

Über das Vorkommen von Benzofuranen im Tabakrauch*

von G. Neurath, J. Gewe und H. Wichern

Forschungslaboratorium H. F. & Ph. F. Reemtsma, Hamburg

EINLEITUNG

Daß auch beim milden Erhitzen von organischer Substanz Benzofuran-Verbindungen gebildet werden, ist bekannt, seit *Stoll et al.* (1) Benzofuran, 2-Methylbenzo-(b)-furan und 2,3-Dihydrobenzo-(b)-furan im gerösteten Kaffee aufgefunden haben. Bei der trockenen Destillation organischen Materials treten Benzofuran und seine Methyl-derivate wohl stets auf.

Ihr Vorkommen im Steinkohlen- und Braunkohlenteer ist seit 1890 bzw. 1900 aus Arbeiten von *Kraemer und Spilker* (2) bzw. *Stoermer und Boes* (3) bekannt. Im Steinkohlenteer ist die Klasse der Benzofurane durch den Grundkörper 2,3-Benzofuran [Cumaron], durch 4-, 5-, 6- und 7-Methylbenzo-(b)-furan sowie 4,7-, 5,6- und 5,7-Dimethylbenzo-(b)-furan vertreten (4).

Im Gegensatz zu den Furanen, von denen, neben dem Grundkörper, 2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, 2-Acetylfuran, Furfurol, 5-Methylfurfurol und 5-Hydroxymethylfurfurol nachgewiesen wurden (5), fehlen bisher Angaben über das Vorkommen der Benzofurane im Tabakrauch.

In einer Fraktion des Rauchkondensates einer normalen deutschen Blendcigarette wurden der Grundkörper sowie drei Methylbenzofurane und drei Dimethylbenzofurane durch ihre Massenspektren in einem Gasfraktogramm der genannten Fraktion aufgefunden. Eine direkte Zuordnung der Isomeren allein an Hand der Massenspektren konnte noch nicht vorgenommen werden. Eine grobe Schätzung der Menge ergibt zwischen 100 und 300 ppm des einzelnen Stoffes im Tabakrauchkondensat, das bei -78°C gewonnen und ausgewogen wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Cigaretten und Abrauchbedingungen

300 filterlose Strangcigaretten einer handelsüblichen Mischung im Format $8,25 \times 80$ mm, mit einem durchschnittlichen Tabakgewicht von 1190 mg und einem Zugwiderstand von etwa 70 mmWS wurden auf einer Rauchmaschine mit 30 Kanälen nach *Seehofer* (6) nach den *Einheitlichen Vorschriften des Verbandes der Cigarettenindustrie* (1 Zug/min, 2 sec Zugdauer, 35 ml Zugvolumen, 23 mm Stummellänge, konditioniert bei 65 % rel. Luftfeuchtigkeit) verraucht. Zur Kondensation diente eine Kühlfalle nach *Elmenhorst* bei -78°C (7).

Das Kondensat wurde bei -78°C verwogen. Die Ausbeute betrug 10,0 g. Das noch kalte Kondensat wurde mit etwa dem gleichen Volumen Hexan von Raumtemperatur verrührt und die dabei entstehende Aufschwemmung unmittelbar auf eine Säule aufgegeben.

* Eingegangen am 12. September 1968.

2. Säulenchromatographie

Die Säule (32 mm Durchmesser und 1300 mm Länge) von 500 g mit Hexan eingeschlammtem Silikagel (0,2 – 0,5 mm) wurde mit Lösungsmitteln in der Reihenfolge steigender Polarität eluiert. Die Elution wurde mit dem Lösungsmittel Essigester abgebrochen und hatte bis zu diesem Zeitpunkt 31,1 % Ausbeute erbracht. Eine Übersicht über die einzelnen Fraktionen zeigt die Tabelle 1.

TABELLE 1
Verlauf der Säulenchromatographie

Fraktion	Elutionsmittel	Menge (ml)	Eluat (mg)
1	Hexan	800	217,3
2	Hexan	800	116,7
3	Hexan-Benzol 1 : 1	800	53,2
4	Benzol	800	232,6
5	Benzol	800	117,2
6	Benzol	800	122,2
7	Benzol	800	79,9
8	Benzol-Chloroform 3 : 1	800	76,0
9	Benzol-Chloroform 3 : 1	800	55,7
10	Benzol-Chloroform 1 : 1	800	92,0
11	Benzol-Chloroform 1 : 3	800	95,6
12	Chloroform	800	81,0
13	Chloroform	800	62,0
14	Essigester	800	1711,0
			3112,4
			= 31,1 %

3. Gaschromatographie-Massenspektrometrie

3 µl des Abdampfrückstandes der Fraktion 4 wurden in einen Gaschromatographen, Modell 810 der Firma Perkin Elmer, eingegeben. Als Trennsäule wurde eine 100-m-Emulphor-Kapillare mit 0,5 mm Durchmesser verwendet; als Trägergas diente Helium. Das Fraktogramm wurde mit Temperaturprogrammierung von 60 – 150° C bei 1° Temperaturerhöhung pro Minute durchgeführt. Vor der Säule wurde im Verhältnis 1:20 aufgetrennt.

Der Säulenausgang war über ein T-Stück sowohl mit dem FID als auch mit einem Massenspektrometer RMU 6D der Firma Hitachi-Perkin-Elmer verbunden. Nach der Säule wurde der Strom im Verhältnis 5:1 zugunsten des FID gespalten. Bei jedem Maximum der FID-Anzeige wurde ein Massenspektrum aufgenommen (Durchlaufzeit für 300 Masseneinheiten: etwa 5 sec).

ERGEBNISSE

Fraktion 4 des untersuchten Rauchkondensates enthält zur Hauptsache aromatische Kohlenwasserstoffe (mit 2 – 4 C-Atomen substituierte Benzolkörper, Naphthaline, Methyl- und Dimethylnaphthaline und Fluoren). Daneben finden sich Benzo-(b)-furan (mit gleicher Retentionszeit wie Fluoren) sowie drei isomere Methylbenzo-(b)-furane und drei isomere Dimethylbenzo-(b)-furane, die untereinander so ähnliche Massenspektren aufweisen, daß eine Zuordnung auf Grund der Spektren allein nicht möglich ist. Die Verbindungen unterscheiden sich in den Retentionszeiten, so daß ihre Identifizierung durch Vergleiche mit Testsubstanzen gaschromatographisch erfolgen könnte.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus dem Rauch normaler Blendcigaretten wurden durch eine Kombination Gaschromatographie-Massenspektrometrie Benzo-(b)-furan sowie je drei isomere Methylbenzo-(b)-furane und Dimethyl-

benzo-(b)-furane aufgefunden. Ihre exakte Isomeren-Zuordnung kann an Hand der Massenspektren allein nicht getroffen werden.

SUMMARY

Benzo-(b)-furan as well as three isomers of methylbenzo-(b)-furan and three isomers of dimethylbenzo-(b)-furan have been detected in the smoke of normal blended cigarettes by a combination of gas chromatography and mass spectrometry. The isomeric compounds could not be exactly identified on the basis of the mass spectra alone.

RÉSUMÉ

Le benzo-(b)-furanne ainsi que trois isomères du méthylbenzo-(b)-furanne et trois isomères du diméthylbenzo-(b)-furanne ont été décelés dans la fumée de cigarettes de mélange normales par une combinaison de la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse. Les composés isomères n'ont pu être exactement identifiés sur la base des spectres de masse seuls.

LITERATUR

1. Stoll, M., Winter, M., Gautschi, F., Flament, I., und Willhalm, B.: *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 628.
2. Kraemer, G., und Spilker, A.: *Chem. Ber.* 23 (1890) 78.
3. Stoermer, R., und Boes, J.: *Chem. Ber.* 33 (1900) 3013.
4. Lang, K. F., und Eigen, I.: *Fortschritte chem. Forsch.* 8 (1967) 91.
5. Stedman, R. L.: *Chem. Rev.* 68 (1968) 153.
6. Seehofer, F., Miller, J. E., und Elmenhorst, H.: *Beitr. Tabakforsch.* 3 (1965) 75.
7. Elmenhorst, H.: *Beitr. Tabakforsch.* 3 (1965) 101.

Anschrift der Verfasser:

*Dr. G. Neurath, Wissenschaftliche Abteilung, H. F. & Ph. F. Reemtsma,
2 Hamburg 50, Luruper Chaussee 145*