

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN-XII DIE MASSENSPEKTREN VON FURANEN¹

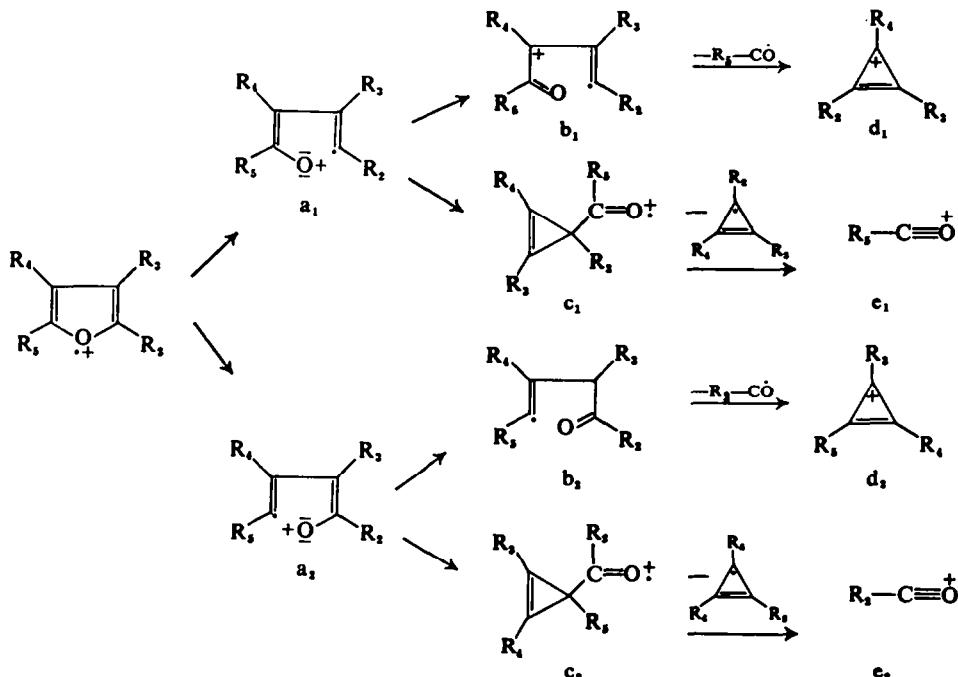
K. HEYNS, R. STUTE und H. SCHARMANN
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Received 1 January 1966)

Zusammenfassung—Zur Identifizierung von Furanen, die beim thermischen Abbau von Kohlenhydraten entstehen, wurden die Massenspektren von 38 verschieden substituierten Furanen aufgenommen. Es werden die Fragmentierungsreaktionen der Furane diskutiert und einige Regeln zur Strukturanalyse unbekannter Furane angegeben.

Abstract—In order to identify furan compounds obtained from the thermal degradation of carbohydrates, 38 variously substituted furans were investigated by mass spectrometry. The fragmentation patterns are discussed. Some rules are given for structural analysis of unknown furans.

BEIM thermischen Abbau von Kohlenhydraten entstehen neben anderen flüchtigen Zersetzungsprodukten verschiedene substituierte Furane. Die gaschromatographische Analyse reicht für eine sichere Identifizierung nicht aus. Als ein ergänzendes, sehr



substanzspezifisches Analysenverfahren wurde daher die massenspektrometrische Untersuchung der aus der gaschromatographischen Säule austretenden Komponenten durchgeführt. Der geringe Substanzbedarf und die kurze Messzeit eines schnell

¹ zugleich Bräunungsreaktionen und Fragmentierungen von Kohlenhydraten, Teil II, Teil I K. Heyns, R. Stute und H. Paulsen, *Carbohydrate Res.* im Druck.

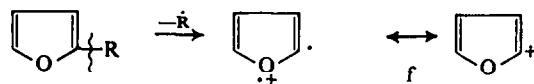
registrierenden Massenspektrometers gestatten die Verwendung von Kapillarsäulen. Unter Ausnutzung der hohen Trennleistung dieser Säulen können auch bei schwierig zu trennenden Gemischen die Massenspektren der reinen Komponenten aufgenommen werden. Aufgrund der Informationen, die aus den Massenspektren der einzelnen gaschromatographischen Komponenten erhalten wurden, konnte eine gezielte Synthese der Furane durchgeführt werden. Der Vergleich der aufgenommenen Massenspektren mit den Spektren der synthetischen Verbindungen führte zusammen mit der gaschromatographischen Bestimmung der Retentionszeit zu einer sicheren Zuordnung der bei der thermischen Fragmentierung von Kohlenhydraten gebildeten Furane. Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurden die Massenspektren einer Vielzahl von substituierten Furanen aufgenommen, so dass die massenspektrometrischen Zerfallsmechanismen dieser Verbindungsklasse aufgeklärt werden konnten. Sie sollen in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden.

In der Literatur sind bisher nur die Fragmentierungsprozesse des Furans, des 2,5-Dimethylfurans und einiger Benzofurane beschrieben.²

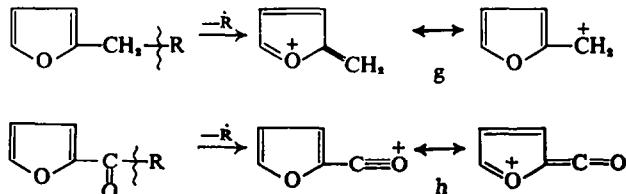
Die Furane enthalten ein 6π -Elektronensystem und bilden daher sehr stabile Molekül-Ionen. Aus diesem Grunde sind sie für eine massenspektrometrische Untersuchung in Verbindung mit der Gaschromatographie besonders geeignet. Die im Vergleich zur Spaltung einer C—C-Bindung energetisch günstigere Spaltung einer C—O-Bindung führt bei Furanen unter Ringöffnung zu zwei verschiedenen Ionen a_1 und a_2 (Schema 1).

Der Ringspaltung folgt eine homolytische Spaltung der 4-5-bzw. 2-3-Bindung unter Ausbildung eines Acylradikals und eines Cyclopropenyl-Ions (d_1 , d_2) bzw. eines Cyclopropenyl-Radikals und eines Acyl-Ions (e_1 , e_2). Der Einfluss der Substituenten auf die Ringspaltung, die Ladungsverteilung und die Massenzahl (MZ) der gebildeten Ionen wird bei den einzelnen Verbindungen aufgezeigt.

Neben der Fragmentierung des Ringsystems treten bei alkyl- bzw. acylsubstituierten Furanen Bindungsspaltungen im Substituenten auf. Der Verlust eines Substituenten führt zu einem wenig begünstigten Vinyl- bzw. Diradikal-Ion f. Bevorzugt ist in der



Seitenkette daher eine α -Spaltung, bei der die stabilen Ionen g und h gebildet werden.



Furan und Benzofuran (Tab. 1). Das bereits veröffentlichte Massenspektrum des Furans wurde zur Vervollständigung in Tabelle 1 aufgenommen. Ausser den

² H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*. Holden Day, San Francisco (1964).

TABELLE I.

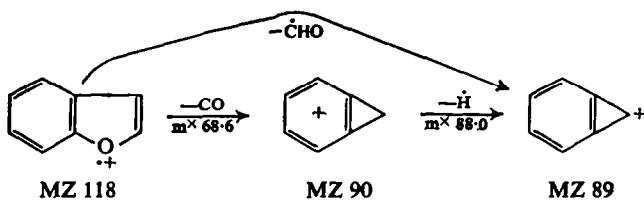
	Furan	2,3-Benzofuran	2-Methylfuran	3-Methylfuran	2,5-Dimethylfuran	2,4-Dimethylfuran	2,3,5-Trimethylfuran	2,3,4-Trimethylfuran	2,3,4,5-Tetramethylfuran
	68	118	82	82	96	96	110	110	124
M	34.7	29.7	15.9	17.9	11.2	21.5	16.3	16.3	5.2
M-1	0.4	0.2	9.0	10.5	9.8	9.2	14.8	8.8	19.3
M-15	0.2				5.2	4.1	8.8	7.7	16.9
M-28	—*	9.5	0.3	0.6	0.5	2.3	0.4	1.6	0.2
M-29	52.6	9.0	21.6	22.2	1.5	14.0	0.8	4.5	0.4
M-43		0.2	20.0	13.9	12.7	6.9	7.9	5.5	8.5
MZ 81			9.0	10.5	5.2	4.1	0.8	4.5	8.5
79					0.5	0.2	1.6	2.8	3.2
77					0.2		0.8	1.3	2.2
67					1.5	14.0	7.9	9.9	0.9
65					0.6	2.8	2.4	1.7	1.1
55			1.1	1.0	0.5	0.3	0.6	2.0	0.9
53		0.2	21.6	22.2	12.7	6.9	2.6	4.8	3.5
51		0.9	5.1	6.1	4.5	1.5	1.7	2.6	2.2
43			4.4	0.1	24.6	4.1	11.6	9.9	16.0
39	52.6	1.3	20.0	13.9	5.6	8.2	6.8	6.5	4.0

* MZ 40 (M-28) wurde beim Furan nicht ausgewertet.

beschriebenen Fragmentierungsreaktionen wurde beim Furan eine weitere Ringabbaureaktion beobachtet:



Die gefundenen metastabilen Übergänge beweisen, dass neben dem direkten Verlust von CHO auch primär eine Eliminierung von CO mit anschliessender H-Abspaltung zum Propenyl-Ion MZ 39 erfolgt. Das Benzofuran bildet ein sehr stabiles Moleküll-Ion und zeigt nur wenige Fragmentierungsreaktionen. Wie beim Furan erfolgt eine Ringöffnung durch Abspaltung von CHO und durch Eliminierung von CO mit nachfolgender H-Abspaltung:



Ausser dem Ion C_5H_8 (MZ 63), das auch beim Benzol gebildet wird, haben alle anderen Peaks nur eine relative Intensität <10% des Molekül-Peaks.

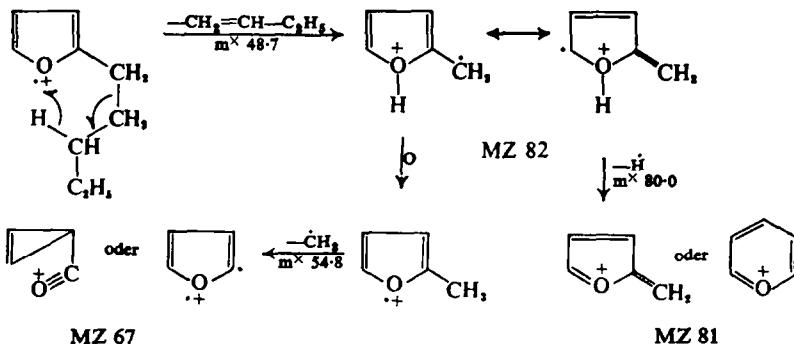
2-n-Alkyl-furane (Tab. 2). Es wurden die Massenspektren folgender Verbindungen aufgenommen: 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-n-Propyl-, 2-n-Butyl- und 2-n-Pentylfuran. Die Intensität des Molekül-Peaks nimmt mit wachsender Länge der Alkykette ab.

TABELLE 2.

	2-Methylfuran 82	2-Äthylfuran 96	2-n-Propylfuran 110	2-n-Butylfuran 124	2-n-Pentylfuran 138
M	15.9	10.3	11.9	9.2	8.2
M-1	9.0	2.1	0.4	0.2	
M-15		29.8	0.6	0.3	0.6
M-28	4.8	1.3	3.4	0.4	0.3
M-29	21.6	2.6	43.1	1.8	1.2
M-42		0.6	0.5	10.6	1.0
M-43	20.0	1.4	0.6	46.1	2.4
M-56			0.8	1.8	11.9
M-57		12.1	11.3	1.1	41.0
MZ 81	9.0	29.8	43.1	46.1	41.0
79		0.3	1.6	0.5	0.7
77		0.3	1.2	0.6	0.5
67		2.6	0.6	1.1	1.4
65		2.6	1.0	0.8	0.6
55	1.1	1.5	0.4	0.7	1.1
53	21.6	1.4	11.3	6.3	5.2
51	5.1	2.7	2.5	1.2	0.9
43	4.4	1.4	0.4	0.7	1.9
41	1.5	5.7	2.3	3.3	4.1
39	20.0	12.1	5.0	4.3	3.2

Das Haupt-Ion g mit der MZ 81 wird mit Ausnahme des 2-Methyl-furans durch die α -Spaltung gebildet. Beim 2-Methylfuran wird das Haupt-Ion durch die Ringspaltung M—CHO (MZ 53) gebildet (Schema 1, d_1 , $R_2 = CH_3$, $R_3—R_4—R_5 = H$). Mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt die Bildung des Ions d_2 (MZ 39) unter Abspaltung von CH_3CO . Bei den längerkettigen Alkylfuranen haben neben der α -Spaltung andere Alkylspaltungen und der Verlust des Substituenten nur geringe Bedeutung für den Fragmentierungsmechanismus. Um bei den höheren Alkylfuranen die Bedeutung der beim 2-Methylfuran zum Haupt-Ion führenden Abspaltung von CHO beurteilen zu können, wurde mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer (ATLAS-SSM 1-H) beim 2-n-Propylfuran die genaue Masse des M-29-Fragmentes bestimmt. Danach wird bei dieser Verbindung ausschliesslich ein C_2H_5 -Radikal abgespalten.

Bei 2-n-Alkylfuranen mit längerer Seitenkette beobachtet man neben der α -Spaltung die Eliminierung eines Teils der Seitenkette als Olefin:



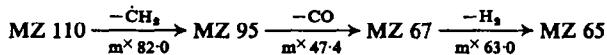
Entsprechende Eliminierungsreaktionen unter Wanderung eines H-Atoms sind z.B. aus den Massenspektren von Alkylpyridinen bekannt.²

Methyl-furane (Tab. 1). Die Methylfurane bilden ein stabiles Molekül-Ion. Beim 2,4-Dimethylfuran und bei den Trimethylfuranen ist es das Haupt-Ion. Das durch α -Spaltung gebildete Fragment-Ion M-1 hat ebenfalls grosse Stabilität und führt zu einem intensiven Peak. (Haupt-Peak beim Tetramethylfuran). Das Auftreten der intensiven Peaks M und M-1 ist charakteristisch für Methylfurane. Die Anzahl der Methylgruppen ergibt sich eindeutig aus dem Molekulargewicht. Bei den Di- und Trimethylfuranen ist das Intensitätsverhältnis M/M-1 charakteristisch für die Stellung der Methylgruppen. Beim 2,5-Di- bzw. 2,3,5-Trimethylfuran beträgt das Verhältnis etwa 1:1, beim 2,4-Di- bzw. 2,3,4-Trimethylfuran etwa 2:1 (Tab. 1). Die Bildung des M-1-Fragmentes wird also beim Vorliegen von zwei α -ständigen Methylgruppen eindeutig begünstigt. Beim 2- bzw. 3-Methylfuran ist eine derartige Zuordnung nicht möglich. Die Bildung des M—CH₃CO-Fragmentes kann in zwei Reaktionsschritten erfolgen:

Dimethylfurane.



Trimethylfurane.



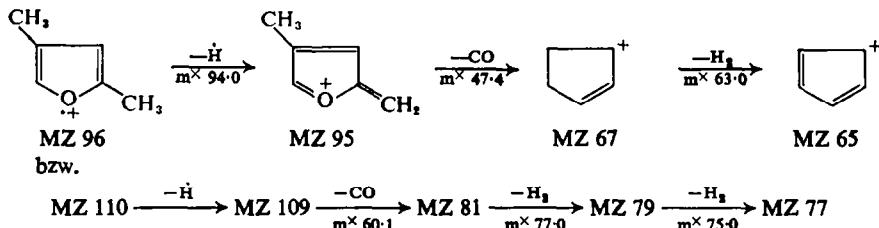
Tetramethylfuran.



Das Fragment-Ion M—CH₃CO ist nicht typisch für eine α -ständige Methylgruppe. Es wird z.B. auch beim 3-Methylfuran gebildet und muss hier durch Eliminierung von CO und Abspaltung der β -ständigen Methylgruppe entstehen. Charakteristisch hingegen ist die Intensität des Peaks des Acyl-Ions CH₃CO⁺ MZ 43. Die der Tabelle 1 entnommenen Zahlenwerte zeigen deutlich eine von der α -Substitution abhängige Bildungswahrscheinlichkeit (MZ 43, % Gesamt-Ionenstrom Σ_{30}).

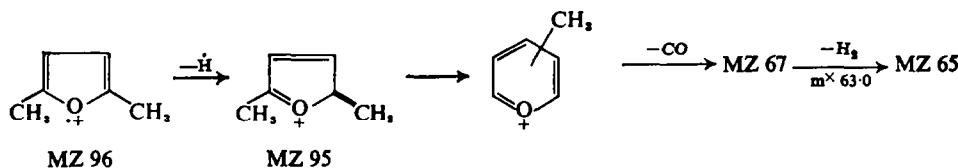
2-Methyl 4·4 2,5-Dimethyl 24·6 2,3,5-Trimethyl 11·6
 3-Methyl 0·1 2,4-Dimethyl 4·1 2,3,4-Trimethyl 5·5

Die Abspaltung von CHO bzw. H und CO ist nur beim 2,4-Dimethyl- und 2,3,4-Trimethylfuran a priori zu erwarten:

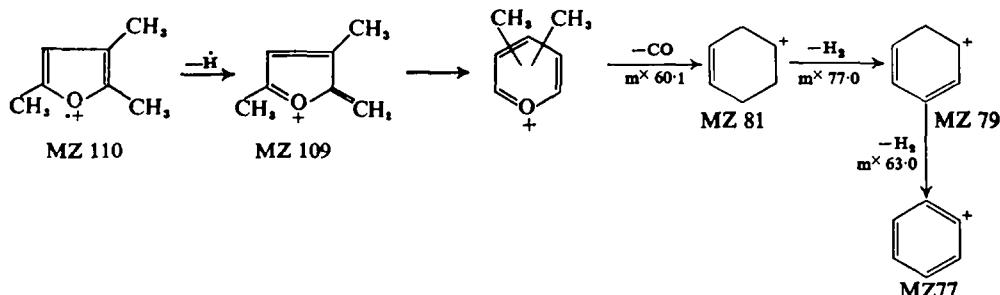


Als Folgeschritt erfolgt eine Aromatisierungsreaktion. Die Reaktionsfolge M—H—CO wird jedoch auch bei den 2,5-substituierten Furanen beobachtet. Sie lässt sich auch hier nur durch eine Isomerisierung des Ions M—H unter Ringerweiterung erklären.

2,5-Dimethylfuran.



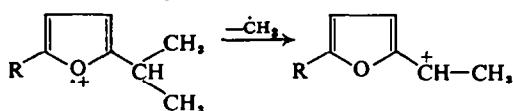
2,3,5-Trimethylfuran.



2,3,4,5-Tetramethylfuran.



Alkylfurane mit verzweigter Seitenkette (Tab. 3). Als Beispiele wurden die Massenspektren von 2-Isopropylfuran und 2-Methyl-5-isopropylfuran aufgenommen. Die Massenspektren unterscheiden sich erheblich von den entsprechenden Verbindungen mit unverzweigter Alkylkette. Das Haupt-Ion wird gebildet durch eine α -Spaltung unter Verlust eines Methylradikals. Die gleiche Reaktion führt beim 2-n-Propylfuran dagegen zu einem Ion M-29.



R = H MZ 110

R = CH₃ MZ 124

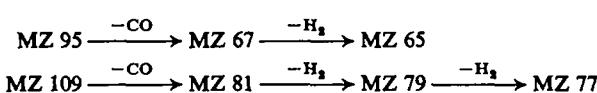


TABELLE 3.

	2-iso- Propylfuran 110	2-Methyl- 5-propylfuran 124	2-Methyl- 5-isopropylfuran 124	2-Methyl- 5-äthylfuran 110	2,5- Diäthylfuran 124	2,5-Dimethyl- 3-äthylfuran 124
M	6.2	8.5	11.4	13.5	11.2	21.8
M-1	0.6	0.7	0.7	1.9	1.4	5.2
M-15	27.0	0.4	43.7	34.6	37.1	37.9
M-28		3.5			0.3	0.5
M-29	1.3	46.1	0.3	1.4	2.6	3.1
M-43	7.6	0.9	2.8	2.8	1.2	2.4
MZ 81	1.3	0.9	2.8	1.4	1.2	2.4
79	2.7	1.5	1.9	0.9	1.6	2.0
77	2.4	1.3	1.2	0.8	1.4	1.7
67	7.6	1.3	0.4	3.8	2.6	0.7
65	1.9	1.2	1.1	2.1	1.6	0.9
55	1.9	0.8	1.8	1.6	1.7	0.5
53	1.9	1.9	2.6	2.8	2.3	1.8
51	1.6	2.2	1.7	3.1	2.0	1.5
43		7.3	11.9	11.8	8.7	3.1
39		2.8	3.1	3.6	4.8	2.7

Die Stabilisierungsreaktionen sind wieder durch metastabile Ionen belegt.

Äthylfurane (Tab. 2 u. 3). Es wurden die Spektren von 2-Äthyl-, 2-Methyl-5-äthyl-, 2,5-Dimethyl-3-äthyl- und 2,5-Diäthylfuran gemessen. Der Äthylsubstituent ermöglicht die α -Spaltung unter Verlust eines Methylradikals und führt zu einem intensiven Peak bei M-15. Die analoge Reaktion führt bei den Methylfuranen zu einem M-1-Fragment. Die Äthylfurane können daher leicht von den entsprechend mehrfach substituierten Methylfuranen unterschieden werden. Die bei den α -substituierten Methylfuranen gezeigte Ringspaltung $M-\text{CH}_3\text{CO}$ wird beim 2-Äthylfuran nicht beobachtet. Weder das $M-\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ -Fragment noch das entsprechende Acyl-Ion wird mit nennenswerter Intensität gebildet. Als Folgereaktion der α -Spaltung tritt wieder Eliminierung von CO und Aromatisierung auf.

Alkenytfurane (Tab. 4). Die Massenspektren folgender Verbindungen wurden aufgenommen: 2-Vinyl-, 2-Methyl-5-vinyl-, 2-n-Propenyl-, 2-Methyl-5-n-propenyl-, 2-Methyl-5-isopropenyl- und 2-Isobutenyl-furan.

Das Molekül-Ion bildet in allen untersuchten Fällen das Haupt-Ion. Es erfolgen nur wenige Fragmentierungsprozesse. Die bei den Alkytfuranen beobachtete α -Spaltung ist nicht möglich. Der Verlust des ungesättigten Substituenten erfolgt nur in sehr geringem Masse. Beim 2-Vinylfuran liefern daher nur die durch Ringspaltung entstehenden Ionen Peaks grösserer Intensität. Beim 2-n-Propenyl-furan ist der

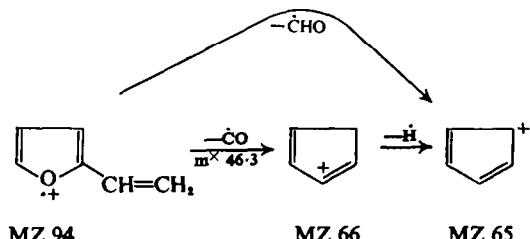
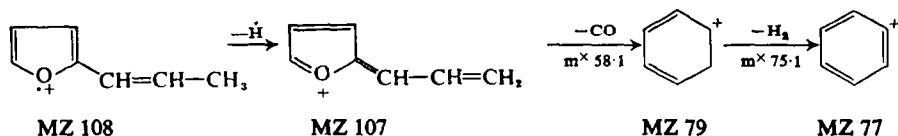


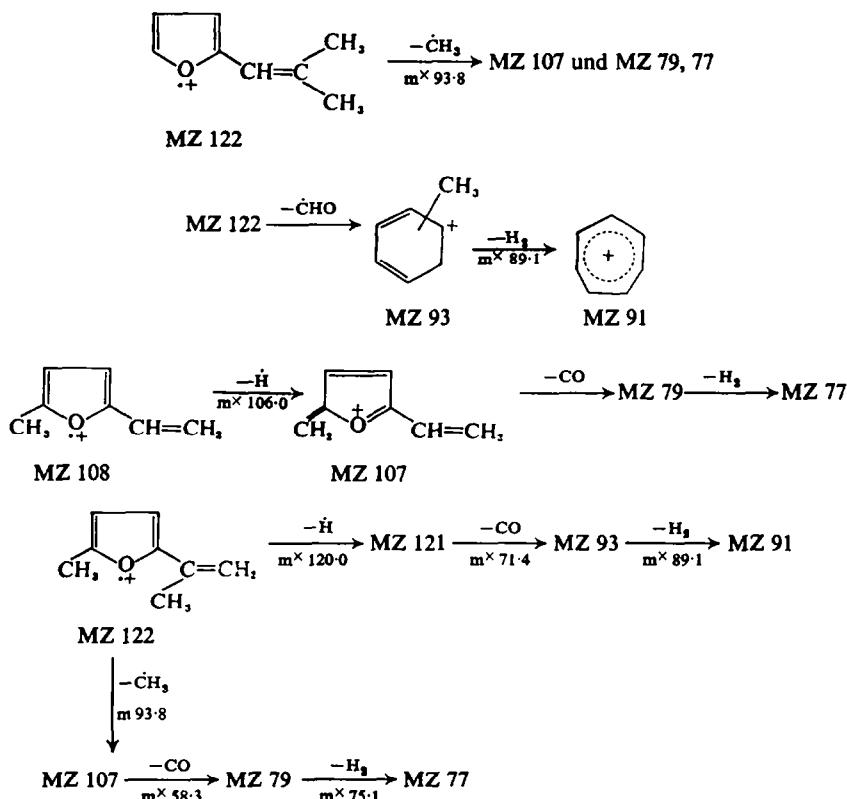
TABELLE 4.

	2-Vinylfuran 94	2-Methyl-5-vinylfuran 108	2-n-Propenylfuran 108	cis-2-Methyl-5-n-propenylfuran 122	trans-2-Methyl-5-n-propenylfuran 122	2-Methyl-5-iso-propenylfuran 122	2-Isobutenylfuran 122
M	37.9	24.1	16.7	15.0	14.6	14.9	17.1
M-1	0.9	15.4	3.5	7.4	6.8	4.8	1.2
M-15	0.3	2.2		3.8	3.5	6.3	8.2
M-27	0.8	3.1	4.7	5.6	4.7	0.7	0.7
M-28	11.5	0.5	0.9	0.9	0.6	0.4	1.2
M-29	17.4	4.6	15.1	0.9	1.0	0.5	3.4
M-41	0.7	0.1	0.4	0.8	0.6	2.6	3.8
M-43		7.1	1.8	6.4	6.4	5.8	10.1
M-55	7.8	4.2	3.5	0.4	0.3	0.3	0.6
Mz 95	3.6			5.6	4.7	0.7	0.7
93		2.2		0.9	1.0	0.5	3.4
91		0.2		1.8	1.8	0.7	4.3
81	0.5	3.1	4.7	0.8	0.6	2.6	3.8
79	0.3	4.6	15.1	6.4	6.5	5.8	10.1
77		3.3	8.1	4.6	4.3	4.4	9.1
67	0.8	0.1	0.4	0.4	0.3	0.3	0.6
65	17.4	7.1	1.8	2.3	2.0	1.1	1.9
55	1.6	3.9	0.7	1.2	1.1	0.9	0.7
53	0.7	4.2	3.5	3.3	2.1	4.5	2.9
51	1.3	3.0	4.2	2.9	2.5	5.8	3.7
43	0.2	8.0	1.3	7.0	6.0	11.6	0.6
41	0.4	0.2	1.4	1.6	1.4	3.1	2.0
39	7.8	5.3	7.5	4.9	3.4	5.8	5.9

Ringspaltung die Abspaltung eines H-Radikals vorgelagert unter Bildung des Ions MZ 107, in dem alle Doppelbindungen konjugiert sind. Erst sekundär wird CO eliminiert.



Bei dem in der Seitenkette verzweigten 2-Isobutenylfuran entstehen nach primärer Abspaltung eines Methylradikals die gleichen Ionen. Daneben wird CHO direkt abgespalten. Die anschliessende Aromatisierung kann zum Tropylium-Ion führen. Liegt neben der Alkenylgruppe eine Methylgruppe vor, so ist die α -Spaltung im Methylsubstituenten wieder möglich. Beim 2-Methyl-5-isopropenylfuran werden die



Primärfragmente M-1 und M-15 gebildet. Phenyl- bzw. Tropylium-Ionen sind wieder die stabilen Endprodukte dieser Abbaureaktionen. Die Reaktionsfolge $\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}$ kann wiederum durch die bei den Methylfururanen beschriebene Ringspaltung auch in einem Schritt erfolgen, da das Acylium-Ion MZ 43 auftritt.

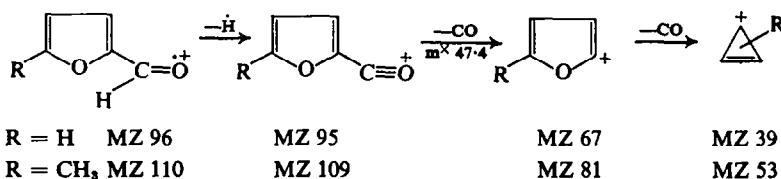
Furanaldehyde (Tab. 5). Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Massenspektren der untersuchten Verbindungen. Die Furanaldehyde bilden gleichfalls ein stabiles Molekül-Ion. Die Fragmentierungsprozesse sind sehr übersichtlich und lassen sich in Analogie zu anderen aromatischen Aldehyden deuten. Durch Verlust des Aldehydwasserstoffes (α -Spaltung) wird das resonanzstabilisierte Fragment-Ion M-1 gebildet.

Als Folgereaktion wird die zweimalige Eliminierung von CO und Bildung des Cyclopropenyl-Ions beobachtet. Eine Alkylsubstitution des Furanringes hat eine charakteristische Massenverschiebung dieses Ions zur Folge. Als Nebenreaktion wird durch direkte CO-Eliminierung aus dem Molekül-Ion ein Fragment-Ion M-28 gebildet. Der direkte Verlust der Aldehydgruppe kann nur durch Markierungsversuche nachgewiesen werden, da das Fragment-Ion $\text{M}-\text{CHO}$ bei α -unsubstituierten Furanaldehyden auch durch eine Ringfragmentierung entstehen kann. Aus der geringen Intensität des Peaks $\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}$ beim 5-Methylfurfurol kann jedoch geschlossen werden, dass bevorzugt die aldehydische CHO-Gruppe abgespalten wird und primäre Ringspaltungen stark zurückgedrängt sind.

Die isomeren Furanaldehyde können massenspektrometrisch leicht zugeordnet werden. Bei α -Stellung der Aldehydgruppe ist die Bildung des Cyclopropenyl-Ions

TABELLE 5.

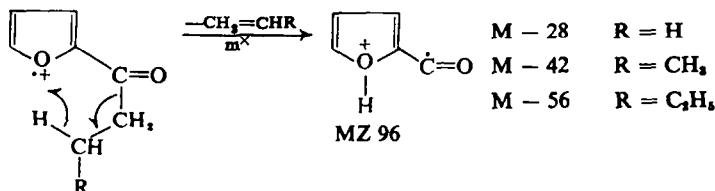
	Furfural	Furan-3-aldehyde	5-Methylfuran	2-Acetyl furan	2-Propionylfuran	2-n-Butyrylfuran	2-n-Valerylfuran	2-Methyl-5-acetyl furan	2,5-Dimethyl-3-acetyl furan	2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-acetyl furan	2,5-Dimethyl-1,3-diacetyl furan	2,5-Dimethyl-1,3-diacetyl furan
	96	96	110	110	124	138	152	124	138	138	166	180
M	21.8	28.0	14.5	9.8	13.6	7.3	1.1	12.0	11.0	18.2	14.0	12.2
M-1	21.2	31.6	12.9	0.4				1.0	0.5	1.0	0.5	0.2
M-15			1.1	27.9		2.8		32.4	0.7	29.1	27.7	15.1
M-28	3.9	1.8	1.2	2.4	3.3	16.4		0.7	3.5		0.3	
M-29	1.6	2.9	2.6	0.3	52.5		1.7	0.9	47.1	0.2	1.1	0.2
M-42			2.2	2.4		1.9	22.5	0.5	0.5	0.2	0.2	
M-43	1.0	0.9	0.2	2.0	0.2	33.3		1.7	0.6	2.3	2.1	1.2
M-56			1.8	0.5	0.9	0.9	0.2		0.8		0.6	0.6
M-57	27.6	18.3	19.0	1.8	1.6	0.6	16.6	0.2	1.1	6.0	4.5	5.8
MZ 81			2.6	0.3	0.2	0.6	0.6	1.7	1.1	6.0	1.6	2.3
79			0.6	0.1				0.4	0.3	0.2	1.1	6.4
77					0.1		0.1	0.1	0.2	0.2	1.2	0.5
67	1.6	2.9	0.2	2.0	1.6	1.0	0.7	0.2	0.3	1.0	0.4	0.6
65			0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.4	0.6	0.4
55			0.4	0.7	0.3	1.2	1.8	2.6	0.4	1.0	0.2	0.4
53	1.0	0.9	19.0	1.8	1.1	0.8	0.2	10.4	7.8	3.4	1.0	1.0
51	1.2	0.6	4.8	1.8	1.1	0.5	0.5	3.4	2.1	1.6	1.0	1.1
43	1.2	1.7	5.2	11.6	0.4	4.2	2.1	9.8	2.9	22.9	24.7	26.9
39	27.6	18.3	7.4	23.1	10.5	1.5	5.3	3.0	1.6	1.4	1.5	1.1



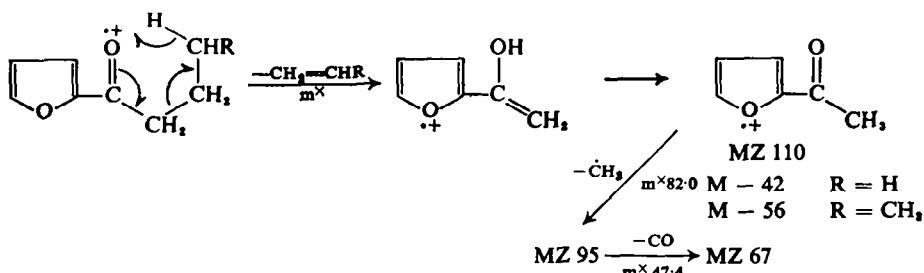
MZ 39 bevorzugt. Bei β -Stellung hingegen bildet das Fragment-Ion M-1 den Hauptpeak im Massenspektrum. Ferner wird das Ion M-CHO bevorzugt gebildet.

Furyl-alkyl-ketone (Tab. 5). Es wurden die Massenspektren folgender Ketone aufgenommen: 2-Acetyl-, 2-Propionyl-, 2-n-Butyryl- und 2-n-Valerylsuran. Die Zerfallsmechanismen der Ketone lassen sich wieder weitgehend in Analogie zu anderen Aryl-alkyl-ketonen deuten. Die Intensität des Molekül-Ions nimmt mit wachsender Alkykette ab. Das Haupt-Ion (MZ 95) entsteht immer durch die für aromatische Ketone typische α -Spaltung. Die weiteren Zerfallswege des Ions sind bereits bei den Aldehyden beschrieben. Bei der direkten Spaltung der Furyl-Carbonylbindung verbleibt die Ladung weitgehend an der Seitenkette. Es entstehen

die Acyl-Ionen MZ 43, 57, 71 und 85. Charakteristisch für die höheren Homologen des Acetylfurans ist die Eliminierung eines Teils der Seitenkette als Olefin unter H-Wanderung. Dabei sind zwei Umlagerungsreaktionen möglich. Im ersten Falle

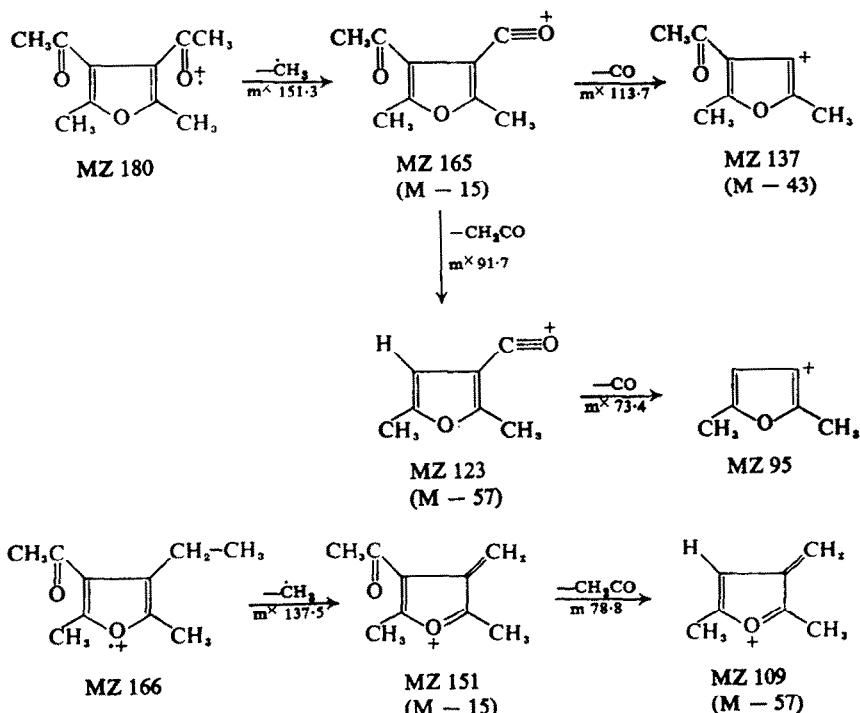


erfolgt eine Spaltung der Bindung in α -Stellung zum Furanring unter Wanderung eines H-Radikals zum Ringsauerstoff, wie sie auch beim 2-n-Propylfuran beobachtet wurde. Die Spaltung ist beim 2-n-Propionylfuran und höheren Homologen möglich.



Die zweite, in den Massenspektren des 2-n-Butyryl- und 2-n-Valerylfuran beobachtete Umlagerungsreaktion ist die für Ketone typische McLafferty-Umlagerung. Durch eine cyclische Elektronenverschiebung erfolgt im Acylrest eine Spaltung in α -Stellung zur Ketogruppe.

Substituierte Furyl-alkyl-ketone (Tab. 5). Es wurden die Spektren folgender Verbindungen aufgenommen: 2-Methyl-5-acetyl-furan, 2-Methyl-5-n-propionyl-furan, 2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-acetyl-furan, 2,5-Dimethyl-3,4-diacetyl-furan und 2,5-Dimethyl-3-acetyl-furan. Das Haupt-Ion (M-15 bzw. M-29) wird auch bei Substitution am Furanring durch α -Spaltung in der Acylgruppe gebildet. Im Gegensatz zu den Methylfuramen wird daher ein M-1-Fragment nur mit sehr geringer Intensität gebildet. Bei den Diacetylfuramen wird neben der Eliminierung von CO eine weitere Abbaureaktion beobachtet. Im Anschluss an die α -Spaltung erfolgt die Eliminierung der zweiten Acetylgruppe als Keten. Eine analoge Reaktionsfolge ist möglich beim 2,5-Dimethyl-3-äthyl-4-acetyl-furan mit primärer α -Spaltung in der Äthylgruppe. Überraschend war, dass auch beim 2,5-Dimethyl-3-acetyl-furan die Reaktionsfolge $M-\dot{C}H_3$ ($m^* 109.8$) — CH_2CO ($m^* 53.3$) beobachtet wurde. Es muss daher angenommen werden, dass die primäre Abspaltung des Methylradikals am 2-C Atom erfolgen kann. Eine detaillierte Beschreibung der Fragmentierungsprozesse ist nur durch die Aufnahme der Massenspektren von selektiv markierten Derivaten möglich. Das gilt ebenso für das Fragment-Ion M-43 bzw. das Acyl-Ion MZ43, die durch Abspaltung der Acetylgruppe und durch die bei den Methylfuramen beschriebene Ringspaltung eintreten können.



Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich einige allgemeine Regeln für die Bildung der wichtigsten Ionen in den Massenspektren verschiedener Furanderivate ableiten. Furanaldehyde und -ketone haben einen etwa 100°C höheren Siedepunkt als die Alkylfurane gleichen Molekulargewichts, so dass diese Substanzklassen bereits gaschromatographisch sicher zu unterscheiden sind.

Furanaldehyde und -ketone. Die α -Spaltung führt bei den Aldehyden zu einem intensiven Peak M-1, bei den Ketonen hingegen zu M-R (MZ 95). Eine Unterscheidung zwischen einem Furanaldehyd- bzw. -keton gleichen Molekulargewichtes, z.B. 5-Methylfurfurol und 2-Acetyl furan, ist daher leicht möglich. Aus der Massenverschiebung dieser Primärfragmente um n 14 Masseneinheiten zu höheren Massenzahlen (MZ 95, 109, 12 ...) ergibt sich die Alkylsubstitution am Furanring. Bei längerer Acylseitenkette überwiegt die Olefineliminierung durch McLafferty-Umlagerung, die zu Ionen der MZ 110 + n 14 führt.

Alkyl- und Alkenyl-furane

(a) Die Molekül-Ionen haben die MZ 82 + n 14 bzw. 94 + n 14. Die relative Intensität des Molekülpeaks beträgt bei den Alkenylfuranen 100% (= Hauptpeak). Sie fällt bei den Methylfuranen bis auf 40% und sinkt unter 30%, wenn ein Alkylsubstituent mit 3 oder mehr C-Atomen vorhanden ist.

(b) Bei den 2-n-Alkylfuranen (mit Ausnahme des 2-Methylfuran) beträgt die relative Intensität des durch α -Spaltung entstehenden Fragment-Ions MZ 81 100% (= Hauptpeak). Eine Verschiebung des Ions MZ 81 zu n 14 höheren Masseneinheiten gibt Aufschluss über die weitere Substitution des Furanringes.

(c) Ein intensiver M-1 Peak wird nur bei Methylfuranen beobachtet.

(d) Die Stellung der Methylgruppen ergibt sich aus der relativen Intensität des Acyl-Ions MZ 43. Sie beträgt 70–100% bei 2,5-Stellung, 15–35% wenn nur ein α -Atom substituiert ist und 1–10% wenn ausschliesslich β -Substitution vorliegt.

(e) Eine Verzweigung der Alkyl-Seitenkette ist leicht durch eine Radikalspaltung an der Verzweigungsstelle zu erkennen, z.B. M-15 beim 2-Methyl-5-isopropylfuran.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Typ ATLAS CH4 aufgenommen (70 eV, Ionenquelle AN4, Ionenquellentemperatur 250°). Die kontinuierliche Zuführung der gas-chromatographisch getrennten Proben erfolgte über das Einlaßsystem EC2^a. Die Verbindungs-kapillare vom Ausgang der Kapillarsäule zum Einlaßsystem wurde induktiv beheizt. Durch dauernde Schnellregistrierung des Massenspektrums in einem vorgewählten Massenbereich auf dem Bildschirm eines Oszilloskop (Oscilloscope 130 C, Hewlett-Packard) wurde der Eintritt einer Komponente in die Ionenquelle bestimmt. Die Registrierung der Massenspektren erfolgte auf einem parallel geschalteten UV-Spiegelgalvanometerschreiber (ABEM-Ultragraph) auf Photopapier. Die Registrierzeit wurde den jeweiligen Trennproben angepasst (maximal 3 sec für MZ 30–200). Die gaschromatographische Trennung wurde auf einem Fraktometer F6/4F der Firma Perkin-Elmer mit einer Kapillarsäule 1G^a durchgeführt. Zur Vermeidung von grösseren Intensitätsschwankungen wurde eine Trenntemperatur gewählt, bei der die Breite der gaschromatographischen Peaks im Vergleich zur Registrierdauer gross war. Die angegebenen Massenspektren enthalten gemittelte Werte aus mehreren hintereinander aufgenommenen Spektren. Die Intensitäten sind bezogen auf den Gesamt-Ionenstrom Σ_{so} . Die Intensität der Peaks MZ 40 (A) und 44 (CO₂) wurde nicht berücksichtigt.

^a C. Brunnée, L. Jenckel u. K. Kronenberger, *Z. Anal. Chem.* **189**, 50 (1962).