymethyl)-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester als Acetal von (I) (vermutet):
 $m/z = 260 (M^+)$, $229 ([M-OCH_3]^+)$, $169 ([M-OCH_3-OCH_2-OCH_2]^+)$, $105 (C_8H_9^+)$, $91 (C_7H_7^+)$;

(IV) 2-Acetyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester (vermutet):
 $m/z = 228 (M^+)$, $213 ([M-CH_3]^+)$, $149 ([M-CH_3-SO_2]^+)$, $91 (C_7H_7^+)$;

(V) 5-Methyl-2-sulfonbenzoesäure-dimethylester

(VI) (2-Methoxysulfonyl-5-methyl-phenyl)-essigsäure-methylester (vermutet):
 $m/z = 258 (M^+)$, $227 ([M-OCH_3]^+)$, $163 ([M-OCH_3-SO_2]^+)$, $105 ([M-OCH_3-SO_2-COOCH_2]^+)$, $91 (C_7H_7^+)$, $77 (C_6H_5^+)$

Als letzte Spurenkomponente sei hier noch der 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-dicarbon-säure-dimethylester erwähnt, dessen Spektrum (Abbildung 9.27) wieder eindeutig interpretiert werden kann. Es entspricht demjenigen des Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbon-säure-methylesters (siehe Abbildung 9.15), alle höheren Fragmente sind jedoch um 14 Masseneinheiten erhöht. Nach dem Verlust zweier Methoxy- ($m/z = 233$ und 203) und zweier Carbonylgruppen ($m/z = 175$ und 147) verbleibt ein 5-Methyl-benzo[b]thiophenyl-Kation, eventuell in isomerer Form als Thienotropylium-Ion (siehe Anhang Synthesen). Auch in diesem Fall deuten die beiden zusätzlichen Kohlenstoffatome auf eine dimere Vorstufe hin.

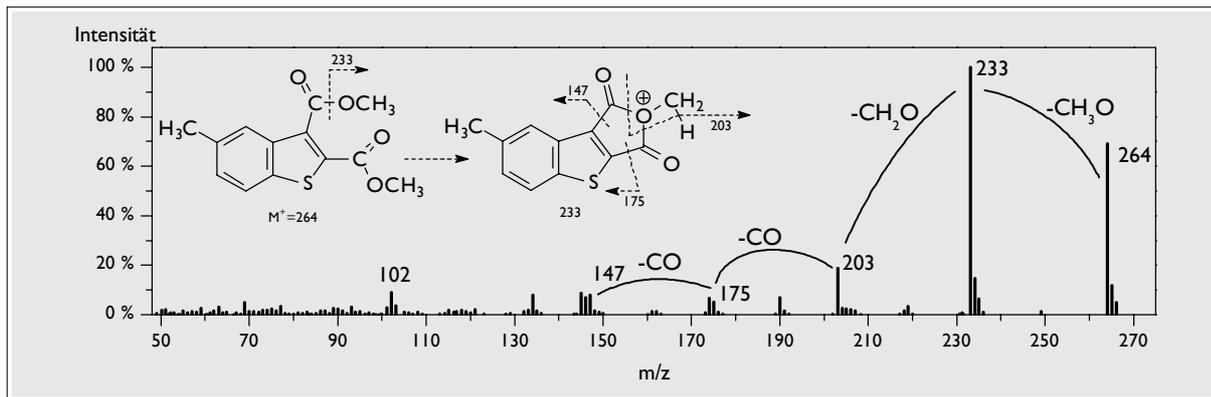


Abbildung 9.27 Massenspektrum des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters (vermutet)

9.2.4 Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse

Fasst man die aus HPLC und GC gewonnenen Daten zusammen und berücksichtigt, dass der Hauptabbauweg des 5-Methyl-benzo[b]thiophens (I; Abbildung 9.28) praktisch identisch mit dem Abbau des Benzo[b]thiophens ist, lässt sich folgende Reaktionssequenz für seine Photolyse annehmen:

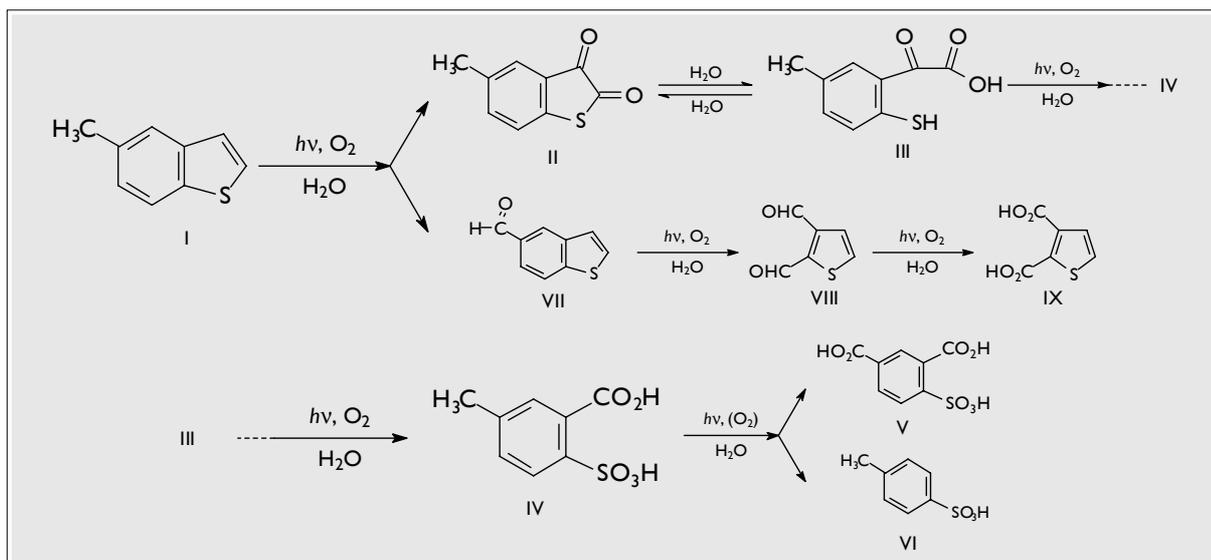


Abbildung 9.28 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 5-Methyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

Der photooxidative Angriff erfolgt primär am Thiophenring unter Bildung des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-quinons (II). In wässrigem Medium kommt es durch Hydrolyse zur Ringöffnung. Die dabei gebildete (2-Mercapto-5-methyl-phenyl)-glyoxylsäure (III) wird decarboxyliert und das verbleibende Kohlenstoffatom oxidiert bis zur höchstmöglichen Oxidationsstufe. Somit resultiert die 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure (IV), die wiederum relativ stabil zu sein scheint, weil sie das Hauptabbauprodukt darstellt. Ein sehr kleiner Anteil davon wird aber an der Methylgruppe oxidiert, ein anderer

photochemisch decarboxyliert. Im ersten Fall entsteht die 4-Sulfo-isophthalsäure (V), im zweiten die 4-Methyl-benzensulfonsäure (VI). Ebenfalls untergeordnet, aber möglich ist die Oxidation der Methylgruppe **im Edukt**: Auf diese Weise bildet sich das 5-Formyl-benzo[*b*]thiophen (VII). Die entsprechende Carbonsäure, wie sie aus dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau bekannt ist, konnte diesmal nicht nachgewiesen werden. Schließlich wird auch hier in einer stark untergeordneten Nebenreaktion die Ringöffnung am Benzenring beobachtet. Der oxidative Abbau bis zu den endständigen Kohlenstoffatomen führt dabei über das 2,3-Diformyl-thiophen (VIII) bis zur Thiophen-2,3-dicarbonsäure (IX).

Betrachtet man die drei Abbaureaktionen des Benzo[*b*]thiophens, des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophens und des 5-Methyl-benzo[*b*]thiophens, so zeigt sich als Gemeinsamkeit, dass als *vorläufiges Endprodukt* immer eine entsprechende Sulfobenzoesäure auftritt. In Abhängigkeit von der Stellung der Methylgruppe können jedoch unterschiedliche Zwischenprodukte beobachtet werden: Befindet sich **keine Methylgruppe am Thiophenring**, kommt es bevorzugt zur Bildung eines 2,3-Chinons mit anschließender hydrolytischer Ringöffnung. Ist die **Methylgruppe** dagegen **am Thiophenring** verankert, verhindert sie quasi die Bildung des Chinons, wird dafür aber selbst oxidiert. Erst dann kommt es zum sukzessiven Abbau des Thiophenrings. Der Benzenring bleibt in beiden Fällen weitgehend unangetastet.

Diese offensichtliche Strukturabhängigkeit des Reaktionsweges soll im Verlauf dieser Arbeit anhand des Photoabbaus weiterer methylierter Benzo[*b*]thiophene näher untersucht werden. Zunächst wird jedoch auf die Problematik des Methanols als Co-Lösungsmittel eingegangen.

9.3 Photochemischer Abbau von 2- und 5-Methylbenzothiophen in reinem Methanol

In bisherigen Studien war gelegentlich eine Reaktion zwischen Abbauprodukten und Methanol vermutet worden. In der folgenden Versuchsreihe sollte deshalb untersucht werden, welche Produkte bei einer Belichtung in **reinem** Methanol zu beobachten sind. Durch einen Vergleich der Produkte wäre dann feststellbar, ob die **Photochemie** in methanolischer Lösung anders verläuft als in wässriger. Ideal wäre es natürlich gewesen, die Belichtung auch in reinem Wasser durchzuführen. Wie bereits angemerkt, war dies aber aufgrund der zu geringen Löslichkeit der Edukte nicht möglich.

Die Abbauprobe von 2- und 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen wurden unter identischen Bedingungen wiederholt, anstelle des Methanol/Wasser-Gemisches wurde jedoch 25 mL reines Methanol verwendet.

9.3.1 Produkte in der HPLC

2-Methylbenzothiophen

In Methanol musste dreimal so lange belichtet werden wie in Wasser, um den gleichen Reaktionsumsatz zu erzielen. Das 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen war im RP-HPLC-Chromatogramm nicht zu erkennen, dafür tauchte wesentlich später (8 min) eine relativ unpolare Verbindung auf, die in der wässrigen Lösung nicht zu sehen war.

5-Methylbenzothiophen

Der Abbau vollzog sich in beiden Medien praktisch gleich schnell. Das 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon war in der methanolischen Belichtungslösung sehr gut zu beobachten, in der wässrigen überhaupt nicht. Die Zuordnung gelang durch einen Retentionszeitvergleich mit der Standardverbindung.

9.3.2 Extrahierbare Abbauprodukte

Zwei der vier methanolischen Belichtungslösungen wurden vor der Extraktion mit 20 mL Wasser versetzt, weil sonst mit Dichlormethan keine Phasentrennung erfolgte. Die restlichen Proben wurden direkt bis zur Trockene eingengt und derivatisiert (siehe Kapitel 8.6). Auf diese Weise konnten mittelpolare Produkte extrahiert werden, während polare Produkte nicht der möglichen Hydrolyse ausgesetzt waren. Auffallend war, dass die methanolischen Lösungen beim Extrahieren nicht im Geringsten zur Schaumbildung neigten.

2-Methylbenzothiophen

Der Peak des 2-Formyl-benzo[*b*]thiophens war nicht mehr das herausragende Abbauprodukt, sondern nur noch in Spuren vorhanden. Ein entsprechendes Halbacetal konnte nicht nachgewiesen werden, dafür jedoch das Dimethylacetal ($m/z = 208$ (M^+), 177 ($[M-OCH_3]^+$), 162 ($[M-OCH_3-CH_3]^+$), 161, 134, 133, 89; unterhalb von $m/z = 161$ entspricht das Spektrum dem 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen). Das Folgeprodukt des Aldehyds, die Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure wurde aber in Form ihres Methylesters gefunden.

5-Methylbenzothiophen

Hier stimmten die Haupt- und Nebenprodukte in der wässrigen und methanolischen Belichtungslösung ebenfalls weitgehend überein. Die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Produkte unterschieden sich jedoch deutlich. Das 5-Formyl-benzo[*b*]thiophen war nur noch als Spurenkomponente enthalten. Dafür war das entsprechende Dimethylacetal zum Hauptprodukt geworden (auch hier kein Halbacetal). Selbst das ebenfalls nachgewiesene 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon war nur in halb so hoher Konzentration vorhanden.

9.3.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

2-Methylbenzothiophen

Die GC-AED-Chromatogramme der derivatisierten Rückstände aus den beiden Belichtungsversuchen waren weitgehend identisch. Alle Haupt- und Nebenprodukte konnten übereinstimmend gefunden werden: der 2-Sulfobenzoesäure-dimethylester, der Benzensulfonsäure-methylester, aber auch die gemischten Ethylmethylester der 2-Sulfobenzoesäure. Eine Oxidation des Benzenrings scheint ebenfalls möglich zu sein, weil der Thiophentricarbonsäure-trimethylester gefunden wurde.

Einige wenige Verbindungen in geringer Konzentration erschienen jedoch zum ersten Mal im Produktspektrum. Dazu zählte der 2-Formyl-benzensulfonsäure-methylester ($m/z = 200$ (M^+), 168 ($[M-CH_3OH]^+$), 104 ($[M-CH_3OH-SO_2]^+$), 76 ($C_6H_6^+$)). Scheinbar war die Oxidation der Aldehydfunktion in Methanol gehemmt, wodurch diese Verbindung nun nachgewiesen werden konnte. In wässriger Lösung war sie lediglich aufgrund einiger Folgeprodukte vermutet worden, konnte jedoch nicht gefunden werden. Wie in methanolischer Lösung nicht anders zu erwarten, wurde ihr Halbacetal 2-(1-Hydroxy-1-methoxy-methyl)-benzonsulfonsäure-methylester ebenfalls nachgewiesen. Möglicherweise aus einer Reaktion der Formylverbindung mit dem Diazomethan resultiert der außerdem beobachtete 2-Acetyl-benzonsulfonsäure-methylester.

Der gehemmte photochemische Abbau in reinem Methanol bedingt, dass hier Zwischenprodukte zum Vorschein kommen, die sonst unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

5-Methylbenzothiophen

Die Chromatogramme aus wässriger und methanolischer Belichtungslösung stimmten praktisch überein. Dies betraf sowohl die Art als auch die Konzentration der Haupt- und

Nebenprodukte. Eine genaue Überprüfung mit massenspektrometrischer Auswertung jedes einzelnen Peaks ergab ebenfalls keine signifikanten Unterschiede.

9.3.4 Zusammenfassung

Somit bestätigt sich die früher gemachte Annahme, dass das Methanol keinen Einfluss auf das zu beobachtende Produktspektrum nimmt. Dies gilt uneingeschränkt, sofern es die Photochemie betrifft. In Einzelfällen kommt es jedoch zu Reaktionen der Photoprodukte mit dem Methanol, wobei aus Carbonsäuren entsprechende *Methylester* hervorgehen und Aldehyde in *Halbacetale* oder *Acetale* übergehen. Sie entstehen offensichtlich durch *Veresterung* oder *Acetalisierung*, die durch starke Säuren katalysiert werden, die sich ebenfalls in der Photolyse bilden. Die direkten photochemischen Abbauprodukte sind jedoch aus diesen Verbindungen leicht ableitbar, sodass in der Praxis keine Probleme bei der Verwendung von Methanol aufkommen. Ganz im Gegenteil: Weil der Photoabbau in diesem Medium gehemmt ist, werden manche Zwischenstufen quasi konserviert, wodurch wertvolle Informationen für die Vervollständigung des Reaktionsschemas erhalten werden. Methanol kann demnach ohne große Bedenken als Co-Lösungsmittel in weiteren Belichtungsversuchen verwendet werden.

9.4 Photochemischer Abbau von 3-Methylbenzothiophen

Das Edukt wurde gemäß den Angaben im Anhang dargestellt, aufgereinigt und spektroskopisch charakterisiert. In diesem Versuch wurde 138 Stunden lang belichtet, dann war das Edukt praktisch vollständig abgebaut. Für die Abnahme auf 10 % des Ausgangswertes wurden knapp 100 Stunden Belichtungszeit benötigt. Das war fast eineinhalbmal so lange wie beim 2-Methyl-benzo[b]thiophen. Möglicherweise ist dies auf eine verminderte Reaktivität zurückzuführen. Es kann aber auch bedingt sein durch eine alterungsbedingte Abnahme der Strahlungsintensität der Lampe.

9.4.1 Produkte in der HPLC

Die gestaffelt angeordneten RP-HPLC-Chromatogramme in Abbildung 9.29 verdeutlichen wieder die Konzentrationsänderungen im Verlauf der Belichtung. Neben den ionischen Abbauprodukten zu Beginn (vor 2,2 min) erkennt man wenigstens ein weiteres, mittelpolares Abbauprodukt bei 4,3 min.

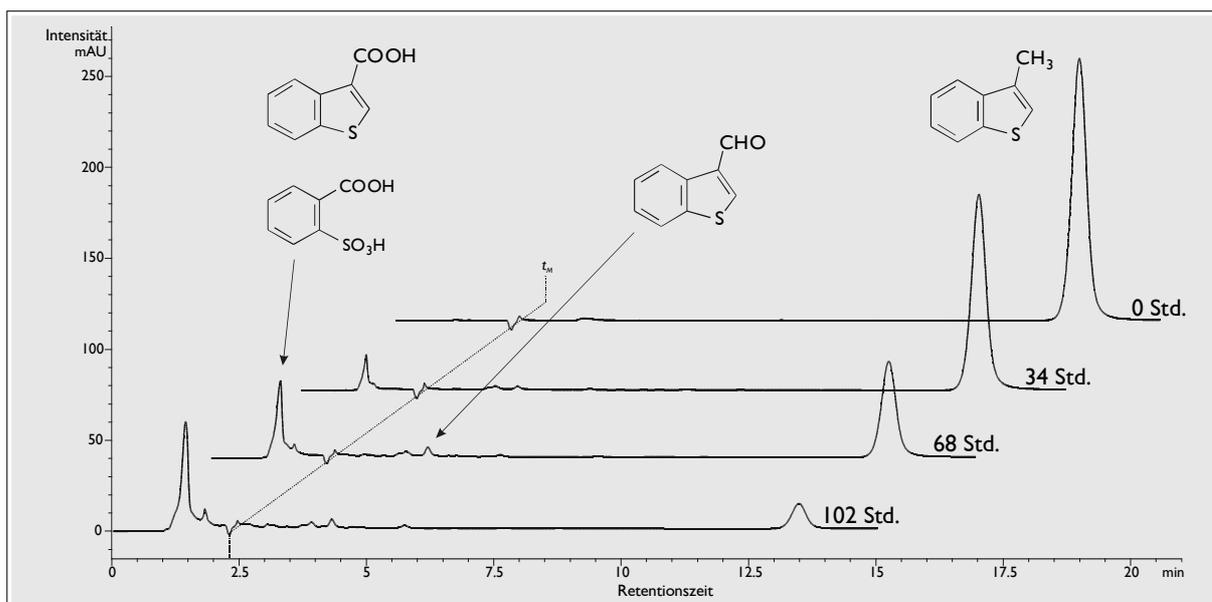


Abbildung 9.29 Abbau des 3-Methyl-benzo[b]thiophens

Chromatogramme nach 0-, 34-, 68- und 102-stündiger Belichtung

Bedingungen: Lampe 1; HP1050 mit RP-18, 70/30 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0-2,2 min 210 nm, 2,2-15 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Die Peakzuordnung erfolgte auch hier erst nach der gaschromatographischen Identifizierung. Die Auswertung obiger und fünf weiterer Chromatogramme nach 17, 51, 85, 119 und 138 Stunden gestattete eine Abschätzung der Kinetik und der Stoffbilanz. Die Quantifizierung von 3-Methyl-benzo[b]thiophen und 3-Formyl-benzo[b]thiophen erfolgte aus den RP-HPLC-Chromatogrammen. Die 2-Sulfobenzoessäure und die 2-Acetyl-benzen-sulfonsäure wurden in der IPC bestimmt. Für beide Verbindungen wurden näherungsweise gleiche Extinktionskoeffizienten und damit auch gleiche Responsefaktoren angenommen, die Acetylverbindung also ebenfalls extern über den 2-Sulfobenzoessäure-anhydrid-Standard quantifiziert.

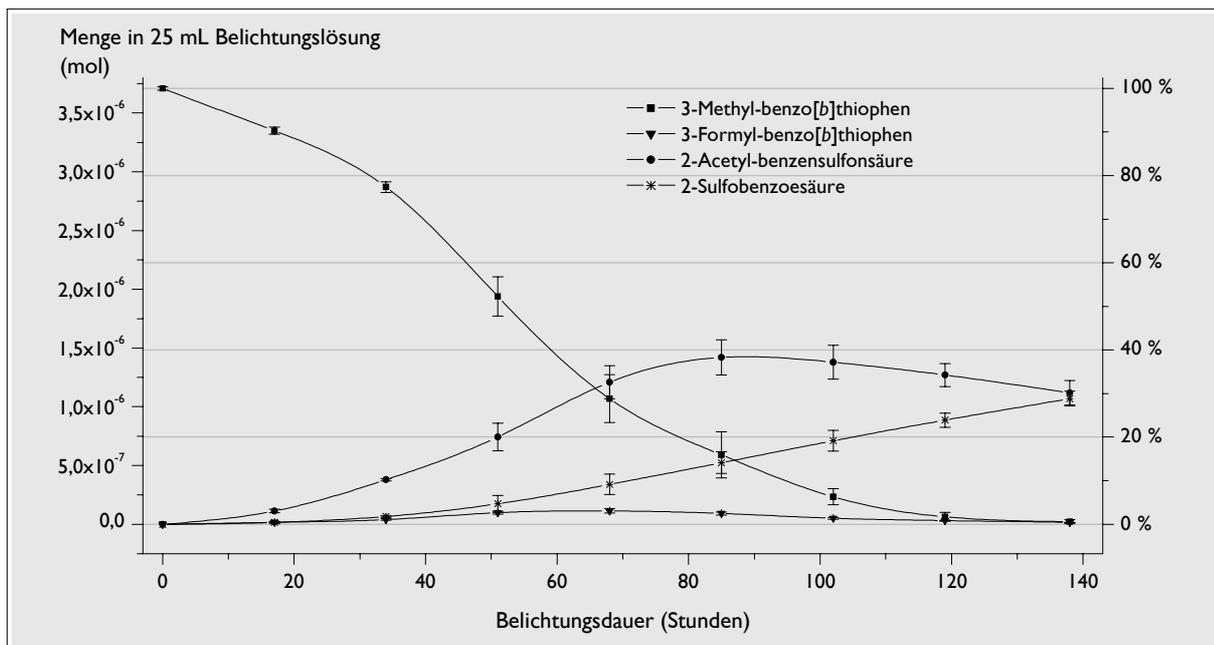


Abbildung 9.30 Abschätzung von Kinetik und Stoffbilanz beim 3-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau gemittelte Werte aus vier Belichtungslösungen; Bedingungen: Lampe 1; HP1050

Aus Abbildung 9.30 werden die Konzentrationsänderungen der wichtigsten Abbauprodukte ersichtlich. Die Edukt-Kurve hier fällt bei relativer Betrachtung etwas schneller als beim 2-Methyl-benzo[b]thiophen, vielleicht, weil die 2-Acetyl-benzensulfonsäure sehr leicht gebildet wird. Es ist aber auch gut zu sehen, dass diese selbst wieder abgebaut wird und in die 2-Sulfobenzoessäure übergeht. Deren Entstehung ist aufgrund der Stabilität der Vorstufe stark gehemmt: Die Konzentrationszunahme erfolgt wesentlich später als in bisherigen Belichtungsversuchen. Man erkennt auch, dass bei Belichtungszeiten über 80 Stunden nicht nur die Eduktkonzentration gegen Null geht, sondern auch bei verschiedenen Zwischenprodukten eine Abnahme erfolgt. Deshalb wurden einige Proben auch schon nach 84 und 102 Stunden entnommen und aufgearbeitet. Nach 102 Stunden sind $6\% \pm 2\%$ des Edukts verblieben. Die 2-Acetyl-benzensulfonsäure ist noch zu $37\% \pm 4\%$ vorhanden, von der 2-Sulfobenzoessäure wurden bereits $19\% \pm 3\%$ gebildet. Das 3-Formyl-benzo[b]thiophen liegt zu $1,4\% \pm 0,2\%$ vor, wobei seine Konzentration bereits einen Zenit überschritten hat. Sie bewegt sich aber im gesamten Belichtungsverlauf deutlich unter der Konzentration des entsprechenden Abbauprodukts aus dem 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau. Die Prozentangaben beziehen sich wie üblich auf die eingesetzte Menge des Edukts.

9.4.2 Extrahierbare Abbauprodukte

Im GC-AED-Chromatogramm des Extraktes sind neben nicht photolysiertem Edukt vor allem drei Produkte vorhanden. Das Hauptabbauprodukt bei 17,5 min wurde mittels GC-MS als 3-Formyl-benzo[*b*]thiophen identifiziert. Die Nebenprodukte konnten als 3-Hydroxymethyl-benzo[*b*]thiophen (15,8 min) und Benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäure-methylester (20 min) bestimmt werden. Die Massenspektren aller drei Verbindungen stimmten weitestgehend mit den entsprechenden Verbindungen aus dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau überein. Ihre Retentionszeiten waren jedoch geringfügig höher. Dies bestätigt den Trend alkylierter Benzo[*b*]thiophene, bei denen 3-substituierte nach den 2-substituierten Derivaten eluieren [169].

9.4.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

Nach der Methylierung der aciden Fraktion (Abbildung 9.31) war wiederum der 2-Sulfobenzoesäure-dimethylester (25,5 min) eines der Hauptabbauprodukte. Spektrum und Retentionszeit waren identisch mit der Referenzverbindung und damit auch mit dem Hauptabbauprodukt aus dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau.

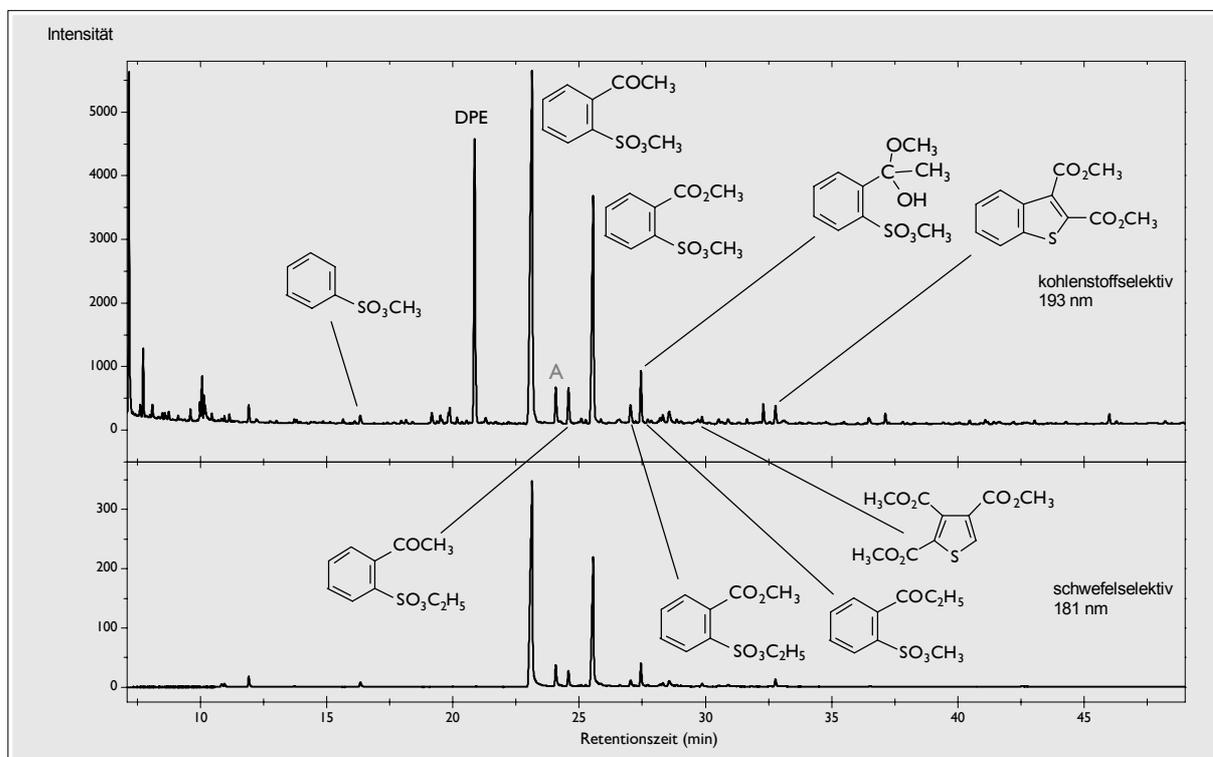


Abbildung 9.31 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem 3-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau

Bedingungen: GC-AED, HP-5 + RG¹, 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min, On-Column-Injektion, deshalb geringere Mengen an Diphenylethan = DPE

¹ engl.: retention gap, Vorsäule

Das GC-AED-Chromatogramm (Abbildung 9.31) lässt erkennen, dass ein weiteres Abbauprodukt 2,4 min vor dem 2-Sulfobenzoesäure-dimethylester eluiert und sogar in noch höherer Konzentration vorliegt als dieser. Die Massenspektren der beiden Verbindungen sind in allen Fragmenten identisch, lediglich die Molekülionenpeaks unterscheiden sich. Statt bei $m/z = 230$ hat die neue Verbindung ihr Molekülion bei $m/z = 214$ (Abbildung 9.32), sie ist also um 16 Masseneinheiten leichter als die 2-Sulfobenzoesäure.

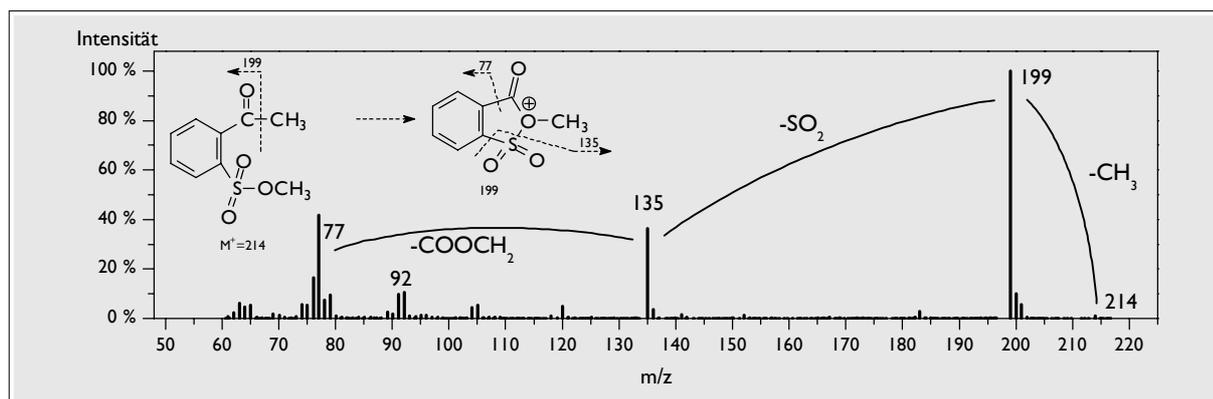


Abbildung 9.32 Massenspektrum des 2-Acetyl-benzensulfonsäure-methylesters (vermutet)

Diese Massendifferenz lässt eine Verbindung vermuten, die ein Sauerstoffatom weniger besitzt. Es liegt nahe, zunächst einen 2-Sulfinobenzoessäure-dimethylester anzunehmen. Mit seinem unvollständig oxidierten Schwefelatom könnte diese Komponente eventuell der unmittelbaren Vorstufe zur Sulfonsäure entsprechen. Dabei stellt sich jedoch die Frage, ob in aromatischen Sulfin säureestern überhaupt ein Methylgruppen-Austritt ($[M-15]^+$) mit anschließender SO_2 -Abspaltung ($[M-15-64]^+$) erfolgt. Denkbar wäre bei diesem Verbindungstyp ja auch erst die Abgabe einer Methoxygruppe ($[M-31]^+$), gefolgt von einer SO -Abspaltung ($[M-31-48]^+$). Aus Mangel an Referenzspektren wurde deshalb ein kommerziell erhältliches Benzensulfinat methyliert. Tatsächlich war im Massenspektrum (siehe Anhang Synthesen) hauptsächlich die **zweite** Variante erkennbar, die jedoch im obigen Spektrum völlig fehlt. Dies und die Tatsache, dass in keinem der Belichtungsversuche jemals eine **Sulfin**säure beobachtet worden war, führte zu dem Schluss, dass es sich um eine andere Verbindung handeln musste. Eine sinnvolle Alternative ist bei dieser Molekülmasse im 2-Acetyl-benzensulfonsäure-methylester zu sehen.

Dieses Molekül kann jedoch **nicht nacheinander** SO_2 ($m/z = 64$) und $COOCH_2$ ($m/z = 58$) verlieren, wie es das Spektrum in Abbildung 9.32 zunächst andeutet: Man müsste von $m/z = 199$ ausgehend zunächst eine CO - oder OCH_3 -Abspaltung beobachten, was jedoch nicht der Fall ist. Das Spektrum lässt sich nur interpretieren, wenn man ein

intermediär gebildetes cyclisches Radikalkation ($m/z = 199$) annimmt. Solche cyclischen Fragmente scheinen allerdings sogar typisch zu sein für die Benzensulfonsäure-ester mit einer Carbonylgruppe in *ortho*-Position. Sie werden bei vielen Spektreninterpretationen in dieser Arbeit herangezogen, weil nur sie die hohe Stabilität bestimmter Fragmente erklären. Die außergewöhnlich hohe Konzentration dieser Acetylverbindung deutet auf ihre große Photostabilität hin. Offensichtlich ist eine Methylgruppe in α -Stellung zu einem aromatischen Ring besonders photoresistent.

Von diesen beiden Hauptabbauprodukten können jeweils ca. 1,5 min später eluierend auch die entsprechenden Ethylester nachgewiesen werden, die in einer Nebenreaktion bei der Methylierung entstehen: der 2-Acetyl-benzensulfonsäure-ethylester (24,5 min; M^+ bei $m/z = 228$) und der 2-Ethoxysulfo-benzoesäure-methylester (27 min; M^+ bei $m/z = 244$). Ihre Spektren sind weitgehend identisch, lediglich der M^+ -Peak ist bei der Acetylverbindung wieder um 16 Masseneinheiten leichter. Der zweite gemischte Ethylmethylester der 2-Sulfobenzoesäure ist ebenfalls vorhanden, sein Peak befindet sich bei 27,6 min. (Spektren der beiden gemischten Ester: siehe Anhang Synthesen).

Bei Acetyl- ist ebenso wie bei Formylverbindungen eine (sulfon)säurekatalysierte Reaktion mit Methanol möglich. Tatsächlich beobachtet man das *Halbketal* in Form des 2-(1-Hydroxy-1-methoxy-ethyl)-benzonsulfonsäure-methylesters, der zwischen den beiden gemischten Estern der Sulfonsäure eluiert (bei 27,4 min) und folgendes Spektrum (Abbildung 9.33) aufweist:

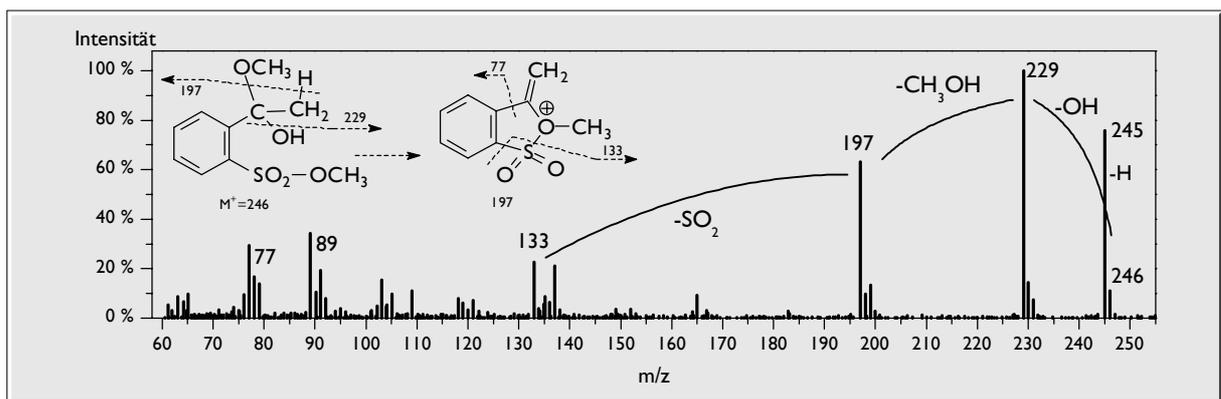


Abbildung 9.33 Massenspektrum des 2-(1-Hydroxy-1-methoxy-ethyl)-benzonsulfonsäure-methylesters (vermutet)

Als weitere Nebenprodukte wurden der Benzensulfonsäure-methylester (16,3 min), ein Thiophentricarbonsäure-trimethylester (29,8 min) und der Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (32,7 min) erkannt. Auch hier kann aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffatoms eine dimere Vorstufe oder eine Reaktion mit Methanol vermutet werden.

Alle drei Verbindungen sind bereits aus dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau bekannt, wobei das Thiophenderivat diesmal eine geringfügig andere Retentionszeit zeigt. Unter Berücksichtigung seines Ursprungs wird deshalb von einem 2,3,4-substituierten Thiophen ausgegangen.

Die Komponente unmittelbar nach dem 2-Acetyl-benzensulfonsäure-methylester (Peak A in Abbildung 9.31) konnte nicht identifiziert werden. Praktisch alle schwefelhaltigen Verbindungen in den methylierten Rückständen sind Sulfonsäuren, die man an ihrer charakteristischen SO_2 -Abspaltung erkennt. Im Spektrum dieser Verbindung (Abbildung 9.34) fehlt diese Differenz von 64 Masseneinheiten. Außerdem ist der Peak bei $m/z = 202$ vermutlich nicht das Molekülion, denn die vorher eluierende Verbindung hat ein $m/z = 214$, die danach ein $m/z = 228$. Bei fehlendem M^+ -Peak wird die Identifizierung praktisch unmöglich. In solchen Fällen wäre eine massenspektrometrische Untersuchung mit chemischer Ionisierung (CI) von großem Vorteil. Leider stand ein solches Gerät nicht zur Verfügung. Höchstwahrscheinlich handelt es sich aber in diesem Fall um eine schwefelhaltige Kontamination.

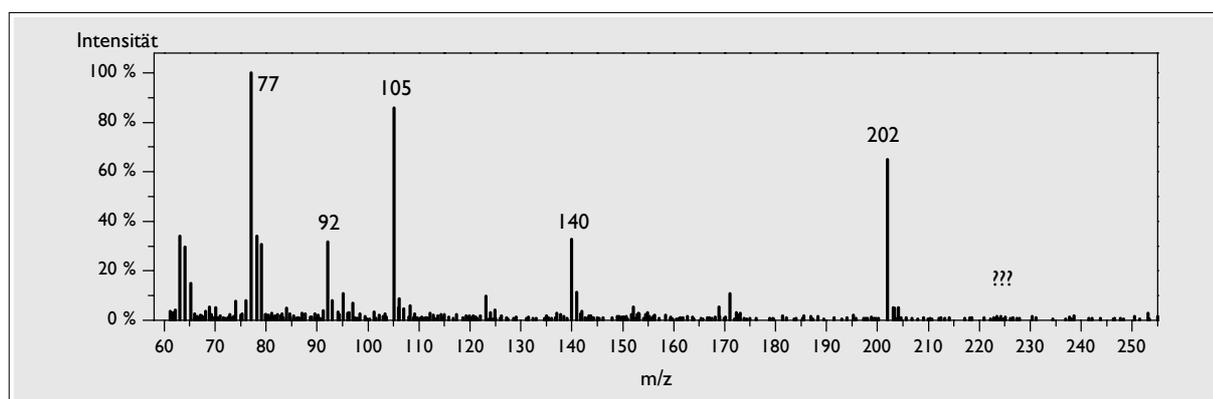


Abbildung 9.34 Massenspektrum einer unbekanntem, schwefelhaltigen Komponente

9.4.4 Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse

Unter Zusammenfassung der HPLC- und GC-Daten lässt sich folgende Reaktionssequenz für die Photolyse des 3-Methyl-benzo[*b*]thiophens (I; Abbildung 9.35) annehmen:

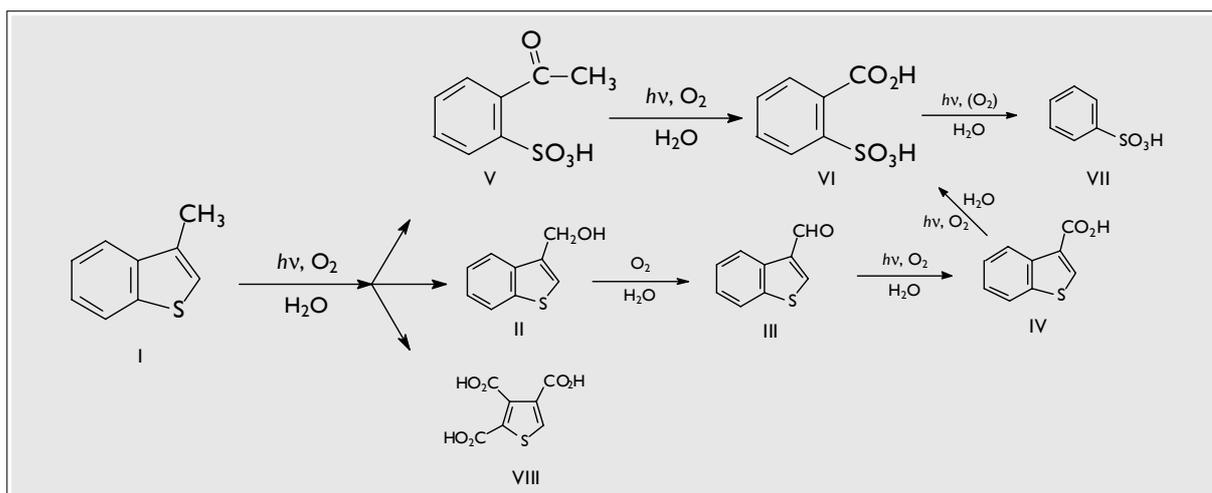


Abbildung 9.35 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 3-Methyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

Zunächst erfolgt ein photooxidativer Angriff an der Methylgruppe unter Bildung des 3-Hydroxymethyl-benzo[b]thiophens (II), des 3-Formyl-benzo[b]thiophens (III) und der Benzo[b]thiophen-3-carbonsäure (IV). Die Konzentrationsverhältnisse verdeutlichen, dass der Hauptabbauweg, analog zum 2-Methyl-benzo[b]thiophen, weiter über eine oxidative Öffnung des Thiophenrings führt, wobei die 2-Sulfobenzoessäure (VI) resultiert. Erstmals konnte mit der 2-Acetyl-benzensulfonsäure (V) eine offensichtlich recht stabile Vorstufe isoliert werden. Dass die Acetylverbindung tatsächlich allmählich in die 2-Sulfobenzoessäure überführt wird, lässt sich am zeitlichen Verlauf ihrer Mengenverhältnisse erkennen: Nach 102 Stunden betrug das Verhältnis Acetyl : Carboxyl noch 2:1, nach 138 Stunden war es bereits auf 1:1 zurückgegangen, weil nicht mehr genügend Edukt zur Aufrechterhaltung der Acetylkonzentration vorhanden war. Verbindungen dieses Typs sind auch in anderen Belichtungsversuchen zu finden, jedoch nur dann, wenn das eingesetzte Benzo[b]thiophen in 3-Position methyliert ist (siehe Kapitel 10). Eine solche Methylgruppe scheint der Photooxidation ungewöhnlich stark zu widerstehen. Dieser Umstand bietet die Gelegenheit, einen möglichen Reaktionsweg für die Ringöffnung am Thiophenring zu formulieren: Vermutlich erfolgt eine oxidative Spaltung der C-S-Bindung, an die sich eine sofortige, vielleicht sogar gleichzeitige Oxidation zur Sulfonsäuregruppe anschließt.

Zu einem sehr geringen Teil kommt es wieder zu einer photochemischen Decarboxylierung unter Bildung der Benzensulfonsäure (VII). Ebenfalls in einer stark untergeordneten Nebenreaktion wird die Ringöffnung am Benzenring beobachtet, die in der 2,3,4-Thiophentricarbonsäure (VIII) resultiert. Auch diese Reaktionswege sind zum 2-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau konform.

9.5 Photochemischer Abbau von 4-Methylbenzothiophen

Das Edukt wurde entsprechend den Angaben im Anhang dargestellt, aufgereinigt und spektroskopisch charakterisiert. Die Belichtungsdauer für einen 90 %igen Abbau betrug nur noch 15 Stunden, weil die Lampe in diesem Versuch gegen eine fabrikneue gleichen Typs getauscht worden war. Hier wird deutlich, wie stark die Strahlungsintensität vom Lampenalter abhängt. Der Hersteller gibt die Nutzlebensdauer der Lampe mit 2000 Stunden an [240]. Nach dieser Zeit, die bei der alten Lampe sicher überschritten war, findet offensichtlich eine drastische Intensitätsabnahme statt.

Bei diesen sehr kurzen Belichtungszeiten ist ein häufiger Platzwechsel der Belichtungsgefäße unabdingbar, sonst nimmt die Geometrie der Apparatur zu großen Einfluss auf die Strahlungsintensität und damit letztlich auf die Abbaugeschwindigkeit in den einzelnen Kolben.

9.5.1 Produkte in der HPLC

In den RP-HPLC-Chromatogrammen sind vor allem die stark polare Abbauprodukte zu erkennen, die nicht von der stationären Phase zurückgehalten werden und bereits vor der Durchflusszeit eluieren. Sonst ist neben nicht umgesetztem Edukt nur eine mittelpolare Verbindung in geringer Konzentration zu sehen (bei 4 min). Aus der gaschromatographischen Untersuchung wird deutlich, dass dieser Peak dem 4-Formyl-benzo[*b*]thiophen zuzuordnen ist. Auf die Abbildung der Chromatogramme wird verzichtet, weil sie sich prinzipiell nicht von den Vorigen unterscheiden.

Nach der Quantifizierung von 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen und 4-Formyl-benzo[*b*]thiophen in der RP-HPLC sowie (2-Mercapto-6-methyl-phenyl)-glyoxylsäure und 2-Methyl-6-sulfobenzoessäure in der IPC ergibt sich folgende Abschätzung bezüglich der Stoffbilanz: Nach Beendigung der Belichtung sind noch 10 % \pm 4 % des Edukts vorhanden. Die 2-Methyl-6-sulfobenzoessäure wird zu 58 % \pm 6 % gebildet. Die Konzentration des 4-Formyl-benzo[*b*]thiophens überschreitet im Verlauf der Belichtung einen Zenit und liegt am Ende bei 0,8 % \pm 0,3 %. Die Konzentration der (2-Mercapto-6-methyl-phenyl)-glyoxylsäure als hydrolysiertem Primärprodukt bleibt im gesamten Belichtungsverlauf sehr gering, der Endwert beträgt hier 0,4 % \pm 0,4 %. Die Prozentangaben beziehen sich auf die eingesetzte Menge an 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen.

9.5.2 Extrahierbare Abbauprodukte

Das GC-AED-Chromatogramm zeigt neben dem Edukt drei schwefelhaltige Komponenten. Die beiden Hauptabbauprodukte bei 20,0 und 22,6 min können als 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon und 4-Formyl-benzo[*b*]thiophen identifiziert werden. Ihre Spektren sind jeweils identisch mit denjenigen der entsprechenden Referenzverbindung 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon bzw. 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen. Das 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon eluiert etwas später als die zugehörige Referenzverbindung, die Formylverbindung etwas früher.

Erstmals wurde ein Abbauprodukt (17,4 min) mit folgendem Massenspektrum gefunden:

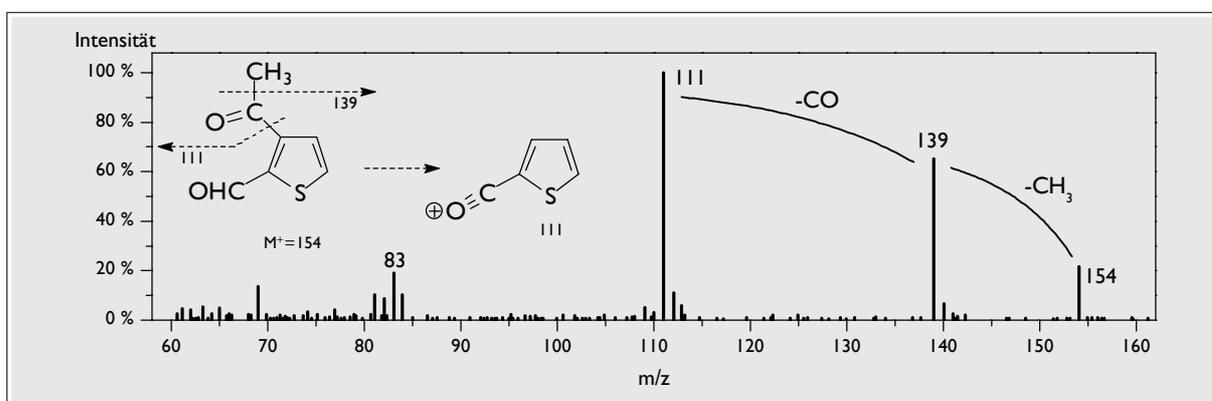


Abbildung 9.36 Massenspektrum des 2-Acetyl-3-formyl-thiophens (vermutet)

Der M^+ -Peak liegt bei $m/z = 154$ (Abbildung 9.36). Von dort erfolgt zunächst die Abspaltung einer Methylgruppe ($m/z = 139$), gefolgt vom Verlust einer Carbonylgruppe. Dabei verbleibt das für Thiophencarbonyl-Derivate charakteristische Fragment bei $m/z = 111$ [220]. Es handelt sich also entweder um ein Acetyl-formyl-thiophen oder um ein Thiophenyl-methyl-glyoxal. Das in der WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] enthaltene Spektrum des 2-Acetyl-5-formyl-thiophens hat ein identisches Spektrum wie das Abbauprodukt. Unter der Voraussetzung, dass der Benzenring oxidativ abgebaut wird, kann deshalb vermutet werden, dass es sich um das 2-Acetyl-3-formyl-thiophen handelt. In diesem Fall käme der Methylgruppe im 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen eine Sonderstellung zu, weil sie sich der Photooxidation auffallend stark widersetzt. Ein solches Verhalten von Methylgruppen, die zu einem intakten aromatischen Ring α -ständig positioniert sind, war auch schon beim 3-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau beobachtet worden, als sich die 2-Acetyl-benzensulfonsäure ungewöhnlich stabil verhielt.

9.5.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

Im GC-AED-Chromatogramm (Abbildung 9.37) des derivatisierten Rückstands ist nur ein Hauptprodukt und eine Reihe von Nebenprodukten zu sehen.

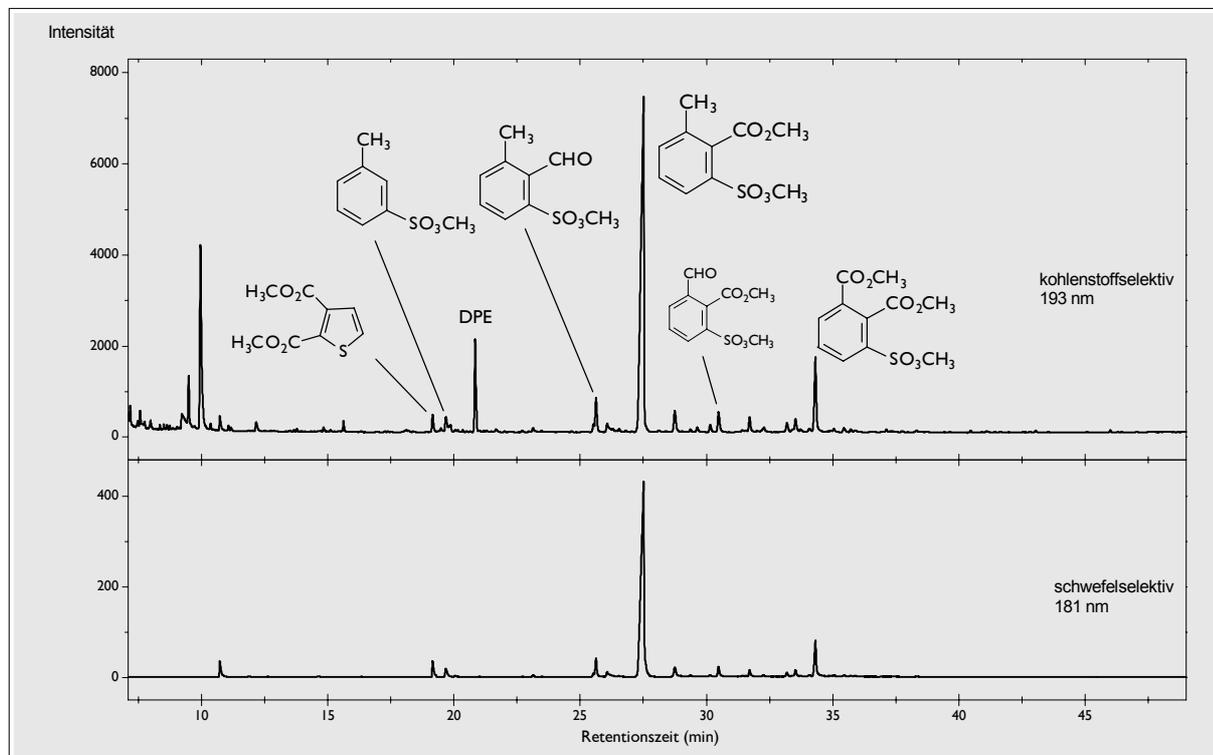


Abbildung 9.37 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem 4-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau

Bedingungen: GC-AED, HP-5 + RG; 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min, On-Column-Injektion, deshalb geringere Mengen an Diphenylethan = DPE

Das Massenspektrum des Hauptabbauprodukts (Abbildung 9.38) ist prinzipiell sehr ähnlich zu demjenigen des 5-Methyl-2-sulfo-benzoesäure-dimethylesters aus dem 5-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau. Es besteht jedoch eine Besonderheit: Der Fragmentpeak bei $m/z = 118$ ist diesmal der Hauptpeak, obwohl er sonst bei den methylierten 2-Sulfo-benzoesäure-dimethylestern so gut wie gar nicht in Erscheinung tritt. Offensichtlich entsteht ein sehr stabiles Fragment, wenn nurmehr die *ortho*ständige Methyl- und Carbonylgruppe am Benzengrundkörper verblieben sind, weil hier eine Cyclisierung möglich ist. Auffallend ist auch das Doppelfragment bei $m/z = 212$ und 213 , das bei den anderen Isomeren ebenfalls nicht zu beobachten war. Scheinbar wird im Fall einer unmittelbar benachbarten Methylgruppe der Abgang eines Methanolfragments ermöglicht ($[M-32]^+$). Somit darf wohl angenommen werden, dass es sich hierbei um den 2-Methyl-6-sulfo-benzoesäure-dimethylester handelt.

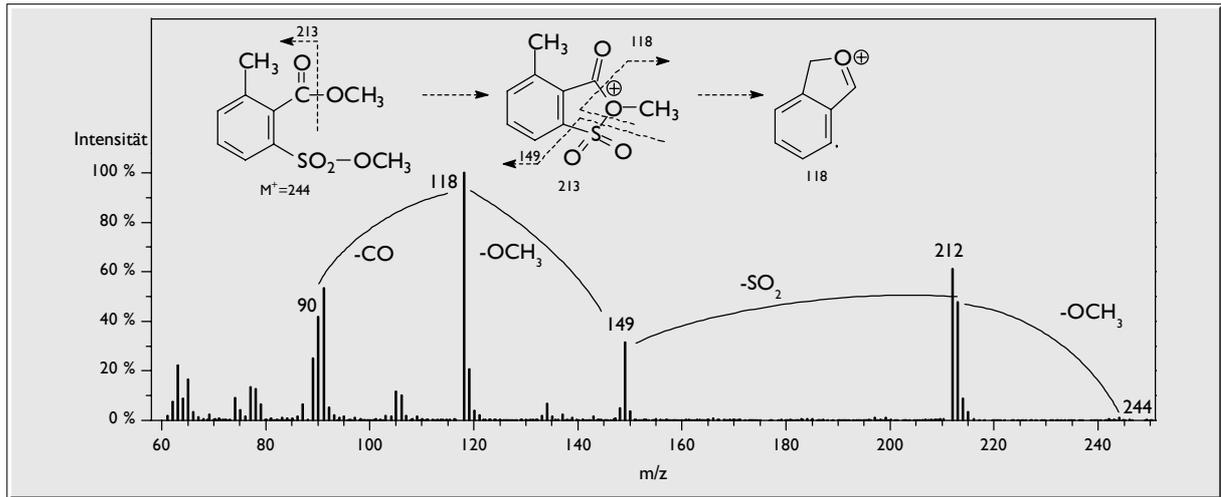


Abbildung 9.38 Massenspektrum des 2-Methyl-6-sulfobenzoesäure-dimethylesters (vermutet)

Unter den Nebenprodukten findet man eine Verbindung, bei der die **verbliebene** Methylgruppe weiteroxidiert wurde, wobei zunächst der 2-Formyl-6-sulfobenzoesäure-dimethylester entstand (Massenspektrum siehe Abbildung 9.39).

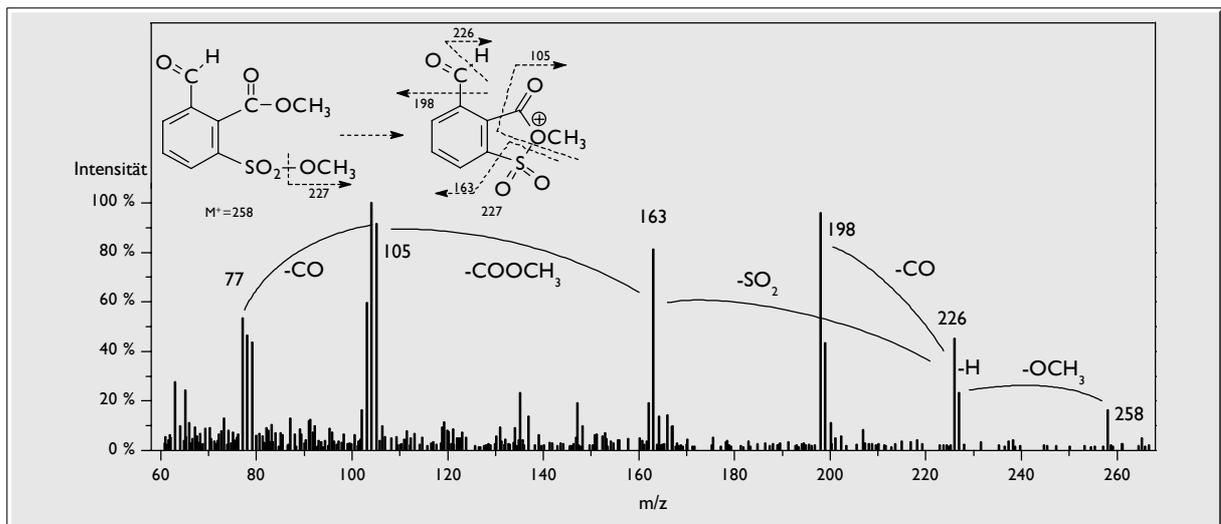


Abbildung 9.39 Massenspektrum des 2-Formyl-6-sulfobenzoesäure-methylesters (vermutet)

Diese Formylverbindung wird leicht weiteroxidiert zum entsprechenden Carboxylderivat, das hier in Form des 2-Sulphophthalsäure-trimethylesters gefunden wurde. Den ebenfalls beobachteten 2-Formyl-3-methyl-benzensulfonsäure-methylester kann man als Vorstufe des Hauptproduktes ansehen, weil bei ihm das endständige Kohlenstoffatom noch nicht vollständig oxidiert ist ($m/z = 213$ ($[M-1]^+$; 3 %), 183 ($[M-OCH_3]^+$; 22 %), 119 ($[M-OCH_3-SO_2]^+$; 100 %), 104 ($[C_6H_4+CO]^+$; 40 %), 91 ($C_7H_7^+$; 39 %), 78 ($C_6H_6^+$; 27 %). Für beide Verbindungen gilt: Ihre Spektren sind bereits weitgehend bekannt, weil sie denjenigen entsprechender Isomere aus dem 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau ähneln.

Die nach eventueller Decarboxylierung zu erwartende 3-Toluensulfonsäure¹ wird hier ebenso gefunden, wie die nach Ringöffnung am Benzenring entstehende Thiophen-2,3-dicarbonsäure. Die verbleibenden, schwefelhaltigen Verbindungen sind allesamt Benzensulfonsäuren, die durch Umsetzung der bereits genannten Produkte mit Diazomethan oder Methanol entstanden sind. Dazu gehören sowohl die beiden Ethylmethylester (M^+ bei $m/z = 258$) des Hauptabbauprodukts als auch das Halbacetal (M^+ bei $m/z = 246$) und das Acetal (M^+ bei $m/z = 260$) der 2-Formyl-3-methyl-benzensulfonsäure. Auch von der 2-Formyl-6-sulfobenzoesäure können Halbacetal (M^+ bei $m/z = 290$) und Acetal (M^+ bei $m/z = 304$) als Spurenkomponenten nachgewiesen werden, jedoch nur unter Verwendung der Einzelionenspuren.

9.5.4 Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse

Unter Zusammenfassung der HPLC- und GC-Daten lässt sich folgende Reaktionssequenz für die Photolyse des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophens (I; Abbildung 9.40) annehmen:

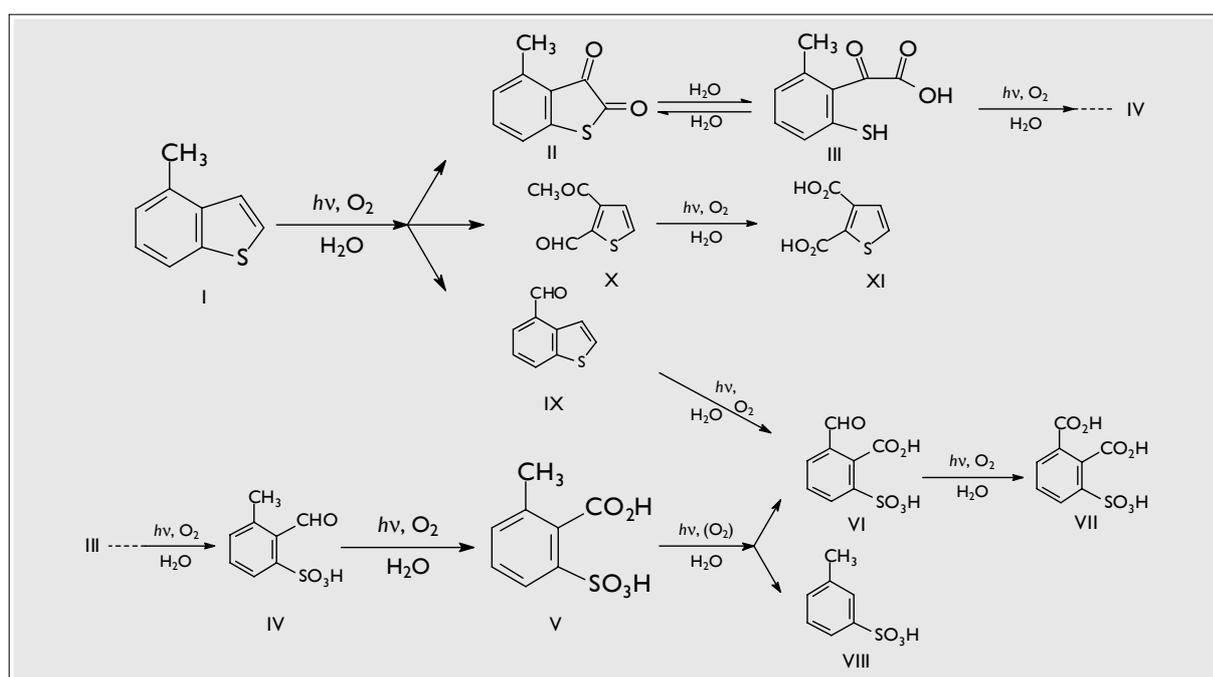


Abbildung 9.40 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophens (postuliert)

Der photooxidative Angriff erfolgt primär am Thiophenring unter Bildung des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinons (II). Im wässrigen Medium kommt es durch Hydrolyse zur Ringöffnung. Die dabei gebildete (6-Mercapto-2-methyl-phenyl)-glyoxylsäure (III) wird decarboxyliert und oxidiert über die 2-Formyl-3-methyl-benzensulfonsäure

¹ alle Verbindungen wurden, sofern nicht so bezeichnet, in Form ihrer Methylester detektiert

(IV) bis zur 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure (V), die das Hauptabbauprodukt darstellt. Ein geringer Anteil davon wird an der Methylgruppe weiteroxidiert über die 2-Formyl-6-sulfobenzoessäure (VI) zur 3-Sulfophthalsäure (VII). Ein anderer Anteil decarboxyliert photochemisch, wobei die 3-Toluensulfonsäure (VIII) verbleibt. Ebenfalls untergeordnet, aber möglich, ist die Oxidation der Methylgruppe im **Edukt** unter Bildung des 4-Formyl-benzo[*b*]thiophens (IX), die erwartete Benzo[*b*]thiophen-4-carbonsäure konnte diesmal nicht nachgewiesen werden. Die 2-Formyl-6-sulfobenzoessäure könnte damit auch aus dem 4-Formyl-benzo[*b*]thiophen entstanden sein, nachdem deren Thiophenring photochemisch geöffnet wurde. Schließlich wird auch hier in einer stark untergeordneten Nebenreaktion die Ringöffnung am Benzenring beobachtet, der über das 3-Acetyl-2-formyl-thiophen (X) zur Thiophen-2,3-dicarbonsäure (XI) führt.

Die Photolysereaktionen des Abbaus vom 4- und 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen verlaufen also weitgehend analog. Eine Ausnahme besteht allerdings: Während beim 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen ein 2,3-Diformyl-thiophen beobachtet wurde, entstand beim 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen ein 3-Acetyl-2-formyl-thiophen. Auch hier manifestiert sich die besondere Stabilität eines Methylsubstituenten in α -Stellung zu einem aromatischen Ring, in diesem Fall dem Thiophenring.

9.6 Photochemischer Abbau von 6-Methylbenzothiophen

Weil das Edukt zunächst nicht zur Verfügung stand, wurde es analog zum 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen dargestellt. Aufgrund der Reaktionsführung erhält man dabei nicht nur das 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen, sondern als Nebenprodukt auch wieder das 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen im Verhältnis 2:1 (siehe Anhang Synthesen). Da dessen Photolyse-Ergebnisse jedoch bereits bekannt waren, sollte eine gleichzeitige Belichtung **zweier** Edukte kein Problem darstellen. Auf diese Weise ließe sich auch eine möglicherweise auftretende gegenseitige Beeinflussung erkennen. Die Belichtungsdauer für einen 90 %igen Abbau betrug wiederum nur 15 Stunden.

9.6.1 Produkte in der HPLC

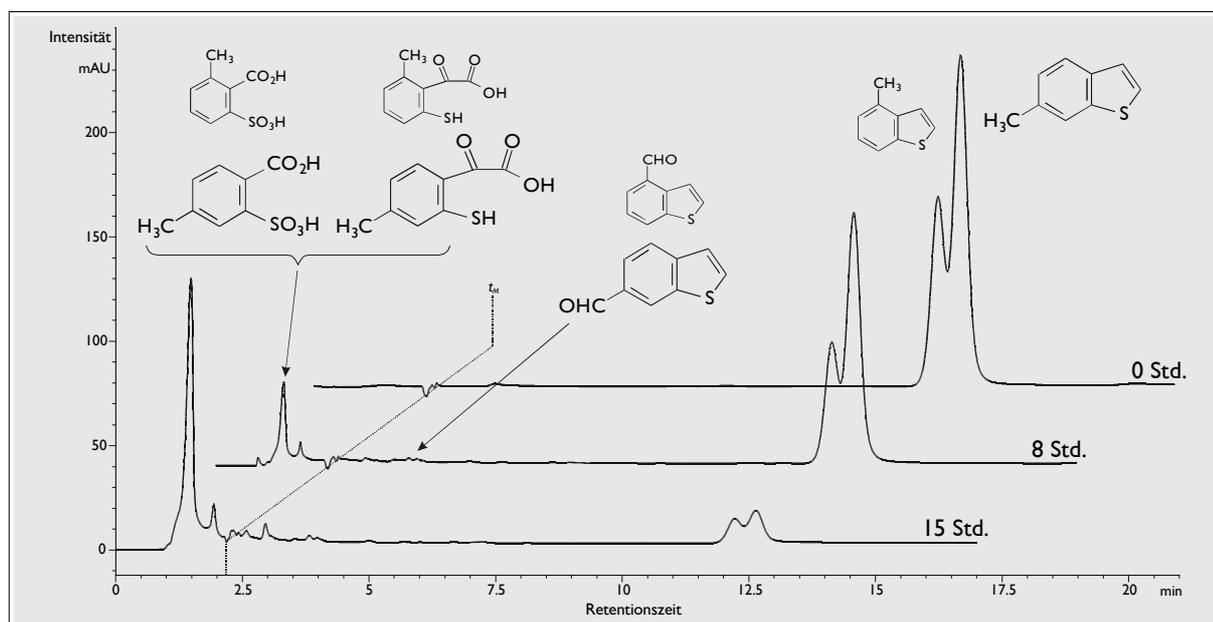


Abbildung 9.41 Abbau des (4- und) 6-Methyl-benzo[b]thiophens

Chromatogramme nach 0-, 8- und 15-stündiger Belichtung

Bedingungen: Lampe 2; HP1050 mit RP-18, 70/30 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0–2,2 min 210 nm, 2,2–15 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Sowohl die beiden Edukte in der RP-HPLC (Abbildung 9.41), als auch die beiden Hauptprodukte in der IPC werden nicht basisliniengetrennt. Eine Quantifizierung wäre in diesem Fall stark fehlerbehaftet, weshalb diesmal auf sie verzichtet wird. Die Peakfläche der Abbauprodukte in der RP-HPLC lässt jedoch vermuten, dass die Stoffbilanz ähnlich ausfällt wie beim 4-Methyl-benzo[b]thiophen. Tatsächlich ergibt eine grobe Abschätzung mit Hilfe einer Summenauswertung¹ eine über 60 %ige Ausbeute.

9.6.2 Extrahierbare Abbauprodukte

In den Chromatogrammen der Extrakte wurden alle Produkte wieder entdeckt, die bereits beim Abbau des 4-Methyl-benzo[b]thiophens nachgewiesen worden waren. Die Übereinstimmung bezog sich dabei sowohl auf die Retentionszeit, als auch auf das jeweilige Massenspektrum. Zusätzlich erschien das 2,3-Diformyl-thiophen im Chromatogramm und neben vielen der bereits bekannten Verbindungen tauchte ein weiteres Stellungsisomer auf. Letztere wurden dementsprechend als Abbauprodukte des 6-Methyl-benzo[b]thiophens interpretiert, so zum Beispiel das 6-Formyl-benzo[b]thiophen (IX; Abbildung 9.42) und das 6-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon (II). Die Retentionszeiten dieser Isomeren waren

¹ Edukt- und Produktpeakflächen wurden jeweils addiert.

zwischen 0,5 und 0,9 min größer als diejenigen aus dem 4-Methyl-benzo[*b*]-thiophen-Abbau. Dies ist zumindest ungewöhnlich, da das 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen auf der verwendeten Säule (HP-5) **vor** dem 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen eluiert, so wie es für methylierte Benzo[*b*]thiophene auf einer ähnlichen Säule (DB-5) auch dokumentiert ist [169].

Um die offensichtlichen Veränderungen im Retentionsverhalten von Methyl- und Formyl- bzw. Chinonverbindungen zu verdeutlichen, sollen ihre Elutionsreihenfolgen an dieser Stelle gegenübergestellt werden (verwendete Säule HP-5):

- Reihenfolge der Methyl-benzo[*b*]thiophene: 7-2-6-5-4-3
- Reihenfolge der Formyl-benzo[*b*]thiophene: 4-7-2-5-3-6
- Reihenfolge der Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinone: 5-4-7-6

Während die Methyl-benzo[*b*]thiophene noch volle Übereinstimmung mit der Literatur [169] zeigen, kommt es bei den polaren Verbindungen zu drastischen Verschiebungen. Ein vergleichbares Retentionsverhalten darf also nicht erwartet werden.

9.6.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

Auch hier konnten alle Produkte aus dem 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau zugeordnet werden. Bei den verbliebenen Verbindungen handelte es sich erneut um Isomere mit jeweils nahezu identischem Massenspektrum. Dies gilt sowohl für das Hauptabbauprodukt¹ 4-Methyl-2-sulfobenzoessäure (V), als auch für die Nebenkomponten wie die 2-Sulfo-terephthalsäure (VII), die 2-Formyl-5-methyl-benzensulfonsäure (IV) oder die 4-Formyl-2-sulfobenzoessäure (VI). Ihre Retentionszeiten waren alle ca. 0,4 bis 1,3 min größer als die der Isomere aus dem 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau. Ein solches Retentionsverhalten stimmt mit den mittelpolaren Verbindungen überein. Von der 3-Toluensulfonsäure (VIII) und der Thiophen-2,3-dicarbonensäure (XI) wurde nur ein Isomer beobachtet, weil beide Edukte hier das gleiche Produkt liefern.

9.6.4 Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse

Aufgrund der Tatsache, dass zu jedem Abbauprodukt des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophens ein entsprechendes Isomer gefunden werden konnte, ergibt sich ein nahezu identisches Reaktionsschema für die Photolysereaktion² (Abbildung 9.42). Damit kann gleichzeitig

¹ alle in Form ihrer Methylester detektiert

² Ausnahme ist lediglich das 2,3-Diformyl-thiophen anstelle des 3-Acetyl-2-formyl-thiophens

gefolgert werden, dass der Abbau beider Verbindungen unter den gewählten Bedingungen **unabhängig** voneinander verläuft und keinerlei gegenseitige Störungen verursacht werden.

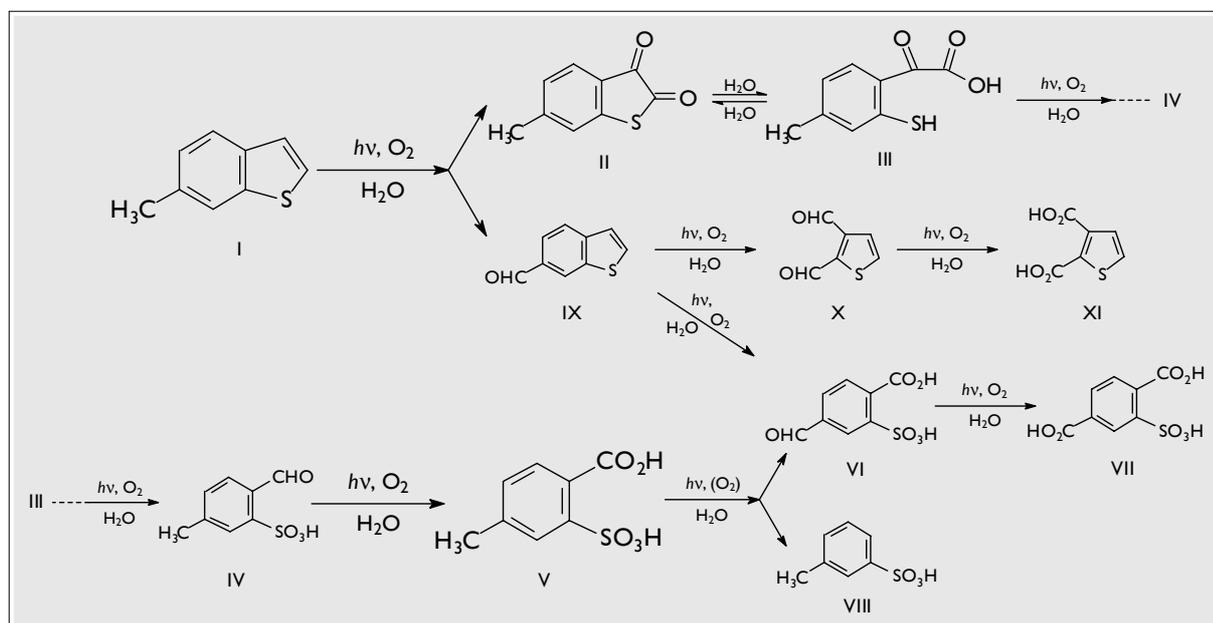


Abbildung 9.42 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 6-Methyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

9.7 Photochemischer Abbau von 7-Methylbenzothiophen

Das Edukt wurde entsprechend den Angaben im Anhang synthetisiert, aufgereinigt und charakterisiert. In diesem Versuch wurde mit *Lampe 1* belichtet, weshalb für den 90 %igen Abbau 65 Stunden benötigt wurden, also etwas länger als beim 5-Methyl-benzo[b]thiophen.

9.7.1 Produkte in der HPLC

Die RP-HPLC-Chromatogramme haben das bekannte Erscheinungsbild: vor der Durchflusszeit die ionischen Abbauprodukte, am Ende des Chromatogramms das Edukt. Ein mittelpolares Primärprodukt in geringer Konzentration eluiert nach knapp 5 min und liegt damit im Bereich der Standardverbindung 2-Formyl-benzo[b]thiophen. Nach der gaschromatographischen Untersuchung kann dieser Peak dem 7-Formyl-benzo[b]thiophen zugeordnet werden.

Wie üblich wurde das Edukt und der Carbaldehyd in der RP-HPLC quantifiziert, während die 3-Methyl-2-sulfobenzoesäure und die (2-Mercapto-3-methylphenyl)-glyoxylsäure in der IPC bestimmt wurden. Für die Stoffbilanz ergab sich folgende Abschätzung: Nach Beendigung der Belichtung waren noch 9 % \pm 3 % des Edukts vorhanden. Die 3-Methyl-2-sulfobenzoesäure wurde zu 62 % \pm 5 % gebildet. Die Anteil des

7-Formyl-benzo[*b*]thiophens betrug 4 ± 2 %, sie lag jedoch im Verlauf der Belichtung auch schon über 8 %. Die (2-Mercapto-3-methyl-phenyl)-glyoxylsäure war unter der Nachweisgrenze. Die Prozentangaben beziehen sich wie immer auf die eingesetzte Menge des Edukts.

9.7.2 Extrahierbare Abbauprodukte

Im GC-AED-Chromatogramm ist neben nicht umgesetztem Edukt vor allem der relativ große Peak des 7-Formyl-benzo[*b*]thiophens (IX; Abbildung 9.43) zu sehen. Sein Spektrum ist identisch mit dem des Standards 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen, seine Retentionszeit allerdings minimal kürzer. Vor dieser Verbindung eluiert in etwas geringerer Konzentration ein Acetyl-formyl-thiophen, dessen Massenspektrum demjenigen eines Abbauproduktes aus dem 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau gleicht. Sie unterscheiden sich in der Retentionszeit geringfügig, sodass ein anderes Isomer angenommen werden darf. Unter der Voraussetzung, dass diese Verbindung durch Öffnung des Benzenrings aus dem 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen hervorgegangen ist, wird ein 2-Acetyl-3-formyl-thiophen (X) angenommen. Auch hier manifestiert sich die besondere Stabilität der zum Thiophenring α -ständigen Methylgruppe. Das 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon (II) konnte lediglich als Spurenkomponente nachgewiesen werden. Sein Spektrum war identisch mit dem der Standardverbindung 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon.

9.7.3 Nichtextrahierbare Abbauprodukte

Nach gaschromatographischer Analyse steht der 3-Methyl-2-sulfobenzoessäure-dimethylester (V) als Hauptprodukt fest. Die Fragmente seines Massenspektrums (Abbildung 9.43) stimmen mit jenen des 2-Methyl-6-sulfonbenzoessäure-dimethylesters aus dem 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau überein. Sogar die Intensitäten sind bis auf eine Ausnahme gleich: Hier ist das Fragment mit $m/z = 133$ der Hauptpeak, während es in der Vergleichsverbindung kaum in Erscheinung tritt. Vermutlich wird die unmittelbar benachbarte Methylgruppe am Benzenring beim Austritt der SO_2 -Gruppe mitgerissen. Das verbleibende Fragment ($m/z = 133$) stabilisiert sich anschließend durch eine Cyclisierung. Das bereits bekannte Doppelfragment bei $m/z = 212$ und 213 ist hier erneut zu sehen. Die benachbarte Methylgruppe ermöglicht offensichtlich auch in diesem Fall den Abgang eines Methanolfragments ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$).

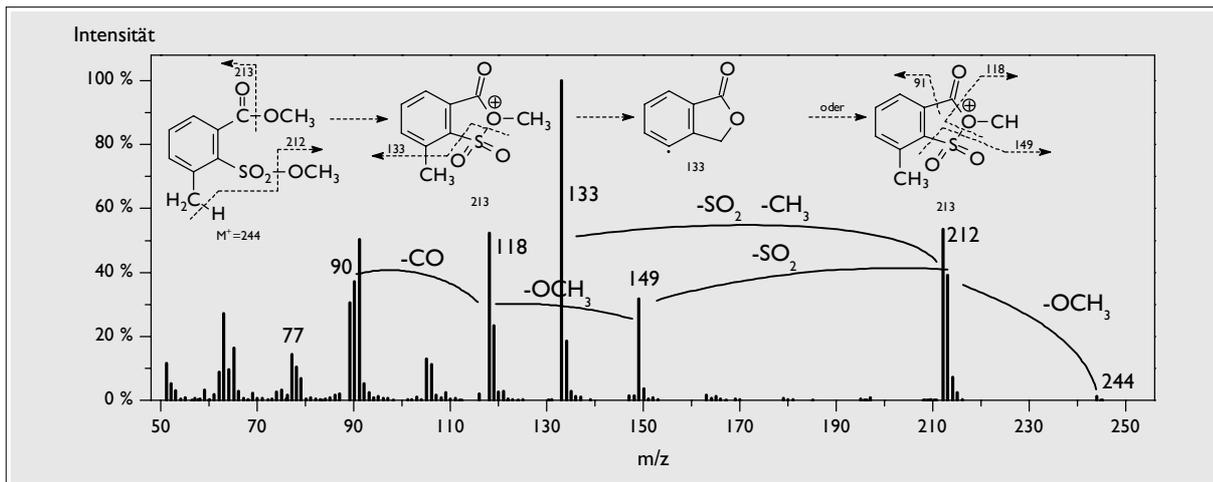


Abbildung 9.43 Massenspektrum des 3-Methyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylesters (vermutet)

Die Nebenprodukte wurden in Form ihrer Methylester nachgewiesen. Sie werden entsprechend ihrer Elutionsreihenfolge aufgeführt: zunächst die 2-Toluensulfonsäure (VIII) mit einem ähnlichen Massenspektrum wie die Referenzverbindung 4-Toluensulfonsäure und identischem Massenspektrum wie in der WILEY-REGISTRY-Datenbank [239]. Es folgt die Thiophen-2,3-dicarbonsäure (XI), die auch schon aus dem 4- und 6-Methyl-benzo[*b*]-thiophen-Abbau bekannt ist. Auch die 2-Formyl-6-methyl-benzensulfonsäure (IV), die 3-Formyl-2-sulfobenzoesäure (VI) und die 2-Sulfoisophthalsäure (VII) stimmen bezüglich ihrer Massenspektren mit entsprechenden Produkten der besagten Vergleichsproben überein, differieren jedoch geringfügig in den Retentionszeiten.

Damit weist auch das 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen ein Abbauschema auf, das demjenigen des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophens weitgehend entspricht. Ausnahme ist wiederum das 2-Acetyl-3-formyl-thiophen anstelle des 3-Acetyl-2-formyl-thiophens.

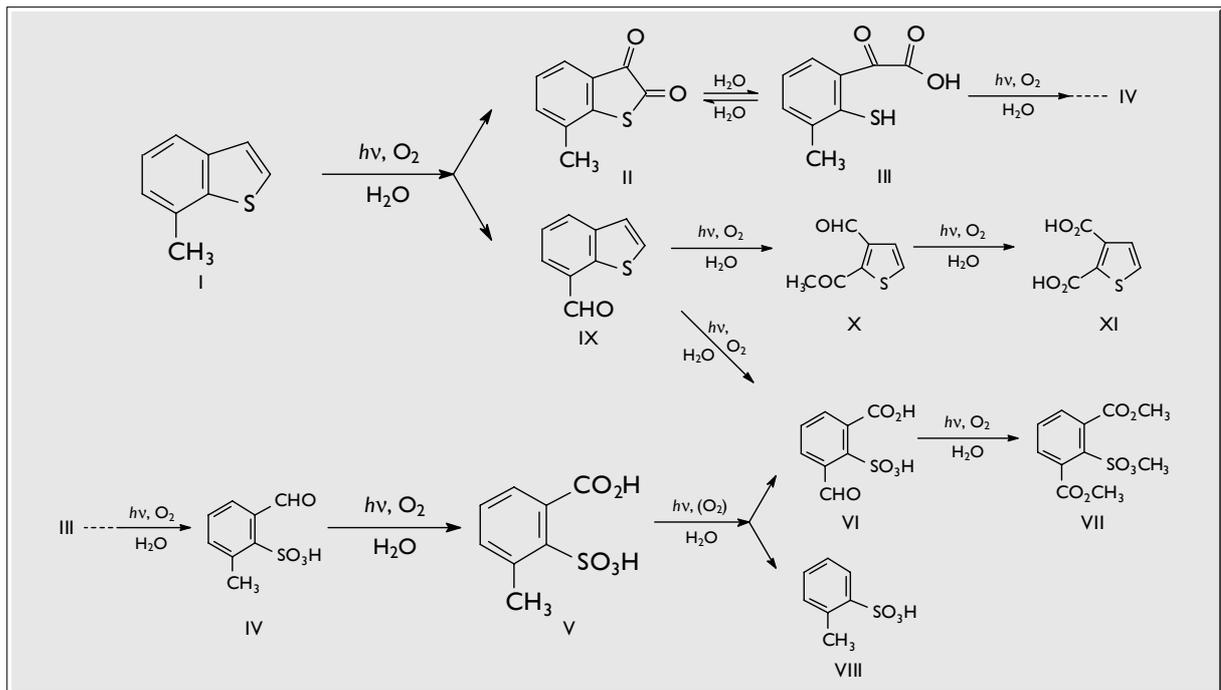


Abbildung 9.44 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 7-Methyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

9.8 Zusammenfassung des Abbaus monomethylierter Benzothiophene

Die Abbauprodukte der monomethylierten Benzo[b]thiophene können in Abhängigkeit vom Ort des oxidativen Angriffs in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Produkte mit intaktem Benzo[b]thiophen-Gerüst
- Produkte mit verbliebenem Thiophenring
- Produkte mit verbliebenem Benzenring

Letztere stellen in Form der Sulfobenzoesäuren in allen Fällen das Hauptabbauprodukt dar. Sie entstehen durch eine oxidative Öffnung des heterocyclischen Rings. Solche Sulfoensäuren besitzen eine hohe Acidität. Als Konsequenz dieser Säurebildung werden in den Belichtungslösungen drastische pH-Wert-Senkungen beobachtet.

Eine **Methylgruppe am Thiophenring** verhindert nicht die Öffnung dieses Rings. Allerdings geht ihr eine Oxidation genau dieser Methylgruppe voraus. Sie manifestiert sich in entsprechenden Hydroxymethyl-, Formyl-, und Carboxylverbindungen. Obwohl es nicht endgültig zu beweisen ist, kann man doch vermuten, dass diese Oxidation zum Verlust des Methyl-Kohlenstoffatoms führt. Die resultierenden Verbindungen sind somit frühe Vorstufen im photooxidativen Prozess auf dem Weg zu den Sulfobenzoesäuren.

Methylgruppen am Benzenring können ebenfalls oxidiert werden, wobei der Benzen- im Gegensatz zum Thiophenring trotz dieser Anfangsreaktion **nicht** geöffnet wird:

Verschiedentlich wurden entsprechende Formyl-benzo[b]thiophene gefunden, genauso wie Formyl-2-sulfobenzoesäuren, bei denen die Methyl- zur Aldehydgruppe oxidiert wurde. Mehrfach konnte auch die Weiteroxidation der Aldehyd- zur Carboxylgruppe beobachtet werden, als entsprechende Sulfo-phthalsäuren nachgewiesen wurden.

Neben den Hauptreaktionswegen mit Angriffen auf den Thiophenring oder die Alkylgruppen ist untergeordnet auch eine **Öffnung des Benzenrings** möglich. Die Kohlenstoffatome in der ursprünglichen Position 4 und 7 werden bis zu einer Carboxylgruppe oxidiert, die Atome in Position 5 und 6 gehen komplett verloren. Ein unsubstituiertes 4- oder 7-C-Atom führt dabei zu einer Formylverbindung, während ein methyliertes 4- oder 7-C-Atom zum Carbonylkohlenstoff einer Acetylgruppe wird. Hier zeigt sich die besondere Stabilität solcher „exponierter“ Methylgruppen. Eine weitere Oxidation der Formyl- und eventuell auch der Acetylgruppen führt letztlich zur Thiophen-2,3-dicarbonensäure.

Produkte **ohne aromatische Ringe** wurden nicht gefunden. Möglicherweise werden sie sehr rasch weiteroxidiert bzw. mineralisiert. Vermutlich sind sie aber auch zu „klein“, um mit den verwendeten Analyseverfahren nachgewiesen werden zu können: Ihre hohe Flüchtigkeit lässt sie in der Gaschromatographie unbemerkt eluieren und die geringe UV-Absorption verhindert ihre Detektion in der HPLC.

10 Photolyse höher alkylierter Benzothiophene

Die bisher erworbenen Kenntnisse sollen nun dazu dienen, die Abbaureaktionen höher alkylierter Benzo[b]thiophene zu untersuchen. Erwartungsgemäß zeigen sich die gleichen Grundreaktionen, sodass entsprechende Produkte relativ einfach ermittelt werden können: Zum einen eluieren diese Verbindungen um einen bestimmten Zeitabschnitt später, weil jede zusätzliche Methylengruppe die Flüchtigkeit verringert. Zum anderen ähneln sich die Massenspektren stark im Erscheinungsbild. Allerdings sind die Molekül- und Fragmentpeaks um 14 Masseneinheiten pro Methylengruppe nach oben verschoben. Deshalb sollen diese Untersuchungen auch nicht in aller Ausführlichkeit diskutiert, sondern lediglich die postulierten Reaktionsschemata gezeigt werden. Nur in Einzelfällen wird auf Besonderheiten näher eingegangen. Dargestellt sind immer nur die wesentlichen Produkte, wobei die Hauptkomponenten größer abgebildet werden als die Nebenkomponten. Selbstverständlich treten auch hier die bereits beschriebenen Nebenreaktionen mit

Diazomethan oder Methanol auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden ihre Produkte jedoch nicht in die Betrachtungen miteinbezogen.

Zunächst soll mit den **mehrfach methylierten** Benzo[*b*]thiophenen begonnen werden. Die experimentellen Bedingungen wurden weitgehend beibehalten, also ca. 0,5 mg Edukt in 5 mL Methanol und 20 mL Wasser. Bei den tri- und tetramethylierten Verbindungen wurden 10 mL Methanol verwendet, beim Octylbenzothiophen 15 mL. Die RP-HPLC erfolgte entsprechend mit isokratischer Laufmittelzusammensetzung von 75/25, 80/20 oder 90/10 (v/v) Methanol/Wasser. In der IPC wurde durchgängig ein 70/30 (v/v) Puffer/Methanol-Gemisch benutzt. Durch die Verwendung von *Lampe 2* konnten relativ kurze Belichtungszeiten von 7 bis 15 Stunden erreicht werden. Die Ausbeuten¹ lagen bei einer knapp 10 %igen Edukt-Restmenge zwischen 46 und 71 %. Die geringeren Werte wurden vor allem bei den in 7-Stellung methylierten Benzo[*b*]thiophenen erzielt. Entweder kommen hier verstärkt Nebenreaktionen zum Zuge oder in der HPLC unterscheiden sich die Responsefaktoren dieser Verbindungen zu stark von den Referenzverbindungen. Auffallend war aber auch, dass die Versuche mit den geringeren Ausbeuten auch die mit den längeren Belichtungszeiten waren. In diesem Fall werden wohl in zunehmendem Maße Nebenreaktionen möglich.

Exemplarisch sind bei der ersten Verbindung die Massenspektren der wichtigsten Abbauprodukte dargestellt, um zu verdeutlichen, wie die Fragmentpeaks um 14 oder 28 Einheiten verschoben sind:

10.1 Photochemischer Abbau von 2,7-Dimethylbenzothiophen

Das GC-AED-Chromatogramm des Extraktes in Abbildung 10.1 ist im Wesentlichen geprägt von drei schwefelhaltigen Verbindungen. Der erste Peak stammt von nicht umgesetztem Edukt.

¹ bezogen auf das Hauptabbauprodukt: eine entsprechend methylierte 2-Sulfobenzoesäure, evtl. in Summe mit einer entsprechend methylierten 2-Acetyl-benzensulfonsäure, falls die 3-Stellung im Edukt methyliert war

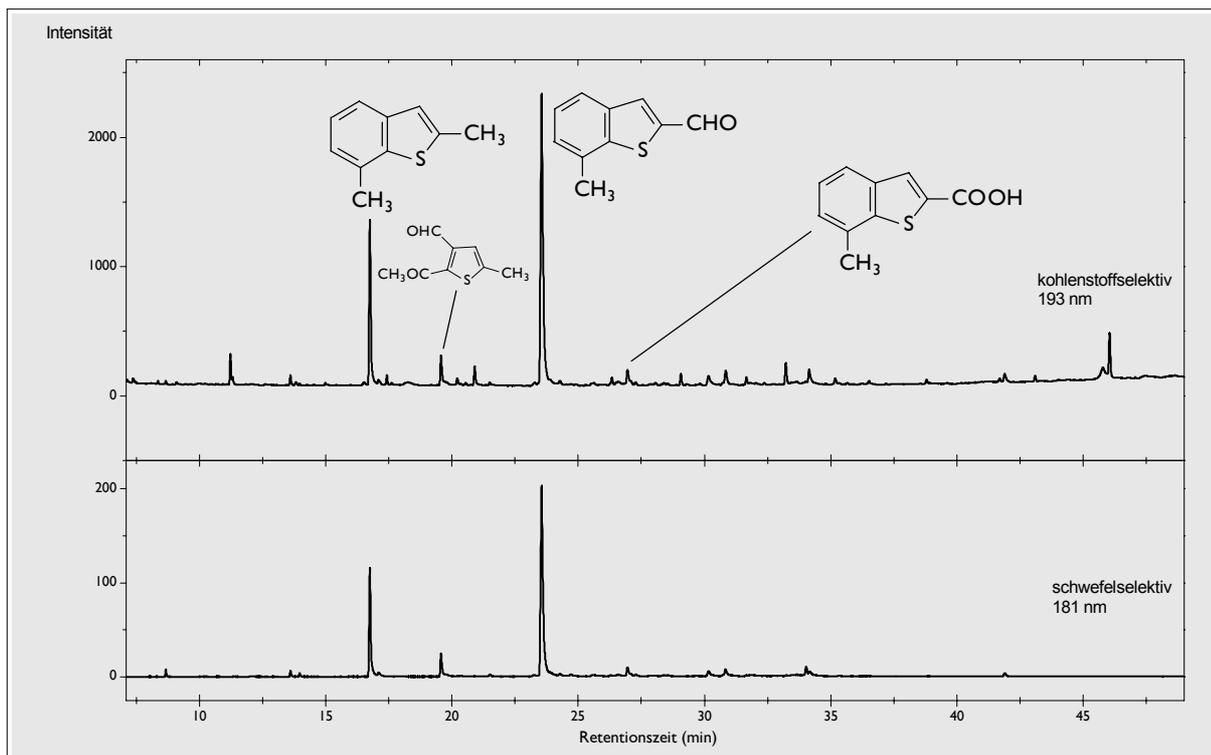


Abbildung 10.1 Extrakt einer Belichtungslösung vom 2,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau
Bedingungen: GC-AED, HP-5 + RG; 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min

Die zweite Verbindung weist ein Spektrum auf (Abbildung 10.2), das identisch ist mit demjenigen des 2-Acetyl-3-formyl-thiophens aus dem 7-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau. Hier sind jedoch alle wichtigen Fragmente und der M^+ -Peak um 14 Einheiten erhöht, weshalb ein 2-Acetyl-3-formyl-5-methyl-thiophen vermutet werden darf:

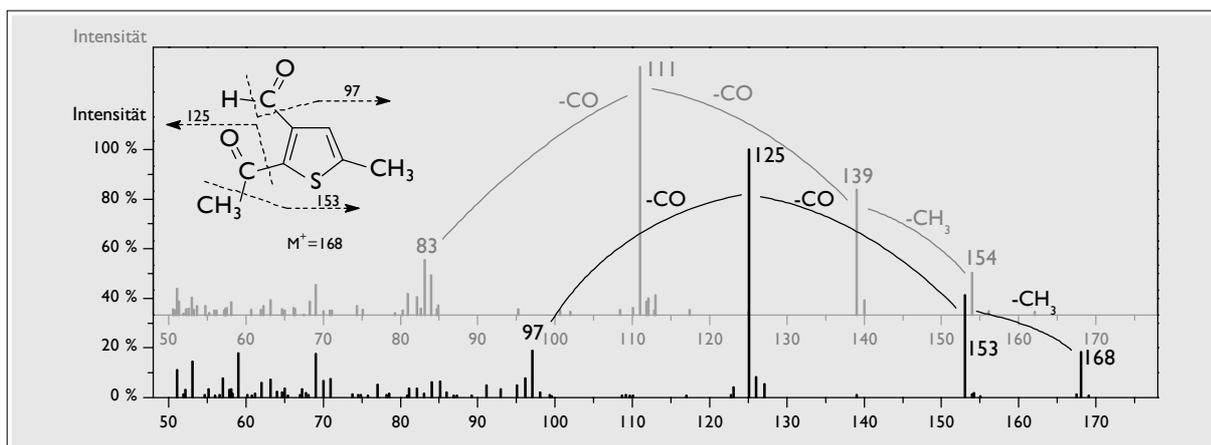


Abbildung 10.2 Massenspektrum des 2-Acetyl-3-formyl-5-methyl-thiophens (vermutet)
Im Hintergrund ist das Massenspektrum des 2-Acetyl-3-formyl-thiophens angedeutet (aus dem 7-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau). Man erkennt die Verschiebung der Fragmente um 14 Masseneinheiten bei ansonsten identischem Spektrum. Die Spektrenauswertung kann der Abbildung entnommen werden.

Und schließlich das Massenspektrum der dritten Verbindung:

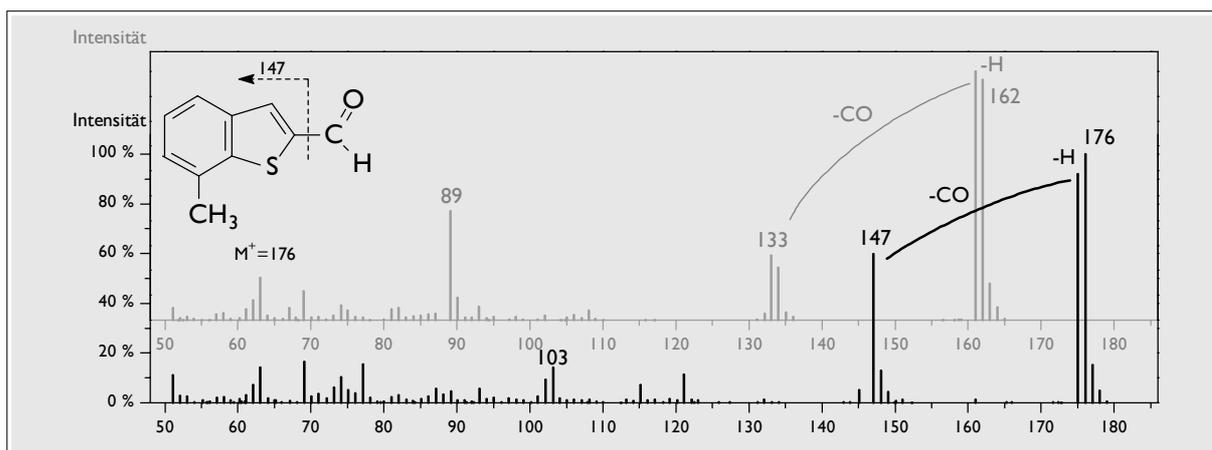


Abbildung 10.3 Massenspektrum des 2-Formyl-7-methyl-benzo[b]thiophens (vermutet)

Im Hintergrund ist das Massenspektrum des 2-Formyl-benzo[b]thiophens abgebildet

Sein Spektrum (Abbildung 10.3) ist gekennzeichnet vom Wasserstoff- ($m/z = 175$) bzw. Carbonylverlust ($m/z = 147$) durch α -Spaltung. Unterhalb von $m/z = 147$ liegt ein Benzo[b]thiophenyl-Kation vor, eventuell in isomerer Form als Thienotropylium-Ion (siehe Anhang Synthesen). Damit ähnelt es dem des 2-Formyl-benzo[b]thiophens, wobei jedoch alle höheren Fragmente um 14 Einheiten nach oben verschoben sind. Folglich muss es sich bei der gesuchten Verbindung um ein Formyl-methyl-benzo[b]thiophen handeln. Allein aus dem Spektrum kann nicht entschieden werden, welches der beiden möglichen Isomeren letztlich vorliegt. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass das Hauptabbauprodukt in der wässrigen Phase eine **methylierte** Sulfobenzoesäure ist, wird klar, dass die Methylgruppe am Benzenring auch hier noch intakt sein muss. Demnach dürfte hier das 2-Formyl-7-methyl-benzo[b]thiophen vorliegen. Das andere Isomer war, sofern überhaupt vorhanden, unter der Nachweisgrenze oder koeluierte mit dem Hauptprodukt. Die Aldehydfunktion des Hauptprodukts kann weiteroxidiert werden, wobei die 7-Methyl-benzo[b]thiophen-2-carbonsäure resultiert. Sie wurde in Form ihres Methylesters nachgewiesen, dessen Spektrum fast identisch war mit dem der Formylverbindung. Lediglich der M^+ -Peaks bei $m/z = 176$ lag nun bei $m/z = 206$. An die Stelle des Wasserstoffatoms ist ja formal eine Methoxygruppe getreten, deren Verlust sich hier manifestiert ($[M-30]^+$).

Im derivatisierten Rückstand der wässrigen Phase dominierte eine Verbindung, die sich als 3-Methyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylester herausstellte. Sie entspricht in Retentionszeit und Massenspektrum dem Hauptabbauprodukt aus dem 7-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau. Beides trifft ebenso für die beiden herausragenden Nebenprodukte zu, dem 2-Toluensulfonsäure-methylester und dem 2-Sulfoisophthalsäure-trimethylester. Auch der Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure-trimethylester und der 2-Formyl-6-methyl-benzensulfon-

säure-methylester sind bereits bekannt, allerdings aus dem 2- bzw. 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau. Die Formylverbindung wurde übrigens wieder in Form ihres Halbacetals nachgewiesen.

Somit ergibt sich für den 2,7-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau ein Reaktionsverlauf (Abbildung 10.4), der bei den Primärprodukten mehr dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau ähnelt. Bei den *vorläufigen Endprodukten* geht er jedoch überwiegend in den 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau über, weil auch hier vorrangig der Thiophenring oxidativ geöffnet wird.

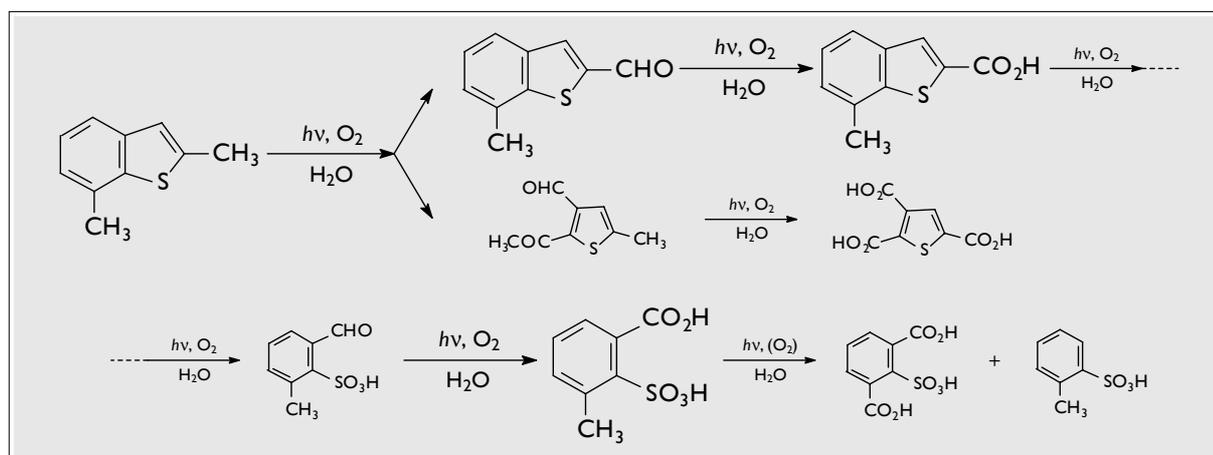


Abbildung 10.4 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 2,7-Dimethyl-benzo[*b*]thiophens (postuliert)

10.2 Photochemischer Abbau von 2,6-Dimethylbenzothiophen

Dieser Abbau (Abbildung 10.5) müsste eigentlich identisch sein mit dem 2,7-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau, denn auch diesmal befindet sich pro Ring eine Methylgruppe im Molekül. Tatsächlich konnten hier die meisten der entsprechenden Produkte gefunden werden. Statt des 2-Acetyl-3-formyl-5-methyl-thiophens wurde in diesem Fall natürlich das 2,3-Diformyl-5-methyl-thiophen nachgewiesen, weil keine zu einem aromatischen Ring α -ständige Methylgruppe vorhanden ist. Lediglich der 2-Sulfoterephthalsäure-trimethylester lag unter der Nachweisgrenze. Für alle Produkte gilt, dass sie bezüglich Retentionszeit und Massenspektrum mit Produkten aus dem 2- und 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau übereinstimmen.

In den GC-AED- und GC-MSD-Chromatogrammen des Extrakts erschien nur **ein** Formyl-methyl-benzo[*b*]thiophen, am GC-ITD jedoch **zwei** verschiedene im Verhältnis 100 : 1. Vermutlich fand auf der Ultra-2-Säule eine Koelution statt, nicht jedoch auf der HT-5.

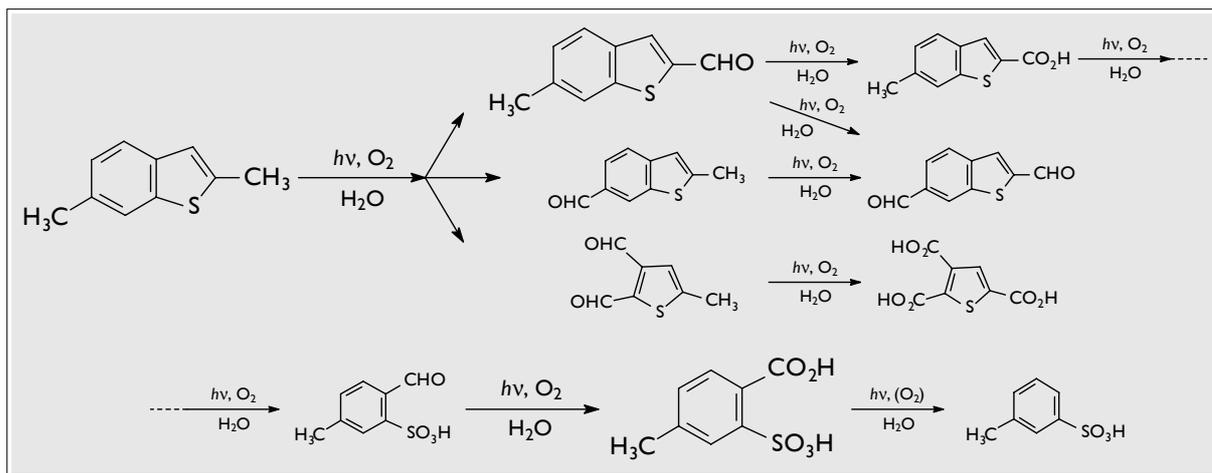


Abbildung 10.5 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 2,6-Dimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

10.3 Photochemischer Abbau von 3,5-Dimethylbenzothiophen

Dieser Abbau (Abbildung 10.6) sollte ebenfalls mit dem 2,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau übereinstimmen, wengleich hier zusätzlich eine Acetylverbindung als Hauptprodukt zu erwarten war, weil ein Methylsubstituent α -ständig zum Benzenring positioniert ist. Tatsächlich wurde der 2-Acetyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylester auch in ähnlich hoher Konzentration beobachtet wie der 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure-dimethylester.

Im Extrakt wurden diesmal beide möglichen Formyl-methyl-benzo[b]thiophene gefunden. Die zugehörigen Methyl-benzo[b]thiophen-carbonsäure-methylester lagen jedoch unter der Nachweisgrenze. Das 2,3-Diformyl-4-methyl-thiophen war dafür genauso enthalten wie die daraus hervorgegangene Thiophentricarbonsäure (als Methylester), beide mit identischen chromatographischen und massenspektrometrischen Daten wie beim 3-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau.

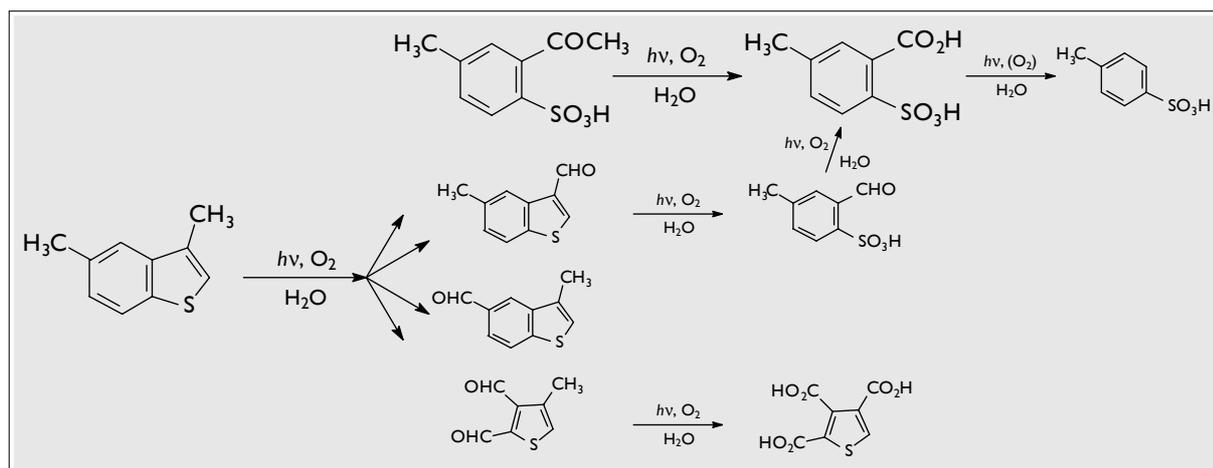


Abbildung 10.6 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

Als Nächstes sollte nun ein dimethyliertes Benzo[b]thiophen untersucht werden, bei dem beide Methylgruppen am Thiophenring positioniert sind:

10.4 Photochemischer Abbau von 2,3-Dimethylbenzothiophen

Hier wurde nicht nur das 2,3-Diformyl-benzo[b]thiophen, sondern auch der Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester gefunden. Diese Dicarbonsäure wurde offensichtlich stärker gebildet oder war photostabiler als die entsprechenden Stellungsisomere der bereits untersuchten Dimethyl-benzo[b]thiophene: Von denen konnte nämlich noch keines nachgewiesen werden. Ausgehend von diesem Produkt mündete der Abbauprozess (Abbildung 10.7) in denjenigen des 2- oder 3-Methyl-benzo[b]thiophens. Wie man in Kapitel 11.1 noch sehen wird, erscheint die Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure auch im Photoabbau des Dibenzothiophens als wichtiges Zwischenprodukt. Aufgrund dieser Beobachtung darf vermutet werden, dass sie auch beim Abbau der höher kondensierten PASH von zentraler Bedeutung sein wird.

Bereits bekannte Thiophenderivate wurden in diesem Versuch nicht gefunden. Es gab jedoch eine Komponente, deren Massenspektrum nur aus einem Peak bei $m/z = 285$ bestand. Laut WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] könnte es sich hier um das $[M-OCH_3]^+$ -Fragment des Thiophentetracarbonsäure-tetramethylesters handeln, dessen Spektrum sonst kaum weitere charakteristische Fragmente enthält. Ihr Vorhandensein wird im ähnlich verlaufenden 2,3,5-Trimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau tatsächlich bestätigt (siehe Kapitel 10.8).

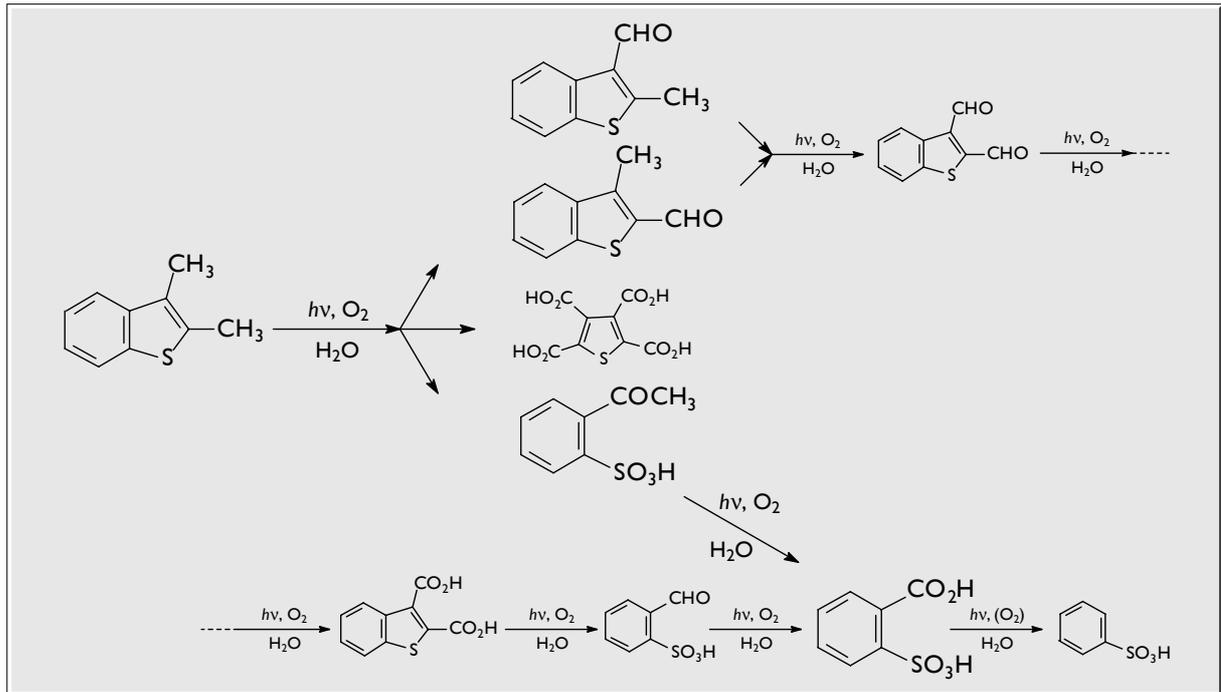


Abbildung 10.7 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

Als Nächstes sollen die dimethylierten Benzo[b]thiophene mit beiden Methylgruppen am Benzenring betrachtet werden:

10.5 Photochemischer Abbau von 4,6-Dimethylbenzothiophen

Das Produktspektrum war praktisch identisch mit demjenigen aus dem 4- oder 6-Methyl-benzo[b]thiophen-Abbau, aufgrund der zweiten Methylgruppe am Benzenring hatten aber alle Produkte mit intaktem Benzenring bei den Fragmentpeaks 14 Masseneinheiten mehr. Durch diese Korrelation wird die Interpretation der Massenspektren sehr erleichtert.

Weil diese Verbindungen so noch nicht erschienen sind, sollen stellvertretend einige ihrer Spektren dargestellt werden:

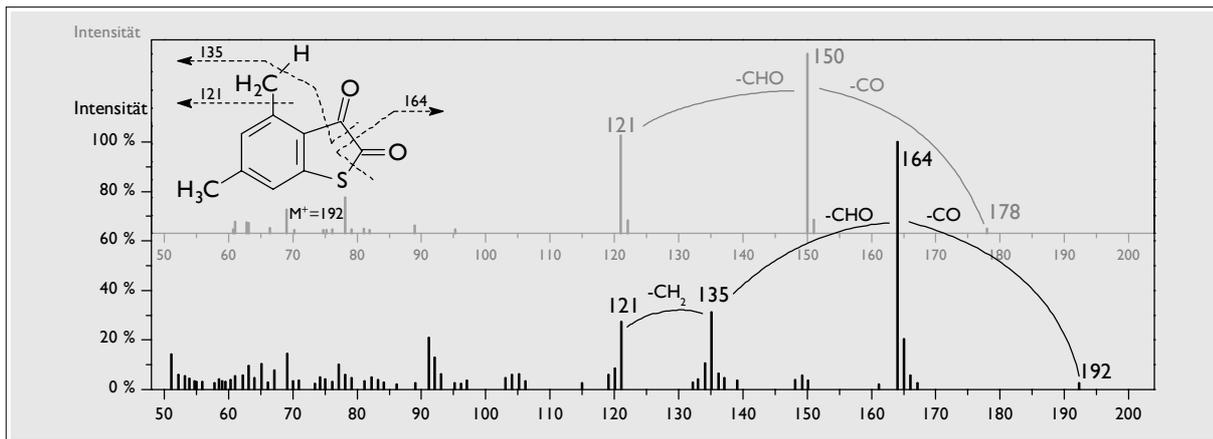


Abbildung 10.8 Massenspektrum des 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen-2,3-quinons (vermutet)
Im Hintergrund ist das Spektrum des 4-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-quinons abgebildet.

Die Überlagerung der Massenspektren vom 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen-2,3-quinon und vom 4-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-quinon (Abbildung 10.8) zeigt die angesprochene Verschiebung der höheren Fragmente um 14 Einheiten. (Spektreninterpretation: siehe Anhang Synthesen beim 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-quinon)

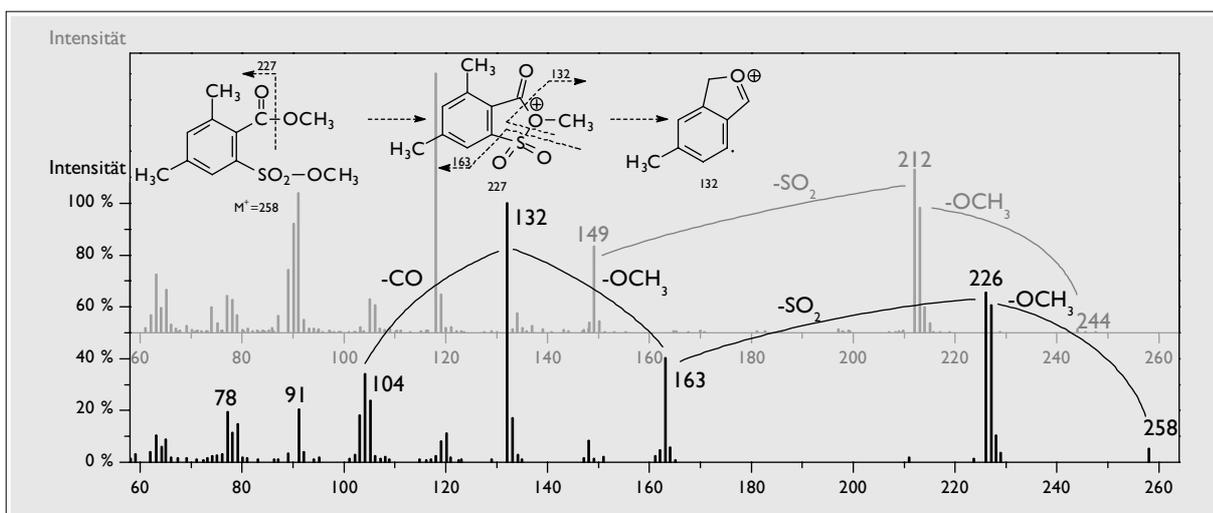


Abbildung 10.9 Massenspektrum des 4,6-Dimethyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylesters (vermutet)
Im Hintergrund ist das Massenspektrum des 4-Methyl-2-sulfobenzoesäure-methylesters angedeutet.

Auch beim Hauptabbauprodukt 4,6-Dimethyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylester wiederholt sich diese Beobachtung. Die Spektrenauswertung erfolgte bereits beim 4-Methyl-2-sulfobenzoesäure-methylester und kann der Abbildung 10.9 entnommen werden. Spektrum und Retentionszeit des ebenfalls beobachteten 3,5-Dimethyl-benzensulfonsäure-dimethylesters waren übrigens identisch mit denjenigen einer Komponente aus dem methylierten Isomerengemisch von Xylensulfonsäuren, die kommerziell als Natriumsalz vertrieben werden (siehe Anhang Synthesen).

Nach massenspektrometrischer Identifizierung aller wichtigen Abbauprodukte lässt sich das in Abbildung 10.10 wiedergegebene Reaktionsschema postulieren.

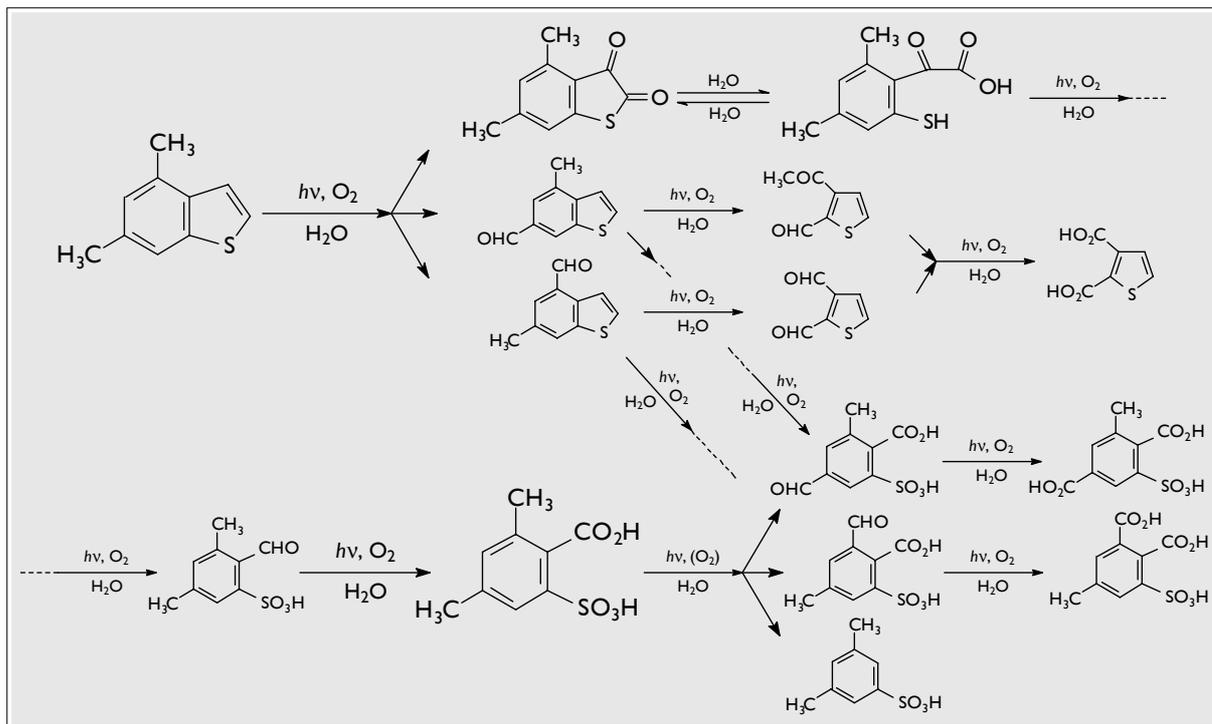


Abbildung 10.10 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

10.6 Photochemischer Abbau von 4,7-Dimethylbenzothiophen

Dieses dimethylierte Benzo[b]thiophen entsprach in seinem Abbau (Abbildung 10.11) erwartungsgemäß dem vorigen, denn auch hier befanden sich beide Methylgruppen am Benzenring. Tatsächlich kam auch nur eine Verbindung neu hinzu: das 2,3-Diacetyl-thiophen, dessen Bildung aus der Sonderstellung der Methylgruppen in 4- und 7-Position resultiert. Seine Identifizierung wurde durch die einfache Struktur seines Spektrum erleichtert: $m/z = 168$ (M^+ ; 60 %), 153 ($[M-CH_3]^+$; 82 %), 111 ($[M-CH_3-COCH_2]^+$; 100 %), 83 ($C_4H_5S^+$; 23 %). Dem Verlust einer Methylgruppe durch α -Spaltung folgt der Austritt einer Acetylgruppe, sodass das charakteristische Thiophencarbonyl-Kation als Hauptfragment verbleibt ($m/z = 111$).

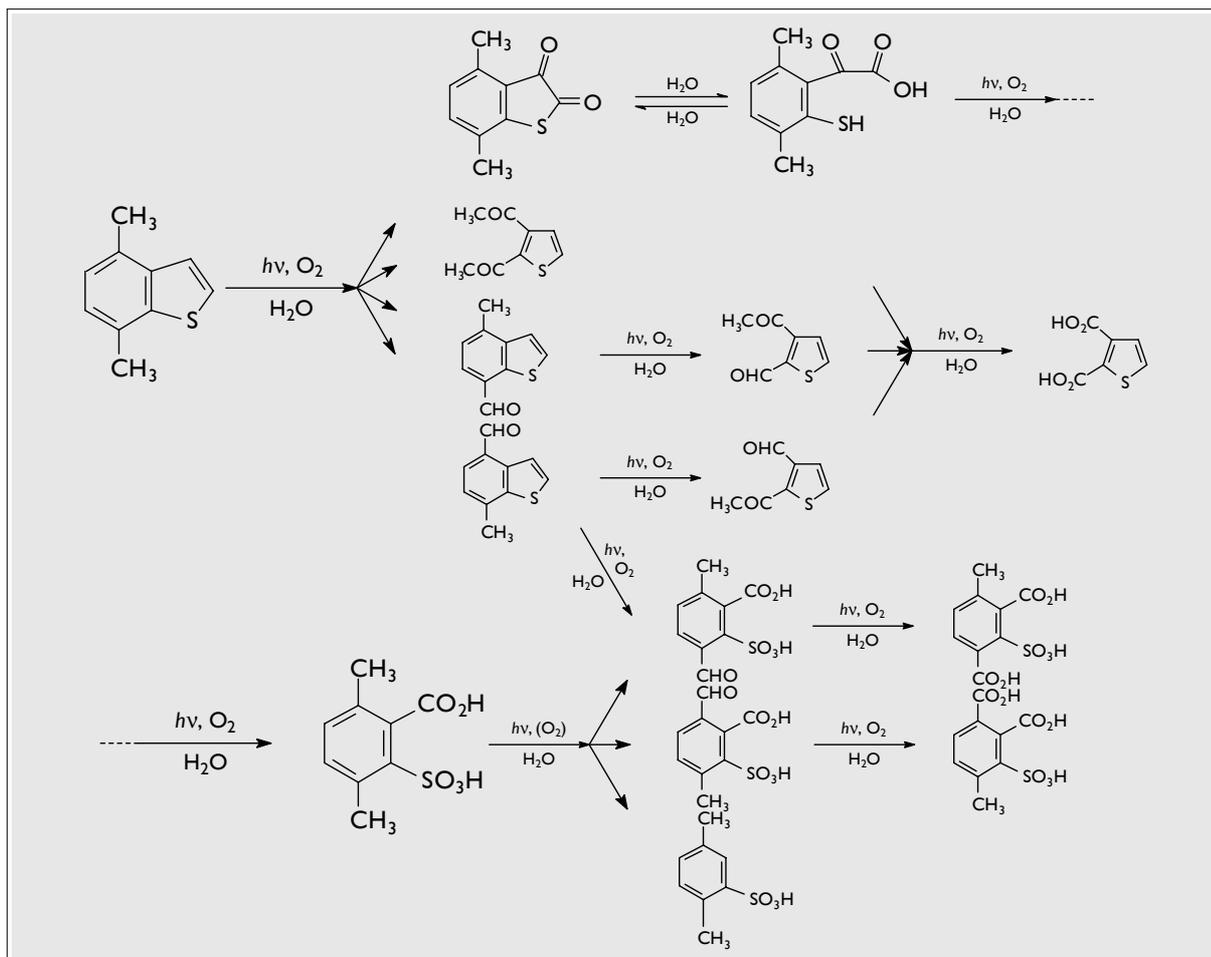


Abbildung 10.11 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 4,7-Dimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

10.7 Photochemischer Abbau von 6,7-Dimethylbenzothiophen

Der Abbau (Abbildung 10.12) entsprach auch hier weitgehend den beiden vorigen, bemerkenswert war jedoch, dass das 2-Acetyl-3-formyl-thiophen das Hauptabbauprodukt im Extrakt darstellte. Die Chinonbildung trat hier offensichtlich etwas in der Hintergrund. Trotzdem war das Hauptprodukt in der polaren Phase wiederum der erwartete 3,4-Dimethyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylester, bei dem noch beide Methylgruppen aus dem Edukt vorhanden sind. Es darf aber vermutet werden, dass der Abbau des Benzenrings und der Abbau des Thiophenrings einen ähnlichen Stellenwert einnehmen.

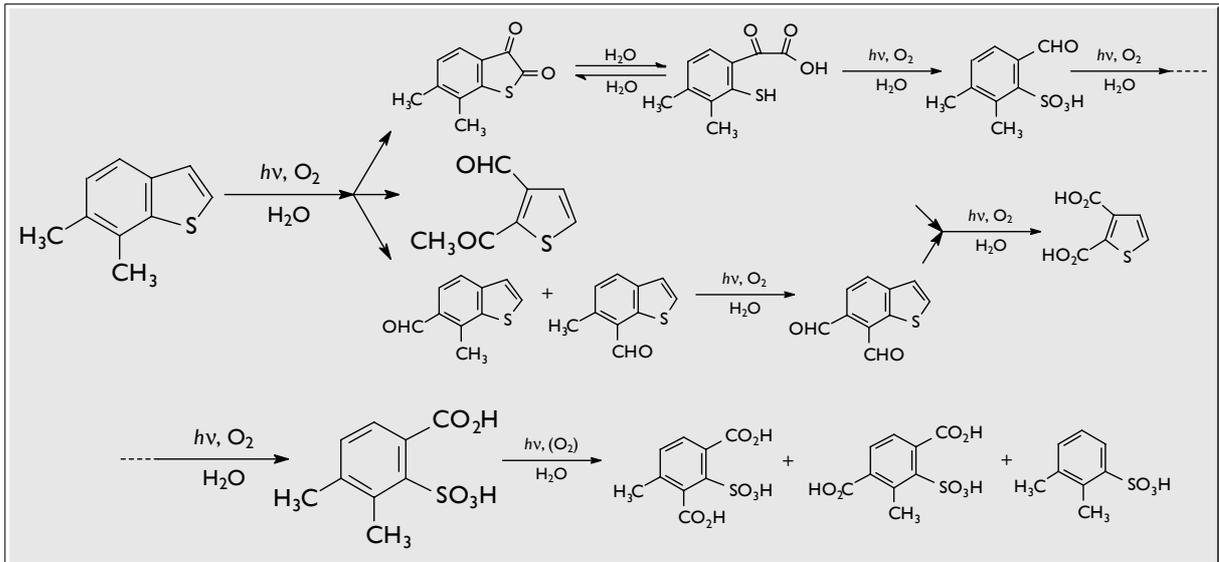


Abbildung 10.12 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 6,7-Dimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

Nachdem die verschiedenen Stellungsisomere der **dimethylierten** Benzo[b]thiophene untersucht sind, sollen nun die **tri-** und **tetramethylierten** folgen:

10.8 Photochemischer Abbau von 2,3,5-Trimethylbenzothiophen

Die Produkte entsprachen wiederum weitgehend denen aus dem 2,3-Dimethyl-benzo[b]-thiophen-Abbau. Bei intaktem Benzenring trugen sie eine Methylgruppe mehr, was sich auch in den Massenspektren mit Verschiebungen der Fragmente um 14 Einheiten widerspiegelte. Zusätzlich gab es einige Produkte, bei denen diese Methylgruppe zur Formyl- oder Carboxylgruppe oxidiert worden war.

Das Spektrum des Thiophentetracarbonsäure-tetramethylesters (Abbildung 10.13) wurde diesmal definitiv durch die WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] bestätigt, nicht zuletzt, weil er in höherer Konzentration vorlag als bisher:

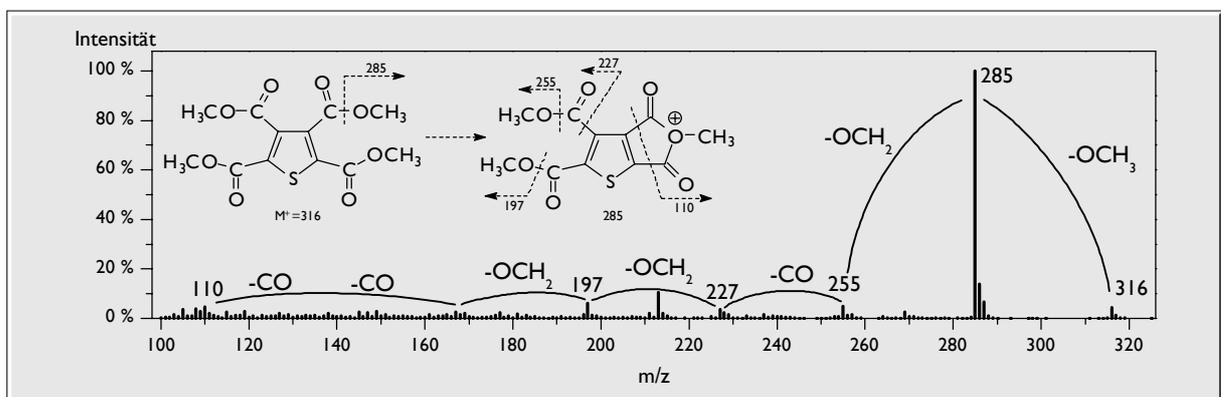


Abbildung 10.13 Massenspektrum des Thiophentetracarbonsäure-tetramethylesters

Der Molekülpeak bei $m/z = 316$ ist nur schwach ausgeprägt (Abbildung 10.13), weil hier bevorzugt eine Methoxygruppe abgespalten wird. Dabei bildet sich ein Fragment bei $m/z = 285$, dessen ungewöhnliche Stabilität über ein cyclisches Radikalkation erklärt werden kann. Anschließend erfolgt sukzessiver Austritt dreier Carbonyl- und dreier Methoxygruppen, bis das Thiophencarbonyl-Fragment bei $m/z = 110$ verbleibt.

Damit ergibt sich das in Abbildung 10.14 dargestellte Reaktionsschema.

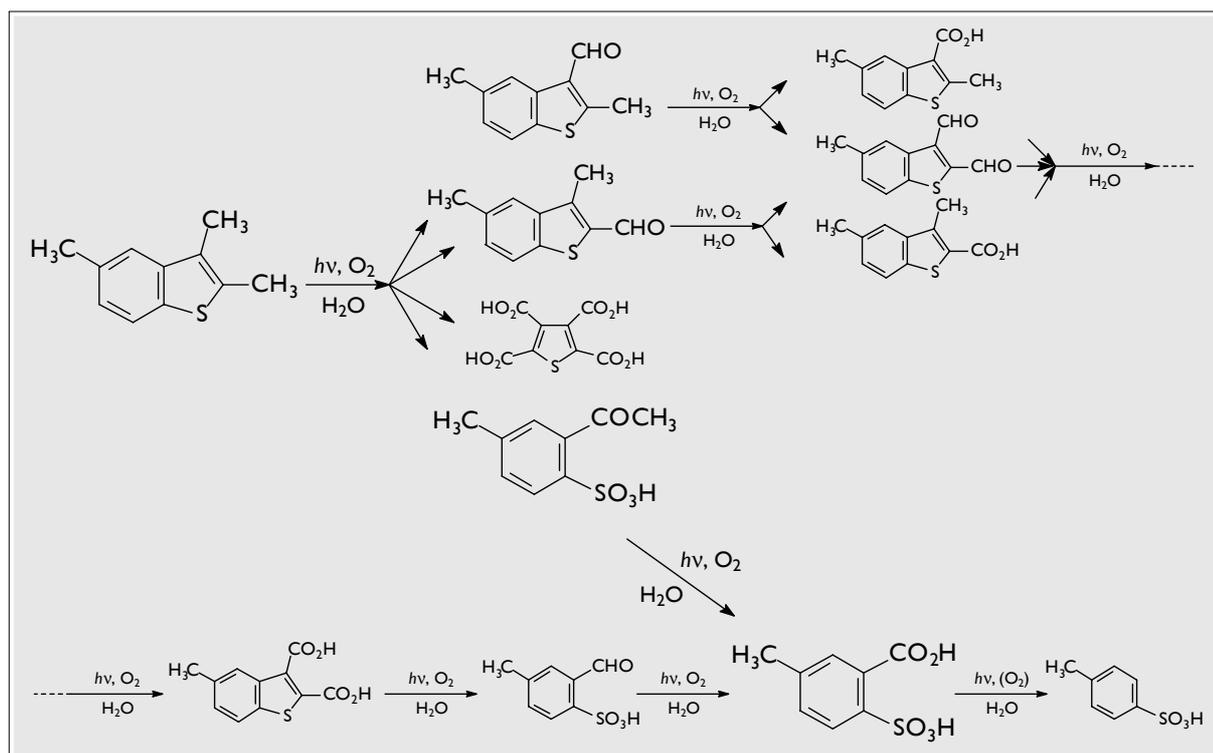


Abbildung 10.14 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 2,3,5-Trimethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

10.9 Photochemischer Abbau von 2,3,7-Trimethylbenzothiophen

Zu jedem im 2,3,5-Trimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau gefundenen Produkt wurde ein entsprechendes nachgewiesen, sodass hier das Reaktionsschema übernommen werden kann¹. Damit wird zugleich die postulierte Reaktionsfolge des 2,3,5-Trimethyl-benzo[b]thiophens bestätigt.

Nun soll als Letzte in der Reihe der methylierten Benzo[b]thiophene eine Tetramethyl-Verbindung untersucht werden, wobei zwei Methylgruppen am Thiophenring und zwei am Benzenring positioniert sind:

¹ Das erwartete 2-Acetyl-3,4,5-triformylthiophen konnte genauso wenig nachgewiesen werden wie das Tetraformylthiophen im 2,3,5-Benzo[b]thiophen-Abbau.

10.10 Photochemischer Abbau von 2,3,4,7-Tetramethylbenzothiophen

Der Abbau des 2,3,4,7-Tetramethyl-benzo[*b*]thiophens war unter Berücksichtigung der zusätzlichen Methylgruppe weitgehend identisch mit dem 2,3,7-Trimethyl-benzo[*b*]thiophen. Diese vierte Methylgruppe manifestiert sich natürlich auch wieder in den Spektren vieler Verbindungen, weil deren schwerere Fragmente noch einmal um 14 Einheiten erhöht sind. Die Massenspektren der vier wichtigsten Abbauprodukte seien hier beispielhaft dargestellt:

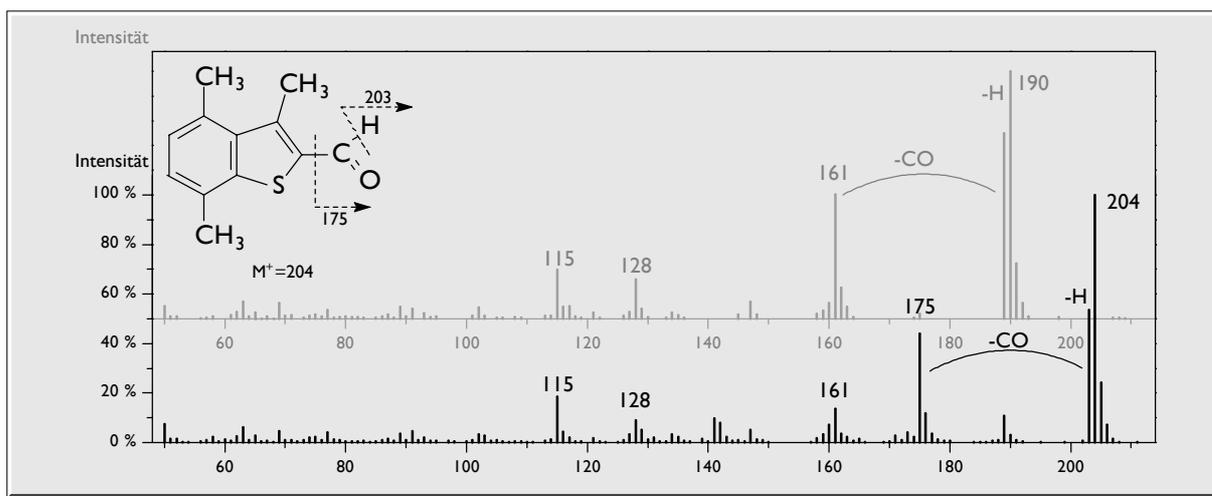


Abbildung 10.15 Massenspektrum des 2-Formyl-3,4,7-trimethyl-benzo[*b*]thiophens (vermutet)

Im Hintergrund ist das Massenspektrum des 2-Formyl-3,7-dimethyl-benzo[*b*]thiophens abgebildet, dessen schwerere Fragmente 14 Masseneinheiten weniger aufweisen. Erst ab dem Grundgerüst dimethylierter Benzo[*b*]thiophene ($m/z = 161$) sind die Spektren nahezu identisch. Bezüglich der Stellungsisomerie: siehe Text.

Das Massenspektrum des 2-Formyl-3,4,7-trimethyl-benzo[*b*]thiophens in Abbildung 10.15 zeigt einen deutlichen M⁺-Peak bei $m/z = 204$. Man erkennt den für Aldehydgruppen typischen Verlust eines Wasserstoffatoms ($m/z = 203$), gefolgt vom Abgang der Carbonylgruppe ($m/z = 175$), beides durch α -Spaltung. Unterhalb von $m/z = 175$ entspricht das Spektrum einem Trimethyl-benzo[*b*]thiophenyl-Kation, das vermutlich in Form eines dimethylierten Benzothiopyrylium-Ions vorliegt (siehe Anhang Synthesen). Die in Abbildung 10.15 wiedergegebene Gegenüberstellung mit dem Spektrum des 2-Formyl-3,7-dimethyl-benzo[*b*]thiophens erleichtert die Identifizierung. Prinzipiell sind von diesem Produkt vier Stellungsisomere möglich, es werden jedoch nur zwei beobachtet. Weil im Hauptabbauprodukt, der 3,6-Dimethyl-2-sulfobenzoessäure, noch beide Methylsubstituenten am Benzenring verblieben sind, muss es sich hier um die 2- und 3-Formylverbindung handeln. Unter der Voraussetzung, dass die methylierten Formylverbindungen die gleiche Retentionsreihenfolge einhalten wie ihre unmethylierten

Derivate, gelingt die Zuordnung der Peaks zu den beiden Isomeren: In diesem Fall eluiert das 2-Formyl-3,4,7- also vor dem 3-Formyl-2,4,7-trimethyl-benzo[*b*]thiophen.

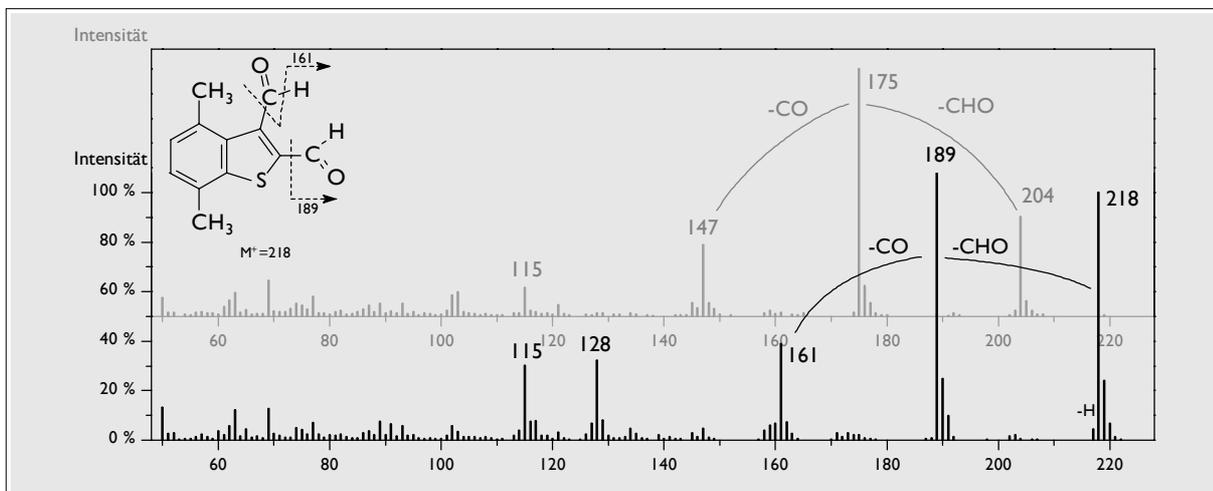


Abbildung 10.16 Massenspektrum des 2,3-Diformyl-4,7-dimethyl-benzo[*b*]thiophens (vermutet)
Im Hintergrund ist das Massenspektrum des 2,3-Diformyl-7-methyl-benzo[*b*]thiophens abgebildet.

Das Spektrum des 2,3-Diformyl-4,7-dimethyl-benzo[*b*]thiophes in Abbildung 10.16 (M^+ bei $m/z = 218$) ist geprägt vom sukzessiven Verlust einer Formyl- ($m/z = 189$) und einer Carbonylgruppe ($m/z = 161$). Unterhalb von $m/z = 161$ entspricht es einem dimethylierten Benzo[*b*]thiophenyl-Kation. Das Vergleichsspektrum des 2,3-Diformyl-7-methyl-benzo[*b*]thiophens untermauert auch hier die Identität.

Bei den polaren Produkten dominierten wieder zwei Komponenten, so wie es auch bei allen anderen in 3-Stellung methylierten Benzo[*b*]thiophenen beobachtet wurde: eine 2-Acetyl-benzensulfonsäure und eine 2-Sulfobenzoesäure, diesmal jedoch beide in dimethylierter Form.

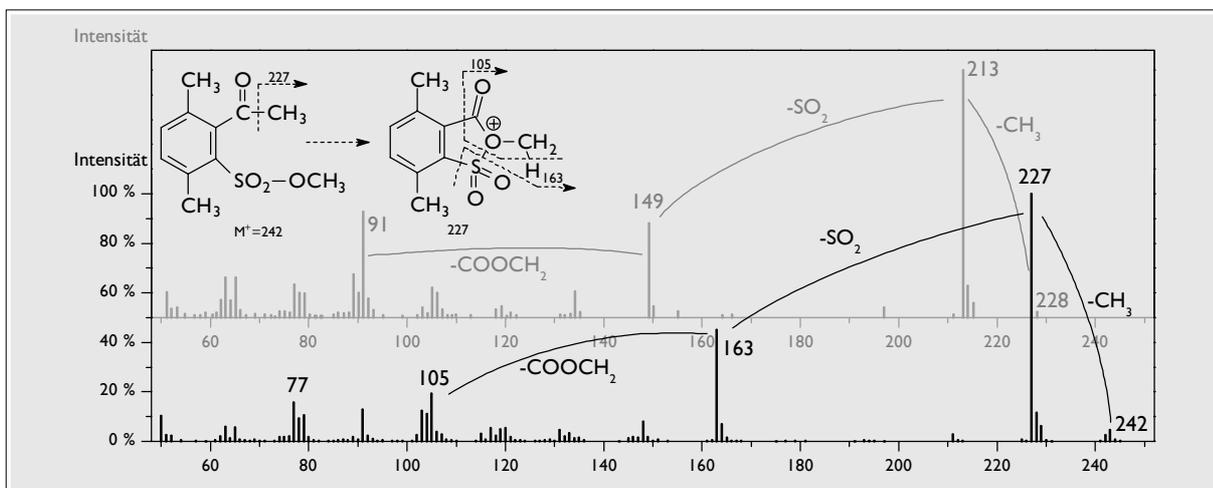


Abbildung 10.17 Massenspektrum des 2-Acetyl-3,6-dimethyl-benzensulfonsäure-methylesters (vermutet)
Im Hintergrund ist das Massenspektrum des 2-Acetyl-4-methyl-benzensulfonsäure-methylesters abgebildet.

Das Massenspektrum wurde bereits beim 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau diskutiert. Der 2-Acetyl-3,6-dimethyl-benzensulfonsäure-methylester (Abbildung 10.17) unterscheidet sich von dem dort beobachteten Ester durch die um 14 Einheiten höher liegenden Peaks. Dies betrifft alle Fragmente bis hinunter zum Xylyl-Kation ($m/z = 105$). Beim zweiten Hauptabbauprodukt, dem 3,6-Dimethyl-2-sulfobenzoessäure-dimethylester verhält es sich praktisch genauso.

Neu hinzugekommen sind in diesem Abbauersuch zwei Isomere des Methyl-benzo[b]-thiophen-tricarbonsäure-trimethylesters, dessen Massenspektrum fast nur aus zwei Peaks besteht (Abbildung 10.18): dem M^+ -Peak bei $m/z = 322$ und dem $[M-OCH_3]^+$ -Peak ($m/z = 291$). Auch hier wird vermutlich durch Bildung eines cyclischen Radikalkations ein besonders stabiles Fragment erzeugt, das über alle anderen dominiert. Die geringe Informationsdichte in diesem Spektrum erschwert eine sichere Zuordnung, die Identität dieser Verbindung gilt also nur unter einem gewissen Vorbehalt. Angaben zur Stellungsisomerie sind nur eingeschränkt möglich: die 2- und 3-Positionen sind vermutlich in beiden Isomeren carboxyliert. Dies wird aus dem übrigen Produktspektrum und der Tatsache abgeleitet, dass nur zwei Isomere beobachtet wurden.

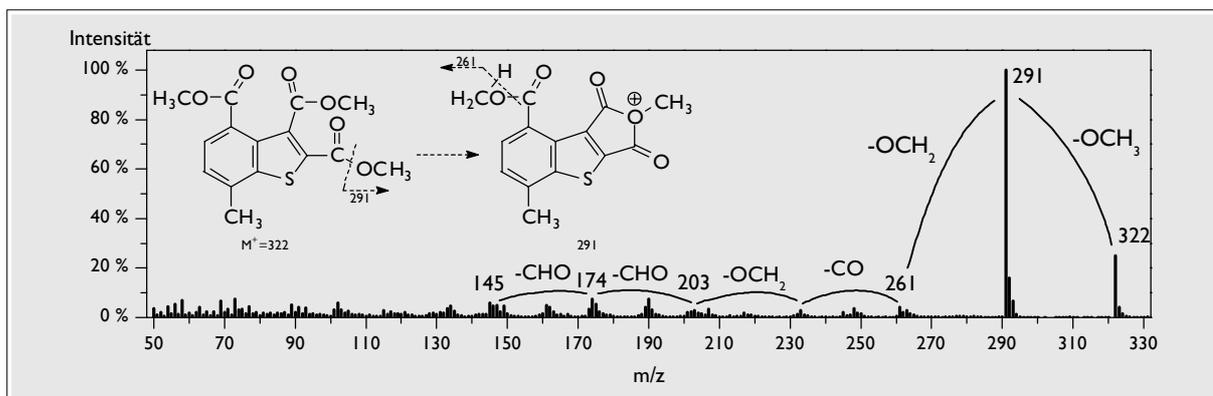


Abbildung 10.18 Massenspektrum des 7-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3,4-tricarbonsäure-trimethylesters (vermutet)

Es könnte sich aber auch um den 4-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3,7-tricarbonsäure-trimethylester oder ein anderes Stellungsisomeres handeln.

10.11 Zusammenfassung des Abbaus höher methylierter Benzothiophene

Bei Betrachtung der gefundenen Produkte wird klar, dass man die Erkenntnisse aus den Abbauersuchen der monomethylierten Benzo[b]thiophene problemlos auf die höher methylierten übertragen kann. Obwohl diese Untersuchung keine wirklich neuen Ergebnisse hervorbringt, ist sie außerordentlich wertvoll für die Strukturaufklärung: Durch die unterschiedliche Zahl von Methylgruppen und durch die verschiedenen Positionen, die sie

im Molekül einnehmen, wird es möglich, **Analogien** bei den Produkten zu erkennen. Erst durch die Wiedererkennung gewisser Muster in den Massenspektren wird letztlich eine **vermutete** Identifizierung **bestätigt**. Zudem entstehen unter den Abbauprodukten ganz bestimmte Stellungsisomere, die eventuell bereits in anderen Belichtungsversuchen beobachtet werden konnten. Damit fungieren die **Produkte** anderer Studien **als Referenzverbindungen** für Retentionszeiten und Massenspektren. Dies hebt den Mangel an synthetisierten Referenzverbindungen zumindest teilweise wieder auf.

Überblickt man alle bisherigen Abbauprobversuche, so stellt man eine gewisse Resistenz der Methylgruppen am Benzenring fest: Sie bleiben zumindest im Fall des Hauptabbauwegs erhalten, denn dieser führt immer zu einem entsprechend methylierten 2-Sulfobenzoesäure-Derivat. Ihre Zahl und Position verändert sich also nicht. Damit stellt sich zwangsläufig die Frage, was bei einem längerkettigen Alkyl-benzo[b]thiophen passiert. Werden die Kohlenstoffatome des Alkylrests oxidiert oder bleiben sie in voller Länge erhalten?

Dies soll anhand zweier Verbindungen überprüft werden, dem 7-Ethyl-benzo[b]thiophen und dem 5-Octyl-benzo[b]thiophen. Letzteres vor allem deshalb, weil Alkylbenzonsulfonate mit einem linearen Octylrest kommerziell als Detergentien eingesetzt werden (sog. LAS¹ [179,180,189,241-243]). Aus der Beobachtung der Schaumbildung bei der Extraktion kann allerdings gefolgert werden, dass eine grenzflächenaktive Wirkung auch schon bei wesentlich geringerer Kettenlänge einsetzen muss. Längerkettige Alkyl-benzo[b]thiophene sind tatsächlich in Rohölen enthalten und die Octylverbindung wurde auch schon im Bitumen nachgewiesen [244].

10.12 Photochemischer Abbau von 7-Ethylbenzothiophen

Die Abbauprodukte entsprachen weitgehend jenen aus dem 6,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau. Die Massenspektren und Retentionszeiten entsprechender Verbindungen waren teilweise sogar sehr ähnlich. Lediglich einige wenige Komponenten tauchten zusätzlich auf, die sich allesamt als Acetylverbindungen herausstellten. Im Extrakt befanden sich vor allem drei primäre Produkte in ähnlich hoher Konzentration: Neben dem 7-Ethyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinon waren es das 2-Propionyl-3-formyl-thiophen und das 7-Acetyl-benzo[b]thiophen.

¹ *engl.*: linear alkylbenzene sulfonate [333]

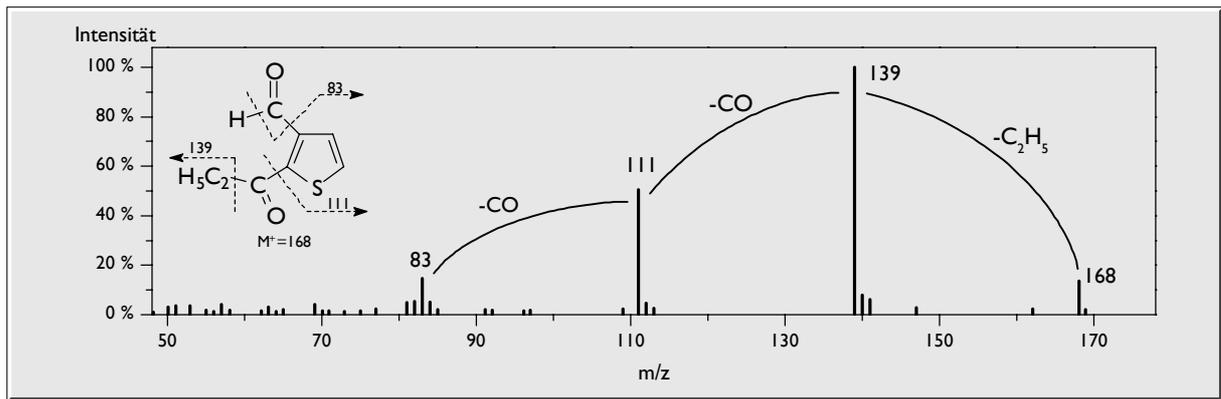


Abbildung 10.19 Massenspektrum des 2-Propionyl-3-formyl-thiophens (vermutet)

Das Massenspektrum in Abbildung 10.19 zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 168$, dann eine Differenz von 29 und 28 Masseneinheiten bis zum für Carbonyl-thiophene typischen Peak bei $m/z = 111$. Eine Differenz von 28 entspricht meist einem CO-Fragment, während 29 Einheiten möglicherweise eine Formylgruppe repräsentieren, es könnte sich aber auch um einen Ethylrest handeln. Im ersten Fall würde ein Triformyl-thiophen vorliegen oder ein entsprechendes Isomer. Betrachtet man dieses Produkt unter der Voraussetzung, dass sie vom 7-Ethyl-benzo[*b*]thiophen stammt und berücksichtigt dabei auch die Beobachtung eines 2-Acetyl-3-formyl-thiophens beim 7-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau, wird klar, dass hier sehr wahrscheinlich eine Propionylverbindung vorliegt.

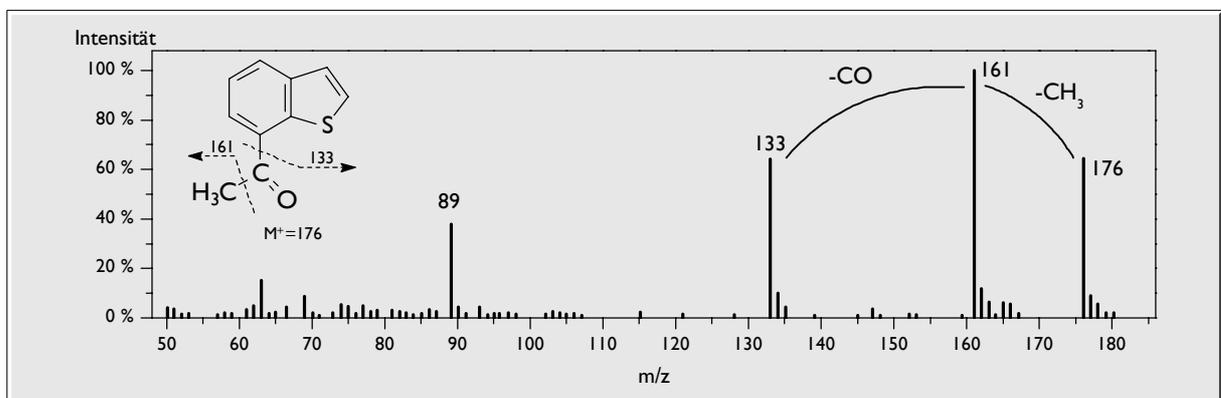


Abbildung 10.20 Massenspektrum des 7-Acetyl-benzo[*b*]thiophens (vermutet)

Ausgehend vom Molekülpeak bei $m/z = 176$ beobachtet man in Abbildung 10.20 den sukzessiven Verlust einer Methyl- ($m/z = 161$) und einer Carbonylgruppe ($m/z = 133$). Es verbleibt ein Fragment unterhalb von $m/z = 133$, dessen Spektrum dem Benzo[*b*]thiophenyl-Kation entspricht ($m/z = 133$ und 89). Das Spektrum repräsentiert also vermutlich ein 7-Acetyl-benzo[*b*]thiophen. Seine Acetylgruppe scheint relativ photostabil zu sein, denn es wurde auch in der polaren Fraktion eine 3-Acetyl-2-sulfobenzoesäure gefunden, bei der **genau diese** Acetylgruppe noch vorhanden war.

Unter Berücksichtigung der restlichen Produkte ergibt sich das in Abbildung 10.21 wiedergegebene Reaktionsschema.

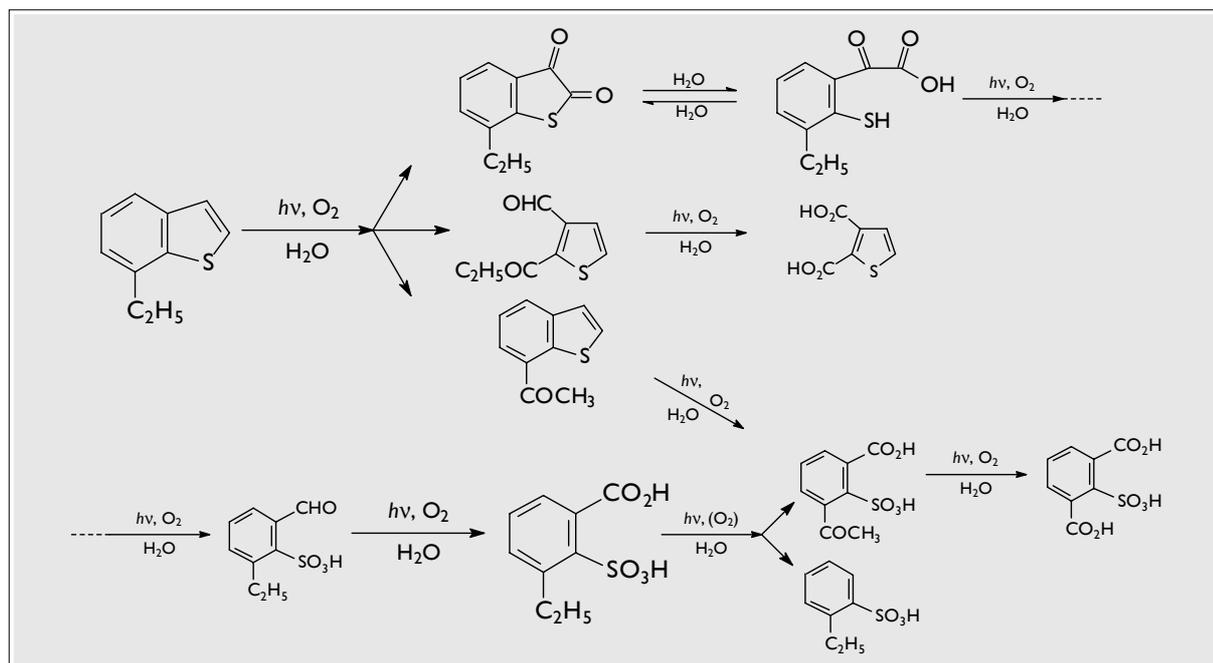


Abbildung 10.21 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 7-Ethyl-benzo[b]thiophens (postuliert)

Betrachtet man nur das Hauptabbauprodukt in der polaren Fraktion, kann davon ausgegangen werden, dass die **Ethylgruppe** aus dem Edukt **erhalten bleibt**. Es soll nun geprüft werden, ob dies auch für eine länger-kettige Alkylgruppe zutrifft:

10.13 Photochemischer Abbau von 5-Octylbenzothiophen

Bei der Extraktion zeigten die Belichtungslösungen tatsächlich eine noch deutlich stärkere Schaumbildung als die Proben der bisherigen Abbaueversuche. Aufgrund dieser hohen Grenzflächenaktivität wurden Produkte erwartet, die neben den bereits bekannten Sulfonsäuregruppen auch länger-kettige Alkylreste enthalten mussten. Dies würde bedeuten, dass die Alkylgruppen im Verlauf der Photolyse weitgehend erhalten geblieben waren.

Das GC-AED-Chromatogramm des Extrakts wurde von drei Verbindungen ähnlicher Konzentration geprägt. Die Komponente mit der größten Retentionszeit weist das folgende Massenspektrum auf:

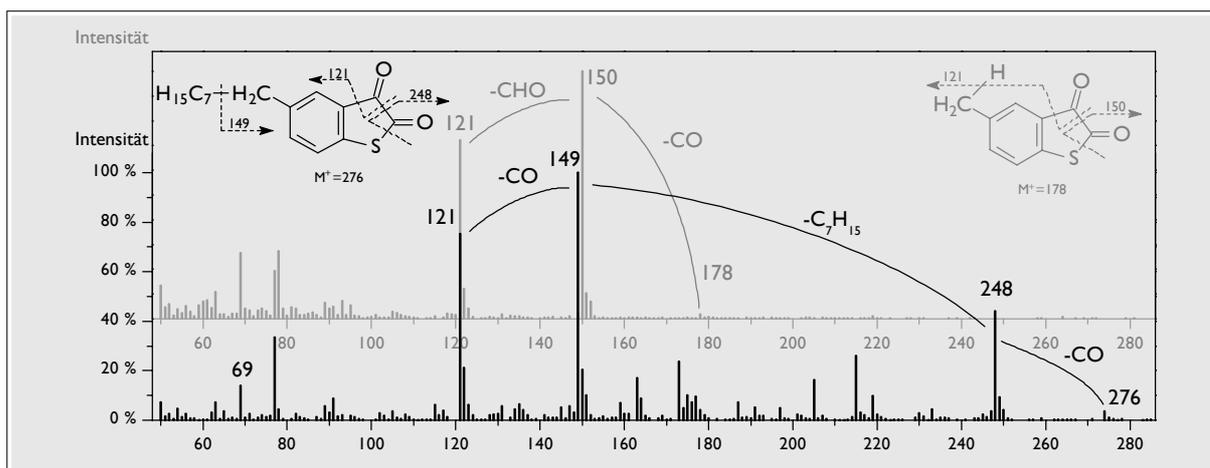


Abbildung 10.22 Massenspektrum des 5-Octyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinons (vermutet)

Das Spektrum in Abbildung 10.22 erscheint zunächst aufgrund seiner starken Fragmentierung etwas verwirrend. Überlagert man jedoch dasjenige des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinons, wird die Zuordnung wesentlich vereinfacht: Das Molekölion bei $m/z = 276$ hat nur eine sehr geringe Intensität, da es leicht eine Carbonylgruppe ($m/z = 248$) abgeben kann. Es folgt der Verlust einer Heptylgruppe mit einer Differenz von $m/z = 99$. Diese ist charakteristisch für alle aromatischen Octylverbindungen, was auch schon im Spektrum des 5-Octyl-benzo[b]thiophens beobachtet werden konnte (siehe Anhang Synthesen). Das verbleibende Fragment ($m/z = 149$) ist nahezu identisch mit dem Hauptfragment des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-chinons ($m/z = 150$). Dort trägt es allerdings noch ein Wasserstoffatom zusätzlich an der Methylgruppe, wodurch sich die Massendifferenz von einer Einheit erklärt. Es folgt der zweite Carbonylaustritt unter Bildung eines Fragments mit $m/z = 121$. Dieses wird letztlich nach Verlust der Methylengruppe und des Schwefelatoms bis zum Phenyl-Kation ($m/z = 77$; $C_6H_5^+$) abgebaut wird. Die starke Fragmentierung im oberen Bereich des Spektrums ist auf Verlust von $CO+H$ ($m/z = 219$), $S+H$ ($m/z = 215$) und Methylengruppen zurückzuführen.

Hinter dem zweiten Peak verbarg sich eine Verbindung mit diesem Spektrum:

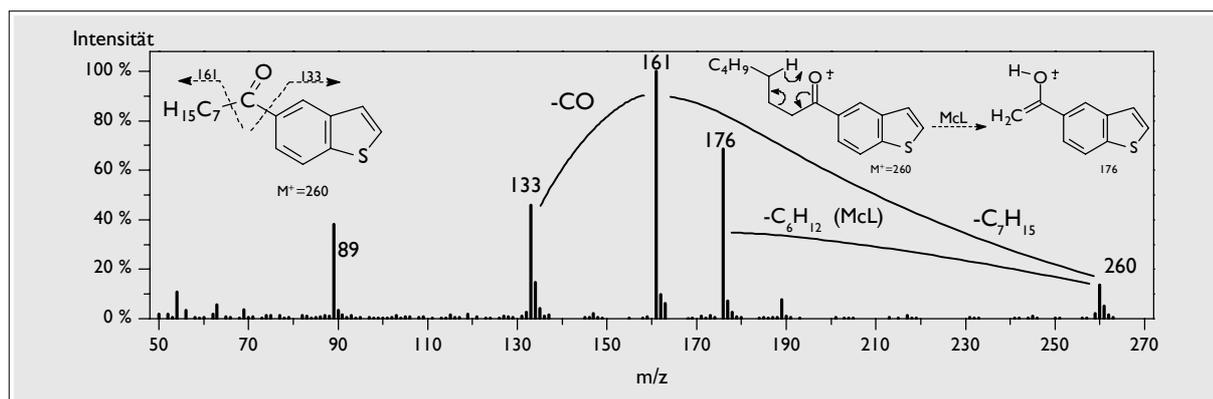


Abbildung 10.23 Massenspektrum des 5-Octanoyl-benzo[b]thiophens (vermutet)

Dieses Massenspektrum (Abbildung 10.23) ist bis auf ein Fragment relativ einfach zu interpretieren: Man erkennt den Molekülionenpeak bei $m/z = 260$. Als Erstes tritt das bereits erwähnte Heptyl-Fragment ($m/z = 161$) mit einer Differenz von $m/z = 99$ aus. Daran schließt sich eine Carbonylgruppe an ($m/z = 133$), wobei unterhalb von $m/z = 133$ ein Spektrum verbleibt, das dem Benzo[b]thiophenyl-Kation entspricht. Etwas seltsam mutet zunächst nur das Fragment bei $m/z = 176$ an, das jedoch durch eine McLafferty-Umlagerung [220] im Alkylrest erklärt werden kann (siehe Abbildung 10.23).

Das dritte Produkt eluierte ganz am Anfang des Chromatogramms und entpuppte sich als 2,3-Diformyl-thiophen. Es ist bereits aus anderen Abbaureaktionen bekannt, bei denen die Methylgruppen des Edukts nur am Benzenring positioniert waren.

Das klar dominierende Abbauprodukt im derivatisierten Rückstand ist der 5-Octyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylester:

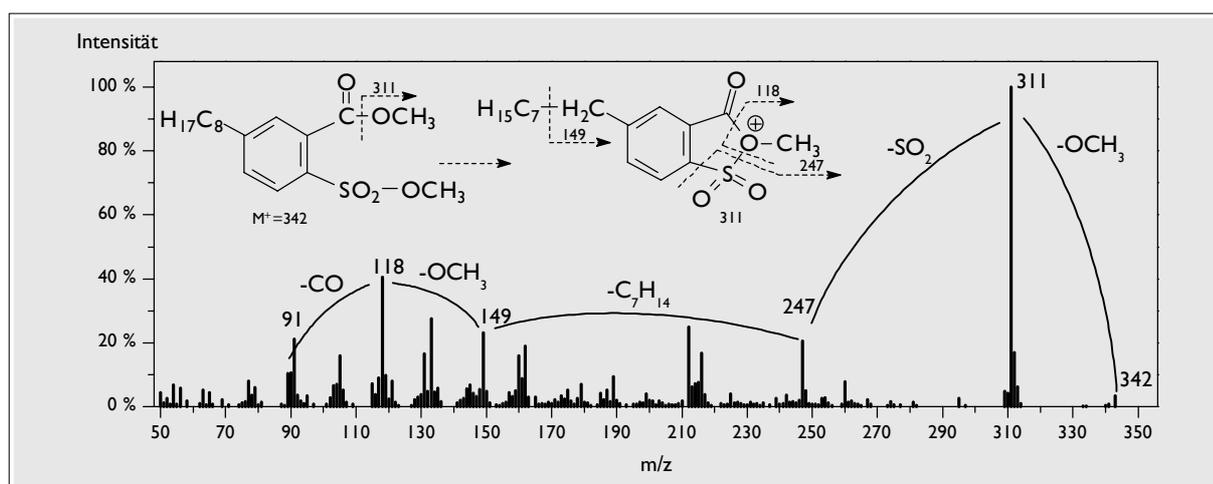


Abbildung 10.24 Massenspektrum des 5-Octyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylesters (vermutet)

Sein Massenspektrum (Abbildung 10.24) zeigt einen Molekülpeak mit schwacher Intensität bei $m/z = 342$. Dies ist bedingt durch den leichten Austritt der Methoxygruppe aufgrund

einer α -Spaltung. Es bildet sich wiederum ein sehr stabiles cyclisches Radikalkation ($m/z = 311$). Aus diesem ist der Abgang der SO_2 -Gruppe möglich ($m/z = 247$). Das verbleibende Fragment verliert erst die Heptylgruppe ($m/z = 149$) und danach die bei der Cyclisierung gebildete Carboxylgruppe ($m/z = 91$). Wenn man in einem Gedankenexperiment aus diesem Spektrum den Abschnitt zwischen $m/z = 149$ und 247 ausschneidet, entsteht ein Spektrum, das einem methylierten 2-Sulfobenzoesäure-dimethylester entspricht. Damit ist die Identität des 5-Octyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylesters weitgehend bestätigt.

In geringer Konzentration konnte auch die direkte Vorstufe im oxidativen Abbau mit einem ähnlichen Spektrum, allerdings mit einem um 30 Masseneinheiten leichteren M^+ -Peak ($m/z = 312$) nachgewiesen werden: der 2-Formyl-4-octyl-benzensulfonsäure-methylester.

Ein weiteres wichtiges Nebenprodukt, das wesentlich früher eluierte, hatte ein sehr einfach strukturiertes Spektrum, das praktisch nur aus zwei Fragmenten und dem Molekülpeak bestand: $m/z = 284$ (M^+ ; 28 %), 186 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{14}]^+$; 38 %), ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{SO}_3\text{CH}_3]^+$; 100 %). Diese Peaks repräsentieren den sukzessiven Verlust eines Heptylrests, von SO_2 und einer Methoxygruppe. Damit muss es sich um den 4-Octyl-benzensulfonsäure-methylester handeln.

Das im Extrakt beobachtete 5-Octanoyl-benzo[*b*]thiophen müsste analog zum 5-Octyl-benzo[*b*]thiophen weiter abgebaut werden unter Bildung der 5-Octanoyl-2-sulfobenzoesäure. Tatsächlich konnte ein entsprechendes Produkt gefunden werden:

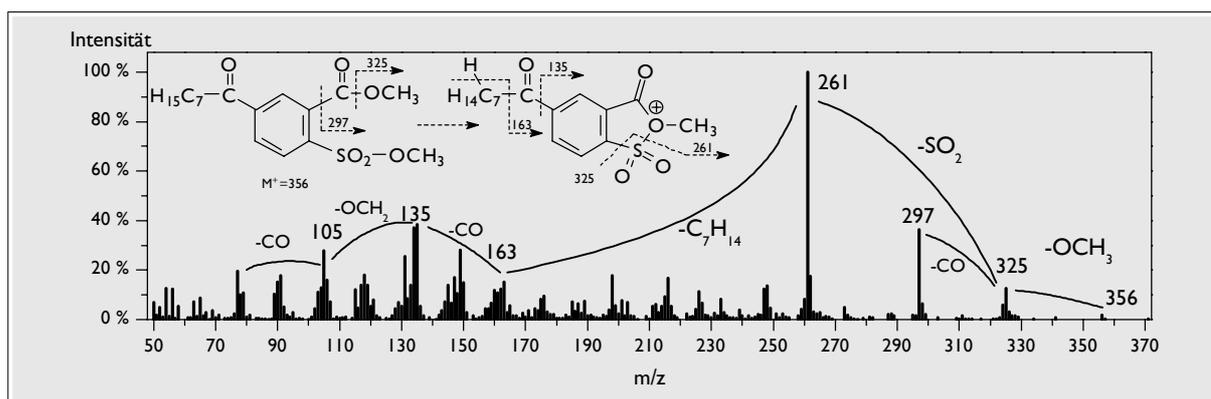


Abbildung 10.25 Massenspektrum des 5-Octanoyl-2-sulfobenzoesäure-dimethylesters (vermutet)

Vom Molekülpeak ($m/z = 356$) ausgehend ist der Verlust einer Methoxy- ($m/z = 325$) und einer SO_2 -Gruppe ($m/z = 261$) zu beobachten (Abbildung 10.25). Vom dabei gebildeten Fragment geht zunächst der Heptylrest ab ($m/z = 163$), dann eine Carbonyl- ($m/z = 135$), eine Methoxy- ($m/z = 105$) und wieder eine Carbonylgruppe, bis das Phenyl-Kation ($m/z = 77$) verbleibt.

Damit entspricht der Abbau weitgehend demjenigen des 7-Ethyl-benzo[*b*]thiophens:

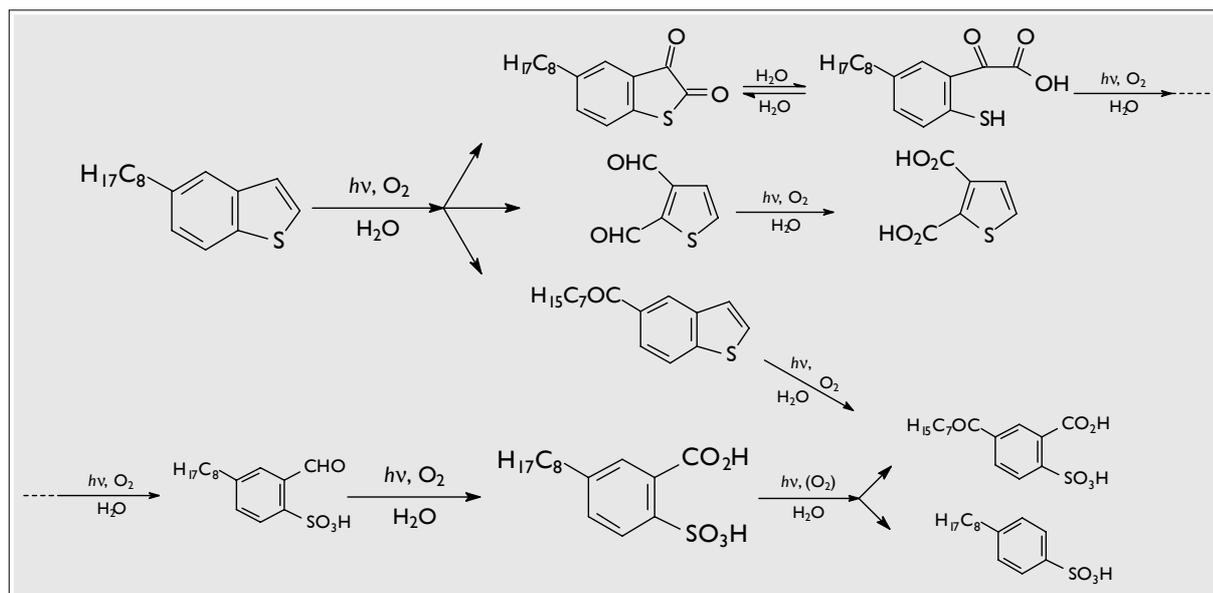


Abbildung 10.26 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 5-Octyl-benzo[*b*]thiophens (postuliert)

Die Oxidation des Alkylrests findet nur in ganz untergeordnetem Ausmaß statt. Und wenn, dann nur am α -ständigen Kohlenstoffatom unter Bildung einer Carbonylgruppe. Man kann also resümieren, dass die Alkylgruppe des Edukts weitgehend unangetastet aus den Photooxidationsprozessen hervorgeht. Man findet sie demnach in der als Hauptprodukt erscheinenden 2-Sulfobenzoesäure an entsprechender **Position** und **in voller Länge** wieder. Vor allem in Hinblick auf eine grenzflächenaktive Wirkung der Abbauprodukte ist dieser Befund von entscheidender Bedeutung. Dies wird nicht zuletzt durch die beobachtete, vermehrte Schaumbildung bestätigt.

Nachdem die alkylierten Benzo[*b*]thiophene detailliert erörtert wurden, soll nun kurz in Form eines Ausblicks auf den nächst höheren Homologen in der Reihe der PASH eingegangen werden, auf das Dibenzothiophen. Möglicherweise mündet sein photooxidativer Abbau in den der Benzo[*b*]thiophene, was die Relevanz der eben besprochenen Abbaureaktionen noch deutlich erhöhen würde. (Die folgende Untersuchung ist in [14] veröffentlicht.)

II Photolyse einiger Dibenzothiophene

II.1 Photochemischer Abbau von Dibenzothiophen

Es wurde bereits erwähnt, dass die Schwefelheterocyclen einen relativ hohen Anteil an den aromatischen Komponenten eines Rohöls ausmachen. Insbesondere bei den Dreiringverbindungen dominieren sie in vielen Proben über die schwefelfreien Aromaten. Aus diesem Grund sind Dibenzothiophen und seine Alkylderivate gelegentlich in höherer Konzentration vorhanden als Phenanthren mit seinen Alkylverbindungen [139] (siehe auch Abbildung 4.2).

II.1.1 Experimentelle Bedingungen

Die experimentellen Parameter wurden leicht modifiziert, um der geringeren Wasserlöslichkeit des Dibenzothiophens Rechnung zu tragen: Die zu belichtende Substanzmenge blieb bei ca. 0,5 mg, dafür wurde der Methanolanteil von 5 auf 10 mL erhöht, beim dimethylierten Edukt sogar auf 15 mL. In der RP-HPLC wurde mit einem isokratischen Laufmittel der Zusammensetzung 75/25 (v/v) Methanol/Wasser eluiert. Alle übrigen Bedingungen wurden von den vorigen Versuchen übernommen. Die Belichtungsdauer betrug 35 Stunden (*Lampe 2*), also mehr als doppelt so lange wie bei den methylierten Benzo[*b*]thiophenen. Tatsächlich gelten Dibenzothiophene vielfach als photoresistent [83,118]. Sie wurden deshalb auch schon mehrfach in Untersuchungen zum Öspillabbau von Erdölen als *Marker* verwendet, mit dem die Herkunft des Rohöls bestimmt werden sollte [9,48,50,79].

II.1.2 Ergebnisse

Die in zeitlicher Abfolge angeordneten RP-HPLC-Chromatogramme (Abbildung 11.1) zeigen ein ganz ähnliches Bild wie beim Abbau der Benzo[*b*]thiophene. Damit erweist sich auch das Dibenzothiophen als problemlos abbaubar. Das Postulat der Photoresistenz ist also nicht zu halten.

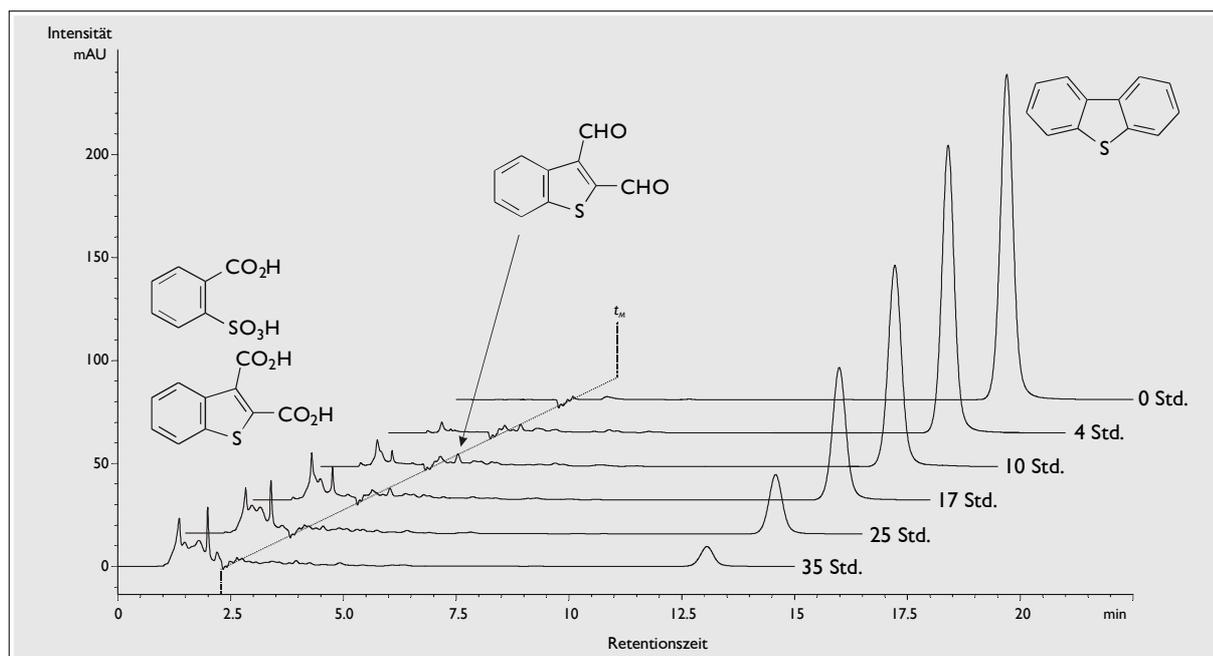


Abbildung 11.1 Abbau des Dibenzothiophens

Chromatogramme nach 0-, 4-, 10-, 17-, 25- und 35-stündiger Belichtung

Bedingungen: Lampe 2; HP1050 mit RP-18, 75/25 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Auch in diesen Chromatogrammen sind stark polare Abbauprodukte erkennbar (Abbildung 11.1), die vor der Durchflusszeit eluieren. Daneben erscheinen mittelpolare Primärprodukte (RT = 2,5 bis 5 min), die im Verlauf der Belichtung entstehen, aber auch wieder abgebaut werden. Nach der Extraktion ergab sich am GC-ITD unten stehendes Chromatogramm (TIC)¹. Die Verbindungen wurden über ihre Massenspektren und durch Vergleich ihrer Retentionsdaten mit bereits bekannten Verbindungen aus anderen Abbauersuchen identifiziert.

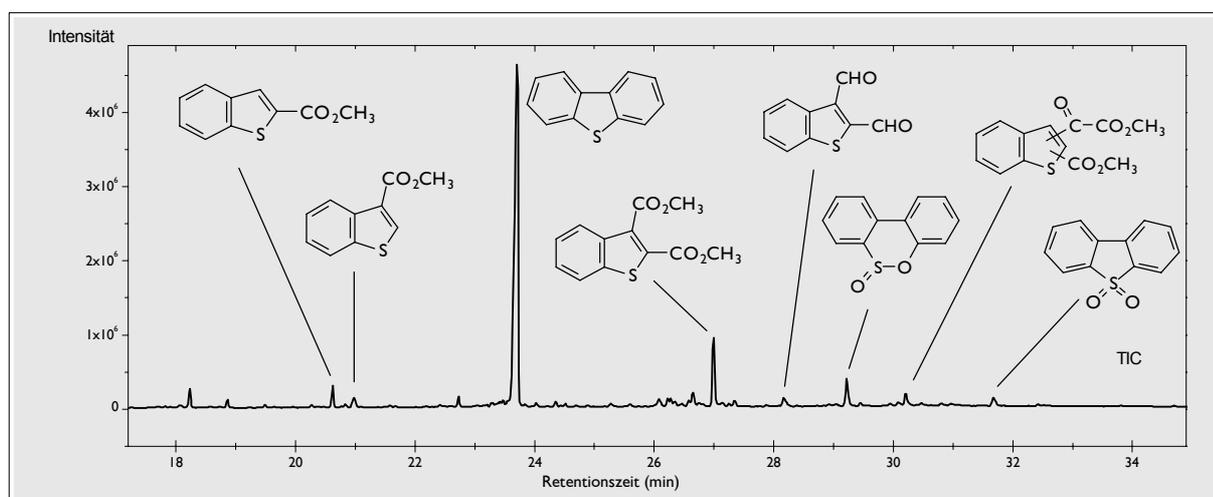


Abbildung 11.2 Extrakt einer Belichtungslösung vom Dibenzothiophen-Abbau

Bedingungen: GC-ITD, HT-5, 60 °C-2,5 min-6 °C/min-250 °C-10 min

¹ engl.: total ion current = Gesamtionenstrom, das ist die Summe aller detektierten Ionen in einem Massenscan

In das Chromatogramm (Abbildung 11.2) wurden bereits die identifizierten Verbindungen eingezeichnet. So kann man erkennen, dass beim Dibenzothiophen eine Ringöffnung an einem der beiden Benzenringe stattfindet. Primärprodukte dieser Ringöffnung, bei denen noch alle Kohlenstoffatome des Edukts vorhanden sind, konnten jedoch nicht gefunden werden. Vermutlich reagieren sie sofort nach ihrer Bildung weiter. Es wurden allerdings auch zwei Verbindungen mit drei Ringen entdeckt. Die später eluierende wurde als Dibenzothiophen-sulfon identifiziert, als sie mit kommerziell erhältlichem bezüglich Massenspektrum und Retentionszeit verglichen wurde.

In etwa dreimal so hoher Konzentration war eine weitere Verbindung in der Probe, deren Spektrum dem Dibenzothiophen-sulfon sehr stark ähnelt. Auch der Molekülionenpeak lag in beiden Fällen bei $m/z = 216$. Ausgehend vom Dibenzothiophen ($m/z = 184$) bedeutet dies eine Zunahme um 32 Einheiten. Vermutlich enthält das Molekül also zwei Sauerstoffatome zusätzlich.

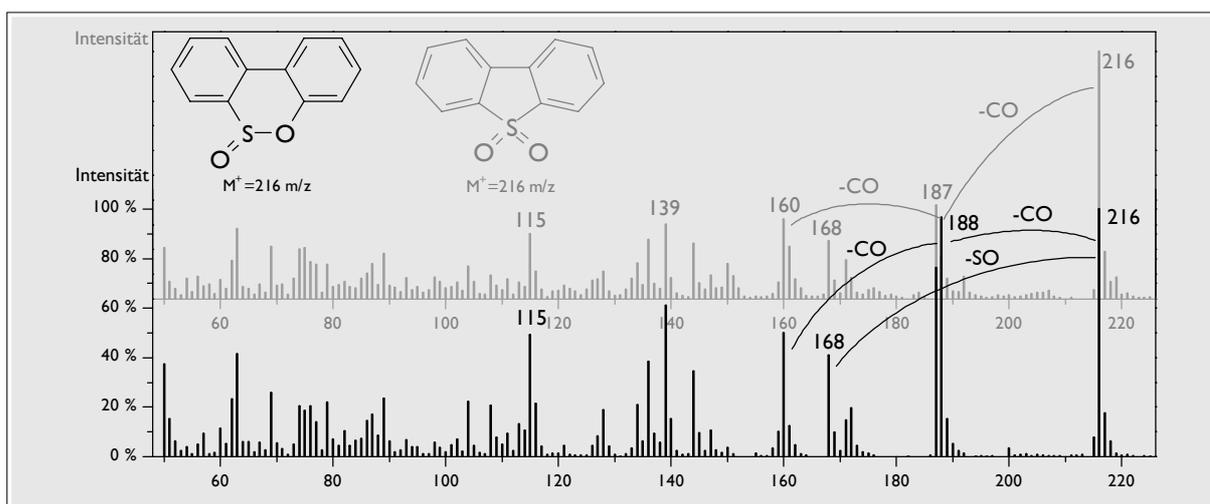


Abbildung 11.3 Massenspektrum des 2-Hydroxy-biphenyl-2'-sulfinsäure- δ -sultins
Im Hintergrund zum Vergleich das Massenspektrum des Dibenzothiophen-sulfons.

Im ihrem Spektrum (Abbildung 11.3) ist der sukzessive Verlust zweier Carbonylgruppen erkennbar ($m/z = 188$ und 160). Parallel dazu beobachtet man, ausgehend vom Molekülionenpeak ($m/z = 216$), den Abgang einer SO-Gruppe ($m/z = 168$). Die große Ähnlichkeit der beiden Spektren impliziert zwei **eng** verwandte Verbindungen, weshalb im vorliegenden Fall ein 2-Hydroxy-biphenyl-2'-sulfinsäure- δ -sultin angenommen wird. Eine solche Verbindung wurde auch schon in einem Artikel zur Photochemie des Dibenzothiophen-sulfons erwähnt [245]. Diese Identifizierung kann allerdings nur einen vorläufigen Charakter haben, denn prinzipiell würden auch bestimmte Isomere dieser Verbindung ähnliche Spektren liefern. Beispiele dafür sind Abbildung 11.4 zu entnehmen. Bei einigen Isomeren wäre nicht nur eine Oxidation, sondern auch eine Hydrierung

notwendig (II, III, V), sodass ihre Entstehung schwer erklärt werden könnte. Nur bei den Verbindungen II bis V ist ein zweifacher CO- **und** der alternative SO-Verlust zu erwarten, weshalb sie zu favorisieren sind. Wenn im folgenden Text also von **Sultin** gesprochen wird, ist zu berücksichtigen, dass es auch eines dieser Isomere sein könnte:

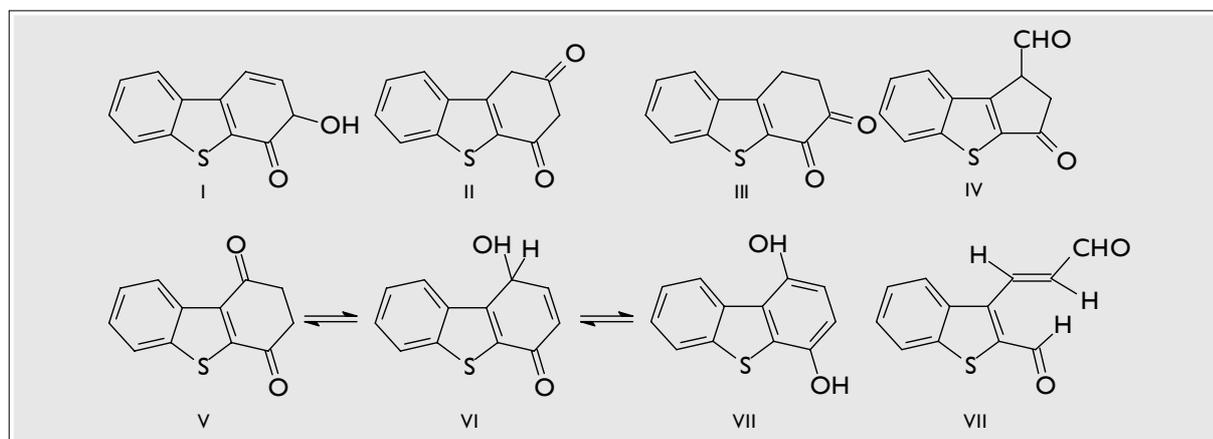


Abbildung 11.4 Mögliche Isomere des 2-Hydroxy-biphenyl-2'-sulfinsäure- δ -sultins, die eventuell ähnliche Massenspektren liefern würden; M^+ in allen Fällen $m/z = 216$; Stellungsisomere sind jeweils denkbar

Wesentlich bedeutender als der Reaktionsweg über die Oxidation des Schwefelatoms ist der über die oxidative Ringöffnung eines der beiden Benzenringe unter Bildung des 2,3-Diformyl-benzo[*b*]thiophens. Das Hauptprodukt im Extrakt, der Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester, entsteht, wenn die beiden Aldehydgruppen weiter oxidiert werden. Dass dies sukzessive erfolgt, belegt der Fund der beiden in 2- und 3-Stellung substituierten Formyl-benzo[*b*]thiophen-carbonsäure-methylester (beide Isomere mit $m/z = 220$ (M^+ ; 25 %), 161 ($[M-CO-OCH_3]^+$; 100%), unterhalb von $m/z = 161$ entspricht ihr Spektrum dem bekannten 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen). Ein solche Ringöffnung unter Bildung einer Formylgruppe an den Kohlenstoffatomen, die unmittelbar zum intakten Ring benachbart sind, wurde bereits mehrfach beobachtet, zum Beispiel bei der Bildung der Diformyl-thiophene.

Der Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester war bereits aus dem 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau bekannt. Beide Abbauprodukte stimmten in Retentionszeit und Spektrum überein, auch die WILEY-REGISTRY-Datenbank [239] bestätigte diese Identifizierung.

Bei einem weiteren Produkt könnte es sich wie beim 2,3-Diformyl-benzo[*b*]thiophen um eine unmittelbare Vorstufe handeln, jedoch in einem alternativen Reaktionsweg: Diese Verbindung eluiert gut 3 min später als der Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester und weist ein weitgehend identisches Spektrum auf. Lediglich der M^+ -Peak ist von

$m/z = 250$ nach 278 verschoben. Das Molekül ist also um 28 Masseneinheiten schwerer, was eine zusätzliche Carbonylgruppe vermuten lässt: Offensichtlich handelt es sich um ein Benzo[*b*]thiophen-Molekül mit einer Carboxylgruppe in der 2- oder 3-Stellung und einer α -Oxoessigsäuregruppe an der jeweils anderen Position. Eine genaue Zuordnung bezüglich der Stellungsisomerie ist aufgrund mangelnder Referenzverbindungen nicht möglich. Bei einer solchen Verbindung kann angenommen werden, dass sie photochemisch decarboxyliert und die verbliebene Carbonyl- zur Carboxylgruppe oxidiert wird. Damit würde auch dieser Reaktionsweg zum Hauptabbauprodukt führen.

Der Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester ist im weiteren Verlauf ebenfalls einer photochemischen Decarboxylierung unterworfen, die zur Benzo[*b*]thiophen-2- oder -3-carbonsäure führt. Das Isomerenverhältnis liegt bei etwa 3:1. Auch diese beiden Komponenten sind bereits bekannt, sodass ihre Identität durch Vergleich der Retentionszeiten abgesichert werden konnte. Beide Spektren sind sehr ähnlich und gleichen dem der Referenzverbindung Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure-methylester.

Das GC-ITD-Chromatogramm des methylierten Rückstands der wässrigen Phase ist in Abbildung 11.5 wiedergegeben.

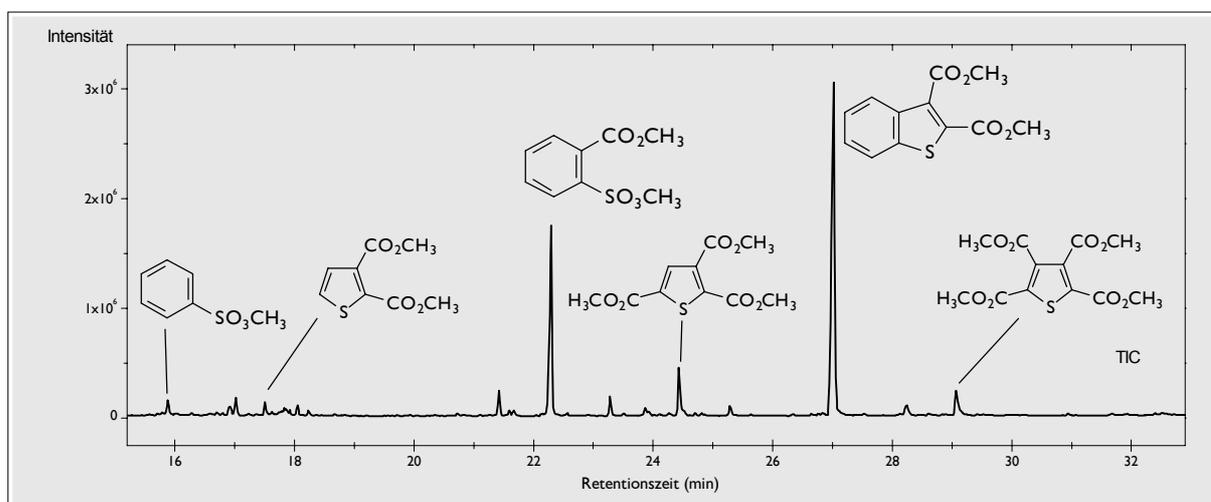


Abbildung 11.5 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem Dibenzothiophen-Abbau

Bedingungen: GC-ITD, HT-5, 60 °C-2,5 min-6 °C/min-250 °C-10 min

Das dominierende Abbauprodukt ist auch hier die Benzo[*b*]thiophen-2,3-dicarbonsäure¹, gefolgt von der 2-Sulfobenzoessäure. Offensichtlich wird zunächst einer der beiden Benzenringe im Molekül geöffnet und anschließend der Thiophenring. In sehr geringem Maße erfolgt auch hier wieder eine Decarboxylierung zur Benzensulfonsäure.

¹ alle Säuren in Form ihrer Methylester detektiert

Die Abbauprodukte lassen eine weitere Nebenreaktion erkennen, bei der beide Benzenringe geöffnet werden und nur der Thiophenring intakt bleibt. Dies führt zunächst zur Thiophentetracarbonsäure, die auch schon in allen Abbaueversuchen mit 2,3-dimethylierten Benzo[*b*]thiophenen beobachtet werden konnte (ihr Massenspektrum wurde bereits beim 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau interpretiert). Durch sukzessive photochemische Decarboxylierung gehen daraus offensichtlich die Thiophentri- und -dicarbonsäure hervor. Bemerkenswerterweise war von diesen beiden Verbindungen nur jeweils ein Isomer zu beobachten. Durch Vergleich der Retentionsdaten aus dem 2- und 3-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau konnten diese Stellungsisomere zugeordnet werden.

11.1.3 Postulierte Reaktionsfolge für die Photolyse

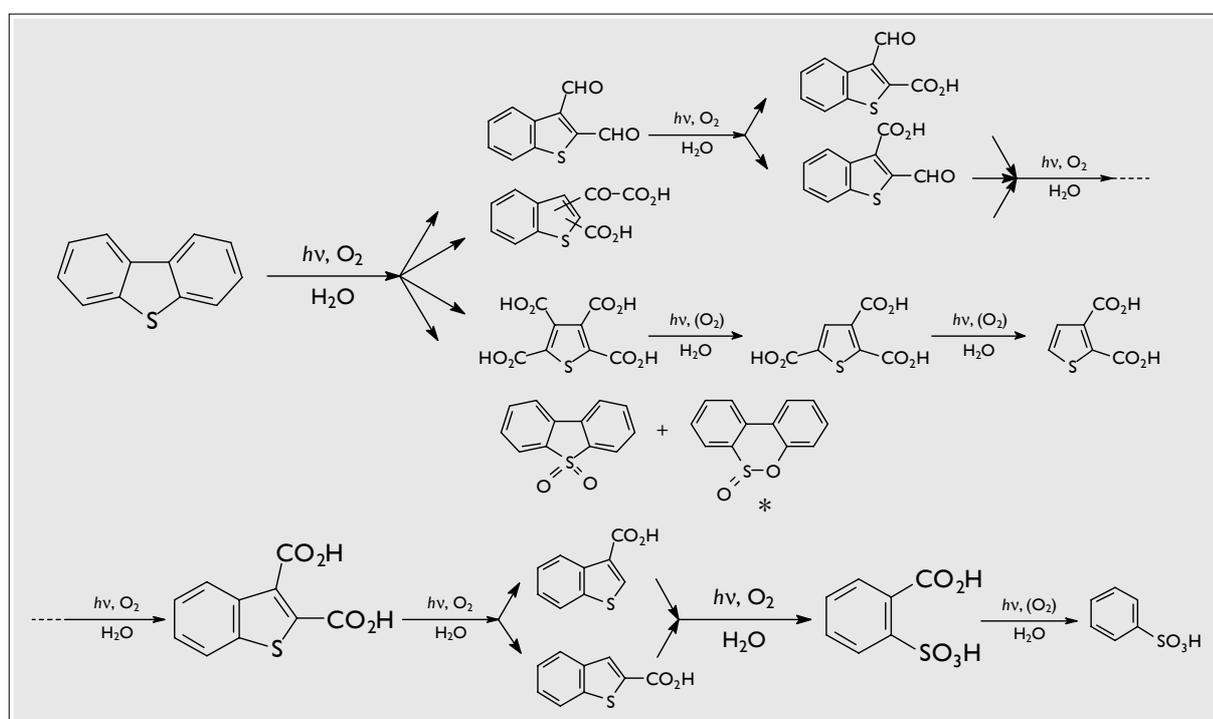


Abbildung 11.6 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des Dibenzothiophens (postuliert)

(*) Sultin oder eines seiner Isomere (siehe Abbildung 11.4)

Aus der Art der Produkte wird deutlich, dass auch beim Dibenzothiophen-Abbau die Ringöffnung ein sehr effektiver Photolyseprozess ist: Die meisten und wichtigsten Abbauprodukte enthalten nach 35-stündiger Belichtung nur noch einen oder zwei Ringe. Aus den Benzo[*b*]thiophen-Versuchen ist bekannt, dass die 2-Sulfobenzoessäure relativ photostabil ist, weshalb sie auch hier das *vorläufige Endprodukt* darstellt. Bemerkenswerterweise ist weder das in anderen Studien vermutete bzw. beobachtete Dibenzothiophen-sulfoxid oder -sulfon [22,43,45,120], noch das Dibenzofuran [246] als

Hauptabbauprodukt in Erscheinung getreten. Das Sulfon ist hier nur ein untergeordnetes Nebenprodukt. Das Sulfoxid konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden, obwohl das analytische Verfahren dies erlaubt hätte¹. Die Wiederfindung der Referenzverbindung Dibenzothiophen-sulfoxid war nämlich quantitativ.

Im Folgenden sollen nun zwei methylierte Dibenzothiophene untersucht werden. Zunächst mit nur einer Methylgruppe und dann mit je einer Methylgruppe an jedem Benzenring:

11.2 Photochemischer Abbau von 1-Methyldibenzothiophen

Die Produkte waren weitgehend aus dem Dibenzothiophen- und infolgedessen aus dem 2-, 3-Methyl- oder 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau bekannt und wurden auch mit diesen bezüglich Retentionszeit und Massenspektrum verglichen. Letztere waren entweder identisch oder unterschieden sich in ihren Molekülmassen und Fragmenten um 14 Masseneinheiten.

Viele Abbauprodukte traten in zwei Formen auf: methyliert am Benzenring und nichtmethyliert. Somit wird klar, dass beide Benzenringe alternativ geöffnet werden. Beim 1-Methyl-dibenzothiophen befindet sich die Methylgruppe in α -Stellung zum Thiophenring. Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass sich eine solche Methylgruppe durch ihre besondere Stabilität gegenüber oxidativen Angriffen auszeichnet. Deshalb ergaben sich zusätzliche Abbauprodukte mit einem Acetylsubstituenten, die beim Dibenzothiophen-Abbau nicht aufgetreten waren. Dieser Substituent kann sich aufgrund seiner Herkunft in Benzo[*b*]thiophen-Derivaten nur in der 3-Position, in Thiophenverbindungen nur in der 3 oder 4-Position befinden. Im 3-Acetyl-2-formyl-benzo[*b*]thiophen, in der 3-Acetyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure und in der 4-Acetyl-thiophen-2,3-dicarbonensäure wird dies vorausgesetzt:

¹ u. a. Verwendung eines On-Column-Injektors bzw. Kaltaufgabesystems (siehe Anhang Geräte)

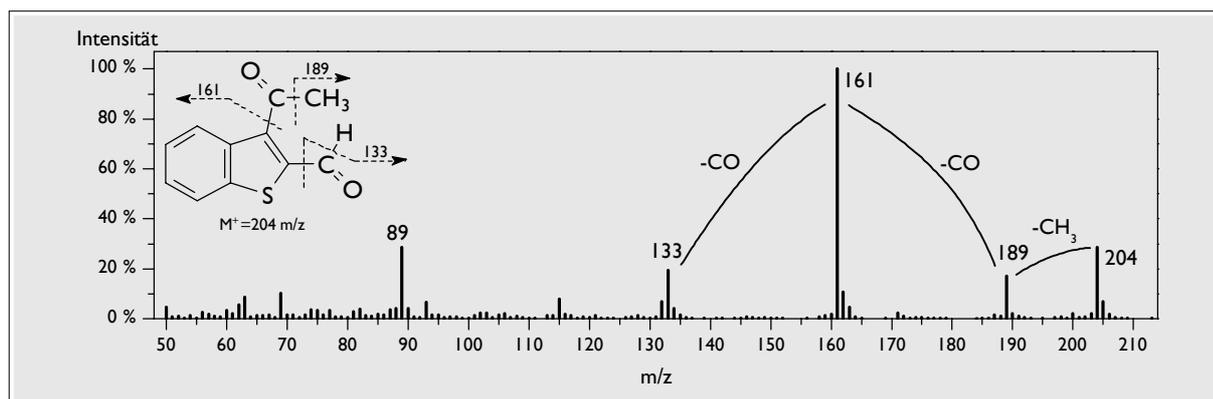


Abbildung 11.7 Massenspektrum des 3-Acetyl-2-formyl-benzo[b]thiophens (vermutet)

Im Massenspektrum in Abbildung 11.7 erkennt man den Molekülpeak bei $m/z = 204$. Die Fragmentierung ergibt sich aus dem Verlust einer Methylgruppe ($m/z = 189$) und dem zweifachen Verlust einer Carbonylgruppe ($m/z = 161$ und 133). Unterhalb von $m/z = 133$ ist das Spektrum identisch mit einem Benzo[b]thiophenyl-Kation, wodurch das Spektrum das 3-Acetyl-2-Formyl-benzo[b]thiophen repräsentiert.

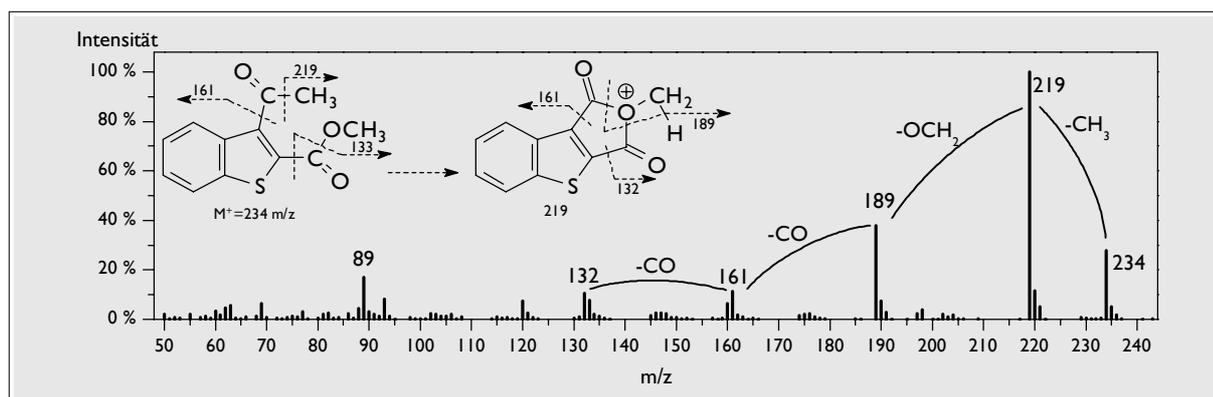


Abbildung 11.8 Massenspektrum des 3-Acetyl-benzo[b]thiophen-2-carbonsäure-methylesters (vermutet)

Der M^+ -Peak liegt in dieser Verbindung bei $m/z = 234$ (Abbildung 11.8), also 30 Einheiten höher als im Spektrum der Abbildung 11.7, was auf eine zusätzliche Methoxygruppe (CH_2O) schließen lässt. In beiden Spektren ist zunächst der Abgang einer Methylgruppe zu erkennen ($m/z = 219$). In diesem Fall erfolgt jedoch erst der Austritt der besagten Methoxygruppe ($m/z = 189$), bevor der zweifache Carbonylverlust ($m/z = 161$ und 132) eintritt. Die hohe Stabilität des Fragments bei $m/z = 219$ lässt sich über die Bildung eines cyclischen Radikalkations begründen, weshalb die Intensitäten der Fragmente in diesem Spektrum völlig anders sind als im Vorigen. Somit zeigt dieses Spektrum einen 3-Acetyl-benzo[b]thiophen-2-carbonsäure-methylester. Die Veresterung ergab sich auch hier wiederum durch die Anwesenheit des Methanols und der Sulfonsäuren.

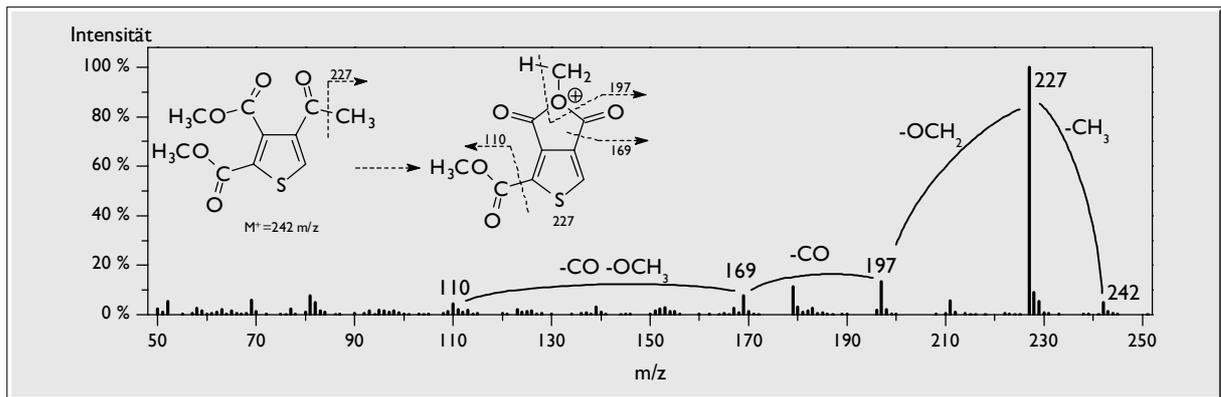


Abbildung 11.9 Massenspektrum des 4-Acetyl-thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimthylesters (vermutet)

Das Spektrum des 4-Acetyl-thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimthylesters in Abbildung 11.9 entspricht bis auf eine Ausnahme dem Thiophentricarbonsäure-trimthylester. Lediglich der M^+ -Peak liegt hier bei $m/z = 242$ statt bei $m/z = 258$. Dadurch stammt das oberste Fragment nicht von einer Methoxygruppe, sondern von einer Methylgruppe.

Schließlich wurde in sehr niedriger Konzentration auch ein primäres Abbauprodukt des 1-Methyl-dibenzothiophens gefunden, das 1-Formyl-dibenzothiophen. Aufgrund der geringen strukturellen Information seines Spektrums (Abbildung 11.10) gilt dies jedoch nur unter Vorbehalt.

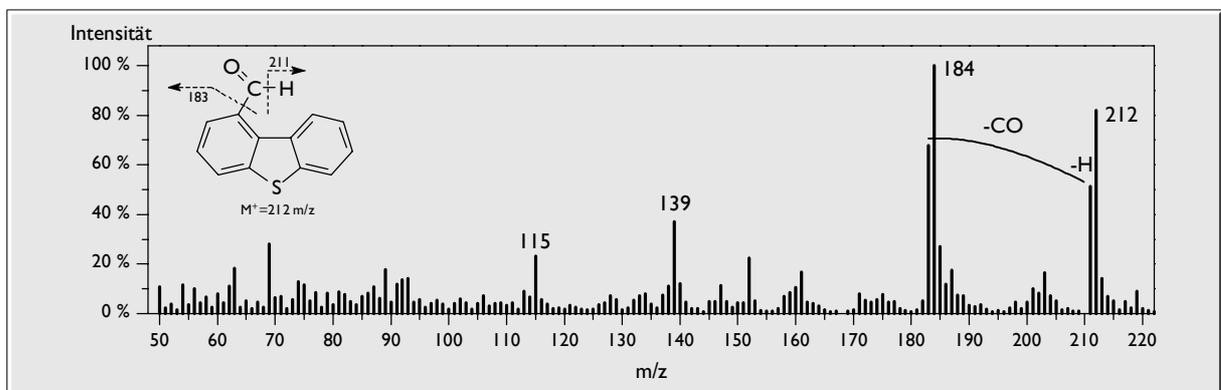


Abbildung 11.10 Massenspektrum des 1-Formyl-dibenzothiophens (vermutet)

Das Molekülion erzeugt bei $m/z = 212$ einen deutlichen Peak (Abbildung 11.10). Das intensivste Fragment ($m/z = 184$) entsteht durch den Verlust der Carbonylgruppe. Der $[M-1]^+$ -Peak resultiert aus einem Wasserstoff-Austritt ($m/z = 211$), dem wiederum der Carbonylabgang folgen kann ($m/z = 183$). Unterhalb von $m/z = 183$ entspricht das Spektrum dem Dibenzothiophenyl-Kation.

Ebenfalls in sehr geringer Konzentration wurde eine Verbindung gefunden, deren Molekülion 30 Einheiten schwerer ist als das des Edukts, sein übriges Spektrum (Abbildung 11.11) stimmt jedoch mit diesem überein. Es kann sich folglich nur um eine

Methoxyverbindung des Edukts handeln. Diese Methoxygruppe könnte am Ringsystem, aber auch an der Methylgruppe positioniert sein. Aufgrund des Spektrums und der Analogie zu den Hydroxymethylverbindungen beim 2- und 3-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau wird die zweite Möglichkeit favorisiert. Möglicherweise handelt es sich hier um eine ionische Reaktion: nach Abgabe eines benzyliischen Protons stabilisiert sich ein intermediär gebildetes Carbeniumion durch Anlagerung eines nucleophilen Methanolmoleküls (Mechanismus siehe Kapitel 15).

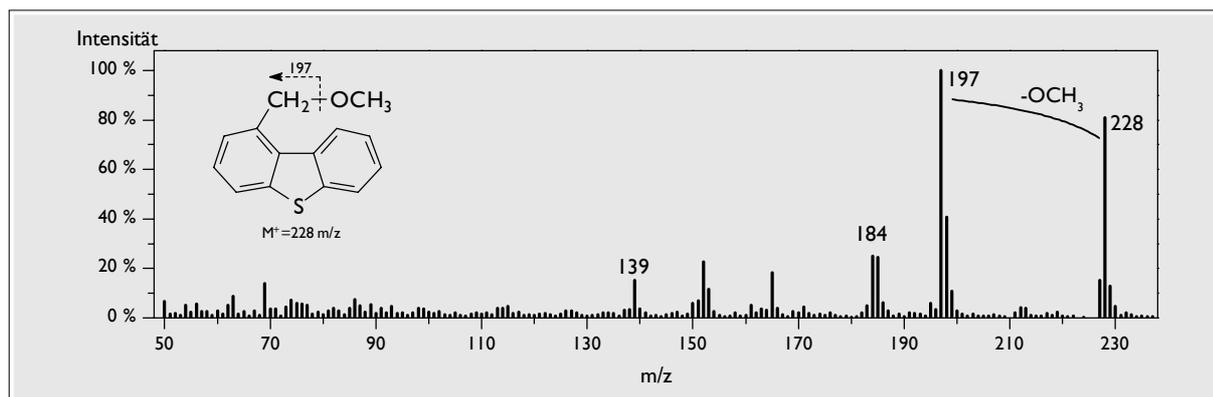


Abbildung 11.11 Massenspektrum des 1-Methoxymethyl-dibenzothiophens (vermutet)

Unter Zusammenfassung aller Abbauprodukte ergibt sich folgendes Reaktionsschema (Abbildung 11.12), bei dem zu beachten ist, dass die Oxidation des methylierten Benzenrings etwa doppelt so häufig erfolgt wie die des nicht methylierten:

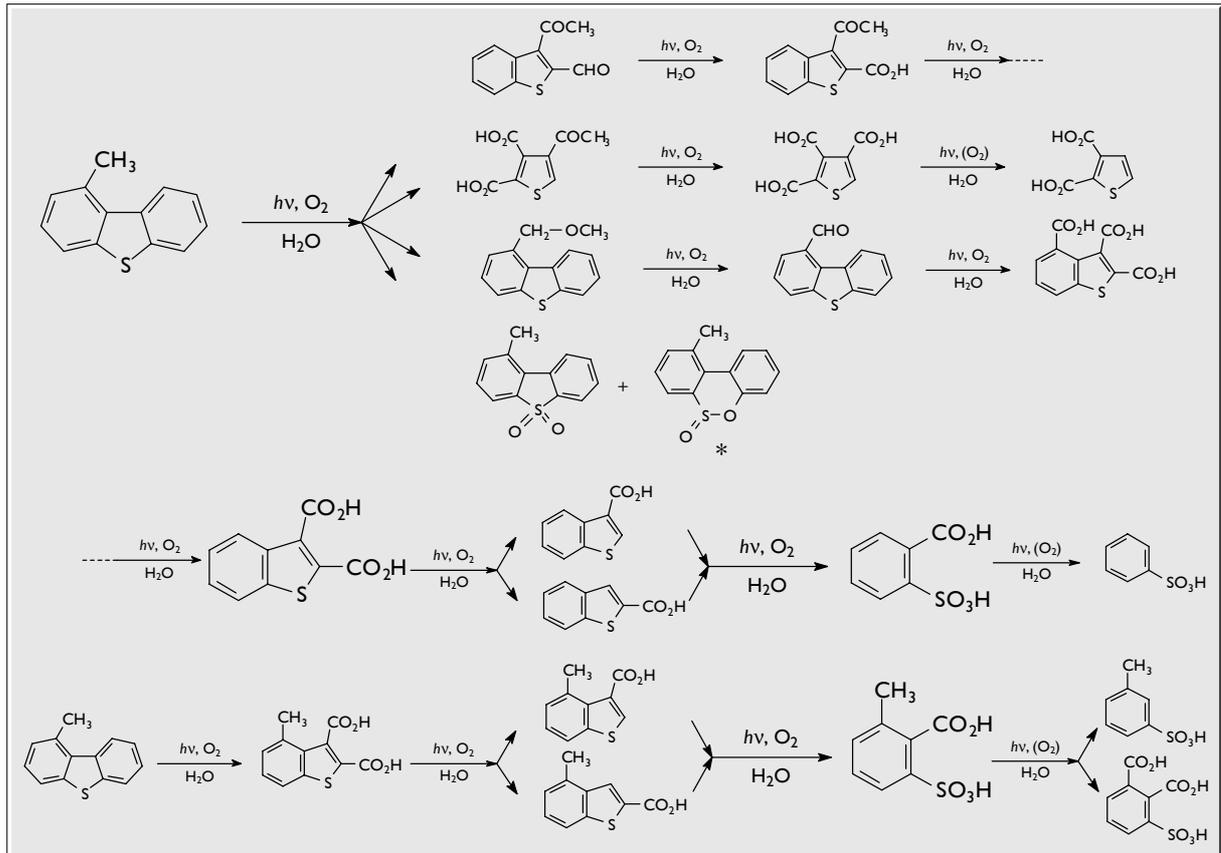


Abbildung 11.12 Reaktionsschema für den photochemischen Abbau des 1-Methyl-dibenzothiophens (postuliert); (*) Sultin oder eines seiner Isomere (siehe Abbildung 11.4)

11.3 Photochemischer Abbau von 2,6-Dimethyldibenzothiophen

Die Abbauprodukte waren weitgehend identisch mit jenen aus dem 1-Methyl-dibenzothiophen-Abbau. Auch hier erschienen Acetylverbindungen, die zwar das gleiche Spektrum aufwiesen wie im vorigen Abbau, aber eine andere Retentionszeit: Es mussten folglich Stellungsisomere vorliegen. Dies wird nur erklärbar, wenn man erneut voraussetzt, dass die Methylgruppe im Acetylsubstituenten ursprünglich die Methylgruppe in der 6-Position des Edukts war. Dort ist sie wiederum in α -Stellung zum Thiophenring. Durch die beiden unsymmetrisch substituierten Methylgruppen im Edukt gibt es diesmal Stellungsisomere unter den Produkten. Teilweise konnten nicht alle erwarteten Isomere gefunden werden, vermutlich weil sie unter der Nachweisgrenze lagen oder koeluierten. Dafür erschienen aber eng beisammen drei neue Verbindungen im Chromatogramm. Aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Spektren (gleiche Fragmente, aber unterschiedliche Intensitäten) und einer gemeinsamen Molekülmasse von $m/z = 276$ musste es sich ebenfalls um isomere Strukturen handeln:

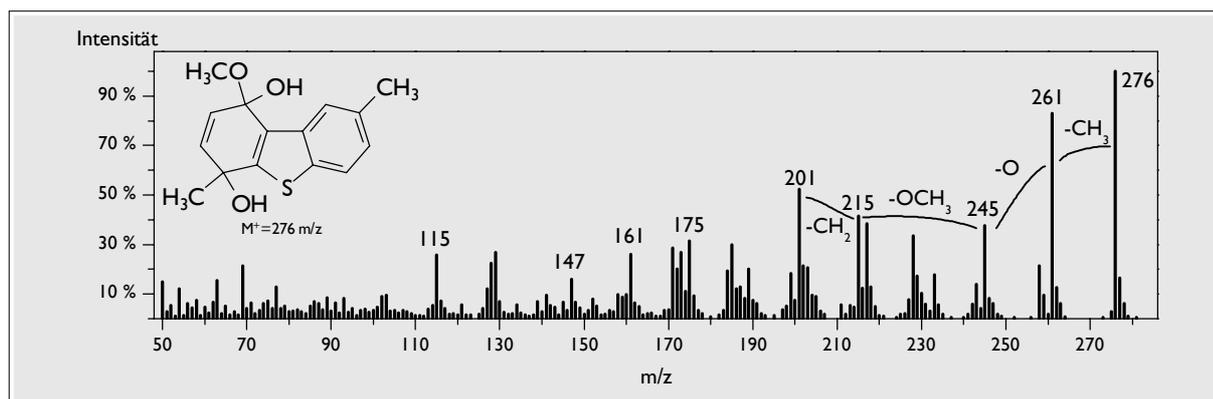


Abbildung 11.13 Massenspektrum des 1,4-Dihydroxy-1-methoxy-4,8-dimethyl-1,4-dihydro-dibenzothiophens oder eines Isomeren davon (vermutet)

Das Spektrum in Abbildung 11.13 ist stark strukturiert, was die Interpretation deutlich erschwert. Man kann aber die für Benzo[*b*]thiophene typischen Fragmente bei $m/z = 175$, 161 , 147 , und 115 erkennen, die auf ein C_3 -Benzo[*b*]thiophen schließen lassen. Im oberen Bereich wird das Spektrum vom Verlust einer Methylgruppe ($m/z = 261$), eines Sauerstoffatoms ($m/z = 245$), einer Methoxy- ($m/z = 215$) und einer Methylengruppe ($m/z = 201$) erzeugt. Unter Berücksichtigung der Struktur des Edukts und der Annahme eines intermediär gebildeten Endoperoxids wird das 1,4-Dihydroxy-1-methoxy-4,8-dimethyl-1,4-dihydro-dibenzothiophen vorgeschlagen. Es ist allerdings zu beachten, dass dieser Vorschlag nur vorläufigen Charakter hat: Hier müssen weitere Untersuchungen folgen, die entscheidende strukturelle Informationen liefern können, möglicherweise durch Verwendung eines Gaschromatographen mit IR-Detektor (GC-FTIR¹). Im Extrakt aus dem 1-Methyl-dibenzothiophen-Abbau waren ähnliche Verbindungen in sehr geringer Konzentration gefunden worden. Zusätzlich erschienen dort aber auch welche, deren Molekülmasse und Fragmente um 14 Einheiten niedriger lagen. Bei diesen Verbindungen handelte es sich demnach um Stellungsisomere zum oben Gezeigten, wenn der methylierte Benzenring oxidiert wurde und um nicht methylierte Derivate, wenn der unsubstituierte Benzenring angegriffen wurde.

Bei solchen Komponenten kann es sich nicht um direkte Primärprodukte der Photooxidation handeln, weil insbesondere die Methoxygruppe nur schwer zu erklären ist. Denkbar wäre aber, dass diese aus einer Reaktion eines intermediär gebildeten Primärprodukts mit dem Co-Lösungsmittel Methanol hervorgehen. Beim Dibenzothiophen-Abbau waren bereits Isomere des *Sultins* aufgezeigt worden, die als entsprechende Primärprodukte in Frage kämen. In Abbildung 11.14 wird ein geeignetes Isomer in einer solchen Reaktion eingesetzt:

¹ engl.: Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectrometry

unverzichtbar, da niemals **alle** Abbauprodukte in **allen isomeren** Formen als Referenzverbindungen zur Verfügung stehen können.

Nachdem die Identität der Produkte weitgehend geklärt werden konnte, sollte nun überprüft werden, inwieweit die gesammelten Ergebnisse relevant sind für die Situation in der Umwelt. Dazu wurde eine Reihe von Kontrollversuchen unternommen, die sich schrittweise den natürlichen Gegebenheiten annähern sollen:

- ✓ zunächst Verwendung der Sonne anstelle der Lampe
- ✓ dann Belichtung statt in Wasser in einem Heptanfilm auf Wasser
- ✓ schließlich Ersetzen des Heptanfilms durch einen Rohölfilm, der dotiert¹ wurde
- ✓ zuletzt Belichtung des Rohölfilms allein mit einer nachfolgenden, gezielten Suche nach charakteristischen Abbauprodukten

12 Kontrollversuche

12.1 Photochemischer Abbau mit Sonnenlicht

Alle mono- und dimethylierten Benzo[b]thiophene wurden nicht nur mit der Quecksilberdampfampe, sondern zusätzlich unter freiem Himmel durch die Sonne belichtet. Pro Verbindung wurde jeweils zwei Kolben verwendet, die auch hier mit einem Glashohlstopfen verschlossen waren. Es handelte sich um dieselben Kolben wie im Laborexperiment und auch der Inhalt hatte eine identische Zusammensetzung (ca. 0,5 mg Edukt, 20 Vol-% Methanol). Um die Sonneneinstrahlung optimal zu nutzen, wurden sie auf Aluminiumfolie positioniert. Innerhalb des Versuchszeitraumes von Anfang Juni bis Mitte August wurde nur zu solchen Zeiten belichtet, an denen es nahezu wolkenlos war. Nur so sind vergleichende Abschätzungen bezüglich der Strahlungsintensitäten realisierbar und zulässig. Der Versuch erfolgte auf dem Flachdach des Instituts, wodurch eine ungehinderte Sonneneinstrahlung möglich war. Photolysiert wurde wiederum, bis mehr als 90 % der eingesetzten Eduktmenge abgebaut waren. Die Belichtungsdauer bewegte sich je nach Edukt zwischen 57 und 121 Stunden, was real 6 bis 15 Tage entsprach. Für eine vergleichende, kinetische Auswertung waren die Bedingungen allerdings weniger geeignet, da die verwendeten Kolben nicht alle identisch waren. Unterschiede in der Glaszusammensetzung oder -dicke konnten hier zu Differenzen in der Strahlungsintensität führen. Sie wurde deshalb auch nicht aktinometrisch ermittelt. Außerdem sind exakte kinetische

¹ wird als Synonym für den *engl.* Ausdruck "spiked" verwendet

Betrachtungen nicht Anliegen dieses Versuchs, sondern die Fragestellung, ob Lampe und Sonne ein ähnliches Produktspektrum liefern oder nicht.

12.1.1 Produkte in der HPLC

Nach jedem Belichtungstag wurden Proben entnommen und in die RP-HPLC injiziert, um den Fortgang des Abbaus verfolgen zu können (Abbildung 12.1).

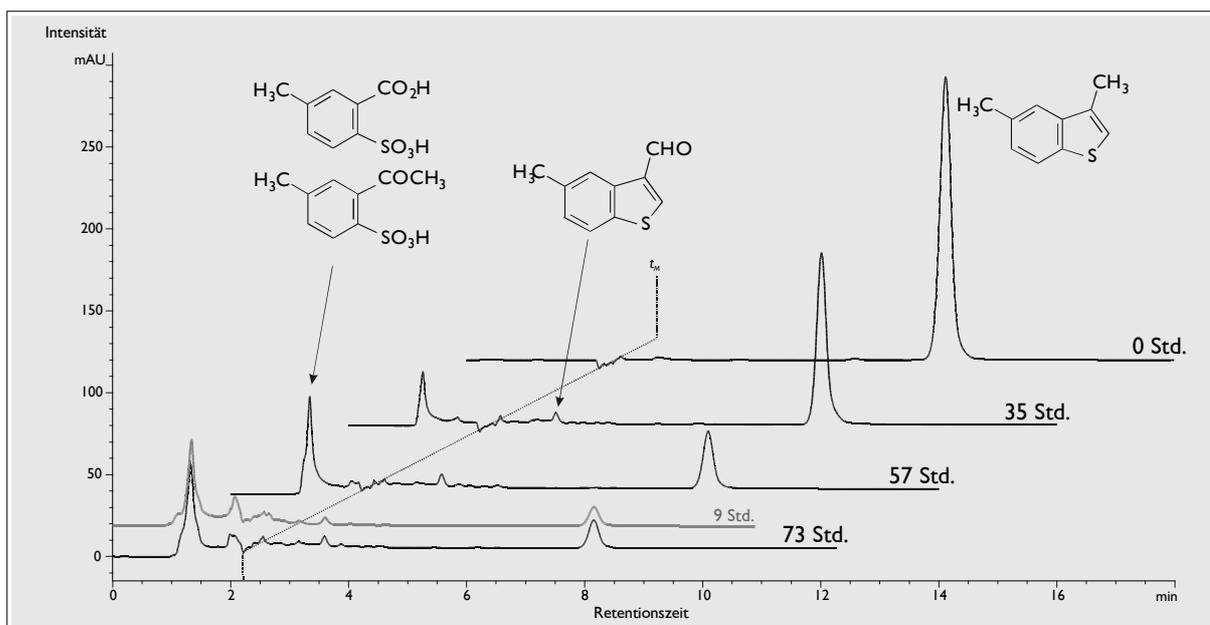


Abbildung 12.1 Abbau des 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophens

Chromatogramme nach 0-, 35-, 57- und 73-stündiger Belichtung

Bedingungen: Sonne; HP1050 mit RP-18, 80/20 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0–2,2 min 210 nm, 2,2–18 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

in grau dargestellt ist das Chromatogramm aus dem 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau nach 9-stündiger Belichtung mit Lampe 2

Zumindest optisch wirken die beiden Chromatogramme am Ende der Sonnen- oder Lampenbelichtung gleich (siehe Abbildung 12.1). Detaillierte Aussagen hierüber können aber nur die gaschromatographischen Untersuchungen liefern.

12.1.2 Produkte in der Gaschromatographie

In den Extrakten des photolysierten 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophens waren die Primärprodukte nur noch in geringer Konzentration zu erkennen, weshalb die Chromatogramme zu wenig strukturiert waren, um sie vergleichen zu können.

Der methylierte Rückstand zeigt jedoch ein eindeutiges Bild:

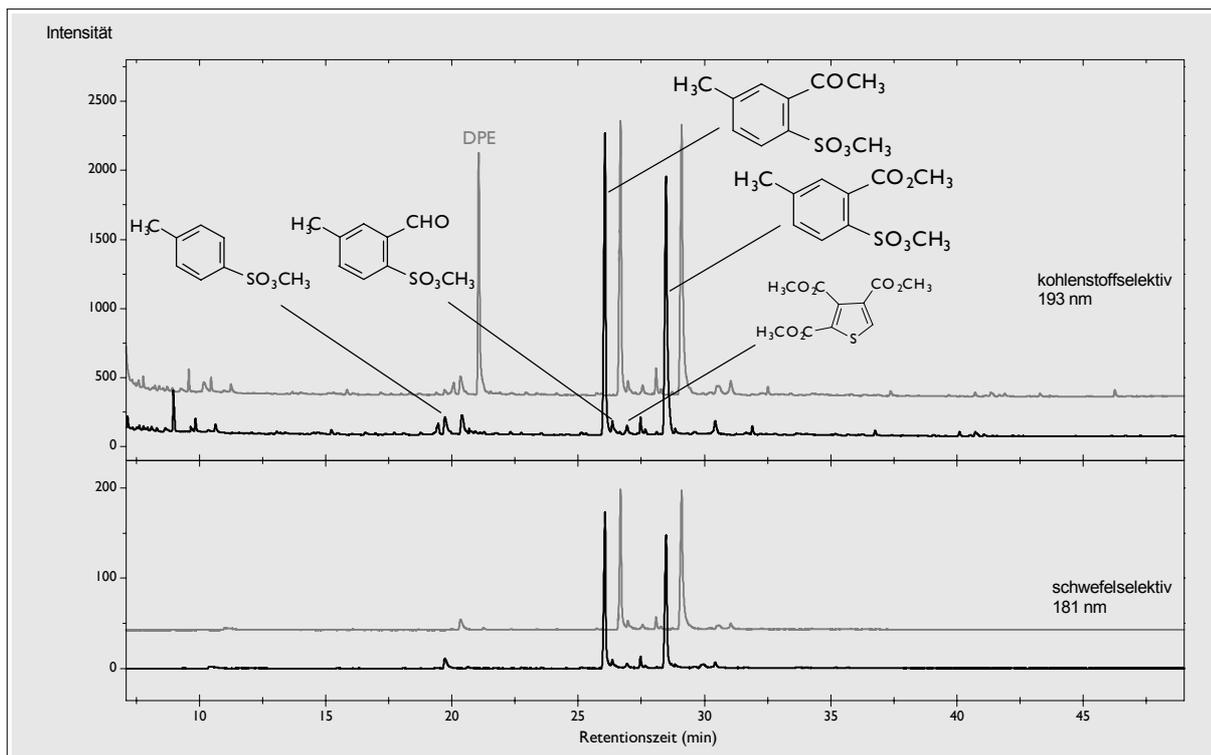


Abbildung 12.2 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau nach 90-stündiger Belichtung mit der Sonne

Im Hintergrund ist die gleiche Probe aus der Lampenbelichtung nach 11 Stunden zu sehen: das Chromatogramm ist auf der Zeitachse nach rechts, in der Intensität angeglichen und nach oben verschoben. 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophen wurde ausgewählt, weil sich die Belichtungslösungen durch eine besonders gute Übereinstimmung auszeichneten.

Bedingungen: GC-AED, HP-5 + RG, 60 °C-2 min-4 °C/min-250 °C-10 min, Lampenlösung Split-Splitless, Sonnenlösung On-Column injiziert (deshalb dort wesentlich geringere Mengen an Diphenylethan = DPE)

In Abbildung 12.2 sind die beiden Chromatogramme aus dem Lampen- und Sonnenlichtversuch überlagert. Das Chromatogramm im Hintergrund wurde mit automatischem Probengeber und Splitless-Injektor aufgezeichnet, das im Vordergrund mit manueller On-Column-Injektion. Dadurch erklärt sich der Hauptunterschied in den beiden Chromatogrammen: Einmal ist das Diphenylethan in relativ hoher Konzentration vorhanden, beim zweiten Mal fast gar nicht. Ansonsten kann man leicht nachvollziehen, dass die beiden Chromatogramme phänomenologisch beinahe identisch sind: Alle Haupt- und Nebenprodukte sind in beiden Proben vorhanden, sogar die Intensitätsverhältnisse verschiedener Abbauprodukte sind annähernd gleich. Lediglich bei den Nebenprodukten kommt es zu minimalen Unterschieden in der Konzentration.

Die Chromatogramme aus der HPLC und vom GC-AED lassen bereits erahnen, was letztlich mit dem GC-MSD bzw. GC-ITD bestätigt wurde: Beide Proben stimmten bezüglich der vorhandenen Produkte exakt überein, und zwar sowohl bei den Haupt-, als auch bei den Neben- und Spurenkomponenten. Selbst die Ausbeuten, die mit der IPC ermittelt wurden

und zwischen 45 und 75 % lagen, waren praktisch genauso wie bei der Belichtung mit Lampe.

Tatsächlich ist die Strahlungsintensität der Sonne beinahe so stark wie *Lampe 1*, denn auch hier wurden rund 90 bis 120 Stunden belichtet. Betrachtet man allerdings die Realität, zeigt sich doch ein gravierender Unterschied und damit Nachteil dieser Belichtungsart: Für 90 Sonnenstunden benötigt man selbst im Hochsommer 11 Tage und mehr, wodurch ihre eingeschränkte Anwendbarkeit offensichtlich wird. Die Unabhängigkeit von Wetter und Jahreszeiten und die deutlich geringere reale Belichtungsdauer sprechen hier deutlich zu Gunsten der Lampe. Da beide Belichtungsarten erfreulicherweise identische Ergebnisse beim Produktspektrum liefern, kann eine gute Übertragbarkeit der Lampen- auf die Sonnenversuche vorausgesetzt werden. Diesbezüglich bestätigt sich also die Gültigkeit der Simulation.

Im folgenden Versuch wurde wieder mit der Lampe belichtet, dafür jedoch nicht in wässriger Lösung, sondern in einem Alkan-Oberflächenfilm, der den Ölfilm eines Spills simulieren sollte.

12.2 Photochemischer Abbau in einem Heptanfilm auf Wasser

Bisher war die Simulation des natürlichen Photoabbaus nach einem Ölspill bewusst extrem vereinfacht worden, um die Produktsuche so weit wie möglich zu erleichtern. Es ist jedoch anzunehmen, dass das Rohöl als natürliche Matrix der Benzo[b]thiophene einen entscheidenden Einfluss auf die verschiedenen Photoreaktionen ausübt. Da Rohöle sehr komplex sind und mögliche Abbauprodukte sehr leicht von anderen Komponenten überdeckt werden können, ist es ratsam, diese Matrix zunächst zu ersetzen. Der Ersatzstoff sollte zwar ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, aber wesentlich weniger komplex sein. Im Benzo[b]thiophen-Abbau war hierfür Tetradecan verwendet worden [7,177]. Es wurde als Oberflächenfilm auf Wasser ausgebreitet, um den Kontakt zu einer wässrigen Phase herzustellen. Bei der Verwendung **offener** Gefäße besaß nur das Tetradecan einen so niedrigen Dampfdruck, dass es sich nicht während der Belichtung verflüchtigte.

Was damals als Vorteil des Tetradecans erschien, wurde in den aktuellen Versuchen zu seinem Nachteil: die geringe Flüchtigkeit bedeutet auch, dass es sehr spät im Chromatogramm eluiert. Da es als Lösungsmittel verwendet wird, ist sein Peak bis zu 5 min breit und extrem hoch. Dies führt im GC-AED, aber auch im GC-MS zu großen Problemen.

Beide Detektoren sind nicht für den Durchsatz großer Lösungsmittelmengen geeignet. Am GC-AED kann es zum Erlöschen des Plasmas kommen oder es lagert sich ein rußartiger Rückstand an der Wandung des Plasmaröhrchens ab, der es nachhaltig schädigt. Beim GC-MSD und -ITD kommt es zu massiven Verschmutzungen an der Ionenquelle. Deshalb gibt es bei allen drei Detektoren die Möglichkeit, den Lösungsmittelpeak auszublenden¹. Die Softwaresteuerung der Geräte lässt dies jedoch nur zu Beginn eines Chromatogramms zu. Deshalb musste ein alternatives Alkan eingesetzt werden, das zu Beginn des Chromatogramms eluiert, dessen Flüchtigkeit aber noch gering genug ist, damit es zumindest in den geschlossenen Gefäßen erhalten bleibt. Als brauchbarer Kompromiss erwies sich hier das Heptan. Da sogar seine Abbauprodukte noch innerhalb des *Solvent Vents* eluierten, erschienen im Chromatogramm keinerlei zusätzliche, störende Verbindungen.

Die Versuchsbedingungen in diesem Photolyseversuch wurden weitgehend beibehalten. Lediglich das Methanol in der Belichtungslösung wurde durch 300 μ L Heptan ersetzt, das auf 25 mL Wasser ausgebreitet wurde. In dem Oberflächenfilm wurden wiederum ca. 0,5 mg des jeweiligen Eduktes gelöst. Die Kolben waren auch hier wie üblich verschlossen. In getrennten Versuchen wurden 2- und 5-Methyl-benzo[b]thiophen untersucht, sodass jeweils ein Vertreter der Spezies **Methylgruppe am Benzenring** und **Methylgruppe am Thiophenring** in der Studie enthalten war. Selbstverständlich wurden auch hier Blindversuche miteingebunden: zum einen nur Heptan auf Wasser, das belichtet wurde, zum anderen die zwei Methyl-benzo[b]thiophene in Heptan auf Wasser, die unbelichtet blieben. Außerdem wurde der Abbau des 2- und 5- Methyl-benzo[b]thiophens in methanolisch-wässriger Lösung noch einmal wiederholt, sodass die Chromatogramme unter identischen Bedingungen aufgenommen werden konnten und ein direkter Vergleich möglich wurde.

Die Auswertung der RP-HPLC ergab, dass sich die Ausbeuten nach 8-stündiger Belichtungsdauer (*Lampe 2*) in beiden Medien jeweils auf sehr ähnlichem Niveau bewegten. Auch sonst waren die Chromatogramme (70/30 (v/v) Methanol/Wasser) weitgehend identisch, zumindest was die Produkte anbelangte. Bei den Edukten fielen allerdings Unterschiede in der Intensität auf: In den Heptanproben war zu beobachten, dass sie während der Belichtung in einer niedrigen, aber konstanten Konzentration vorlagen, die erst gegen Ende der Belichtung langsam abnahm. Dies war darauf zurückzuführen, dass hier nicht die Edukt-Gesamtkonzentration gemessen wurde, sondern lediglich die Gleichgewichtskonzentration im Zweiphasensystem Heptan-Wasser.

¹ "Solvent Vent" beim GC-AED, "Solvent Delay" beim GC-MSD, "Filament Delay" beim GC-ITD

Die Ähnlichkeit der Chromatogramme verwundert nicht, denn die Blindprobe mit belichtetem Heptan/Wasser zeigte erwartungsgemäß so gut wie keinen Peak im Chromatogramm (nur ein ganz kleiner Peak vor der Durchflusszeit): Die Abbauprodukte des Heptans waren unter diesen Bedingungen nicht zu erkennen. Auch in der IPC ähnelten sich die Chromatogramme, wobei jedoch in der Heptanprobe das Hauptprodukt nur als **ein** Peak eluierte, weil es nicht zu einer Methylesterbildung kommen konnte. Einige kleinere Peaks fehlten hier ebenso. Bemerkenswert war aber, dass der Abbau des 2-Methyl-benzo[*b*]thiophens im Heptanfilm deutlich langsamer erfolgte als im Wasser. Dagegen war der Abbau des 5-Methyl-benzo[*b*]thiophens in beiden Fällen nahezu gleich schnell. Generelle Aussagen zur Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit sind somit nicht möglich. Auffallend war zudem, dass in der Heptanprobe mehr 5-Formyl-benzo[*b*]thiophen gebildet worden war als in der wässrigen Probe.

In den GC-AED-Chromatogrammen der Extrakte konnten oberflächlich betrachtet ebenfalls keine signifikanten Unterschiede ausgemacht werden. Bei den methylierten Rückständen war das Hauptprodukt identisch, es zeigten sich jedoch kleinere Unterschiede bezüglich der Nebenprodukte, die mittels GC-ITD aufgeklärt werden konnten.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Produkte in den Extrakten ergab gleichermaßen eine weitgehende Übereinstimmung. Allerdings waren die Carbonsäuren, beispielsweise die Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure, nur in ihrer freien Form zu sehen und nicht als Methylester. Hier macht sich das Fehlen des Co-Lösungsmittels Methanol positiv bemerkbar, denn es verhindert die Veresterung der Photolyseprodukte. Ähnliche Beobachtungen wurden auch im derivatisierten Rückstand gemacht: Alle Acetale oder Halbacetale fehlten, denn auch hier war ihre Bildung mangels Methanol nicht möglich. Durch den direkten Vergleich der wässrigen und der Heptanprobe kann man übrigens sehr einfach alle Verbindungen des Acetaltyps verifizieren: Sie dürfen **nicht** in der Heptanprobe vorhanden sein, was in allen Fällen bestätigt werden konnte. Ansonsten zeigte der 1:1-Vergleich der Chromatogramme auch die stark polaren Abbauprodukte weitgehend konform: Es waren praktisch alle bereits bekannten Benzensulfonsäuren, aber auch die Thiophencarbonsäuren vorhanden.

Trotz aller Gemeinsamkeiten fielen allerdings auch einige neue Produkte auf:

Im Chromatogramm des Extrakts aus dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau im Heptanfilm erkannte man drei eng beieinander liegende schwefelhaltige Komponenten mit sehr ähnlichen Spektren (siehe Abbildung 12.3). Es handelte sich demnach vermutlich um mindestens drei Isomere derselben Verbindung.

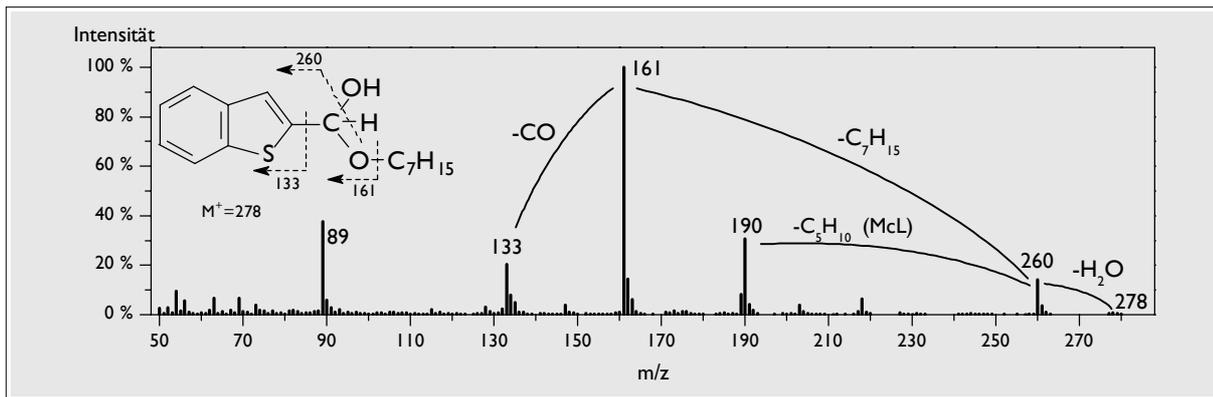


Abbildung 12.3 Massenspektrum des Benzo[b]thiophen-2-yl-heptyloxy-methanols (vermutet)

Die Stellung der Alkoholgruppe im Heptylrest ist nicht festgelegt, es handelt sich aber sehr wahrscheinlich um einen sekundären Heptylalkohol.

Die Peaks in Abbildung 12.3 bei $m/z = 89$, 133 und 161 lassen ein carbonylsubstituiertes Benzo[b]thiophen vermuten: Diese Fragmente wurden auch im Massenspektrum des 2-Formyl-benzo[b]thiophens beobachtet (siehe Abbildung 9.5). Der Molekülionenpeak ist schwer zu erkennen, das $m/z = 278$ ergibt sich nicht zuletzt aus der chromatographischen Umgebung. Von hier erfolgt zunächst die Abspaltung eines stabilen Wassermoleküls ($m/z = 260$). Das verbleibende Fragment stabilisiert sich durch Abgabe des Heptylrestes unter Bildung einer Carbonylgruppe. Der Peak bei $m/z = 190$ ergibt sich vermutlich bei Verlust eines kürzeren Alkylrestes ($m/z: 260 - 190 = 70$ entspricht C_5H_{10}). Bei den anderen Isomeren erscheint dieser Peak stattdessen bei $m/z = 204$ oder 218 , was die Vermutung bestätigt. Diese Fragmente sind vermutlich auf McLafferty-Umlagerungen (siehe Abbildung 12.4) mit unterschiedlichen sekundären Heptylalkoholen zurückzuführen.

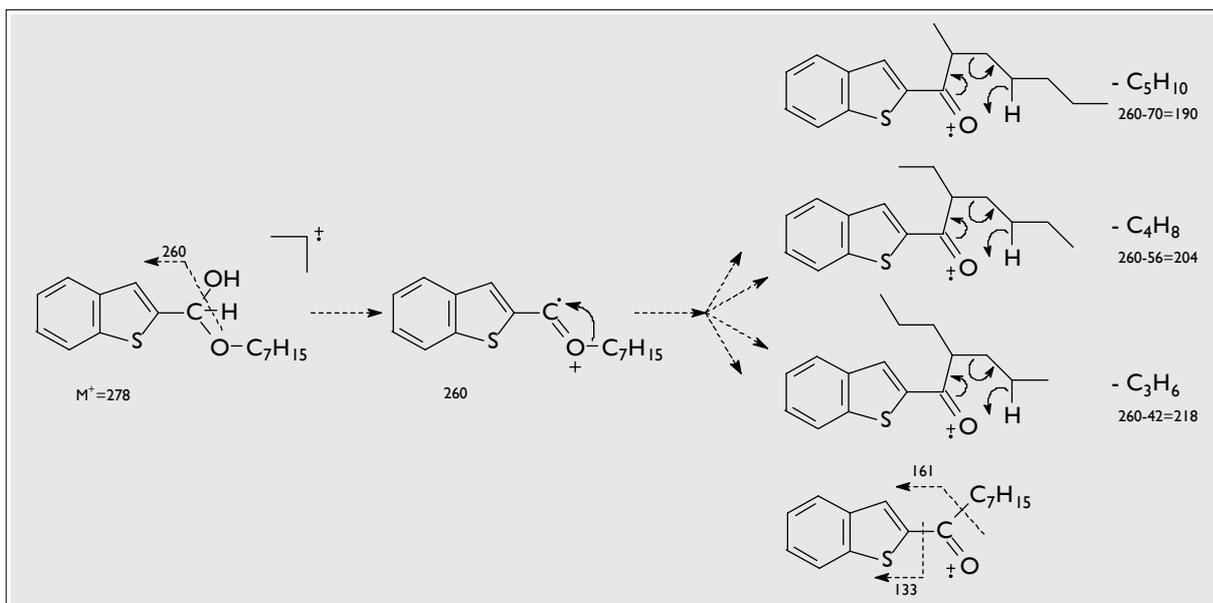


Abbildung 12.4 mögliche Fragmente im Massenspektrum des Benzo[b]thiophen-2-yl-heptyloxy-methanols, die durch McLafferty-Umlagerungen mit unterschiedlichen sekundären Heptylalkoholen entstehen

Diese Komponente geht offensichtlich aus dem 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen hervor, dem Hauptabbauprodukt im Extrakt, das in Gegenwart von Heptanol ein Halbacetal bildet. Der Alkohol entsteht in Form verschiedener Isomere bei der Photooxidation des Heptans. Entsprechende Verbindungen waren auch schon im Benzo[*b*]thiophen-Abbau beobachtet worden, als Tetradecan als Lösungsmittel verwendet worden war [177]. Außerdem wurden bei der Photolyse von *n*-Hexadecan verschiedene isomere Alkohole nachgewiesen [110,112]. Dabei dominierten die sekundären Alkohole deutlich gegenüber den primären.

Auch im methylierten Rückstand wurden Produkte festgestellt, die aus einer Reaktion mit dem Heptanol hervorgegangen waren: Sowohl beim 2-, als auch beim 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau wurden jeweils drei Isomere beobachtet, deren Massenspektrum identisch war mit dem des jeweiligen Hauptabbauprodukts, die jedoch wesentlich später eluierten. Es lag auf der Hand, dass es sich hierbei um Alkylmethylester der 2-Sulfobenzoessäure bzw. der 5-Methyl-2-sulfobenzoessäure handeln musste. Leider enthielten diese Spektren keine Molekülionenpeaks, sodass die Masse der gesuchten Verbindungen nicht im jeweiligen Spektrum abgelesen werden konnte. Ersatzweise kann man sich jedoch mit der Retentionszeit behelfen: Zunächst bestimmt man das Retentionszeitinkrement einer Methylengruppe im Ester, das dem Abstand des Ethylmethylesters vom Dimethylester entspricht. Will man nun die Retentionszeit eines Heptylesters voraussagen, muss man dieses Inkrement versechsfachen, weil vom Ethyl- zum Heptylester extrapoliert werden soll. In folgende Berechnung fließen die experimentellen Daten aus dem 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau ein:

$$RT_7 = 6 \cdot (RT_{EM} - RT_{MM}) + RT_{MM} = 6 \cdot (24,90 - 23,82) + 23,82 = 30,3 \text{ (min)} \quad (12.1)$$

RT_7 Retentionszeit des vermuteten 2-Sulfobenzoessäure-heptylmethylesters

RT_{EM} Retentionszeit des 2-Sulfobenzoessäure-ethylmethylesters

RT_{MM} Retentionszeit des 2-Sulfobenzoessäure-dimethylesters

Tatsächlich lag das Erste der drei beobachteten Isomeren genau bei 30,3 min, sodass mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem Heptylmethylester ausgegangen werden darf. Das erste Isomere aus dem 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau lag ebenfalls exakt auf der voraus berechneten Retentionszeit, was die Gültigkeit dieser Voraussage bestätigt. Wenn man das Spektrum des Heptylmethylesters mit jenem des Ethylmethylesters vergleicht (siehe Anhang Synthesen), wird klar, dass der Heptylrest an der Carboxylgruppe positioniert sein muss. Die Sulfonsäuregruppe wird demnach nicht verestert, ihre Acidität katalysiert aber die Umsetzung der Carbonsäuren.

Auch bei eingehender Prüfung sind nur geringe Unterschiede beim Abbau mit und ohne Alkan erkennbar: Offensichtlich üben das Alkan und seine Abbauprodukte keinen direkten Einfluss auf die Photolyse der Benzo[*b*]thiophene aus. Dennoch wird selbst in diesem stark vereinfachten Experiment deutlich, dass mit zunehmender Zahl an Komponenten neue Reaktionsmöglichkeiten entstehen, vor allem zwischen den gebildeten Abbauprodukten. Auf diese Weise erhöht sich die Komplexität einer Probe drastisch. Dies galt es im nächsten Versuch abzuklären, in dem drei Methyl-benzo[*b*]thiophene gemeinsam in einem Rohöl belichtet werden sollten.

12.3 Photochemischer Abbau mit Rohöl auf Wasser

12.3.1 Photolyse von Standardverbindungen in einem Rohöl

In diesem Experiment sollte überprüft werden, ob die in der Simulation beobachteten Produkte auch dann auftreten, wenn die Edukte in ihrer sehr komplexen, natürlichen Matrix belichtet werden. Dazu wurden 300 μL eines Rohöls auf 25 mL Wasser ausgebreitet und mit je 0,5 mg 2-Methyl-, 5-Methyl- und 4,6-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen versetzt. Belichtet wurde wieder mit der bereits bekannten Apparatur in vier verschlossenen Kolben. Eine fünfte Probe wurde im Dunklen verwahrt, aber ebenfalls wie üblich aufgearbeitet. Die Kolben wurden alle zwei Stunden belüftet und geschüttelt, um eventuell am Glas anhaftendes Öl wieder zu lösen. Zwei Kolben wurden 8 Stunden, die beiden anderen 24 Stunden belichtet, damit Zwischenprodukte und vorläufige Endprodukte erkannt werden konnten. Die Methyl-benzo[*b*]thiophene wurden so gewählt, dass eine unsubstituierte, eine einfach und eine zweifach methylierte 2-Sulfobenzoessäure als Hauptprodukte erscheinen mussten. Das Rohöl stammt aus dem irakischen *Kirkuk*-Ölfeld¹. Es ist für seinen relativ hohen Schwefelaromatenanteil bekannt (1,98 %; Dichte 0,84 g/cm³ [175]). Zu Kontrollzwecken wurden die gleichen Benzo[*b*]thiophene parallel in einem Heptanfilm auf Wasser belichtet. Nach der gemeinsamen Aufarbeitung aller Proben waren so direkte chromatographische Vergleiche möglich, was das Auffinden der Produkte wesentlich vereinfachte.

Im Verlauf der Belichtung konnten die physikalischen Veränderungen des Rohöls gut verfolgt werden: Nach zwei Stunden bildete das Öl noch einen durchgängigen Oberflächenfilm, die wässrige Phase war farblos und klar. Bereits nach vier Stunden zog sich das Öl an verschiedenen Stellen zusammen, was den Beginn einer leichten Klumpenbildung

¹ es wird in dieser Arbeit kurz als *Kirkuk* bezeichnet

andeutete. Die wässrige Phase war farblos, trübte sich aber aufgrund der entstandenen Öl-in-Wasser-Emulsion (= *Dispersion*, siehe Kapitel 2.4) langsam ein. Nach acht Stunden schließlich verklumpte das Öl vollständig zu einer braunen, an der Oberfläche schwimmenden *Mousse*, die wässrige Phase war bräunlich und trübe.

Die RP-HPLC-Chromatogramme zu verschiedenen Zeiten der Belichtung sind in Abbildung 12.5 zusammengefasst.

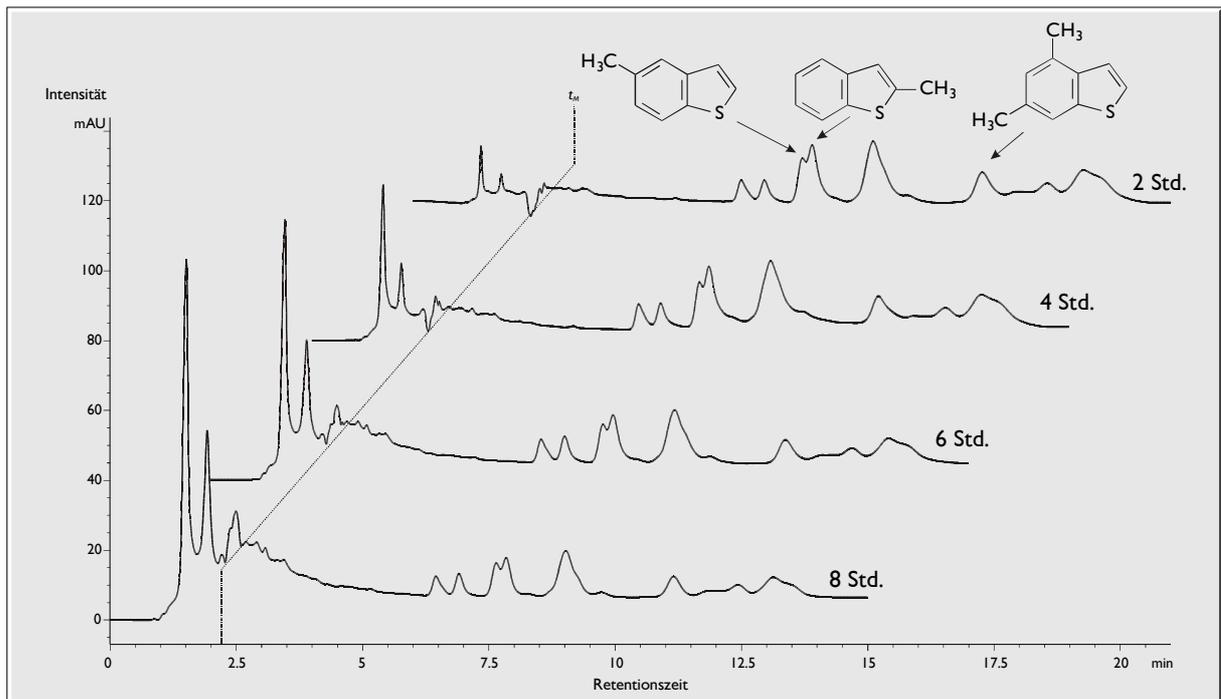


Abbildung 12.5 Abbau des 2-Methyl-, 5-Methyl und 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophens im Rohöl Kirkuk auf Wasser; Chromatogramme nach 2-, 4-, 6- und 8-stündiger Belichtung
Bedingungen: Lampe 2; HP1050 mit RP-18, 75/25 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0-2,2 min 210 nm, 2,2-15 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Man erkennt die drei Peaks der Edukte (Abbildung 12.5), deren Konzentrationen relativ gering sind und die im Verlauf der Belichtung kaum abnehmen¹. Dafür zeigt sich bei den stark polaren Produkten, die vor der Durchflusszeit eluieren, eine deutliche Zunahme. Interessant sind auch die Peaks bei 6,5 und 9 min im Chromatogramm, die offensichtlich von gut wasserlöslichen Komponenten des Rohöls herrühren. In der IPC konnten die drei erwarteten 2-Sulfobenzoensäuren nachgewiesen werden. Ihre Identität wurde durch Retentionszeitvergleich mit bekannten Abbauprodukten aus dem 2- und 5-Methyl- sowie dem 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau bestätigt.

Alle Proben wurden wie üblich extrahiert, wobei sich die braunen Klumpen vollständig im Dichlormethan lösten. Die wässrigen Phasen blieben anfangs leicht gefärbt und trübe,

¹ es handelt sich um Gleichgewichtskonzentrationen im Zweiphasensystem Rohöl/Wasser

klarten jedoch beim Einengen fast vollständig auf. Offensichtlich war zunächst noch etwas Dichlormethan emulgiert. Anschließend wurde in der angegebenen Weise aufgearbeitet und derivatisiert.

Am GC-AED zeigte die Schwefelspur des Extrakts vor allem die drei Edukte in hoher Konzentration und die bekannten, schwefelhaltigen Erdölkomponenten (siehe Abbildung 4.2). Mögliche Abbauprodukte ragten nicht aus dem Untergrund heraus. Detaillierte Aussagen wären hier, wenn überhaupt, erst nach einer säulenchromatographischen Abtrennung der mittelpolaren Fraktion möglich. Auf diese Art der Aufarbeitung wurde allerdings verzichtet, weil die Primärprodukte vermutlich nur in sehr geringen Mengen enthalten und folglich nur sehr schwer nachzuweisen waren. Außerdem ist die Injektion einer Rohölfraction in einen Gaschromatographen immer problematisch, weil auch hochsiedende Verbindungen in den Injektor und auf die Säule gelangen. Diese eluieren sehr spät oder überhaupt nicht und modifizieren schlimmstenfalls die stationäre Phase. Da die GC-ITD-Untersuchung an einem Gerät außer Haus durchgeführt wurde, an dem sonst Dioxinanalytik betrieben wurde, sollte hier keine Kontamination verursacht werden. Auf eine eingehende Analyse der Extrakte wurde deshalb verzichtet, zumal ihre Aussagekraft sehr eingeschränkt ist. Wenn in den derivatisierten Proben des Rückstands die gleichen Produkte gefunden werden wie in den Simulationsversuchen, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass auch die Primärprodukte identisch sind. In diesem Fall müssen die aufgezeigten Reaktionsschemata nämlich ebenfalls weitgehend übereinstimmen.

Die derivatisierten Proben waren als Kontaminationsquelle wesentlich weniger problematisch. Die Aufarbeitungsmethode wirkte hier quasi als schmalbandiges Filter: Es gelangten nur solche Komponenten in den Gaschromatographen, die wasserlöslich waren und mit Diazomethan verestert werden konnten. Dennoch wurden auch diese Proben nur in starker Verdünnung injiziert. Ihre Chromatogramme sollen hier nur kurz diskutiert werden, sofern sie die Produkte der dotierten Verbindungen betreffen. Details zu den Abbauprodukten des reinen Rohöls folgen in Kapitel 12.3.

Die Schwefelspur des GC-AED war hier wenig hilfreich: fast alle Verbindungen im Chromatogramm enthielten Schwefel bzw. waren von einer schwefelhaltigen Verbindung überlagert. Eine exakte Zuordnung zu bereits bekannten Abbauprodukten war deshalb nur im Chromatogramm des GC-ITD (TIC) möglich. Günstigerweise war die Menge der nicht schwefelhaltigen Verbindungen überschaubar, sodass sich das Chromatogramm nicht allzu komplex zeigte (Abbildung 12.6).

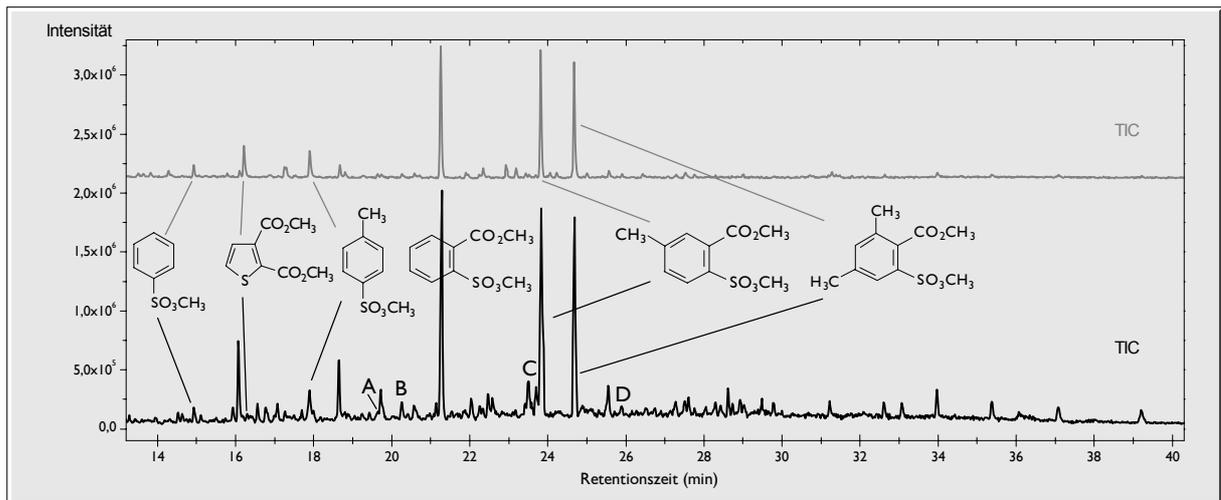


Abbildung 12.6 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem 2-Methyl-, 5-Methyl- und 4,6-Dimethyl-benzo[b]-thiophen-Abbau im Rohöl Kirkuk auf Wasser

Bedingungen: Lampe 2, 8 Stunden belichtet; GC-ITD, HT-5, 60 °C-2,5 min-6 °C/min-250 °C-10 min

oben in grau: Die derivatisierte Probe aus der Belichtung derselben Verbindungen in Heptan auf Wasser

Die Konzentrationen der drei erwarteten 2-Sulfobenzoesäuren in Abbildung 12.6 nehmen von der unsubstituierten über die 5-Methyl- zur 4,6-Dimethyl-2-sulfobenzoesäure leicht ab. Hier wirken sich die geringfügig unterschiedlichen Eduktkonzentrationen¹ aus, aber auch die Ausbeuten der jeweiligen Photoreaktionen. Möglicherweise spielen auch minimale Selektivitätsunterschiede des Diazomethans oder Photolysestabilitäten der *vorläufigen Endprodukte* eine Rolle. Tatsächlich beobachtet man ähnliche Konzentrationsverhältnisse auch in der Belichtungslösung mit Heptan anstelle des Rohöls (siehe Abbildung 12.6, in grau). Beim Vergleich der beiden Chromatogramme fällt aber auf, dass die 2-Sulfobenzoesäure in der Rohölprobe überproportional stärker gebildet wurde. Es ist denkbar, dass es sich hierbei um eine Akkumulation von Abbauprodukten verschiedener Rohölkomponenten handelt, also von **nicht** zugesetzten Edukten. Dafür scheint in der Heptanlösung die Thiophendicarbonsäure bevorzugt gebildet worden zu sein.

Entscheidend für die hier zugrunde liegende Fragestellung ist jedoch, dass man alle wichtigen Haupt- und Nebenprodukte wieder erkennen kann, die aus den Simulationen bekannt sind. Dies betrifft sowohl die Benzensulfonsäure-Derivate, als auch die Thiophendi- und -tricarbonsäure (23,4 min; Peak C in Abbildung 12.6). Ebenfalls nachgewiesen werden konnte die Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure bei 20,0 min (Peak B) und die Benzo[b]-thiophen-4,6-dicarbonsäure bei 25,9 min (Peak D), beide in methylierter Form. Bei 19,6 min ist auch die vom 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen-Abbau bekannte dimethylierte Benzensulfonsäure (Peak A) zu beobachten, allerdings in geringer Konzentration. Eine eingehende Analyse über die Einzelionenspuren lässt weitere bereits bekannte

¹ 0,57 mg 2-Methyl-benzo[b]thiophen, 0,55 mg 5-Methyl-benzo[b]thiophen und 0,53 mg 4,6-Dimethyl-benzo[b]-thiophen

Abbauprodukte erkennen. Damit ist sichergestellt, dass der Abbau auch in der sehr komplexen Matrix eines Rohöls **weitgehend** so erfolgt, wie es in den Simulationsversuchen aufgezeigt wurde. Dies schließt allerdings nicht aus, dass in geringerem Umfang auch neue Produkte entstanden sind.

12.3.2 Photolyse eines Rohöls

Abschließend sollte ein **undotiertes** Rohöl (*Kirkuk*) belichtet werden, um zu sehen, ob zumindest die in der Simulation beobachteten **Haupt**abbauprodukte nach der Belichtung nachzuweisen sind. Dazu wurden wiederum vier Kolben mit je 300 μL Rohöl und 25 mL Wasser befüllt und verschlossen. Eine fünfte Probe wurde im Dunklen verwahrt und letztlich wie alle anderen aufgearbeitet. Alle 2 Stunden erfolgte die Injektion einer Probe aus der wässrigen Phase in das RP-HPLC-System. Gleichzeitig wurden die Kolben belüftet und geschüttelt. Die Belichtung war auch hier von 8-stündiger Dauer, in einem Fall sogar 24-stündig.

Die physikalischen Veränderungen des undotierten Rohöls während der Belichtung waren weitgehend identisch mit der des dotierten: Nach 2 Stunden bildete das Öl noch einen durchgängigen Ölfilm, die wässrige Phase war farblos und klar. Danach trübte sie sich langsam ein und im Ölfilm entstanden kleine Klümpchen. Nach 10 Stunden war das Öl bereits stark verklumpt. Die großvolumigen Klumpen schwammen auf der Oberfläche oder schwebten in einer bräunlich trüben Dispersion. Sie waren zunächst braun, veränderten sich jedoch allmählich, bis sie nach 24 Stunden grauschwarz waren. Auch hier wurde also die eingangs besprochene *Mousse*bildung sichtbar. Die unbelichtete Probe zeigte erwartungsgemäß weder die Verklumpung, noch die Dispersion.

Im Verlauf der Belichtung senkte sich der pH-Wert in der Probe von 6,9 auf 3,5, was die photochemisch induzierte Säurebildung erkennen ließ. Die RP-HPLC-Chromatogramme (Abbildung 12.7) zeigten auch im undotierten Öl eine erstaunlich große Menge acider Verbindungen, die wiederum vor der Durchflusszeit des Systems eluierten. Davon konnten in der IPC bereits vorab die 2-Sulfobenzoesäure und eine methylierte 2-Sulfobenzoesäure zugeordnet werden.

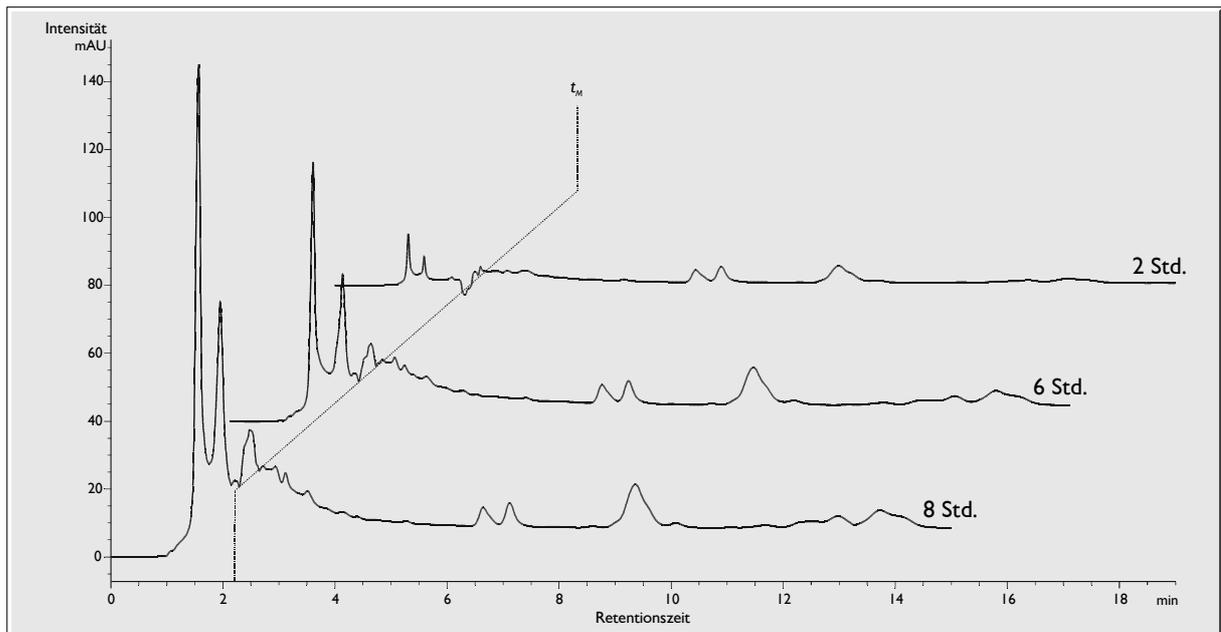


Abbildung 12.7 Photochemischer Abbau des Rohöls Kirkuk auf Wasser
Chromatogramme nach 2-, 6- und 8-stündiger Belichtung

Bedingungen: Lampe 2; HP1050 mit RP-18, 75/25 Methanol/Wasser, Detektorwellenlänge 0-2,2 min 210 nm, 2,2-15 min 225 nm, Durchflusszeit t_M 2,3 min

Der Extrakt wurde aus den genannten Gründen nicht analysiert. Das GC-ITD-Chromatogramm (TIC) des derivatisierten Rückstands in Abbildung 12.8 zeigt eine ganze Reihe bekannter Abbauprodukte. Auch hier ist eine Zuordnung nur über die Massenspektren sicherzustellen, weshalb wiederum nicht die Schwefelspur des GC-AED betrachtet werden soll:

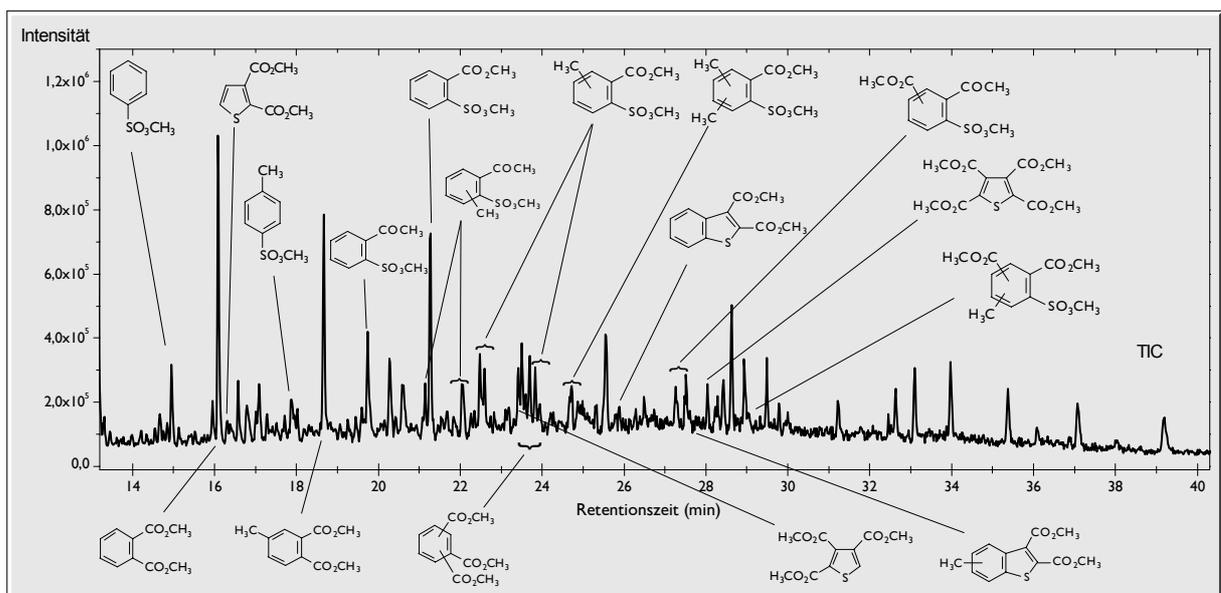


Abbildung 12.8 Derivatisierte Belichtungslösung aus dem photochemischen Abbau des Rohöls Kirkuk auf Wasser; Bedingungen: Lampe 2, 8 Stunden belichtet; GC-ITD, HT-5, 60 °C-2,5 min-6 °C/min-250 °C-10 min
unten links: einige wichtige schwefelfreie Abbauprodukte

Die in Abbildung 12.8 gezeigten Verbindungen sind relativ einfach zuzuordnen: nur in ganz wenigen Fällen kommt es zu einer Koelution mit schwefelfreien Komponenten. Die Untersuchung **ohne** vorherige Abtrennung anderer Verbindungsklassen stellt also kein Problem dar. Man kann sehr gut erkennen, dass hier alle wesentlichen Produkte anzutreffen sind, die man aus den Simulationen erwarten konnte: Benzo[*b*]thiophencarbonsäuren, Thiophencarbonsäuren, Benzensulfonsäuren und 2-Sulfobenzoesäuren. Die Produktgleichheit betrifft dabei sowohl die Haupt-, als auch die Nebenprodukte. Dass die 2-Sulfobenzoesäure hier so deutlich dominiert, gefolgt von der 2-Acetyl-benzensulfonsäure, kommt vermutlich durch den Abbau einseitig substituierter Dibenzothiophene zustande, die in diesem Rohöl vorherrschen.

Damit bestätigt sich die beim Abbau mit Heptan geäußerte Vermutung, dass die durchgeführten Laborversuche in hohem Maße relevant sind für die Situation in der Umwelt. Ohne die vereinfachenden Simulationen wäre es allerdings überhaupt nicht möglich gewesen, die hier abgebildeten Produkte zu ermitteln: Erst nach vollständiger Kenntnis der Spektren und Retentionsdaten gelingen solche Zuordnungen.

Als Ergänzung sollte nun in einem weiterführenden Experiment auf die Abbaugeschwindigkeit der untersuchten Benzo[*b*]thiophene und Dibenzothiophene eingegangen werden. Dabei ging es nicht wie üblich [2,3,130,153] um die Bestimmung der Halbwertszeiten bei einer festgelegten Strahlungsintensität, sondern um eine vergleichende Betrachtung der nebeneinander vorliegenden Edukte.

13 Relative Kinetik

Es war bereits mehrfach erwähnt worden, dass die Abbaugeschwindigkeit im Versuchsaufbau sehr stark vom Lampenalter und ihrer Geometrie abhängt. Aus diesem Grund ist die genannte Belichtungszeit nichts weiter als die Beschreibung eines experimentellen Fakts. Das Gegenüberstellen solcher Zahlen macht wenig Sinn. Um dennoch die gewünschten **vergleichenden** Aussagen über die Kinetik zu erhalten, sollten nun einige der Edukte in einem neuen Experiment **gemeinsam** in einer Lösung belichtet werden. Auf diese Weise könnten variierende Lampen- und Anordnungsparameter eliminiert werden.

Für eine exakte Quantifizierung war es notwendig, dass die Peaks der Verbindungen basisliniengetrennt vorlagen. Teilweise eluierten die zu untersuchenden Komponenten allerdings kurz hintereinander, sodass es nicht möglich war, **alle** Verbindungen in **einer einzigen** Lösung zu photolysieren und zu quantifizieren. Um herauszufinden, welche

Verbindungen ein sehr ähnliches Retentionsverhalten auf der HP-5-Phase am GC-FID bzw. auf der DB-5-Phase am GC-AED zeigen, wurden ihre Retentionsindizes nach Andersson [169] bestimmt. Sie sind in Tabelle 13.1 zusammengefasst.

Tabelle 13.1 Retentionsindizes der belichteten PASH; Abkürzungen sind im Anhang erklärt
 Bezugsverbindungen bei diesem Retentionsindexsystem sind BT (RI=200), DBT (RI=300) und BN[2,1-d]T (RI=400).
 6-MBT fehlt, weil es nur zusammen mit 4-MBT vorlag und so nicht dosiert und quantifiziert werden konnte.
 Die RI auf der DB-5ms sind gegenüber den Literaturangaben auf einer DB-5 zu geringfügig niedrigeren Werten hin verschoben, dafür stimmen sie in der Reihenfolge exakt überein. Hier werden die Unterschiede zwischen einer DB-5ms und einer DB-5 deutlich. Auf der HP-5 sind die Werte absolut betrachtet sehr nahe an der Literatur, allerdings tauschen 3- und 4-MBT sowie 2,6- und 4,7-DMBT ihre Plätze in der Elutionsreihenfolge.

Verbindung	RI - FID (HP-5)	RI - AED (DB-5ms)	RI (DB-5) [169]
BT	200	200	200
7-MBT	216,02	215,15	216,50
2-MBT	217,4	216,47	217,97
5-MBT	218,84	217,97	219,49
4-MBT	220,1	218,92	220,53
3-MBT	219,86	218,94	220,59
7-EBT	232,63	231,47	233,50
	234,45	233,24	235,74
2,6-DMBT		236,34	238,11
4,7-DMBT		236,37	238,53
4,6-DMBT	239,97	238,75	240,91
3,5-DMBT	240,59	239,32	241,58
2,3-DMBT	241,66	240,51	242,19
6,7-DMBT	242,07	240,82	242,88
2,3,7-TMBT	259,19	258,24	
2,3,5-TMBT	262,55	261,76	
2,3,4,7-TMBT	288,43	288,3	
DBT	300	300	300
1-MDBT	323,92	324,86	
2,6-DMDBT	336,39	337,8	
5-OBT	347,06	349,22	
BN[2,1-d]T	400	400	400

Aus den Zahlenwerten in Tabelle 13.1 wird deutlich, dass 3- und 4-Methyl-benzo[b]thiophen und 2,6- und 4,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen beinahe koeluierten und deshalb **nicht** gemeinsam in **einer** Lösung belichtet werden können. Auch einige der anderen Verbindungen eluieren nah beieinander, weshalb sie letztlich auf zwei Belichtungslösungen mit jeweils 11 und 12 Komponenten verteilt wurden. Die Standardverbindungen Benzo[b]thiophen und Dibenzothiophen waren in beiden Lösungen enthalten. Die Quantifizierung erfolgte zunächst über das Dibenzothiophen als internem Standard, weil diese Verbindung am wenigsten abgebaut wurde und weil sie inmitten der andern Komponenten eluierte. Für die **Relativ**werte wurde also quasi eine konstante Dibenzothiophen-Konzentration in der Lösung angenommen. Dieser Standard wird jedoch selbst auch zum geringen Teil photochemisch abgebaut (um ca. 30 % nach 13 Stunden), sodass seine **Absolut**menge über einen weiteren internen Standard bestimmt werden musste,

der jedoch nicht der Belichtung ausgesetzt sein durfte. Zu diesem Zweck wurde unmittelbar vor der Injektion 4-Methyl-dibenzothiophen zugegeben. Durch dieses Verfahren ergaben sich selbst bei schwankenden Lichtintensitäten sehr genaue Relativwerte, die vergleichende Aussagen zu den einzelnen Verbindungen erlaubten. Die absoluten Konzentrationsangaben können möglicherweise größere experimentelle Fehler aufweisen, was jedoch für die Untersuchung nicht von Belang ist.

Die Masse M_x einer Verbindung in der Probe ergibt sich zu

$$M_x = A_x \cdot M_{DBT} / (R_r \cdot A_{DBT}) \quad (13.1)$$

A_x Fläche des Peaks der photolysierten Verbindung X

M_{DBT} Masse an Dibenzothiophen in der Probe

A_{DBT} Fläche des Dibenzothiophen-Peaks

R_r relativer Responsefaktor $R_r = (A_x'/M_x') / (A_{DBT}/M_{DBT})$, bezogen auf Dibenzothiophen

Jede der beiden genannten Lösungen wurde zweifach angesetzt, sodass wiederum vier Kolben belichtet wurden. Die Kolben enthielten 20 mL Wasser, 600 μ L Heptan und die 10 oder 11 Komponenten (jeweils ca. 0,5 mg). Auf diese Weise konnte auf diskriminierende und damit fehlerbehaftete Extraktionsschritte verzichtet werden. Zu festgelegten Zeiten wurden 10 μ L der organischen Phase entnommen und mit 100 bis 200 μ L der Lösung des internen Standards versetzt¹. Nach der Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat erfolgte die Injektion in den GC-FID und GC-AED. Letzterer wurde mit den üblichen Wellenlängen von 193 und 181 nm betrieben, für einen größeren linearen Response wurde zusätzlich bei 496 nm gemessen. Unter Zusammenfassung aller Ergebnisse ergibt sich die grafische Darstellung in Abbildung 13.1.

¹ 0,04 mg/mL 4-Methyl-dibenzothiophen in Toluol; 200 μ L zu Beginn, 100 μ L am Ende der Belichtung, weil die Konzentration der Komponenten in ihrem Verlauf abnahm

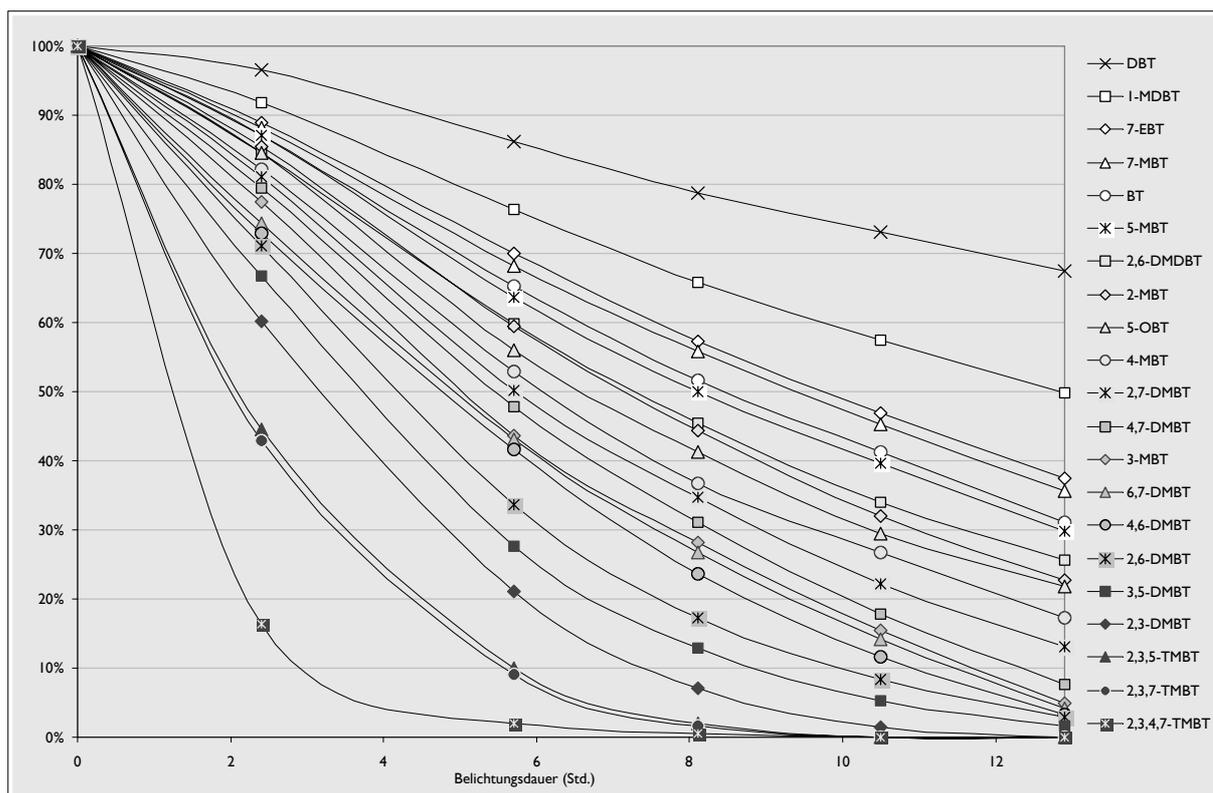


Abbildung 13.1 Vergleich der Konzentrationsabnahmen im Verlauf der Belichtung

Die Reihenfolge in der Legende wird durch die Abbaugeschwindigkeit bestimmt: oben die Verbindungen mit der geringsten Abbaurrate, unten diejenigen mit der höchsten. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird in der Darstellung auf Fehlerbalken verzichtet. Relative Abweichungen lagen bei maximal 5 %. Erläuterungen zu den Abkürzungen befinden sich im Anhang.

Es wurde bereits eingangs erwähnt (siehe Kapitel 2.9), dass die Photostabilität vom Benzo[*b*]thiophen zum Dibenzothiophen zu- und innerhalb der jeweiligen Stoffklasse mit dem Alkylierungsgrad abnimmt. Genau dieses Verhalten wird auch hier beobachtet: Das unsubstituierte Dibenzothiophen ist die stabilste der untersuchten Verbindungen. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt dann über das 1-Methyl- zum 2,6-Dimethyl-dibenzothiophen zu. Auch bei den Benzo[*b*]thiophenen zählt der Stammkörper zu den stabilsten Komponenten, überraschenderweise ist aber das 7-Methyl- und das 7-Ethyl-benzo[*b*]thiophen noch photoresistenter. Diese beiden liegen praktisch auf gleichem Niveau, was konforme Abbaumechanismen impliziert. Offensichtlich spielt die Kettenlänge des Substituenten nur eine untergeordnete Rolle bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit. Selbst das 5-Octyl-benzo[*b*]thiophen ist nur geringfügig langsamer im Abbau als das 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen. Dessen Abbaurrate ähnelt der des Benzo[*b*]thiophens, was sich ebenfalls durch einen identischen Reaktionsweg erklären lässt: Beide bilden ein Chinon und öffnen den Thiophenring durch Hydrolyse. Die Oxidation der Methylgruppe im 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen bedingt hier keinen erkennbaren Zuwachs in der Abbaurrate. Markanterweise ist das 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen unter den monomethylierten Isomeren

das langsamste, obwohl es in rein wässriger Lösung noch schneller als das 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen eingeschätzt worden war. Eventuell ist seine Reaktivität gehemmt, weil die Hydrolyse in der organischen Phase nicht stattfinden kann. Die höchste Abbaurate ist erwartungsgemäß beim Tetramethyl-benzo[*b*]thiophen zu verzeichnen, dicht gefolgt von den beiden trimethylierten. Interessant ist auch, dass das 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen die reaktivste Verbindung unter den dimethylierten ist. Möglicherweise bedingt der doppelte +I-Effekt der beiden Methylgruppen eine erhöhte Reaktivität des Thiophenrings. Auffallend ist bei allen mono- und dimethylierten Verbindungen, dass eine Methylgruppe in 7-Stellung die Photoreaktivität beträchtlich herabsetzt: Diese Isomeren zählen immer zu den stabilsten innerhalb eines bestimmten Alkylierungsgrads.

Diskussion

14 Ökotoxikologische Bewertung

Es wurde lange Zeit vermutet, dass die Toxizität eines Rohöls bei einem Ölspill aufgrund der einsetzenden physikalischen und chemischen Vorgänge verringert wird. Diese Überlegung geht nicht zuletzt aus dem Befund hervor, dass die leichter flüchtigen, aromatischen Kohlenwasserstoffe verdampfen [44]. Tatsächlich können jedoch vor allem die durch Photooxidation erzeugten Verbindungen eine wesentlich höhere Toxizität aufweisen als ihre Edukte, wodurch Meeresorganismen eventuell in drastischer Weise geschädigt werden. Zudem weisen sie mit ihren polaren funktionellen Gruppen eine erheblich bessere Wasserlöslichkeit auf als ihre Ausgangsverbindungen. Möglicherweise sind sie gerade deshalb für Meeresorganismen giftiger [44]. Dies wurde unter anderem bei 2- und 3-Ring-PAH beobachtet, die sich zunächst nicht cancerogen zeigten. Eine Bestrahlung mit UV-Licht führte hingegen zu Produkten, die für eine Reihe von Meeresorganismen akut toxisch waren [2]. Auch einige aus PAH photochemisch gebildete Chinone ließen eine große genotoxische Aktivität in Zellen von Säugetieren erkennen [247].

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man in der Photooxidation sogar einen Vorteil sehen, weil ihre stark polaren Produkte eine Verteilung im Meer und dadurch das „Verschwinden“ des Öls begünstigen. In der Realität kann jedoch eine bessere Wasserlöslichkeit bei toxischen Produkten zu einem Umweltproblem führen, weil sich die Verbindungen von der Kontaminationstelle schneller ausbreiten und diese damit vergrößern [8]. Die bei der Photooxidation gebildeten Carbon- und Sulfonsäuren wirken außerdem als anionische Tenside, die einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung der Wasser-in-Öl-Emulsionen haben [65,67,109]. Als solche haben sie zudem die negative Eigenschaft, andere toxische Komponenten wasserlöslich zu machen [248], die ansonsten nur sehr geringe und damit unproblematische Löslichkeiten aufweisen [249]. Dies gilt natürlich in besonderer Weise für ein längerkettiges Alkyl-benzensulfonat, wie es im 5-Octyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau beobachtet wurde. Eine solche Auswirkung manifestiert sich auch in der Verschiebung des Gleichgewichts bei der Dampf-Flüssig-Verteilung zugunsten der flüssigen Phase, beispielsweise beim Benzen, Toluol oder Xylen [248]. Konsequenterweise wurde es auch schon für andere nichtionische organische Verbindungen (NOC¹) bei der Verteilung im Boden-Wasser-System beobachtet [250].

¹ *engl.*: nonionic organic compounds

In den Belichtungslösungen wurde eine weitere Konsequenz dieser Säurebildung festgestellt: die drastische Senkung des pH-Werts, die vor allem von den stark aciden Benzensulfonsäuren hervorgerufen wird. Dies ist insbesondere für eine ökotoxikologische Bewertung des Photoabbaus relevant, denn aquatische Organismen sind extrem anfällig für pH-Wert-Änderungen in ihrem Lebensraum. Die Auswirkungen solcher Eingriffe sind jedoch noch nicht hinreichend erforscht.

Weitergehende Angaben zu den umweltrelevanten Konsequenzen können kaum erfolgen, weil zu den einzelnen Abbauprodukten nur in ganz wenigen Fällen ökotoxikologische Daten vorliegen. So besagt eine Studie zum Dibenzothiophen-sulfon, dass es nicht toxisch ist im *Mutatox*- und *Daphnia magna*-Test [251], andererseits wird es jedoch als Herbizid verwendet [137]. 3-Acetyl-benzo[*b*]thiophen ist Ausgangsstoff für die Synthese von Herbiziden [156] und Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure wird als Vorstufe für Insektizide und Fungizide eingesetzt [156]. Über das Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon und das Dibenzothiophen-sulfon wird in einer anderen Untersuchung festgestellt, dass sie in einem *Microtox*-Test mit einem *Photobacterium phoshoreum* weniger toxisch sind als die jeweilige Stammverbindung. Dabei ist das Sulfon aber immer noch toxischer als Phenol [251]. Aromatische Sulfonsäuregruppen werden häufig als sehr widerstandsfähig gegenüber einer biologischen Mineralisierung angesehen [10,252], speziell die 2-Sulfobenzoessäure wurde allerdings gelegentlich auch schon abgebaut [252,253].

Einige höher anellierte Ringsysteme können möglicherweise aus photochemischen *Dimerisierungen* stammen. Solche *Dimere* wurden selbst nur im Abbau des Benzo[*b*]thiophens nachgewiesen, einige ihrer möglichen Abbauprodukte konnten jedoch auch in der vorliegenden Studie aufgezeigt werden. Ökotoxikologisch sind sie von großer Bedeutung, denn höher kondensierte polycyclische aromatische Systeme sind bekannt dafür, stark mutagene Wirkungen auszulösen [178]. Solche werden den 2-Ring-Aromaten noch nicht nachgesagt. Außerdem wirkte das Benzonaphtho[1,2-*d*]thiophen wesentlich toxischer gegenüber Zooplankton (*Daphnia magna*) als Benzo[*b*]thiophen [84].

Für die noch ausstehenden Untersuchungen zur toxikologischen Bewertung ist es ratsam, nicht nur auf **ein** Testverfahren zurückzugreifen, sondern die Ergebnisse mit verschiedenen Verfahren und damit Organismen abzusichern, die im Idealfall auch noch aus unterschiedlichen Trophieebenen stammen sollten. Nur dann können die Effekte auf eine Lebensgemeinschaft näherungsweise aufgeklärt werden [254].

15 Betrachtungen zu möglichen Mechanismen

Die in dieser Arbeit ermittelten Abbauprodukte geben nur wenig Aufschluss über mögliche zugrunde liegende Mechanismen. Dies liegt vor allem daran, dass nur in wenigen Fällen echte **primäre** Produkte gefunden werden konnten. Primärprodukte sind hierbei als solche zu verstehen, bei denen die eingesetzten Edukte **erstmalig** in irgendeiner Form mit dem Sauerstoff reagiert haben. Dazu könnte das 2-Hydroxymethyl-benzo[*b*]thiophen zählen oder aber einige der 3-Ring-Verbindungen, die beim Dibenzothiophen-Abbau erörtert wurden.

Fasst man jedoch alle beobachteten Produkte zusammen, so ergeben sich offensichtlich mehrere Möglichkeiten für einen oxidativen Angriff im Molekül:

- eine Ringoxidation unter Bildung der Chinone bzw. eine oxidative Ringöffnung unter Abbau nicht endständiger Kohlenstoffatome, die zu den 2-Sulfobenzoensäuren, aber auch zu den Thiophencarbonsäuren führen
- eine Oxidation der Alkylgruppen, die am α -Kohlenstoffatom erfolgt
- eine Oxidation am Schwefelatom

Aus den Produkten lässt sich ableiten, dass die Oxidation am Schwefelatom gleichzeitig mit einer Ringöffnung erfolgen muss, denn beim Abbau der alkylierten Benzo[*b*]thiophen wurde niemals ein Sulfon oder Sulfoxid und auch kein Thiophenol beobachtet. Die Weiteroxidation des Schwefelatoms muss sich unmittelbar daran anschließen, denn es wurden auch keine Sulfen- oder Sulfinsäuren festgestellt.

Soweit bekannt, sind die Mechanismen beim photochemischen Abbau nach einem Ölschlamm bis heute noch kaum geklärt. Das liegt vor allem an den geringen Konzentrationen der Komponenten, die eine Identifizierung und Zuordnung erschweren. Berücksichtigt man jedoch eine Vielzahl von Produkten und ergänzt sie mit den Ergebnissen aus dem Versuch zur relativen Kinetik, die die Reaktivitäten ausdrücken, lassen sich weitere wertvolle Hinweise für mögliche Mechanismen¹ gewinnen. Unter anderem müssen sich folgende experimentellen Befunde widerspiegeln:

- ✓ Bei vorgegebenem Methylierungsgrad sind die Benzo[*b*]thiophene reaktiver als die Dibenzothiophene.
- ✓ Innerhalb einer Stoffklasse nimmt die Reaktivität mit dem Methylierungsgrad zu.

¹ Der Überblick über mögliche Mechanismen ist [259] entnommen.

- ✓ Unter den dimethylierten Benzo[b]thiophenen erweist sich das 2,3-Dimethyl-benzo[b]-thiophen als das reaktivste.
- ✓ Die Länge der Alkylkette hat nur einen geringen Einfluss auf die Reaktivität.

Es wurde bereits eingangs erwähnt (Kapitel 2.9), dass für einen ersten Schritt in der Photooxidation eine elektronische Anregung der aromatischen Verbindung angenommen werden kann. Diese überträgt ihre Energie¹ auf ein Sauerstoffmolekül, das dabei in einen energiereicheren Singulettzustand übergeht [2,104,107,109,191]. Dessen extrem kurze Lebensdauer erfordert die Zuhilfenahme besonderer Mechanismen, um die realen Quantenausbeuten der Photolysereaktionen erklären zu können. So wird beispielsweise ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem das Chromophor genau mit **dem** Singulett-Sauerstoffmolekül reagiert, das es kurz zuvor selbst erzeugt hat. Wenn die beiden Moleküle innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs bleiben, soll sich die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs verlängern [255,256]. Dieser Mechanismus basiert also auf einem **Energietransfer** zwischen einer angeregten aromatischen Verbindung und dem im Grundzustand befindlichen Triplett-Sauerstoff.

Daneben werden in Anlehnung an Reaktionen in organischen Lösungsmitteln [257,258] auch Mechanismen diskutiert, bei denen nicht Energie, sondern **Elektronen transferiert** werden. Die Elektronenübertragung erfolgt dabei aus dem angeregten Zustand der aromatischen Verbindung auf das Sauerstoffmolekül [2,259,260], eventuell unter Bildung eines Radikalenpaars [261,262]. Stabilisiert sich das Radikalkation durch eine Reaktion mit dem selbst erzeugten Hydroperoxid ($O_2^{\cdot-}$), kommt es zu einer Ringoxidation unter Bildung eines Endoperoxids. Diese gelten bereits seit langem als primäre Photooxidationsprodukte aromatischer Verbindungen [104,126,263]. Als Elektronenakzeptoren wären auch andere Verbindungen denkbar, in natürlichen Gewässern wird jedoch dem Sauerstoff die größte Wahrscheinlichkeit für eine Aufnahme attestiert.

Schließlich soll noch ein Mechanismus genannt werden, der die Bildung eines **Radikalkations** aus dem Aromaten beschreibt. Dieses stabilisiert sich dann mit dem als Nucleophil auftretenden Wasser. Die Quantenausbeute zur Bildung solcher Radikalkationen korreliert mit der Energiedifferenz zwischen dem Triplettzustand und dem Oxidationspotential [264,265]. Diese Energiedifferenz stellt letztlich ein Maß für die Elektronendonorstärke des angeregten Zustands dar [264]. Solche Reaktionen sind logischerweise auch bei Abwesenheit von Sauerstoff möglich [266].

¹ vermutlich nach einem ISC (*engl.*: intersystem crossing) [191] = Übergang vom angeregten Singulettzustand in den langlebigeren Triplettzustand

Jeder dieser drei Mechanismen könnte prinzipiell möglich sein. Es gibt jedoch Indizien, die einen bestimmten Reaktionstyp favorisieren lassen: Gegen einen Mechanismus unter Beteiligung des Singulett-Sauerstoffs spricht die extrem kurze Lebensdauer dieser Spezies sowie die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe von Triplettquenchern nicht verringert wird [2,3]. Außerdem erklärt nur der Elektronentransfer-Mechanismus, warum bei der Ringoxidation die **Elektronendichte** als entscheidender Faktor für die Reaktivität auftritt und weshalb die Quantenausbeuten im polaren Wasser viel größer sind als im unpolaren Isooctan¹ [2]. Deshalb wird der Energietransfer als möglicher Mechanismus zusehends in den Hintergrund gedrängt [148], während der photoinduzierte Elektronen-Transfer-Mechanismus bevorzugt diskutiert wird [259].

Letzterer wird inzwischen sogar als eine zutreffende Möglichkeit für die Oxidation der Seitenkette betrachtet: Früher war von einer indirekten Photolysereaktion ausgegangen worden, bei der ein Sensibilisator ein Wasserstoffatom aus der benzylichen Position eines Aromaten entfernt. Das dabei gebildete Radikal reagierte anschließend mit dem Sauerstoff [109]. Dieser Mechanismus lässt jedoch nicht die beobachteten, hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu. In der neuen Betrachtungsweise geht man zunächst von einer Lichtabsorption aus, die zu einem angeregten Molekül führt. Erst in diesem angeregten Zustand erfolgt die Oxidation, die nun viel leichter vonstatten geht und von geeigneten Elektronenakzeptoren vollzogen werden kann. Das entstehende Radikalkation kann auf verschiedene Weise weiterreagieren: so ist neben der erwähnten Reaktion mit dem Hyperoxid auch eine Stabilisierung durch Abgabe eines benzylichen Protons denkbar. Dadurch kommt es zu einer Seitenkettenoxidation. Es ist seit längerem bekannt, dass aromatische Radikalkationen dazu neigen, benzyliche Protonen abzugeben [267]. Das dabei entstehende Benzylradikal kann wiederum mit Sauerstoff reagieren.

Leider konnten die in dieser Arbeit ermittelten Produkte keinen Aufschluss darüber geben, inwieweit der favorisierte Mechanismus der Realität entspricht. Da mechanistische Betrachtungen nicht Gegenstand dieser Untersuchung sind, sollten hier letztlich nur Denkanstöße gegeben werden. Eine Festlegung auf einen tatsächlichen Mechanismus wird erst mit weitergehenden, physikalisch-chemischen Studien möglich werden.

¹ weil das Wasser ionische Übergangszustände stabilisieren kann

16 Ausblick

An dieser Stelle sei ein Ausblick erlaubt, in dem Ideen und Anregungen für fortsetzende Arbeiten auf diesem Gebiet zusammengefasst werden. Prinzipiell betreffen sie zwei wesentliche Teile der Forschung: die Gerätetechnik und die Simulation.

Wünschenswert wäre zunächst eine Thermostatisierung der HPLC-Trennsäule. Die schwankenden Umgebungstemperaturen – selbst bei Läufen innerhalb weniger Stunden – führten zu Retentionszeitverschiebungen bis über eine Minute. Dies ist im frühen Teil des Chromatogramms besonders problematisch, wo mehrere dicht aufeinander folgende, polare Produkte eluieren. Eine Thermostatisierung würde konstantere Trennbedingungen bedeuten und damit viele Kontrollchromatogramme überflüssig machen.

Da in Zukunft vor allem höher kondensierte PASH untersucht werden sollen, wäre ein Diodenarraydetektor (DAD) in der HPLC von großem Nutzen. Simultan während des chromatographischen Laufs aufgezeichnete UV-Spektren könnten die Produktidentifizierung sehr beschleunigen. Sie würden den Einsatz der GC-MS zwar nicht vollständig erübrigen, aber doch zumindest verringern. Außerdem hat die Retentionszeit allein bei komplexeren Proben nicht mehr genügend Aussagekraft. Erst mit einem DAD wäre wieder eine ausreichende hohe Sicherheit bei der Zuordnung gewährleistet.

Noch vorteilhafter als ein UV-spektrometrischer Detektor wäre die Verwendung eines massenselektiven Typs (LC-MS¹) [147,268,269]. Dadurch könnten die in den wässrigen Proben enthaltenen Abbauprodukte ohne jegliche Aufarbeitung getrennt und identifiziert werden. Eine Quantifizierung wäre allerdings auch hier erst bei Vorhandensein der Referenzverbindung möglich. Leider sind die verschiedenen Interfaces etwas problematisch in der Anwendung, insbesondere bei der Analyse kleiner Moleküle [270]. Eine erfolgreiche Quantifizierung über Octyl-benzensulfonsäure ist aber bereits beschrieben [271]. Apparatetechnisch hat sich inzwischen die Kopplung mittels *atmospheric pressure interface* (API) gegenüber *particle beam* (PB) und *moving belt* (MB) durchgesetzt [270,272]. Ungünstigerweise liefern diese Interfaces auch unterschiedliche Arten von Massenspektren: Während beim PB die Ionisierung noch durch Elektronen (EI) erfolgt, arbeitet das API entweder mit Elektrospray (ESI²) oder chemischer Ionisierung (APCI³). Damit ist die Vergleichbarkeit ihrer Spektren mit denen aus der GC-MS (EI) nicht mehr gewährleistet.

¹ engl.: Liquid Chromatography/Mass Spectrometry

² engl.: electrospray ionization

³ engl.: atmospheric pressure chemical ionization

Auch in der GC-MS wäre eine chemische Ionisierung (CI) vorteilhaft [273,274]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Verbindungen ausschließlich mit EI fragmentiert, weil die verwendeten Geräte nicht für CI konzipiert waren. Dabei war bei vielen Produkten, vor allem den Sulfonsäure-methylestern, zu beobachten, dass der Molekülionenpeak nur sehr schwach oder überhaupt nicht in Erscheinung trat. Dies erschwerte die Identifizierung ganz erheblich und machte sie manchmal sogar völlig unmöglich. Erst die CI würde hier die unbedingt notwendige Information der Molekülmasse liefern [275], weil die Moleküle nicht fragmentiert, sondern nur ionisiert werden. Man erreicht diese energieärmere Art der Anregung durch die Verwendung eines Reaktandgases. Mit der CI kann man darüberhinaus auch eine Selektivität auf einzelne Verbindungsklassen erzielen [273].

In Fällen, wo weder EI- noch CI-Spektren bei der Strukturaufklärung zum Ziel führen, muss ein komplementäres Verfahren herangezogen werden [106]. Ein solches steht in Form eines GC-FTIR¹ [8,276] zur Verfügung, bei dem die Gaschromatographie mit der IR-Spektrometrie gekoppelt wird. Aufgrund der sehr geringen Produktkonzentrationen ist dabei vermutlich ein Gerät mit Rekondensation am Säulenende empfehlenswert² [277,278]. Günstig wäre auch eine Kombination aus beiden strukturaufklärenden Detektoren, die in Serie geschaltet werden. Ein solches GC-FTIR-MS [268,276] kann als optimale Konfiguration zur Metabolitenforschung angesehen werden.

Bei den Betrachtungen zu möglichen Mechanismen der Abbaureaktionen war bemerkt worden, dass in keinem Fall ein direktes Primärprodukt identifiziert werden konnte. Dies lag vermutlich vor allem an den sehr geringen Konzentrationen dieser Zwischenstufen, die durch die kontinuierliche Bestrahlung sofort weiteren Photoreaktionen unterworfen waren. Infolgedessen wurden nur solche Moleküle nachgewiesen, die eine gewisse Langlebigkeit oder Stabilität aufwiesen. Um jedoch auch die kurzlebigen Produkte erfassen zu können, empfiehlt sich die Verwendung der *Flash Photolysis* [279,280]. Bei dieser Methode wird die Lösung sofort nach jedem einzelnen Blitz analysiert. Weil eine weitere Photolyse ausbleibt, werden die Primärprodukte im Idealfall nachweisbar.

Bezüglich der Simulation ist eine weitere Annäherung an natürliche Gegebenheiten denkbar:

So könnte auch der Einfluss vom Salzgehalt untersucht werden, wie er im Meerwasser vorherrscht. Es gibt Photoabbaustudien, die in diesem Fall höhere Abbauraten [147] manifestieren, aber auch eine Abhängigkeit des Reaktionswegs vom Salzgehalt wurde schon festgestellt [104]. In der Natur vorhandenes Wasser enthält normalerweise zu wenig

¹ engl.: Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectrometry

² engl.: Direct Deposition GC/FTIR)

OH-Radikale, sodass sie bei den Abbaureaktionen nicht in Erscheinung treten. Sie werden jedoch in erhöhtem Maße gebildet, wenn gelöstes organisches Material (DOC¹) oder noch besser Nitratsalze vorhanden sind [120,281]. Das DOC besteht weitgehend aus Huminstoffen, die in einigen Fällen als Photosensibilisatoren [142,143,149], in anderen Fällen auch als Quencher [3,147] wirken können. Außerdem erzeugen diese Stoffe photochemisch eine große Zahl weiterer, freier Radikale [120] sowie Wasserstoffperoxid [282]. Dabei können alle natürlich vorkommenden Inhaltsstoffe das Produktspektrum verändern oder vergrößern.

¹ *engl.*: dissolved organic carbon

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden erstmals die in wässriger Lösung gebildeten, photochemischen Umwandlungsprodukte von neunzehn alkylierten Benzo[*b*]thiophenen, dem Dibenzothiophen und zwei seiner Methyl-derivate identifiziert. Diese Verbindungen werden in Rohölen in signifikanten Konzentrationen angetroffen, wobei ihr Photoabbau stellvertretend für den weiteren PASH stehen soll. Die Edukte sowie eine Reihe wichtiger Abbauprodukte wurden zunächst synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert. Um Aussagen über den Verlauf des Photoabbaus in Gewässern nach einem Ölspill zu ermöglichen, wurden geeignete Reaktionsbedingungen gewählt, die eine entsprechende Umweltsituation simulieren. Die Belichtung erfolgte deshalb einerseits in einem Laborversuch und andererseits mit Sonnenlicht.

Im Labor wurde mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (150 W) belichtet. Das Emissionsspektrum der Lampe wies auch Banden unterhalb von 300 nm auf, was nicht den natürlichen Gegebenheiten von Sonnenlicht auf der Erdoberfläche entspricht. Durch die Verwendung eines Tauchrohrs aus DURAN[®]-Glas konnte jedoch die zur Simulation notwendige gute Übereinstimmung erreicht werden. Die Belichtungslösungen befanden sich in verschlossenen DURAN[®]-Glaskolben. So konnte eine Verdampfung flüchtiger Komponenten verhindert und die Ausbeute der Photolysereaktion maximiert werden.

In jedem Simulationsversuch wurde nur eine Verbindung untersucht. Neben den vier Probelösungen wurde eine Fünfte im Dunkeln aufbewahrt, ansonsten aber in der gleichen Weise behandelt wie die belichteten Proben. Während der Belichtung wurden allen Kolben in bestimmten zeitlichen Abständen Proben entnommen und ohne Vorbehandlung direkt in ein RP-HPLC-System injiziert. Die Belichtungsdauer betrug bei Verwendung einer seit längerem gebrauchten Lampe zwischen 50 und 100 Stunden, konnte jedoch nach Anschaffung einer neuen Lampe desselben Typs auf weniger als 15 Stunden reduziert werden.

Die Belichtungslösungen bestanden aus 0,5 mg des jeweiligen Edukts, 20 mL bidest. Wasser und einer entsprechenden Menge Methanol (5-15 mL), die groß genug war, um eine ausreichend hohe Löslichkeit der Verbindung zu erreichen. Ein weiterer Kolben mit Methanol/Wasser, aber ohne das Edukt, wurde ebenfalls aufgearbeitet. Er diente als Blindlösung, um Systempeaks in der HPLC zu ermitteln und um Kontaminationen bei der Extraktion und Derivatisierung in der Gaschromatographie zu erkennen.

Durch die direkte, diskontinuierliche Injektion in das RP-HPLC-System war es möglich, den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Zumindest mittelpolare Abbauprodukte ließen sich unter

diesen Bedingungen noch genügend gut auflösen. Verbindungen mit stark sauren funktionellen Gruppen eluierten allerdings alle vor der Durchflusszeit. Die Kürze eines chromatographischen Laufs gestattete es, alle Proben während weniger Stunden je zweimal zu vermessen. Die quantitative Auswertung solcher Chromatogramme ermöglichte eine grobe Abschätzung von Kinetik und Stoffbilanz der Abbaureaktion. Die Belichtung wurde immer solange durchgeführt, bis noch knapp 10 % der Ausgangsmenge des Eduktes vorhanden waren.

Die vor der Durchflusszeit eluierenden Verbindungen hätten bei einer quantitativen Auswertung der RP-HPLC-Chromatogramme nur in der Summe bestimmt werden können. Auch ihre Identifizierung durch Vergleich von Retentionsdaten war überhaupt nicht möglich, weil bei diesen kurzen Retentionszeiten keine Chromatographie stattfindet. Eine weitgehende Trennung der stark polaren Abbauprodukte konnte aber mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie erreicht werden, die dann auch eine Quantifizierung ermöglichte.

Nach Beendigung der Belichtung wurden die Proben einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unterzogen, um das jeweilige Edukt und die primären, mittelpolaren Abbauprodukte der GC-Analytik zugänglich zu machen. Dabei wurden die Belichtungslösungen mit Dichlormethan unter vorsichtigem Schütteln extrahiert. Letzteres war notwendig, weil die Extraktionsgemische zum Teil sehr stark zur Schaumbildung neigten. Dies konnte bereits als Hinweis auf grenzflächenaktive Abbauprodukte gewertet werden.

In der wässrigen Phase der Extraktion befanden sich noch alle stark polaren und ionischen Verbindungen. Bevor sie mittels Gaschromatographie identifiziert werden konnten, mussten sie in eine GC-gängige Spezies überführt werden. Da überwiegend Phenole, Carbon- und Sulfonsäuren als Abbauprodukte erwartet wurden, war eine Derivatisierung mit Diazomethan die Methode der Wahl.

Somit standen die eingeeengten Extrakte und die derivatisierten Rückstände der wässrigen Phasen für eine Analyse an einem GC-AED- und zwei verschiedenen GC-MS-Systemen (*Quadrupol* und *Ion-trap*) zur Verfügung.

Die Identifizierung der Abbauprodukte erfolgte durch Interpretation der Massenspektren und in einigen Fällen über die gezielte Synthese der vermuteten Verbindungen mit nachfolgendem Vergleich der Retentionszeiten und Massenspektren. Außerdem erwies sich die Belichtung sehr vieler Edukte mit unterschiedlichem Alkylierungsgrad als äußerst hilfreich. Auf diese Weise ließen sich **Analogien** bei den Massenspektren erkennen, die vermutete Identifizierungen bestätigten. Somit fungierten die Produkte **anderer** Studien als

Referenzverbindungen für Retentionszeiten und Massenspektren. Dies hob den Mangel an synthetisierten Referenzverbindungen zumindest teilweise wieder auf.

Im Sonnenlichtversuch wurden jeweils zwei verschlossene Kolben pro Verbindung auf dem Flachdach des Institutsgebäudes auf Aluminiumfolie ausgebreitet und im Hochsommer bis zu 15 Tage lang belichtet. Die Ergebnisse beider Versuche waren praktisch identisch. Die gute Übertragbarkeit der Lampen- auf die Sonnenlichtversuche konnte damit vorausgesetzt werden und bestätigte die Gültigkeit der Simulation.

Für die einzelnen Verbindungen konnte jeweils ein weitgehend vollständiger Abbauweg angegeben werden. Eine gewisse Strukturabhängigkeit der Photolysereaktion wurde erkennbar:

- Verbindungen mit Methylgruppe(n) am Thiophenring bilden Carbaldehyde und Carbonsäuren.
- Verbindungen mit Methylgruppe(n) am Benzenring bilden Benzo[b]-thiophen-2,3-chinone, bei denen eine hydrolytische Ringöffnung erfolgt. Die Methylgruppen bleiben dabei erhalten.
- Letztlich kommt es in beiden Fällen zu einer oxidativen Ringöffnung am Thiophenring unter Bildung entsprechender 2-Sulfobenzoessäure-Derivate, wobei auch hier Methylgruppen am Benzenring erhalten bleiben.

Diese Regeln sind allerdings geringfügigen Einschränkungen unterworfen, denn bei vielen Methyl-benzo[b]thiophenen mit Methylgruppe(n) am Benzenring wurden nicht nur Chinone, sondern aus einer geringer ausgeprägten Nebenreaktion resultierend auch Carbaldehyde und Carbonsäuren beobachtet. Sehr häufig konnten auch Abbauprodukte aufgezeigt werden, die aus einem oxidativen Abbau des Benzenrings unter Beibehaltung des Thiophensystems hervorgegangen waren. Aufgrund der beobachteten, geringen Konzentration solcher Abbauprodukte kam diesem Reaktionsweg jedoch nur eine sehr untergeordnete Bedeutung zu. Dies gilt auch für die in allen Fällen beobachtete Bildung der Alkyl-benzensulfonsäuren, die offensichtlich durch eine photochemische Decarboxylierung aus den 2-Sulfobenzoessäuren entstanden.

Auch beim Dibenzothiophen-Abbau kam es zu einer oxidativen Öffnung eines der beiden Benzenringe. Sofern möglich, wurde hierbei der methylierte Ring bevorzugt. Dabei bildeten sich entsprechend substituierte Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonensäuren als Hauptabbauprodukte. Auf diese Weise ging der Photoabbau der Dibenzothiophene sehr rasch in den der Benzo[b]thiophene über, sodass letztlich die 2-Sulfobenzoessäuren gebildet

wurden. Konsequenterweise konnten auch hier in geringem Umfang Thiophencarbonsäuren nachgewiesen werden.

Die vergleichende Darstellung der Abbaukinetik fast aller untersuchten Verbindungen erwies sich als hilfreich bei der Betrachtung möglicher Reaktionsmechanismen.

Die Belichtung ausgewählter Benzo[*b*]thiophene wurde zu Kontrollzwecken auch in rein methanolischer Lösung und in den Zweiphasensystemen Heptan/Wasser und Rohöl/Wasser durchgeführt. Die identifizierten Produkte waren letztlich in allen Fällen identisch, allerdings kam es im Rohöl zu geringfügigen Verschiebungen bezüglich der Konzentrationsanteile. Abschließend konnten in einem undotierten Rohöl (*Kirkuk*) nach dessen Belichtung die aus den Simulationsversuchen erwarteten Hauptabbauprodukte nachgewiesen werden.

Die hier präsentierten Produkte unterscheiden sich nicht unwesentlich von den Produkten, die von der mikrobiellen Oxidation der gleichen Verbindungen mit *Pseudomonas* sp. herrühren. Während das Benzo[*b*]thiophen-2,3-chinon noch als gemeinsames Primärprodukt in beiden oxidativen Abbauprozessen erscheint, findet bei der mikrobiellen Oxidation auch bevorzugt eine Oxidation am Schwefelatom des intakten Moleküls statt, die zum Sulfoxid und Sulfon führen. Solche Verbindungen wurden unter photochemischen Bedingungen nur bei den Dibenzothiophenen als Nebenprodukte beobachtet. Obwohl im biologischen Abbau auch Carbonsäuren festgestellt wurden, die sich durch Oxidation der Methylgruppe ergaben, blieb das Benzo[*b*]thiophen-Ringsystem immer intakt. Somit treten die für die Photochemie typischen Sulfbenzoensäuren nicht in Erscheinung.

Die wichtigsten Abbauprodukte der vorliegenden Arbeit sind im Anhang tabellarisch zusammengefasst (Kapitel 17). Dabei werden sie auch den Produkten aus dem mikrobiellen Abbau gegenübergestellt.

Summary

In this work the photochemical degradation products in aqueous solution of nineteen alkylated benzo[*b*]thiophenes, dibenzothiophene and two methyl derivatives of the latter were identified for the first time. These compounds are found in crude oils in significant concentrations. Their photodegradation is supposed to represent further PASH. The starting material as well as a series of important degradation products were synthesized and spectroscopically characterized. In order to allow statements about the process of the photodegradation after an oil spill at sea, suitable reaction conditions were established to simulate a corresponding environmental situation. The irradiation was therefore carried out both in a laboratory experiment and with sunlight.

In the laboratory irradiation a medium pressure mercury lamp was used (150 W). The emission spectrum of the lamp showed additional wavelengths below 300 nm which do not correspond to natural terrestrial solar radiation. A good agreement necessary for the simulation could be achieved by the use of a cooling jacket of DURAN[®]-glass. The irradiation solutions were placed in closed DURAN[®]-glass vessels. In this way an evaporation of volatile compounds could be prevented and the yield of the photolysis reaction was maximized.

First, in every simulation experiment a single compound was examined. Next to the four irradiation solutions a fifth one was held in the dark, otherwise treated in the same manner as the irradiated vessels. During the irradiation process samples were taken from all solutions in timed distances. They were injected directly into an RP-HPLC system without any pretreatment. The period of exposure was between 50 and 100 hours with an older lamp, but could be reduced to less than 15 hours with a newer one of the same type.

The irradiation solutions consisted of 0,5 mg of the starting material, 20 mL twice distilled water and methanol in an amount (5-15 mL) large enough to achieve a sufficient solubility of the compound. A further vessel with methanol/water, but without the starting material was processed, too. It was used as a blank sample in order to investigate system peaks in HPLC and to recognize contamination of the extraction or derivatization process in gas chromatography.

By direct discontinuous injection into the HPLC system it was possible to follow the course of the reaction. Primary degradation products could be separated under these conditions. Products with strongly acidic functional groups, however, eluted before the hold-up time. The short time of a chromatographic run made it possible to measure all samples twice in a few hours. The quantitative evaluation of these chromatograms enabled

a coarse calculation of kinetics and mass balance of the degradation reaction to be done. The irradiation was carried out until less than 10 % of the starting material were present.

In the evaluation of the RP-HPLC chromatograms the compounds eluting before the hold-up time could have been determined only in the sum. Identifications by comparison of retention times were impossible because of lack of chromatography at these short retention times. A separation of the strongly polar degradation products was achieved, however, with the aid of ion pair chromatography, which also allowed a quantification to be carried out.

On completion of the irradiation the solutions were subjected to a liquid-liquid extraction in order to make the starting material and the primary medium polar degradation products amenable to the GC analysis. The solutions were extracted with methylene chloride under cautious shaking. This was necessary because the extraction mixtures tended to build up foam. This could be seen as hinting at the formation of surfactants as degradation products.

In the aqueous phase only strongly polar and ionic compounds remained. Before they could be identified in gas chromatography, a transfer to a GC amenable species is necessary. Because mainly phenols, carboxylic and sulfonic acids were expected as degradation products, a derivatization with diazomethane was the method of choice.

The concentrated extracts and the methylated residue of the aqueous phase were then analyzed in a GC-AED and two different GC-MS systems (*quadrupol* and *ion trap*).

The degradation products were identified by interpretation of their mass spectra. In some cases synthesis of the presumed compounds occurred followed by a comparison of retention times and mass spectra. The irradiation of a variety of starting materials with different alkylation degrees also proved to be extremely helpful. In that way analogies could be recognized within the mass spectra that confirmed the identification. Thus the products of other studies acted as reference compounds for retention times and mass spectra. This counterbalanced the lack of synthesized reference compounds at least partially.

In the sunlight experiment two closed vessels per compound were placed on an aluminum foil on the roof of the institute building. They were exposed at the height of summer up to 15 days. The results of both experiments were virtually identical, showing that a good agreement between the lamp and sunlight experiments was attained which confirmed the validity of the simulation.

For each compound an extensive complete degradation pathway could be established. A structure dependence of the photolysis reaction became detectable:

- Compounds with methyl group(s) on the thiophene ring form carbaldehydes and carboxylic acids.
- Compounds with methyl group(s) on the benzene ring form benzo[*b*]thiophene-2,3-quinones which undergo a hydrolytic ring opening. The methyl groups are preserved in this case.
- Finally there is an oxidative ring opening at the thiophene ring by formation of the corresponding 2-sulfo-benzoic acids. The methyl groups attached to the benzene ring in the starting material are preserved here, too.

These rules are subjected to insignificant restrictions, because many methyl-benzo[*b*]thiophenes with methyl groups on the benzene ring did not only yield quinones, but also carbaldehydes and carboxylic acids to a smaller extent. Very frequently, degradation products could be shown that originate from an oxidative ring cleavage of the benzene ring under retention of the thiophene system. Due to the observed small concentrations of such degradation products this reaction branch is only of subordinate importance. This is also valid for the formation of alkyl benzene-sulphonic acid observed in all experiments that arose obviously through a photochemical decarboxylation of 2-sulfo-benzoic acids.

In the dibenzothiophene degradation there was also an oxidative ring opening of one of the two benzene rings. In molecules with an unsubstituted and a substituted ring, the latter one was preferentially opened. The corresponding benzo[*b*]thiophene-2,3-dicarboxylic acids were formed as main degradation products. So the photodegradation of dibenzothiophene passed very rapidly into that of the benzo[*b*]thiophene and finally the 2-sulfo-benzoic acids were formed, too. Consistently small amounts of thiophene carboxylic acids were found.

The comparative presentation of the degradation kinetics of almost all examined compounds proved to be helpful from a mechanistic point of view.

Control experiments include the irradiation of selected benzo[*b*]thiophenes, carried out in pure methanolic solutions and in two-phase systems with heptane/water and crude oil/water. The identified products were identical in all cases. In crude oil, however, insignificant changes in the relative concentration of the products occurred. Finally the main degradation products expected from the simulation experiments could be detected in an unspiked crude oil (*Kirkuk*) after its exposure to light.

The presented products here distinguish themselves from the products formed in the microbial oxidation of the same compounds with *Pseudomonas* sp. Whereas the

benzo[*b*]thiophene-2,3-quinones are present as a common primary product in both oxidative degradation processes, a preferred oxidation at the sulfur atom occurs in the microbial oxidation that leads to the sulfoxide and sulfone. Under photochemical conditions such compounds were only observed as by-products in the dibenzothiophene degradation. Although in the microbial degradation carboxylic acids were found which were formed by an oxidation of the methyl group, the benzo[*b*]thiophene ring system always remained intact. Thus the sulfo-benzoic acids typical for the photochemistry do not occur.

All degradation products are collected in a table in the appendix (chapter 17) in which they are compared with the products from the microbial degradation.

Anhang

17 Alle Abbauprodukte im Überblick

Tabelle 17.1 Zusammenfassung der wichtigsten Abbauprodukte aus den Belichtungsversuchen der **methylierten Benzo[b]thiophene**

Für einen direkten Vergleich sind in der zweiten Spalte die Verbindungen aus dem mikrobiellen Abbau aufgeführt.

Fettgedruckte Verbindungen liegen in wesentlich höherer Konzentration vor als nicht fettgedruckte.

Edukte	identifizierte Abbauprodukte		
	Photoabbau extrahierbare Abbauprodukte	bakterieller Abbau (Fedorak et al. [10])	Photoabbau nichtextrahierbare Abbauprodukte
Benzo[b]thiophen (BT)	BT-2,3-chinon Benzo[b]naphtho[2,1-d]-thiophen	BT-2,3-chinon BT-sulfoxid BT-sulfon Benzo[b]naphtho[1,2-d]-thiophen	2-Sulfo benzoesäure
2-Methyl-BT	2-Hydroxymethyl-BT 2-Formyl-BT BT-2-carbonsäure	2-Methyl-BT-sulfoxid 2-Methyl-BT-sulfon BT-2-carbonsäure	Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure Benzensulfonsäure 2-Sulfo benzoesäure
3-Methyl-BT	3-Hydroxymethyl-BT 3-Formyl-BT BT-3-carbonsäure	3-Methyl-BT-sulfoxid 3-Methyl-BT-sulfon BT-3-carbonsäure	Thiophen-2,3,4-tricarbonsäure Benzensulfonsäure 2-Acetyl-benzensulfonsäure 2-Sulfo benzoesäure
4-Methyl-BT	4-Methyl-BT-2,3-chinon 4-Formyl-BT 3-Acetyl-2-formyl-thiophen	4-Methyl-BT-2,3-chinon BT-4-carbonsäure Dimethyl-benzonaphtho-thiophen	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 2-Formyl-3-methyl-benzensulfonsäure 2-Methyl-6-sulfo benzoesäure 2-Formyl-6-sulfobenzoesäure 3-Sulfo-terephthalsäure 3-Toluensulfonsäure
5-Methyl-BT	2,3-Diformyl-thiophen Formyl-acetyl-thiophen 5-Methyl-BT-2,3-chinon 5-Formyl-BT	5-Methyl-BT-2,3-chinon BT-5-carbonsäure Dimethyl-benzonaphtho-thiophen	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 4-Methyl-benzensulfonsäure 2,4-Sulfo-isophthalsäure 5-Methyl-2-sulfo benzoesäure
6-Methyl-BT	6-Methyl-BT-2,3-chinon 6-Formyl-BT 2,3-Diformyl-thiophen	6-Methyl-BT-2,3-chinon BT-6-carbonsäure 3-Tolyl-methyl-sulfoxid Dimethyl-benzonaphtho-thiophen	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 3-Toluenesulfonsäure 2-Formyl-5-methyl-benzensulfonsäure 4-Methyl-2-sulfo benzoesäure 4-Formyl-2-sulfobenzoesäure 2-Sulfo-phthalsäure
7-Methyl-BT	7-Methyl-BT-2,3-chinon 7-Formyl-BT 2-Acetyl-3-formyl-thiophen	7-Methyl-BT-sulfoxid 7-Methyl-BT-sulfon 7-Methyl-BT-2,3-chinon BT-7-carbonsäure 2-Tolyl-methyl-sulfoxid Dimethyl-benzonaphtho-thiophen	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 2-Toluensulfonsäure 2-Formyl-6-methyl-benzensulfonsäure 3-Methyl-2-sulfo benzoesäure 3-Formyl-2-sulfobenzoesäure 2-Sulfo-isophthalsäure

Tabelle 17.2 Zusammenfassung der wichtigsten Abbauprodukte aus den Belichtungsversuchen der **höher alkylierten Benzo[b]thiophene**

Fettgedruckte Verbindungen liegen in wesentlich höherer Konzentration vor als nicht fettgedruckte.

identifizierte Abbauprodukte		
Edukte	Photoabbau extrahierbare Abbauprodukte	Photoabbau nichtextrahierbare Abbauprodukte
2,7-Dimethyl-BT	2-Formyl-7-methyl-BT 7-Methyl-BT-2-carbonsäure 2-Acetyl-3-formyl-5-methyl-thiophen	Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure 2-Methyl-benzensulfonsäure 2-Formyl-6-methyl-benzensulfonsäure 2-Sulfo-isophthalsäure 3-Methyl-2-sulfo benzoessäure
2,6-Dimethyl-BT	2-Formyl-6-methyl-BT 6-Formyl-2-methyl-BT 2,6-Diformyl-BT 6-Methyl-BT-2-carbonsäure	Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure 3-Methyl-benzensulfonsäure 2-Formyl-5-methyl-benzensulfonsäure 4-Methyl-2-sulfo benzoessäure
3,5-Dimethyl-BT	3-Formyl-5-methyl-BT 3-Acetyl-5-methyl-BT	Thiophen-2,3,4-tricarbonsäure 4-Methyl-benzensulfonsäure 2-Acetyl-4-methyl-benzensulfonsäure 5-Methyl-2-sulfo benzoessäure
2,3-Dimethyl-BT	3-Formyl-2-methyl-BT 2-Formyl-3-methyl-BT 2,3-Diformyl-BT BT-2,3-dicarbonsäure	Thiophen-tetracarbonsäure 2-Acetyl-benzensulfonsäure 2-Sulfo benzoessäure Benzensulfonsäure
4,6-Dimethyl-BT	3-Acetyl-2-formyl-thiophen 4-Formyl-6-methyl-BT 6-Formyl-4-methyl-BT 4,6-Dimethyl-BT-2,3-chinon	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 3,6-Dimethyl-benzensulfonsäure 4,6-Dimethyl-2-sulfo benzoessäure 4-Formyl-6-methyl-2-sulfo benzoessäure 6-Formyl-4-methyl-2-sulfo benzoessäure 4-Carboxyl-6-methyl-2-sulfo benzoessäure 6-Carboxyl-4-methyl-2-sulfo benzoessäure
4,7-Dimethyl-BT	2-Acetyl-3-formyl-thiophen 3-Acetyl-2-formyl-thiophen 2,3-Diacetyl-thiophen 4-Formyl-7-methyl-BT 7-Formyl-4-methyl-BT 4,7-Dimethyl-BT-2,3-chinon	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 2,5-Dimethyl-benzensulfonsäure 3,6-Dimethyl-2-sulfo benzoessäure 6-Formyl-3-methyl-2-sulfo benzoessäure 3-Formyl-6-methyl-2-sulfo benzoessäure 6-Carboxyl-3-methyl-2-sulfo benzoessäure 3-Carboxyl-6-methyl-2-sulfo benzoessäure
6,7-Dimethyl-BT	2-Acetyl-3-formyl-thiophen 6-Formyl-7-methyl-BT 7-Formyl-6-methyl-BT 6,7-Diformyl-BT 6,7-Dimethyl-BT-2,3-chinon	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 2,3-Dimethyl-benzensulfonsäure 3,4-Dimethyl-2-sulfo benzoessäure Carboxyl-methyl-2-sulfo benzoessäure
2,3,5-Trimethyl-BT	Formyl-dimethyl-BT (2 Isomere) Dimethyl-BT-carbonsäure Diformyl-methyl-BT (2 Isomere) 5-Methyl-2,3-diformyl-BT	Thiophen-tetracarbonsäure 4-Methyl-benzensulfonsäure 2-Formyl-4-methyl-benzensulfonsäure 2-Acetyl-4-methyl-benzensulfonsäure 5-Methyl-2-sulfo benzoessäure
2,3,7-Trimethyl-BT	Formyl-dimethyl-BT (2 Isomere) Dimethyl-BT-carbonsäure Diformyl-methyl-BT (2 Isomere) 7-Methyl-2,3-diformyl-BT	Thiophen-tetracarbonsäure 2-Methyl-benzensulfonsäure 2-Formyl-6-methyl-benzensulfonsäure 2-Acetyl-6-methyl-benzensulfonsäure 3-Methyl-2-sulfo benzoessäure
2,3,5,7-Tetramethyl-BT	Formyl-trimethyl-BT (3 Isomere) Trimethyl-BT-carbonsäure Diformyl-dimethyl-BT (2 Isomere) 5,7-Dimethyl-2,3-diformyl-BT Methyl-BT-tricarbonsäure	Thiophen-tetracarbonsäure 2,5-Dimethyl-benzensulfonsäure 2-Acetyl-3,6-dimethyl-benzensulfonsäure 3,6-Dimethyl-2-sulfo benzoessäure
7-Ethyl-BT	7-Ethyl-BT-2,3-chinon 2-Propionyl-3-formyl-thiophen 7-Acetyl-BT	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 2-Ethyl-6-formyl-benzensulfonsäure 2-Ethyl-benzensulfonsäure 2-Sulfo-isophthalsäure 3-Ethyl-2-sulfo benzoessäure

Edukte	Photoabbau extrahierbare Abbauprodukte	Photoabbau nichtextrahierbare Abbauprodukte
5-Octyl-BT	2,3-Diformyl-thiophen 5-Octyl-BT-2,3-chinon 5-Octanoyl-BT	Thiophen-2,3-dicarbonsäure 5-Octyl-benzensulfonsäure 2-Formyl-5-octyl-benzensulfonsäure 5-Octyl-2-sulfobenzoensäure 5-Octanoyl-2-sulfobenzoensäure

Table 17.3 Zusammenfassung der wichtigsten Abbauprodukte aus den Belichtungsversuchen der **Dibenzothiophene**

Für einen direkten Vergleich sind in der zweiten Spalte die Verbindungen aus dem mikrobiellen Abbau aufgeführt.

Fettgedruckte Verbindungen liegen in wesentlich höherer Konzentration vor als nicht fettgedruckte.

„Sultin“ = 2-Hydroxy-biphenyl-2'-sulfinsäure- δ -sultin

identifizierte Abbauprodukte			
Edukte	Photoabbau extrahierbare Abbauprodukte	bakterieller Abbau (Fedorak et al. [81,183,184])	Photoabbau nichtextrahierbare Abbauprodukte
Dibenzothiophen (DBT)	DBT-sulfon „Sultin“ 2,3-Diformyl-BT 2-Formyl-BT-3-carbonsäure 3-Formyl-BT-2-carbonsäure BT-2,3-dicarbonsäure BT-2-carbonsäure BT-3-carbonsäure	2-Formyl-3-hydroxy-BT BT-2,3-chinon DBT-sulfoxid [89] DBT-sulfon [89]	Thiophen-tetracarbonsäure Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure Thiophen-2,3-dicarbonsäure Benzensulfonsäure 2-Sulfobenzoensäure
1-Methyl-DBT	1-Formyl-DBT 1-Methyl-DBT-sulfon „Methyl-Sultin“ 3-Acetyl-2-formyl-BT 3-Acetyl-BT-2-carbonsäure BT-2,3-dicarbonsäure BT-2-carbonsäure BT-3-carbonsäure 4-Methyl-BT-2-carbonsäure 4-Methyl-BT-3-carbonsäure 4-Methyl-BT-2,3-dicarbonsäure BT-2,3,4-tricarbonsäure	2-Formyl-3-Hydroxy- 4-methyl-BT 4-Methyl-BT-2,3-chinon Hydroxy-1-methyl-DBT 1-Hydroxymethyl-DBT 1-Methyl-DBT-sulfon	Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure Thiophen-2,3-dicarbonsäure 4-Acetyl-thiophen-2,3-dicarbonsäure Benzensulfonsäure 3-Toluensulfonsäure 2-Sulfobenzoensäure 2-Methyl-6-sulfobenzoensäure 3-Sulfo-terephthalsäure
2,6-Dimethyl-DBT	2-Formyl-6-methyl-DBT 6-Formyl-2-methyl-DBT 2,6-Dimethyl-DBT-sulfon „Dimethyl-Sultin“ 2,3-Diformyl-7-methyl-BT 2-Acetyl-3-formyl-5-methyl-BT 5-Methyl-BT-2,3-dicarbonsäure 7-Methyl-BT-2,3-dicarbonsäure 5-Methyl-BT-2-carbonsäure 5-Methyl-BT-3-carbonsäure 7-Methyl-BT-2-carbonsäure 7-Methyl-BT-3-carbonsäure	(2,8-Dimethyl-DBT als Edukt:) 5-Methyl-2,3-chinon 5-Methyl-BT-3-on 2-Hydroxy-5-methyl- BT-3-on	Thiophen-2,3,5-tricarbonsäure Thiophen-2,3-dicarbonsäure 5-Acetyl-thiophen-2,3-dicarbonsäure 4-Toluensulfonsäure 2-Toluensulfonsäure 3-Methyl-2-sulfobenzoensäure 5-Methyl-2-sulfobenzoensäure

18 Abkürzungen und Akronyme

AED	Atomemissionsdetektor	GC-MSD	HP 5970 Quadrupol MS
ATR-IR	Infrarot-Spektrometrie mit abgeschwächter Totalreflexion (<i>engl.</i> : attenuated total reflection)	GC-ITD	Varian Saturn 3 Ion Trap MS
BN[2,1- <i>d</i>]T	Benzo[<i>b</i>]naphtho[2,1- <i>d</i>]-thiophen	Gew.-%	Massenanteil in %
BT	Benzo[<i>b</i>]thiophen	HP1050	HPLC System 1050 von HP
CI	chemische Ionisierung (<i>engl.</i> : chemical ionisation)	HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (<i>engl.</i> : high performance liquid chromatography)
CIC	verbindungsunabhängige Kalibrierung oder <i>molarer Response</i> (<i>engl.</i> : compound independant calibration)	HPLC-DAD	Hochleistungsflüssigchromatographie mit Diodenarray-Detektor
δ	chemische Verschiebung in NMR-Spektren (ppm)	Huminstoffe	(=Huminsäuren) chinoide Polymere aus verwestem Holz
DAD	Dioden-Array-Detektor	ID	Innendurchmesser
DBT	Dibenzothiophen	IPC	Ionenpaarchromatographie
DC	Dünnschichtchromatographie	IR	Infrarot-Spektrometrie
DD-GC-FTIR	Gaschromatograph mit Nachsäulen-Kondensation und anschl. Infrarot-Spektrometrischem Detektor mit Fourier- Transformation (<i>engl.</i> : direct deposition gas chromatography/Fourier transform infrared spectrometry)	IUPAC	internationales Normierungsgremium für reine und angewandte Chemie (<i>engl.</i> : International Union of Pure and Applied Chemistry)
DMBT	Dimethyl-benzo[<i>b</i>]thiophen	LC-MS	Flüssigchromatographie mit massenselektiver Detektor
EBT	Ethyl-benzo[<i>b</i>]thiophen	<i>m/z</i>	Masse-Ladungsverhältnis
EI	Elektronenstoßionisierung (<i>engl.</i> : electron impact)	M^+	Molekülion
etc.	et cetera	μ	Masseneinheiten (<i>engl.</i> : mass unit)
FID	Flammenionisationsdetektor	min	Minute
FPD	Flammenphotometrischer Detektor	MBT	Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophen
GC	Gaschromatograph(ie)	MIP	mikrowelleninduziertes Plasma
GC-AED	Gaschromatograph mit Atomemissionsdetektor	MNNG	1-Methyl-3-nitro-1-nitroso-guanidin
GC-FID	HP 5890 II	MS	Massenspektrometer, massenselektiver Detektor
GC-MS	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor	NCI	negative chemische Ionisierung
		NMR	Kernresonanz
		OBT	Octyl-benzo[<i>b</i>]thiophen
		PAC	polycyclische aromatische Verbindungen
		PAH	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PANH	polycyclische aromatische Stickstoffheterocyclen	TIC	Gesamtionenstrom (<i>engl.</i> : total ion current)
PASH	polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen	TMBT	Tri- oder Tetramethylbenzo[<i>b</i>]thiophen
ppm	parts per million = 1 Millionstel	TMS	Tetramethylsilan
RG	Vorsäule in der GC (<i>engl.</i> : retention gap)	u. a.	unter anderem
RI	Retentionsindex	UV	Ultraviolett
RP18	mit Octadecyl modifiziertes Kieselgel	UV/VIS	ultraviolett/sichtbar
RP	Umkehrphase (<i>engl.</i> : reversed phase)	v/v	Volumenanteil
RT	Retentionszeit (<i>engl.</i> : retention time)	VWD	UV-spektrometrischer Detektor mit variabler Wellenlänge
Std.	Stunde	z. B.	zum Beispiel

19 Geräte

19.1 Belichtungsapparatur

UV-Lampe: Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler inkl. Tauch- und Kühlrohr, beide jeweils aus Quarzglas und DURAN® 50
Typ TQ 150, 150 W
Produktbereich Original Hanau, Heraeus GmbH

Rührer: Magnetrührer IKA-Combimag RCT, Janke & Kunkel KG

pH-Meter: Typ 520, Knick, Elektronische Messgeräte

pH-Elektrode: Metrohm AG

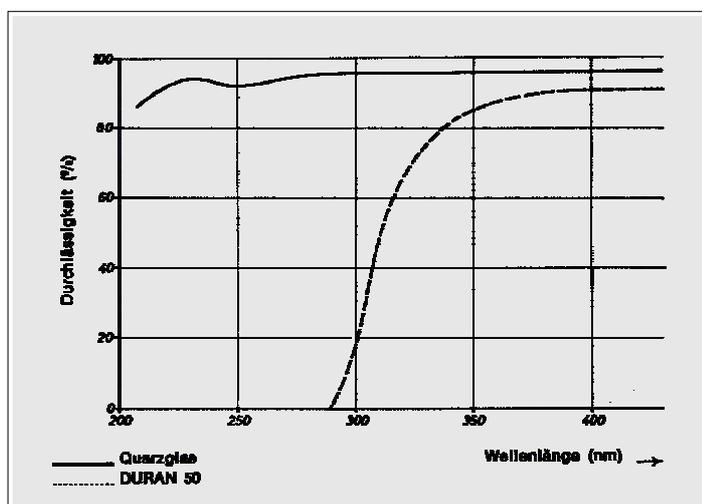


Abbildung 19.1 Durchlässigkeit der Tauchrohre aus Quarzglas und DURAN® 50 im Vergleich [240]

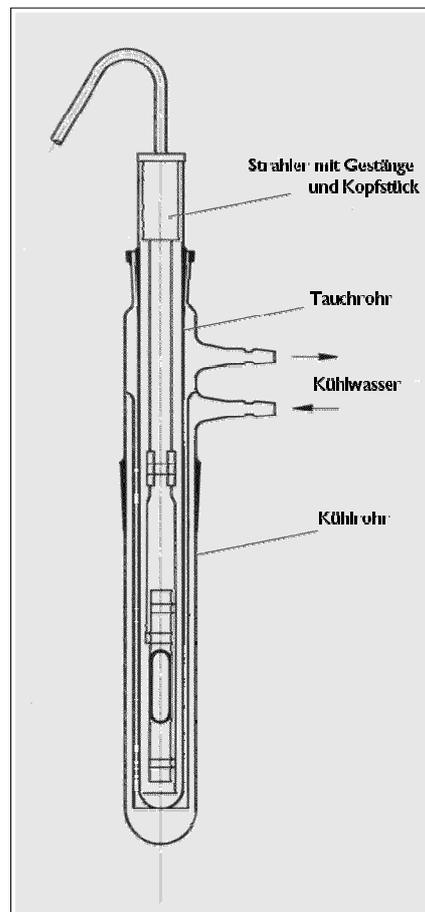


Abbildung 19.2 TQ 150 mit Tauch- und Kühlrohr [240]

19.2 Aufarbeitung

Rotationsverdampfer : Rotavapor RE 121 mit thermostatisiertem Wärmebad, Büchi Labortechnik GmbH

Vakuumerzeugung: Wasserstrahlpumpe mit Vacuum Controller B-721, Büchi Labortechnik GmbH

Darstellung von Diazomethan: MNNG-Diazomethan Kit Z 10,100-1 Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, USA

19.3 Dünnschichtchromatographie

UV-Lampe: Quecksilberdampf-Niederdruck-UV-Lampe, 254 nm, 8 W, Typ MinUVIS, DESAGA

19.4 Gaschromatographen

19.4.1 GC-FID/FPD

System:	Pye Unicam GC-FID/FPD
Gaschromatograph:	PU 4500 Chromatograph, Pye Unicam, Philips
Injektor:	Split-Splitless-Injektor nach Grob [283], Originalinjektor Philips ohne Glas-Insert ¹ Carlo Erba-Injektor (aus Fractovap 2101 AC) mit silanisiertem Insert (s.u.) Splitless-Zeit 40-60 s, Split-Verhältnis 1:20, Temperatur 250 °C
Vorsäule:	Leersäule, 7 m * 0,32 mm ID, verbunden mit Trennsäule durch Press-Tight-Connector, Restek
Trennsäule:	DB-1701, 30 m * 0,25 mm ID, 0,2 µm Filmdicke, J&W mittelpolar, chemisch gebundene Phase mit 7 % Cyanopropyl-, 7 % Phenyl-, 1 % Vinyl- und 85 % Methylpolysiloxan
Säulensplit:	All-Glass Stream Splitting System, Seekamp GmbH [284] Splitverhältnis auf die beiden Detektoren 1:1
Ofenprogramm:	2 min bei 60 °C, mit 4 °C/min auf 250 °C, 10 min bei 250 °C
Detektoren:	Flammenionisationsdetektor Brenngas H ₂ 20 mL/min, Luft 200 mL/min, Temperatur 250 °C Flammenphotometrischer Detektor mit 396 nm Filter (schwefelselektiv) Brenngas H ₂ 30 mL/min, synthetische Luft 30 mL/min, Temperatur 250 °C
mobile Phase:	H ₂ , 1,0 - 1,5 mL/min (80 °C)
Make-Up-Gas:	N ₂ , 3,0 mL/min
Schreiber:	Servogor 220, 2-Kanalschreiber, BBC Goerz
Integrator:	SP4100 Computing Integrator, Spectra-Physics mit selbsterstelltem BASIC-Programm zur Dokumentation jeder einzelnen Injektion (GC-Parameter, Probenbezeichnung etc.)

Vorschrift zur Silanisierung von Glas-Inserts [285]:

1. Inserts mit konz. Salzsäure unter Rückfluss auskochen (ca. 5 Std.)
2. Inserts mit dest. Wasser - Aceton - Hexan (in dieser Reihenfolge) waschen
3. je ein Insert in einem Zentrifugenglas mit 10 mL Hexan und 5 Tropfen Octamethylcyclotetrasiloxan versetzen
4. Zentrifugenglas mit Insert für eine Stunde ins Ultraschallbad stellen
5. Lösung abdekantieren
6. Inserts für ca. 20 min in den Trockenschrank bei 80 °C
7. Zentrifugenglas verschließen (Schliffstopfen evtl. mit PTFE-Einsatz abdichten), in Aluminium-Folie einwickeln und 24 Std. bei 400 °C halten
8. Inserts vor Gebrauch gut mit Hexan spülen

¹ Insert = Verdampferföhrchen im Injektor

Säulensplitter [284]:

Durch Einbau eines Säulensplitters (Abbildung 19.3) am Trennsäulenausgang können am GC-FID/FPD beide Detektoren simultan betrieben werden. Der Trägergasstrom wird dabei im Verhältnis 1:1 geteilt. Das verwendete Split-System ist praktisch totvolumenfrei, da es permanent von Make-Up-Gas¹ durchspült wird. Der Splitter erwies sich zumindest bei Verwendung von Wasserstoff-Trägergas als problematisch, weil die Abdichtung am Glaskörper unzureichend war. Stärkeres Anziehen der Dichtungsschraube führte mehrfach zum Bruch des Glasteils.

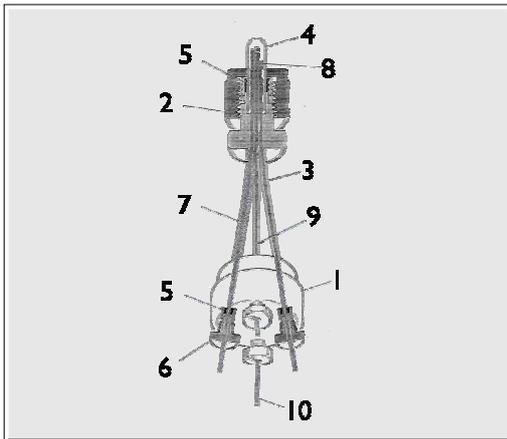


Abbildung 19.3

Schematische Darstellung des Splitter-Systems [284]:

- 1,2 - Körper aus rostfreiem Stahl
- 3 - vier Metallkapillaren zur Aufnahme der Kapillaren
- 4 - halbseitig geschlossene Röhre aus silanisierendem PYREX®-Glas
- 5 - Graphit-Dichtungen (engl.: Ferrules)
- 6 - Nuss aus rostfreiem Stahl
- 7 - Zuleitung der analytischen Trennsäule
- 8 - Make-Up-Gas Zuleitung
- 9, 10 - Ableitungen zu den Detektoren
- 7-10 - Fused Silica Kapillaren

Funktionsprinzip der verwendeten Detektoren: siehe [286]

Aufbau des verwendeten flammenphotometrischen Detektors:

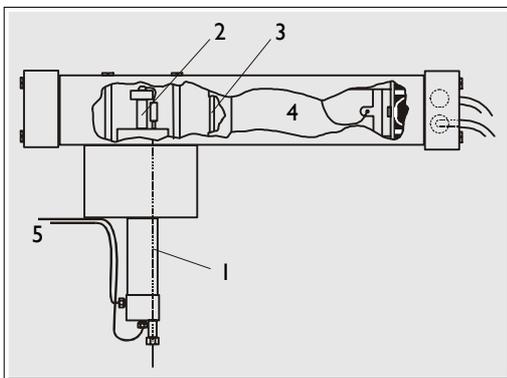


Abbildung 19.4

Flammenphotometrischer Detektor von Philips [287]

- 1 - Kapillare
- 2 - Flamme
- 3 - 396 nm Filter
- 4 - Photomultiplier
- 5 - Brenngas Zuleitungen

Beim FPD ist das gebildete Signal der Schwefelkonzentration **nicht** proportional, weil die signalerzeugende Spezies diatomar ist [166,168]:

$$I_{S_2} = I_0 \cdot c_s^n \quad (19.1)$$

I_{S_2} Intensität der Lichtemission des S_2 -Moleküls

I_0, n empirische Konstanten

c_s Konzentration der S-Atome

¹ Make-Up-Gas: wird an entsprechender Stelle (z.B. im Detektor) zusätzlich zum Trägergas verwendet

I_0 und n variieren durch eine Vielzahl von Einflüssen, wie zum Beispiel der Temperatur der Flamme, der Geometrie des Detektors oder den Gasflüssen von Trägergas und Brenngas. Sie hängen zudem von der Konzentration und Art des Analyten ab, der Response ist also oft verbindungsabhängig [288]. n nimmt im Idealfall den Wert 2 an (siehe Abbildung 19.5).

Die Lichtemission wird auch stark von koeluiierenden, schwefelfreien Verbindungen beeinflusst [166]. Diesen Effekt bezeichnet man als Quenching: Durch Stöße mit Molekülfragmenten von Begleitkomponenten geben angeregte S_2 -Moleküle ihre Anregungsenergie **ohne** Lichtemission ab [286]. All diese Besonderheiten des FPD erschweren die Quantifizierung. Er liefert jedoch ein qualitatives Bild der schwefelhaltigen Verbindungen einer Probe („Schwefel-Spur“). Durch die gleichzeitige Ausgabe des FID-Signals fungiert er in unserem Fall praktisch als binärer Indikator: Sein Signal erlaubt die Unterscheidung, ob die vom FID angezeigte Verbindung Schwefel enthält oder nicht.

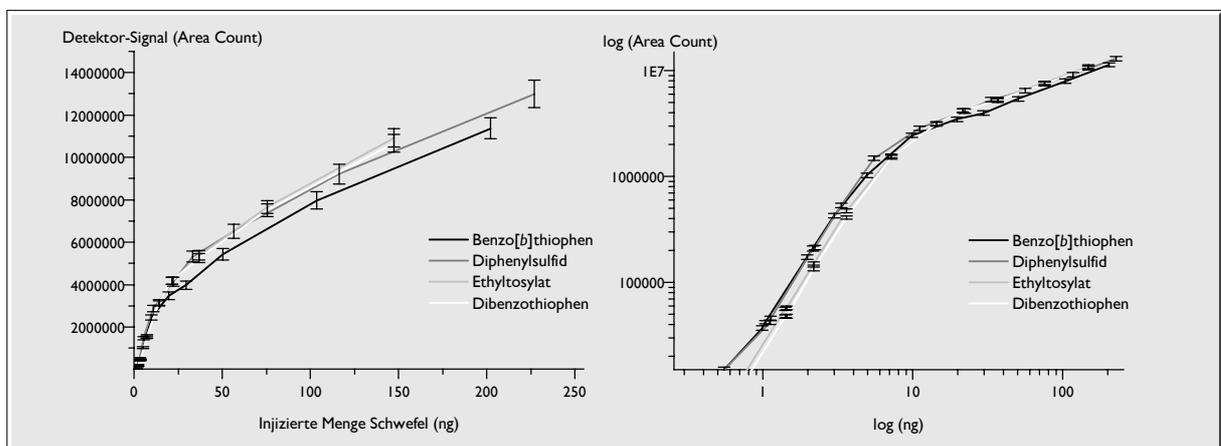


Abbildung 19.5 FPD-Response in Abhängigkeit von der Verbindung; rechts: Bestimmung von n

Zur Ermittlung von n wird zusätzlich eine doppelt logarithmische Auftragung abgebildet (rechts): n entspricht dann der Geradensteigung. Alle vier Verbindungen zeigen ein ähnliches Responseverhalten. Unterhalb 10 ng Schwefel ergibt sich eine Steigung von knapp 2. Oberhalb von 10 ng ist sie aufgrund von Quenching-Effekten deutlich geringer (0,5). Unter 1 ng divergieren die Kalibrierkurven der einzelnen Verbindungen, die Nachweisgrenzen sind also von der Molekülstruktur abhängig. (Die Mengenangaben beziehen sich auf die injizierte Menge Schwefel. Am FPD kommt davon wegen des Säulensplits von 1:1 und der Splitless-Injektion im Idealfall nur die Hälfte an).

19.4.2 GC-FID

System: Hewlett-Packard GC-FID

Gaschromatograph: HP 5890 II, Hewlett-Packard

Injektor: Split-Splitless-Injektor mit septumlosem JADE-Aufsatz (Dichtung erfolgt durch magnetisch angepreßte Stahlkugel in einem Saphirsitz), Analyt röhrenförmiges, silanisieretes Insert (HP) mit silanisierter Glaswolle, Aldrich Splitless-Zeit 70 s, Split-Verhältnis 1:15, Temperatur 250 °C elektronische Druckregelung EPC

Spritze: speziell geschliffene Nadel für JADE-Ventil, 5 μ L, SGE

Vorsäule: Leersäule, 5 m * 0,25 mm ID, verbunden mit Trennsäule durch Press-Tight-Connector, Restek

Trennsäule:	HP-1 , 25 m * 0,25 mm ID, 0,17 µm Filmdicke, Hewlett-Packard unpolar, chemisch gebundene Phase mit 100 % Methylpolysiloxan, HP-5, 25 m * 0,25 mm ID, 0,17 µm Filmdicke, Hewlett-Packard unpolar, chemisch gebundene Phase mit 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan
Ofenprogramm:	2 min bei 60 °C, mit 4 °C/min auf 250 °C, 10 min bei 250 °C
Detektor:	Flammenionisationsdetektor Brenngas H ₂ 30 mL/min, Luft 300 mL/min , Temperatur 250 °C
mobile Phase:	He oder H ₂ , mit EPC auf konstanten Fluss [289]: 40 cm/s; ca. 1,5 mL/min
Integrator:	HP 3365 II <i>Chemstation</i> DOS-Serie Rev. A.03.11 bzw. A.03.21 <i>Windows 3.x</i> basierendes System, Microsoft

Datenübertragung:

Die HP *Chemstation* A.03.xx ist nicht in der Lage, Chromatogramme in einer Form zu exportieren, die beispielsweise von einem Textverarbeitungsprogramm übernommen werden kann. Lediglich die Ausgabe auf Papier wird unterstützt. Für die vorliegende Arbeit mussten Möglichkeiten gefunden werden, computertaugliche grafische Darstellungen zu erhalten. Erst damit konnten Chromatogramme unterschiedlicher Herkunft (GC-AED, GC-FID, GC-MSD, GC-ITD, HPLC) in einheitlicher Form präsentiert werden.

- In einem ersten Verfahren wurden die Chromatogramme in Form sog. ASCII-Daten exportiert: diese tabellarischen x-y-Werte können dann unter Verwendung eines Datenauswerteprogramms (*ORIGIN* [290]) dargestellt werden. Solche ASCII-Daten lassen sich in der HP *Chemstation* A.03.xx mit Hilfe des TABULATE-Befehles erzeugen:

Ausgabe Chromatogramm: **TAB , "NAME.DAT", register**

Die dabei erstellte Datei NAME.DAT enthält drei Doppelspalten mit Zeit- und Intensitätswerten, die unter Anwendung eines Worksheet-Skripts in *ORIGIN* eingelesen und zu einer einfachen doppelspaltigen Wertetabelle modifiziert werden können (siehe GC-MSD Datenübertragung).

- Ein weiteres Verfahren war möglich, als für die HPLC eine neuere HP *Chemstation* Rev. 4.xx zur Verfügung stand, die auch in der Lage war, Chromatogramme grafisch mit anderen Programmen auszutauschen. Leider kann diese Software die GC-FID-Dateien nicht standardmäßig importieren: Diese Funktion ist in der LC-Version deaktiviert und steht nur in der GC-Version zur Verfügung. Durch entsprechende Modifikation der Datei **FDAMENU.MAC** (im Verzeichnis **HPCHEM\CORE**) kann diese Deaktivierung umgangen werden. Dazu müssen folgende Zeilen gelöscht werden:

```
if mod(TabHdrVal(_Config[1], "Features", "ImportMenuItems"),2) = 1
```

und das darauf folgende

```
endif
```

Anschließend können die GC-FID-Dateien mit **FILE - IMPORT FILE... - GC FID FILE** unter Angabe des Ausgangs- und Zielverzeichnisses in ein für die HPLC-*Chemstation* (Rev. 4.xx oder älter) lesbares Format konvertiert werden. Danach werden diese Dateien wie „normale“ HPLC-Dateien geöffnet, überlagert und integriert.

- Alternativ zur eben beschriebenen Methode können die GC-FID-Dateien auch manuell in das Format der HP *Chemstation* konvertiert werden: dazu muss der Dateiname der Ausgangs-Datei als Verzeichnisnamen verwendet werden, die Datei selbst kommt in dieses Verzeichnis und wird in FIDIA.CH umbenannt.

19.4.3 GC-AED

System: Hewlett-Packard GC-AED

Gaschromatograph: HP 5890 II, Hewlett-Packard

Injektor: Split-Splitless-Injektor mit septumlosem JADE-Aufsatz (Dichtung erfolgt durch magnetisch angepreßte Stahlkugel in einen Saphirsitz), Analyt röhrenförmiges, silanisieretes Insert (HP) mit silanisierter Glaswolle, Aldrich Splitless-Zeit 1,1 min, Split-Verhältnis 1:15, Temperatur 250 °C teilweise mit automatischem Probengeber HP 7673 On-Column-Injektor¹, über Ofenraum beheizt

Spritze: mit speziell geschliffener Nadel für JADE-Ventil, SGE mit Fused-Silica-Kapillare für On-Column-Aufgabe, Hamilton

Vorsäule: Leersäule, 5 m * 0,25 mm ID, verbunden mit Trennsäule durch Press-Tight-Connector, Restek

Trennsäule: HP-1, 25 m * 0,25 mm ID, 0,17 µm Filmdicke, Hewlett Packard unpolar, chemisch gebundene Phase mit 100 % Methylpolysiloxan
HP-5, 25 m * 0,25 mm ID, 0,17 µm Filmdicke, Hewlett Packard unpolar, chemisch gebundene Phase mit 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan

Ofenprogramm: 2 min bei 60 °C, mit 4 °C/min auf 250 °C, 10 min bei 250 °C

Transfersäule: Leersäule, 5 m * 0,32 mm ID, verbunden mit Trennsäule durch einen im Ofenraum vorhandenes T-Stück mit integrierter Make-Up-Gaszuführung (siehe Doppelpeak-Phänomen): 30 mL/min He; Transferline-Temperatur: 275-300 °C

Detektor: Atomemissionsdetektor HP 5921 A, Hewlett Packard
Make-Up-Gasstrom He 45 mL/min,
Spektrometerfensterspülstrom He 30 mL/min
Spektrometerspülstrom N₂ 1,8 L/min, Scavengergase H₂ 4,2 bar, O₂ 3,5 bar
Solvent-Vent 5-7 min, Cavity-Temperatur 275-300 °C
Detektionswellenlänge: Kohlenstoff 193 nm, Schwefel 181 nm

mobile Phase: He, 40 cm/s (ca. 1,5 mL/min)

Integrator: HP 9000/300 mit HP *Chemstation* Pascal-Serie Rev. A.01.10

Bestimmung der optimalen Injektor-Splitless-Zeit:

Bei der Splitless-Injektion ist der Splitausgang während der Injektion geschlossen, damit die Probe weitgehend komplett auf die Säule gelangt. Sie wird dann am Säulenbeginn mit dem Lösungsmittel rekondensiert und unter Ausnutzung des Solventeffekts in einer schmalen Startbande erneut verdampft. Bei einer schnellen Injektion, wie sie der automatische Probengeber HP 7673 durchführt,

¹ Nur mit einem On-Column-Injektor oder Kaltaufgabesystem können Benzo[b]thiophen-sulfoxide problemlos nachgewiesen werden. In heißen Split-Splitless-Injektoren erfolgt teilweise Disproportionierung in Benzo[b]thiophen und -sulfon [185]

kommt es zu einer großen Lösungsmittel-Dampf Wolke und einer starken Druckerhöhung. Das Lösungsmittel breitet sich im gesamten Injektor aus und schlägt evtl. sogar in seine Gasleitungen zurück. Damit diese Totvolumina gespült werden, öffnet man nach einer bestimmten Zeit den Split-Ausgang. Dies sollte jedoch erst dann erfolgen, wenn die Probe beinahe vollständig auf die Säule überführt wurde. Aus Abbildung 19.6 ist ersichtlich, dass dies nach 70 s der Fall ist: Eine Zeitverlängerung bringt kaum mehr eine Zunahme, eine Verkürzung jedoch eine drastische Abnahme der Analytmenge auf der Säule.

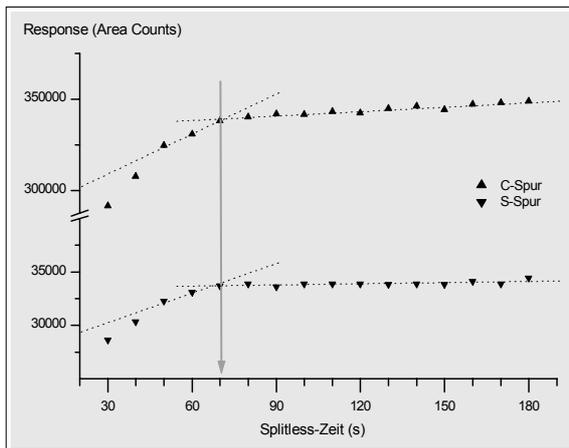


Abbildung 19.6 Response gegen Splitless-Zeit
 Mit dem HP 7673 wurden jeweils 5 ng Benzo[b]-thiophen in 1 μ L Toluol bei unterschiedlichen Splitless-Zeiten injiziert.
 Temperaturprogramm:
 60 °C – 2 min – 4 °C/min – 100 °C
 Splitless-Zeiten von 30 – 180 s
 jeweils 3 Injektionen gemittelt

Funktionsprinzip des Detektors:

Beim GC-AED werden die Analyten nach Verlassen der Trennsäule in einem mikrowelleninduzierten Heliumplasma atomisiert. Die Atome werden zudem elektronisch angeregt, wobei diese Anregungsenergie in Form von Licht mit elementspezifischen Wellenlängen abgegeben wird. Es handelt sich also um einen Gaschromatographen mit einem Atomemissions-Spektrometer als Detektor. Man erhält auf diese Weise elementselektive Chromatogramme der Probe (Kohlenstoff-Spur, Schwefel-Spur, etc.). Wenn man Polychromator-Systeme mit Diodenarrays verwendet, entsteht ein Multielement-Detektor, bei dem mehrere Elemente simultan bestimmt werden können. Die relativen Intensitäten verschiedener Spuren einer Verbindung geben Auskunft über die Elementverhältnisse im Molekül. Der AED erlaubt mit gewissen Einschränkungen [191] eine verbindungsunabhängige Kalibrierung (CIC) [227]. Dadurch lässt sich beispielsweise auch der Gesamtschwefelgehalt einer Kraftstoff-Probe gaschromatographisch ermitteln [292]. Unter Einbeziehung mehrerer Elementspuren und gegebenenfalls eines GC-MS-Systems wird außerdem die Abschätzung der Summenformeln einzelner Verbindungen möglich [293].

Informationen zum Plasma und den dort vorherrschenden Temperaturen finden sich unter [294,295], Anregungsmechanismen für die Analytmoleküle werden in [294,296] diskutiert.

Aufbau des Detektors [224,225]:

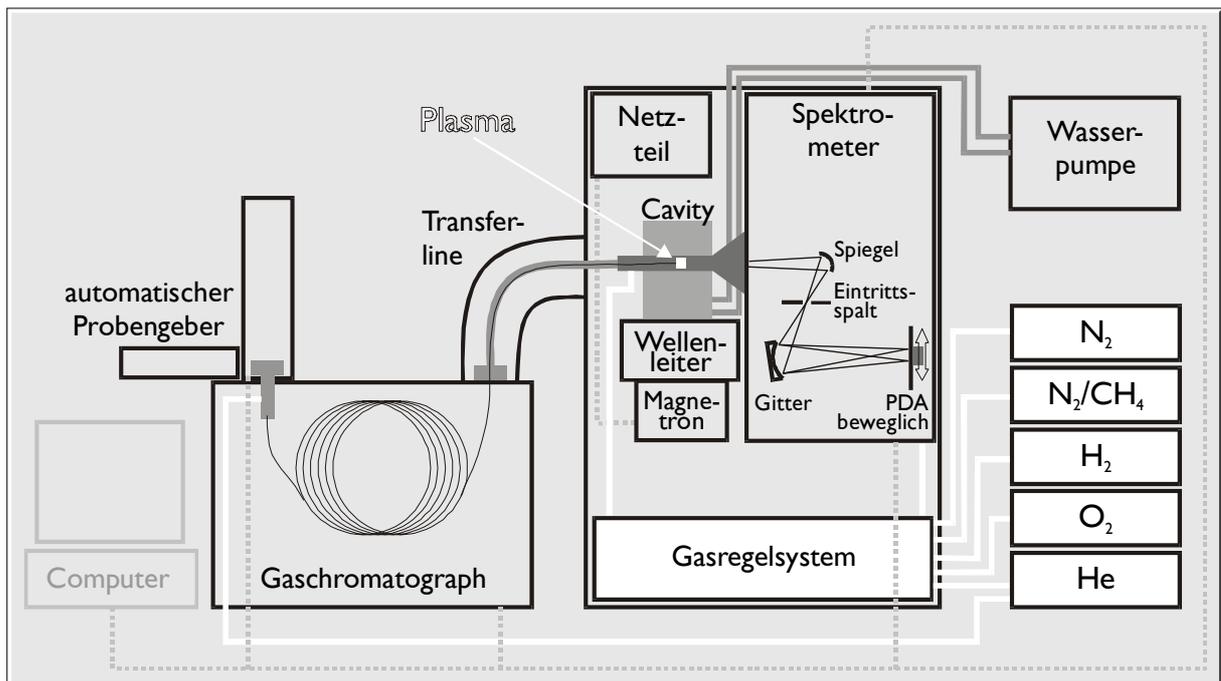


Abbildung 19.7 Schematischer Aufbau des GC-AED von Hewlett-Packard

Zur Bildung eines mikrowelleninduzierten Plasmas benötigt man folgende Komponenten:

- **Magnetron** zur Erzeugung der Mikrowellen (hier: von einem Mikrowellenofen, Panasonic)
- **Wellenleiter** (meist ein Hohlleiter) zur Einkopplung der Mikrowellen in den Plasmaraum
- **Hohlraum-Resonator** (engl.: Cavity) zur Fokussierung der Mikrowellen auf die Anregungszone. Beim AED handelt es sich um eine modifizierte *Beenakker Cavity* [296]: die sog. *Reentrant Cavity* [224]. Die Modifikationen bewirken ein sehr stabiles Plasma, auch ohne Abstimmeelemente.
- **Plasmaröhrchen**: Das Plasma befindet sich in einem 42 mm langen "fused silica" Kapillarstück (1 mm ID), dessen Polyimidfilm zur Stabilität beiträgt. Letzterer wird zur Verringerung von Blindwerten in Plasmanähe abgebrannt.

In der Peripherie sind weitere Bauteile unabdingbar:

- **Wasserpumpe**: Zur Kühlung des Plasmaröhrchens dient ein auf ca. 60 °C thermostatisiertes Wasser, das durch zwei Pumpen mit einem Fluss von 4 L/min zirkuliert. Diese Kühlung erhöht die Lebensdauer des Röhrchens (auf ca. 4-8 Wochen) und verringert den Blindwert bei einer siliziumselektiven Detektion.
- **Netzteil**: Zur Versorgung des Magnetrons werden 3600 V Gleichspannung benötigt, außerdem eine Wechselspannung mit 60 Hz, 10 A und 3,5 V für das Filament (Heizdraht).
- **Transferline**: Die Cavity ist nicht direkt auf dem Detektorheizblock des Gaschromatographen angebracht, sondern zusammen mit den anderen Komponenten in einem separaten Gehäuse. Sie wird deshalb mit dem Gaschromatographen über eine beheizbare Transferline verbunden. Ihre Temperatur sollte mindestens 10 °C über der Säulenendtemperatur liegen, um ein Kondensieren

des Säuleneluats zu verhindern. Die Trennsäule wird durch die Transferline bis in die Cavity geschoben und endet 1 - 2 cm vor dem Plasma.

Mit dem Gasregelsystem kann eine Umlenkung des Plasma-Gases erzwungen werden, solange das Lösungsmittel eluiert (sog. „Solvent-Vent“). Es wäre sonst instabil und würde evtl. gelöscht. Das Plasma wird in dieser Zeit vom Spülgas des Spektrometerfensters unterhalten. Daneben gestattet das Gasregelsystem die Justage weiterer zum Betrieb notwendiger Gase:

- **Scavengergase** erhöhen die Selektivität und die Nachweisstärke und verbessern die Peakform.
 O_2 verhindert Kohlenstoffablagerungen an der relativ kühlen Oberfläche des Plasmaröhrchens, die zu einer Verschlechterung der Signalform führen.
 H_2 wird für Elemente benötigt, die stabile Oxide bilden.
10 % CH_4 in N_2 ist für eine sauerstoffselektive Detektion unerlässlich.
- N_2 wird zur Spülung des Spektrometers verwendet, um eine UV-Absorption durch Luftsauerstoff zu verhindern.
- **He** dient als Plasmagas und zur Spülung des Spektrometerfensters.

Die Cavity ist vom Spektrometer lediglich durch ein Eintrittsfenster getrennt, sodass auf die Verwendung von vor allem im UV-Bereich problematischen Lichtleitern verzichtet werden kann. Eine Reihe andere optischer Komponenten ist jedoch unverzichtbar:

- Ein **Spiegel** lenkt das austretende Licht des Plasmas auf den
- **Eintrittsspalt**, der es auf ein
- konkaves, **holographisches Gitter** fokussiert. Dort wird es spektral zerlegt und auf ein, in der Brennebene des Gitters verschiebbares
- **Photo-Dioden-Array** (PDA) geworfen. Die besondere Bauform des Gitters ermöglicht eine scharfe Abbildung des Spalts im gesamten vom Array erfassbaren Bereich. Das Array wird verschiebbar montiert, damit es trotz seiner geringen Breite (ca. 200 Dioden) einen sehr großen Wellenlängenbereich (160-800 nm) bei einer ausreichend hohen Auflösung abdecken kann. Die Verwendung eines PDA hat unerreichte Vorteile: Es können mehrere Elemente gleichzeitig detektiert werden, sofern ihre Emissionslinien innerhalb des abgedeckten Bereichs von 50 nm liegen. Außerdem wird es damit möglich, den Untergrund zu beiden Seiten der Linie simultan zu erfassen. Durch Untergrundsubtraktion kann eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und der Selektivität erreicht werden. Nicht zuletzt ermöglicht es die Erzeugung 3-dimensionaler Chromatogramme, wie sie aus der HPLC mit DAD bekannt sind.

Das ganze System wird von einem **Computer** überwacht und gesteuert:

- Gaschromatograph: Vordruck, Ofen-, Injektor- und Detektorblock-Temperatur, Split-Ventil-Zeit
- Detektor: Transferline- und Cavity-Temperatur, Solvent-Vent-Zeit, Scavengergase an/aus, Plasma an/aus

- Spektrometer: Schrittmotorsteuerung der PDA-Verschiebung

Mit dem AED lassen sich prinzipiell alle Elemente außer Helium nachweisen, die erzielten Nachweisgrenzen und Selektivitäten unterscheiden sich jedoch drastisch voneinander.

Doppelpeak-Phänomen:

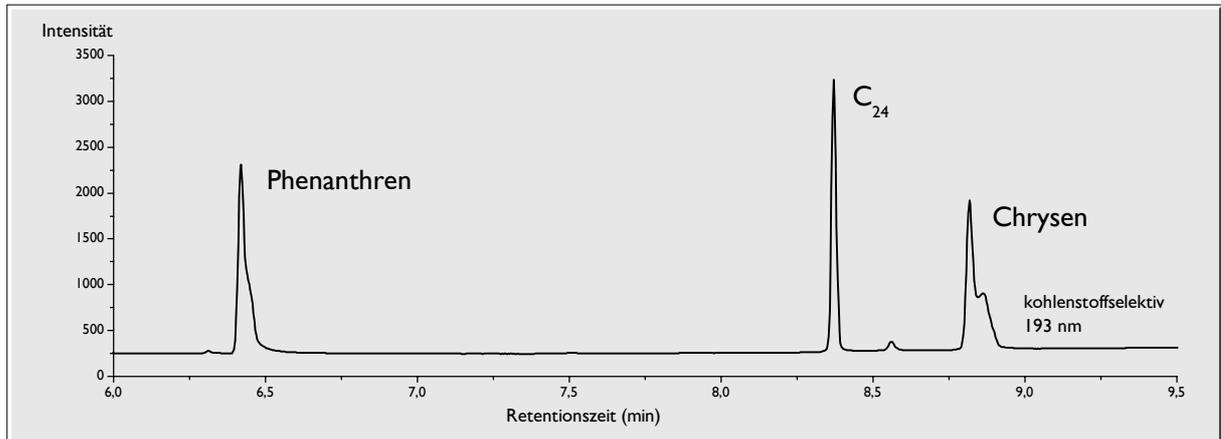


Abbildung 19.8 Beispiel für Peaksplitting von Phenanthren und Chrysen

GC-Bedingungen: On-Column; Retention Gap; 60 °C – 4 min – 30 °C/min – 300 °C; Detektor 300 °C

Während der Verwendung des GC-AED tauchte folgendes Problem auf: Aromatische Verbindungen zeigten ein Peaksplitting (siehe Abbildung 19.8), die Verbindungen erschienen also in Form eines Doppelpeaks im Chromatogramm. Dabei war der nachlaufende Peak immer kleiner als der Hauptpeak. Solche Formen wurden bei PAH und PASH beobachtet, jedoch nicht bei Alkanen. Durch dieses Phänomen wird eine Quantifizierung durch Flächenintegration äußerst erschwert, meist sogar falsch. Auch die Identifizierung über Retentionszeiten gelingt unter Umständen nicht mehr und schließlich nimmt die Nachweisstärke ab, weil eine Peakverbreiterung eintritt.

Folgende Versuchsreihe sollte helfen, die Ursache des Problems zu ergründen:

Eine Lösung mit Hexadecan (C16), Tetracosan (C24), Phenanthren und Chrysen in Toluol wurde mindestens zweimal unter bestimmten Bedingungen injiziert ("Rule of Two" [297]). Anschließend wurde jeweils ein einzelner Parameter des chromatographischen Systems geändert ("Rule of One") und erneut injiziert.

1. automatische und manuelle Injektion im Split-Modus (1:100), um Injektoreinflüsse auszuschalten: dies gewährleistet sehr schmale Startbanden; danach im Splitless-Modus mit Vorsäule (engl.: Retention Gap): dadurch müssten aufgrund des Solventeffektes sehr schmale, ungesplittete Startbanden erzielt werden; zuletzt wurde ein On-Column-Injektor verwendet und manuell injiziert:
in keinem Fall Verbesserung der Peakform bei den Aromaten, die der Alkane ist sehr gut
2. Variation der Eindringtiefe des Säulenendes in das Plasmaröhrchen: ± 2 und ± 4 mm gegenüber den spezifizierten Werten: keine Verbesserung

3. Variation der Transferline- und Cavity-Temperatur: 260 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C; brachte eine leichte Verbesserung: z. B. beim Chrysen kein Doppelpeak mehr, sondern eine Schulter. Aber: Eine Erniedrigung auf 200 °C und 150 °C bedingte deutlich stärkeres Peaksplitting, sogar schon beim Phenanthren.
4. Variation der Gasflüsse von Scavengergasen: ohne positiven Einfluss, ebenso wie das Verschließen des Ferrule-Purge-Vents. Erhöhter Make-Up-Gas-Fluss reduzierte das Peaksplitting zur Schulter. Dabei nahm der Response etwas ab.
5. Wechsel vom Quarz-Plasmaröhrchen zu einem aus Saphir: ebenfalls erfolglos

Nach diesen Versuchen war sicher gestellt, dass der Injektor nicht die Ursache des Problems sein konnte. Übrig blieben ein Problem auf der Trennsäule und der Detektor. Zur Eingrenzung wurde in den Gaschromatographen des AED der FID aus dem GC-FID eingebaut.

6. Detektorwechsel vom AED zum FID: sofortiges Verschwinden der Doppelpeaks. Diese konnten mit FID auch unter verschiedensten Bedingungen (Detektor-Temperatur, Split-, Splitlos-Injektion) nicht simuliert werden. Damit war klar: die Ursache der Doppelpeaks war kein Injektor- oder Trennsäulen-Problem, sondern lag am Detektor.
7. Detektorwechsel vom FID zum AED: Doppelpeaks waren wieder vorhanden
8. sorgfältige Reinigung aller AED-Komponenten, die mit dem Eluat in Kontakt kommen: noch immer Doppelpeaks

Das Peaksplitting trat bei den PASH nicht nur in der Kohlenstoff-Spur, sondern auch in der Schwefel-Spur auf. Das war ein Indiz dafür, dass die Ursache des Problems **vor** der Atomisierung im Plasma stattfinden musste. Da nur PAC dieses Verhalten zeigten, Alkane jedoch nicht, wurde angenommen, dass eine Adsorption am Plasmaröhrchen stattfinden musste. Bei einer probeweise durchgeführten starken Erhöhung des Trägergasflusses zeigten die PAC-Peaks tatsächlich ein wesentlich geringeres Peaksplitting. Allerdings war diese Vorgehensweise nicht praktikabel, da die Chromatographie auf der Trennsäule drastisch verschlechtert wird. Die Lösung konnte deshalb nur lauten: Zufuhr von Make-Up-Gas **nach** der Trennsäule und **vor** der Cavity. Im Gaschromatograph des AED war eine entsprechende Vorrichtung (T-Stück) bereits eingebaut, jedoch bis dato nicht verwendet worden. Ursprünglich sollte sie nach Angaben des Herstellers dazu benutzt werden, um chemisch unvollständig oder nicht gebundene Trennsäulen mit eine Transferline-Leersäule koppeln zu können. Bei diesem T-Stück (Abbildung 19.9) wird das Ende der Trennsäule **in** die Transferline-Kapillare gesteckt und mit Make-Up-Gas umspült. Diese Zuleitung ist noch innerhalb des GC-Ofens, sodass das Make-Up-Gas auf Ofentemperatur erwärmt wird. Sehr hoher Make-Up-Gasfluss verringerte den Response nur wenig, deshalb wurden an dieser Stelle bis zu 30 mL He (0,3 bar Vordruck) problemlos eingespeist. Gleichzeitig wurde der Plasmagasfluss im AED etwas reduziert. Bei Verwendung dieser zusätzlichen Gaseinspeisung konnte die Bildung von Doppelpeaks vollständig unterdrückt werden.

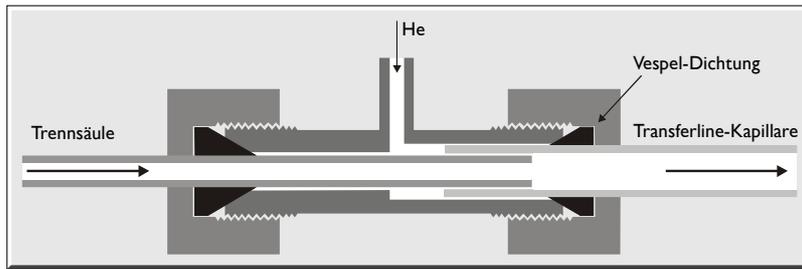


Abbildung 19.9
T-Stück im Ofenraum des
Gaschromatographen
für zusätzliche
Make-Up-Gaszuleitung

Andere AED-Benutzer bestätigten später dieses Doppelpeak-Phänomen. So wurde ein Peaksplitting bei hochsiedenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Stickstoffheterocyclen beobachtet [298]. Zur Ursache meinten die Autoren, dass eine Adsorption im Plasmaröhrchen eher unwahrscheinlich sei. Vielmehr läge es an einer Kombination aus verringerter Temperatur im Plasmazentrum, den besonderen Strömungsverhältnissen um das Plasma und einer Abstoßung großer, elektronenreicher Moleküle vom Plasma (siehe Abbildung 19.10).

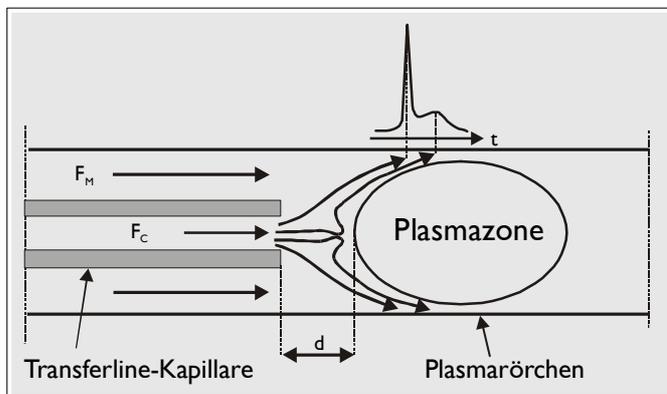


Abbildung 19.10 Schematische Darstellung
einer möglichen Ursache für die Bildung von
Doppelpeaks aufgrund der Strömungsverhält-
nisse im Plasmaröhrchen
oben: das resultierende Chromatogramm,
bedingt durch verzögerte Detektion mittig
eluiender Komponenten

F_M - Fluss von Make-Up- und Scavengergasen
 F_C - Trägergasfluss durch die Trennsäule
 d - Abstand des Trennsäulenendes vom
Rand des Plasmas

Ob dies tatsächlich zutrifft ist ungewiss, zumal, wenn man berücksichtigt, dass zwischen dem Peak und seinem Nachläufer ca. 5 s liegen. Das Eluat verlässt die Säule mit ca. 40 cm/s. Da das Plasmaröhrchen einen größeren Innendurchmesser hat, beträgt der Fluss im Plasma ungefähr 10 cm/s. Bei 5 s werden dabei also 50 cm Wegstrecke zurückgelegt: das Eluat müsste das Röhrchen also längst verlassen haben.

Die Beschreibung des Doppelpeak-Phänomens verdeutlicht, wie sinnvoll ein FID auf dem Gaschromatographen des AED wäre: Dadurch ließen sich Probleme am Gesamtsystem viel effizienter eingrenzen. Bei solch komplexen Geräten wie dem AED sollte die Anwesenheit eines zweiten, zuverlässigen Detektors eigentlich selbstverständlich sein.

Datenübertragung:

Die PASCAL-Chemstation des GC-AED HP 5921A ist geprägt durch eine geringe Arbeitsgeschwindigkeit, minimalen Auswertekomfort und ihre äußerst unproduktive „Singletask“-Fähigkeit. Letzteres bedeutet, dass man beispielsweise während der Aufnahme eines Chromatogramms keine Datenauswertung vornehmen kann. Auch das Überlagern mehrerer

Chromatogramme ist umständlich und zeitraubend. Außerdem können Chromatogramme nur auf Drucker oder Plotter ausgegeben werden, der Datenaustausch mit anderen Rechnern (unabdingbar für Grafiken in einer Textverarbeitung etc.) ist nicht vorgesehen. Nicht zuletzt deshalb wurde versucht, die Rohdaten des AED in eine komfortablere DOS-*Chemstation* (HPLC-Software Rev. 3.xx und höher) zu importieren. Aufgrund einer mangelhaften Dokumentation war die Programmierung mit erheblichem Aufwand verbunden. Die erstellten Makros¹ sind zu umfangreich, um sie im Rahmen dieser Arbeit abzubilden.

Tabelle 19.1 Makro auf der PASCAL-*Chemstation*

Name	Umfang in Programm zeilen	Beschreibung
TRANSFER.G	50	überträgt eine Liste von AED-Dateien mit 19200 baud an den Zielrechner. Dazu werden die Rohdaten ins ASCII-Format konvertiert: je nach Anzahl der Spuren handelt es sich dabei um 2- bis 5-spaltige Tabellen mit mehreren hunderttausend Zeilen, die jeweils einen Zeitwert (Abstand: 0,003 min) und die zugehörigen Intensitätswerte enthalten. Bei der Übertragung wird auf dem <i>Windows</i> -Rechner eine sehr große Text-Datei erzeugt. (Beide Rechnersysteme werden miteinander über ihre RS232-Schnittstellen seriell verbunden.)

Die HP *Chemstation*-Makros sind mit Hilfe der Statuszeile selbsterklärend. Sie werden über modifizierte Pull-Down-Menüs bedient. Neben den Makros zum Importieren und Öffnen der AED-Dateien wurden auch solche programmiert, die das Auswerten der Datenfiles erleichtern sollen. Darin angeforderte Parameter werden in der Methode gespeichert. Alle Makros sind beim Autor erhältlich, dürfen jedoch nur unter Angabe der Herkunft (© Bb) verwendet werden. Modifikationen sind erst nach entsprechender Erlaubnis gestattet.

Tabelle 19.2 Makros auf der DOS-*Chemstation*

Name	Umfang in Programm zeilen	Beschreibung
AEDIMP.MAC	450	mit AED - IMPORT AED FILES wird die große, übertragene Textdatei eingelesen, in die einzelnen Chromatogramme separiert und optional in drei verschiedenen Formaten gespeichert: <ul style="list-style-type: none"> - als platzsparende Datei im proprietären AED-Format (Erweiterung ".AED") - als AIA-Datei (standardisiertes Rohdaten-Dateiformat vieler Chromatographie-Software-Hersteller, zur Verwendung entsprechender Rohdaten in Software unterschiedlicher Herkunft) - als ASCII- Datei für den Import in ein Datenauswerteprogramm (<i>ORIGIN</i>)
MSDIMP.MAC	295	mit AED - IMPORT MSD FILES werden ASCII-Datei eingelesen, die vorher beim GC-MSD mit dem tab-Befehl erzeugt wurden; die importierten Daten werden ebenfalls im proprietären AED- oder im ASCII-Format gespeichert

¹ Makro = Aneinanderreihung einzelner Befehle zu einem Programm

Tabelle 19.2 Makros auf der DOS-Chemstation

Name	Umfang in Programm zeilen	Beschreibung
AEDOPEN.MAC	310	zum Laden und Überlagern der AED- oder MSD-Dateien: dies erfolgt durch Anklicken von AED - LOAD AED FILE... oder AED - OVERLAY AED FILE... Wichtige Parameter der Rohdaten-Datei wie Dateiname, Vialnummer, Sequenzzeile, Probenbezeichnung, Bemerkungen, Aufnahmedatum etc. werden übernommen, sodass die Datenintegrität sichergestellt ist. Alle Parameter werden im Report mitausgegeben, können bei Bedarf aber auch über AED - AED FILE INFO eingesehen werden. Mit AED - EDIT AED FILE INFO können Probenbezeichnung und Bemerkungen auch dauerhaft geändert werden. Außerdem ermöglicht AED - CONVERT AED TO AIA die Konvertierung von AED-Dateien ins AIA-Format.
AED2AIA.MAC	100	konvertiert eine Liste bereits erzeugter AED-Dateien ins AIA-Format
PEAKPERF.MAC	1470	zur Auswertung eines einzelnen Peaks im Chromatogramm: ermittelt Peakbreiten in verschiedenen Höhen, Symmetriefaktor, Selektivität und Auflösung zu vorherigem und nachfolgendem Peak, Bodenzahl der Säule etc.
TYPE.MAC	70	zur Ausgabe der Chromatogramme in Form von ASCII-Daten: als Ersatz für den nicht vorhandenen TABULATE-Befehl, zur grafischen Darstellung mit ORIGIN
TRANSFRM.MAC	75	passt die Retentionszeiten zweier Chromatogramme an: dabei werden in jedem Chromatogramm zwei Referenz-Retentionszeiten (Peaks) gewählt, die dann aufeinander gelegt werden: somit lassen sich geringfügige Verschiebungen in den Retentionszeiten (Säulenverkürzungen, anderer Fluss etc.) ausgleichen
ADJUST.MAC	600	modifiziert die Intensität und Retentionszeit einzelner Spuren linear, also in der Form $(ay+b)$ bzw. $(ct+d)$. a, b, c, d können für jede Spur getrennt angegeben werden: dies ermöglicht u.a. die quasi 3-dimensionale Darstellung der Abbau-Chromatogramme mit der Abbaupzeit als dritte Achse
DEL_OBJ.MAC	50	löscht einzelne Spuren eines mehrspurigen Chromatogramms: wichtig bei der Darstellung überlagerter Chromatogramme, um entsprechende Spuren direkt untereinander abbilden zu können

19.4.4 Gaschromatographen mit massenspektrometrischen Detektoren

19.4.4.1 Gerät I - GC-MSD

System: Hewlett-Packard 5970 GC-QuadMS

Gaschromatograph: HP 5890, Hewlett-Packard

Injektor: Split-Splitless-Injektor: Splitless-Zeit 70 s, Split-Verhältnis 1:15
Temperatur: 250 °C
On-Column-Injektor, über Ofenraum beheizt

Vorsäule: Leersäule, 5 m * 0,25 mm ID , verbunden mit Trennsäule durch Press-Tight-Connector, Restek

Trennsäule:	HP-1 25 m * 0,25 mm ID, 0,17 µm Filmdicke, Hewlett-Packard, unpolar, chemisch gebundene Phase mit 100 % Methylpolysiloxan HP-5, 25 m * 0,25 mm ID, 0,17 µm Filmdicke, Hewlett-Packard, unpolar, chemisch gebundene Phase mit 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan HP Ultra-2, 25 m * 0,2 mm ID, 0,33 µm Filmdicke, Hewlett-Packard, unpolar, chemisch gebundene Phase mit 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan
Ofenprogramm:	2 min bei 60 °C, mit 6 °C/min auf 250 °C (oder 280 °C), 10 min bei 250 °C (oder 280 °C)
Detektor:	massenselektiver Detektor HP 5970, Quadrupol, EI 70eV, Hewlett-Packard Solvent-Delay: 5-7 min; Transferline Temperatur: 250 °C oder 280 °C Scan Range: 0-30 min: 45-250 amu, 30-Ende: 45-400 amu; Threshold: 500
mobile Phase:	He, 1,0-1,2 mL/min
Integrator:	HP MS-Chemstation Unix-Serie, Hewlett-Packard, übertragen auf HP MS-Chemstation G1030A DOS-Serie B.00.00, später HP MS-Chemstation G1701AA A.00.00 letztere auf Windows 95 basierende Systeme, Microsoft

Funktionsweise und Komponenten des Detektors:

- **Einlasssystem:** hier herrscht ein Druck von $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa¹, bei dem die Probe bei vorgegebener Temperatur verdampfbar sein muss. Bei einer GC-MS-Kopplung mit direktem Einlass, wie hier, muss ein gleichmäßiger Druckausgleich vom Säulenenddruck auf das Vakuum der Ionisierungseinheit erfolgen. Selbstverständlich darf die Flussrate auf der Trennsäule nicht durch die Vakuumpumpe verändert werden.
- **Ionisierungseinheit:** die zugeführte Energie muss größer sein als die erste Ionisierungsenergie der Probenmoleküle (für organische Substanzen liegt diese im Bereich von 5-20 eV).



Größere Energiemengen führen zu stärkeren Fragmentierungen. Im vorliegenden Detektor wird die Energie durch Elektronenstoß (*engl.*: electron impact, EI) zugeführt. Da das Ionenausbeutemaximum bei 70 eV liegt, wird in der Regel mit dieser Energie ionisiert und entsprechend fragmentiert.



Wenn der Druck in der Ionenquelle unter $1,3 \cdot 10^{-5}$ hPa liegt, ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen so groß, dass Stöße zwischen Ionen und Molekülen praktisch nicht mehr vorkommen.

¹ entspricht 10^{-5} Torr (mm Quecksilbersäule)

- **Analysator:** die ionisierte Probe wird durch eine Beschleunigungsspannung U_B von einigen kV in Richtung Analysator beschleunigt. Die Massentrennung erfolgt durch Anlegen eines magnetischen oder elektrischen Feldes. Im vorliegenden Fall ist der Analysator ein Quadrupol, der sich gut für eine GC-Kopplung eignet, denn seine Scangeschwindigkeit liegt bei ca. 0,01 s/Masseneinheit. Die Auflösung $m/\Delta m$ ist auf 1000 begrenzt. (zur Funktionsweise des Quadrupols: siehe Kapitel 19.4.4.2)
- **Detektor:** meist ein Elektronenvervielfacher (*engl.*: Multiplier), der durch eine Elektronenkaskade bis zu 10^7 -fache Stromverstärkung erreicht

Datenübertragung:

Die Daten des UNIX-Rechners wurden in einem ersten Verfahren wieder mittels RS232-Schnittstelle an einen *Windows*-Rechner übertragen: Dazu stellte man im UNIX-System einen Drucker ein, der an die serielle Schnittstelle druckt. Mit dem TABULATE-Befehl gab man dann ein Chromatogramm oder Spektrum an diesen Pseudo-Drucker aus. Statt des Druckers wurde ein *Windows*-PC verwendet, der die ankommenden ASCII-Daten über ein Terminal-Programm empfing und abspeicherte. Auf diese Weise konnten Chromatogramme und Spektren auf dem PC grafisch verarbeitet werden, ihre Auswertung im chromatographischen und massenspektrometrischen Sinn war jedoch leider noch nicht möglich. Dies gelang erst, als ein anderer Weg beschritten wurde: Man vernetzt den UNIX- mit dem *Windows*-Rechner (Ethernet) und lässt die beiden Computer über TCP/IP (Internet-Protokoll) kommunizieren. Glücklicherweise sind die Rohdatenformate der Chromatogramme (und auch die der Spektrenbibliotheken) in der DOS- und UNIX-*Chemstation* gleich. Die mit FTP (File Transfer Protocol) übertragenen Chromatogramm-Dateien können deshalb direkt in der DOS-*Chemstation* verwendet werden.

Eine optimale grafische Ausgabe von Chromatogrammen und Spektren erfolgt auch hier nur unter Verwendung eines Datenauswerteprogramms (*ORIGIN*). Dazu müssen sie in Form von ASCII-Daten aus der HP *Chemstation* exportiert werden. Eine zeilenweise Ausgabe von Zeit und Intensität bzw. Masse/Ladung und Intensität erfolgt mit Hilfe des TABULATE-Befehles:

Ausgabe Chromatogramm: `tab,"NAME.DAT",r0`

Ausgabe Spektrum: `tab,"NAME.DAT",x`

Leider ist das dabei erzeugte Ausgabeformat für den Ausdruck optimiert: es erscheint in Form **dreier** Doppelspalten und in blattweisen Abschnitten, sodass es nicht direkt in *ORIGIN* dargestellt werden kann. Dort sollte es nämlich in Form **einer** Doppelspalte mit aufsteigenden x-Werten stehen. *ORIGIN* ist jedoch in der Lage, ASCII-Daten beim Importieren umzuordnen: Man bedient sich dazu der *ORIGIN*-eigenen Makrosprache *LabTalk*. Zuerst kreiert man ein *Worksheet* mit folgendem Aussehen:

A(X)	B(Y)	C	D(Y)	E	F(Y)	G	H(Y)

Dann erzeugt man ein *Worksheet-Script*, das **Automatically after Import** laufen soll. Es hängt die Spalten C, E und G unten an die A-Spalte an und ebenso die Spalten D, F und H an B. Zuletzt werden die überflüssigen Spalten C bis H gelöscht und die A-Spalte nach aufsteigenden X-Werten sortiert:

```
copy -a col(c) col(a)
copy -a col(d) col(b)
copy -a col(e) col(a)
copy -a col(f) col(b)
copy -a col(g) col(a)
copy -a col(h) col(b)
delete col(c)
delete col(d)
delete col(e)
delete col(f)
delete col(g)
delete col(h)
sort -w %h col(a)
```

Somit gelingt es, die mit der *Chemstation* erzeugte Datei zu importieren und grafisch darzustellen. Für ein einheitliches Erscheinungsbild der Chromatogramme empfiehlt sich die Verwendung eines „Templates“ (Musterdatei ohne Zahleninhalt). Wie immer ist bei der Verwendung von *ORIGIN* darauf zu achten, dass der SpeedMode deaktiviert ist (vor Version 6: **Page Control - Display Preferences - Speed mode**, Version 6: **Format - Layer - Size and Performance**). Dieser erlaubt zwar auch bei einer sehr großen Anzahl von Datenpunkten eine raschere grafische Ausgabe auf langsameren Rechnern. Dabei begrenzt er aber die Zahl der geplotteten Punkte auf 300 oder 500. Dies führt zwangsläufig zu unvollständigen Chromatogrammen, in denen sogar ganze Peaks fehlen können.

19.4.4.2 Gerät II - GC-ITD

System: Varian Saturn 3 (Analysen wurden im Auftrag außer Haus durchgeführt)

Gaschromatograph: GC 3400C, Varian

Injektor: Kaltaufgabesystem (SPI), also separat heizbarer Injektor
1 min bei 80 °C, mit 200 °C/min auf 250 °C, 250 °C bis zum Ende des Runs
alternativ:
0,5 min bei 60 °C, mit 20 °C/min auf 80 °C, mit 200 °C/min auf 250 °C,
250 °C bis zum Ende des Runs
automatischer Probengeber CTC A200S; Injektionsvolumen 1–2 µL

Trennsäule: HT-5, 25 m * 0,22 mm ID, 0,1 µm Filmdicke, SGE
unpolar, chemisch gebundene Phase mit 5 % Phenylpolysiloxan-Carboran

Ofenprogramm: 2,5 min bei 60/80 °C, mit 6 °C/min auf 250 °C, 10/20 min bei 250 °C

Detektor: Saturn 3, ITD (Iontrap Detektor), EI 70 eV, Varian
Filament Delay: 380 s
Temperatur: Manifold 220 °C; Transferline: 270 °C
Target Value: 1000; Scan Range: 50–400 amu; Scan/s: 1

mobile Phase: He, 1,0 mL/min

Integrator: Magnum System 2.40, Finnigan MAT
DOS basierendes System, Microsoft
konvertiert mit *Mass-Transit 2.0* [299] in Hewlett-Packard GC-MS-Format

Funktionsprinzip des Detektors [228]:

An dieser Stelle soll sowohl auf die Massenspektrometrie mit Ionenfalle (*engl.*: Ion-trap), als auch mit Quadrupol eingegangen werden, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufzeigen zu können.

Wenn man geladene Teilchen in ein Multipolfeld einbringt, kommt es unter bestimmten Bedingungen zu einer Fokussierung oder Speicherung dieser Teilchen. Ganz allgemein erhält man eine elastische Bindung eines Partikels an eine Achse oder einen Punkt im Raum, wenn eine rücktreibende Kraft darauf wirkt, die linear mit dem Abstand ansteigt (vgl. Hook'sches Gesetz). Das Teilchen bewegt sich dann in einem parabolischen Potential. Genau solche Potentialfelder werden auch durch elektrische bzw. magnetische Multipolfelder gebildet.

Betrachtet werden soll zunächst der 2-dimensionale Quadrupol, der durch eine Anordnung von vier hyperbolisch geformten Elektroden erzeugt wird, die sich linear in z-Richtung ausdehnen (Abbildung 19.11).

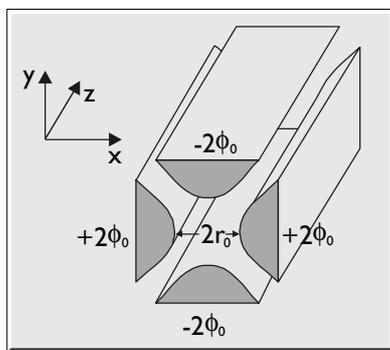


Abbildung 19.11 Elektrodenanordnung für einen Quadrupol

ϕ_0 - angelegte Spannung
 r_0 - halber Elektrodenabstand

Schießt man nun positiv geladene Ionen in z-Richtung ein, so führen sie bei einer angelegten konstanten Gleichspannung ϕ_0 harmonische Schwingungen in der xz-Ebene aus. Die abstoßende Kraft vergrößert sich nämlich mit geringer werdendem Abstand zur Elektrode. Aufgrund des negativen Potentials in der yz-Ebene nimmt dort hingegen die Amplitude exponentiell zu, weil sich die Anziehungskraft bei Annäherung an die Elektrode verstärkt. Die Ionen werden demnach defokussiert: Sie stoßen auf die Elektroden und gehen verloren. Dieses Verhalten kann verhindert werden, wenn nicht nur eine Gleich-, sondern zusätzlich eine Wechselspannung an die Elektroden angelegt wird:

$$\phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (19.6)$$

Durch den periodischen Wechsel des Vorzeichens der elektrischen Kraft erhält man dann zeitlich abwechselnd in beide Richtungen Fokussierung und Defokussierung. Da das Quadrupol-Feld inhomogen ist, verschwinden die zeitabhängigen Anteile der elektrischen Kraft nicht im zeitlichen Mittel: Es resultiert immer eine kleine mittlere Kraft, die in Richtung des Quadrupol-Zentrums wirkt. Deshalb können Ionen das Quadrupol unter geeigneten Bedingungen durchqueren, ohne die Elektroden zu berühren. Ihre Bewegung in der z-Achse ist stabil, denn sie hat begrenzte Amplituden in x- und y-Richtung. Unter weniger geeigneten Bedingungen ist die Bewegung durch das Quadrupol

hingegen instabil: Durch eine exponentielle Zunahme der Amplitude in x und/oder y-Richtung stößt das Ion an die Elektroden. Welche der beiden Fälle eintritt, hängt nur von den Quadrupolparametern U , V , ω und r_0 sowie dem Masse-zu-Ladungsverhältnis des Ions ab. Demgemäß spielen also auch die Anfangsbedingungen der Ionenbewegung, wie z.B. die Geschwindigkeit, keine Rolle. Durch gleichzeitige Veränderung von U und V sorgt man dafür, dass nur Ionen einer bestimmten Masse stabile Bewegungen ausführen. Aufgrund dieser Massenfilterfunktion kann letztlich ein Massenspektrum durchlaufen werden.

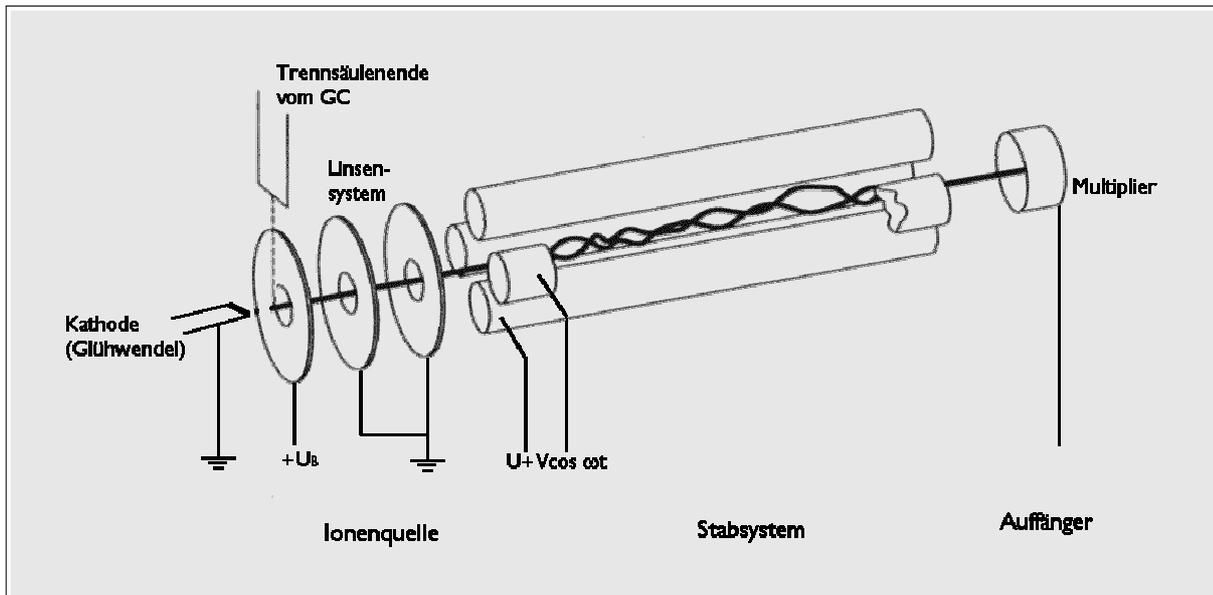


Abbildung 19.12 Schematische Darstellung des Quadrupol-Massenspektrometers oder „Massenfilters“

U ist meist ca. 25 V Gleichspannung, $V \cos \omega t$ ist eine hochfrequente Wechselspannung

U_b ist die Beschleunigungsspannung

Erweitert man nun die Methode der Fokussierung von zwei auf drei Dimensionen, bekommt man ein Rezept zum Bau von Teilchenkäfigen. Damit besteht die Möglichkeit zur Speicherung von Ionen im 3-dimensionalen Feld. Solche Anordnungen heißen deshalb auch Ionenkäfige oder Ionenfallen (siehe Abbildung 19.13). Das Potential innerhalb eines solchen Ionenkäfigs wird durch einen hyperbolisch geformten Ring und zwei hyperboloide Schalen erzeugt (Abbildung 19.14).

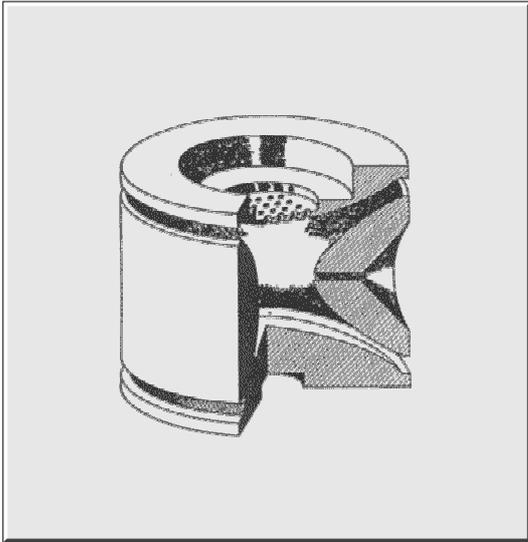


Abbildung 19.13 Abbildung einer Ionenfalle (Schnittmodell)

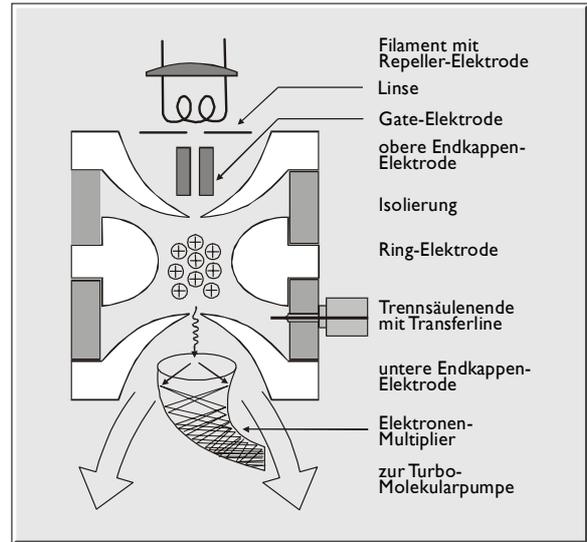


Abbildung 19.14 Schematische Darstellung einer Ionenfalle

Die Ionen im Käfig führen die gleichen Schwingungen aus wie im 2-dimensionalen Fall. Auch hier ist wiederum ein periodisches Feld für die Stabilisierung notwendig. Und es besteht wieder die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von U und V Ionen einer bestimmten Masse einzufangen.

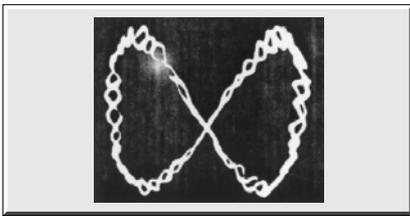


Abbildung 19.15 Bewegungsbahn eines Ions im Ionenkäfig
Man erkennt eine langsame Schwingung, der eine Mikrobewegung überlagert ist.

Eine solcher Ionenkäfig kann nun auch als Massenspektrometer verwendet werden, indem man das Prinzip der massenselektiven Instabilität nutzt:

Die Ionen bewegen sich bei Anlegen einer niedrigen Spannung, der sog. Speicherspannung, auf stabilen, aperiodischen Flugbahnen. Wird nun die Spannung kontinuierlich erhöht, werden die Bahnen der Ionen mit zunehmender Masse instabil: Die Schwingungsamplituden in Richtung der Endkappen vergrößern sich. Die zugehörige Spannung, bei der das Ion aus der Falle austritt, nennt man Resonanzspannung. Die Teilchen treffen dann entweder auf den Schalenelektroden auf, oder gelangen zu einem Elektronen-Multiplier, wo sie detektiert werden. Die maximale Ionenzahl im Käfig liegt bei 10^5 , mit zusätzlicher axialer Modulation¹ sogar bei 10^7 .

Die Beschreibung lässt erkennen, dass innerhalb des Ionenkäfigs sowohl Ionisierung als auch Fragmentierung, Speicherung und Massenanalyse erfolgt. Es handelt sich dabei um den empfindlichsten bis heute bekannten Massenanalysator. Denn im Gegensatz zum Massensfilter gehen hier praktisch keine Ionen verloren.

¹ Wechselfspannung mit 485 kHz zwischen den Endkappen zur Verringerung von Raumladungseffekten

Aufbau des Ion-trap-Detektor (ITD) Systems:

Das Gesamtsystem besteht aus einem Gaschromatographen, dem Ion-trap-Detektor und einem Rechner zur Steuerung und Auswertung.

- **Transferleitung:** in ihr wird die GC-Kapillare direkt bis in die Ionenfalle geführt. Sie besteht aus einem doppelwandigen Stahlrohr mit Hochvakuumisolierung.
- **Pumpensystem:** zum Evakuieren des Massenspektrometers vom Trägergas, von Luft und Wasserdampf. Es besteht aus einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe (liefert 0,066 hPa bei einer Förderleistung von 60 L/min) und einer Turbo-Molekularpumpe, die maximal $1,3 \cdot 10^{-5}$ hPa bei einer Förderleistung von 60 L/s liefert.
- beheizbares **Vakuumgehäuse** (100 – 350 °C): zur Aufnahme der Ionenfalle mit verschiedenen Zu- und Ableitungen, z. B. für Kalibrier- oder CI-Reaktandgase.
- Kathodeneinheit mit **Filamenten:** zwei Rheniumheizdrähte (einer zur Reserve). Bedingt durch einen Heizstrom von 2–3 A kommt es zu einer thermischen Emission von Elektronen: es resultiert ein Emissionsstrom von 5–100 μA .
- **Repeller-Elektrode:** fungiert mit einem Potential von -12,5 V als Reflektorplatte, die die Elektronen in Richtung der Ionenfalle beschleunigen
- **Linsenanordnung:** geerdete Metallplatte, die emittierte Elektronen in Richtung Ionenfalle fokussiert
- **Gate Elektrode:** zylinderförmige Elektrode, die den Eintritt der Elektronen in die Ionenfalle steuert: werden keine Elektronen zur Ionisation benötigt, so wird eine Spannung von -150 V angelegt, sonst +180 V für einen Zeitraum von 10 μs bis 25 ms. Die Elektronen haben dann eine Energie von 50–80 eV und rufen eine Ionisation der Proben- oder Reaktantgasmoleküle hervor.
- **Ionenfalle:** besteht aus drei hyperbolisch geformten Elektroden aus Stahl: die obere und untere Endkappe sowie eine Ringelektrode, die durch zwei Quarzringe von den Endkappen isoliert ist. Damit die Ionen auf stabilen, aperiodischen Bahnen gehalten werden können, wird an die Ringelektrode eine Wechselspannung angelegt mit einer festen Frequenz von 1,05 MHz und einer kontinuierlich zunehmenden Amplitude von 0 – 7500 V.
- **Elektronenvervielfacher** oder Multiplier: trinkhornförmige Dynode aus Glas mit hoher Bleidotierung und einer geerdeten, metallischen Anode am unteren Ende. Über die gesamte Länge dieses Detektors wird ein Potentialgradient von -800 bis -2900 V angelegt. Die positiven Ionen werden vom Dynodeneinlass angezogen und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf die innere Oberfläche der Kathode. Dort schlagen sie Elektronen frei, die dann aufgrund des positiven Potentialgradienten in den Multiplier hinein beschleunigt werden. Dort schlagen sie wieder auf die innere Oberfläche auf und setzen weitere Elektronen frei. Es entsteht eine Kaskade von Elektronen, die an der Anode gesammelt und von einem Elektrometer registriert wird. Der resultierende Elektronenstrom ist proportional zur Anzahl der detektierten Ionen. Ein solcher Multiplier hat einen Verstärkungsfaktor von ca. 10^5 , d.h. jedes Ion erzeugt 10^5 Elektronen.

Mit Hilfe spezieller, meist softwaregesteuerter Modifikationen erzielt man mit der Ionefalle einen linearen Bereich von über sechs Größenordnungen. Dabei ist die Spektrenqualität ausgezeichnet und unabhängig von der Probenkonzentration.

Da in dieser Arbeit sowohl Quadrupol- als auch Ion-trap-Detektor verwendet wurde, sollen kurz die Charakteristika der beiden Systeme gegenübergestellt werden:

Tabelle 19.3 Vergleich von Quadrupol- und Ion-trap-Detektor

	Ion-trap-Detektor	Quadrupol MSD
Funktionsweise	Ionisierung bei gleichzeitiger Ionenspeicherung, diskontinuierlich, anschließend Massentrennung	kontinuierliche Ionisierung und Massentrennung (Filterung)
Massentrennung	nach selektiver Instabilität aus dem Speicher	nach stabiler Flugbahn durch das Quadrupol
Aufbau	Ionenquelle und Analysator in einem Bauteil	Ionenquelle getrennt vom Analysator; erfordert Linsensystem
Verschmutzung	weitgehend ohne Einfluss	beeinflusst Fokussierung
Betriebsarten	ausschließlich Full-Scan (= komplette Spektren)	Full-Scan und SIM (= Einzelmassenregistrierung)
Nachweisstärke	typisch: 100 pg (Full-Scan) optimiert: 10 pg (Full-Scan)	~ 2 ng (Full-Scan) ~ 10 pg (SIM)

Zudem besteht beim Ion-trap-Detektor die Möglichkeit, durch geringfügige Modifikationen und Softwareänderungen Tandem- oder gar Multi-MS zu realisieren. Auch auf chemische Ionisierung [275] ist deutlich einfacher umzurüsten als bei einem Quadrupol-Detektor.

Datenübertragung:

Das verwendete Magnum System 2.40 war nicht in der Lage, Chromatogramme in einer Form auszugeben, die beispielsweise in einem Textverarbeitungsprogramm dargestellt werden kann. Lediglich die Ausgabe des Bildschirmabbildes auf Papier wurde unterstützt (Auflösung 640*480 Punkte). Die Software wird aber mit einer, wenn auch äußerst dürftig dokumentierten Makrosprache ausgeliefert, die das Erstellen eigener „Prozeduren“ erlaubt. Somit war es möglich, ein Programm (`ascii.prc`; 180 Programmzeilen) zu schreiben, das ein Chromatogramm einliest, um es in einem horizontal geteilten Fenster darzustellen: Oben erscheint das Chromatogramm mit einem Cursor, dessen Position das unten angezeigte Spektrum festlegt. Die Bedienung erfolgt mit den am unteren Bildschirmrand dargestellten Tasten. Damit ist sowohl die Ausgabe des Chromatogramms als auch die des jeweiligen Spektrums in Form zweispaltiger ASCII-Daten möglich. Diese können wieder problemlos mit *ORIGIN* dargestellt werden.

Später stand das unten angegebene GCQ-System zur Verfügung, dessen Rohdaten identisch mit denjenigen des GC-Saturn sind. Somit konnten die Chromatogramme bereits unter *Windows NT*

ausgewertet werden. Die grafische Ausgabe zu anderen *Windows*-Programmen war jedoch auch hier nur sehr eingeschränkt möglich. Problemlos wurde dies erst, als die Dateien vom GC-Saturn mittels *Mass-Transit 2.0* [299] ins HP-Format konvertiert werden konnten. Dadurch wurde nicht nur der grafische Export der HP-MS-*Chemstation* auch für die Saturn- und GCQ-Dateien zugänglich, sondern auch die Auswertung vereinheitlicht.

19.4.4.3 Gerät III - GCQ

System: Finnigan GCQ

Gaschromatograph: Finnigan GCQ, Axel Semrau

Injektor: Split-Splitless-Injektor; Splitless-Zeit: 60 s; Split-Verhältnis: 1:50
Temperatur: 260 °C
automatischer Probengeber CTC A200S; Injektionsvolumen 1-2 µL
elektronische Druckprogrammierung

Trennsäule: DB-5ms, 30 m * 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke, J&W
unpolar, chemisch gebundene Phase
mit 5 % Phenyl- und 95 % Methylpolysiloxan

Ofenprogramm: 2 min bei 60 °C, mit 6 °C/min auf 250 °C, 10 min bei 250°C

Detektor: Finnigan MAT GCQ, Iontrap, EI 70 eV, Full Scan, Axel Semrau
Filament Delay: 380 s
Temperatur: Ionenquelle 250 °C; Transferline: 285 °C
Target Value: 100; Scan Range: 40-400 amu; Scan/s: 1,7

mobile Phase: He, konstanter Fluss 40 cm/s; ca. 1,0 mL/min

Integrator: GCQ Data System Version 1.0, 2.x, Finnigan MAT
WINDOWS NT 4.0 basierendes System, Microsoft
konvertiert mit *Mass-Transit 2.0* in Hewlett-Packard GC-MS-Format

Funktionsprinzip des Detektors:

Dieser Detektor entspricht prinzipiell dem des GC-Saturn, wobei einige kleinere Modifikationen erfolgten. So wurde die Ionenquelle von der Ionenfalle getrennt. Dies erfordert zwar ein aufwendigeres Linsensystem und ist anfälliger für Verschmutzungen, dafür sind Ionisierung und Fragmentierung identisch mit der herkömmlicher Quadrupol-Detektoren. Folglich werden die Spektren besser vergleichbar, vor allem im Hinblick auf vorhandene Spektrenbibliotheken. Außerdem wird so erst bei einer chemischen Ionisierung¹ ein Elektroneneinfang möglich. Der Ioneneinlass erfolgt bei diesem Gerät durch eine der beiden Endkappen, der Multiplier ist quer zur Austrittsrichtung eingebaut (gegenüber einer Ablenk-Elektrode). Dadurch gelangen weniger „ungewollte“ Teilchen in den Multiplier, wodurch sich das Untergrundsignal verringert.

Datenübertragung:

Das verwendete Datensystem ist zwar in der Lage, Chromatogramme und Spektren anderen *Windows*-Programmen zur Verfügung zu stellen, jedoch nur in der wenig brauchbaren Form als

¹ NCI = negative chemische Ionisierung

Bildschirmabbild (geringe Auflösung, nicht skalierbar ohne starken Qualitätsverlust). Das Datensystem basiert jedoch grundsätzlich auf dem der Magnum Software (siehe Gerät II: GC-Saturn), und auch die Chromatogramm-Dateien besitzen identisches Format. Deshalb gab es zunächst die Möglichkeit, die Rohdaten in der beschriebenen Magnum Software unter DOS einzulesen und von dort mit der ASCII-Prozedur auszugeben. Später wurde auch hier mit *Mass-Transit 2.0* ins HP GC-MS-Format konvertiert und mit der HP *Chemstation* ausgewertet und exportiert.

19.4.5 Umrechnung der Retentionszeiten

Auf zwei verschiedenen gaschromatographischen Systemen ergeben sich unterschiedliche Retentionszeiten, weil verschiedene Säulenlängen und Gasflüsse vorhanden sind. Mit Hilfe zweier Komponenten, deren Retentionszeit man in beiden Chromatogrammen kennt, kann man jederzeit die Retentionszeit einer dritten Verbindung im anderen Chromatogramm vorhersagen. Dabei bedient man sich einer Linearverschiebung. In Abbildung 19.16 ist die *Excel*-Tabelle dargestellt, mit der diese Berechnungen durchgeführt wurden.

	A	B	C	D	E
1	Umrechnung der Retentionszeiten vom AED zum MSD nach der Formel $RT_{MSD} = RT_{AED} * a + b$				
2					
3		MSD	AED	a	b
4	RT 1. Standard	19,65	20,84	$=(B5-B4)/(C5-C4)$	$=B4-D4*C4$
5	RT 2. Standard	23,22	25,53		
6					
7	RT MSD vorgeben und AED ablesen!				
8		MSD	AED		
9	RT gesuchte Verbindung	22,49	$=(B9-$$$4)/$$$4$		
10					
11	RT AED vorgeben und MSD ablesen!				
12		AED	MSD		
13	RT gesuchte Verbindung	20,84	$=(B13*$$$4+$$$4)$		

Abbildung 19.16 Excel-Tabelle zur Umrechnung der Retentionszeiten vom GC-AED zum GC-MSD bzw. -ITD und umgekehrt

Mit dieser Tabelle kann man nur das veränderte Retentionsverhalten eines **einzelnen** Peaks verfolgen. Will man alle Peaks dieser Prozedur unterziehen, ist es sinnvoller, die beiden Chromatogramme zu überlagern und mathematisch anzugleichen. Dies ist mit der HP *Chemstation* möglich, wenn die GC-MSD-Datei mit dem Makro **MSDIMP.MAC** importiert und mit **TRANSFRM.MAC** transformiert wird (siehe Tabelle 19.2).

19.5 HPLC

19.5.1 Apparatur für Vorversuche und Synthesen (Reinigung): Knauer64

System:	Knauer 64
Pumpe:	HPLC Pump 64, analytischer und halbpräparativer Pumpenkopf, Knauer
Injektionsventil:	6-Wege-Probenaufgabeventil 7125, 20 - 250 μ L Probenschleifen, Rheodyne
Spritze:	#710, 100 - 250 μ L, Hamilton
Säule:	Leersäule, 12,5 cm * 4 mm ID, Vertex Leersäule, 12,5 cm * 8 mm ID, Vertex Leersäule, 25 cm * 4 mm ID, Vertex
Säulenpackung:	LiChrosorb RP-18, 7 μ m mittlere Korngröße, 60-100 Å, Merck (Eigenschaften siehe [300]) selbst gepackt: zunächst mit einer modifizierten Hoch-Viskositätsmethode (10 mL Toluol, 10 mL Dioxan, 25 mL Cyclohexanol) bei 45 MPa [301,302], später mit einem Suspendermedium geringer Viskosität in untenstehender Packapparatur [301,303,304] mit einer pneumatischen Säulenpack-Pumpe, Knauer
Detektor:	Spectrophotometer LC55 mit Quecksilber-Niederdrucklampe (254 nm), Perkin Elmer Variable Wavelength Monitor, Deuterium Strahler, Knauer mit zeitgesteuerter Variation der Wellenlänge über Programmer 50B, Knauer
Schreiber:	Servogor 210, BBC Goerz
Integrator:	CR-6A Chromatopac, Shimadzu mit selbsterstelltem BASIC-Programm zur Parameterabfrage bei jeder Injektion (Laufmittelzusammensetzung, Injektionsvolumen, Probenbezeichnung etc.) und zur Chromatogrammspeicherung

Packen einer HPLC Säule [305]:

Für das Suspendermedium (*engl.*: Slurry) werden 3 g Säulenmaterial und 45 mL Aceton 10 min im Ultraschallbad belassen. Aufgrund der geringen Viskosität des Acetons ist es relativ instabil, weshalb es schnell in Trennsäule und Füllrohr überführt werden muss. Das Suspendermedium wird mit einem Drucküberträger bei 600 bar (Druck schnell erhöhen) in die Trennsäule gepresst. Als Drucküberträger dienen (in dieser Reihenfolge) 100 mL Methanol, bis zu 500 mL 0,05 M wässrige Ammoniumnitrat-Lösung, 200 mL Wasser und nochmals 100 mL Methanol. Da sich die Teilchen des Säulenmaterials beim Packen aneinander reiben, laden sie sich elektrostatisch auf. Dies verhindert ihre optimal dichte Packung. Die verwendete Salzlösung soll diese Aufladung ableiten. Das Wasser fungiert dann wiederum als Spüllösung für das Salz.

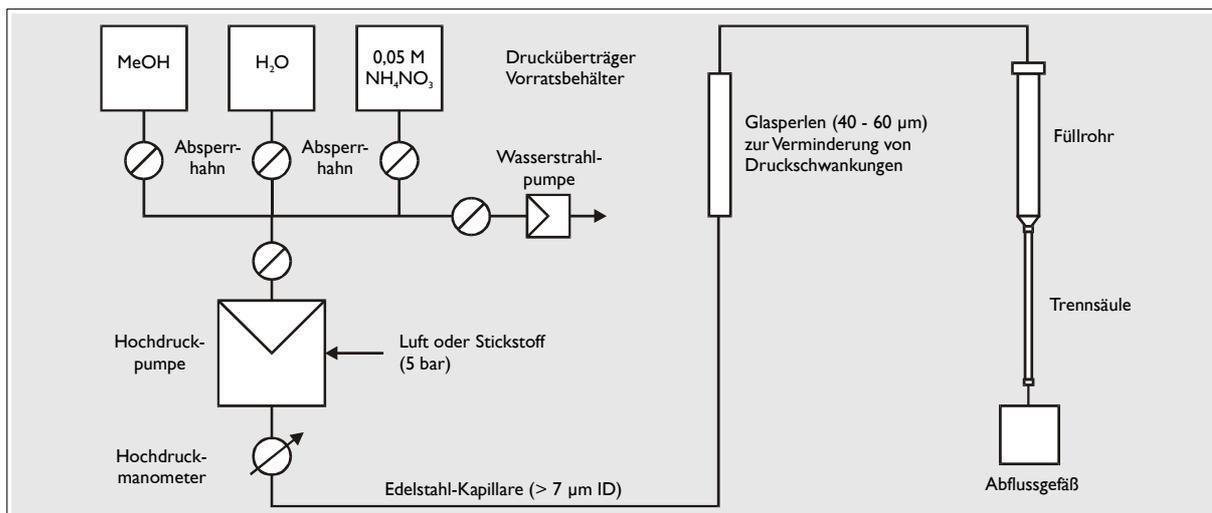


Abbildung 19.17 Anordnung einer Füllapparatur zum Säulenpacken

19.5.2 Apparatur für Belichtungsversuche: HP 1050

System:	HP 1050M
Pumpe:	Quaternäre Gradientenpumpe HP 1050, Hewlett-Packard
Lösungsmittelkabinett:	4 Vorratsflaschen
Entgaser:	Online-Degasser HP 1050, Hewlett Packard
Injektionsventil:	6-Wege-Probenaufgabeventil, #7125, 20 µL Probenschleife, Rheodyne
Spritze:	#1710, gasdicht (für minimalen Abrieb), 100 µl, Hamilton
Säule:	25 cm * 4 mm ID, Kartuschensystem mit integrierter Vorsäule, Knauer
Säulenpackung:	Nucleosil 100 ODS, C-18, 7 µm mittlere Korngröße, 100 Å Porengröße, Macherey & Nagel, gepackt von Knauer, Bestell-Nr. B1Y77 eine Korngröße von 7 µm verursacht einen wesentlich geringeren Gegendruck als 5 µm Material und wird hinsichtlich Pumpenlebensdauer bevorzugt
Detektor:	variabler Wellenlängen Detektor, VWD HP 1050, Hewlett-Packard Deuteriumlampe, Wellenlänge von 190 nm - 600 nm, programmierbar Edelstahlflußzelle: 10 mm optische Weglänge, 14 µl Zellvolumen Möglichkeit zur Aufnahme eines UV/VIS-Spektrums im Stopped-Flow Betrieb
Integrator:	HP Chemstation DOS-Serie Revision A.01.03, A.02.01, A.03.03, A.04.01 bzw. A.05.01 Windows 3.x, 95 basierendes System, Microsoft

Obwohl in der IPC und RP-HPLC der gleiche Säulentyp verwendet wurde, kann eine Säule, die einmal in der IPC verwendet wurde, nicht mehr in der RP-HPLC verwendet werden. Sie ist bezüglich des Säulenmaterials so stark modifiziert, dass beispielsweise 2-Sulfobenzoesäure unter normalen RP-Bedingungen nicht mehr von der Säule eluiert.

Die Laufmittelzusammensetzung wurde so gewählt, dass zu trennende Komponenten mindestens einen Retentionsfaktor von zwei aufwiesen. Nur dann hält sich die Verbindung lange genug in der stationären Phase auf, um dort gewünschte Wechselwirkungen zu entwickeln.

Die Detektorwellenlänge wurde, soweit möglich, auf das Absorptionsmaximum der beobachteten Verbindungen eingestellt. Diese wurde zuvor im Stopped-Flow-Modus aus dem UV-Spektrum ermittelt. Limitierend nach unten wirkt hier die Absorption des Laufmittels Methanol, das bei Wellenlängen unter 210 nm zu einem deutlich schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führt.

Entsprechend den Angaben im Handbuch des Injektionsventils (siehe Abbildung 19.18) wurde bei jeder Injektion mindestens das Dreifache des Volumens der Probenschleife injiziert:

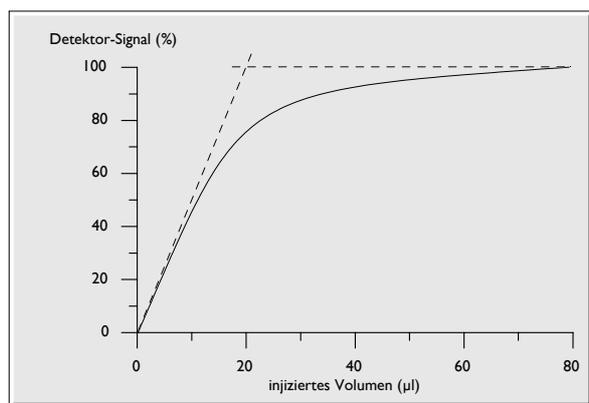


Abbildung 19.18
Detektor-Signal gegen Injektionsvolumen bei Verwendung einer 20 µl Probenschleife [306]

Datenübertragung:

Die mitgelieferte Software diente auch zur Auswertung der AED-Dateien (siehe GC-AED). Die dort angegebenen Makros funktionieren auch hier, wobei vor allem **PEAKPERF.MAC** und **TYPE.MAC** von Bedeutung sind. Letzteres ermöglicht die Ausgabe von ASCII-Daten, die wieder mit *ORIGIN* dargestellt werden können.

20 Chemikalienverzeichnis

20.1 Synthetisierte Verbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die meisten der beim Photoabbau verwendeten Edukte synthetisiert. Zum geringeren Teil wurden sie auch dem Fundus des AK Andersson entnommen. Daneben konnten einige ausgewählte Photoabbauprodukte dargestellt werden. Sie sollten als Referenzen in Spektren- und Retentionsvergleichen Verwendung finden. Die durchgeführten Synthesen und spektroskopischen Charakterisierungen sind im Folgenden zusammengefasst. Vorrangiges Ziel dieser Synthesen war eine möglichst hohe Reinheit, notfalls in kleinsten Mengen. Die Ausbeute der Reaktionen war deshalb nebensächlich.

20.1.1 Physikalische und spektroskopische Untersuchungen

Zur Identifizierung und Charakterisierung wurden folgende Verfahren angewandt:

Schmelzpunkt: bestimmt an der Apparatur des Arbeitskreises

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren:

- Aufnahmen in 5 mm-Röhrchen, meist in CDCl_3 als Lösungsmittel und Referenz, meist mit Tetramethylsilan als internem Standard
- ^1H -NMR: Bruker ARX 360 mit 200 Mhz.
- ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 P mit 200 Mhz, ^1H -Breitband entkoppelt
- Da die meisten der synthetisierten Verbindungen in der Literatur noch nicht spektroskopisch charakterisiert sind, wird bei fehlenden Literaturdaten ein Vergleich mit Spektren angestellt, die von Computerprogrammen für eine chemische Struktur „vorhergesagt“ wurden (*ChemWindow 6.5* [307], *SPECAL* [308], *ACD/HNMR 2.0* und *CNMR 2.0* [309]). Die dazu notwendigen semiempirischen Berechnung basieren auf den chemischen Verschiebungen ähnlicher Verbindungen, die in einer Datenbank gespeichert sind. Das Ergebnis solcher Verfahren ist deshalb auch nur so gut wie der zugrunde liegende Pool ähnlicher Verbindungen. Neben der chemischen Verschiebung werden deshalb vom Programm auch Fehlerbereiche sowie die Zahl und Art der zur Berechnung herangezogenen Verbindung ausgegeben. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit werden sie hier nicht wiedergegeben. Bei Stellungsangaben von Wasserstoff- oder Kohlenstoffatomen wurde auf die Nummerierung der IUPAC-Nomenklatur für das Benzo[b]thiophen zurückgegriffen.

Massenspektren: aufgezeichnet mit GC-MSD bzw. -ITD oder als Auftragsanalyse mit dem Massenspektrometer des Organisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster

20.1.2 Charakterisierung des 2-Methyl-benzo[b]thiophens

2-Methyl-benzo[b]thiophen wurde nicht synthetisiert, da es im Fundus in ausreichend großer Menge vorhanden war. Es wurde aber im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch charakterisiert. Der Vollständigkeit halber sei aber auch sein Synthesepfad an dieser Stelle vermerkt.

Synthesepfad

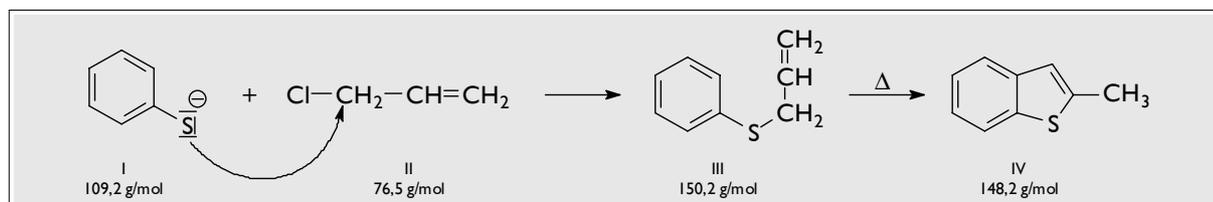


Abbildung 20.1 Synthesepfad für das 2-Methyl-benzo[b]thiophen (IV): Umsetzung von Thiophenolat (I) mit 3-Chlorpropen (II) (nucleophile Substitution) und anschließende thermische Cyclisierung des Allylsulfanyl-benzens (III).

Literatur: [310]

Schmelzpunkt: 52 °C (52,5 - 53,5 °C [311]), Reinheit: 98,5 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen:

Neben den Peaks des CDCl₃ (76 - 78 ppm) ist im Wesentlichen eine Signalgruppierung und ein einzelner Peak im Spektrum erkennbar. Die Gruppe mit fünf Peaks im Bereich von 121 - 124 ppm und drei Peaks um 140 ppm ist dem aromatischen System des Benzo[b]thiophen-Grundgerüsts zuzuschreiben. Dabei rühren die drei am stärksten tieffeldverschobenen Peaks vom C-Atom in 2-Stellung und den beiden Brückenatomen her: C-Atome ohne direkt benachbarte H-Atome haben eine geringere Elektronendichte als an Wasserstoff gebundene. Dort kann mangelnde Elektronendichte nämlich nicht durch Wasserstoffatome ausgeglichen werden. Der einzelne Peak mit der geringsten chemischen Verschiebung wird vom Methyl-C-Atom erzeugt. Es hat die höchste Elektronendichte aller im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome.

$\delta/\text{ppm} = 16,11 (\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); \quad 121,56 (\underline{\text{C}}\text{H}); \quad 121,97 (\underline{\text{C}}\text{H}); \quad 122,5 (\underline{\text{C}}\text{H}); \quad 123,3 (\underline{\text{C}}\text{H}); \quad 124,02 (\underline{\text{C}}\text{H});$
 $139,65 (\underline{\text{C}}_q)^1; \quad 140,43 (\underline{\text{C}}_q); \quad 140,82 (\underline{\text{C}}_q)$

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 16,0 (\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); \quad 121,6 (\text{C}^3); \quad 122,0 (\text{C}^7); \quad 122,5 (\text{C}^4); \quad 123,3 (\text{C}^6); \quad 124,0 (\text{C}^5);$
 $139,7 (\text{C}^{7a}); \quad 140,5 (\text{C}^{3a}); \quad 140,8 (\text{C}^2)$

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen:

Dieses Spektrum weist im Wesentlichen eine Signalgruppe und einen einzelnen Peak auf. Letzterer hat die geringste chemische Verschiebung und ist deshalb den H-Atomen der Methylgruppe

¹ C_q = quartäres Kohlenstoffatom, also kein H-Atom benachbart

zuzuordnen. Die Signalgruppe besteht aus einem Singulett, zwei Dubletts und einem Quintett. Sie wird von den Protonen des aromatischen Systems erzeugt, wobei das Proton in 3-Position keiner vicinalen Kopplung unterliegt und deshalb ein Singulett erzeugt. Die H-Atome in 4- und 7-Position erzeugen ein Dublett, denn sie haben jeweils ein H-Atom benachbart. Die Protonen in 5- und 6-Stellung haben je zwei vicinale H-Atome und erzeugen eigentlich jeweils ein Triplet. Da aber deren Differenz bezüglich der chemischen Verschiebung ungefähr dem Doppelten der Kopplungskonstanten entspricht, resultiert ein scheinbares Quintett. Seine Intensitätsverteilung mit 1 : 2 : 2,4 : 2 : 1 bestätigt das Doppeltriplett (ein „echtes“ Quintett hätte die Verteilung 1 : 4 : 6 : 4 : 1). Die Zuordnung der Protonen zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen erfolgt aufgrund des ^{13}C -Spektrums: die Ring-C-Atome besitzen eine abnehmende Elektronendichte in der Reihenfolge $\text{C}^7 > \text{C}^4 > \text{C}^6 > \text{C}^5$. Da die H-Atome zum Ausgleich herangezogen werden, muss deren Elektronendichte genau der umgekehrten Reihenfolge genügen: $\text{H}^5 > \text{H}^6 > \text{H}^4 > \text{H}^7$.

$\delta/\text{ppm} = 2,58$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); 6,96 (s, 1 H, H^3); 7,26 (qi, 2 H, $\text{H}^{5,6}$);
 7,63 (d, 1 H, H^4); 7,73 (d, 1 H, H^7)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,53$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); 6,88 (s, 1 H, H^3); 7,17 (t, 1 H, H^5); 7,16 (t, 1 H, H^6);
 7,50 (d, 1 H, H^4); 7,64 (d, 1 H, H^7)

Massenspektrum:

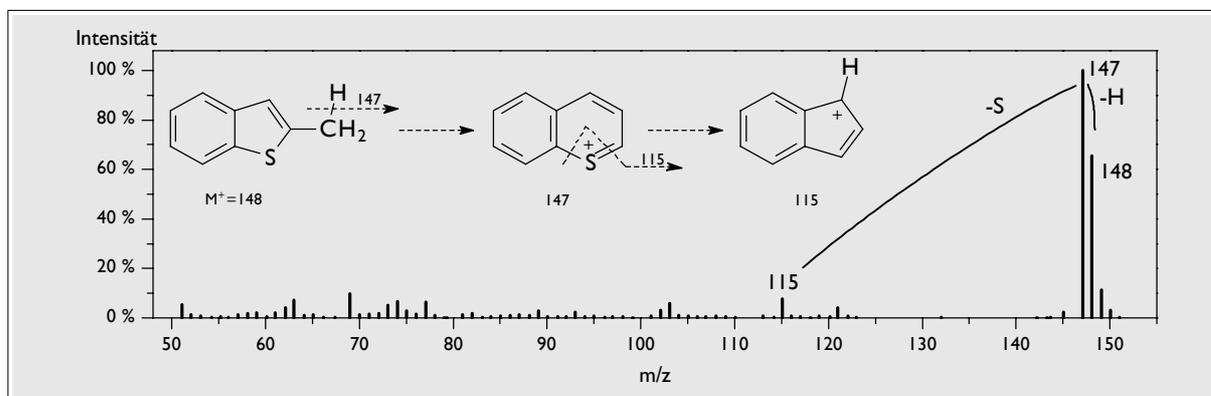


Abbildung 20.2 Massenspektrum des 2-Methyl-benzo[b]thiophens

Das Massenspektrum (Abbildung 20.2) zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 148$ und einen Fragmentpeak bei $m/z = 147$ mit etwas höherer Intensität. Dies ist bedingt durch eine Benzylspaltung unter Bildung eines stabilen Benzothiopyrylium 1 -Ions (II; Abbildung 20.3) [156]. Solche Ionen sind charakteristisch für methylierte Benzo[b]thiophene mit Substitution am heterocyclischen Fünfring. Weitere charakteristische Fragmentierungen sind kaum erkennbar, bis auf einen Peak bei $m/z = 115$, der vermutlich auf ein Indenium-Ion zurückzuführen ist. Gut zu sehen ist außerdem ein $[\text{M}+2]^+$ -Peak bei $m/z = 150$, der aus der Isotopenverteilung des Schwefels resultiert 2 . Somit können

¹ IUPAC-Name: Thiochromenium-Ion

² Isotopenverteilung des Schwefels: ^{32}S mit 95,02 %, ^{34}S mit 4,21 % [220]

nicht nur am GC-AED, sondern auch mit GC-MS schwefelhaltige Moleküle identifiziert werden: Alle Fragmente mit einem $[F+2]^+$ -Peak, dessen Intensität ca. 4 % des F^+ -Peaks beträgt, enthalten möglicherweise Schwefel, sofern nicht ein anderes Fragment oder Untergrundsignal bei dieser Masse erscheint.

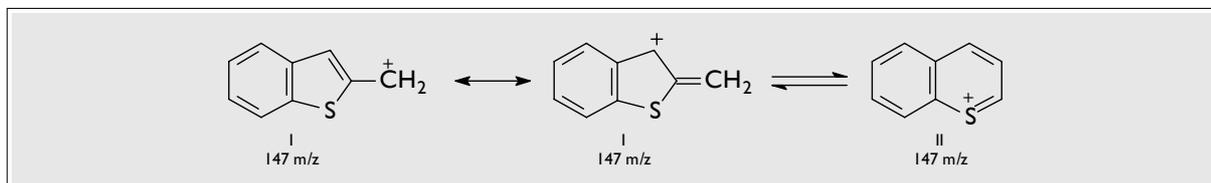


Abbildung 20.3 Entstehung des Benzothiopyrylium-Ions (II)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.3 Synthese des 3-Methyl-benzo[b]thiophens

Arbeitsvorschrift

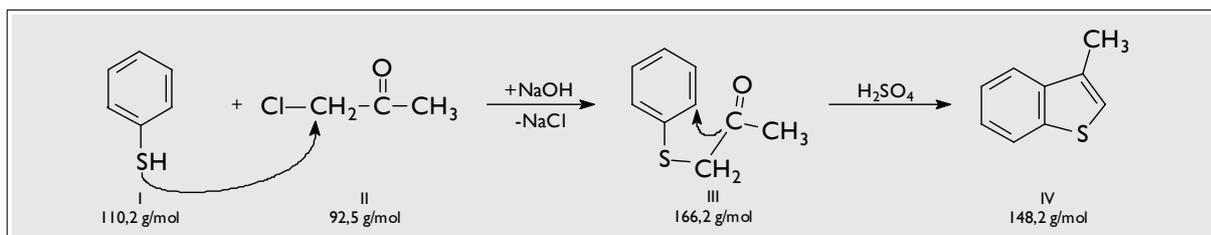


Abbildung 20.4 Synthesepfad für das 3-Methyl-benzo[b]thiophen (IV)
Umsetzung von Thiophenol (I) mit Chloraceton (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 1-Phenyl-sulfanyl-acetons (III).

Literatur: abgewandelt nach [312]

1,4 g Thiophenol werden in einem 100 mL-Zweihalskolben mit Tropftrichter in 15 mL Methanol gelöst und im Eisbad gekühlt. Man tropft zuerst eine Lösung aus 0,8 g Natriumhydroxid in 1 mL Wasser zu, dann eine Lösung aus 1 mL Chloraceton in 2 mL Methanol. Man lässt für 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren, wobei sich während der Reaktion rasch ein Niederschlag bildet (NaCl). Die Lösung bleibt farblos. Nach Zugabe von 50 mL Wasser wird mit Dichlormethan extrahiert. Um nicht umgesetztes Thiophenol zu entfernen (Geruch!), werden die vereinigten Extrakte zuerst mit 20 %iger Natronlauge ausgeschüttelt, dann mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingedunstet. Zurück bleibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 89 %; Reinheit: 93 % (GC-FID/FPD)

Die Cyclisierung erfolgt in konzentrierter Schwefelsäure. Dazu werden 50 mL Schwefelsäure im Gefrierschrank auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und im 100 mL-Einhalbskolben in ein Methanol/ CO_2 -Kältebad getaucht. Das 1-Phenyl-sulfanyl-aceton wird tropfenweise zugegeben, wobei sich die Lösung rasch rotbraun färbt. Man rührt 2 Stunden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und arbeitet auf: Die Lösung wird auf Eis gegossen, mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit Natriumcarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen,

über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Es bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück. Es wird zur Reinigung mit Hexan über eine Aluminiumoxidsäule fraktioniert. Nach gaschromatographischer Kontrolle werden die reinen Fraktionen vereinigt und eingengt¹. Sie enthalten kein Edukt mehr, dafür aber eine neue Verbindung mit etwas geringerer Retentionszeit.

Ausbeute: 59 %; Reinheit 93 % (GC-FID/FPD)

Für Photolyseexperimente ist dieser Reinheitsgrad noch nicht ausreichend. Deshalb werden einige mg Substanz mittels RP-HPLC halbpräparativ chromatographiert: Während einer mehrfachen Aufgabe werden die „Heartcuts“² gesammelt, vereinigt und extrahiert, der Extrakt schließlich getrocknet und eingengt. Reinheit: 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

δ/ppm = 13,74 (C³-CH₃); 121,38 (CH); 121,57 (CH); 122,5 (CH); 123,69 (CH); 123,96 (CH);
131,95 (C_q); 139,55 (C_q); 140,18 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 13,8 (C³-CH₃); 121,4 (C²); 121,6 (C⁴); 122,7 (C⁷); 123,7 (C⁵); 124,0 (C⁶);
132,0 (C³); 139,6 (C^{3a}); 140,2 (C^{7a})

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

δ/ppm = 2,35 (s, 3 H, C³-CH₃); 6,96 (s, 1 H, H²); 7,23 (t, 1 H, H⁵); 7,29 (t, 1 H, H⁶);
7,63 (d, 1 H, H⁴); 7,78 (d, 1 H, H⁷)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit ACD/HNMR 2.0 berechnet:

δ/ppm = 2,36 (s, 3 H, C³-CH₃); 6,90 (s, 1 H, H²); 7,08 (t, 1 H, H⁵); 7,27 (t, 1 H, H⁶);
7,50 (d, 1 H, H⁴); 7,70 (d, 1 H, H⁷)

Massenspektrum : (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

m/z = 148 (67 %), 147 (100 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

¹ diese Vorgehensweise wird im Folgenden als „säulenchromatographische Reinigung“ bezeichnet

² heartcut: die Hauptmenge einer chromatographisch getrennten Komponente wird nach der Säule aufgefangen

20.1.4 Synthese des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophens

Arbeitsvorschrift

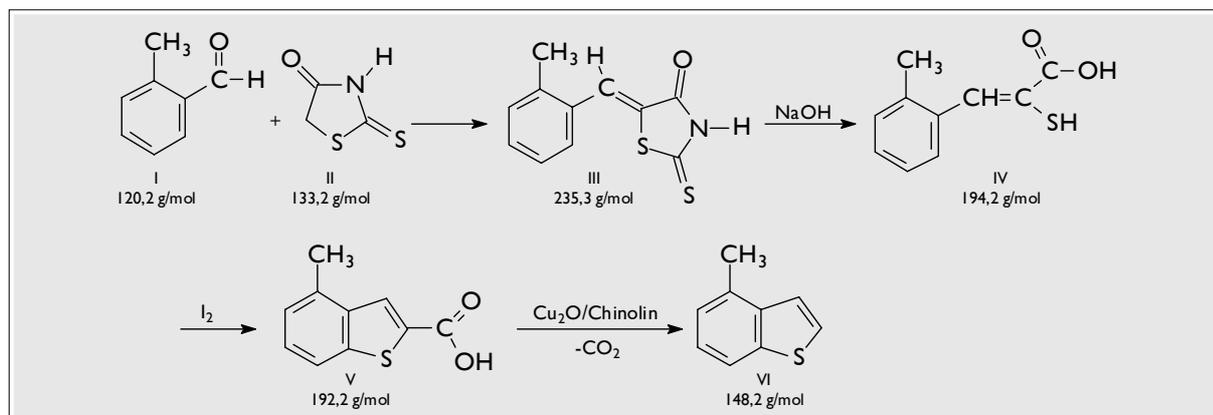


Abbildung 20.5 Syntheseplan für das 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen (VI)

Zunächst wird 2-Methyl-benzaldehyd (I) mit Rhodanin (II) umgesetzt (CH-acide Verbindung reagiert mit einer Carbonylverbindung) unter Bildung des 5-(2-Methyl-benzyliden)-rhodanins (III). Die anschließende Verseifung mit Natronlauge führt zur 3-(2-Methyl-phenyl)-2-sulfanyl-2-propensäure (IV). Diese wird mit elementarem Iod oxidiert, wobei sich die 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure (V) bildet, die schließlich mit Kupfer(I)-oxid/Chinolin decarboxyliert wird.

Literatur: [313,314]

Im 100 mL-Zweihalskolben mit Dean-Stark-Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 4 g Rhodanin¹, 0,3 g Ammoniumacetat und 0,75 mL Eisessig in 50 mL Toluol zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 3,6 g 2-Methyl-benzaldehyd werden innerhalb von 2 Stunden 0,8 mL Wasser abgeschieden (theoretisch 1,6 mL). Ca. 15 mL Toluol werden abdestilliert, der Rückstand nochmals 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen fällt ein gelbliches Produkt aus, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Das Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt von 202 °C (202,5 - 203,5 °C [314]). Es wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 90 %

In einem 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Gasableitungsschlauch wird eine Suspension aus 6,4 g 5-(2-Methyl-benzyliden)-rhodanin in 50 mL 10 %iger Natronlauge hergestellt. Man erwärmt für 30 min auf 100 °C und kühlt dann mittels Eisbad auf 10 °C ab. Bei dieser Temperatur werden 35 mL eisgekühlte verd. Salzsäure (3 M) zugegeben, wobei Schwefelwasserstoff entsteht (Geruch!). Man saugt den nahezu farblosen Rückstand ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn im Vakuum.

Ausbeute: 75 %; Schmelzpunkt: 114 - 118 °C (115 - 124 °C), großer Temperaturbereich ist vermutlich auf die Existenz von cis- und trans-Isomeren zurückzuführen [314]

Im 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 20 g Jod in 70 mL Nitrobenzen gelöst und auf 190 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 4 g der 3-(2-Methyl-phenyl)-2-sulfanyl-2-propensäure unter starkem Rühren innerhalb einer Minute zugegeben. Man lässt eine weitere Minute

¹ IUPAC-Name: 2-Thioxo-thiazolidin-4-on

rühren und kühlt dann schnell in einem Eisbad ab. Die Nitrobenzenphase wird mit 60 mL verd. Natronlauge (10 %ig) extrahiert. Nach Zugabe von 16 g Natriumhydrogensulfit wird mit Salzsäure angesäuert. Das dabei ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein leicht graues Produkt.

Ausbeute: 67 %; Schmelzpunkt: 196 °C (198 - 200 °C [314])

Im 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 2,7 g 4-Methyl-benzo[b]thiophen-2-carbonsäure mit 0,2 g pulverisiertem Kupfer(I)-oxid und 15 mL frisch destilliertem Chinolin für 30 min auf 230 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 mL Diethylether zugegeben. Die Mischung wird filtriert. Das Filtrat wird 5-mal mit je 20 mL 2 M Salzsäure ausgeschüttelt, dann mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingengt.

Ausbeute: 87 %; Reinheit: 91 %, deshalb über Aluminiumoxidsäule mit Cyclohexan fraktioniert.

Gesamtausbeute: 39 %; Reinheit: 97 %, nach Reinigung mittels RP-HPLC: 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

Der Methylkohlenstoff in 4-Position hat eine größere chemische Verschiebung als der beim 2- oder 3-Methyl-benzo[b]thiophen: Der Benzenring scheint mehr Elektronendichte von einer Methylgruppe abzuziehen als der Thiophenring.

$\delta/\text{ppm} = 19,52 (\text{C}^4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); 119,93 (\underline{\text{C}}\text{H}); 121,89 (\underline{\text{C}}\text{H}); 124,19 (\underline{\text{C}}\text{H}); 124,53 (\underline{\text{C}}\text{H}); 125,55 (\underline{\text{C}}\text{H});$
 $132,70 (\underline{\text{C}}_q); 139,05 (\underline{\text{C}}_q); 139,57 (\underline{\text{C}}_q)$

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 19,5 (\text{C}^4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); 120,0 (\text{C}^7); 121,9 (\text{C}^3); 124,2 (\text{C}^6); 124,6 (\text{C}^5); 125,6 (\text{C}^2);$
 $132,7 (\text{C}^4); 139,1 (\text{C}^{3a}); 139,7 (\text{C}^{7a})$

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

Bemerkenswert ist das Auftreten eines Singulettpeaks bei den aromatischen H-Atomen, obwohl alle H-Atome am aromatischen System **mindestens einen** Nachbarn haben. Demnach müssen zwei Protonen magnetisch äquivalent sein. Aufgrund der Intensitätsverteilung und der Multipllettstruktur der anderen Protonen kommen dafür nur die in 2- und 3-Position in Frage. Diese magnetische Äquivalenz wird bei den anderen, am Benzenring methylierten Benzo[b]thiophenen nicht beobachtet.

$\delta/\text{ppm} = 2,52 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{C}^4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); 7,05 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^5); 7,16 (\text{t}, 1 \text{ H}, \text{H}^6); 7,28 (\text{s}, 2 \text{ H}, \text{H}^{2,3});$
 $7,64 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^7)$

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), Literaturwerte [314]:

$\delta/\text{ppm} = 2,64 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{C}^4\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); 6,94\text{-}7,40 (\text{m}, 2 \text{ H}, \text{H}^{5,6}); 7,26 (\text{s}, 2 \text{ H}, \text{H}^{2,3});$
 $7,60 (\text{dd}, 1 \text{ H}, \text{H}^7)$

Massenspektrum: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

$m/z = 148$ (80 %), 147 (100 %)

Der durch Benzylspaltung entstehende Fragment-Peak bei $m/z = 147$ wird diesmal von einem Thienotropylium-Ion (II; Abbildung 20.6) erzeugt. Dessen Bildung ist für methylierte Benzo[b]thiophene mit Substitution am Benzenring charakteristisch [156]:

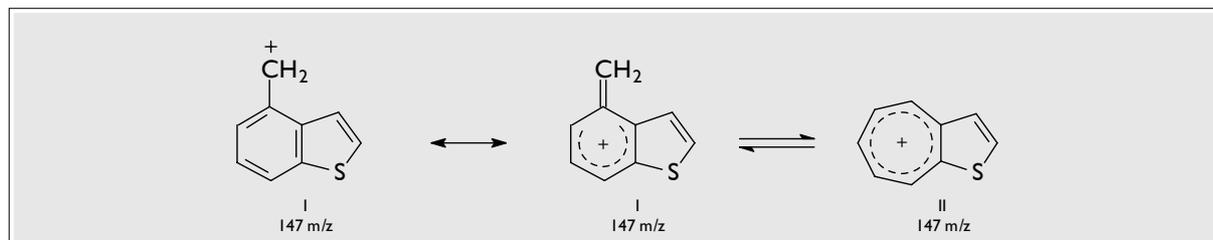


Abbildung 20.6 Entstehung des Thienotropylium-Ions (II)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.5 Synthese des 5-Methyl-benzo[b]thiophens

5-Methyl-benzo[b]thiophen wurde auch im Hinblick auf die Darstellung des 5-Octyl-benzo[b]thiophens synthetisiert: das hier erprobte Verfahren, insbesondere die Cyclisierung, sollte auf das 5-Octyl-benzo[b]thiophen übertragen werden, da dessen Edukte teuer sind und Mehrfachsynthesen nur bedingt gestatten.

Arbeitsvorschrift

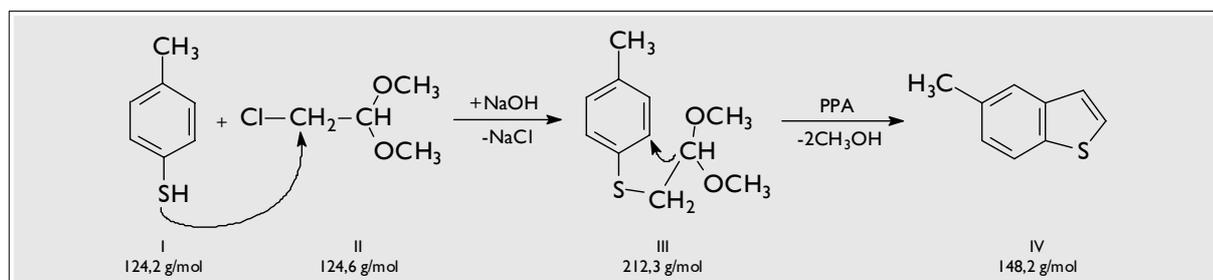


Abbildung 20.7 Synthesepfad für das 5-Methyl-benzo[b]thiophen (IV)

Umsetzung von 4-Methyl-thiophenol (I) mit 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 2-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethans (III) in Polyphosphorsäure (PPA)

Literatur: stark abgewandelt von [311,315]; Cyclisierung: [314,316,317]

Ein 100 mL-Dreihalskolben wird mit einem Gaseinleitungsrohr versehen, um durch eine permanente Stickstoffzufuhr während der Reaktion den Zutritt von Luftsauerstoff zu verhindern. Außerdem wird ein Tropftrichter mit Ausgleichsrohr und ein Rückflusskühler aufgesetzt. 1,2 g 4-Methyl-thiophenol (aus dem Fundus¹) werden in 10 mL Ethanol gelöst. Unter Eisbadkühlung

¹ dargestellt durch Diazotierung von 4-Methylanilin und Reaktion mit Kalium-O-ethylxanthogenat, siehe auch Synthese von 5-Octyl-benzo[b]thiophen

tropft man eine Lösung aus 1 g Kaliumhydroxid in 1 mL Wasser zu, wobei die Lösung eintrübt. Nach erfolgter Zugabe werden langsam 1,5 mL 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan in 3 mL Ethanol zugetropft. Dabei verschwindet die Trübung, die Lösung wird kräftig gelb. Man entfernt das Eisbad und lässt noch 3 Stunden rühren. Die gaschromatographische Überprüfung des Diethylether-Extraktes ergibt, dass im Wesentlichen drei Verbindungen vorhanden sind: das gewünschte Produkt 2-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethan, aber auch einiges an Edukt (4-Methyl-thiophenol) und relativ viel späteluiierendes, oxidiertes Edukt (Di(4-Methyl-phenyl)-disulfid). Das im Überschuss vorhandene zweite Edukt 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan koeluiert mit dem Lösungsmittel. Zur Erhöhung der Ausbeute muss demnach versucht werden, die Nebenreaktion vom Thiophenol zum Disulfid zu unterdrücken. In diesem Fall gilt es sogar, die Rückreaktion zu fördern, was durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels gelingt: Die eingeeengte Probe wird in 5 mL Ethanol gelöst und mit 3 mL einer kommerziell erhältlichen alkalischen Natriumborant-Lösung (12 % NaBH₄ in 14 M NaOH) versetzt, wobei sofortige Farbvertiefung eintritt. Außerdem werden nochmals 2 mL 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan in 6 mL Ethanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und schließlich aufgearbeitet: Extraktion mit Diethylether, Waschen und Trocknen des Extraktes und Einengen. Es bleibt ein leicht gelbliches Öl zurück, das erneut gaschromatographisch untersucht wird. Es zeigt nur noch das gewünschte Produkt und einige wenige schwefelfreie Nebenprodukte.

Reinheit: 92 % (GC-MSD); Massenspektrum: $m/z = 212$ (M^+ ; 7 %), 180 ($[M-CH_3OH]^+$; 100 %), 135 ($[M-CH_3OH-CH_2OCH_3]^+$; 50 %), 91 ($[C_7H_7]^+$; 75 %)

Die Cyclisierung in -20 °C kalter, 96%iger Schwefelsäure liefert nur eine sehr geringe Ausbeute an 5-Methyl-benzo[b]thiophen (ca. 5 %). Neben nicht umgesetztem 2-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethan (ca. 20 %) enthält die Probe vor allem den durch Hydrolyse entstandenen 2-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-acetaldehyd (M^+ bei $m/z = 166$). Der verwendete Katalysator unterstützt die Acylierung des Benzenrings demnach nicht in ausreichender Weise. Auch mit Zinntetrachlorid in wasserfreiem Chloroform bildet sich kein 5-Methylbenzo[b]thiophen, obwohl das Edukt vollständig verschwindet. Und schließlich bleibt die Umsetzung in Polyphosphorsäure bei 170 °C ebenfalls erfolglos.

Positiv verläuft die Reaktion hingegen in einem Zweiphasensystem: Im 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wird das 2-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethan in 10 mL abs. Chlorbenzen gelöst, zum Sieden erhitzt und mit 5 mL 130 °C warmer Polyphosphorsäure versetzt. Man kocht 3 Stunden unter Rückfluss, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Beim Abkühlen gibt man zunächst (bei 120 °C) 20 mL Toluol zu, dann (bei 100 °C) unter starkem Rühren tropfenweise Wasser. Die organische Phase wird filtriert und abgetrennt, die wässrige noch zweimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten, neutral gewaschenen Toluolphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält auf diese Weise ein braunes Öl. Gesamtausbeute: 67 %; Reinheit: 86 % (GC-FID/FPD)

Zur Reinigung wird das Öl säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid/Cyclohexan). Das gewonnene Produkt erstarrt im Kühlschrank zu einer farblosen, kristallinen Masse. Gesamtausbeute: 52 %; Schmelzpunkt: 35 °C (35,5 – 36 °C [311]); Reinheit: 98 %, nach Reinigung mittels RP-HPLC 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen; Zuordnung entsprechend)
 $\delta/\text{ppm} = 21,35$ ($\text{C}^5\text{-CH}_3$); 122,05 (CH); 123,46 (CH); 123,51 (CH); 125,96 (CH); 126,35 (CH);
 133,81 (C_q); 136,86 (C_q); 139,93 (C_q)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ChemWindow 6.5* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 21,3$ ($\text{C}^5\text{-CH}_3$); 122,1 (C^7); 123,5 (C^3); 123,5 (C^4); 126,0 (C^6); 126,3 (C^2);
 133,8 (C^5); 137,0 (C^{7a}); 140,0 (C^{3a})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen; Zuordnung entsprechend)

$\delta/\text{ppm} = 2,45$ (s, 3 H, $\text{C}^5\text{-CH}_3$); 7,15 (d, 1 H, H^6); 7,22 (d, 1 H, H^3); 7,37 (d, 1 H, H^2);
 7,60 (s, 1 H, H^4); 7,73 (d, 1 H, H^7)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,43$ (s, 3 H, $\text{C}^5\text{-CH}_3$); 7,05 (d, 1 H, H^6); 7,12 (d, 1 H, H^3); 7,26 (d, 1 H, H^2);
 7,49 (s, 1 H, H^4); 7,64 (d, 1 H, H^7)

Massenspektrum (ähnelt 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen; Zuordnung entsprechend):

$m/z = 148$ (81 %), 147 (100 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.6 Synthese des 6-Methyl-benzo[*b*]thiophens

Arbeitsvorschrift

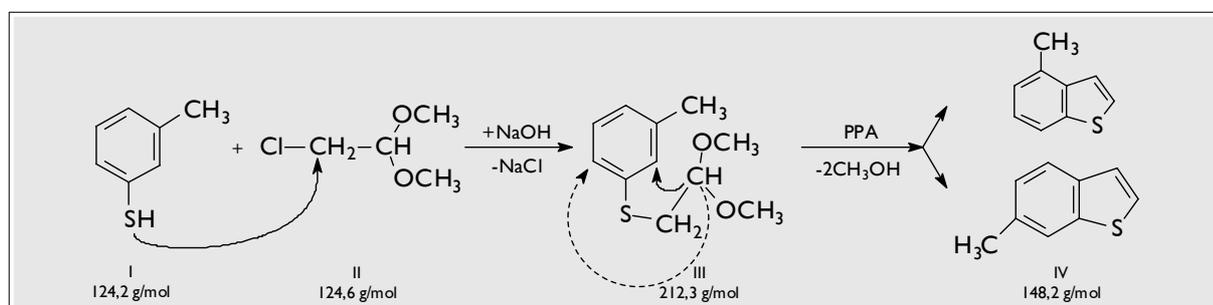


Abbildung 20.8 Synthesepfad für das 6- und 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen (IV)

Umsetzung von 3-Methyl-thiophenol mit 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 2-(3-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethans (III) in Polyphosphorsäure (PPA)

Literatur: stark abgewandelt von [311,315], Cyclisierung: [314,316,317]

Die Vorgehensweise entspricht derjenigen bei der Synthese des 5-Methyl-benzo[*b*]thiophens unter Verwendung der alkalischen Natriumborant-Lösung. Anstelle von 4-Methyl-thiophenol wird hier 3-Methyl-thiophenol (aus dem Fundus) eingesetzt. Außerdem wird nach Zugabe des 2-Chlor-1,1-dimethoxyethans unter Rückfluss gerührt. 2-(3-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethan entsteht als leicht gelbes Öl. Ausbeute: 89 %; Reinheit: 91 % (GC-FID/FPD)

Man erkennt im Syntheseplan, dass aufgrund der Symmetrie des Moleküls ein weiteres Produkt bei der Cyclisierung möglich wird: Neben dem gewünschten 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen kann auch 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen gebildet werden. Tatsächlich erhält man beide Produkte im Verhältnis 2:1 [311,314], wobei durch mehrfache Sublimation oder Umkristallisation eine noch stärkere Anreicherung an 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen erreicht werden kann. Für die Photolyseexperimente wird auf eine solche Anreicherung verzichtet, die beiden Produkte also gemeinsam belichtet. Bei Kenntnis der Photolyseprodukte des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophens kann so gleichzeitig auf eine eventuelle gegenseitige Beeinflussung zweier Photolysereaktionen geprüft werden.

Nach der Cyclisierung im Zweiphasensystem Chlorbenzen/Polyphosphorsäure und Aufarbeitung bleibt ein gelbes Öl zurück. Die beiden Produkte werden säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid/Cyclohexan):

Gesamtausbeute: 48 %; Reinheit (Summe): 96 %, Produktverhältnis 2:1, nach Reinigung mittels RP-HPLC (die beiden Produkte koeluierten) 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen; Zuordnung entsprechend)

Das Spektrum wurde unter Berücksichtigung des 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen-Spektrums ausgewertet: Alle dort erscheinenden Peaks treten in diesem Spektrum ebenfalls auf. Sie werden gedanklich ausgeblendet, um das „korrigierte“ Spektrum des 6-Methyl-benzo[*b*]thiophens zu erhalten.

$\delta/\text{ppm} = 21,24 (\text{C}^6\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); 122,11 (\underline{\text{C}}\text{H}); 123,23 (\underline{\text{C}}\text{H}); 123,41 (\underline{\text{C}}\text{H}); 125,85 (\underline{\text{C}}\text{H}); 126,17 (\underline{\text{C}}\text{H});$
 $133,96 (\underline{\text{C}}_q); 137,79 (\underline{\text{C}}_q); 139,98 (\underline{\text{C}}_q)$

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 21,5 (\text{C}^6\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3); 122,3 (\text{C}^7); 123,2 (\text{C}^4); 123,5 (\text{C}^3); 125,0 (\text{C}^2); 125,9 (\text{C}^5);$
 $134,1 (\text{C}^6); 137,4 (\text{C}^{3a}); 140,1 (\text{C}^{7a})$

¹H-NMR-Spektrum:

Das Spektrum wurde nicht aufgenommen, da die Verbindung zusammen mit 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen vorlag. Aufgrund ähnlicher chemischer Verschiebungen würde dies zu kaum interpretierbaren Multipllettstrukturen führen.

Massenspektrum: (ähnelt 4-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

4- und 6-Methyl-benzo[b]thiophen werden am verwendeten GC-MS-System basisliniengetrennt, 6-Methyl-benzo[b]thiophen eluiert ca. 0,2 min früher.

$m/z = 148$ (80 %), 147 (100 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.7 Synthese des 7-Methyl-benzo[b]thiophens

Arbeitsvorschrift

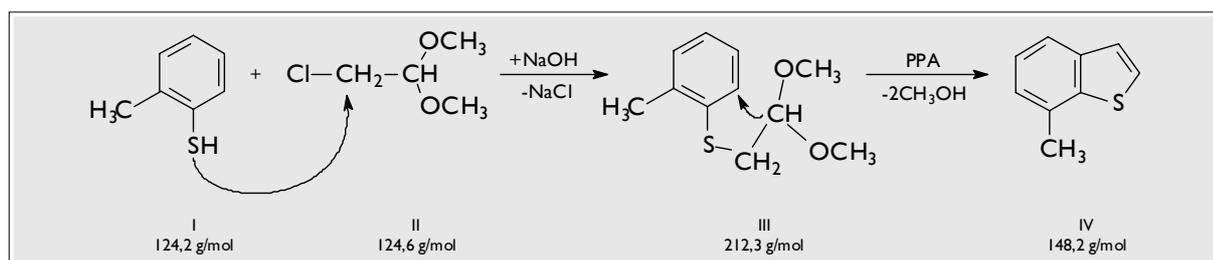


Abbildung 20.9 Synthesepfad für das 7-Methyl-benzo[b]thiophen (IV)

Umsetzung von 2-Methyl-thiophenol mit 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 2-(2-Methyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethans (III) in Polyphosphorsäure (PPA)

Literatur: stark abgewandelt von [311,315], Cyclisierung: [314,316,317]

Vorgehensweise: wie beim 6-Methyl-benzo[b]thiophen, Edukt hier jedoch 2-Methyl-thiophenol (aus dem Fundus);

Gesamtausbeute: 50 %; Reinheit: 95 %, nach Reinigung mittels RP-HPLC 99 % (GC-FID/FDP)

Spektroskopische Charakterisierung

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

$\delta/\text{ppm} = 20,64$ ($\text{C}^7\text{-CH}_3$); $122,08$ (CH); $123,68$ (CH); $124,51$ (CH); $125,36$ (CH); $126,19$ (CH);
 $131,84$ (C_q); $139,41$ (C_q); $139,75$ (C_q)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 20,3$ ($\text{C}^7\text{-CH}_3$); $121,2$ (C^4); $124,4$ (C^5); $124,5$ (C^3); $124,5$ (C^6); $125,7$ (C^2);
 $131,9$ (C^7); $139,5$ (C^{3a}); $140,0$ (C^{7a})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2-Methyl-benzo[b]thiophen; Zuordnung entsprechend)

Das im Spektrum erkennbare Multiplett besteht theoretisch aus einem Triplett und zwei Dubletts, die sich hierbei jedoch überlagern.

$\delta/\text{ppm} = 2,55$ (s, 3 H, $\text{C}^7\text{-CH}_3$); $7,14$ (d, 1 H, H^6); $7,31$ (m, 3 H, $\text{H}^{2,3,5}$); $7,60$ (d, 1 H, H^4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,57$ (s, 3 H, $\text{C}^7\text{-CH}_3$); 7,05 (d, 1 H, H^6); 7,16 (m, 3 H, $\text{H}^{2,3,5}$); 7,50 (d, 1 H, H^4);

Massenspektrum: (ähnelt 4-Methyl-benzo[*b*]thiophen; Zuordnung entsprechend)

$m/z = 148$ (90 %), 147 (100 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.8 Synthese des 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophens

Arbeitsvorschrift

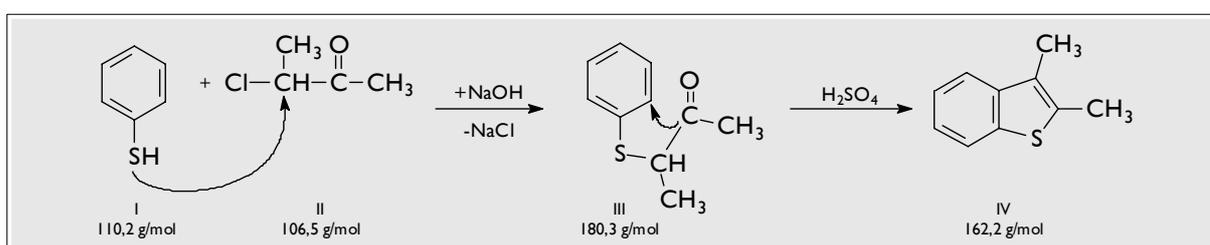


Abbildung 20.10 Synthesepfad für das 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen (IV)

Umsetzung von 3-Chlor-2-butanon (II) mit Thiophenol (I) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 3-Phenyl-sulfanyl-2-butanons (III)

Literatur: [312]

Vorgehensweise: wie beim 3-Methyl-benzo[*b*]thiophen, zweites Edukt hier jedoch 3-Chlor-2-butanon; Ausbeute: 90 %

Eine Cyclisierung in konzentrierter Schwefelsäure führt nicht zum gewünschten Produkt. Geeignet ist dagegen folgende Umsetzung: 50 g Polyphosphorsäure und 2 mL 85 %ige Phosphorsäure werden auf 175 °C erwärmt. Unter heftigem Rühren werden 6 g 3-Phenyl-sulfanyl-2-butanon zugetropft und dann noch 1 Minute gerührt. Man kühlt rasch ab und gibt 100 mL Wasser hinzu. Diese Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedunstet. Dabei bleibt ein braunes Öl zurück. Die säulenchromatographische Reinigung (Aluminiumoxid/Hexan) führt zu einer farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 83 %; Reinheit: 96 %, nach weiterer Reinigung mittels RP-HPLC 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum besteht aus zwei einzelnen Peaks geringer chemischer Verschiebung (aliphatische C-Atome) und einer tieffeldverschobenen Signalgruppe mit acht Peaks (aromatische C-Atome). Die vier mit der größten chemischen Verschiebung werden von den quartären Kohlenstoffatomen erzeugt: Sie haben die geringste Elektronendichte, weil diese nicht durch direkt gebundene Wasserstoffatome erhöht werden kann.

$\delta/\text{ppm} = 10,95$ ($\text{C}^3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $13,60$ ($\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $120,93$ ($\underline{\text{C}}\text{H}$); $121,68$ ($\underline{\text{C}}\text{H}$); $123,21$ ($\underline{\text{C}}\text{H}$); $123,63$ ($\underline{\text{C}}\text{H}$);
 $126,49$ ($\underline{\text{C}}_q$); $133,43$ ($\underline{\text{C}}_q$); $137,91$ ($\underline{\text{C}}_q$); $140,57$ ($\underline{\text{C}}_q$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ChemWindow 6.5* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 11,2$ ($\text{C}^3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $13,7$ ($\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $121,0$ (C^4); $121,9$ (C^7); $123,3$ (C^6); $123,7$ (C^5);
 $127,9$ (C^3); $133,6$ (C^2); $138,1$ (C^{7a}); $140,9$ (C^{3a})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum weist zwei Signalgruppen auf: eine im Bereich der aliphatischen C-Atome mit zwei Peaks und eine im Bereich der aromatischen mit vier Peaks.

$\delta/\text{ppm} = 2,39$ (s, 3 H, $\text{C}^3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $2,53$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $7,04$ (t, 1 H, H^5); $7,18$ (t, 1 H, H^6)
 $7,38$ (d, 1 H, H^4); $7,57$ (d, 1 H, H^7)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,44$ (s, 3 H, $\text{C}^3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $2,57$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); $7,05$ (t, 1 H, H^5); $7,24$ (t, 1 H, H^6)
 $7,43$ (d, 1 H, H^4); $7,63$ (d, 1 H, H^7)

Massenspektrum:

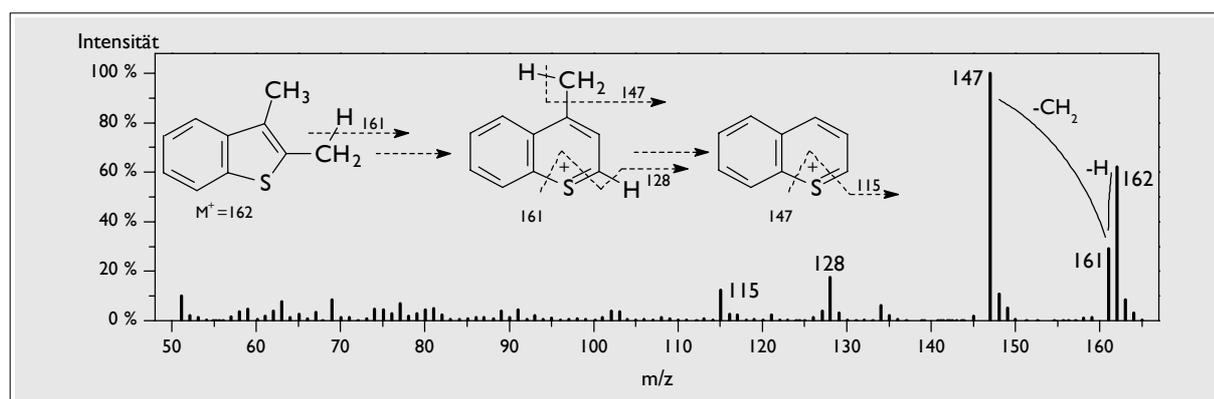


Abbildung 20.11 Massenspektrum des 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophens

Das Massenspektrum (Abbildung 20.11) zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 162$ und das durch Benzylspaltung entstehende $[\text{M}-1]^+$ -Fragment. Dabei bildet sich entsprechend der Position des Wasserstoffverlusts ein stabiles 2-, 3- oder 4-Methyl-benzothiopyrylium-Ion (I, II oder III; Abbildung 20.12). Anschließend kann es zum Verlust einer Methylgruppe kommen unter Bildung eines unsubstituierten Benzothiopyrylium-Ions ($m/z = 147$). Als weitere Fragmente sind $m/z = 128$ und 115 erkennbar, die möglicherweise durch ein 1-Methylen-1H-indenium- (IV) und ein Indenium-Ion (V) erzeugt werden.

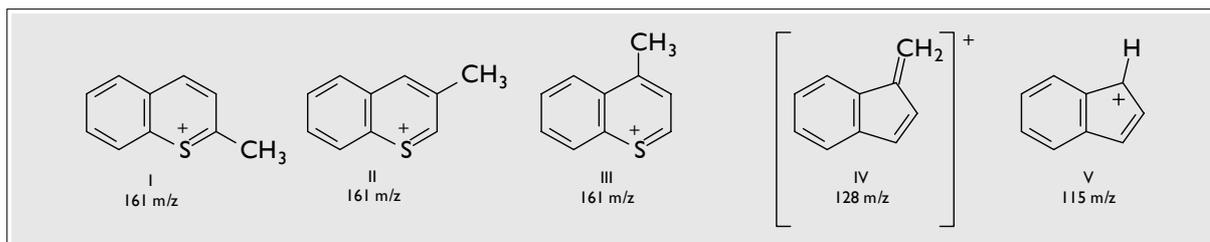


Abbildung 20.12 mögliche stabile Fragmente im Massenspektrum des 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophens

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.9 Charakterisierung des 2,6-Dimethyl-benzo[b]thiophens

2,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen (aus dem Fundus) wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich spektroskopisch charakterisiert. Reinheit: 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

$\delta/\text{ppm} = 16,07$ ($\text{C}^2\text{-CH}_3$); $21,44$ ($\text{C}^6\text{-CH}_3$); $121,25$ (CH); $121,77$ (CH); $121,85$ (CH); $122,11$ (C_q);
 $125,68$ (C_q); $133,11$ (C_q); $139,53$ (C_q); $139,96$ (C_q)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ChemWindow* 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 16,0$ ($\text{C}^2\text{-CH}_3$); $20,6$ ($\text{C}^6\text{-CH}_3$); $121,60$ (C^3); $122,3$ (C^7); $123,20$ (C^4); $125,90$ (C^5);
 $134,10$ (C^6); $138,48$ (C^{7a}); $138,96$ (C^{3a}); $140,8$ (C^2)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

$\delta/\text{ppm} = 2,44$ (s, 3 H, $\text{C}^6\text{-CH}_3$); $2,56$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); $6,91$ (s, 1 H, H^3); $7,11$ (d, 1 H, H^5);
 $7,24$ (s, 1 H, H^7); $7,52$ (d, 1 H, H^4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR* 2.0 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,45$ (s, 3 H, $\text{C}^6\text{-CH}_3$); $2,53$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); $6,86$ (s, 1 H, H^3); $7,22$ (d, 1 H, H^5);
 $7,30$ (s, 1 H, H^7); $7,41$ (d, 1 H, H^4)

Massenspektrum:

$m/z = 162$ (90 %), 161 (100 %), 147 (35 %), 128 (14 %), 115 (11 %)

Das Massenspektrum zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 162$ und den durch Benzylspaltung entstehenden $[\text{M}-1]^+$ -Peak ähnlicher Intensität. Durch Einbau der jeweils vorhandenen Methylgruppe in den 5- oder 6-Ring repräsentiert er entweder ein 7-Methylbenzothiopyrylium-Ion (I; Abbildung 20.13) oder ein 2-Methylthienotropylium-Ion (II). Es kommt dann evtl. zu einem Verlust der anderen Methylgruppe unter Bildung eines Benzothiopyrylium- (III) oder Thienotropylium-Ions (IV).

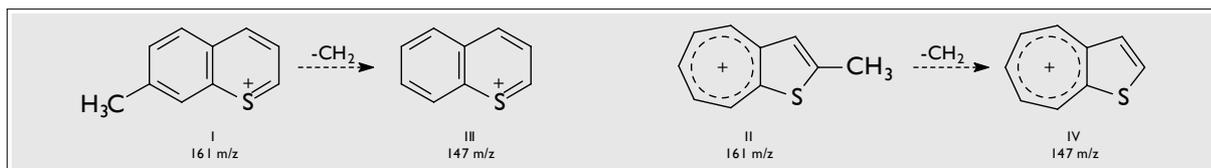


Abbildung 20.13 mögliche stabile Fragmente im Massenspektrum des 2,6-Dimethyl-benzo[b]thiophens

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.10 Synthese des 2,7-Dimethyl-benzo[b]thiophens

Arbeitsvorschrift

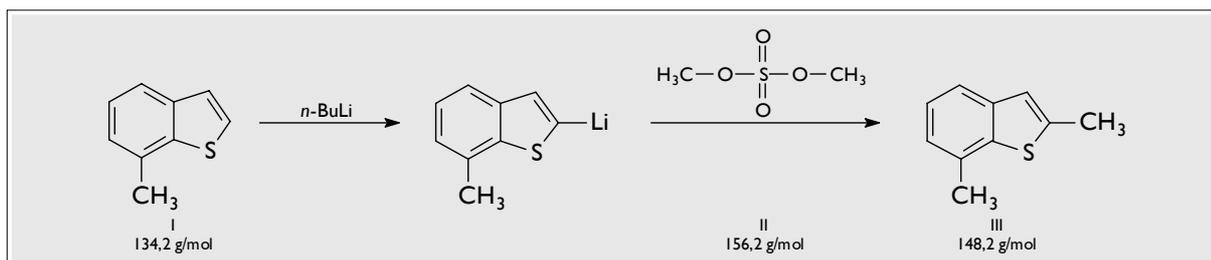


Abbildung 20.14 Synthesepfad für das 2,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen (III)

Umsetzung von 7-Methyl-benzo[b]thiophen (I) mit *n*-Butyllithium und anschließender Methylierung mit Dimethylsulfat (II) (nucleophile Substitution)

Literatur: [310]

Vorgehensweise: wie beim 2-Methyl-benzo[b]thiophen, Edukt hier jedoch 7-Methyl-benzo[b]thiophen;

Ausbeute: 90 %; Reinheit: 96 %, nach Reinigung mittels RP-HPLC: 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 15,93 (C²-CH₃); 20,04 (C⁷-CH₃); 121,42 (CH); 122,35 (CH); 124,11 (CH); 125,68 (C_q);
132,11 (C_q); 138,51 (C_q); 139,53 (C_q); 141,06 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 16,0 (C²-CH₃); 20,3 (C⁷-CH₃); 121,6 (C³); 121,9 (C⁴); 124,4 (C⁵); 124,5 (C⁶);
131,9 (C⁷); 138,9 (C^{3a}); 140,0 (C^{7a}); 140,8 (C²)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 2,49 (s, 3 H, C²-CH₃); 2,53 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 6,69 (s, 1 H, H³); 6,98 (d, 1 H, H⁶)
7,16 (t, 1 H, H⁵); 7,37 (d, 1 H, H⁴)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit ACD/HNMR 2.0 berechnet:

δ/ppm = 2,53 (s, 3 H, C²-CH₃); 2,57 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 6,71 (s, 1 H, H³); 7,02 (d, 1 H, H⁶)
7,18 (t, 1 H, H⁵); 7,32 (d, 1 H, H⁴)

Massenspektrum: (ähnelt 2,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

m/z = 162 (90 %), 161 (100 %), 147 (32 %), 128 (15 %), 115 (12 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.1 I Synthese des 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophens

Arbeitsvorschrift

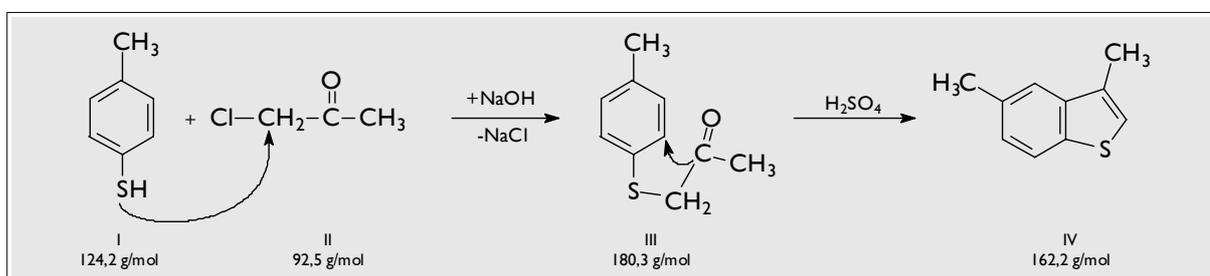


Abbildung 20.15 Synthesepfad für das 3,5-Dimethyl-benzo[b]thiophen (IV)

Umsetzung von 4-Methyl-thiophenol (I) mit Chloraceton (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 1-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-acetons (III) in Schwefelsäure

Literatur: [312]

Vorgehensweise: wie beim 3-Methylbenzo[b]thiophen, Edukt hier jedoch 4-Methyl-thiophenol;

Ausbeute: 64 %; Reinheit: 95 %, nach Reinigung mittels RP-HPLC 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 13,68 (C³-CH₃); 21,34 (C⁵-CH₃); 121,50 (CH); 121,57 (CH); 122,21 (CH); 125,67 (CH);
131,50 (C_q); 133,26 (C_q); 137,34 (C_q); 139,81 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 13,8 (C³-CH₃); 20,8 (C⁵-CH₃); 121,04 (C⁴); 121,4 (C²); 122,1 (C⁷); 126,0 (C⁶);
132,0 (C³); 136,9 (C⁵); 138,3 (C^{7a}); 141,0 (C^{3a})

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 2,60 (s, 3 H, C⁵-CH₃); 2,71 (s, 3 H, C³-CH₃); 7,19 (s, 1 H, H⁴); 7,37 (d, 1 H, H⁶)
7,73 (s, 1 H, H²); 7,93 (d, 1 H, H⁷)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit *ChemWindow* 6.5 berechnet:

δ /ppm = 2,34 (s, 3 H, C⁵-CH₃); 2,36 (s, 3 H, C³-CH₃); 7,27 (s, 1 H, H⁴); 7,29 (d, 1 H, H⁶)
7,77 (s, 1 H, H²); 7,80 (d, 1 H, H⁷)

Massenspektrum: (ähnelt 2,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

m/z = 162 (83 %), 161 (100 %), 147 (31 %), 128 (13 %), 115 (15 %)

Der durch Benzylspaltung entstehende Fragment-Peak bei m/z = 161 wird entweder von einem stabilen 6-Methyl-benzothiopyrylium-Ion oder einem 3-Methyl-thienotropylium-Ion verursacht.

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.12 Charakterisierung des 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophens

4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen (aus dem Fundus) wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich spektroskopisch charakterisiert. Reinheit: 90 %, nach Reinigung mittels RP-HPLC 99 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ /ppm = 19,95 (C⁴-CH₃); 20,74 (C⁶-CH₃); 120,85 (CH); 123,18 (CH); 126,25 (CH); 127,91 (CH);
131,98 (C_q); 133,89 (C_q); 138,43 (C_q); 139,56 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit *ChemWindow* 6.5 berechnet:

δ /ppm = 19,9 (C⁴-CH₃); 20,7 (C⁶-CH₃); 121,9 (C³); 122,3 (C⁷); 125,6 (C²); 129,1 (C⁵);
132,7 (C⁴); 134,1 (C⁶); 138,5 (C^{7a}); 139,1 (C^{3a})

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

Die zu erwartenden Dubletts bilden hier aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Verschiebung ein scheinbares Triplett.

δ /ppm = 2,29 (s, 3 H, C⁶-CH₃); 2,35 (s, 3 H, C⁴-CH₃); 6,91 (s, 1 H, H⁵);
7,12 (t, 2 H, H^{2,3}); 7,42 (s, 1 H, H⁷)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit *ACD/HNMR* 2.0 berechnet:

δ /ppm = 2,41 (s, 3 H, C⁶-CH₃); 2,46 (s, 3 H, C⁴-CH₃); 6,85 (s, 1 H, H⁵);
7,14 (d, 1 H, H³); 7,15 (d, 1 H, H²); 7,30 (s, 1 H, H⁷)

Massenspektrum: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

m/z = 162 (95 %), 161 (51 %), 147 (100 %), 128 (13 %), 115 (14 %)

Der durch Benzylspaltung entstehende Fragment-Peak bei m/z = 161 wird entweder von einem 4- oder einem 7-Methyl-thienotropylium-Ion verursacht. Diese gehen beide unter Verlust der Methylgruppe in das Thienotropylium-Ion (m/z = 147; 100 %) über.

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.13 Synthese des 4,7-Dimethyl-benzo[*b*]thiophens

Arbeitsvorschrift

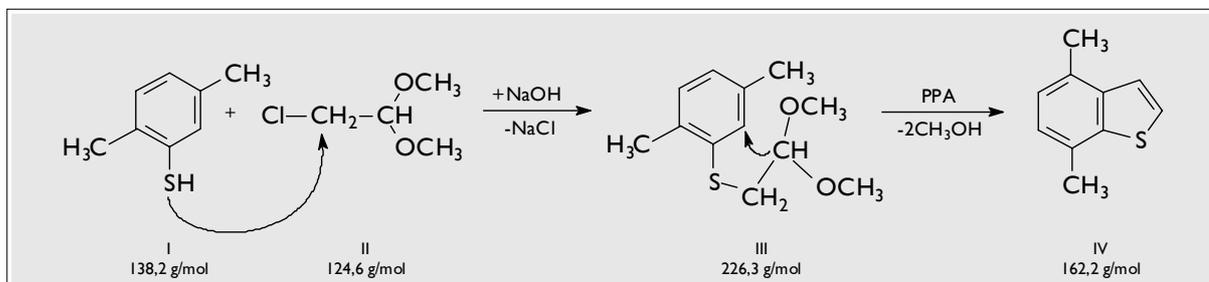


Abbildung 20.16 Syntheseplan für das 4,7-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen (IV)

Umsetzung von 2,5-Dimethyl-thiophenol mit 2-Chlor-1,1-dimethoxyethan (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 2-(2,5-Dimethyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethans in Polyphosphorsäure (PPA)

Literatur: stark abgewandelt von [311,315], Cyclisierung: [312,314,316,317]

Vorgehensweise: wie beim 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen, Edukt hier jedoch 2,5-Dimethyl-thiophenol (aus dem Fundus); Gesamtausbeute: 73 %; Reinheit 98 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen)

δ/ppm = 19,48 (C⁴-CH₃); 20,68 (C⁷-CH₃); 123,69 (CH); 125,37 (CH); 126,02 (CH); 127,72 (CH);
131,53 (C_q); 133,16 (C_q); 138,56 (C_q); 139,19 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 19,5 (C⁴-CH₃); 20,3 (C⁷-CH₃); 123,2 (C³); 124,5 (C⁶); 125,7 (C²); 128,3 (C⁵);
131,9 (C⁷); 132,7 (C⁴); 139,1 (C^{3a}); 140,0 (C^{7a})

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen)

δ/ppm = 2,43 (s, 3 H, C⁴-CH₃); 2,51 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 6,95 (d, 1 H, H⁵); 7,16 (d, 1 H, H⁶);
7,34 (d, 1 H, H³); 7,40 (d, 1 H, H²)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 2,27 (s, 3 H, C⁴-CH₃); 2,45 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 7,01 (d, 1 H, H⁵); 7,08 (d, 1 H, H⁶);
7,29 (d, 1 H, H³); 7,42 (d, 1 H, H²)

Massenspektrum: (ähnelt 4,6-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen)

m/z = 162 (91 %), 161 (52 %), 147 (100 %), 128 (14 %), 115 (15 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.14 Charakterisierung des 6,7-Dimethyl-benzo[b]thiophens

6,7-Dimethyl-benzo[b]thiophen (aus dem Fundus) wurde aber im Rahmen dieser Arbeit lediglich spektroskopisch charakterisiert. Reinheit: 98,5 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 17,34 (C⁷-CH₃); 20,46 (C⁶-CH₃); 122,85 (CH); 124,79 (CH); 126,24 (CH); 127,71 (CH);
133,98 (C_q); 138,61 (C_q); 139,63 (C_q); 140,36 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 17,5 (C⁷-CH₃); 20,8 (C⁶-CH₃); 123,2 (C⁴); 124,5 (C³); 125,7 (C²); 128,3 (C⁵);
134,10 (C⁶); 139,5 (C^{3a}); 140,0 (C^{7a}); 141,0 (C⁷)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 2,37 (s, 3 H, C⁶-CH₃); 2,44 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 7,01 (d, 1 H, H⁵); 7,19 (d, 1 H, H³);
7,22 (d, 1 H, H²); 7,49 (d, 1 H, H⁴)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit ACD/HNMR 2.0 berechnet:

δ/ppm = 2,35 (s, 3 H, C⁶-CH₃); 2,48 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 6,99 (d, 1 H, H⁵); 7,14 (d, 1 H, H³);
7,15 (d, 1 H, H²); 7,42 (d, 1 H, H⁴)

Massenspektrum: (ähnelt 4,6-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

m/z = 162 (81 %), 161 (38 %), 147 (100 %), 128 (11 %), 115 (13 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.15 Charakterisierung des 7-Ethyl-benzo[b]thiophens

7-Ethyl-benzo[b]thiophen wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich spektroskopisch charakterisiert. Reinheit: 95 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[b]thiophen)

δ/ppm = 15,12 (C⁷-CH₂-CH₃); 28,53 (C⁷-CH₂-CH₃); 122,31 (CH); 124,67 (CH); 125,04 (CH);
125,75 (CH); 126,24 (CH); 135,78 (C_q); 140,12 (C_q); 140,86 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 14,71 (C⁷-CH₂-CH₃); 26,24 (C⁷-CH₂-CH₃); 121,2 (C⁴); 124,3 (C⁵); 124,5 (C³);
124,5 (C⁶); 125,7 (C²); 135,5 (C⁷); 139,5 (C^{3a}); 140,0 (C^{7a})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen)

$\delta/\text{ppm} = 1,28$ (s, 3 H, $\text{C}^7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 2,71 (s, 2 H, $\text{C}^7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 7,11 (d, 1 H, H^3); 7,16 (t, 1 H, H^5);
7,20 (d, 1 H, H^6); 7,29 (d, 1 H, H^2); 7,32 (d, 1 H, H^4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 1,29$ (s, 3 H, $\text{C}^7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 2,83 (s, 2 H, $\text{C}^7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 7,07 (d, 1 H, H^3); 7,16 (t, 1 H, H^5);
7,21 (d, 1 H, H^6); 7,24 (d, 1 H, H^2); 7,37 (d, 1 H, H^4)

Massenspektrum:

$m/z = 162$ (39 %), 147 (100 %), 134 (6 %), 128 (4 %), 115 (6 %)

Die Benzylspaltung kann hier nicht wie bei den Dimethyl-benzo[*b*]thiophenen zum Verlust eines Wasserstoffatoms führen, sondern bedingt den Abgang einer CH_3 -Einheit. Diese Spaltung findet bevorzugt statt, weshalb der M^+ -Peak nur eine relativ geringe Intensität aufweist.

Die Produktidentität wird demnach durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.16 Synthese des 2,3,5-Trimethyl-benzo[*b*]thiophens

Arbeitsvorschrift

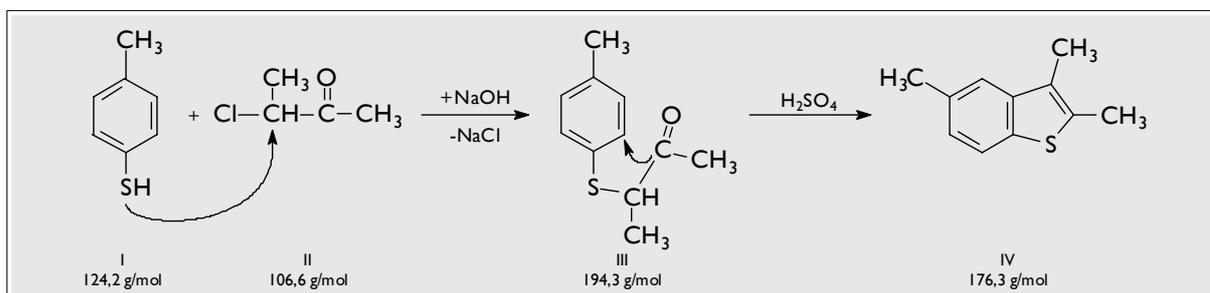


Abbildung 20.17 Synthesepfad für das 2,3,5-Trimethyl-benzo[*b*]thiophen (IV)

Umsetzung von 4-Methyl-thiophenol (I) mit 3-Chlor-2-butanon (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 3-(4-Methyl-phenyl-sulfanyl)-2-butanons (III) in Schwefelsäure

Literatur: [312]

Vorgehensweise: wie beim 3-Methylbenzo[*b*]thiophen, Edukte hier jedoch 4-Methyl-thiophenol und 3-Chlor-2-butanon; Ausbeute: 39 %; Schmelzpunkt: 55 - 56 °C (56 - 57 °C [318]); Reinheit: 99 %

Spektroskopische Charakterisierung

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum besteht aus drei einzelnen Peaks geringer chemischer Verschiebung (aliphatische C-Atome) und einer tieffeldverschobenen Signalgruppe mit acht Peaks (aromatische C-Atome). Die fünf mit der größten chemischen Verschiebung werden von den quartären Kohlenstoffatomen erzeugt.

$\delta/\text{ppm} = 11,41$ ($\text{C}^3\text{-CH}_3$); $13,18$ ($\text{C}^2\text{-CH}_3$); $20,45$ ($\text{C}^5\text{-CH}_3$); $121,15$ (CH); $121,45$ (CH); $125,85$ (CH);
 $126,46$ (C_q); $133,05$ (C_q); $133,58$ (C_q); $135,46$ (C_q); $140,96$ (C_q)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ChemWindow 6.5* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 11,2$ ($\text{C}^3\text{-CH}_3$); $13,7$ ($\text{C}^2\text{-CH}_3$); $20,8$ ($\text{C}^5\text{-CH}_3$); $121,1$ (C^4); $122,1$ (C^7); $126,0$ (C^6);
 $127,9$ (C^3); $133,6$ (C^2); $136,9$ (C^5); $138,1$ (C^{7a}); $141,0$ (C^{3a})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum weist zwei Signalgruppen auf: eine im Bereich der aliphatischen C-Atome und eine im Bereich der aromatischen mit jeweils drei Peaks.

$\delta/\text{ppm} = 2,32$ (s, 3 H, $\text{C}^5\text{-CH}_3$); $2,43$ (s, 3 H, $\text{C}^3\text{-CH}_3$); $2,56$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); $7,17$ (d, 1 H, H^6);
 $7,36$ (s, 1 H, H^4); $7,57$ (d, 1 H, H^7)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,37$ (s, 3 H, $\text{C}^5\text{-CH}_3$); $2,44$ (s, 3 H, $\text{C}^3\text{-CH}_3$); $2,57$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); $7,07$ (d, 1 H, H^6);
 $7,42$ (s, 1 H, H^4); $7,51$ (d, 1 H, H^7)

Massenspektrum:

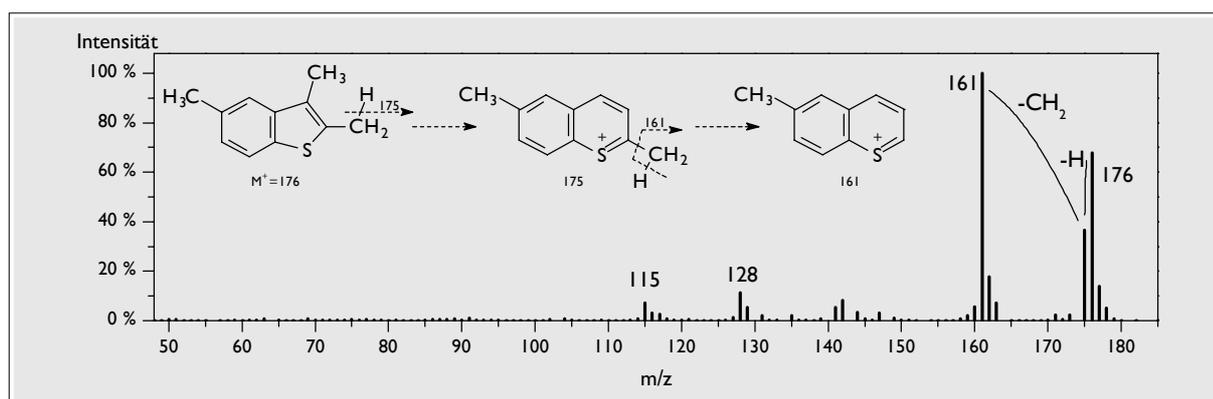


Abbildung 20.18 Massenspektrum des 2,3,5-Trimethylbenzo[b]thiophens

Das Massenspektrum (Abbildung 20.18) zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 176$ und den durch Benzylspaltung entstehenden $[\text{M}-1]^+$ -Peak. Dabei bildet sich entweder ein stabiles 2,6-, 3,6- oder 4,6-Dimethyl-benzothiopyrylium-Ion (I, II oder III; Abbildung 19) oder ein 2,3-Dimethyl-thienotropylium-Ion (IV). Anschließend kann es zu einem Verlust einer der beiden verbliebenen Methylgruppen kommen ($m/z = 161$). Der Abgang einer zweiten Methylgruppe scheint sehr erschwert zu sein, denn ein Peak mit $m/z = 147$ existiert praktisch nicht.

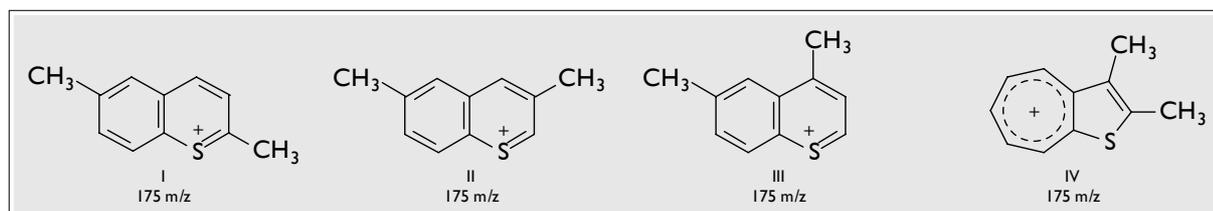


Abbildung 20.19 stabile Fragmente im Massenspektrum des 2,3,5-Trimethylbenzo[b]thiophens

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.17 Synthese des 2,3,7-Trimethyl-benzo[*b*]thiophens

Arbeitsvorschrift

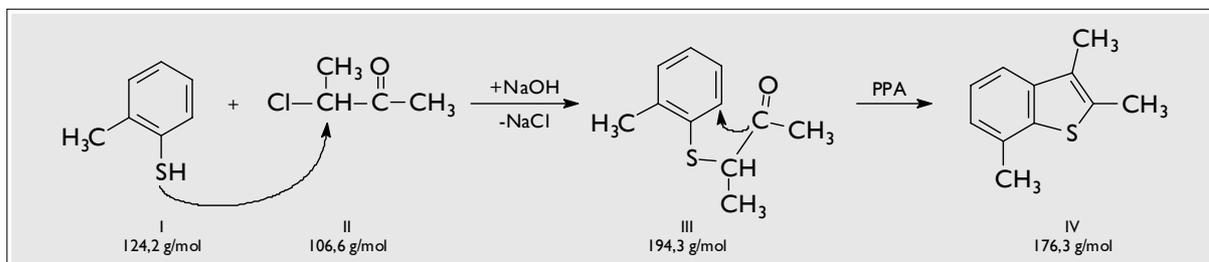


Abbildung 20.20 Syntheseplan für das 2,3,7-Trimethyl-benzo[*b*]thiophen (IV)

Umsetzung von 2-Methyl-thiophenol (I) mit 3-Chlor-2-butanon (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 3-(2-Methyl-phenyl-sulfanyl)-2-butanons (III) in Polyphosphorsäure (PPA)

Literatur: [312]; Cyclisierung: [312,314,316,317]

Vorgehensweise: wie beim 6-Methyl-benzo[*b*]thiophen, Edukte hier jedoch 2-Methyl-thiophenol (aus dem Fundus) und 3-Chlor-2-butanon; Ausbeute: 39 %; Schmelzpunkt: 61 - 62 °C ; Reinheit: 99 % (GC-FID/FDP)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3,5-Trimethyl-benzo[*b*]thiophen)

δ/ppm = 11,27 (C³-CH₃); 13,48 (C²-CH₃); 20,03 (C⁷-CH₃); 123,15 (CH); 124,16 (CH); 124,75 (CH);
127,48 (C_q); 131,09 (C_q); 132,98 (C_q); 139,16 (C_q); 140,84 (C_q)

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

δ/ppm = 11,2 (C³-CH₃); 13,7 (C²-CH₃); 20,3 (C⁷-CH₃); 124,03 (C⁴); 124,25 (C⁵); 124,5 (C⁶);
127,9 (C³); 131,9 (C⁷); 133,6 (C²); 140,0 (C^{7a}); 140,96 (C^{3a})

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), gemessen: (ähnelt 2,3,5-Trimethyl-benzo[*b*]thiophen)

δ/ppm = 2,46 (s, 3 H, C³-CH₃); 2,54 (s, 3 H, C²-CH₃); 2,58 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 6,84 (t, 1 H, H⁵);
6,91 (d, 1 H, H⁶); 6,98 (d, 1 H, H⁴)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS), mit ACD/HNMR 2.0 berechnet:

δ/ppm = 2,44 (s, 3 H, C³-CH₃); 2,56 (s, 3 H, C²-CH₃); 2,57 (s, 3 H, C⁷-CH₃); 6,89 (t, 1 H, H⁵);
6,96 (d, 1 H, H⁶); 7,00 (d, 1 H, H⁴)

Massenspektrum: (ähnelt 2,3,5-Trimethyl-benzo[*b*]thiophen)

m/z = 176 (72 %), 175 (26 %), 161 (100 %), 147 (7 %), 128 (13 %), 115 (17 %)

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.18 Synthese des 2,3,4,7-Tetramethyl-benzo[b]thiophens

Arbeitsvorschrift

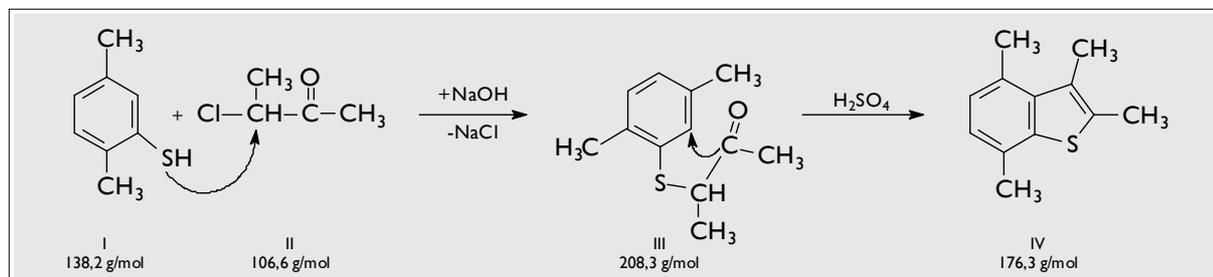


Abbildung 20.21 Synthesepfad für das 2,3,4,7-Tetramethyl-benzo[b]thiophen (IV)

Umsetzung von 2,5-Dimethyl-thiophenol (I) mit 3-Chlor-2-butanon (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 3-(2,5-Dimethyl-phenyl-sulfanyl)-2-butanons (III) in Schwefelsäure

Literatur: [312]

Vorgehensweise: wie beim 3-Methyl-benzo[b]thiophen, Edukt hier jedoch 2,5-Dimethyl-thiophenol und 3-Chlor-2-butanon;

Ausbeute: 73 %; Schmelzpunkt: 65,5 °C (65 - 67,5 °C [319]); Reinheit: 98,5 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

$\delta/\text{ppm} = 12,18$ ($\text{C}^3\text{-CH}_3$); $13,59$ ($\text{C}^2\text{-CH}_3$); $20,03$ ($\text{C}^4\text{-CH}_3$);
 $20,48$ ($\text{C}^7\text{-CH}_3$); $125,26$ (CH); $127,82$ (CH);
 $129,32$ (C_q); $132,06$ (C_q); $132,58$ (C_q); $134,04$ (C_q); $135,64$ (C_q); $140,73$ (C_q)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit ChemWindow 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 12,7$ ($\text{C}^3\text{-CH}_3$); $13,7$ ($\text{C}^2\text{-CH}_3$); $19,9$ ($\text{C}^4\text{-CH}_3$); $20,3$ ($\text{C}^7\text{-CH}_3$); $124,5$ (C^6); $128,3$ (C^5);
 $128,4$ (C^3); $131,9$ (C^7); $132,7$ (C^4); $133,6$ (C^2); $134,8$ (C^{3a}); $140,0$ (C^{7a})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

$\delta/\text{ppm} = 2,39$ (s, 3 H, $\text{C}^3\text{-CH}_3$); $2,44$ (s, 3 H, $\text{C}^4\text{-CH}_3$); $2,52$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); $2,61$ (s, 3 H, $\text{C}^7\text{-CH}_3$);
 $6,71$ (d, 1 H, H^6); $6,92$ (d, 1 H, H^5)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit ACD/HNMR 2.0 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 2,41$ (s, 3 H, $\text{C}^3\text{-CH}_3$); $2,46$ (s, 3 H, $\text{C}^4\text{-CH}_3$); $2,56$ (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$); $2,57$ (s, 3 H, $\text{C}^7\text{-CH}_3$);
 $6,65$ (d, 1 H, H^6); $6,88$ (d, 1 H, H^5)

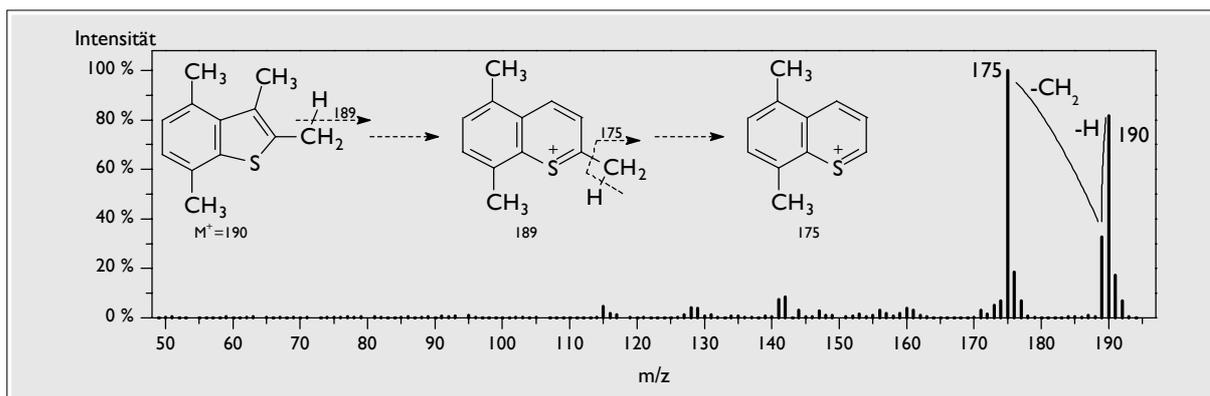
Massenspektrum:

Abbildung 20.22 Massenspektrum des 2,3,4,7-Tetramethyl-benzo[b]thiophens

Das Massenspektrum (Abbildung 20.22) zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 190$ und den durch Benzylspaltung entstehenden $[M-1]^+$ -Peak. Dabei bildet sich entweder ein stabiles 2,5,8-, 3,5,8- oder 4,5,8-Trimethyl-benzothiopyrylium-Ion (I, II oder III; Abbildung 20.23). Auch ein 2,3,4- bzw. ein 2,3,8-Trimethyl-thienotropylium-Ion (IV und V) ist möglich. Nach Verlust einer Methylgruppe wird eines der in Abbildung 20.23 dargestellten Ionen in dimethylierter Form ($m/z = 175$) gebildet. Weitere Fragmentierungen treten kaum mehr in Erscheinung.

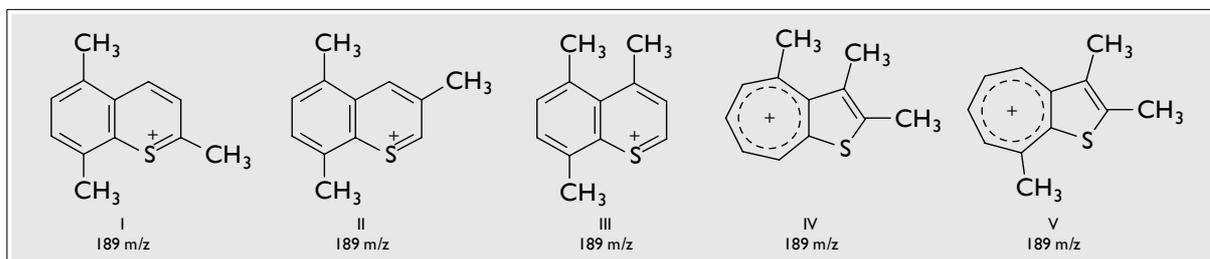


Abbildung 20.23 stabile Fragmente im Massenspektrum des 2,3,4,7-Trimethyl-benzo[b]thiophens

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.19 Synthese des 5-Octyl-benzo[b]thiophens

5-Octyl-benzo[b]thiophen wurde als Fallbeispiel für ein längerkettig-alkyliertes Benzo[b]thiophen ausgewählt. Grund war nicht zuletzt, weil es sich in wenigen Stufen aus kommerziell erhältlichem 4-Octyl-anilin darstellen lässt:

Arbeitsvorschrift

Zunächst wird das 4-Octyl-thiophenol dargestellt, das dann analog zum 4-Methyl-thiophenol in der Synthese des 5-Methyl-benzo[b]thiophens weiter umgesetzt wird.

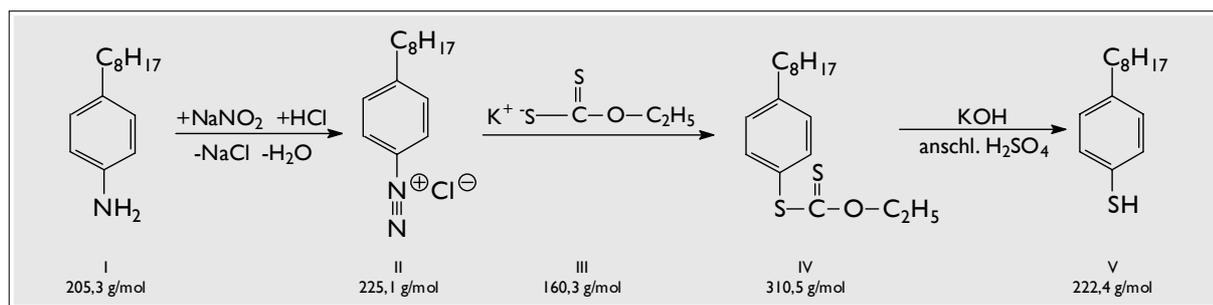


Abbildung 20.24 Synthesepfad für das 4-Octyl-thiophenol (V)

Diazotierung des 4-Octyl-anilins (I) und anschließende Umsetzung mit Kalium-O-ethylxanthogenat (III) zum Dithiocarbonsäure-O-ethylester S-(4-octyl-phenyl)-ester (IV)

Literatur: [320]

Ein 100 mL-Weithalskolben wird mit Hilfe einer Eis-Kochsalz-Kältemischung ($-16\text{ }^\circ\text{C}$) abgekühlt. Dann werden 3 mL konz. Salzsäure und 3,5 g Eis zugegeben und mittels Magnetrührer vermischt. Innerhalb 30 min werden 3 g 4-Octyl-anilin tropfenweise zugegeben, wobei ein fleischfarbener Niederschlag entsteht. 1,3 g Natriumnitrit werden in 3 mL Wasser gelöst und mit einem Tropftrichter langsam zugegeben. Die Temperatur soll dabei unter $-15\text{ }^\circ\text{C}$ bleiben. Das Reaktionsgemisch verbleibt zunächst im Eisbad.

In einem 100 mL-Zweihalskolben wird eine Lösung aus 2,8 g Kalium-O-ethylxanthogenat¹ und 4 mL Wasser hergestellt und unter Rühren auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dann wird die eisgekühlte Diazoniumsalzlösung langsam tropfenweise zugegeben, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Anschließend lässt man noch bei $40 - 45\text{ }^\circ\text{C}$ rühren, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das entstandene, dunkelrote Öl wird mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 20 mL 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt, dann mit Wasser neutral gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen erhält man den Dithiocarbonsäure-O-ethylester S-(4-octyl-phenyl)-ester als rotes, niedrigviskoses Öl.

Ausbeute: 71 %; Reinheit: 80 % (GC-FID/FPD); Massenspektrum: $m/z = 310$ (M^+ ; 100 %), 265 ($[M-OC_2H_5]^+$; 35 %), 211 ($[M-C_7H_{15}]^+$; 18 %), 123 ($[C_7H_7S]^+$; 70 %), 89 ($[C_7H_5]^+$; 65 %)

Der Dithiocarbonsäureester wird in 11 mL Ethanol und 0,5 mL Wasser aufgenommen und im 100 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Ölbad wird entfernt und 3,4 g Kaliumhydroxid portionsweise innerhalb einer Stunde zugegeben, sodass die Lösung leicht siedet. Nach erfolgter Zugabe wird noch fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ethanol im Wasserstrahlvakuum so weit wie möglich entfernt, wobei ein orangeroter Feststoff zurückbleibt. Er wird in 100 mL Wasser aufgenommen und mit 30 mL Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird verworfen. Die dunkelrote wässrige Phase wird mit 7 mL verd. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt: Man beobachtet eine Gasentwicklung (COS) unter Abscheidung eines roten Öls. Nach Zugabe von zwei Spatelspitzen Zinkstaub erfolgt eine Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird mit Diethylether extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingengt,

¹ IUPAC-Name: Kalium-O-ethylesterdithiocarbonat

wobei ein leicht gelbes Öl zurückbleibt. Reinheit: 98 % (GC-AED, GC-MSD);

Massenspektrum: $m/z = 222$ (M^+ ; 50 %), 123 ($[M-C_7H_{15}]^+$; 100 %)

Wegen der leichten Oxidierbarkeit zum entsprechenden Disulfid wird das Produkt rasch weiterverarbeitet:

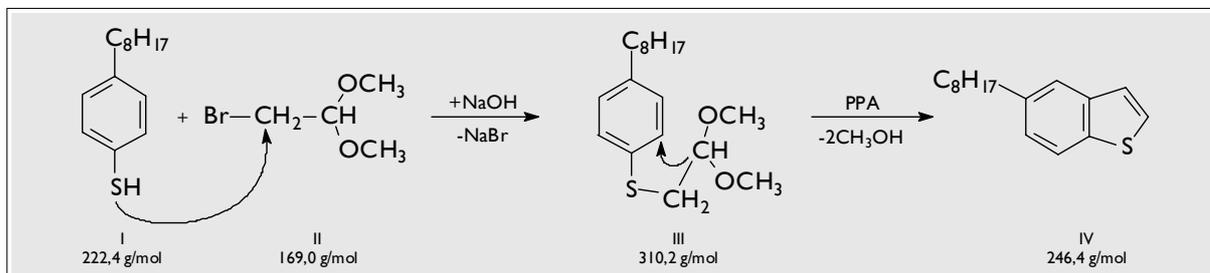


Abbildung 20.25 Synthesepfad für das 5-Octyl-benzo[b]thiophen (IV)

Umsetzung des 4-Octyl-anilins (I) mit 2-Brom-1,1-dimethoxyethan (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des 2-(4-Octyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethans in Polyphosphorsäure (PPA)

Literatur: stark abgewandelt von [311]; Cyclisierung: [314,316,317]

Vorgehensweise: wie beim 6-Methylbenzo[b]thiophen, Edukt hier jedoch 4-Octyl-thiophenol und 2-Brom-1,1-dimethoxyethan (reaktiver als die entsprechende Chlorverbindung);

Reinheit: 91 % (GC-AED), keine schwefelhaltigen Nebenprodukte;

Massenspektrum des 2-(4-Octyl-phenyl-sulfanyl)-1,1-dimethoxyethans: $m/z = 310$ (M^+ ; 6 %), 278 ($[M-CH_3OH]^+$; 100 %), 233 ($[M-CH_3OH-C_2H_5O]^+$; 45 %), 179 ($[M-CH_3OH-C_7H_{15}]^+$; 60%), 165 ($[M-CH_3OH-C_7H_{15}-CH_2]^+$; 70%), 91 ($[C_7H_7]^+$; 40 %)

Die Cyclisierung erfolgt wieder im Zweiphasensystem Chlorbenzen/Polyphosphorsäure. Man erhält auf diese Weise das 5-Octyl-benzo[b]thiophen als dunkelrotes Öl.

Gesamtausbeute: 55 %; Reinheit: 98 % (GC-AED)

Zur Abschätzung des gaschromatographischen Verhaltens werden am GC-AED Benzo[b]thiophen (Retentionszeit 8,74 min), 5-Methylbenzo[b]thiophen (11,01 min) und 5-Ethylbenzo[b]thiophen (13,06 min) injiziert. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen der Zahl der C-Atome in der Alkylkette und der Retentionszeit an, dann lässt sich über eine lineare Regression extrapolieren: Die erwartete Retentionszeit eines Octylbenzo[b]thiophens liegt bei $26,8 \pm 0,5$ min. Der beobachtete Peak des Syntheseprodukts liegt bei 26,4 min.

Spektroskopische Charakterisierung

^{13}C -NMR ($CDCl_3/TMS$), gemessen:

Das Spektrum besteht aus acht Peaks geringer chemischer Verschiebung (aliphatische C-Atome) und einer tieffeldverschobenen Signalgruppe mit ebenfalls acht Peaks (aromatische C-Atome). Die drei mit der größten chemischen Verschiebung werden von quartären Kohlenstoffatomen erzeugt. Der mit

der geringsten chemischen Verschiebung kommt von der endständigen Methylgruppe. Das α -Kohlenstoffatom hat innerhalb der aliphatische C-Atome die größte chemische Verschiebung.

$$\begin{aligned} \delta/\text{ppm} = & 14,09 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^8\text{H}_3); & 22,57 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); & 29,24 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); & 29,47 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); & 29,51 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); \\ & 31,30 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); & 31,89 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); & 35,87 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2); & & \\ & 121,99 (\underline{\text{C}}\text{H}); & 122,83 (\underline{\text{C}}\text{H}); & 123,49 (\underline{\text{C}}\text{H}); & 125,31 (\underline{\text{C}}\text{H}); & 126,14 (\underline{\text{C}}\text{H}); \\ & 137,07 (\underline{\text{C}}_q); & 137,65 (\underline{\text{C}}_q); & 139,84 (\underline{\text{C}}_q); & & \end{aligned}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ChemWindow 6.5* berechnet:

$$\begin{aligned} \delta/\text{ppm} = & 14,1 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^8\text{H}_3); & 22,8 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^7\text{H}_2); & 29,1 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^3\text{H}_2); & 29,5 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^5\text{H}_2); & 29,6 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^4\text{H}_2); \\ & 31,23 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^2\text{H}_2); & 32,1 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^6\text{H}_2); & 35,1 (\text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^1\text{H}_2); & & \\ & 121,1 (\text{C}^4); & 122,1 (\text{C}^7); & 123,5 (\text{C}^3); & 125,7 (\text{C}^2); & 126,0 (\text{C}^6); \\ & 137,0 (\text{C}^{7a}); & 137,5 (\text{C}^5); & 140,0 (\text{C}^{3a}) & & \end{aligned}$$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum weist jeweils eine Signalgruppe im Bereich der aliphatischen und eine im Bereich der aromatischen C-Atome auf. Die Gruppe mit der kleineren chemischen Verschiebung besteht aus zwei Triplettts und einem Multiplett. Die geringste chemische Verschiebung hat das Triplett, das den Wasserstoffatomen der endständigen Methylgruppe zuzuordnen ist. Ein relativ breiter Peak ohne erkennbare Multiplettstruktur rührt von den Methylenprotonen des Octylrestes her. Die zweite Gruppierung wird von den Protonen des aromatischen Systems hervorgerufen und besteht wie beim 5-Methylbenzo[b]thiophen aus vier Dubletts und einem Singulett.

$$\begin{aligned} \delta/\text{ppm} = & 0,87 (\text{t}, 3 \text{ H}, \text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^8\text{H}_3); & 1,25 (\text{m}, 12\text{H}, \text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}^{2-7}\text{H}_2); & 2,66 (\text{t}, 2 \text{ H}, \text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}^1\text{H}_2); \\ & 7,08 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^5); & 7,20 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^2); & 7,26 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^3); & 7,54 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{H}^4); & 7,69 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^7) \end{aligned}$$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HNMR 2.0* berechnet:

$$\begin{aligned} \delta/\text{ppm} = & 0,85 (\text{t}, 3 \text{ H}, \text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}^8\text{H}_3); & 1,40 (\text{m}, 12\text{H}, \text{C}^5\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}^{2-7}\text{H}_2); & 2,46 (\text{t}, 2 \text{ H}, \text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}^1\text{H}_2); \\ & 7,04 (\text{d}, 1\text{H}, \text{H}^5); & 7,20 (\text{s}, 2 \text{ H}, \text{H}^{2,3}); & 7,45 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{H}^4); & 7,67 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^7) \end{aligned}$$

Massenspektrum:

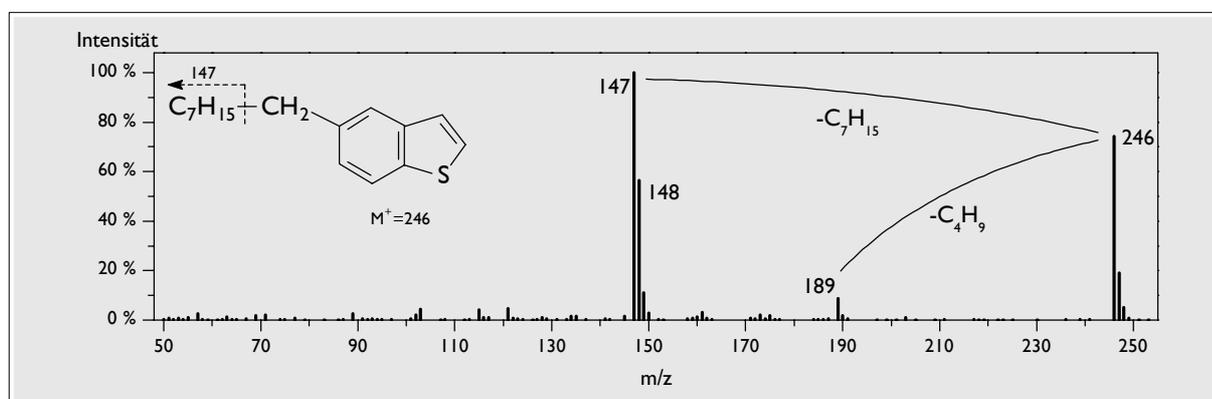


Abbildung 20.26 Massenspektrum des 5-Octyl-benzo[b]thiophens

Das Massenspektrum (Abbildung 20.26) zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 246$ und ein Hauptfragment bei $m/z = 147$. Dies ist zurückzuführen auf den durch Benzylspaltung hervorgerufenen Abgang eines Heptylfragments unter Bildung eines stabilen Thienotropylium-Ions. Ein weiteres Fragment geringerer Intensität mit $m/z = 189$ ergibt sich aus dem Verlust einer Butylgruppe. Unterhalb von $m/z = 147$ entspricht das Spektrum einem Thienotropylium-Ion, so wie es auch bei methylsubstituierten Benzo[b]thiophenen beobachtet wird.

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.20 Synthese des 2-Formyl-benzo[b]thiophens

Arbeitsvorschrift

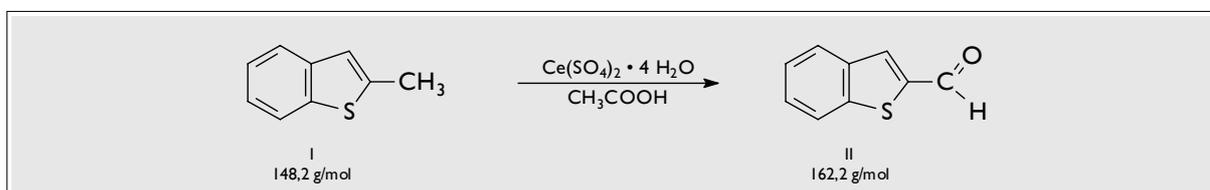


Abbildung 20.27 Synthesepfad für den 2-Formyl-benzo[b]thiophen (II)
Oxidation des 2-Methyl-benzo[b]thiophens (I) mit Cer(IV)-sulfat

Literatur: [222]

Ein 100 mL-Einhalsskolben wird mit einem Rückflusskühler bestückt. Darin werden 5,3 g Cer(IV)-sulfat mit 50 mL 50%iger Essigsäure vermischt (löst sich unvollständig). Unter heftigem Rühren werden 0,5 g 2-Methyl-benzo[b]thiophen portionsweise zugegeben. Man lässt 20 min unter Rückfluss kochen, wobei sich die Färbung des Gemisches im Verlauf der Reaktion von kräftig gelb nach hellgelb ändert. Während des Erkaltes wird weiter gerührt, dann filtriert. Schließlich werden 60 mL Toluol zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, der Extrakt mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung unter CO_2 -Entwicklung und wenig Wasser gewaschen. Man trocknet die Lösung über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Das Rohprodukt ist farblos und riecht benzaldehydartig. Es wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid mit Hexan/Dichlormethan (3:2)).

Ausbeute: 80 %; Schmelzpunkt: 32 °C (34 - 34,5 °C [321]); Reinheit: 95 % (GC-FID/FPD)
nach Reinigung durch Bisulfidaddukt-fällung [222]: Schmelzpunkt: 34 °C; Reinheit: 99 %

Spektroskopische Charakterisierung

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum besteht aus einer Signalgruppe mit acht Peaks und einem einzelnen Peak, der die größte chemische Verschiebung hat. Er wird der Aldehydgruppe zugeordnet. Die drei Peaks mit den nächst niedrigeren Verschiebungen kommen von den Kohlenstoffatomen in 2- und 3-Position: Sie besitzen aufgrund der benachbarten Aldehydfunktion eine deutlich verringerte Elektronendichte.

$\delta/\text{ppm} = 123,27 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}); 125,23 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}); 126,24 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}); 128,14 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}); 134,47 (\underline{\text{C}}_{\text{q}}); 138,49 (\underline{\text{C}}_{\text{q}});$
 $142,64 (\underline{\text{C}}_{\text{q}}); 143,29 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}); 184,66 (\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{O})$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/CNMR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 122,79 (\text{C}^7); 123,86 (\text{C}^6); 124,02 (\text{C}^4); 124,61 (\text{C}^5); 138,86 (\text{C}^{7\text{a}}); 139,16 (\text{C}^2);$
 $139,36 (\text{C}^{3\text{a}}); 140,8 (\text{C}^3); 184,06 (\text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{O})$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum weist im Bereich aromatischer Kohlenstoffe eine Signalgruppe mit einem Singulett, einem Triplet und einem Quintett auf. Das scheinbare Triplet muss sich aus zwei Dubletts zusammensetzen, deren Abstand zufällig der Kopplungskonstanten entspricht. Genauso verhält es sich beim Quintett, das aus zwei Tripletts bestehen muss. Außerdem ist im Spektrum ein einzelner Singulett-Peak mit noch größerer chemischer Verschiebung erkennbar: Sein Proton wird der Aldehydfunktion zugeordnet, weil es dort am stärksten entschirmt ist.

$\delta/\text{ppm} = 7,45 (\text{qi}, 2 \text{ H}, \text{H}^{5,6}); 7,91 (\text{t}, 2 \text{ H}, \text{H}^{4,7});$
 $8,02 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{H}^3); 10,10 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{O})$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HMNR 2.0* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 7,37 (\text{t}, 1 \text{ H}, \text{H}^5); 7,38 (\text{t}, 1 \text{ H}, \text{H}^6); 7,90 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^4); 7,94 (\text{d}, 1 \text{ H}, \text{H}^7);$
 $8,05 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{H}^3); 10,0 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{C}^2\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{O})$

Massenspektrum:

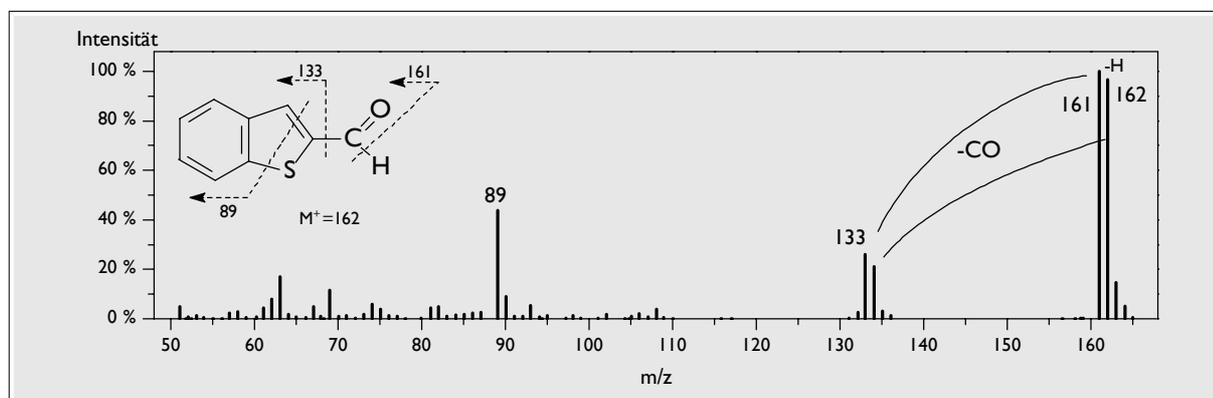


Abbildung 20.28 Massenspektrum des 2-Formyl-benzo[b]thiophens

Das Massenspektrum (Abbildung 20.28) zeigt einen intensiven M^+ -Peak bei $m/z = 162$ und einen $[\text{M}-1]^+$ -Peak ähnlicher Intensität. Das zugehörige Fragment entsteht aufgrund einer α -Spaltung unter Verlust des Wasserstoffatoms. Durch nochmalige α -Spaltung erfolgt ein Abgang der Carbonylgruppe ($m/z = 133$). $m/z = 134$ stammt von einem Carbonylaustritt ohne Wasserstoffverlust. Durch Entfernung eines vom 5-Ring verbliebenen Kohlenstoff- und des Schwefel-Atoms verbleibt schließlich ein Benzylkation ($m/z = 89$). $[\text{M}-1]^+$ - und $[\text{M}-29]^+$ -Fragmente sind typisch für Aldehyde [238].

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.21 Synthese der Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure

Arbeitsvorschrift

Zunächst wurde versucht, das 2-Methyl-benzo[*b*]thiophen direkt oxidativ in die entsprechende Arylcarbonsäure zu überführen [222]. Die Reaktion erfolgte hierbei mit Kaliumpermanganat in alkalischem Medium unter Anwendung des Phasentransferkatalysators *Aliquat 336*. Dieser Ansatz führte jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis: Das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt schmolz nicht unter 250 °C (237 °C [322], 240-241 °C [156]).

Alternativ wurde folgender Synthesepfad durchgeführt:

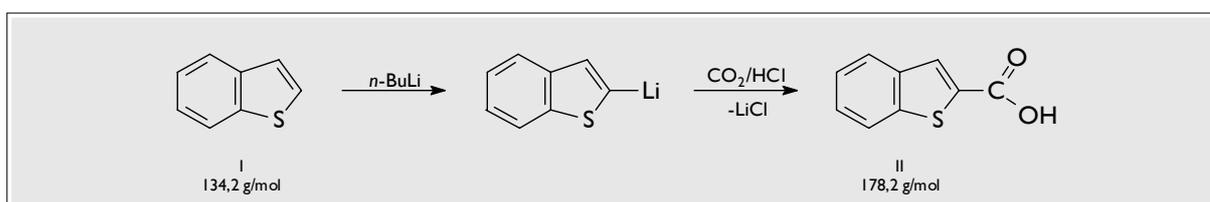


Abbildung 20.29 Synthesepfad für die Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure (II)
Darstellung aus Benzo[*b*]thiophen (I) mit *n*-Butyllithium und Kohlendioxid

Literatur: [322]

Ein 100 mL Zweihalskolben wird mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Trockenrohr (CaCl₂) bestückt. 8 mL einer kommerziell erhältlichen *n*-Butyllithium-Lösung (2 M in Cyclohexan) werden in 40 mL abs. Ether vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird eine Lösung aus 161 mg Benzo[*b*]thiophen in 30 mL abs. Ether langsam unter Rühren zugetropft, das Gemisch anschließend 45 min unter Rückfluss erwärmt. Man kühlt es mit einem Eisbad ab und gießt es auf eine Mischung aus 50 mL abs. Ether und festem Kohlendioxid. Nachdem Letzteres verdampft ist, gibt man 30 mL Wasser hinzu. Die organische Phase wird verworfen, die wässrige nochmals mit 10 mL Ether extrahiert und schließlich mit 1 mL konz. Salzsäure angesäuert. Das dabei ausfallende Rohprodukt wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Es ist farblos und riecht intensiv (ähnlich wie Phenylelessigsäure). Es wird aus Methanol/Wasser (9:1) umkristallisiert und ist dann farb- und geruchlos.

Gesamtausbeute: 52 %; Schmelzpunkt: 239 °C; Reinheit: 97 % (GC-FID/FPD)

Spektroskopische Charakterisierung

¹³C-NMR (CDCl₃/CD₃OD/TMS), gemessen (CD₃OD löslichkeitsbedingt):

(ähnlich 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen)

δ/ppm = 122,67 (CH); 124,16 (CH); 124,74 (CH); 125,44 (CH); 126,79 (CH);
130,74 (C_q); 138,77 (C_q); 142,35 (C_q); 164,88 (C²-COOH)

^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS), mit *ChemWindow* 6.5 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 122,20$ (C^3); $124,14$ (C^7); $124,51$ (C^5); $125,40$ (C^4); $126,12$ (C^6);
 $131,71$ (C^2); $138,96$ (C^{3a}); $140,23$ (C^{7a}); $165,77$ ($\text{C}^2\text{-COOH}$)

^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$), gemessen (CD_3OD Löslichkeitsbedingt):

(ähnlich 2-Formyl-benzo[*b*]thiophen)

$\delta/\text{ppm} = 7,39$ (t, 1 H, H^6); $7,45$ (t, 1 H, H^5); $7,84$ (d, 1 H, H^7); $7,87$ (d, 1 H, H^4);
 $8,06$ (s, 1 H, H^3); $10,36$ (s, 1 H, $\text{C}^2\text{-COOH}$)

^1H -NMR (CDCl_3/TMS), mit *ACD/HMNR* 2.0 berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 7,37$ (t, 1 H, H^6); $7,38$ (t, 1 H, H^5); $7,69$ (d, 1 H, H^7); $7,80$ (d, 1 H, H^4);
 $8,08$ (s, 1 H, H^3); $9,93$ (s, 1 H, $\text{C}^2\text{-COOH}$)

Massenspektrum:

Trotz ihrer Acidität ist diese Verbindung auf inerten Säulen sehr gut GC-gängig. Ihr Peak zeigte allerdings ein relativ starkes Tailing auf der verwendeten Phase (HP-5).

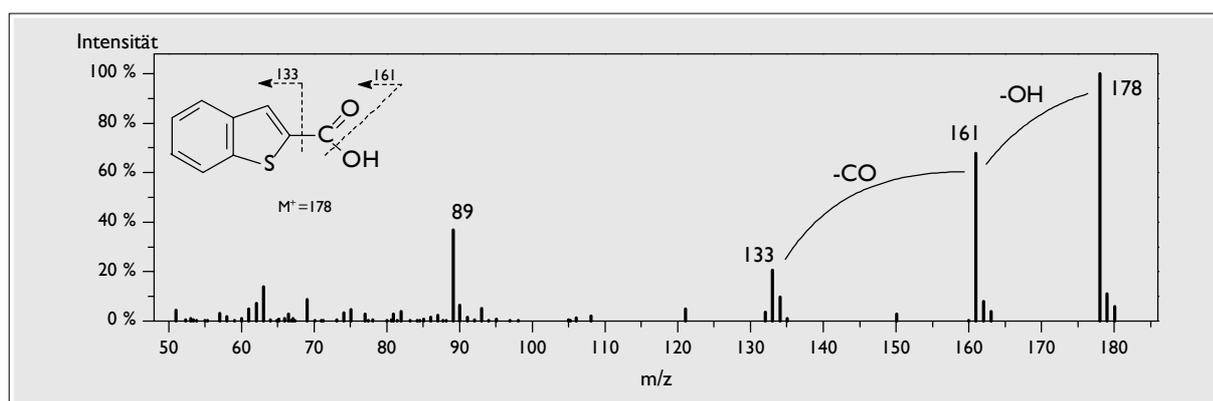


Abbildung 20.30 Massenspektrum der Benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure

Das Massenspektrum (Abbildung 20.30) zeigt einen intensiven M^+ -Peak bei $m/z = 178$. Eine α -Spaltung unter Abgabe der Hydroxy-Gruppe verursacht die Bildung des Fragments mit $m/z = 161$. Erneute α -Spaltung führt zum Verlust der Carbonylgruppe. Unterhalb von $m/z = 133$ entspricht das Spektrum einem Benzo[*b*]thiophenyl-Kation. Das Massenspektrum des Methylesters (Abbildung 20.31), der nach Derivatisierung mit Diazomethan erhalten wird, ist sehr ähnlich, lediglich der Molekülpeak liegt nun bei $m/z = 192$ anstatt bei 178.

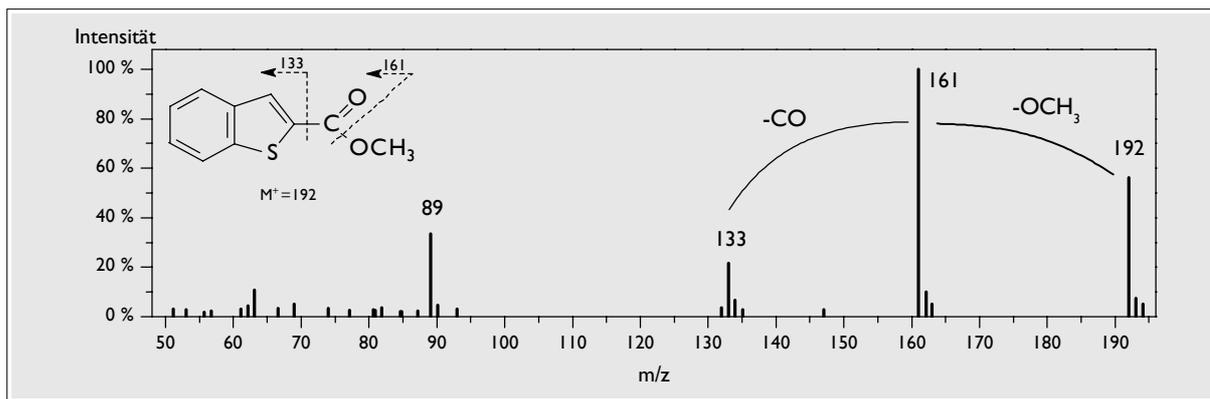


Abbildung 20.31 Massenspektrum des Benzo[b]thiophen-2-carbonsäure-methylester

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommen Spektren bestätigt.

20.1.22 Darstellung des Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters

Arbeitsvorschrift

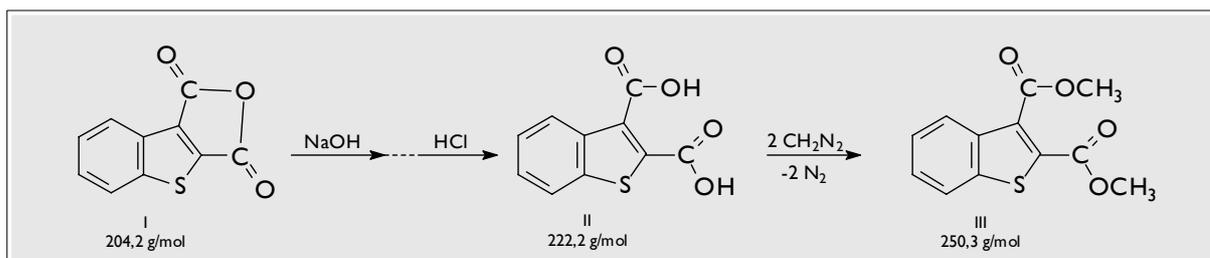


Abbildung 20.32 Darstellung des Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters (III)

Hydrolyse des Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-anhydrids (I) und anschließende Methylierung der Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure (II) mit Diazomethan

Literatur: [222]

Das Anhydrid wird in 2 M Natronlauge unter Rückfluss gelöst. Bei der anschließenden Extraktion mit Diethylether verwirft man die organische Phase. In der wässrigen Phase wird der pH-Wert mit konz. Salzsäure auf 1 abgesenkt. Dabei fällt ein hellgelber Feststoff aus, der aus Wasser umkristallisiert wird. Das Zwischenprodukt wird direkt mit etherischer Diazomethanlösung (Darstellung aus MNNG, siehe Kapitel 8.6) versetzt. Reinheit: 98 % (GC-ITD)

Spektroskopische Charakterisierung

Massenspektrum:

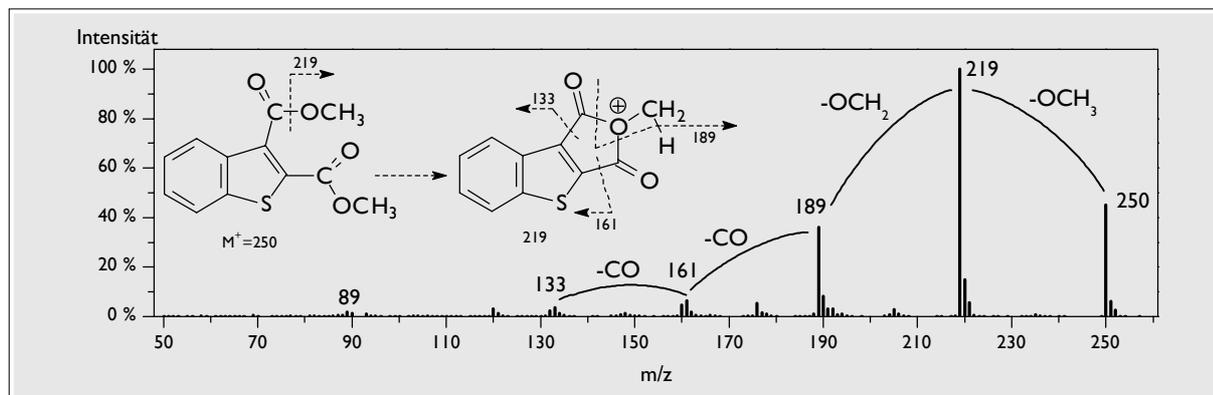


Abbildung 20.33 Massenspektrum des Benzo[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters

Im Massenspektrum (Abbildung 20.33) ist der Molekülpeak bei $m/z = 250$ erkennbar, gefolgt vom Basispeak bei $m/z = 219$. Weniger intensiv sind die weiteren Fragmente bei $m/z = 189$, 161 , 133 und 89 . Man erkennt daraus den sukzessiven Abgang zweier Methoxy- und zweier Carbonylgruppen. Unterhalb von $m/z = 161$ entspricht das Spektrum dem 2-Formylbenzo[b]thiophen nach dessen Wasserstoffverlust.

20.1.23 Synthese des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-dions

Arbeitsvorschrift

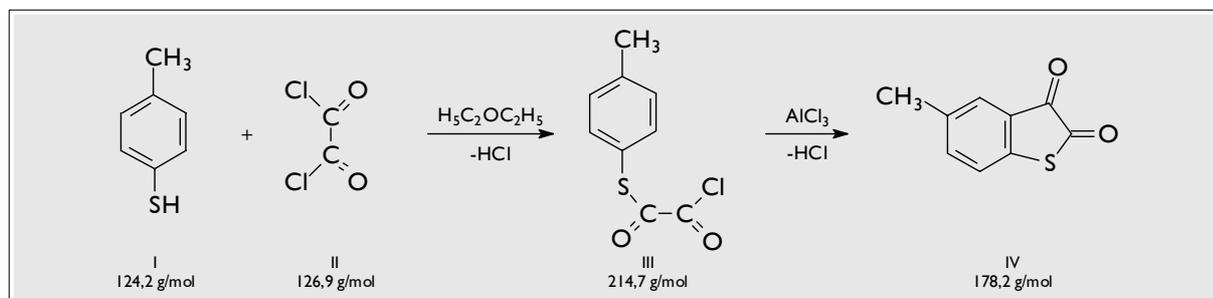


Abbildung 20.34 Synthesepfad für das 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-dion (IV)

Umsetzung von 4-Methylthiophenol mit Oxalylchlorid (II) (nucleophile Substitution) und anschließende Cyclisierung (Friedel-Crafts-Acylierung) des Chloro-oxo-thioessigsäure S-(4-methyl-phenyl)-esters (III) mit Aluminiumchlorid

Literatur: [323,324]

Ein 100 mL Zweihalskolben wird mit Rückflusskühler und Tropftrichter mit Trockenrohr (CaCl_2) bestückt. Darin werden 5,2 g 4-Methylthiophenol in 40 mL abs. Ether gelöst und 8 g Oxalylchlorid in 35 mL abs. Ether bei Raumtemperatur zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen bleibt ein dunkelbraunes Öl mit festen, gelben Partikeln zurück, das über Natriumhydroxid im Vakuum getrocknet wird.

Das Zwischenprodukt wird im 100 mL-Zweihalskolben, der mit Rückflusskühler und Trockenrohr versehen ist, in 75 mL Kohlenstoffdisulfid gelöst und bei 2 °C portionsweise mit 6,6 g festem AlCl_3 versetzt. Nach erfolgter Zugabe entfernt man das Eisbad, erwärmt langsam und kocht für 30 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird das Kohlenstoffdisulfid abdekantiert und unter Eiskühlung 20 mL Eiswasser bis zur vollständigen Zersetzung zugegeben. Der verbleibende Rückstand wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Methanol (1:1)). Man erhält das Produkt in Form orange-roter Kristalle.

Ausbeute: 72 %; Schmelzpunkt: 146 °C (144 - 146 °C [324]); Reinheit: 99% (GC-FID/FPD).

Chemische und spektroskopische Charakterisierung

Zunächst seien hier einige Untersuchungen zur **Löslichkeit** und zum **chemischen Verhalten** des 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dions erwähnt:

Untersuchung zur Hydrolyse:

- 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dion löst sich in Wasser rasch unter Bildung einer gelben Lösung. Die Zugabe einer wässrigen Kupfersulfat-Lösung erzeugt einen schwarzen, voluminösen Niederschlag.
- 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen liefert unter den gleichen Bedingungen keinen Niederschlag, Thiosalicylsäure hingegen schon.
- 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dion löst sich sehr gut in Methanol unter Bildung einer tiefgelben Lösung. Nach Zugabe von festem $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich ein dunkler Niederschlag.
- 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dion wird in Methanol gelöst und mit wasserfreiem Kupfersulfat versetzt: Es wird **kein** Niederschlag erzeugt, erst nach Zugabe einiger Tropfen Wasser erfolgt eine Niederschlagsbildung.
- Eine UV-spektrometrische Untersuchungen des 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dions in Wasser zeigt: Die Peakintensitäten und -maxima driften im zeitlichen Verlauf.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass das 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dion einer Hydrolyse unterliegt unter Bildung der (2-Mercapto-5-methyl-phenyl)-glyoxylsäure. Dessen Thiophenolgruppe reagiert mit dem Kupfer-II. Bestätigt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass 5-Methyl-benzo[*b*]thiophen-2,3-dion sich vollständig in 10%iger Natronlauge löst und aus wässriger Lösung erst nach Ansäuern nahezu vollständig extrahieren lässt.

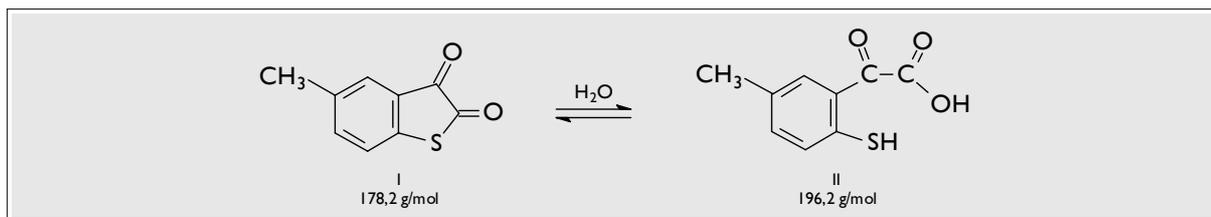


Abbildung 20.35 Hydrolyse des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-dions (I) unter Bildung der (2-Mercapto-5-methyl-phenyl)-glyoxylsäure

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Man erkennt im Spektrum zwei Signalgruppen und einen einzelnen Peak. Letzterer hat die geringste chemische Verschiebung und ist dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe zuzuordnen. Es folgen sechs Peaks, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung den Atomen des aromatischen Systems zuzuschreiben sind. Bedingt durch die geringe Elektronendichte am Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe zeigen die beiden verbleibenden C-Atome die höchste chemische Verschiebung.

$\delta/\text{ppm} = 20,73$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 124,43 ($\underline{\text{C}}\text{H}$); 125,38 ($\underline{\text{C}}\text{H}$); 128,59 ($\underline{\text{C}}_q$); 137,87 ($\underline{\text{C}}\text{H}$); 138,66 ($\underline{\text{C}}_q$);
139,16 ($\underline{\text{C}}_q$); 182,01 ($\underline{\text{C}}\text{O}$); 186,21 ($\underline{\text{C}}\text{O}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS), mit *SPECIAL* berechnet:

$\delta/\text{ppm} = 20,81$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 124,84 (C^7); 126,28 (C^4); 128,42 (C^{3a}); 133,47 (C^6); 137,18 (C^5);
141,95 (C^{7a}); 181,79 (C^2); 186,10 (C^3)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS), gemessen:

Das Spektrum zeigt eine Signalgruppe und einen einzelnen Peak. Letzterer hat die geringste chemische Verschiebung und ist deshalb den Wasserstoffatomen der Methylgruppe zuzuordnen. Die tieffeldverschobene Gruppe besteht aus einem Singulett und zwei Dubletts.

$\delta/\text{ppm} = 2,35$ (s, 3 H, $\text{C}^5\text{-CH}_3$); 7,25 (d, 1 H, H^7); 7,46 (d, 1 H, H^6); 7,58 (s, 1 H, H^4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) [323]:

$\delta/\text{ppm} = 2,34$ (s, 3 H, $\text{C}^5\text{-CH}_3$); 7,27 (s, 1 H, H^4); 7,38-7,50 (d, 2 $\text{H}^{6,7}$)

Im Literaturspektrum hat das Proton in 4-Stellung eine kleinere chemische Verschiebung als die in 6- und 7-Position. Im gemessenen Spektrum ist es umgekehrt.

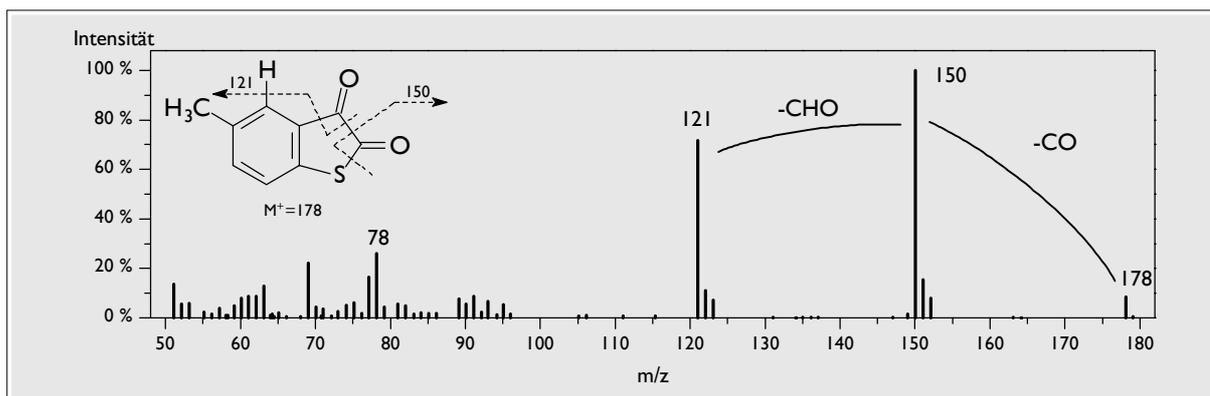
Massenspektrum:

Abbildung 20.36 Massenspektrum des 5-Methyl-benzo[b]thiophen-2,3-dions

Das Massenspektrum (Abbildung 20.36) zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 178$ mit geringer Intensität. Dies ist bedingt durch den leichten Austritt einer Carbonylgruppe durch α -Spaltung. Aus dem Hauptfragment $m/z = 150$ entsteht auf gleiche Weise unter Carbonyl- und Protonenverlust das Fragment $m/z = 121$. An anderer Stelle war bereits das Benzo[b]thiophen-2,3-dion synthetisiert worden [177], dessen massenspektrometrische Untersuchung ein intensitätsmäßig sehr ähnliches Spektrum liefert: Molekül- und Fragmentpeaks weisen alle 14 bzw. 13 Masseneinheiten weniger auf: $m/z = 164$ (9 %), 136 (100 %), 108 (65 %). Beide Spektren sind typisch für Chinone, die häufig einen zweifachen Verlust an CO zeigen, wobei der Basispeak von *ortho*-Chinonen bei $[M-28]^+$ liegt [238].

Die Produktidentität wird durch alle aufgenommenen Spektren bestätigt.

20.1.24 Darstellung des 2-Sulfobenzoesäure-dimethylesters

Arbeitsvorschrift

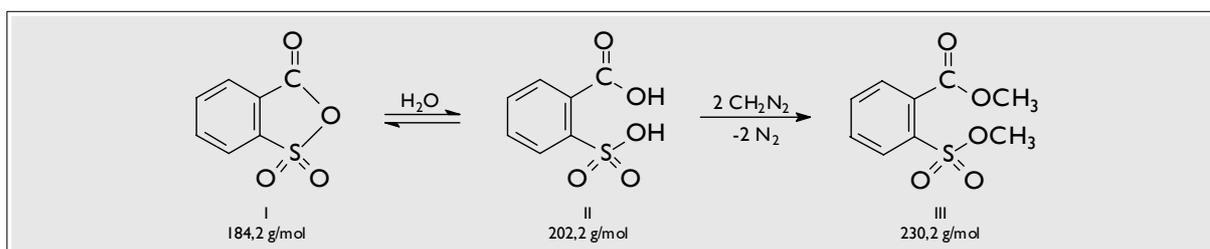


Abbildung 20.37 Darstellung des 2-Sulfobenzoesäure-dimethylesters (III)

Hydrolyse des 2-Sulfobenzoesäure-anhydrids (I) und anschließende Methylierung der 2-Sulfobenzoesäure (II) mit Diazomethan

Literatur: [325]

Zur Darstellung des Esters wäre es denkbar, kommerziell erhältliches 2-Sulfobenzoesäureanhydrid in Methanol zu lösen: dann resultiert jedoch nur die Benzoessäuremethylester-2-sulfonsäure [325]. Die Sulfonsäuregruppe wird auf diese Weise nicht methyliert. Deshalb soll ein Weg beschrieben werden, der in der Art der Methylierung identisch ist mit demjenigen der Photolyse-Aufarbeitung:

Das Anhydrid wird in 50 °C warmem Wasser gelöst unter Bildung der 2-Sulfobenzoesäure. Die wässrige Lösung wird dann mit etherischer Diazomethanlösung (Darstellung aus MNNG, siehe Kapitel 8.6) in einem Zweiphasensystem methyliert. Reinheit: 91 % (GC-MSD), zu jeweils 4 % entstehen die beiden gemischten 2-Sulfobenzoesäure-**ethyl-methyl**-ester (siehe Abbildung 20.39 und 20.40) als Nebenprodukte.

Spektroskopische Charakterisierung

Massenspektrum:

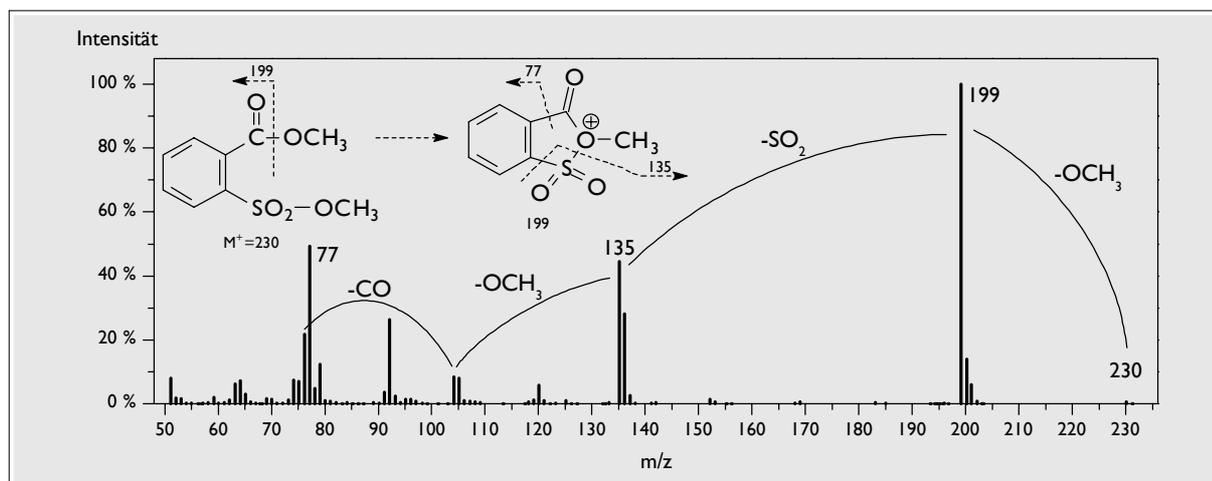


Abbildung 20.38 Massenspektrum des 2-Sulfobenzoesäure-dimethylesters

Das Massenspektrum (Abbildung 20.38) zeigt einen M⁺-Peak bei m/z = 230 mit sehr geringer Intensität. Das ist bedingt durch den leichten Abgang des OCH₃-Fragments aufgrund einer α -Spaltung. Die Massenspektren der Nebenprodukte (s. u.) begründen den Verdacht, dass dabei die zur Carbonylgruppe benachbarte Methoxygruppe aus dem Molekül austritt. Damit die restlichen Fragmente (m/z = 135 und 104) erklärt werden können, muss eine Cyclisierung angenommen werden. Dies würde auch die hohe Stabilität des Fragments m/z = 199 begründen. Charakteristisch für Sulfonsäuren ist ferner der bevorzugte Verlust eines SO₂-Fragments mit 64 Masseneinheiten. Durch weitere α -Spaltungen wird das Molekül unter Abgabe des zweiten OCH₃-Fragments und der CO-Gruppe bis zum Benzenring (m/z = 76 und 77) fragmentiert. Das in [326] angegebene Spektrum stimmt in allen Fragmenten überein.

Die Produktidentität wird durch das Spektrum bestätigt.

Den Spektren der Nebenprodukten (Abbildung 20.39 und 20.40) kann man entnehmen, dass es sich dabei um gemischte Ethylmethylester handeln muss. Der Ethylester entsteht durch Einlagerung eines Singulett-Carbens in die tertiäre C-H-Bindung der Methylgruppe [218,221]. Das Singulett-Carben entsteht durch Photo- oder Thermolyse aus Diazomethan. Unter den vorliegenden Bedingungen kann seine Entstehung nur im Injektor des Gaschromatographen erfolgen. Tatsächlich werden die

Nebenprodukte kaum beobachtet, wenn man On-Column oder mit einem Kaltaufgabesystem injiziert.

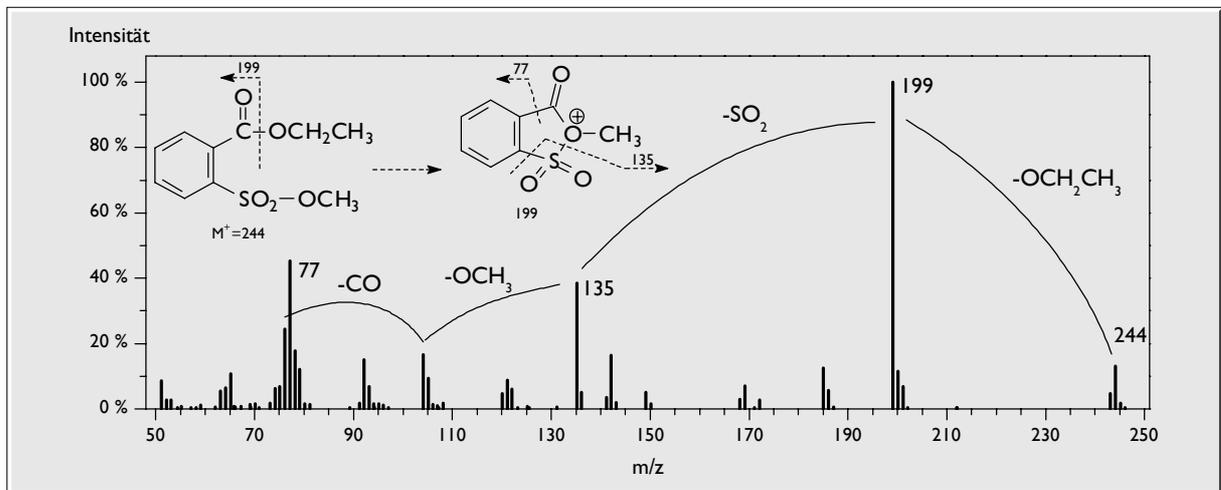


Abbildung 20.39 Massenspektrum des 2-Methoxysulfonyl-benzoesäure-ethylesters

Dieses Spektrum (Abbildung 20.39) ist identisch mit dem Vorigen (Abbildung 20.38) mit Ausnahme des M^+ -Peaks, der jetzt bei $m/z = 244$ liegt. Durch Verlust der Ethoxygruppe ergibt sich das Hauptfragment $m/z = 199$, das sich durch hohe Stabilität auszeichnet und das in allen Spektren der 2-Sulfobenzoesäure-ester anzutreffen ist. Kurz vor dieser Verbindung eluiert der andere gemischte Ester, dessen Massenspektrum etwas komplexer aussieht:

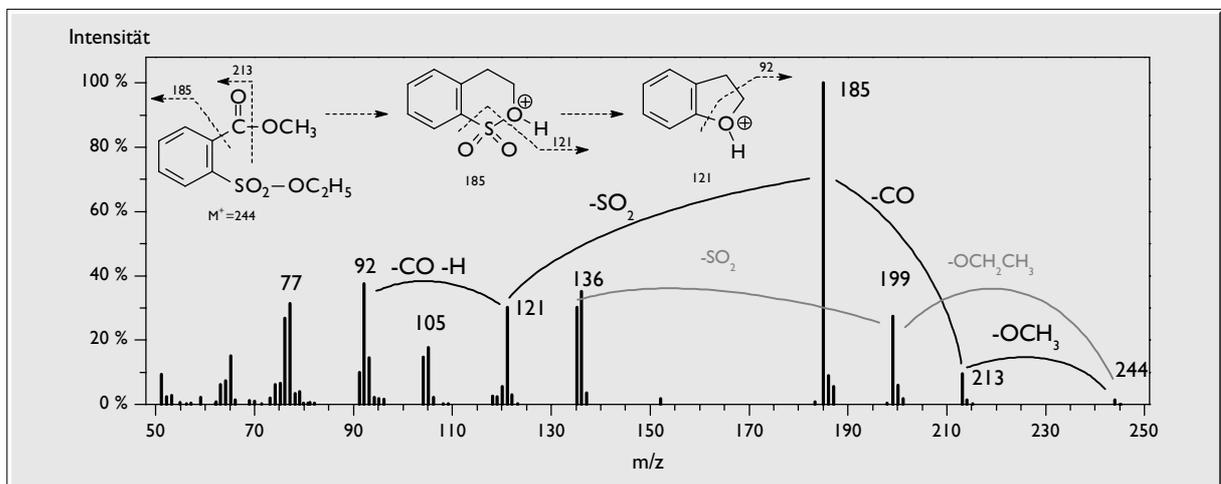


Abbildung 20.40 Massenspektrum des 2-Ethoxysulfonyl-benzoesäure-methylesters
in grau ist ein alternativer Fragmentierungsweg dargestellt

Der Molekülionenpeak bei $m/z = 244$ hat nur sehr geringe Intensität (Abbildung 20.40). Dies ist bedingt durch den leichten Abgang der Methoxygruppe aufgrund einer α -Spaltung ($m/z = 213$). Nach Carbonylverlust ergibt sich ein stabiles Fragment, das den Basispeak darstellt ($m/z = 185$). Möglicherweise findet eine Cyclisierung statt, wobei diesmal ein 6-Ring gebildet wird, an dem sich die

beiden C-Atome der Ethylgruppe beteiligen. Auch dieses Fragment zeigt schließlich den üblichen SO_2 -Austritt ($m/z = 121$). Nach Abgang von CO und H verbleibt ein Benzylkation ($m/z = 92$).

20.1.25 Darstellung des Benzensulfinsäure-methylesters

Arbeitsvorschrift

Diese Verbindung wurde synthetisiert, um das Fragmentierungsmuster eines aromatischen **Sulfinsäure-methylesters** kennen zu lernen. Entscheidend war dabei die Frage, ob dabei ebenfalls eine SO_2 -Abspaltung erfolgt, wie sie aus der Sulfonsäurefragmentierung bekannt ist (s.o.).

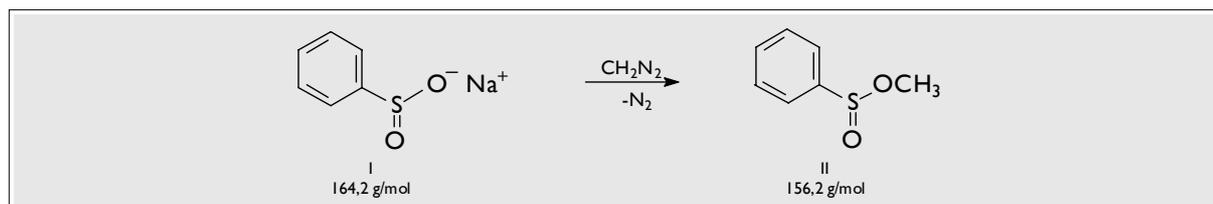


Abbildung 20.41 Darstellung des Benzensulfinsäure-methylesters (II)
Methylierung des Benzensulfinats (I) mit Diazomethan

Das kommerziell erhältliche Natriumsalz der Benzensulfinsäure wird mit etherischer Diazomethanlösung (Darstellung aus MNNG, siehe Kapitel 8.6) überschichtet. Reinheit: 97 % (GCQ)

Spektroskopische Charakterisierung

Massenspektrum:

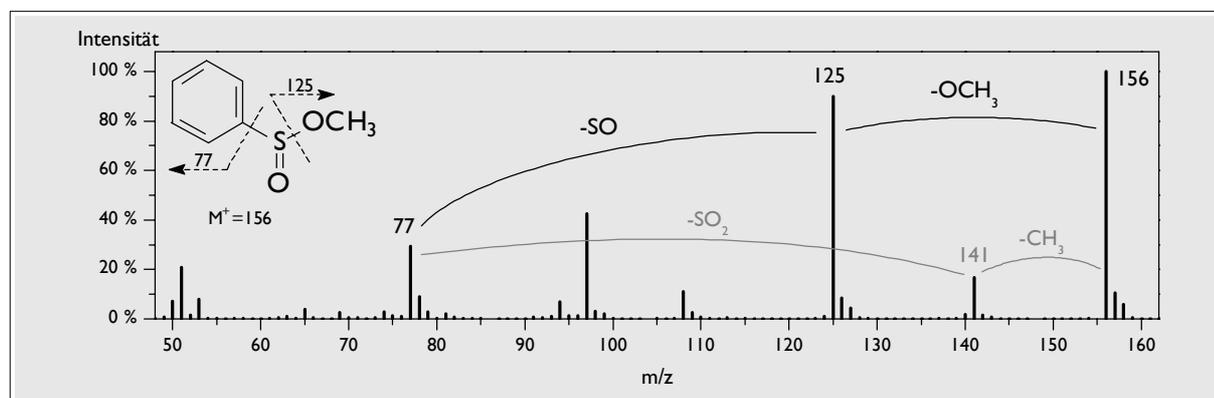


Abbildung 20.42 Massenspektrum des Benzensulfinsäure-methylesters
in grau eine alternative Fragmentierung

Das Massenspektrum (Abbildung 20.42) zeigt einen M^+ -Peak bei $m/z = 156$ mit der höchsten relativen Intensität. Offensichtlich erfolgt hier der Abgang der Methoxygruppe ($m/z = 125$) nicht so leicht wie bei den aromatischen Sulfonsäuremethylestern. Als weiteres charakteristisches Fragment tritt hier SO in Erscheinung ($m/z = 77$). Lediglich in einer untergeordneten Nebenreaktion wird wieder die hohe Stabilität der SO_2 -Gruppe deutlich, wobei bei diesem Fragmentierungsweg zunächst eine Methylgruppe abgespalten werden muss ($m/z = 141$ und 77).

Massenspektrum des 4-Toluensulfonsäure-methylesters:

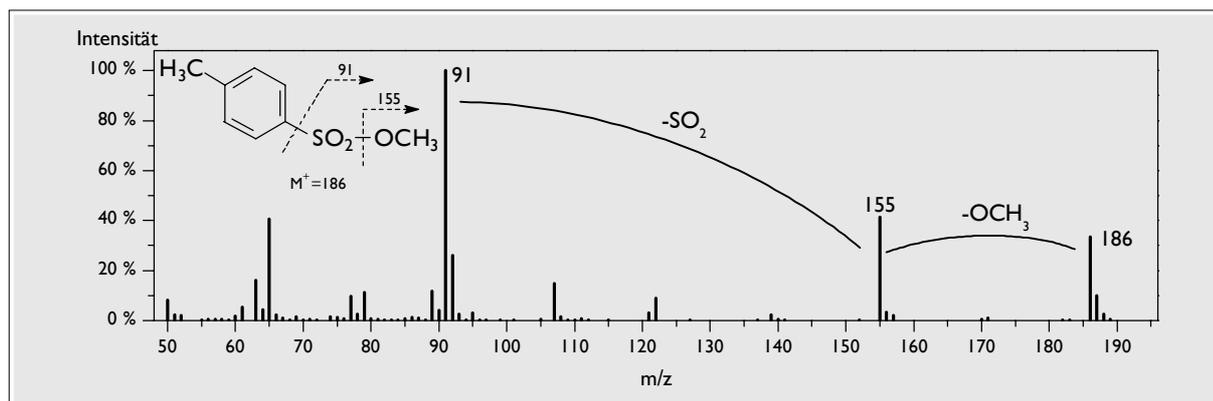


Abbildung 20.44 Massenspektrum des 4-Toluensulfonsäure-methylesters

Ausgehend vom Molekülionpeak bei $m/z = 186$ (Abbildung 20.44) erfolgt der Abgang einer Methoxy- ($m/z = 155$) und einer SO_2 -Gruppe. Dabei verbleibt das Benzylkation ($m/z = 91$).

Massenspektrum eines Isomeren der Xylensulfonsäure-methylester:

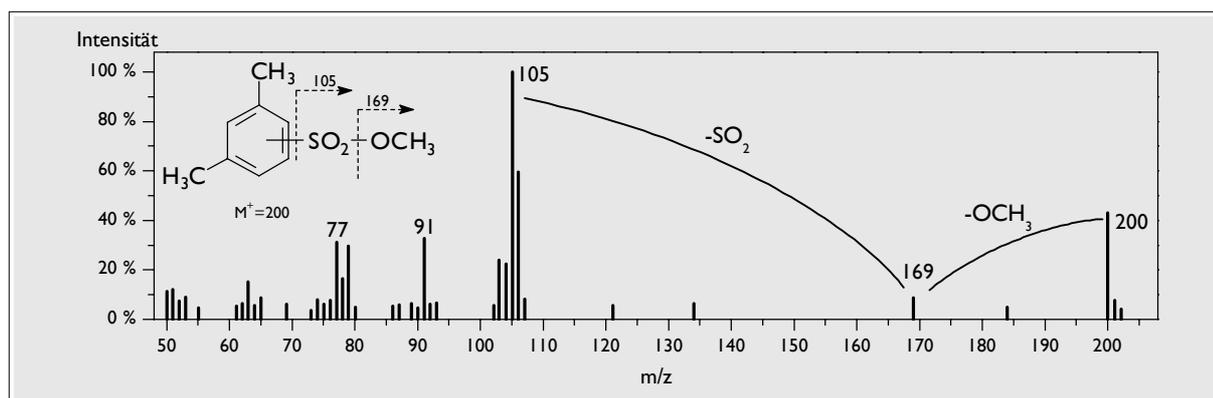


Abbildung 20.45 Massenspektrum eines Isomeren der Xylensulfonsäure-methylester (insgesamt drei Isomere vorhanden)

Ausgehend vom Molekülionpeak bei $m/z = 200$ (Abbildung 20.45) erfolgt der Abgang einer Methoxy- ($m/z = 169$) und einer SO_2 -Gruppe. Dabei verbleibt ein Xylylkation ($m/z = 105$). (Abgebildet ist das Massenspektrum des Isomeren, das mit dem Abbauprodukt aus dem 4,6-Dimethyl-benzo[*b*]thiophen-Abbau übereinstimmt. Es handelt sich also sehr wahrscheinlich um den 3,5-Dimethyl-benzensulfonsäure-methylester.)

20.2 Referenz- und Belichtungschemikalien

Benzensulfonsäure	98 %	Fluka
Benzo[<i>b</i>]thiophen-2,3-dicarbonsäure-anhydrid	99%	Laborbestand
Dibenzothiophen	98 %	Aldrich

Dibenzothiophen-sulfon	97 %	Aldrich
Dibenzothiophen-sulfoxid	99 %	Laborbestand
Xylensulfonat (Isomerengemisch; Natriumsalz)	91 %	Aldrich
2,6-Dimethyl-dibenzothiophen	99 %	Laborbestand
<i>n</i> -Heptan	99 %	Fluka
2-Methyl-benzo[<i>b</i>]thiophen	99 %	Laborbestand
1-Methyl-dibenzothiophen	99 %	Laborbestand
4-Phenol-sulfonsäure (Natriumsalz)	98 %	Aldrich
2-Sulfobenzoesäure-anhydrid	97 %	Fluka
5-Sulfoisophtalsäure (Natriumsalz)	95 %	Aldrich
5-Sulfosalicylsäure	99 %	Fluka
Thiophen-2,5-dicarbonensäure	99 %	Lancaster
<i>n</i> -Tetradecan	99 %	Fluka
4-Toulensulfonsäure	zur Synthese	Merck

20.3 Laufmittel für HPLC und Lösungsmittel

Aceton	zur Rückstandsanalyse	Promochem
Acetonitril	HPLC gradient grade	Merck
Cyclohexan	zur Rückstandsanalyse	Fluka
Dichlormethan	zur Rückstandsanalyse	Promochem
Isopropanol	zur Rückstandsanalyse	Promochem
Methanol	ChromAR	Promochem
Phosphatpuffer (Na ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄) (5mM/5mM; Ampulle für 1 L)	für die IPC	Fluka
Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat (5 mM, Ampulle für 1 L)	für die IPC	Fluka
Toluol	zur Rückstandsanalyse	Promochem
Wasser	bidestilliert	eigene Herstellung

20.4 Chemikalien für Synthesen

<i>n</i> -Butyllithium	zur Synthese	Acros
3-Chlor-2-butanon		EGA
Kaliumhydroxid	p. a.	Riedel-de-Haen
Natriumsulfat, wasserfrei	99 %	Fluka
restliche Chemikalien		Aldrich

20.5 Chemikalien für Aufarbeitung und Derivatisierung

1-Methy-3-nitro-1-nitrosoguanidin (MNNG) . . . 97 %	Aldrich
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -nitroso-toluen-4-sulfonamid (Diazald)	Aldrich
Diethylether	Promochem

20.6 Chemikalien für die Chromatographie

Aluminiumoxid 90, aktiv, neutral	für die Chromatographie	Merck
Kieselgel 100	für die Chromatographie	Fluka
Kieselgel 60	für die Chromatographie	Fluka
DC-Folien, Aluminiumoxid 60 F ₂₅₄ , neutral		Merck
DC-Folien, Kieselgel 60 F ₂₅₄		Merck
Octamethylcyclotetrasiloxan	purum	Fluka
Glaswolle, silyliert	zur Rückstandsanalyse . .	Supleco

21 Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Hansen: "Photochemical Degradation of Petroleum Hydrocarbon Surface Films on Seawater", *Mar. Chem.*, **3** (1975) 183
- [2] R. G. Zepp und P. F. Schlotzhauer: "Photoreactivity of Selected Aromatic Hydrocarbons in Water", P. W. Jones und P. Leber, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1979, S. 141
- [3] T. Mill, W. R. Mabey, B. Y. Lan und A. Baraze: "Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water", *Chemosphere*, **10** (1981) 1281
- [4] J. F. Payne und I. Martins: "Crankcase Oils: Are They a Major Mutagenic Burden in the Aquatic Environment", *Science*, **200** (1978) 329
- [5] R. A. Larson, L. L. Hunt und D. W. Blankenship: "Formation of Toxic Products From a No. 2 Fuel Oil by Photooxidation", *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977) 492
- [6] J. T. Andersson: "Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles. I. Use of Hydrogen Peroxide Oxidation for the Group Separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Sulfur Analogs", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **48** (1992) 1
- [7] J. T. Andersson und S. Bobinger: "Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles. II. Photochemical Oxidation of Benzo[b]thiophene in Aqueous Solution", *Chemosphere*, **24** (1992) 383
- [8] S. Saftic, P. M. Fedorak und J. T. Andersson: "Diones, Sulfoxides, and Sulfones From the Aerobic Cometabolism of Methylbenzothiophenes by *Pseudomonas* Strain BT1", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 1759
- [9] J. T. Andersson: "Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles. III. Photochemical Stability of the Potential Oil Pollution Markers Phenanthrenes and Dibenzothiophenes", *Chemosphere*, **27** (1993) 2097
- [10] K. G. Kropp, J. A. Gonçalves, J. T. Andersson und P. M. Fedorak: "Bacterial Transformations of Benzothiophene and Methylbenzothiophenes", *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 1348
- [11] J. T. Andersson und B. Schmid: "Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles. IV. Determination of Polycyclic Aromatic Compounds in a Shale Oil With the Atomic Emission Detector", *J. Chromatogr. A*, **693** (1995) 325
- [12] J. T. Andersson und S. Bobinger: "Photochemical Degradation of Crude Oil Components: 2-Methyl-, 3-Methyl- and 2,3-Dimethylbenzothiophene", *PAC*, **11** (1996) 145
- [13] S. Bobinger und J. T. Andersson: "Degradation of the Petroleum Components Monomethylbenzothiophenes on Exposure to Light", *Chemosphere*, **36** (1998) 2569
- [14] S. Bobinger, F. Traulsen und J. T. Andersson: "Dibenzothiophene in Crude Oils: Products From the Photochemical Degradation", *PAC*, **14** (1999) 253
- [15] W. Patterson und A. Kerr, *Energy Crisis*, WWW-Seite 1992, <http://www.greenpeace.org>, Greenpeace Sweden (verfügbar am 2.11.1995)

- [16] Greenpeace Deutschland, *Rohstoff ohne Zukunftschance*, WWW-Seite (1997)
http://www.greenpeace.de/GP_DOK_3P/BROSCHUE/ARGUMENT/C12AR02.HTM (13.3.98)
- [17] lei/dpa/rtr, *Memminger Zeitung* (1.5.1993)
- [18] Greenpeace: *Greenpeace Magazin*, **1** (1991) 24
- [19] Greenpeace Deutschland, *Themen & Kampagnen / Oel & Offshore - Greenpeace Argumente: Öl*
WWW-Seite (1995), <http://www.greenpeace.de> (verfügbar am 21.5.1996)
- [20] J. Falbe und M. Regitz, *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart/New York, 1995.
- [21] F. Berthou, Y. Gourmelun, Y. Dreano und M. P. Friocourt: "Application of Gas Chromatography
on Glass Capillary Columns to the Analysis of Hydrogen Pollutants From the *Amoco Cadiz* Oil
Spill", *J. Chromatogr.*, **203** (1981) 279
- [22] J. R. Patel, E. B. Overton und J. L. Laseter: "Environmental Photooxidation of Dibenzothiophene
Following the *Amoco Cadiz* Oil Spill", *Chemosphere*, **8** (1979) 557
- [23] R. M. Atlas, P. D. Boehm und J. A. Calder: "Chemical and Biological Weathering of Oil From the
Amoco Cadiz Spillage Within the Littoral Zone",
Est., Coast.Shelf Sci., **12** (1981) 589
- [24] dpa, *Memminger Zeitung* (16.4.1991)
- [25] M. Pownall: "The Price of Oil", *Intern. Lab.*, **12** (1989) 4
- [26] D. A. Wolfe, M. J. Hameedi, J. Galt, G. Watabayashi, J. Short, C. O'Claire, S. Rice, J. Michel,
J. R. Payne, J. Braddock, S. Hanna und D. Sale: "The Fate of the Oil Spilled From the *Exxon*
Valdez", *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 561A
- [27] C. Langen-Peduto, *Augsburger Zeitung* (20.4.1991) S. 3
- [28] *Stern* (16.2.1992) S. 169
- [29] rtr, *Memminger Zeitung* (23.1.1993)
- [30] Greenpeace, *Bosphorous accident waiting to happen*, WWW-Seite, März 1994,
gopher.greenpeace.org (verfügbar am 11.2.1995)
- [31] J. E. Lancaster, M. G. Pawson, G. D. Pickett und S. Jennings: "The Impact of the 'Sea Empress' Oil
Spill on Seabass Recruitment", *Mar. Pollut. Bull.*, **36** (1998) 677
- [32] U. Holwitt: „Erdölabbau am Persischen Golf nach der Ölpest von 1991“,
Dissertation, Universität Münster, 1997
- [33] Th. Höpner: „Die Ölkatastrophe Am Golf“,
Z. Umweltchem. Ökotox., **3** (1991) 354
- [34] R. Klingholz: „Öl Report - Der Fluch des Schwarzen Goldes“, *GEO*, **9** (1991) 16
- [35] *Süddeutsche Zeitung* (2.1.1990)
- [36] D. E. Nicodem, M. C. Z. Fernandes, C. L. B. Guedes und R. J. Correa: "Photochemical Processes
and the Environmental Impact of Petroleum Spills", *Biogeochem.*, **39** (1997) 121

- [37] D. C. Malins, M. M. Krahn, D. W. Brown, W. D. MacLeod und T.K. Collier: "Analysis for Petroleum Products in Marine Environments", *Helgoländer Meeresunters.*, **33** (1980) 257
- [38] M. C. Kennicutt, S. T. Sweet, W. R. Fraser, W. L. Stockton und M. Culver: "Grounding of the *Bahia Paraiso* at Arthur Harbor, Antarctica. 1. Distribution and Fate of Oil Spill Related Hydrocarbons", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 509
- [39] K. Tjessem und A. Aaberg: "Photochemical Transformation and Degradation of Petroleum Residues in the Marine Environment", *Chemosphere*, **12** (1983) 1373
- [40] J. M. Teal, K. Burns und J. Farrington: "Analysis of Aromatic Hydrocarbons in Intertidal Sediments Resulting From Two Spills of #2 Fuel Oil in Buzzards Bay, Massachusetts", *J. Fish. Res. Board Can.*, **35** (1978) 510
- [41] J. Albaiges und M. R. Cuberes: "On the Degradation of Petroleum Residues in the Marine Environment", *Chemosphere*, **9** (1980) 539
- [42] K. Tjessem, O. Kobberstad und A. Aaberg: "Photochemically Induced Interactions in *Ekofisk* Crude Oil", *Chemosphere*, **12** (1983) 1395
- [43] F. Berthou und V. Vignier: "Analysis and Fate of Dibenzothiophene Derivatives in the Marine Environment", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **27** (1986) 81
- [44] J. Ducreux, F. Berthou und G. Bodennec: "Etude du vieillissement d'un petrole brut repandu a la surface de l'eau de mer dans des conditions naturelles", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **24** (1986) 85
- [45] F. Berthou, J. Ducreux und G. Bodennec: "Analysis of Water-Soluble Acidic Compounds Derived From Spilled Oil in a Controlled Marine Enclosure", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **21** (1985) 267
- [46] J. R. Payne und C. R. Phillips: "Photochemistry of Petroleum in Water", *Environ. Sci. Technol.*, **19** (1985) 569
- [47] F. Berthou, Y. Dreano und P. Sandra: "Liquid and Gaschromatographic Separations of Isomeric Methylated Dibenzothiophenes", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **7** (1984) 679
- [48] M. M. Krahn, G. M. Ylitalo, J. Buzitis, S. Chan, U. Varanasi, T. L. Wade, T. J. Jackson, J. M. Brooks, D. A. Wolfe und C. Manen: "Comparison of High-Performance Liquid Chromatography/Fluorescence Screening and Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis for Aromatic Compounds in Sediments Sampled after the *Exxon Valdez* Oil Spill", *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 699
- [49] M. Ogata und K. Fujisawa: "Capillary GC/MS Determination of Organic Sulfur Compounds Detected in Oyster and Mussel Caught in the Sea as an Oil Pollution Index", *J. Chromatogr. Sci.*, **21** (1983) 420
- [50] Z. Wang und M. Fingas: "Use of Methyl dibenzothiophenes as Markers for Differentiation and Source Identification of Crude and Weathered Oils", *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 2842
- [51] R. Burwood und G. C. Speers, *Some Chemical and Physical Aspects of the Fate of Crude Oil in the Marine Environment*, Advances in Organic Geochemistry, Editions Technique, Paris, 1974
- [52] R. Burwood und G. C. Speers: "Photo-Oxidation as a Factor in the Environmental Dispersal of Crude Oil", *Est. Coast. Mar. Sci.*, **2** (1974) 117

- [53] R. E. Jordan und J. R. Payne, *Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment*, Ann Arbor Science, Michigan, 1980
- [54] J. N. Hokstad, P. S. Daling, M. Buffagini und S. Johnsen: "Chemical and Ecotoxicological Characterization of Oil-Water Systems", *Spill Sci. Tech. Bull.*, **5** (1999) 75
- [55] M. Li und C. Garrett: "The Relationship Between Oil Droplet Size and Upper Ocean Turbulence", *Mar. Pollut. Bull.*, **36** (1998) 961
- [56] P. S. Daling und T. Strøm: "Weathering of Oils at Sea: Model/Field Data Comparisons", *Spill Sci. Tech. Bull.*, **5** (1999) 63
- [57] M. H. Fallah und R. M. Stark: "Literature Review: Movement of Spilled Oil at Sea", *Mar. Technol. Soc. J.*, **10** (1976) 3
- [58] W. Harrison, M. A. Winnik, P. T. Y. Kwong und D. Mackay: "Disappearance of Aromatic and Aliphatic Compounds From Small Sea-Surface Slicks", *Environ. Sci. Technol.*, **9** (1975) 231
- [59] R. P. Eganhouse und J. A. Calder: "The Solubility of Medium Molecular Weight Aromatic Hydrocarbons", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40** (1976) 555
- [60] F. Franks: "Solute-Water Interactions and the Solubility Behaviour of Long Chain Paraffin Hydrocarbons", *Nature*, **210** (1966) 87
- [61] C. McAuliffe: "Solubility in Water of C₁-C₉ Hydrocarbons", *Nature*, **200** (1963) 1092
- [62] C. McAuliffe: "Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin, and Aromatic Hydrocarbons", *J. Phys. Chem.*, **70** (1966) 1267
- [63] W. D. Forrester: "Distribution of Suspended Oil Particles Following the Grounding of the Tanker ARROW", *J. Mar. Res.*, **29** (1971) 151
- [64] J. E. Zajic und B. Supplisson: "Emulsification and Degradation of Bunker-C Fuel Oil by Microorganisms", *Biotechnol. Bioeng.*, **14** (1972) 331
- [65] R. F. Lee: "Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions", *Spill Sci. Tech. Bull.*, **5** (1999) 117
- [66] A. E. Klein und N. Pilpel: "The Effect of Artificial Sunlight upon Floating Oils", *Water Res.*, **8** (1974) 79
- [67] J. Lamathe: "Mécanique des Fluides", *C. R. Acad. Sc. Paris*, 295 (1982) 301
- [68] C. T. Krebs and K. A. Burns: "Long-Term Effects of an Oil Spill on Populations of the Salt-Marsh Crab *Uca Pugnax*", *Science*, 197 (1977) 484
- [69] T. J. Conomos: "Movement of Spilled Oil as Predicted by Estuarine Nontidal Drift", *Limnol. and Oceanogr.*, **20** (1975) 159
- [70] P. A. Meyers und J. G. Quinn: "Association of Hydrocarbons and Mineral Particles in Saline Solution", *Nature*, **244** (1973) 23
- [71] N. J. Bassin und T. Ichiye: "Flocculation Behaviour of Suspended Sediments and Oil Emulsions", *J. Sediment. Petrol.*, **47** (1977) 671

- [72] A. M. Cundell und R. W. Traxler: "Microbial Degradation of Petroleum at Low Temperature", *Mar. Pollut. Bull.*, **4** (1973) 25
- [73] G. J. Mulkins-Phillips und J. E. Stewart: "Distribution of Hydrocarbon-Utilizing Bacteria in Northwestern Atlantic Waters and Coastal Sediments", *Can. J. Microbiol.*, **20** (1974) 955
- [74] M. F. Nitkowski, S. Dudley und J. T. Graikoski: "Identification and Charakterization of Lipolytic and Proteolytic Bacteria Isolated From Marine Sediments", *Mar. Pollut. Bull.*, **8** (1977) 276
- [75] J. D. Walker und R. R. Colwell: "Microbial Degradation of Model Petroleum at Low Temperatures", *Microbial Ecology*, **1** (1974) 63
- [76] K. Kodama, S. Nakatani, K. Umehara, K. Shimizu, Y. Minoda und K. Yamada: "Microbial Conversion of Petro-Sulfur Compounds. Part III.: Isolation and Identification of Products From Dibenzothiophene", *Agr. biol. chem.*, **34** (1970) 1320
- [77] J. M. Bayona, J. Albaiges, A. M. Solanas, R. Parés, P. Garrigues und M. Ewald: "Selective Aerobic Degradation of Methyl-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum by Pure Microbial Cultures", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **23** (1986) 289
- [78] J. D. Walker und R. R. Colwell: "Long-Chain *n*-Alkanes Occuring During Microbial Degradation of Petroleum", *Can. J. Microbiol.*, **22** (1976) 886
- [79] V. Vignier, F. Berthou, Y. Dreano und H. H. Floch: "Dibenzothiophene Sulphoxidation: a New and Fast High-Performance Liquid Chromatography Assay of Mixed-Function Oxidation", *Xenobiotica*, **15** (1985) 991
- [80] I. Ogawa, G. A. Junk und H. J. Svec: "Degradation of Aromatic Compounds in Groundwater, and Methods of Sample Preservation", *Talanta*, **28** (1981) 725
- [81] S. Saftic, P. M. Fedorak und J. T. Andersson: "Transformations of Methyl-dibenzothiophenes by Three *Pseudomonas* Isolates", *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 2577
- [82] Z. Wang, M. Fingas und G. Sergy: "Study of 22-Year-Old Arrow Oil Samples Using Biomarker Compounds by GC/MS", *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 1733
- [83] F. Jacqout, M. Guiliano, D. Doumenq, D. Munoz und G. Mille: "*in Vitro* Photooxidation of Crude Oil Meltenic Fractions: Evolution of Fossil Biomarkers an Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Chemosphere*, **33** (1996) 671
- [84] K. G. Kropp, J. A. Gonçalves, J. T. Andersson und P. M. Fedorak: "Microbially Mediated Formation of Benzonaphthothiophenes From Benzo[b]thiophenes", *Appl. Environ. Microbiol.*, **60** (1994) 3624
- [85] P. M. Fedorak und D. Grbif-Galif: "Aerobic Microbial Cometabolism of Benzothiophene and 3-Methylbenzothiophene", *Appl. Environ. Microbiol.*, **57** (1991) 932
- [86] P. M. Fedorak und D. W. S. Westlake: "Microbial Degradation of Aromatics and Saturates in Prudhoe Bay Crude Oil as Determined by Glass Capillary Gas Chromatography", *Can. J. Microbiol.*, **27** (1981) 432

- [87] R. F. Lee, W. S. Gardner, J. W. Anderson, J. W. Blaylock und J. Barwell-Clarke: "Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Controlled Ecosystem Enclosures", *Environ. Sci. Technol.*, **12** (1978) 832
- [88] R. M. Atlas: "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective", *Microbiol. Rev.*, **45** (1981) 180
- [89] P.-Y. Lu, R. L. Metcalf und E. M. Carlson: "Environmental Fate of Five Radiolabeled Coal Conversion By-Products Evaluated in a Laboratory Model Ecosystem", *Environ. Health Perspect.*, **24** (1978) 201
- [90] P. M. Fedorak und D. W. S. Westlake: "Microbial Degradation of Organic Sulfur Compounds in Prudhoe Bay Crude Oil", *Can. J. Microbiol.*, **29** (1983) 291
- [91] P. M. Fedorak : "Microbial Metabolism of Organosulfur Compounds in Petroleum", *ACS Symp. Ser.*, **429** (1990) 93
- [92] F. ThomINETTE und J. Verdu: "Photo-Oxidative Behaviour of Crude Oils Relative to Sea Pollution. Part II: Photo-Induced Phase Separation Comparative Study of Various Crude Oils and Model Systems", *Mar. Chem.*, **15** (1984) 105
- [93] J. D. Walker, P. A. Seesman, T. L. Herbert und R. R. Colwell: "Petroleum Hydrocarbons: Degradation and Growth Potential of Deep-Sea Sediment Bacteria", *Environ. Pollut.*, **10** (1976) 89
- [94] G. Bitton, D. A. Chuckran, I. Chet und R. Mitchell: "Resistance of Bacterial Chemotaxis to Blockage in Petroleum Waters", *Mar. Pollut. Bull.*, **10** (1979)
- [95] R. M. Atlas und R. Bartha: "Fate and Effect of Polluting Petroleum in the Marine Environment", *Residue Rev.*, **49** (1973) 49
- [96] L. F. Griffin und J. A. Calder: "Toxic Effect of Water-Soluble Fractions of Crude, Redefined and Weathered Oils on Growth of a Marine Bacterium", *Appl. Environ. Microbiol.*, **33** (1977) 1092
- [97] T. J. Robichaux und H. N. Myrick: "Chemical Enhancement of the Biodegradation of Oil Pollutants", *J. Pet. Technol.*, **24** (1972) 16
- [98] S. Narula, G. A. Lewandowski und C. Christodoulatos: "Effect of Non-Ionic Surfactants on Biodegradation of PAHs in Refinery Sludges", *Poster 1135, PittCon*, (1997)
- [99] M. F. Wolfe, J. A. Schlosser, G. J. B. Schwartz, S. Singaram, E. E. Mielbrecht, R. S. Tjeerdema und M. L. Sowby : "Influence of Dispersants on the Bioavailability and Trophic Transfer of Petroleum Hydrocarbons to Primary Levels of a Marine Food Chain", *Aq. Tox.*, **42** (1998) 211
- [100] J. S. Kaka und W. L. Hayton: "Temperature and Surfactant Dependence of Accumulation of 4-Aminoantipyrine and Ethanol in Fish", *J. Pharm. Sci.*, **67** (1978) 1558
- [101] M. Ehrhardt : "Photo-Oxidation Products of Fossil Fuel Components in the Water of Hamilton Harbour, Bermuda", *Mar. Chem.*, **22** (1987) 85
- [102] E. R. Gundlach, P. D. Boehm, M. Marchand, R. M. Atlas, D. M. Ward und D. A. Wulfe: "The Fate of Amoco Cadiz Oil", *Science*, **221** (1983) 122
- [103] M. Freearde, C. G. Hatchard und C. A. Parker: "Oil Spilt at Sea: Its Identification, Determination and Ultimate Fate", *Lab. Pract.*, **20** (1971) 35

- [104] L. K. Sydnés , S. H. Hansen und I. C. Burkow: "Factors Affecting Photooxidation of Oil Constituents in the Marine Environment. I. Photochemical Transformations of Dimethylnaphthalenes in an Aqueous Environment in the Presence and Absence of Oil", *Chemosphere*, **14** (1985) 1043
- [105] B. C. Faust: "Aquatic Photochemical Reactions in Atmospheric, Surface and Marine Waters: Influences on Oxidant Formation and Pollutant Degradation", *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Vol. 2, Part L, S. 101
- [106] R. G. Zepp: "Experimental Approaches to Environmental Photochemistry", *The Handbook of Environmental Chemistry*, 1982, Vol. 2, Part B, S. 19
- [107] O. C. Zafiriou: "Natural Water Photochemistry", *Chem. Oceanogr.*, Academic Press, London, 1983, Vol. 8, S. 339
- [108] A. A. M. Roof: "Aquatic Photochemistry", *The Handbook of Environmental Chemistry*, 1982, Vol. 2, Part B, S. 43
- [109] F. Thominet und J. Verdu: "Photo-Oxidative Behaviour of Crude Oils Relative to Sea Pollution. Part I: Comparative Study of Various Crude Oils and Model Systems", *Mar. Chem.*, **15** (1984) 91
- [110] F. El Anba-Lurot, M. Guiliano, P. Doumenq und J. C. Bertrand: "Sensitized Photooxidation of *n*-Hexadecane in Sea Water: Identification of Non-Acidic Photoproducts", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **63** (1996) 289
- [111] M. Ehrhardt und R. R. Weber: "Formation of Low Molecular Weight Carbonyl Compounds by Sensitized Photochemical Decomposition of Aliphatic Hydrocarbons in Seawater", *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **339** (1991) 772
- [112] H. D. Gesser , T. A. Wildman und Y. B. Tewari: "Photooxidation of *n*-Hexadecane Sensitized by Xanthone", *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977) 605
- [113] S. Canonica , U. Jans, K. Stemmler und J. Hoigné: "Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Organic Material and Aromatic Ketones", *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 1822
- [114] A. Boenke: „Analytik und Chemie der Carbonylverbindungen als Spurenstoffe bei der unvollständigen Verbrennung“, *Dissertation*, Universität, Ulm, 1989
- [115] Houben-Weyl , *Methoden der Organischen Chemie - Photochemie -Teilband 1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1975
- [116] M. G. Ehrhardt, K. A. Burns und M. C. Bicego: "Sunlight-Induced Compositional Alterations in the Seawater-Soluble Fraction of a Crude Oil", *Mar. Chem.*, **37** (1992) 53
- [117] M. Ehrhardt and G. Petrick: "On The Composition of Dissolved and Particle-associated Fossil Fuel Residues in Mediterranean Surface Water", *Mar. Chem.*, **42** (1993) 57
- [118] R. M. Garrett, I. J. Pickering, C. E. Haith und R. C. Prince: "Photooxidation of Crude Oils ", *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 3719
- [119] R. G. Lichtenthaler, W. R. Haag und T. Mill: "Photooxidation of Probe Compounds Sensitized by Crude Oils in Toluene and as an Oil Film on Water", *Environ. Sci. Technol.*, **23** (1989) 39

- [120] P. N. Moza, K. Husert und S. Leoff: "Photochemical Transformation of Selected Organic Chemicals in Two Phase Systems", *Toxicol. Environ. Chem.*, **31-32** (1991) 103
- [121] D. Sinnreich und H. B. H. Lind: "Photooxidation of Aliphatic Sulfides", *Tetrahedron Lett.*, **39** (1976) 3541
- [122] T. Tezuka, H. Miyazaki und H. Suzuki: "On Direct Photo-Oxidation of Sulfides in the Presence of Oxygen", *Tetrahedron Lett.*, **22** (1978) 1959
- [123] E. L. Clennan und K. Yang: "The Remarkable Effect of Methanol on Sulfide Photooxidations. Evidence for Its Dual Reactivity.", *Tetrahedron Lett.*, **34** (1993) 1697
- [124] T. Takata, K. Ishibashi und W. Ando: "Photosensitized Oxygenation of Cyclic Sulfides. Selective C-S Bond Cleavage.", *Tetrahedron Lett.*, **26** (1985) 4609
- [125] C. Cheng und L. M. Stock: "Photochemical Anion-Promoted Carbon-Sulfur Cleavage Reactions of Diaryl Sulfides, Alkyl Aryl Sulfides, and Related Sulfoxides and Sulfones", *J. Org. Chem.*, **56** (1991) 2436
- [126] E. J. Bowen und A. H. Williams: "The Photo-Oxidation of Hydrocarbon Solutions", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **35** (1939) 765
- [127] G. Ciamician und P. Silber: "Chemische Lichtwirkungen. XXV. Autooxydationen III.", *Chem. Ber.*, **46** (1913) 417
- [128] G. Ciamician und P. Silber: "Chemische Lichtwirkungen. XXVIII. Autooxydationen VI.", *Chem. Ber.*, **46** (1913) 3894
- [129] L. Paalme, N. Irha, E. Urbas, A. Tsyban und U. Kirso: "Model Studies of Photochemical Oxidation of Polyaromatic Hydrocarbons", *Mar. Chem.*, **30** (1990) 105
- [130] U. Kirso, L. Paalme, H. Uibopuu, N. Irha und E. Urbas: "Photochemical Oxidation of PAH and Heteroaromatic Analogues in Different Model Conditions", *PAC*, **13** (1994) 103
- [131] M. Katz, C. Chan, H. Tosine und T. Sakuma: "Relative Rates of Photochemical and Biological Oxidation (*in Vitro*) of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", P. W. Jones und Leber P., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1979, S. 171
- [132] J. S. Patton, M. W. Rigler, P. D. Boehm und D. L. Fiest: "Ixtoc 1 Oil Spill: Flaking of Surface Mousse in the Gulf of Mexico", *Nature*, **290** (1981) 235
- [133] J. C. Lacaze und O. Villedon de Naide: "Influence of Illumination on Phototoxicity of Crude Oil", *Mar. Pollut. Bull.*, **7** (1976) 73
- [134] J. Kagan, E. D. Kagan, A. I. Kagan, P. A. Kagan und S. Quigley: "The Phototoxicity of Non-Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Organisms", *Chemosphere*, **14** (1985) 1829
- [135] X. D. Huang, D. G. Dixon und B. M. Greenberg: "Impacts of UV Radiation and Photomodification on the Toxicity of PAHs to the Higher Plant *Lemna Gibba* (Duckweed)", *Environ. Toxicol. Chem.*, **12** (1993) 1067
- [136] D. T. C. Yang, A. Chou, E. Chen, L. Chiu und Y. Ni: "Photodecomposition of Environmental Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *PAC*, **5** (1994) 201

- [137] A. H. Schlesinger: "Herbicide - U.S. Patent 2.624.665", *Chemical Abstracts*, **47** (1953) 6596
- [138] A. Scheier und D. Gominger: "A Preliminary Study of the Toxic Effects of Irradiated Versus Non-Irradiated Water Soluble Fractions of #2 Fuel Oil", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16** (1976) 595
- [139] "Diesel Fuel From Marine Oil Spills May Become More Toxic as It Weathers", *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 1246
- [140] A. A. M. Roof: "Basic Principles of Environmental Photochemistry", *The Handbook of Environmental Chemistry*, 1982, Vol. 2, Ch. Part B, S. 1
- [141] P. W. Atkins, *Quanten*, VCH Weinheim, erste deutschsprachige Ausgabe, 1993, S. 168
- [142] R. G. Zepp, G. L. Baughman und P. F. Schlotzhauer: "Comparison of Photochemical Behaviour of Various Humic Substances in Water: II. Photosensitized Oxygenations", *Chemosphere*, **10** (1981) 119
- [143] R. G. Zepp, G. L. Baughman und P. F. Schlotzhauer: "Comparison of Photochemical Behaviour of Various Humic Substances in Water: I. Sunlight Induced Reactions of Aquatic Pollutants Photosensitized by Humic Substances", *Chemosphere*, **10** (1981) 109
- [144] R. G. Zepp: "Quantum Yields for Reaction of Pollutants in Dilute Aqueous Solution", *Environ. Sci. Technol.*, **12** (1978) 327
- [145] H. Parlar: "Photochemical Generated Reactive Oxygen Species in the Environment", *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1991, Vol. 2, Part F, S. 229
- [146] D. Bahnemann: "Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters", *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Vol. 2, Part L, S. 285
- [147] G. Durand, D. Barceló, J. Albaigés und M. Mansour: "Utilisation of Liquid Chromatography in Aquatic Photodegradation Studies of Pesticides: a Comparison Between Distilled Water and Seawater", *Chromatographia*, **29** (1990) 120
- [148] R. A. Larson and K. A. Marley: "Singlet Oxygen in the Environment", *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Vol. 2, Part L, S. 123
- [149] R. G. Zepp, G. L. Baughman und P. F. Schlotzhauer: "Comparison of Photochemical Behavior of Various Humic Substances in Water: II. Photosensitized Oxygenations", *Chemosphere*, **10** (1981) 119
- [150] A. Streitwieser and C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986, S. 1389
- [151] P. Boule: "Environmental Photochemistry", *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Vol. 2, Part L, S. 1
- [152] S. Vollmuth und R. Niessner: "Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB and Chlorinated Phenols During the Destruction-Treatment of Landfill Seepage Water in Laboratory Model Reactor", *Chemosphere*, **30** (1995) 2317
- [153] R. G. Zepp und D. M. Cline: "Rates of Direct Photolysis in Aquatic Environment", *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977) 359

- [154] K. Gollnick : "Type II Photooxygenation Reactions in Solution", W. A. Noyes, G. S. Hammond und J. N. Pitts , *Advances in Photochemistry*, Intersciences Publishers, 1968
- [155] W. E. Haines , R. V. Helm, G. L. Cook und J. S. Ball: "Purification and Properties of Ten Organic Sulfur Compounds", *J. Phys. Chem.*, **60** (1956) 549
- [156] G. Collin und H. W. Kleffner: "Thiophen und Benzothiophen", *Ullmann*, **23** (1985) 217
- [157] X. Ma, K. Sakanishi und T. M. I. Isoda: "Quantum Chemical Calculation on the Desulfurization Reactivities of Heterocyclic Sulfur Compounds ", *Energy Fuels*, **9** (1995) 33
- [158] C. E. Rostad , W. E. Pereira und M. F. Hult: "Partitioning Studies of Coal-Tar Constituents in a Two-Phase Contaminated Ground-Water System", *Chemosphere*, **14** (1985) 1023
- [159] J. T. Andersson und W. Schröder: "A Method for Measuring 1-Octanol-Water Partition Coefficients", *Anal. Chem.*, **71** (1999) 3610
- [160] A. Bezdirk, P. Friedländer und P. Koeniger: "Über einige Derivate des Thionaphthens", *Chem. Ber.*, **41** (1908) 227
- [161] A. A. Z. DouAbdul, J. K. Abaychi, T. E. Al-Edanee, A. A. Ghani und H. T. Al-Saad: "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Fish from the Arabian Gulf", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **38** (1987) 546
- [162] T. M. Dillon , J. M. Neff und J. S. Warner: "Toxicity and Sublethal Effects of No. 2 Fuel Oil on the Supralittoral Isopod *Lygia Exotica*", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **20** (1978) 320
- [163] D. L. Vassilaros, P. W. Stoker, G. M. Booth und M. L. Lee: "Capillary Gas Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Compounds in Vertebrate Fish Tissue", *Anal. Chem.*, **54** (1982) 106
- [164] A. Nakamura und T. Kashimoto, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **20** (1978) 248
- [165] A. H. Schlesinger und D. T. Mowry: "Benzothiophenes and Their 1-Dioxides", *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 2614
- [166] J. T. Andersson: „Zur Analytik der polycyclischen aromatischen Schwefelheterocyclen“, *Habilitation*, Universität Ulm, 1987
- [167] R. L. Martin und J. A. Grant: "Determination of Thiophenic Compounds by Types in Petroleum Samples", *Anal. Chem.*, **37** (1965) 649
- [168] A. Wenzel und R. L. Aiken: "Thiophenic Sulfur Distribution in Petroleum Fractions by Gas Chromatography With Flame Photometric Detector", *J. Chromatogr. Sci.*, **17** (1979) 503
- [169] J. T. Andersson: "Gas Chromatographic Retention Indices for All C₁-and C₂-Alkylated Benzothiophenes and Their Dioxides on Three Different Stationary Phases", *J. Chromatogr.*, **354** (1986) 83
- [170] F. P. Richter, A. L. Williams und S. L. Meisel: "The Isolation of Thionaphthene From a Crude Petroleum", *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 2166
- [171] C. Willey, M. Iwao, R. N. Castle und M. L. Lee: "Determination of Sulfur Heterocycles in Coal Liquids and Shale Oils", *Anal. Chem.*, **53** (1981) 400

- [172] F. Challenger und S. A. Miller: "The Mercuration of Thionaphthene",
J. Chem. Soc., (1939) 1005
- [173] K. Boes: "Schwefelanalogen des Cumarons und seine Derivate - Benzothiophen",
Chem. Zentralblatt, (1902) 804
- [174] R. L. Hopkins, H. J. Coleman, C. J. Thompson und H. T. Rall: "Identification of Alkylbenzo[b]thiophenes in a Wasson, Texas, Crude Oil Distillate Boiling 200 to 250 °C",
Anal. Chem., **41** (1969) 2041
- [175] J. T. Andersson und K. Sielex: "Comparison of Polycyclic Aromatic Heterocycles and Dimethylbenzothiophenes in Crude Oils From Different Sources",
J. High Resolut. Chromatogr., **19** (1996) 1
- [176] W. E. Haines , G. L. Cook und J. S. Ball: "Gaseous Decomposition Products Formed by the Action of Light on Organic Sulfur Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (1956) 5213
- [177] S. Bobinger : "Photochemischer Abbau von Benzo[b]thiophen",
Diplomarbeit, Universität Ulm, 1991
- [178] J. Jacob, *Sulfur Analogues of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Thiaarenes)*,
Cambridge University Press, Cambridge, 1990
- [179] B. Altenbach und W. Giger: "Determination of Benzene- and Naphthalenesulfonates in Wastewater by Solid-Phase Extraction With Graphitized Carbon Black and Ion-Pair Liquid Chromatography With UV Detection", *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2325
- [180] F.T. Lange, M. Wenz und H.-J. Brauch: "Trace-Level Determination of Aromatic Sulfonates in Water by On-Line Ion-Pair Extraction/Ion-Pair Chromatography and Their Behaviour in the Aquatic Environment", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** (1995) 243
- [181] H. Meyer und A. Eckert: "Chemische Lichtwirkungen", *Monatsh. Chem.*, **39** (1918) 249
- [182] K. Fries und W. Pfaffendorf: "Cumaran-dion, das Sauerstoff-Isologe des Isatins",
Chem. Ber., **45** (1912) 154
- [183] P. M. Fedorak: "Aerobic Microbial Metabolism of Thiophenic Compounds Found in Petroleum",
Final Report, GASReP Project No. 9241, Department of Biological Sciences, University of Alberta, Canada, 1996
- [184] K. G. Kropp , S. Saftic, D. T. Seymour, P. M. Fedorak und J. T. Andersson: "Bacterial Metabolism of Some Condensed Thiophenes Found in Petroleum and the Toxicities of Selected Thiophenes and Their Metabolites", *Proceedings of the 4th Annual Symposium on Groundwater & Soil Remediation*, Calgary, Canada, 1994
- [185] P. M. Fedorak und J. T. Andersson: "Decomposition of Two Methylbenzothiophene Sulphoxides in a Commercial Gas Chromatography Injection Port Liner", *J. Chromatogr.*, **591** (1992)
- [186] P. Burchill, A. A. Herod und E. Pritchard: "Determination of Nitrogen-Sulphur Mixed Heteroatomic Compounds and Sulphur Heterocycles in an Anthracene Oil",
J. Chromatogr., **242** (1982) 65

- [187] H. P. Tuan, H.-G. M. Janssen, C. A. Cramers, E. M. Kuiper-van Loo und H. Vlap: "Evaluation of the Performance of Various Universal and Selective Detectors for Sulfur Determination in Natural Gas", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** (1995) 333
- [188] R. Schwarzenbach: "High-Performance Liquid Chromatography of Carboxylic Acids", *J. Chromatogr.*, **251** (1982) 339
- [189] B. Bastian, T. P. Knepper, P. Hoffmann und H. M. Ortner: "Determination of Aromatic Sulfonic Acids in Industrial Waste Water by Ion-Pair Chromatography", *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **348** (1994) 674
- [190] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- [191] L. N. Ali, R. F. Mantoura und S. J. Rowland: "The Dissolution and Photodegradation of Kuwaiti Crude Oil in Seawater. Part 2: Laboratory Photodegradation Apparatus and Photodegradation Kinetics of a Model Seawater Soluble Hydrocarbon (Phenanthrene)", *Mar. Environ. Res.*, **40** (1995) 319
- [192] D. Lenoir, K.-W. Schramm, O. Hutzinger und G. Schredel: "Photochemical Degradation of Brominated Dibenzo-*p*-Dioxines and -Furans in Organic Solvents", *Chemosphere*, **22** (1991) 821
- [193] D. Kotzias, W. Klein und F. Korte: "Beiträge zur ökologischen Chemie LXXIX: Reaktionen von Buturon und Monolinuron in fester und flüssiger Phase bei UV-Bestrahlung", *Chemosphere*, **4** (1974) 161
- [194] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1987, Vol. Sauerstoff, Bd. 3, S. 455
- [195] L. C. Sander und S. A. Wise: "Investigation of Selectivity in RPLC of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Advances in Chromatography*, Marcel Dekker, New York, Basel, Vol. 25, S. 139
- [196] J. G. Dorsey und K. A. Dill: "The Molecular Mechanism of Retention in Reversed-Phase Liquid Chromatography", *Chemical Reviews*, **89** (1989) 331
- [197] O. B. F. Fini und L. Chiesa: „Bestimmung der Totzeit in der "Reversed-phase" Hochleistungsflüssigkeitschromatographie", *Chromatographia*, **13** (1981) 692
- [198] R. J. Smith, C. S. Nieass und M. S. Wainwright: "A Review of Methods for the Determination of Hold-Up Volume in Modern Liquid Chromatography", *J. Liq. Chromatogr.*, **9** (1986) 1387
- [199] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Salle & Sauerländer, 1992
- [200] B. Ravindranath, *Principles and Practice of Chromatography*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1989
- [201] H. J. Wildgrube, U. Füssel, H. Lauer und H. Stockhausen: "Measurement of Conjugated Bile Acids by Ion-Pair High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, **282** (1983) 603
- [202] Liu Hanjiu und F. F. Cantwell: "Electrical Double-Layer Model for Ion-Pair Chromatographic Retention on Octadecylsilyl Bonded Phases", *Anal. Chem.*, **63** (1991) 2032
- [203] J. W. Dolan: "Ion-Pairing Problems", *LC-GC Intl.*, **5** (1992) 16
- [204] H. Naumer und W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986

- [205] M. Nishioka, M. L. Lee, H. Kudo, D. R. Muchiri, L. J. Baldwin und S. Pakray: "Determination of Hydroxylated Thiophenic Compounds in a Coal Liquid", *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1327
- [206] E. D. Pandhare, A. V. Rama Rao, I. N. Shaikh und K. Venkataraman: "The Constitution of Laccaic Acid B", *Tetrahedron Lett.*, **26** (1967) 2437
- [207] C. F. Poole: "Recent Advances in the Silylation of Organic Compounds for Gas Chromatography", K. Blau und G. S. King, *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Heyden & Son Ltd., London, Bellmawr (N. J.), Rheine, 1977, S. 152
- [208] G. E. Ulllyot, H. W. Taylor und N. Dawson: "A New Synthesis of Aminophthalidylakanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 542
- [209] J. Grundy, B. G. James und G. Pattenden: "Esterification of Sterically Hindered Carboxylic Acids Using Dimethylsulfate", *Tetrahedron Lett.*, **9** (1972) 757
- [210] C. A. Burkhard: "Trimethylsilyl Derivatives of Hydroxy Aromatic Acids", *J. Org. Chem.*, **22** (1957) 592
- [211] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita und W. W. Wells: "Gas-Liquid Chromatography of Trimethylsilyl Derivatives of Sugars and Related Substances", *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2497
- [212] R. Wegscheider und M. Furcht: "Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasiger Säuren. IX. Abhandlung: Über die Veresterung von Sulfosäuren und Sulfo-carbonsäuren", *Monatsh. Chem.*, **23** (1901) 1093
- [213] P. Kovac und D. Anderle: "Protective Alkylation", K. Blau und G. S. King, *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Heyden & Son Ltd., London, Bellmawr (N. J.), Rheine, 1977, S. 201
- [214] T. H. Black: "The Preparation and Reactions of Diazomethane", *Aldrichim. Acta*, **16** (1983) 3
- [215] D. P. Schwartz und R. S. Bright: "A Column Procedure for the Esterification of Organic Acids With Diazomethane at the Microgram Level", *Anal. Biochem.*, **61** (1974) 271
- [216] H. M. Fales und T. M. Jaouni: "Simple Device for Preparing Etheral Diazomethane Without Resorting to Codistillation", *Anal. Chem.*, **45** (1973) 2302
- [217] Aldrich: "MNNG-Diazomethane Kit", *Technical Information Bulletin*, **Number AL-132**
218. R. Huisgen: „Altes und neues über aliphatische Diazoverbindungen“, *Angew. Chem.*, **67** (1955) 439
- [219] E. J. Eisenbraun, R.N. Morris und G. Adolphsen: "A Rapid and Convenient Isolation and Methyl Esterification of Water-Soluble Acids Using Diazomethane", *J. Chem. Educ.*, **47** (1970) 710
- [220] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987
- [221] B. M. Herzog und R. W. Carr Jr.: "The Reactivity of Methylene From Diazomethane Photolysis Toward Carbon-Hydrogen Bonds", *J. Phys. Chem.*, **71** (1967) 2688
- [222] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986

- [223] R. E. Miller und S. E. Stein: "Liquid-Phase Pyrolysis of 1,2-Diphenylethane", *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 580
- [224] B. D. Quimby und J. J. Sullivan: "Evaluation of a Microwave Cavity, Discharge Tube, and Gas Flow System for Combined Gas Chromatography-Atomic Emission Detection", *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1027
- [225] B. D. Quimby und J. J. Sullivan: "Characterization of a Computerized Photodiode Array Spectrometer for Gas Chromatography-Atomic Emission Spectrometry", *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1034
- [226] R. E. Rebbert, S. N. Chesler, F. R. Guenther und R. M. Parris: "Liquid Chromatography-Gas Chromatography Procedure to Determine the Concentration of Dibenzothiophene in a Crude Oil Matrix", *J. Chromatogr.*, **284** (1984) 211
- [227] J. T. Andersson und B. Schmid: "The Atomic Emission Detector in Gas Chromatographic Trace Analysis", *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 403
- [228] W. Paul: „Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen (Nobel-Vortrag)“, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 780
- [229] P. T. Williams, G. E. Andrews, K. D. Bartle, P. Bishop und P. Watkins: "Analysis of the Polycyclic Aromatic Compounds of Diesel Fuel by Gas Chromatography With Ion-Trap Detection", *Biomed. Env. Mass Spec.*, **15** (1988) 517
- [230] E. Kovats: „Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone“, *Helv. Chim. Acta*, **41** (1958) 1915
- [231] D. L. Vassilaros, R. C. Kong, D. W. Later und M.L. Lee: "Linear Retention Index System for Polycyclic Aromatic Compounds - Critical Evaluation and Additional Indices", *J. Chromatogr.*, **252** (1982) 1
- [232] M. L. Lee, D. L. Vassilaros, C. M. White und M. Novotny: "Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Anal. Chem.*, **51** (1979) 768
- [233] P. J. Arpino, I. Ignatiadis und G. de Rycke: "Sulphur-Containing Polynuclear Aromatic Hydrocarbons From Petroleum - Examination of Their Possible Statistical Formation in Sediments", *J. Chromatogr.*, **390** (1987) 329
- [234] M. B. Evans und J. K. Haken: "Recent Developments in the Gas Chromatographic Retention Index Scheme", *J. Chromatogr.*, **472** (1989) 93
- [235] T. Barth, K. Tjessem und A. Aaberg: "Fractionation of Polar Organic Constituents in Environmental Samples Using the Lipophilic Dextran Gels Sephadex LH-20 and Sephasorb HP Ultrafine Application to a Weathered *Ekofisk* Crude Oil", *J. Chromatogr.*, **214** (1981) 83
- [236] C. G. Hatchard und C. A. Parker: "A New Sensitive Chemical Actinometer II. Potassium Ferrioxalate as Standard Chemical Actinometer", *Proc. R. Soc. London, A*, **235** (1956) 518
- [237] K. Hayase und R. G. Zepp: "Photolysis of Copper(II)-Amino Acid Complexes in Water", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 1273

- [238] J. König, E. Balfanz, W. Funcke und T. Romanowski: "Determination of Oxygenated Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter by Capillary Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, **55** (1983) 599
- [239] *Wiley Registry of Mass Spectral Data*, 6th Edition, <http://www.wileyregistry.com>, Wiley, New York, 1999
- [240] "Betriebsanleitung Labortauchlampen", **Heraeus Produktbereich Original Hanau, D 350 518** (1984)
- [241] A. di Corcia, R. Samperi und A. Marcomini: "Monitoring Aromatic Surfactants and Their Biodegradation in Raw and Treated Sewages by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography", *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 850
- [242] N. J. Fendinger, W. M. Begley, D. C. McAvoy und W. S. Eckhoff: "Determination of Alkyl Sulfate Surfactants in Natural Waters", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 2493
- [243] C. F. Tabor und L. B. Barber: "Fate of Linear Alkylbenzene Sulfonate in the Mississippi River", *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 161
- [244] D. A. Birkholz, S. E. Hrudey, B. J. Kimble, M. Rawluk und M. Gray: "Characterization of Water Soluble Components of a Waste Water Oil Sample From an Oil Sands Bitumen Upgrading Plant", J. H. Vandermeulen und S. E. Hrudey, *Chem. Biol. Countermeas. Technol. Proc. Symp. Oil Pollutant. Freshwater*, Pergamon, New York, 1987, S. 42
- [245] W. S. Jenks, L. M. Taylor, Y. Guo und Z. Wan: "Photochemistry of Dibenzothiophene-S,S-Dioxide: Reactions of a Highly Constrained Biradical", *Tetrahedron Lett.*, **35** (1994) 7155
- [246] A. F. Khudayer: "Studies on the Photolysis Behaviour of Dibenzothiophen in Crude Oil/Water Systems", *Dissertation*, University of Michigan, 1990
- [247] G. Ludewig, S. Dogra, A. Seidel, F. Setiabudi, F. Oesch und H. Glatt: "Quinones Derived From Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Induction of Diverse Mutagenic and Genotoxic Effects in Mammalian Cells", *PAC*, **4** (1980) 545
- [248] M. A. Anderson: "Influence of Surfactants on Vapor-Liquid Partitioning", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 2186
- [249] C. T. Chiou, D. E. Kile und D. W. Rutherford: "The Neutral Oil in Commercial Linear Alkylbenzenesulfonate and Its Effect on Organic Solute Solubility in Water", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (1991) 660
- [250] S. Sun und S. A. Boyd: "Sorption of Nonionic Organic Compounds in Soil-Water Systems Containing Petroleum Sulfonate-Oil Surfactants", *Environ. Sci. Technol.*, **27** (1993) 1340
- [251] D. T. Seymour, A. G. Verbeek, S. E. Hrudey und P. M. Fedorak: "Acute Toxicity and Aqueous Solubility of Some Condensed Thiophenes and Their Microbial Metabolites", *Environ. Toxicol. Chem.*, **16** (1997) 658
- [252] C. Hansen, P. Fortnagel und R.-M. Wittich: "Initial Reactions in the Mineralization of 2-Sulfobenzoate by *Pseudomonas* Sp. RW611", *FEMS Microbiol. Lett.*, **92** (1992) 35

- [253] K. G. Kropp, J. A. Gonçalves, J. T. Andersson und P. M. Fedorak: "Bacterial Metabolism of Benzothiophene and Methylbenzothiophene", *Proceedings of the 3rd Annual Symposium on Groundwater & Soil Remediation*, Quebec, Canada, 1993
- [254] D. T. Seymour, S. E. Hrudey und P. M. Fedorak: "Solubilities and Toxicities of Condensed Thiophenes and Their Microbial Metabolites", *Proceedings of the 5th Annual Symposium on Groundwater & Soil Remediation*, Toronto, Canada, 1995
- [255] B. Stevens, J. A. Ors und M. L. Pinsky: "The Photo-Peroxidation of Unsaturated Organic Molecules. O₂ ¹Δ_g-Acceptor Re-Encounter Probabilities", *Chem. Phys. Lett.*, **27** (1974) 157
- [256] G. Aksnes und A. Iversen: "Photooxidation of Diphenylmethane and 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene as Liquid Film on Water", *Chemosphere*, **12** (1983) 385
- [257] V. I. Steinberg, P. V. Sneeringer, C. Niu und N. Kulevsky: "Photochemical Oxidations - VI. The Nature of the Donor Site in the Oxygen-Hydrocarbon Contact Charge-Transfer Complex", *Photochem. Photobiol.*, **16** (1972) 81
- [258] K. Mizuno, N. Kamiyama, N. Ichinose und Y. Otsuji: "Photo-Oxygenation of 1,2-Diarylcyclopropanes Via Electron Transfer", *Tetrahedron*, **41** (1985) 2207
- [259] R. M. Pagni und M. E. Sigman: "The Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and on Solids", P. Boule, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Vol. 2, Part L, S. 139
- [260] J. Kochany und R. J. Maguire: "Abiotic Transformations of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Polynuclear Aromatic Nitrogen Heterocycles in Aquatic Environments", *Sci. Total Environ.*, **144** (1994) 17
- [261] J. C. W. Chien: "On the Possible Initiation of Photooxidation by Charge-Transfer Excitation", *J. Phys. Chem.*, **69** (1978) 4317
- [262] H. Tsubomura und R. S. Mulliken: "Molecular Complexes and Their Spectra. XII. Ultraviolet Absorption Spectra Caused by the Interaction of Oxygen With Organic Molecules", *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5966
- [263] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie - Photochemie - Teilband 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1975
- [264] I. Shevchuk und M. Goubergrits: "Reactivity of Alternate Polyarenes Under Photooxidation", *PAC*, **4** (1980) 831--839
- [265] I. Shevchuk, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keemia*, **35** (1986) 128
- [266] M. E. Sigman, S. P. Zingg, R. M. Pagni und J. H. Burns: "Photochemistry of Anthracene in Water", *Tetrahedron Lett.*, **32** (1991) 5737
- [267] T. Linker und M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 21
- [268] S. Borman: "Hyphenated MS at the Pittsburgh Conference", *Anal. Chem.*, **59** (1987) 769A
- [269] R. C. Willoughby und R. F. Browner: "Monodisperse Aerosol Generation Interface for Combining Liquid Chromatography With Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2626

- [270] R. D. Voyksner: "Atmospheric Pressure Ionization LC/MS", *Environ. Sci. Technol.*, **28** (1994) 118A
- [271] A. Di Corcia, M. Nazzari, R. Rao, R. Samperi und E. Sebastini: "Simultaneous Determination of Acidic and Non Acidic Pesticides in Natural Waters by LC/MS", *Thermo Finigan LC/MS Application Report*, **AN521** (2001) 1
http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_10542.pdf
- [272] J. F. Anacleto, L. Ramaley, F. M. Benoit, R. K. Boyd und M. A. Quilliam: "Comparison of Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Interfaces for the Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds", *Anal. Chem.*, **67** (1995) 4145
- [273] A. J. Schubert und C. G. Enke: "Methanol Chemical-Ionization Mass Spectrometry for the Determination of Polar Compounds in Fuels", *Anal. Chim. Acta*, **211** (1988) 83
- [274] M. Vincenti, C. Minero, S. Lago und C. Rovida: "Determination of Hydroxycarbamates in Aqueous Matrices by Direct Derivatization and GC-MS Analysis in Chemical Ionization Mode", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** (1995) 359
- [275] W. D. Lehmann und H.-R. Schulten: „Physikalische Methoden in der Chemie: Massenspektrometrie II“, *Chem. unserer Zeit*, **10** (1976) 163
- [276] E. S. Olson, D. C. Stanley und J. R. Gallagher: "Characterization of Intermediates in the Microbial Desulfurization of Dibenzothiophene", *Energy Fuels*, **7** (1993) 159
- [277] S. Bourne, G. Reedy, P. Coffey und D. Mattson: "Matrix Isolation GC/FTIR", *Am. Lab.*, **16** (1984) 90
- [278] S. Bourne, A. M. Haefner, K. L. Norton und P.R. Griffiths: "Performance Characteristics of a Real-Time Direct Deposition Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectrometry System", *Anal. Chem.*, **62** (1990) 2448
- [279] E. Lipczynska-Kochany und J. R. Bolton: "Flash Photolysis/HPLC Applications. 2. Direct Photolysis vs Hydrogen Peroxide Mediated Photodegradation of 4-Chlorophenol as Studied by a Flash Photolysis/HPLC Technique", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 259
- [280] E. Lipczynska-Kochany und J. R. Bolton: "Flash Photolysis/High-Performance Liquid Chromatography Method for Studying the Sequence of Photochemical Reactions: Direct Photolysis of Phenol", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 2524
- [281] W. R. Haag und J. Hoigné: "Photo-Sensitized Oxidation in Natural Water via ·OH Radicals", *Chemosphere*, **14** (1985) 1659
- [282] W. J. Cooper, R. G. Zika, R. G. Petasne und J. M. C. Plaen: "Photochemical Formation of H₂O₂ in Natural Waters Exposed to Sunlight", *Environ. Sci. Technol.*, **22** (1988) 1156
- [283] K. Grob und K. Grob Jr.: "Splitless Injection and the Solvent Effect", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **7** (1978) 57
- [284] W. Bretschneider und P. Wekhoff: "Progress in All-Glass Stream Splitting Systems in Capillary Gas Chromatography - Part I: Application of a Simple "Glass-Cap-Cross" as Effluent Splitter for Splitless and On-Column Injection", *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11** (1988) 543

- [285] O. Luxenhofer: pers. Mitteilung, 1990
- [286] B. Schmid: „Atomemissionsdetektoren auf der Basis mikrowelleninduzierter Plasmen zur Spurenanalyse organischer Verbindungen“, *Dissertation*, Universität Ulm, 1991
- [287] “PU 4500 Chromatograph - Users Manual”, Pye Unicam Ltd.
- [288] J. F. McGaughey und S. K. Gangwal: “Comparison of Three Commercially Available Gas Chromatographic-Flame Photometric Detectors in the Sulfur Mode”, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 2079
- [289] M. L. Blumberg, T. A. Berger und M. Klee: “Constant Flow Versus Constant Pressure in a Temperature-Programmed Gas Chromatograph”, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** (1995) 378
- [290] *ORIGIN*, Version 5 und 6
OriginLab® Corporation (formerly Microcal Software, Inc.), <http://www.originlab.com>
291. C. Webster und M. Cooke: “Use of Atomic Emission Detector to Study the Variation in Elemental Response for Chlorine, Carbon, and Oxygen in Phenols”, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** (1995) 319
- [292] B. D. Quimby, J. J. Sullivan, V. Giarrocco und K. McCleary: “Fast Analysis of Oxygen and Sulfur Compounds in Gasoline by GC-AED”, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **15** (1992) 705
- [293] J. J. Jiménez, J. Atienza und J. L. Bernal: “Characterization of Fluvalinate Residues in Honey by Gas Chromatography-Atomic Emission Detection and Gas Chromatography-Mass Spectrometry”, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **18** (1995) 367
- [294] J. P. Matousek, B. J. Orr und M. Selby: “Microwave-Induced Plasmas: Implementation and Application”, *Prog. analyt. atom. Spectros.*, **7** (1984) 275
- [295] J. Rolfes: „Möglichkeiten zur Reduktion des Tailings am Atomemissionsdetektor HP 5921 A“, *Diplomarbeit*, Universität Münster, 1993
- [296] C. I. M. Beenakker: “Evaluation of a Microwave-Induced Plasma in Helium at Atmospheric Pressure as an Element-Selective Detector for Gas Chromatography”, *Spectrochim. Acta, Part B*, **32** (1977) 173
- [297] J. W. Dolan: “LC Troubleshooting”, *LC-GC Intl.*, 1992
- [298] K. Janák, C. Östman, H. Carlsson, A. Bengård und A. Colmsjö: “Instrument-Induced Effects in the Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds by Capillary Gas Chromatography With Atomic Emission Detection (GC-AED)”, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17** (1994) 135
- [299] *Mass-Transit*, Version 2.0,
Palisade, 1999, <http://www.wileyregistry.com/html/masstransit.htm>
- [300] L. C. Sander und S. A. Wise: “Influence of Substrate Parameters on Column Selectivity With Alkyl Bonded-Phase Sorbents”, *J. Chromatogr.*, **316** (1984) 163
- [301] A. Maisch und E. Grom: “Füllmethoden”, *LaborPraxis*, **5** (1987) (Sonderdruck)
- [302] J. Kutter: pers. Mitteilung, 1990

- [303] K. Kuwata, M. Uebori und Y. Yamazaki: "Rapid Method for Packing Microparticulate Columns Packed With a Chemically Bonded Stationary Phase for High-Performance Liquid Chromatography", *J. Chromatogr.*, **211** (1981) 378
- [304] H. Elgass, H. Engelhardt und I. Halász: „Reproduzierbare Methode zum Packen von Trennsäulen für die Chromatographie mit Kieselgel (5-10 μm)“, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **294** (1979) 97
- [305] G. Kaiser: pers. Mitteilung, 1990
- [306] S. R. Bakalyar und B. Spruce: " Technical Note 5", Rheodyne, Cotati, California, 1983
- [307] *ChemWindow Spectroscopy* (Sadtler Suite), Version 6,5, 1999, Bio-Rad, Sadtler Division
- [308] *SPECALC* [SPECINFO FILE], STN International, 1999
- [309] *ACD/HNMR*, Version 2.0, 1996, Advanced Chemistry Development, <http://www.acdlabs.com>
- [310] J.T. Andersson: pers. Mitteilung, 2001
- [311] J. A. Elvidge und R. G. Foster: "Monomethyl-Indoles, -Benzofuranes, and - Benzothiophenes, Their Longrange and Other Proton-Proton Couplings, and the Non-Equivalence of Methylene Protons in Some Intermediate Diethyl Acetals", *J. Chem. Soc.*, (1964) 981
- [312] O. Dann und M. Kokorudz: "Thiopheno-2'.3':5.6-thionaphthen", *Chem. Ber.*, **91** (1958) 181
- [313] P. M. Chakrabarti, N. B. Chapman und K. Clarke: "An Improved Synthesis of Substituted Benzo[b]thiophen-2-carboxylic Acids and Related Acids", *Tetrahedron*, **25** (1969) 2781
- [314] D. S. Noyce und D. A. Forsyth: "Reactivity of Benzo[b]thiophene in Electrophilic Reactions as Determined From Solvolysis Rates", *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 2828
- [315] B. D. Tilak: "Carcinogenesis by Thiophene Isomers of Polycyclic Hydrocarbons", *Tetrahedron*, **9** (1960)
- [316] J. E. Banfield, W. Davies, B. C. Ennis, S. Middleton und Q. N. Porter: "The Synthesis of Thionaphthen Derivatives. Part I. The Cyclisation of Arylthioacetaldehyde Diethyl Acetals", *J. Chem. Soc.*, (1956) 2603
- [317] N. B. Chapman, K. Clarke, B. Gore und S. N. Sawhney: "Pharmacologically Active Benzo[b]thiophen Derivatives. Part IV. 5- and 6-Alkyl Derivatives With N-Alkyl-N-(2-chloroethyl)aminomethyl Group in the 3-Position", *J. Chem. Soc.*, (1968) 514
- [318] E. G. G. Werner: "Synthesis of Benzothiophenes", *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68** (1949) 509
- [319] M. Pailer und E. Romberger: "Synthese und papierchromatographische Bestimmung von Methyl- und Äthylthionaphthen", *Monatsh. Chemie*, **91** (1960) 1070
- [320] "Organic Synthesis", **Band III**, **S.** 809
- [321] D. A. Shirley und M. J. Danzig: "The Synthesis of 2-Thianaphthaldehyde and Some of Its Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2935
- [322] D. A. Shirley und M. D. Cameron: "Metalation of Thianaphthene by N-Butyllithium", *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2788

- [323] M. Hannoun, N. Balzevic, D. Kolbah, M. Mihalic und F. Kaifez: "Alpha-Phenylpropionic Acid Derivatives. Synthesis and Dethiation of 5-Benzoylbenzo[b]thiophene-3-carboxylic Acid", *J. Heterocycl. Chem.*, **19** (1982) 1131
- [324] Papa, Schwenk und Ginsberg: "Reductions With Raney Nickel and Alkali. VII", *J. Org. Chem.*, **14** (1949) 723
- [325] Beilstein, *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, Vol. H11, S. 369
- [326] W. Dreher und H. Klamborg: „Zum Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen III. Reaktionsprodukte der Umsetzung von weiteren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser mit Ozon“, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **331** (1988) 290
- [327] P. Brownbridge und I. C. Jowett: "'One-Pot' Synthesis of Sulphenic Esters From Disulphides", *Synthesis*, **3** (1988) 252
- [328] M. G. Ehrhardt und K. A. Burns: "Hydrocarbons and Related Photo-oxidation Products in Saudi Arabian Gulf Coastal Waters and Hydrocarbons in Underlying Sediments and Bioindicator Bivalves", *Mar. Pollut. Bull.*, **27** (1993) 187
- [329] J. F. Rontani, E. Rambeloarisoa, J. C. Bertrand und C. Guisti: "Degradation of Alkyl-Substituted Benzenes and Their Photo-Oxidation Products by a Mixed Bacterial Population", *Mar. Environ. Res.*, **16** (1985) 301
- [330] J. Valero, M. Gracia und C. Gutierrez Losa: "Thermodynamic Study of Association in *t*-Butylalcohol According to a Two-Constant Model", *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **77** (1980) 65
- [331] B. Coto, C. Pando, R.G. Rubio und J.A.R. Renuncio: "Vapour-Liquid Equilibrium of the Ethanol-Propanol System", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91** (1995) 273
- [332] *Beilstein Commander* [Crossfire BS0002PR], Beilstein Informationssysteme, 2001
- [333] H. Takada, N. Ogura und R. Ishiwatari: "Seasonal Variations and Modes of Riverine Input of Organic Pollutants to the Coastal Zone: 1. Flux of Detergent-Derived Pollutants to Tokyo Bay", *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 2517

22 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jan Andersson für die aktuelle und überaus interessante Themenstellung, die eine vielfältige Vorgehensweise erforderte. Die außergewöhnlich intensive Betreuung und sein stets offenes Ohr für alle großen und kleinen Probleme waren nicht zuletzt der Grund, weshalb ich in seinem Arbeitskreis aktiv werden wollte. Ich danke ihm für die Gewährung eines außerordentlich großen Forschungsfreiraums und für die vielfältige Förderung meiner Person, fachlich wie menschlich. Schließlich war es ihm gelungen, einem bodenständigen Allgäuer das Münsterland schmackhaft zu machen („Die haben einen AED“). Bedanken möchte ich mich für das Vertrauen, das er mir entgegenbrachte, aber auch für die unzähligen, äußerst fruchtbaren Diskussionen. Aufgrund seines Engagements war es möglich, dass diese Arbeit durch Drittmittel finanziert wurde. Hier geht mein Dank auch an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), die dieses Projekt durch Personal- und Sachmittel förderte.

Hervorzuheben sind die exzellenten Arbeitsmöglichkeiten am Lehrstuhl für analytische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Cammann. Mein persönlicher Dank gilt hier seiner äußerst großzügigen finanziellen und materiellen Unterstützung. Dies bezieht sich vor allem auf das wohl wollende Überlassen von Räumlichkeiten und Laborinventar (GC-AED).

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter und seinem Arbeitskreis danke ich für die Vermittlung eines akribischen Stils im Umgang mit Proben und Laborinventar. Dort durfte ich die ersten analytischen Gehversuche unternehmen, was mein analytisches Denken und Handeln nachhaltig geprägt hat.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. Karl Cammann, Priv. Doz. Dr. Uwe Karst und Dr. Norbert Buschmann sowie des Instituts für Chemo- und Biosensorik und des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie danke ich ganz herzlich für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Es ist ungewöhnlich genug, wenn Arbeitskollegen zu Freunden werden, so wie es bei Uli Holwitt und Jürgen Rolfes der Fall ist. Noch unüblicher ist es aber, wenn diese Freunde ihre komplette Arbeits- und Freizeit an der Uni verbringen („Postersonntag“): In diesem Team konnten einfach alle Probleme gelöst werden.

Uli verblüfft immer wieder mit außergewöhnlichen chemischen Know-how. Nicht zuletzt deshalb freut es mich besonders, dass er dieses Manuskript in sorgfältiger und mühevoller Art korrekturgelesen hat. Dabei, und auch schon während der Arbeit, haben mir seine zahlreichen Anregungen sehr geholfen. Jürgen danke ich für die vielen schlaflosen Nächte, die wir gemeinsam am AED verbringen dürften, um unserer „Kiste“ selbst das allerletzte Geheimnis zu entlocken. Ich verdanke ihm aber auch viele wertvolle Gespräche und eine ereignisreiche Gestaltung der Regenerationsphasen. Euch beiden ein laut schallendes „Dialyse!“ (verbunden mit einem Dank an Rüdiger P.)

Außerdem möchte ich mich noch bedanken bei...

... Tom Brendel für viele fachliche Diskussionen und vor allem die selbstlose Überlassung des GC-MSD Nachts und an den Wochenenden. Kein Analytiker gibt sein Gerät gerne aus den Händen, weshalb ich diese noble Geste besonders hervorheben möchte.

... Jörg Reinbold, weil er als Erster mit dem „Neuen“ aus Ulm Kontakt aufgenommen hat und diesen bis heute intensiv pflegt.

... Marlene Robecke für die zweite Chance in Raum 4.08 nach anfänglichen Missverständnissen (schwefelhaltige Chemikalien im analytischen Labor), aber auch für ihre wertvollen Tipps im QuAP.

... Bettina Faust für die freundliche Aufnahme und ihr weitreichendes Verständnis zur Teilung von Raum- und Gerätekapazitäten.

... Markus Bradter für viele Nachtsitzungen rund um den Computer, seine Einweisung ins WWW und vor allem für den Datentransfer zwischen der UNIX-*Chemstation* und dem Windows-Rechner.

... Stephanie Mössner und Jörg Kutter, die eine Dienstreise in die USA zu einem unvergesslichen Erlebnis werden ließen.

... Frau Rediske und Marianne Lüttmann, weil es kaum eine wertvollere Hilfe an einer Universität gibt, als ein gut informiertes Sekretariat, das einem durch den Dschungel der Bürokratie hilft. In diesem Fall kommt dazu noch sehr viel menschliche Wärme und großes Entgegenkommen.

... den anderen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, die zu einem sehr angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben. Erwähnt seinen hier vor allem die Ex-Kollegen Heidrun Elfering, Klaus Sielex und Fridtjof Traulsen.

Da nur in einem gesunden Körper ein gesunder Geist stecken kann, möchte ich nicht vergessen, jene Menschen zu erwähnen, die ganz erheblich zum körperlichen Wohlbefinden beigetragen haben:

... Frank Michel und Melly Kerst, die immer Zeit zum Beachen fanden und mit ihrer Begeisterung den Volleyball-„Freitag“ zum absoluten Fixtermin werden ließen.

... Wolfgang Schröder, der mich aktiv und passiv an lokalen Ballsportereignissen teilnehmen ließ.

... Sabine, die mich nach Jahren der „Abstinenz“ wieder zum Tennisspielen gebracht hat und weil man sich immer auf sie verlassen kann.

... Karin und Rudolf Weißenhorn für die Aufmunterung, für viele feudale Speisen und für die Einladungen auf die Terrasse, was man als Kellerbewohner sehr zu schätzen weiß.

Ganz besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie in Memmingen, Woringen und Augsburg, die mir äußerst hilfreich über die gesamte Phase des Studiums und der Promotion zur Seite stand und viel Geduld aufbrachte. Ohne die moralische, aber auch die finanzielle Unterstützung meiner Eltern und meiner Tante wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

