

Neue Beiträge zur Kenntnis des Bernsteins (11. und 12. Mitteilung)

11. Mitteilung

Zur Frage der Herkunftspflanze und Entstehungszeit des Baltischen Bernsteins

Vor einigen Jahren ist die Frage nach der Herkunftspflanze des Baltischen Bernsteins erneut diskutiert worden (1–4), ohne daß Ergebnisse vorgelegt worden wären, die die bekannten Tatsachen widerspruchsfrei zu erklären imstande gewesen wären.

Im folgenden soll der im Titel genannte Teilaspekt erneut behandelt werden und dabei unter Baltischem Bernstein aller Bernstein verstanden sein, der in den alt- und jungtertiären, sekundären Lagerstätten zwischen England und dem Ural mit den Schwerpunkten an der jütischen Halbinsel und in Ostpreußen gefunden wird. Es erscheint nicht sinnvoll, hierunter nur den Succinit zu verstehen und durch das Kriterium abzutrennen, daß er bei der trockenen Destillation Bernsteinsäureanhydrid bildet (nicht enthält!) (7).

Das Bernsteinsäureanhydrid ist verstärkt aus den oberflächennahen Partien zu gewinnen (5) und gibt sich dadurch als Oxidationsprodukt zu erkennen, worauf wir schon früher hinwiesen (6). (Nach der Pyrolyse läßt sich das Bernsteinsäureanhydrid direkt in Gaschromatogrammen wiederfinden(7).) Da außerdem auch beim Succinit die Ausbeute an Bernsteinsäureanhydrid sehr wechselnd ist (3–8 %), kann es sich kaum um einen genuinen Bestandteil handeln. Dies wird dadurch bestätigt, daß beim Versuch, Bernsteinsäure oder ihr Anhydrid entweder in Terpentin oder in einer Mischung von Terpentin mit Kollophonium zu lösen, nicht einmal Spuren in Lösung gehen. Auf welche Weise sollten diese Stoffe dann beim Stoffwechsel der Bernsteinkiefer transportiert worden sein? So überrascht es auch nicht, daß sich aus Bernsteinpulver mit an sich dafür geeigneten Lösungsmitteln weder Bernsteinsäure noch ihr Anhydrid extrahieren läßt.

So stellt sich erneut die Frage nach den chemischen Veränderungen, die fossile Harze während der Dauer mehrerer erdgeschichtlicher Formationen mitmachen müssen, mit großer Deutlichkeit. Daher ist es auch von Bedeutung zu ermitteln, zu welcher Zeit der betrachtete Harzfluß stattgefunden hat. Eine Kenntnis der Veränderungen ist ohne eine Kenntnis des Chemismus des Bernsteins, der ja die überkommene Urkunde darstellt, nicht möglich. Der Chemismus seinerseits aber ist wieder mit der Herkunftspflanze verbunden, so daß auch die Frage nach ihr nicht übergangen werden kann.

Schubert (8) hat für alle baltischen Bernsteine eine Kiefer (Sammelart) pflanzenhistologisch nachgewiesen. Aus phytochemischen Überlegungen heraus hält es C.W. Beck damit allerdings noch nicht für erwiesen, daß der heutige Hauptbestandteil des Harzes der Kiefern, nämlich Säuren

vom Abietinsäuretypus, auch Hauptbestandteil des Harzes der Bernsteinkiefern gewesen sein muß (1). Eine wesentliche Bedeutung mißt er in diesem Zusammenhang dem Nachweis der Isopropylgruppe zu (Seite 296, L. c.), weil sie in der Tat für die Säuren des Abietinsäuretypus charakteristisch ist.

Wie steht es nun um deren Nachweis?

IR- Spektren

Im weißen Bernstein war diese Gruppe eindeutig im IR-Spektrum zu identifizieren gewesen (6). Allerdings lehnt Beck diese Probe ab, weil sie kein Succinit sei. Als Kriterium dient ihm einerseits die abwesende Bernsteinsäure und andererseits das IR- Spektrum, das allerdings Säurefunktionen statt Esterfunktionen ausweist. Gerade deswegen halten wir aber diese Probe für einen diagenetisch noch wenig umgewandelten Harzfluß. Es ist ja bekannt, daß in rezenten Harzflüssen Harzsäuren zusammen mit nur geringen Mengen Harzalkoholen nebeneinander und nicht als Ester vorkommen. Ebenso erweist die fehlende Bernsteinsäure die Abwesenheit einer stärkeren diagenetischen Umwandlung. (Die Probe stammt aus Tiefbaggerungen am Unterlauf der Elbe). Dem zuverlässigen Massenspektrum nach ist die Probe ein typischer Baltischer Bernstein, dem IR-Spektrum nach zu urteilen gehört sie in den Bereich der Gedanite. Auch für Gedanit gibt Schubert als Stamm-pflanze die Spezies Kiefer an.

Auch unter der Voraussetzung, daß der Baltische Bernstein ursprünglich hauptsächlich Säuren vom Typ der Abietinsäure hat, ist es nicht ohne weiteres selbstverständlich, daß auch heute noch die Isopropylgruppe dieses Säuretyps ohne Schwierigkeit nachzuweisen wäre. Dies aus folgenden Gründen:

In den vergangenen mindestens 50 Millionen Jahren, seit denen der Harzfluß stattgefunden hat, hat dieser chemische Veränderungen mitmachen müssen, die als solche dem Geologen unter dem Stichwort Diagenese wohlbekannt sind, wie auch immer sie im Einzelnen verlaufen sein mögen.

Die Lage der IR- Banden der Deformations- und Gerüstschwingungen der Isopropylgruppe werden sowohl von Doppelbindungen und deren Lage im Molekül beeinflusst als auch durch Sauerstoffatome und deren Bindungszustand. Dies möge eine Gegenüberstellung zeigen:

Deformationsschwingungen der Isopropylgruppe

Abietinsäure, reinst	1389	1363	cm ⁻¹
Abietinsäuremethylester	1385	1365	
Natriumabietinat	1380	1365	

Die Salzbildung verschiebt die Deformationsschwingung um 9 cm⁻¹, obwohl sie am entgegengesetzten Ende des Moleküls stattfindet. Die für die Abietinsäure charakteristischen Gerüstschwingungen werden im Bernstein durch eine starke und breite Esterbande überdeckt, zum Teil durch die von Beck sogenannte „Baltische Schulter“. Neben der Esterbildung kommt es bei der Abietinsäure mit Sicherheit zu einer Disproportionierung in Dehydroabietinsäure und Dihydroabietinsäure. Dehydroabietinsäure kommt in älteren Abietinsäurepräparaten regelmäßig vor.

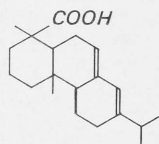
Wir fanden sie auch als regelmäßigen Bestandteil der sauren Fraktion des THF-Extraktes aller von uns untersuchten Bernsteine. Sie wurde durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie im Vergleich zu einem authentischen Präparat sowie durch ihre Farbe mit SbCl₃ identifiziert.

In ihr liegen die Deformationsschwingungen bei 1380 und 1363 cm⁻¹.

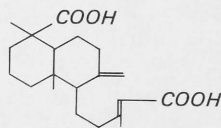
Neuerdings wurden zudem Isopimarsäure, Dehydroisopimarsäure, Sandaracopimarsäure, Agathendisäure sowie Abietinsäure im Ätherauszug von Baltischem Bernstein nachgewiesen (4).

In einem chemisch weiter nicht behandelten Bernstein überlagern sich natürlich die Schwingungen der Isopropylgruppen und ergeben so ein undeutliches Bild. Dennoch sind in guten IR-Spektren von Bernsteinen und von seinen Derivaten bei ca. 1380 cm⁻¹ immer zwei getrennte Banden zu erkennen, deren Lage etwas wechselt, je nachdem welcher Bernstein oder welches Derivat davon vorliegt.

Sollte es sich erweisen lassen, daß tatsächlich zwei Banden vorliegen, d.h. daß eine Resonanzaufspaltung der Deformationsschwingung vorliegt, dann muß dies für die Abietinsäure und ihre Isomeren beweisend sein, da die als Alternative betrachtete Agathendisäure keine benachbarten Methylgruppen hat:



Abietinsäure



Agathendisäure

Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden rund 60 Spektren von Verbindungen mit Isopropylgruppen unter dem Gesichtspunkt untersucht, wie die Umgebung im Molekül auf die Lage der beiden Deformationsschwingungen einwirkt. Darunter waren 15 Spektren, bei denen die Isopropylgruppe an einem nicht aromatischen 6-Ring sitzt. Aus diesen ergibt sich die Lage der Banden folgendermaßen:

$$\nu_1 \ 1385 \pm 4,16 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 \ 1366 \pm 6,64 \text{ cm}^{-1}$$

Außerdem wurden 17 Spektren von Bernsteinen und Bernsteinderivaten auf die Lage der beiden Banden hin untersucht. Die Bernsteine stammen ausschließlich von

der Nord- und Ostsee. Unter den Derivaten sind folgende: mit Äther extrahierter Bernstein (Pulver) mit Tetrahydrofuran extrahierter Bernstein (Pulver) mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierter Bernstein mit alkoholischer KOH verseifter Bernstein mit Ameisensäure freigesetzte Säuren des verseiften Bernsteins

acetylierter reduzierter Bernstein
silylierter reduzierter Bernstein
Derivat XIII B nach Schmid
Acetonfällung von acetylierten verseiftem Resen
sauer verseifter Bernstein

Durch die Bildung der zahlreichen Derivate ist sichergestellt, daß die gleichen Veränderungen am Molekül gegeben waren wie in der Vergleichsgruppe. Durch die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid sind alle Keto-Gruppen beseitigt, die in Nachbarschaft zur Isopropylgruppe deren Deformationsschwingungen hätten beeinflussen können. Als Mittelwerte der gefundenen Banden ergibt sich:

$$\nu_3 \ 1382,4 \pm 3,5 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_4 \ 1372,9 \pm 3,4 \text{ cm}^{-1}$$

Die nur geringen Standardabweichungen zeigen, daß keine elektronegativen Gruppen in der Nähe einer Methylgruppe für eine Bandenafuspaltung verantwortlich sind. Eine statistische Testrechnung zeigt, daß die Lage der Banden hochsignifikant voneinander unterschieden ist (besser als 99,9%), daß also wirklich zwei getrennte Banden vorliegen.

Der Vergleich mit den Banden der Isopropylgruppen an nichtaromatischen 6-Ringen ergibt, daß bereits im 1-sigma-Bereich eine Überlappung von ν_1 mit ν_3 und von ν_2 mit ν_4 stattfindet. Somit sind diese Banden nicht unterscheidbar.

Vergleichsrechnungen für 2-Methylgruppen an aliphatischen Ketten ergeben:

$$\nu_5 \ 1384,8 \pm 4,8 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_6 \ 1368,5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$$

Auch hierdurch ist eine hinreichende Übereinstimmung der aufgefundenen Banden mit Isopropyl-Deformationsschwingungen gegeben.

Bernsteinöl

Karoly (10) hat das Bernsteinöl, das zu etwa 20–25 Gewichtsprozenten bei der trockenen Destillation von Bernstein zu gewinnen ist, bereits 1914 einer mühseligen Auftrennung unterzogen. Dabei erhielt er Fraktionen von Terpenen und Sesquiterpenen. In der Fraktion der Terpene erhielt er durch weitere Trennungen mono- und bicyclische Terpene, die er nach Dichte und Brechungsindex unterscheiden konnte. Sie enthielten eine resp. zwei Doppelbindungen, was durch die Molrefraktion bestimmbar war. Karoly unternahm Versuche, aus den Verbindungen mit Doppelbindungen die zugehörigen Alkohole zu erhalten, um so die Verbindung charakterisieren zu können. Bei einer bestimmten Terpenfraktion aber blieben ihm stets ca. 90% nicht umgesetzt zurück, obwohl eine Doppelbindung vorhanden sein mußte.

Aus unserer heutigen Kenntnis der Materie läßt sich sagen, daß bei den von ihm eingehaltenen, genau beschriebenen Versuchsbedingungen nur *Bornylen* unverändert aus der Reaktion hervorgehen konnte.

Borneol hat Karoly bei seinen Experimenten isolieren können.

Zweiterlei läßt sich den Untersuchungen Karolys entnehmen:

1) Zuverlässig zeigt die große Menge an Terpenen und Sesquiterpenen, daß im Bernstein reichlich Isopropylgruppen vorhanden sind, die bei einer Crackdestillation mit einem gewissen Teil des Moleküls abgetrennt werden. Daß bei der angewendeten Temperatur nicht das ganze Gerüst des Moleküls restlos zerlegt wird, lehren die bei gleicher Temperatur ablaufenden Dehydrierungen von Harzsäuren, bei denen das Phenanthrengerüst samt Isopropylgruppe zu einem gewissen Anteil erhalten bleibt, während andere Dehydrierungsprodukte, wie Naphthalin- und Benzolderivate, die Bruchstellen im Molekül anzeigen. Die große Stabilität des Hydrophenanthrengerüsts bei Abwesenheit eines Katalysators bis zu Temperaturen von wenigstens 450° C zeigen die Untersuchungen an reiner Abietinsäure, die bei erhöhtem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wurden (11).

Bereits bei Temperaturen um 300° C wird die Carboxylgruppe angegriffen. Doch erst bei Temperaturen über 380° C kommt es zu einer Abspaltung der Isopropylgruppe. Sie entsteht nicht durch Rekombination, wird vielmehr bei höherer Temperatur selbst zu Äthan weiter zerlegt.

Doch erst bei Temperaturen über 400° C kommt es bei stundenlanger Einwirkung zu einer nennenswerten Zersetzung des Gerüsts: nach zwei Stunden bei 450° C sind 25% Naphthalinabkömmlinge gebildet.

Vergleicht man damit die Bedingungen der Bernsteindestillation, bei der die Reaktionsprodukte gleich aus der heißen Region entfernt werden, so bleibt keine Zeit für mengenmäßig erhebliche Umlagerungen am Gerüst, die zu der Vermutung Anlaß geben könnten, die Terpene seien aus Benzol und freien Isopropylgruppen rekonstruiert.

2) Mit einiger Vorsicht kann man ferner entnehmen, daß Bronylen die Hauptmenge einer Terpenfraktion ausmachten. Hierbei ist bemerkenswert, daß die Isopropylgruppe eingeklappt ist, denn hier scheint der Schlüssel zum Verständnis der Reaktionsprodukte der Dehydrierung des Succinins (= Resens) zu liegen.

Gaschromatogramme

Die gaschromatographische Auftrennung der Pyrolysate (bei 980° C/10 sec) Baltischer Bernsteine lieferte ebenfalls Produkte mit Isopropylgruppen (7). Zwar war der Peak für Borneol häufiger durch den weitaus stärkeren Peak des Naphthalins gestört, doch konnten Bornylen und Limonen sowie mehrere isomere Pinene sicher nachgewiesen werden. Auch hierbei sind die Bedingungen für Rekombinationen zur Bildung von Terpenen äußerst schlecht, da der kalte Heliumstrom im Pyrolysator die Pyrolyseprodukte in bedeutend weniger als einer Zehntelsekunde so weit abkühlt und verdünnt, daß eine Reaktion unmöglich wird.

Versucht man dahingegen, aus Bernsteinpulver mittels Petroläther unter schonenden Bedingungen Borneol zu isolieren, so fallen derart geringe Mengen an, daß sie gas-

chromatographisch nur schwer aus der Menge der anderen Bestandteile zu isolieren sind (WLZ).

Dagegen findet sich Borneol in den Mutterlaugen, die bei den Versuchen, die Extrakte des Bernsteins naßchemisch aufzutrennen, anfallen, in so großer Menge, daß es sich in Substanz isolieren und über den Schmelzpunkt identifizieren läßt. [Vergl. dazu die Arbeiten Schmid's (12)]. Offensichtlich entsteht das Borneol während der Arbeiten und ist – mindestens in dieser Menge – nicht ursprünglich im Bernstein enthalten. Damit muß also eine Isopropylgruppe im Polyester Bernstein vorliegen.

Dehydrierungen

Das Succinin liefert als Hauptprodukte der Dehydrierung Pimanthren und Agathalin. Zwar konnte Schmid aus den Dehydrierungsprodukten kein Reten isolieren, doch gelang ihm dies bei seiner Fraktion IX B, was ihm selbst auffiel (13)* (Seite 293):

„Bemerkenswert ist das Auftreten von Reten, das unter den Dehydrierungsprodukten anderer Bernsteinfractionen bis jetzt noch nicht gefunden wurde.“

(IX B ist eine von Säuren freie ätherlösliche Fraktion) Bei unseren Dehydrierungen mittels Palladium-Aktivkohle (10%) erhielten wir neben Agathalin und Pimanthren auch noch 1,6- und 2,6-Dimethylnaphthalin. Ein Dehydrierungsprodukt erwies sich durch seinen RF-Wert bei der DC auf Kieselgeld mit n-Pentan als Laufmittel schwerer als Reten, in dem es langsamer als dieses lief (14). Es konnte durch PDC präpariert werden. Sein IR legte den Schluß auf Homoreten nahe. Wir präparierten Homoreten nach der etwas abgewandelten Vorschrift Ruzicka u. Meyer (15) und reinigten das Rohprodukt ebenfalls über PDC. Das Produkt mit den gleichen RF-Werten auf der Dünnschichtplatte zeigte auch gleiche Retensionszeiten bei der Gaschromatographie, bei der die Reihenfolge Homoreten-Reten vertauscht ist! Während wir Homoreten in relativ größerer Menge aus Succinin erhielten, das wir zuvor mit LiAlH₄ reduziert hatten, sinkt der relative Anteil, wenn wir von Succinin selbst ausgehen. Dafür finden wir aber eine geringe Menge Reten, die wir nach der Reduktion nicht finden.

Daß Schmid und Hosse (13) seinerzeit kein Homoreten isolieren konnten, hängt wohl damit zusammen, daß sie Pikrate herstellten. Homoreten liefert aber erst bei dreifachem Überschuß an Pikrinsäure ein Pikrat wechselnder Zusammensetzung, das sich nicht unzersetzt umkristallisieren läßt (15).

Nun weist Beck (1) mit Recht darauf hin, daß bei Dehydrierungen Ringöffnungen nicht beobachtet wurden. Wohl läßt sich aber bei der Dehydrierung hochgereinigter Abietinsäure (Kontrolle: DC) zeigen, daß das Gerüst zu kleineren Einheiten zerbrochen wird [vergl. auch (16, 17, 11)]. Die Ausbeute an Reten ist bei weitem auch dann nicht quantitativ, wenn die Dehydrierung bis zum Ende geführt wird.

* Mit Recht hat Beck (1) darauf aufmerksam gemacht, daß die Angabe in Tetrahedron letters 1969 4130, dies stünde in Liebigs Annalen, irrig ist. Vielmehr entstammt dies der 5. Mitteilung über Bernstein von Schmid.

Andererseits ist hervorzuheben, daß nach der von uns vorgelegten Theorie (6) auch kaum Abietinsäure zum Dehydrieren ansteht. Vielmehr ist es ein doppelt so großes Gerüst, an dessen Doppelbindungen mindestens teilweise Oxidationsreaktionen stattgefunden haben. Dies zeigt schon die Verteilung im Massenspektrum, wo die absolute Konzentration der Masse 604 gering und die Masse 636 immerhin noch vertreten ist (18). Darüberhinaus gelingt die Dehydrierung von Abietinsäure glatt bei 380° C, dem bekannten Crack-Schmelzpunkt von Bernstein. Schon dies zeigt ein partielles Zerbrechen des Gerüsts!

Wenn also Beck (1) (Seite 295) die Dehydrierungsprodukte der monomeren Harzsäure diskutiert, ist das für Bernstein nur insoweit relevant, als diese frei in ihm nachgewiesen wurden [Gough und Mills (4)]. Die von diesen Autoren vorgelegten Dehydrierungsprodukte (i.c. Tabelle 1) sind in gleicher Weise zu interpretieren. Natürlich muß reine Diabietinsäure einen höheren Anteil an Abietanen liefern, weil an der noch vorhandenen Doppelbindung die Dehydrierungsreaktion ansetzen kann (19).

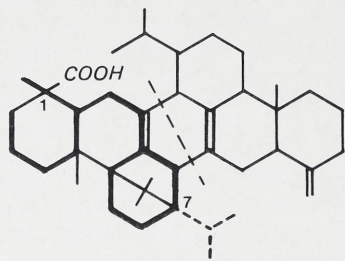


Abb. 1: Diabietinsäuremolekül mit Hauptfraktionierungslinie. Die Einklappung einer Isopropylgruppe ist angedeutet. Es entstehen zusätzliche quartäre C-Atome. Evtl. wird eine Doppelbindung hydriert.

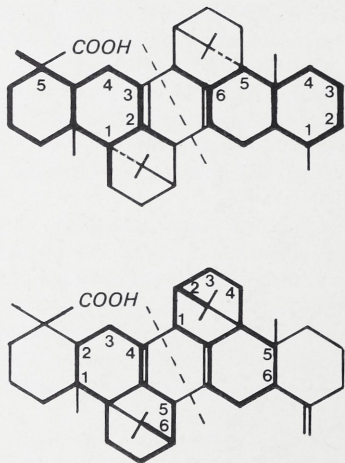


Abb. 2 u. 3: Die aufgefundenen Dehydrierungsprodukte 1,5-Dimethyl-, 1,2,5-Trimethyl- und 2,6-Dimethylnaphthalin sind mit starken Linien in das Diabietinsäuregerüst eingezeichnet.

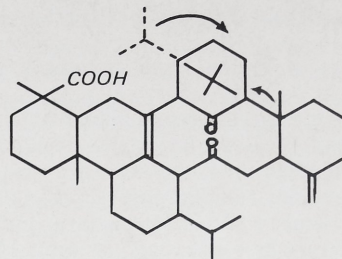


Abb. 4: Eine oxidative Spaltung einer Doppelbindung macht die Bildung des Retens bei der Dehydrierung unmöglich. Die Oxidation der Diabietinsäure ist massenspektrometrisch nachgewiesen.

Indes sind wir der Ansicht, zeigen zu können, woher die oben aufgeführten Bruchstücke stammen, (Abb. 1–3), wenn man einerseits das Gerüst der Diabietinsäure und andererseits wie üblich voraussetzt, daß bei Dehydrierungen die Fraktionierungen an quartären C-Atomen stattfinden. Ferner ist vorausgesetzt, daß die Isopropylgruppe eingeklappt ist. Diese Einklappung wird durch die Isolierung von Borneol und Bornylen aus dem Bernsteinöl nahegelegt und erklärt das Fehlen von Reten in größeren Mengen. Die Borneolbildung resp. die Einklappung der Isopropylgruppe muß wohl im Zusammenhang mit dem oxidativen Angriff auf eine der beiden Doppelbindungen in der Diabietinsäure gesehen werden. Die Anlagerung von Sauerstoff an das Diabietinsäuremolekül haben wir durch die Masse 636 im Ionisationsmassenspektrum nachweisen können (18). Damit kann sich unter den Bedingungen der Dehydrierung das Abietinsäuremolekül nicht mehr zurückbilden und somit auch nicht sein Hauptdehydrierungsprodukt Reten.

Das Auftreten von Pinenen in den Produkten der Pyrolyse setzt ebenfalls die Einklappung der Isopropylgruppe voraus.

Massenspektren

Von einem Nordseebernstein erhielten wir bereits 1966 ein Feldionisations-Massenspektrum (9 kV, 300° C), dessen stärkster Peak bei der Masse 43 liegt (12,8 rel. Int.). Hierfür kommen die Bruchstücke $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ sowie $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ in Betracht. Da nun weder im IR-Spektrum Ketone in nennenswerter Menge auszumachen sind noch der Bernstein auf Keton-Reagentien anspricht, scheidet das erstgenannte Bruchstück aus. Andererseits scheidet aber auch eine Propylgruppe aus, da, von der Abietinsäure selbst abgesehen, die Seitenketten der anderen Harzsäuren entweder länger sind oder eine Doppelbindung enthalten. Letztere müßte zur Masse 41 führen. Mit völliger Fraktionierung des Hydrophenanthren- resp. naphthalingerüsts ist nicht zu rechnen, wie aus den Dehydrierungen bekannt ist. Demnach ist die Masse 43 mit hoher Wahrscheinlichkeit der Isopropylgruppe zuzuordnen.

Aber auch die dem Borneol zukommende Masse 154 läßt sich in den Massenspektren (Feldionisation 6 kV) normaler Baltischer Bernsteine auffinden. Als Mittelwert aus 9 Proben ergibt sich 36%, mit einem Extrem bei 80%, relative Intensität.

Das Auftreten von Terpenen im Bernsteinöl, der Nachweis von Terpenen in den Pyrolysatzen sowie der Nachweis von Masse 43 im Massenspektrum stellt, im Zusammenhang betrachtet, m.E. allein schon den Beweis für das Auftreten der Isopropylgruppe in reichlicher Menge und somit den Beweis für Harzsäuren vom Abietinsäuretyp dar.

Dieser Beweis ist an durchschnittlichen Proben Baltischen Bernsteins gewonnen.

Wir übersehen allerdings dabei nicht, daß die auf diesem Wege beweisbaren Isopropylgruppen meistens aus Crackreaktionen stammen. Einerseits lassen sie sich sonst nicht vom Rest der Moleküle trennen, andererseits zeigen aber die Dehydrierungen, daß – wie näher ausgeführt – nicht das ganze Gerüst bei den angewendeten Temperaturen völlig fraktioniert wird.

Der Nachweis von Homoretinen als mengenmäßig am stärksten vertretenes Dehydrierungsprodukt von reduziertem Succinin indes macht den Nachweis der Isopropylgruppe sicher.

Nun haben wir inzwischen von den früher herausgestellten Proben des „weißen“ Bernsteins (BN 4) ein Massenspektrum (Elektronenstoß 14 eV) aufgenommen.

Dieses zeigt mit aller wünschenswerten Genauigkeit, daß dieser Bernstein in die Reihe der Baltischen Bernsteine einzuordnen ist. [Vergl. etwa Mischer (20)]. Eine authentische Probe Gedanit zeigt ebenfalls im Massenspektrum eine Struktur, die zu den Baltischen Bernsteinen zu stellen ist; wobei auch hier noch eine Isopropylgruppe im IR aufscheint. Während aber die Gruppe m/ 302–304 bei den durchschnittlichen Baltischen Bernsteinen oft keine stark hervortretenden Intensitäten erreicht, ist beim Gedanit und „weißen“ Bernstein diese Gruppe überdurchschnittlich intensiv vertreten. Die zugehörigen IR-Spektren zeigen freie, unveresterte Säuregruppen. Offenbar liegen also noch freie Säuren vom Abietinsäuretyp vor. Es handelt sich also um wenig gealterte Proben. Dies zeigt auch die Abwesenheit von Bernsteinsäureanhydrid im Pyrolysat (BN 4) sowie die geringe Intensität der Masse 100 in den Massenspektren (BN 4 0%; und Gedanit 1 % rel. Int.).

Dies bestätigt unsere schon früher dargelegte Auffassung (7), daß sich die fossilen Harze des Baltischen Vorkommens in verschiedenen Stadien der Alterung befinden, wobei die von den Bernsteinarbeitern früher als unreif bezeichneten Varietäten nur schwach gealtert sind. Diese unterschiedliche Alterung kann nur durch unterschiedliche Schicksale während des Ablaufs der erdgeschichtlichen Formationen bedingt sein. Hier kommen vor allem verschiedene Hülsedimente und Zeiten der Einbettung infrage.

Im Samlande finden sich die untersten Straten mit Bernstein in Ablagerungen, die dem Eozän zugeordnet werden. Es sind sekundäre Lagerstätten. Bei Aarhus ist noch Bernstein im oberen Paläozän auf ebenfalls sekundärer Lagerstätte angetroffen worden. Erst jüngst sind aufgrund einer genauen Studie die Bernsteine von Aarhus ins früheste Eozän gestellt worden (G. Larsson) (32).

Chaffin (21) untersuchte Bernsteine des mittleren (Landénien) und unteren (Montien) Paläozäns. Gerade die hohen Säurezahlen der Proben des Montien weisen darauf hin, daß hier noch weitgehend unveresterte, d.h. wenig gealterte Proben vorliegen. Dies unterstreicht un-

sere Auffassung, daß die Bernsteine aus tiefliegenden Sedimenten der Alterung weitgehend entzogen sind. Andererseits legt es die Auffassung nahe, daß die stärker gealterten Bernsteine des Oligozäns und Miozäns, die auf sekundärer Lagerstätte liegen, weit früher entstanden sind. Diese Auffassung hat schon Andree (22) im Prinzip vertreten.

Aufgrund einer Probe, die wir dankenswerterweise von E.F. Vangerow, Aachen, erhielten, kommen wir jetzt allerdings zu der Auffassung, daß wenigstens ein Teil des Bernsteins schon aus der Kreideformation datiert. Die massenspektrometrisch untersuchte Probe stammt aus den Aachener Sanden (Campan). Die Struktur des Massenspektrums zeigt eine hohe Verwandtschaft zu den Spektren der Baltischen Bernsteine, so daß die Probe (mit einigen Bedenken wegen der geringen statistischen Grundlage) dem Baltischen Vorkommen zuzuzählen ist. Zwar haben wir wegen zu kleiner Mengen kein IR-Spektrum zur Verfügung, doch zeigt die Intensität der Massen 302–304 (35 % rel. Int.), daß noch ein beträchtlicher Anteil unveresteter Säurefunktionen vorliegt, wie wir dies für Funde aus tiefen Lagen erwarten (Agathendisäure MG 334).

Wir glauben die Regel aufstellen zu können, daß weitergehend unveresterte Bernsteine zu Oberkreide- und unteren Alttertiär-Vorkommen gehören, während Bernsteine mit überwiegender Veresterung (Baltischer Schuler) stratigraphisch, nicht genetisch, dem mittleren Tertiär angehören und sich mindestens auf sekundärer Lagerstätte befinden. Wir fassen alle diese Bernsteine als Glieder einer Reihe zunehmender Alterung, aber der gleichen Stammpflanze auf. Mit Schubert (8) nehmen wir pinus succinifera als diese an.

Nun enthalten zwar die heutigen Kiefern im Harz bis 80 % Säuren vom Abietinsäuretyp (23, 25), doch ist ein so hoher Prozentsatz nicht erforderlich, damit sich Diabietinsäure bilden kann. So fanden wir die Masse 604 auch im Libanon-Bernstein, der durch Befunde als Araucariaceenharz gekennzeichnet ist (26). Charakteristische Banden für die Agathendisäure (MG 334) fanden wir indes nicht im IR-Spektrum. Zwar ist diese Säure ein charakteristischer Bestandteil der meisten Kopale, jedoch läßt sich aus diesen nur etwa 1 % rein gewinnen (27). Das Massenspektrum von Manila-Kopal (28) zeigt die Masse 334 zu relativ 8 %.

Nach Thomas (2) (l.c. S. 604) jedoch findet sich in den Harzen verschiedener agathis-Arten Agathendisäure (MG 334) zwischen 2 und 75 %, die Arten robusta, ovata, moorei und vitiensis ausgenommen, in denen er keine oder kaum Agathendisäure nachweisen konnte. Allerdings kommt auch Abietinsäure zwischen 10 und 40 % vor, wobei die Arten dammara, vitiensis, moorei und ovata keine oder kaum davon enthalten. Auch Ruzicka (15) hat aus Kopalien Abietinsäure isoliert.

Damit ist gezeigt, daß der nur qualitative Nachweis von Isopropylgruppen in einem fossilen Harz keine eindeutige Entscheidung zwischen gen. pinus und gen. araucaria zuläßt.

Das Massenspektrum von Manila-Kopal zeigt die Masse 334 zu relativ 8 %. Die Stammpflanze des Manila-Kopals ist nach Sandermann (29) Agath. (= dammara) orientalis. Nach Thomas (3) ist jedoch die Stammpflanze des Kauri

Kopals, *agath. australis*, der Lieferant des Bernsteins (1970; S. 75).

Zwar liefern die bei über 300° C aufgenommenen Feldionisationsmassenspektren des Bernsteins vom Libanon die Massen 334 und 290, doch darf man diese wohl nicht ohne weiteres mit Agathendisäure und Noragathendisäure gleichsetzen, weil einmal die den Doppelbindungen entsprechenden Signale in den IR-Spektren fehlen und zum anderen in den sonst ganz unterschiedlichen Massenspektren der Baltischen Bernsteine, die bei Temperaturen unter 250° C aufgenommen sind, diese Massen ebenfalls auftreten, während sie bei Temperaturen um 300° C und darüber völlig oder nahezu völlig verschwunden sind.

Bei der im Voraufgehenden dargelegten Sachlage erscheint es aussichtslos, den Baltischen Bernstein aufgrund seiner IR-Spektren und seiner Dehydrierungsprodukte von *Agathis spec.*, genauer von *Agathis australis* ableiten zu wollen (2–4).

Wenn man nämlich phytochemische Bedenken geltend macht, wenn die Zusammensetzung heutiger Kiefernharze mit denen der Bernsteinkiefer verglichen werden soll [Beck (1)], muß gleiches auch bei der Gegenüberstellung von heutigen Kopal, d.h. *Agathis*-Harzen mit der Bernsteinkiefer gelten.

Eine Identifikation *einer* Verbindung ist ohnehin weder mit der optischen Rotation noch einem IR-Spektrum aus einem Stoffgemisch mit nachweislich mehr als 40 Komponenten möglich.

Folgende Widersprüche zwischen den Befunden an Bernstein und den Befunden an Kopal resp. an deren polymeren Bestandteilen seien einmal zusammengestellt:

- Der höchste beobachtete Schmelzpunkt beim Kopal liegt bei 165° C
Durchschnittliche Bernsteine schmelzen um 360° – 390° C
Auch *nach* der Hydrolyse hat die schwerlösliche Fraktion Schmelzpunkte um 360° – 380° C
- Beim Kopal unterschreitet der lösliche Anteil 50 % nicht
Beim Bernstein sind nur etwa 23 % löslich.
- Nach eigenen Versuchen löst sich der acetunlösliche Anteil des Kopals glatt in Äthanol.
Selbst nach dem Verseifen löst sich der schwerlösliche Teil des Bernsteins *nicht* in Äthanol.
- Nach unseren Massenspektren enthält Manila-Kopal (28) über *m/e* 350 keine wesentlichen Anteile mehr.
Unsere Massenspektren zeigen für Bernsteine bemerkenswerte Anteile bei *m/e* 604. Wenn auch höhere Massen noch durchaus repräsentiert sind, so doch nicht in solchen Mengen, daß dadurch Trimere oder höhere angezeigt würden (28).
- Die Dünnschichtchromatogramme des löslichen Anteils von Kopal und Bernstein unterscheiden sich bereits qualitativ.
- Wenn auch sowohl Bernstein wie Kopal unter den Dehydrierungsprodukten Agathalin und Pimanthren haben, so unterscheiden sich diese schon durch die relativen Mengenanteile (DC und GC). Darüberhinaus sind die begleitenden Stoffe völlig verschieden. Hervorzuheben sind besonders noch nicht identifizierte, jedenfalls höher anulierte Aromaten, die aus polymerisierten 2-Ring-Verbindungen nicht entstehen können, wohl aber aus Diabetinsäure (7, 19, 12).

7) Aus der unlöslichen Fraktion des Bernsteins (Succinin) haben wir nach Dehydrierung Reten und Homoretin in geringer Menge, aus dem Reduktionsprodukt des Succinins Homoretin in relativ größerer Menge gewinnen können; dies geht nicht bei Kopal.

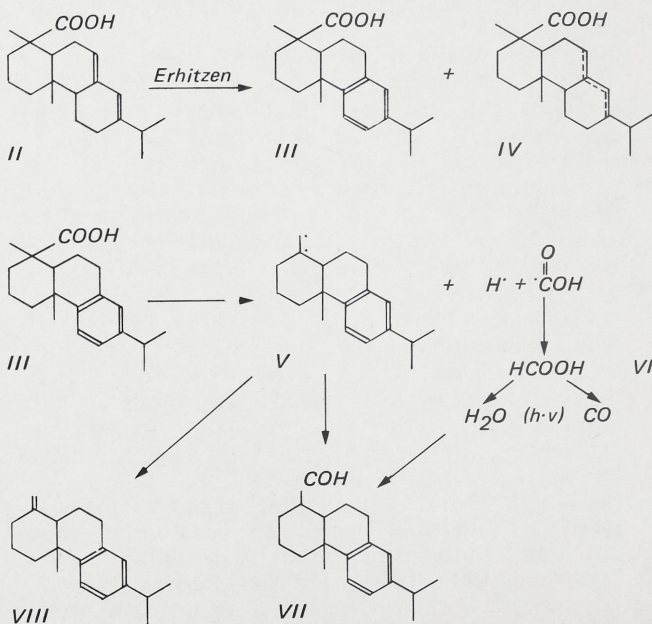
8) Kaurikopal hat nach Thomas (2) (l.c. 604) im löslichen Anteil 20 % Harze vom Communin-Säure-Typ. Der unlösliche Teil, der nur aus Säuren bestehen soll, kann bis zu 50 % des Gesamten ausmachen. Demnach sind bestenfalls 60 % des Gesamten dieser Art der 2-Ring-Diterpene zuzuordnen. Nun könnte die Hälfte der löslichen 20 % aus Kommunal bestehen. Dies ergäbe dann 40 % Ester, falls alles durchestert.

Bernstein ist dagegen in seinem unlöslichen Teil fast völlig verestert, wie die Unlöslichkeit in THF *vor*, die Löslichkeit darin *nach* dem Verseifen zeigt.

Die Vermutung, die fehlenden OH-Gruppen würden über Epoxide aus Doppelbindungen erzeugt ist irrig, da nach der Verseifung das IR-Spektrum ganz überwiegend *primäre* OH-Gruppen zeigt.

9) Die Vorstellung (4), Abietinsäure sei nicht über längere Zeit stabil, weil in Kiefernstubben Disproportionierung auftritt (30), ist unzutreffend, indem sie die unterschiedlichen diagenetischen Bedingungen unberücksichtigt läßt. In einer mit Erde bedeckten Stubbe herrscht ein anderes Milieu als in einer dicken, kompakten Harzschlaube.

10) In einer bedeutend eingehenderen und subtileren Arbeit als seinerzeit Conwentz hat Schubert (8) an Borken – Inkluden nachgewiesen, daß die Stammpflanze des Bernsteins eine Kiefer war. Dieser Befund wird von anderen Paläobotanikern bestätigt (31) und läßt sich nicht durch eine Bemerkung beiseite schieben. Es bleibt noch übrig, kurz auf die exocyclische Doppelbindung einzugehen, die den IR-Spektren von Kopal und Bernsteinen gemeinsam zu sein scheint und der Anlaß war, Bernstein mit Kopalharzen zu vergleichen. Schon früher war auf diesen Punkt eingegangen worden (6). Zwar



liegt die entsprechende Bande in Kopalen um wenige cm^{-1} tiefer, doch zeigt sich das nur bei hochauflösenden Geräten und man mag daher zweifeln, ob diesem Unterschied Gewicht beizumessen ist.

Es konnte aber seinerzeit gezeigt werden, daß in einer ungewöhnlichen Reaktion aus Abietinsäure durch Licht Abieten (VIII) entsteht, wobei gleichzeitig Ameisensäure entsteht, die nachgewiesen wurde. Auch das entstehende Wasser wurde seinerzeit schon nachgewiesen. In einer etwas veränderten Versuchsanordnung haben wir inzwischen auch noch das hauptsächlich entstehende CO mittels der Reaktion mit Palladiumchlorid nachgewiesen, so daß jetzt alle Zersetzungsprodukte nachgewiesen sind. Somit entfällt die exocyclische Doppelbindung als Stütze für die Herkunft des Bernsteins aus einem Kopal.

Literatur

1. Beck, C.W.: Aus der Bernsteinforschung. *Naturwissenschaften* 59 (1972) 294–298.
2. Thomas, B.N.: Kauri Resins – Modern and Fossil. In: *Organic Geochemistry; Methods and Results*, S. 599 – 618.
3. Thomas, B.R.: Modern and fossil plant resins. In: *Phytochemical Phylogeny*, S. 59–79. Ed.: Harborne, J.B. London 1970.
4. Gough, L.J.; J.S. Mills: The composition of Succinite (Baltic Amber). *Nature* 239 (1972) Oct. 27; 527–528.
5. Hedinger, A.: Die vorgeschichtlichen Bernsteinartefakte und ihre Herkunft. Straßburg 1903.
6. Rottländer, R.: On the formation of amber from pinus resin. *Archaeometry* 12/1 (1970) S. 48.
7. Rottländer, R.: Der Bernstein und seine Bedeutung in der Ur- und Frühgeschichte. *Acta Praehistorica et Archaeologica* 4 (1973)/1 S. 11–32.
8. Schubert, K.: Neue Untersuchungen über Bau und Leben der Bernsteinkiefern. *Beih. Geolog. Jahrb.* 45 (1961).
9. Hummel, D.: U. Pohl: Zur IR-spektroskopischen Identifizierung von Naturharzen und ihren Derivaten. *Farbe und Lack* 72 (1966) 517–525.
10. Karoly, A.: Über Bernsteinöl. *Ber. dtsh. chem. Ges.* 47 (1914) 1016–1023.
11. Charnburg, H.B.; C.C. Wright: The hydrogenolysis of abietic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 526.
12. Schmid, L.; A. Erdös: Chemische Untersuchung des Bernsteins. *Liebigs Annalen* 503 (1933) 269–276.
13. Schmid, L.; W. Hosse: Über Bernstein. 5. Mitteilung. *Monatshefte für Chemie* 72 (1939) 290–302.
14. Petrowitz, H.-J.: Polyphenyle und mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe. In: Stahl, E. *Dünnschichtchromatographie*, S. 637.
15. Ruzicka, L.; J. Meyer: Überführung der Abietinsäure ins Methylreten. *Helv. Chim. Acta* 5 (1922) 588–591.
16. Sander mann, W.: *Naturharze, Terpent inöl, Tallöl*. Berlin 1960, Seite 258.
17. Clark, I.I.; E.E. Harris: Catalytic cracking of resin. *Jour. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1030–1032.
18. Mischer, G.; R. Rottländer: Diebietsäure durch UV-Strahlung von Kolophonium. *Tetrahedron letters* 17 (1971) 1295–1298.
19. Brus, G. et. al.: L'acide diabiétique et ses dérivés. *Peintures, Pigments, Vernis* 29 (1953) 36–40.
20. Mischer, G.; H.-J. Eichhoff; Th.E. Haevernick: Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysemethoden. *Jahrbuch des Röm.-Germ. Zentralmus. Mainz* 17 (1970) 115.
21. Chauffin, J.: Remarques sur la constitution de l'ambre fossile. *Bull. mens. Soc. Linn.* 31 (1962) 189–191.
22. Andree, K.: Miozäner Bernstein im Westbaltikum und an der Nordsee? *Petermanns Geograph. Mitt.* 1942, 172–178.
23. Anderson, A.B.; R. Riffer; A. Wong: Monoterpens, fatty and resin acids of pinus Lambertiana and pinus Monticola. *Phytochemistry* 8 (1969) 869–872.
24. Anderson, A.B.; R. Riffer; A. Wong: Monoterpenes, fatty and resin acids of pinus Ponderosa and pinus Jeffreyi. *Phytochemistry* 8 (1969) 873–875.
25. Joye, N.M.; R.V. Lawrence: Resin acid composition of pine oleoresins. *Journ. chem. and engineering data* 12 (1967) 279–282.
26. Rottländer, R.; G. Mischer: Chemische Untersuchungen an libanesischem Unterkreidebernstein. *Neues Jahrb. Geol. Paläont. Monatsh. Jg. 1970, H. 11*, 668–673.
27. Sander mann, W.: *Naturharze, Terpent inöl, Tallöl*. Berlin 1960, Seite 41.
28. Mischer, G.: *Dissertation Mainz* 1970.
29. Sander mann, W.: *Naturharze, Terpent inöl, Tallöl*. Berlin 1960, Seite 81, Tabelle 23.
30. Brunn, T.: Hydrogen disproportionation in fossil stumps of Scots fir. *Norske Vidensk. Selsk. Skr.* 4 (1950) 1–85.
31. Borger, I. (Peters): Persönliche Mitteilung.
32. Larsson, G.: *Baltic Amber – a Palaeobiological Study Entomograph Vol. I, Denmark* 1978, 192 pp.

On the parent plant and formation time of Baltic amber.

Summary The presence of isopropyl – groups in amber in larger amounts is regarded as the crucial point of the problem, if amber is a polymer of abietic acid, by that a derivative of colophonium, or a copal. The deformation bands of an isopropylgroup are now identified in amber as well as in its derivatives. Terpenes with isopropylgroups are found in amber oil as well as in pyrolysates of amber. Dehydrogenation of reduced amber samples yield homoretene and mass spectra show the masses of dimeric abietic acid as well as of propylene. The differences between succinin and copal-polymerisates are listed. Mass spectra show the Baltic amber to be essential the same as the earlier ambers of the Landenien and Montien. Since Baltic amber normally is found on secondary, tertiary or even farther deposits, while the other ambers mentioned are in their primary deposit, amber is claimed to originate of the Cretaceous.