

12. Mitteilung über Bernstein

Versuch einer Analyse von Massenspektren von Bernsteinen

Abgesehen von unseren vorausgehenden Arbeiten sind in den letzten 25 Jahren keine Versuche unternommen worden, die Frage nach den chemischen Komponenten des Bernsteins zu beantworten, soweit sich das der Literatur entnehmen läßt. Die Arbeiten von Beck und seinen Mitarbeitern zielen darauf ab, aus den IR-Spektren eine Information über die Herkunft des jeweiligen Bernsteins zu erhalten. (1, 2, 3)

Die Arbeitsgruppe um Eichhoff in Mainz versuchte, mittels Massenspektren die Herkunftsfrage zu lösen. (4, 5)

Von einer Zusammenarbeit mit G. Mischer und W. Dötsch von dieser Arbeitsgruppe stammen noch sehr viele IR-Spektren und Massenspektren, die bislang noch nicht ausgewertet und publiziert sind. Doch ist die in ihnen enthaltene Information geeignet, weiteres Licht auf die Chemie des Bernsteins zu werfen, denn von einer *völligen* Aufklärung kann trotz aller Fortschritte noch nicht die Rede sein.

Hier seien noch einmal kurz die Schwierigkeiten umrissen, die der Strukturaufklärung im Wege stehen:

Nur ca. 25% eines durchschnittlichen Bernsteins, wie er an der Ost- oder Nordsee gefunden wird, ist in den am besten dafür geeigneten Lösungsmitteln, nämlich Äther oder Tetrahydrofuran, löslich. Der Rest ist polymer.

Der lösliche Teil des Bernsteins läßt sich durch Petroläther fraktionieren. Woraus die Petrolätherfraktion besteht, ist unbekannt; jedenfalls ist sie ein leicht oxidables Gemisch verschiedener Stoffe, unter denen ein geringer Anteil Borneol nachgewiesen ist. Der in Petroläther unlösliche Teil besteht hauptsächlich aus Säuren, unter denen die Abietinsäure, Dehydroabietinsäure, Isopimarsäure, Dehydroisopimarsäure, Sandaracopimarsäure sowie die Agathendisäure nachgewiesen wurden. (6, 7) Auch diese Fraktion ist autoxidabel, wobei sie unlöslich wird. Der polymere Bestandteil des Bernsteins bereitet die wesentlichen Schwierigkeiten bei der Strukturaufklärung. Er ist offensichtlich chemisch nicht einheitlich, wie die IR-Spektren ebenso wie die Massenspektren zeigen.

Wie schon frühzeitig experimentell gezeigt wurde, und wie die IR-Spektren es bestätigt haben, ist ein Strukturelement eine Esterbindung. Wenn man den Ester alkalisch verseift, entsteht neben dem Alkalisalz der Bernsteinsäure das Alkalisalz einer (oder eben mehrerer) organischen Säure mit einem Molekulargewicht um 600. Schon beim Versuch, aus dem Alkalisalz mittels Säure die Säure(n) des Bernsteins freizusetzen, entstehen in nicht kontrollierbarer Weise Artefakte, wodurch immer wieder andere physikalische Werte erhalten werden. Versuche, die Komponenten säulenchromatographisch zu trennen, scheitern an der extrem geringen Löslichkeit der freigesetzten Säure(n), die sich im Gemisch Äthanol/Tetrahydrofuran zu 1–3% lösen und laufend durch Oxidation wieder unlöslich werden. Der Versuch, durch fraktionierte Fällungen weiter zu kommen, scheitert daran, daß die zu fraktionierenden Komponenten einander so ähnlich sind, daß sie sich zu erheblichen Teilen mitreißen. Bei er-

neuten Umfällungen sind dann Oxidationen wieder nicht zu vermeiden, die zu unlöslichen Produkten führen.

Die Konsequenz daraus, unter reduzierenden Bedingungen zu arbeiten, führt zu einem Teilerfolg, indem zunächst eine relativ große Löslichkeit erreicht wird, wenn man mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Der Preis dafür ist, daß man bereits tief in die Struktur eingegriffen hat. Dennoch erfolgen bei der weiteren Arbeit wieder Polymerisationen, vermutlich deshalb, weil jetzt die aus den IR-Spektren bekannten Doppelbindungen miteinander reagieren.

Verfolgt man die Ergebnisse dieser Arbeiten mit IR-Spektren, so ergibt die Verseifung, daß der Alkohol aus der Esterbindung ein primärer Alkohol ist. Die Schwierigkeit, daß durch die Salzbildung die Banden der Alkoholfunktion gestört werden, läßt sich dadurch umgehen, daß man noch aus dem Verseifungsansatz heraus ohne Aufarbeitung den Methylester herstellt und dann erst aufarbeitet.

Nach der Reduktion mit LiAlH_4 zeigt sich im IR-Spektrum eine weitere Alkoholfunktion, wodurch eine andere Umgebung angezeigt ist. Die Alkoholfunktionen lassen sich acetylieren, was ebenfalls über die IR-Spektren kontrollierbar ist. Aber alle diese Derivatisierungen haben bisher nicht zu Produkten geführt, die sich in größerer Menge voneinander trennen ließen.

Als weiterer Weg der Strukturaufklärung bietet sich die Dehydrierung an. Am Bernstein selbst und an dem Succinin genannten unlöslichen Anteil desselben setzen die Dehydrierungsreaktionen erst beim Crackschmelzpunkt ein, der bei $360^\circ\text{--}380^\circ\text{C}$ liegt. So entsteht eine Vielfalt von Produkten, vorwiegend kleine Aromaten, die wenig Information über das Gerüst des Succinins ergeben. Unter ihnen sind 1,5-Dimethyl-, 1,6-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl- und 1,2,5-Trimethylnaphthalin identifiziert worden. Weiter treten als schwerere und aussagekräftigere Bruchstücke Pimanthren, Reten und Homoretan auf. Sie deuten auf ein Grundgerüst, wie es etwa in der Abietinsäure vorliegt. Allerdings ist Reten oft nur in sehr geringer Menge zu finden. Dagegen ist Homoretan das wesentliche Dehydrierungsprodukt, wenn das Succinin zuvor mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wurde. (T. Bruun (1950) beschreibt für Abietinsäure die Reaktionsschritte: Reduktion der Säure zum Carbinol, Dehydratation und anschließende Dehydrogenierung zum 1-Ethylisopropylphenanthren (= Homoretan) (8)).

In allen Fällen aber treten nach der Dehydrierung bei der Säulenchromatographischen Trennung der Produkte noch schwerere Moleküle als Reten/Homoretan auf, die zwar bisher nicht identifiziert werden konnten, jedenfalls aber höher anulierte Aromaten sind. Die IR-Spektren durchschnittlicher Bernsteine zeigen neben der schon erwähnten Estergruppe und schwachen Banden für eine freie Säurefunktion als auffälligstes Merkmal die Banden für eine Vinylgruppe. Eine genauere Analyse der Spektren läßt erkennen, daß es sich um eine exocycli-

sche Doppelbindung handeln muß; allerdings um eine andere, als sie in Verbindungen mit dem Gerüst der Agathendisäure vorliegt. Weiter zeigt eine sorgfältige Untersuchung der Spektren des Bernsteins und seiner Derivate, daß die Bande für die Methylgruppe bei 1380 cm^{-2} Resonanzaufspaltung aufweist, daß also Isopropylgruppen in beträchtlicher Konzentration anwesend sein müssen.

Bisher ist es noch niemandem gelungen, befriedigende NMR-Spektren des Succinins zu erhalten. Der Grund liegt wieder in der mangelnden Löslichkeit. Dies macht verständlich, warum auf das Succinit auch nicht die Methoden der Gaschromatographie anwendbar sind. Deshalb hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Bernstein zu pyrolysieren und das Pyrolysat gaschromatographisch aufzutrennen. Zwar läßt sich so evtl. entstehende Bernsteinsäureanhydrid nachweisen, weiter findet sich Borneol, eine Anzahl Terpene und Naphthalin, aber die Bruchstücke sind so klein, daß außer dem Hinweis auf eine Isopropylgruppe keine Strukturdaten zu gewinnen sind.

Als letzter Weg zur Strukturaufklärung bleibt daher nur noch die Massenspektrometrie offen, und zwar sowohl als Elektronenstoß- wie auch als Feldionisationsmassenspektrometrie. Wie Eichhoff und seine Schüler Dötsch und Mischer an zahlreichen (4, 5, 9, 10, 11) Beispielen gezeigt haben, lassen sich auf diesem Wege Bernsteine unterschiedlicher Provenienz unterscheiden, ohne daß der Oxidationsgrad der Proben störend wirkt, wie das bei den IR-Spektren der Fall ist.

Obwohl bisher einige hundert einschlägige Massenspektren vorliegen, ist bisher noch nicht der Versuch unternommen worden, die Massen zu identifizieren. Dieser Versuch soll hier gewagt werden, obwohl er kaum restlos gelingen kann. Der Weg, auf dem die Identifizierung der Massen erreicht werden soll, sieht so aus:

Zunächst wird eine Zuordnung der Massen bei zwei Elektronenstoß-Massenspektren von Abietinsäure versucht. Die Zuordnung der Massen bei der Abietinsäure gestattet es, die Interpretation eines Massenspektrums der dimeren Abietinsäure vorzunehmen. Von der reinen Diabietinsäure kann man dann zu dem technischen Produkt ‚Dymerex‘ übergehen. Sodann wird ein Massenspektrum eines Bernsteins untersucht, dessen IR-Spektrum ganz zweifelsfrei eine Isopropylgruppe besitzt, wie auch immer er sonst zusammengesetzt sein mag. Dem folgt ein Massenspektrum von Gedanit. Das IR-Spektrum des Gedanits zeigt 1. eine Isopropylgruppe, 2. eine freie Säure-

gruppe und schließlich 3. die Abwesenheit eines Esters. Nach dem Feldionisationsspektrum des Gedanits folgt das Elektronenstoßspektrum des ‚weißen‘ Bernsteins BN 4 (12). Als letzter Schritt kann dann der Übergang zu einem durchschnittlichen Bernstein gewagt werden. Hier gilt es zu zeigen, daß kein prinzipieller Unterschied zu den speziell herausgesuchten Proben besteht.

Zu Beginn werden also zwei Elektronenstoßmassenspektren der Abietinsäure untersucht. Eines der Spektren stammt aus der Literatur und ist bereits von Mischer zitiert, das andere stammt von Mischer selbst (10). Die Abietinsäure mit der Masse 302 ist die häufigste Harzsäure in Kiefern. Im Isomerisierungsgleichgewicht ist sie um ca. 90% vertreten. Sie unterscheidet sich von ihren Isomeren durch die Lage der beiden Doppelbindungen, die zwischen C7 und C8 resp. C9 und C14 liegen.

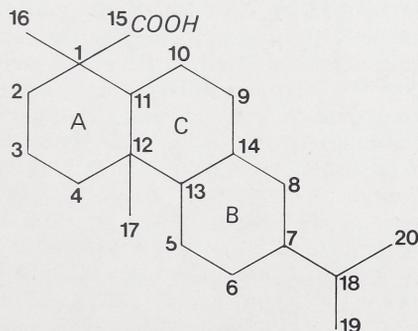
Da die Massenspektren oft bei Temperaturen bis zu 300°C aufgenommen werden, ist teilweise mit einer Fraktionierung zu rechnen, wie sie bei der trockenen Destillation von Harzsäuren des Abietinsäuretyps zu beobachten sind (13). Es treten Derivate des Benzols und Naphthalins auf, d.h. Aromaten. Vergleicht man die beiden Massenspektren der Abietinsäure, so scheint das aus der Literatur bei höherer Temperatur aufgenommen zu sein, da die Massen m/e 77; 91 und 105 sinnvoll nur als Aromaten zu erklären sind und nur m/e 91 im Spektrum von Mischer auftaucht. Andererseits hat das Spektrum von Mischer Bruchstücke mit höheren Massenzahlen, denn es ist bei 18°C aufgenommen worden.

Die Massen 302 und 303 sind Molekülpeaks, letzterer der Dihydroabietinsäure.

Die Masse m/e 238 muß mit drei Sauerstoffatomen formuliert werden; (wenn man nicht das vorhandene Gerüst völlig umbauen will) dies ist indes ohne Schwierigkeit möglich, da käufliche Abietinsäure immer ihr Autoxidationsprodukt enthält, welches nach Harris (14) ein Endoperoxid des Ringes B mit der Isopropylgruppe ist.

Falls die Carboxylgruppe als Ester vorliegt, kann sie unter den Bedingungen der Massenspektrometrie bei Harzsäuren abgespalten werden, wobei eine exocyclische Doppelbindung hinterbleibt. (15) Entsprechende Massenzahlen finden sich im Spektrum von Mischer: 214, 256. Sie dürften auf das Lacton der Tetrahydroabietinsäure zurückzuführen sein, welches sich als Verunreinigung häufig in Abietinsäure nachweisen läßt (DC). Im Falle des Lactons müßte die Masse von HCOOH abgespalten werden; m/e 46, woraus zunächst $302-46=256$ folgt. Die Massen 214 und besonders 260 sind zwanglos durch Abspaltung der Isopropylgruppe (m/e 43) zu erklären, weil sie über ein quartäres C-Atom gebunden ist.

Weiterhin ist denn auch die Masse 55 (C_4H_8 ; MG 56) mit 90% vertreten. Dies ist nicht durch Rekombination erklärbar, sondern weist auf ein Fraktionieren des Ringes B hin (m/e 56 ist nicht anders zu formulieren!). In gleicher Richtung deuten die Massen 68 und 70. Daß auch der mittlere Ring C aufgebrochen wird, zeigt deutlich m/e 131, welche nur über einen Fünfring zu formulieren ist.



Bezeichnungsschema

 C_5H_8 MG 68 C_5H_{10} MG 70 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ MG 132

Die Massen 285 und 287 erklären sich indes durch Abspaltung einer Methyl- oder Methylengruppe. Sie treten auch im Massenspektrum eines rezenten Kieferharzes auf. Hier ist die Masse m/e 93 mit 100% vertreten. Sie erklärt sich dadurch, daß von den noch reichlich vorhandenen monocyclischen Terpenen $C_{10}H_{16}$, MG 136, die Isopropylgruppe abgetrennt ist: $136 - 43 = 93$. Sonst bietet das Spektrum keine Besonderheit.

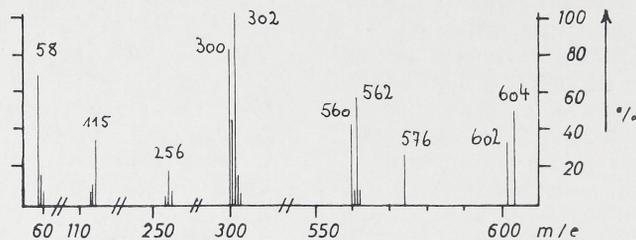
Beim Übergang zum Elektronenstoßspektrum der Diabietinsäure (10) (Seite 19) treten als bemerkenswerte neue Massenzahlen m/e 301, 438, 558 und 604 auf. 604 ist die Masse der Diabietinsäure. 558 ist schon als Abspaltung von Ameisensäure (MG 46) interpretiert worden (6).

Masse m/e 438 läßt sich als symmetrisches Molekül nur dann formulieren, wenn man voraussetzt, daß jeweils die Isopropylgruppe mit dem Rest des Ringes B abgetrennt wird. Die Forderung der Symmetrie ergibt sich daraus,

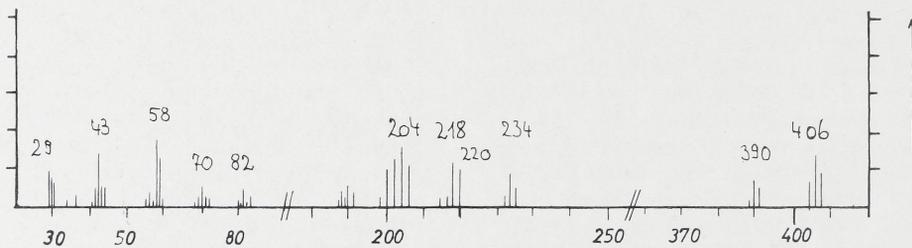
daß unter festliegenden Bedingungen nur Bindungen bis zu einer gewissen Stärke gelöst werden. Die Massen um 83 sind gut belegt, was für diese Interpretation spricht. (m/e $438 + 83 + 83 = 604$).

Schon Mischer hat darauf hingewiesen, daß m/e 301 zeigt, daß die Dimerisierung der Abietinsäure *keine* Dienreaktion ist.

Im Feldionisationsspektrum von DymereX, einer technisch dimerisierten Abietinsäure, sind die Massen m/e 256, 300, 301, 560 und 562 bemerkenswert. Die Masse m/e 256 weist auf eine gewesene Esterbindung, m/e 300 auf Dehydroabietinsäure, 301 auf Fraktionisierung der Masse 604. Die Massen 560 und 562 zeigen das Ablösen einer Isopropylgruppe. Unter den schonenden Bedingungen der Feldionisation bei $25^\circ C$ bleibt offensichtlich der Ring B weitgehend erhalten, der beim Elektronenstoß und höherer Temperatur zerstört wird.



DYMERE X



'TESTBERNSTEIN'

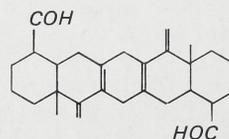
Der nächste Schritt ist der Übergang zum Feldionisationsmassenspektrum eines Bernsteins, der nach Ausweis des IR-Spektrums eine Isopropylgruppe besitzt. (Der so bezeichnete Testbernstein). Die Banden liegen bei 1385 und 1365 cm^{-1} wie beim Abietinsäuremethylester, wogegen die Abietinsäure die Banden bei 1389 und 1363 cm^{-1} hat. Das IR-Spektrum zeigt zudem ein sehr starkes Zurücktreten der Säure- und Esterfunktionen, eine nur schwach vertretene exocyclische Doppelbindung, sowie relativ stark eine primäre Alkoholfunktion (1045 cm^{-1}). Da das Massenspektrum bei $300^\circ C$ aufgenommen wurde, ist mit einer thermischen Fraktionisierung zu rechnen.

Die hervorragenden Massenpeaks sind m/e 29, 43, 58, 124, 204, 218, 234, 376, 390, 408;

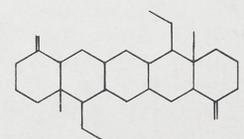
Die Gruppe 29–30 ist die Äthylgruppe; 43 hat die höchste Intensität und ist die durch das IR belegte Isopropylgruppe. Die Massen 58 bis 124 waren bereits bei der Abietinsäure behandelt. Die Masse 204 entsteht durch Fraktionisierung von m/e 408. Hierzu sind zwei Formu-

lierungen möglich, die mit dem IR-Spektrum und den übrigen Daten des Massenspektrums in Einklang stehen und wohl beide vorhanden sind, wenn auch I in untergeordnetem Maße, weil die Alkoholgruppe leicht Wasser abspaltet.

Die Formulierung mit der OH-Gruppe ergibt sich unmittelbar aus dem IR-Spektrum, diejenige mit der exocyclischen Doppelbindung ist durch die Fraktionisierung des Esters oder des Alkohols bedingt. Die komplementären Bruchstücke m/e 70 resp. 58 liegen im Spektrum vor. Durch Wasserabspaltung aus I geht die Masse 390 hervor; m/e 376 ist das Molekül ohne Alkoholfunktionen; m/e

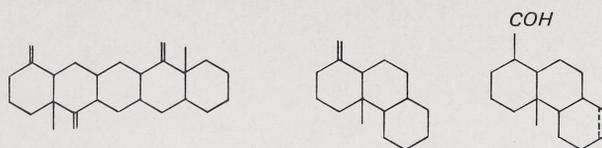


I MG 408



II MG 408

218 ist das Reststück ohne Alkoholfunktion und ohne Isopropylgruppe (IV) wovon sich Masse 234 und 236



III MG 376 IV MG 218 V MG 234/6

durch die Anwesenheit der primären OH-Gruppe unterscheidet. Es zeigt sich bei diesem Spektrum klar, daß der Rest des Ringes B abgespalten werden kann, ohne daß die Dimerisierungsreaktion rückwärts läuft.

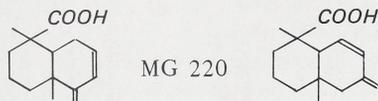
Nach diesen Untersuchungen ist es möglich, auf das Feldionisationsspektrum eines anderen Bernsteins überzugehen, dessen IR-Spektrum ebenfalls die Banden für eine Isopropylgruppe zeigt.

Die unter milderen Bedingungen (150° C/6kV) aufgenommene Probe eines Gedanits zeigt folgende Massen, die mit mehr als 15% registriert sind:

61 68 202 204 220 302 304 306 307 322.

Die Massen 61 und 68 sind von der Abietinsäure her bekannt, die Massen 202 und 204 ergaben sich bei der vorigen Probe, liegen aber auch im Elektronenstoßspektrum der Diabietinsäure vor.

Die Masse 220 (und 222) erklärt sich daraus, daß freie Säurefunktionen noch reichlich vorhanden sind:



MG 220

VI a

VI b

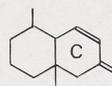
offensichtlich aber ist gegenüber der Abietinsäure eine vorausgegangene Reaktion an Ring B für dessen anders-

artige Abspaltung verantwortlich.

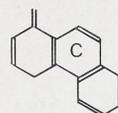
Die Massen 302–307 sind Molekülpeaks. m/e 322 ist einstweilen nicht erklärt.

Problematischer ist der Übergang zu den Elektronenstoßmassenspektren der Bernsteine, weil die Fragmentierungen sehr zahlreich sind. Als Probe wurde Nr. BN 4 gewählt. (Äußere Bedingungen: 14 eV; 250° C). Sie ist nahezu frei von Bernsteinsäure(-anhydrid), und zeigt im IR-Spektrum sowohl freie Säurefunktionen wie auch die Banden für eine Isopropylgruppe. (12)

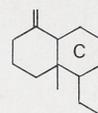
Stärkster peak ist m/e 191, gefolgt von 204, hinter dem die Molekülpeaks 304, 306 und 308 zurückstehen (ca. 30–40%). Zum peak 191 findet sich die doppelte Massenzahl: 384. Sie liegt über den monomeren Harzsäuren. Für m/e 192 lassen sich drei Formulierungen finden, die im Aufbau des Gerüsts mit Abietinsäure verträglich sind.



VII a



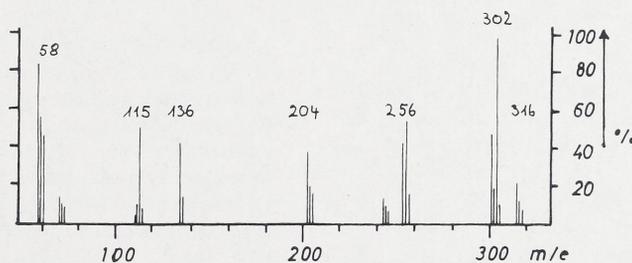
VII b
MG 192



VII c

Die Formulierung VII a kann nicht in größeren Mengen vorkommen, da die OH-Gruppe im IR-Spektrum nicht stark vertreten ist. An VII c ist unbefriedigend, daß sie nicht Bruchstück der beobachteten Masse m/e 384 sein kann, da die Doppelbindung am Ring fehlt, so daß nur die aromatische Formulierung VII b übrig bleibt, welche auch durch die exocyclische Doppelbindung gestützt wird.

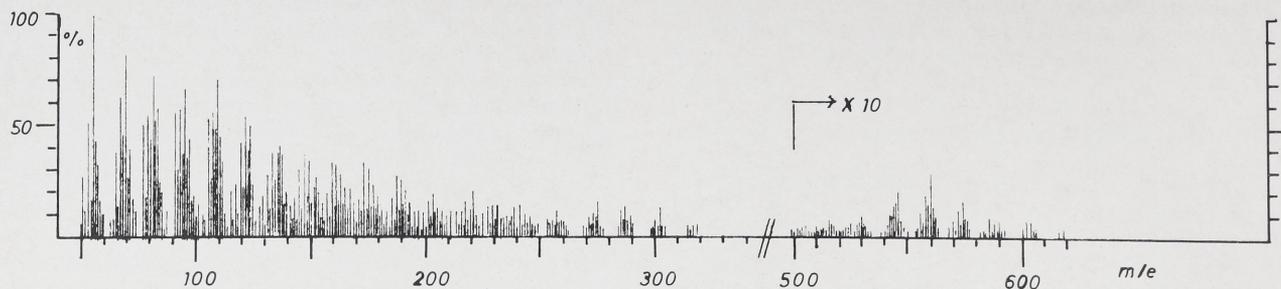
Der zweitstärkste peak der Masse 204 ist schon beim ‚Testberstein‘ aufgetaucht und erklärt worden, wo auch das Dimere gefaßt wurde. (Formeln I und II)



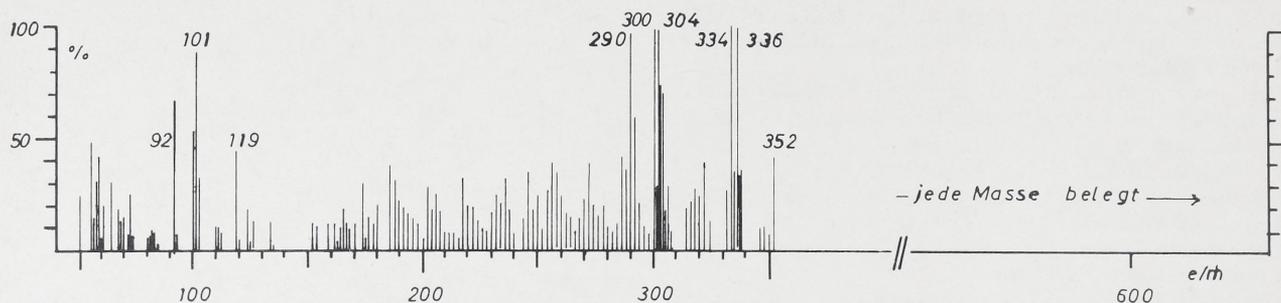
KOLOPHONIUM

Die Masse m/e 136 tritt sowohl beim Feldionisationsspektrum (6 kV, 18° C) eines Kolophoniums als auch beim Elektronenstoßspektrum eines rezenten Kiefernharzes auf (70 eV; 50° C) und ist zudem noch im Gedanit zu finden. Falls es sich nicht um noch vorhandene Monoterpene handelt, was für das rezente Kiefernharz zu

berücksichtigen ist, dürfte hier der Zerfall des Diterpens in die Terpene vorliegen. Hierfür spricht, daß im Feldionisationsspektrum des Baltischen Bernsteins (9 kV, 150° C) die Massen m/e 134 und 136 schwächer vertreten sind als im entsprechenden Elektronenstoßspektrum (70 eV; 200° C).

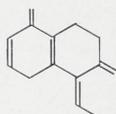


Elektronenstoßspektrum eines „baltischen“ Bernsteins.



Feldionisationsspektrum eines „baltischen“ Bernsteins.

Zur Masse m/e 182 ist auch das Dimere vorhanden. Hier führt die Formulierung eindeutig zu einem Aromaten, der als Bruchstück des Dimeren ohne weiteres plausibel



VII

MG 182

ist. Das zugehörige Feldionisationsspektrum (6 kV, 300° C, No. 18 von Dötsch (11)) ist sehr linienarm, wobei die Massen 101, 204 und 304 dominieren. Die in den Feldionisationsmassenspektren bei Baltischem Bernstein auftretende Masse 101 ist in den entsprechenden Elektronenstoßspektren nicht mehr zu finden. Die Massen 204 und 304 sind bereits besprochen.

Als letzter Schritt ist der Übergang vom Elektronenstoßspektrum der Probe BN 4 zu allgemeineren Spektren des Baltischen Bernsteins zu tun.

Wenn man die aus dem Untergrund ragenden Massenzahlen des BN 4 und die eines allgemeinen Bernsteins gegeneinander setzt, folgt:

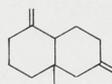
BN 4	69	80	96	108	122	135	148	161	176	182	191	204
BN 7	55	68	81	95	109	123	135	149	161	176	187	203

BN 4	222	235	247	259	273	289	304	362	384
BN 7	221	-	-	-	-	-	304	-	-

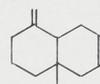
d.h. eine sehr weitgehende Übereinstimmung der einzelnen Bruchstücke.

Diese Übereinstimmung hat Dötsch (11) auch anhand des Feldionisationsspektrums gefunden.

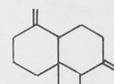
Die im Elektronenstoßspektrometer auftretenden Massen m/e 162, 176 und 188 sind wohl mit folgenden zu identifizieren:



X MG 176



IX MG 162



XI MG 188

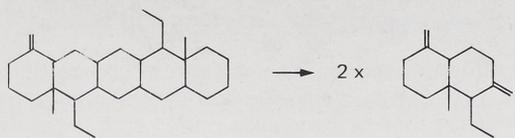
weil die Bruchstücke, die die Ergänzung zur Masse m/e 258 darstellen, als m/e 96, 82 und 68 stark repräsentiert sind.

Dötsch (11) weist darauf hin, daß die Massen 74 und 119 mit steigender Temperatur aus den Feldionisationsspektren verschwinden. Dafür tritt dann die Masse 101 hervor.

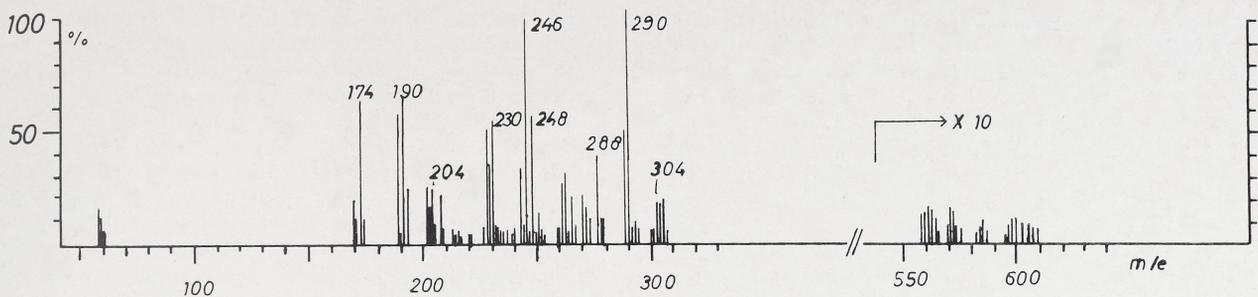
m/e 74 muß mit 2 Sauerstoffatomen formuliert werden, und dürfte nach Lage der Dinge Ameisensäureäthylester sein. m/e 29 tritt im Spektrum des Testbernteins auf (bei 300° C aufgenommen).

Die Massen 119 resp. 101 müssen mit der Figuration zusammenhängen, die das Bernsteinsäureanhydrid (MG 100) liefert. (Bernsteinsäure MG 118). Der entsprechende peak ist nämlich sehr schwach, wo gaschromatographisch BSA nicht zu finden ist wie in BN 4, BN 6 und Testberntein.

Die Masse 204 tritt nicht nur beim Baltischen Bernstein, sondern auch beim Libanon – Bernstein auf (der auch



m/e 136 hat). Sie ist als Spaltprodukt der Masse 408 interessant, weil deren Konfiguration nicht aus Säuren des Labdan-typs (Agathensäure, Cumminsäure, Lambertinsäure, Sciadopinsäure) entstehen kann. In gleicher Richtung zielt die Feststellung Mischers (10)



Feldionisationspektrum des Libanon-Bernsteins.

Nach diesen Überlegungen ist es gerechtfertigt, wenn man auch aufgrund des Elektronenstoßspektrums einen aus dem Montien stammenden Bernstein wegen der genauen Übereinstimmung der Massenzahlen und teilweise der Intensitäten dem Baltischen Bernstein zuordnet, wie das aufgrund eines Feldionisationspektrums mit einem Bernstein aus dem Senon von Dötsch getan worden ist. Zusammenfassend ist festzuhalten:

Die Möglichkeit, im Massenspektrum der Abietinsäure einzelne Bruchstücke zu identifizieren erlaubt es, weitere Bruchstücke in der Diabetinsäure zu identifizieren. Besonders läßt sich zeigen, daß einerseits die Isopropylgruppe, andererseits diese mit dem Rest des Ringes B relativ leicht abgespalten wird.

Diese Beobachtung erlaubt die Identifikation von Molekülbruchstücken aus 3 verschiedenen, speziellen Bernsteinproben, die nach Ausweis des IR-Spektrums Isopropylgruppen mit Sicherheit besitzen und unter den vorgegebenen Bedingungen im Massenspektrometer abspalten, z.T. mit dem Ring, an dem sie sitzen. Da aber diese speziellen Bernsteine bereits von Mischer (10) anhand ihrer Massenspektren als ‚Baltische‘ Bernsteine erkannt waren (auch ihr bekannter Fundort ist ‚baltisch‘), kann kein Zweifel bestehen, daß ein wesentliches Strukturelement der Baltischen Bernsteine die dimere Abietinsäure ist, die Masse 604 in den Spektren also dieser entspricht. Eine besondere Stütze dieser Anschauung liegt in den Bruchstücken, die nur als lineare Verknüpfung von fünf Sechsringen verständlich sind. (Formeln I–III) Weiterhin schließen die Spaltstücke m/e 301–303 alle anderen als die Harzsäuren vom Abietinsäuretyp als Monomere des Baltischen Bernsteins aus. Bei der Polymerisation anderer Harzsäuren sind fast symmetrische Bruchstücke nicht mehr zu erwarten, da die Fraktionierung vornehmlich an quartären C-Atomen ansetzt.

(S. 13/14) der ungeradzahigen Massen 301/303, die nur durch eine nicht-retro Diels-Alder-Zersetzung erklärbar sind. Sie finden sich sowohl in den Elektronenstoß- als auch Feldionisationspektren des Baltischen Bernsteins meist mit über 30% der Masse 302 vertreten.

Schließlich gibt die Masse 136 auf dem Hintergrund des Zerfalls von Ring C beim Elektronenstoßspektrum der Diabetinsäure ein weiteres Argument für die Anwesenheit der Diabetinsäure im Baltischen Bernstein. In dieser Richtung spricht ja auch die Zusammensetzung des Bernsteinöls.

Literatur

1. Beck, C.W. et al.: The infrared spectra of amber and the identification of Baltic amber. *Archaeometry* 8, (1965), 96–109.
2. Beck, C.W.: Aus der Bernsteinforschung. *Naturwissenschaften* 59, (1972), 294–298.
3. Beck, C.W. et al.: The chemical identification of Baltic amber. *Journal of Archaeological Science* 5, (1978), 343–354.
4. Eichhoff, H.J. und G. Mischer: Massenspektrometrische und Emissionsspektroskopische Untersuchungen an Bernstein zur Herkunftsbestimmung. *Zeitschrift für Naturforschung* 27a, (1972), 380–385.
5. Mischer, G. und H.J. Eichhoff et al.: Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysemethoden. *J. RGZM* 17, (1970), 111–122.
6. Rottländer, R.: Die Chemie des Bernsteins. *Chemie in unserer Zeit* 8, (1974), 78–83.
7. Gough, L.J. and J.S. Mills: The Composition of Succinite (Baltic Amber). *Nature* 239, (1972), 527–528, No. 5374.
8. Bruun, T.: Hydrogen Disproportionation. *K. Norske Vidensk. Selsk. Skr.* 4, (1950), 1 ff.
9. Eichhoff, H.J. und W. Dötsch: Zur Herkunftsbestimmung von Bernstein. *Die Naturwissenschaften* 59, (1972), 512.
10. Mischer, G.: Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysemethoden. Dissertation Mainz 1970.
11. Dötsch, W.: Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysemethoden. Diplomarbeit Mainz 1972.
12. Rottländer, R.: On the formation of amber from pinus resin. *Archaeometry* 12/1, (1979), 35.
13. Sandermann, W.: *Naturharze, Terpentinöl, Tallöl*. Berlin 1960, S. 258.

14. Moore, R.N. and R.W. Lawrence: Photosensitized oxidation of laevopimaric acid. *J. Amer. Chem. Soc.* 80, (1958), 1438.
15. Sircar, J.C. and G.S. Fisher: Photochemical initiated addition of methanol to abietic acid. *J. org. Chem.* 34, (1969), 404-408.

Tentative analysis of mass spectra of ambers.

Up to now mass spectra of ambers have not been analysed. In order to identify the fractions in the amber mass spectra the present investigation was started with the analysis of abietic acid mass spectra. After the identification of the essential fractions a spectrum of diabetic acid could be analysed. They were followed by the analysis of 3 spectra of particular ambers, from which an isopropyl group to be present is known. Finally an analysis of a typical Baltic amber mass spectrum appeared to be possible. It showed that diabetic acid is a main constituent of Baltic amber.

Dr. Dr. R. C. A. Rottländer