

## Noch einmal: Neue Beiträge zur Kenntnis des Bernsteins

In den *Acta Praehistorica et Archaeologica* erschienen im Jahrgang 11/12 zwei Mitteilungen aus dem Archäochemischen Labor, die den Widerspruch von C.W. Beck auslösten und der Anlaß zu seiner 50. Publikation waren. In entgegenkommender Weise hat die Redaktion eine Kopie dieser Ausführungen mir zur Kenntnis gegeben, wofür ihr hiermit herzlich gedankt sei. Eine Erwiderung fällt nun in einer Hinsicht schwer: notgedrungen muß ein älterer Forschungsstand diskutiert werden, weil die Bernsteinuntersuchungen im Labor mit Ende 1975 eingestellt wurden und unsere 11. und 12. Mitteilung die erst im Sommer 1978 erfolgte Aufarbeitung des noch vorhandenen experimentellen Materials darstellen. Dankenswerterweise stellte die Redaktion der ‚APA‘ für diese archäometrische Arbeit 1979 Raum bereit. Seitdem sind nun über fünf Jahre vergangen, und somit kann eine Antwort unmöglich ‚up to date‘ sein. C.W. Beck's Kritik bezüglich des Ortes der Publikation zielt vorbei, da keine deutschsprachige archäometrische Zeitschrift zu dieser Zeit bestand. Selbst für die in Oxford erscheinende Reihe ‚Archaeometry‘ wäre dieser Beitrag in einer mit Daten überfrachteten Version, wie C.W. Beck sie wünscht, eine Überforderung gewesen, da auch dort keine Arbeitsvorschriften veröffentlicht werden.

(Nebenbei sei bemerkt, daß die Annahme, ein dialektischer Prozeß seitens der Gemeinschaft der Naturwissenschaftler – was immer das sein mag – entscheide über die Richtigkeit eines individuellen Erkenntnisaktes, ein Irrtum ist. Über das Experiment fällt die Natur diese Entscheidung selbst.)

### I. Bemerkungen zur 11. Mitteilung

In dem C.W. Beck auf die 11. Mitteilung eingeht, führt er aus, er wolle nur zwei methodologische Einwände machen. Was er indes macht, sind keine Einwände zur Forschungsmethode, wie man meinen sollte, sondern er kritisiert, welche Auswahl der Daten zur Publikation getroffen wurde. Dazu noch einmal später.

Zu seinem Einwand (i) fragt sich, wie es möglich sein soll, daß einerseits zu wenig Einzelheiten angegeben wur-

den, „um die Nachprüfung seiner Befunde in anderen Laboratorien zu gestatten“, andererseits aber eben diese Befunde nicht bestätigt werden können – kann man nun nachexperimentieren oder nicht?

Dem globalen Vorwurf, das Nachexperimentieren sei nicht gelungen, läßt sich leider keine konkrete Antwort entgegensetzen. Vielleicht darf man aber daran erinnern, daß die Chemie neben der theoretischen auch ihre handwerkliche Seite hat, die von den Altvordern ‚Experimentierkunst‘ genannt wurde.

Es bleibt festzuhalten, daß außer um die relativ einfachen Versuche wie: die trockene Destillation des Bernsteins zwecks Erlangung des Bernsteinöls, die alkalische Verseifung des Bernsteins sowie die Dehydrierung mittels Selen, stets ein großer Bogen um langwierigere Versuche gemacht wurde, soweit das der jetzt bis 1983 durchgesehenen Literatur zu entnehmen ist. Weder wurden die mühseligen Auftrennungen des alkalisch verseiften Bernsteins, wie sie seinerzeit ganz vorbildlich von L. Schmid<sup>1</sup> in Wien durchgeführt wurden, und wie sie auch in unserem Labor nachgearbeitet wurden, in jüngerer Zeit nachvollzogen, noch wurden die Trennoperationen am schonend mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran (THF) reduzierten Succinin, das dadurch löslich wurde, in anderen Laboratorien durchgeführt, noch wurden nachfolgende gezielte Derivatbildungen erreicht. Unsere Ergebnisse wurden in chemischen Fachorganen publiziert<sup>2</sup> und sind in ihren Ergebnissen von C.W. Beck bislang nicht sonderlich beachtet worden.

Zu seinem Einwand (ii) zitiert man am besten C.W. Beck selbst<sup>3</sup> (1972): „Es wäre besonders wichtig, die Anwesenheit von Isopropylgruppen, die sich mit Dehydrierungsversuchen nicht nachweisen lassen, eindeutig festzustellen.“ Oder<sup>4</sup> (1974): „One crucial point concerns the presence of isopropyl groups in Baltic amber.“ (S. 233).

Es liegt in der Natur der Sache, daß eine wissenschaftlich begründete Antwort auf diese Frage nicht in kurzer Zeit erfolgen kann, vor allem nicht von einem Zweimann-Labor, das andere Hauptaufgaben hat.

Die von C.W. Beck geforderte Antwort auf die Frage

<sup>1</sup> Schmid, L., Erdös, A., Chemische Untersuchung des Bernsteins. *Liebigs Annalen der Chemie* 503, 1933, 269–276; Schmid, L., Tadros, F., Chemische Untersuchung des Bernsteins. *Monatshefte für Chemie* 63, 1933, 210–212; Schmid, L., Körperth, H., Über Bernstein. *Monatshefte für Chemie* 65, 1935, 348–350; Schmid, L., Hosse, W., Über Bernstein. *Monatshefte für Chemie* 72, 1939, 290–302; 311–312; Schmid, L., Vogl, H., Über Bernstein. *Monatshefte für Chemie* 73, 1940, 115–126.

<sup>2</sup> Rottländer, R.C.A., Dehydroabietin durch UV-Bestrahlung von Harzsäuren. *Tetrahedron Letters* 47, 1969, 4127–4128; Rottländer, R.C.A., Bernstein durch Dimerisierung von Abietinsäure. *Tetrahedron Letters* 47, 1969, 4129–4130; Rottländer, R.C.A., Identifizierung von IR-Banden des Succinits und einiger

Derivate. *Tetrahedron Letters* 24, 1970, 2127–2128; Rottländer, R.C.A., Mischer, G., Diabietinsäure durch UV-Bestrahlung von Kolophonium. *Tetrahedron Letters* 17, 1971, 1295–1298; Rottländer, R.C.A., Über die Bildung des Bernsteins und sein chemisches Verhalten. *Deutsche Farbenzeitschrift* 1971, H. 2, 66–69; Rottländer, R.C.A., Die Chemie des Bernsteins. *Chemie in unserer Zeit* 8, 1974, 78–83.

<sup>3</sup> Beck, C.W., Aus der Bernsteinforschung. *Naturwissenschaften* 59, 1972, 294–298.

<sup>4</sup> Beck, C.W., Fellows, C.A., MacKenna, E., Nuclear magnetic resonance spectrometry in archaeology. *Archaeological chemistry. Advances in Chemistry Series* 138, Washington 1974.

nach der Isopropylgruppe ist in der 11. Mitteilung von uns gegeben.

Wieso die Frage nach der Isopropylgruppe eine Schlüsselposition einnehmen konnte, erklärt sich forschungsgeschichtlich: C.W. Beck und J.H. Langenheim publizierten gemeinsam im Jahre 1965 einen Aufsatz, dem man entnehmen könnte, *Hymenea courbaril* sei die Stamm-pflanze des Bernsteins.<sup>5</sup> So versteht es auch Schaar-schmidt,<sup>6</sup> wenn er schreibt: „Dabei hat sich herausge-stellt, daß das fossile Harz fast das gleiche Infrarot-Absorptionsspektrum hat wie das der Leguminose *Hymenea courbaril*. Ähnliche Untersuchungen des baltischen Bernsteins stehen noch aus. Ob wir unsere Vorstellung von eozänen Kiefernwäldern im Gebiet der Ostsee revidieren müssen?“

Im Jahre 1969 erfahren wir dann von J.H. Langenheim<sup>7</sup> (S. 1163), daß sie irgendeine *Araucariaceae* für die wahr-scheinlichste Stamm-pflanze halte. Schon 1965 hatte C.W. Beck wegen der IR-Bande bei  $885\text{ cm}^{-1}$  die Meinung vertreten:<sup>8</sup> „... this suggests a diterpene of the agathic acid type with an exocyclic double band.“ Agathendisäure ist besonders in *Araucariaceae*-Harzen stark vertreten. Sie enthält, und das ist der wesentliche Punkt, wie alle Verbindungen dieser Klasse keine Isopropylgrup-ppe und nur zwei nichtaromatische Ringe. Demgegenüber enthalten alle Verbindungen vom *Abietinsäure*typ die Isopropylgruppe und drei kondensierte nichtaromati-sche Ringe. Da bei Dehydrierungsversuchen an Säuren und Verbindungen des *Agathendisäure*typs (*Labdan*-Typ) der dritte Ring meist leicht geschlossen wird, kann man anhand solcher Versuche nicht unterscheiden, wel-cher der beiden Grundtypen vorgelegen hat. Zur Identi-fizierung bietet sich daher zunächst die Isopropylgruppe an.

Die fossilen Harze der *Araucariaceae* werden meist als *Kopale* bezeichnet. Es gibt sehr junge *Kopale*, aber auch solche, die rund 40 Mio. Jahre alt sind. Es gibt jedoch keine *Kopale*, die *Bernsteinsäure* oder ihr Anhydrid ‚enthalten‘ würden, gleich welchen Alters sie sind. Im Jahre 1972 distanziert sich C.W. Beck vorsichtig von den *Araucariaceae*,<sup>9</sup> nimmt zur Kenntnis, daß die holz-anatomischen Studien schon länger die Gattung *Pinus* ergeben hatten und schlägt als Harzlieferant Verwandte von *Pinus lambertiana* und *Sciadopitys verticillata* vor (S. 295). In seiner 50. Mitteilung schließlich zeigt er völlige Ge-wißheit, daß nur eine *Pinus* vom subgenus *Haploxylo-n* als Harzlieferant in Frage kommen könnte. Von paläobotanischer Seite stellt sich die Situation so dar: Weyland<sup>10</sup> referiert 1964 in der zweiten Auflage die Ansicht Con-ventz', wonach der Bernstein (*Succinit*) das Harz der *Pinus succinifera* sei, die den *Pinus* nahestehende, wobei aber *Picea* nicht mit Sicherheit auszuschließen sei. Gothan ha-be sich dafür ausgesprochen, daß es sich um eine echte

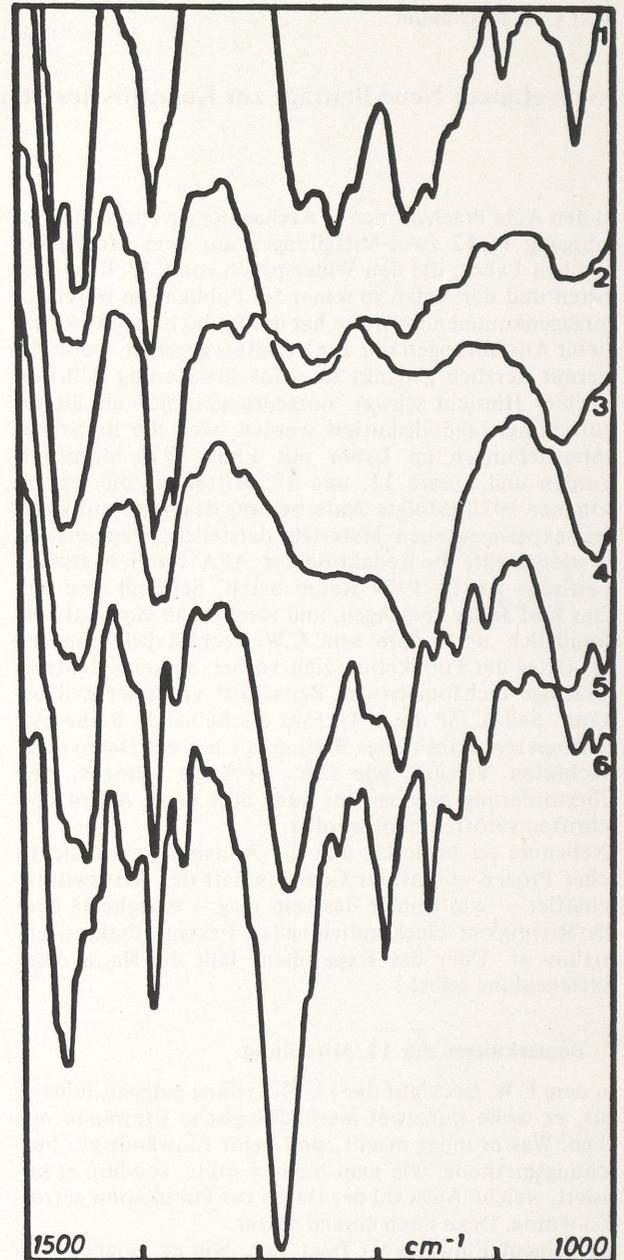


Abb. 1: IR-Spektren im Bereich zwischen  $1500$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$   
 1. Unlöslicher Rückstand des Kopals  
 2. Kopal  
 3. ‚Testbernstein‘ (ohne deutlich sichtbare Carboxylgruppe)  
 4. Bernstein von der Nordsee BN 7; mit ‚baltischer Schulter‘  
 5. Bernstein von der Nordsee BN 4; mit deutlicher Carboxylgruppe  
 6. *Abietinsäure*, chromatographie-rein. Deutlich ist die Doublette bei  $1380$  und  $1360\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

<sup>5</sup> Langenheim, J.H., Beck, C.W., Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber. *Science* 149, 1965, 52–55.

<sup>6</sup> Schaar Schmidt, F., *Paläobotanik* (Mannheim 1968) 11.

<sup>7</sup> Langenheim, J.H., Amber, a botanical inquiry. *Science* 163,

1969, 1157–1169.

<sup>8</sup> s.o. Anm. 5.

<sup>9</sup> s.o. Anm. 3.

<sup>10</sup> Gothan, W., Weyland, H., *Lehrbuch der Paläobotanik*, 2. Aufl. (Berlin 1964) 361.

Kiefer handele. Mägdefrau<sup>11</sup> würdigt 1968 dann die Arbeiten Schuberts und stellt mit ihm fest (S. 393): „Eine Einordnung der Bernsteinkiefer in den Verwandtschaftskreis einer heutigen Pinus-Art aufgrund der Holz-Histologie ist jedoch nicht möglich.“

Leider läßt sich kaum der Eindruck zurückdrängen, daß C.W. Beck unsere 11. Mitteilung nicht aufmerksam genug gelesen hat, sonst hätte er wohl den Passus S. 25, rechte Spalte unten, gefunden, wo steht: „Damit ist gezeigt, daß der nur qualitative Nachweis von Isopropylgruppen in einem fossilen Harz keine eindeutige Entscheidung zwischen gen. Pinus und gen. Araucaria zuläßt.“ Die von uns in der 11. Mitteilung geführte Diskussion ist bemüht, die Isopropylgruppe in ihrer Bedeutung richtig einzuordnen. Die Untersuchung der IR-Banden bei ca. 1385 und ca. 1368  $\text{cm}^{-1}$  ist sinngemäß relativ zum Kopal zu sehen, bei dem eine Bande bei 1383  $\text{cm}^{-1}$  zwar stets stark vertreten, eine Bande im Bereich von 1363 bis 1372  $\text{cm}^{-1}$  jedoch entweder nur sehr schwach vorhanden ist oder (wie beim unlöslichen Rückstand des Kopals) ganz fehlt. Eine Resonanzaufspaltung ist also nicht zu beobachten, obwohl angulare Methylgruppen meist in gleicher Zahl wie bei den Harzsäuren des Abietinsäuretyps vorhanden sind (Abb. 1). Wenn denn D. Hummel, den ich um eine Stellungnahme bat, schreibt: „Es ist zwar ganz und gar nicht unplausibel, aufgrund der Absorptionen im Bereich von 1370  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des Bernsteins das Vorhandensein von Isopropylgruppen anzunehmen; einen unmittelbaren und direkten Beweis kann das IR-Spektrum aber nicht liefern, da unter dem gesamten Absorptionskomplex unzweifelhaft noch weitere Banden liegen, die zu  $\text{CH}_3$ -Gruppen gehören. Nicht vernachlässigt werden sollte, daß auch Methylgruppen im Bereich von etwa 1360  $\text{cm}^{-1}$  absorbieren (wagging) und dadurch für eine zusätzliche Komplikation sorgen. Die Argumentation auf Seite 22 der Arbeit von R. bringt also, trotz aller Akribie, nicht allzuviel.“ – so ist diesem Fachmann auf dem Gebiet der IR-Spektroskopie gewiß nicht zu widersprechen. Hätte man die Ausführungen (11. Mitt., S. 24) genau gelesen, dann hätte man bemerken können, daß auch gar nicht die Ansicht vertreten wurde, im Bernstein befänden sich ebensoviele Isopropylgruppen wie im ursprünglichen Harz, denn es wird ausführlich die Einklappung der Isopropylgruppe diskutiert, wodurch denn eben eine geminale Dimethylgruppe entsteht. Dadurch muß die Bande der Isopropylgruppe im IR-Spektrum geschwächt erscheinen.

Die Verbindungen mit eingeklappter Isopropylgruppe sind immer wieder aus dem Bernstein isoliert worden, was man nur wiederholen kann, und noch 1975 wurde wieder Borneol, Campher und Fenchanol massenspektroskopisch nach gaschromatographischer Abtrennung nachgewiesen.<sup>12</sup> In dieser Richtung aufschlußreich ist unser folgender Versuch: Bernsteinpulver wurde im Extraktor zuerst erschöpfend mit Ethylacetat, dann anschließend noch drei Tage lang mit THF extrahiert und

so wurden 15 g Succinin erhalten. Dieses Succininpulver wurde sodann 30 Tage lang mit gefiltertem UV-Licht bestrahlt und dann erneut 24 Stunden lang mit THF extrahiert. Dabei gingen erneut 400 mg (2,67%) Substanz in Lösung. Sie wurden gaschromatographisch aufgetrennt und ergaben als Hauptkomponente ca. 25 mg (6,25%) Borneol.

Im Jahre 1979 vertreten Mosini, Forcellese und Nicoletti<sup>13</sup> die Ansicht, daß  $\alpha$ -Pinen, Campher, Fenchylalkohol und Isoborneol für Bernstein typisch sind und er so als Pinus-Harz charakterisiert ist. Was nun die Untersuchungen von Gough und Mills betrifft, so haben sie im löslichen Teil des Bernsteins überwiegend Harzsäuren des Abietinsäure- und Isopimarsäuretyps gefunden, was nicht gegen Pinus-Harz spricht (S. 527).<sup>14</sup>

Den an sich bedeutend mehr interessierenden Rest von rund 80% haben sie durch alkalische Verseifung in Lösung gebracht. Schon Schmid indes hat seine Arbeiten, wie er glaubte vorläufig, eingestellt, als er bemerkte, daß die alkalische Hydrolyse Artefakte im chemischen Sinne lieferte. Offenbar kennen Gough und Mills die deutschsprachige Literatur nicht hinreichend, sonst würden sie wohl kaum die Resultate der alkalischen Verseifung für beweisend halten. – Die von ihnen beschriebene milde Verseifung bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden mit 1 n NaOH hat bei unseren wiederholten Überprüfungen nie zur völligen Lösung des Succinins geführt. Folglich ist nur ein leicht verseifbarer Anteil in Lösung gegangen. Er kann nicht für die Gesamtmenge repräsentativ sein; wahrscheinlich ist er als Artefakt zu betrachten. Um die Artefaktbildung bei der alkalischen Hydrolyse zu vermeiden, haben wir die Reduktion mittels  $\text{LiAlH}_4$  in THF unter milden Bedingungen in die Bernsteinforschung eingeführt.

Die anschließende Auftrennung unter Schutzgas ergab stets weniger Einzelfraktionen als Schmid sie erhielt. Wir glauben daher, eine Artefaktbildung vermieden zu haben. Eine Bestätigung sehen wir darin, daß wir aus den Reaktionslösungen nie 1,4-Butandiol isolieren konnten. Läge im Bernstein, wie Gough, Mills, C.W. Beck und andere glauben, ein Bernsteinsäureester vor, so müßte durch die Reduktion aus der Bernsteinsäure freies 1,4-Butandiol entstehen.

Gough und Mills erzeugen zwar eine „succinylation of kauri polymer“, geben aber kein Präparationsverfahren an und im übrigen bleibt es der Phantasie überlassen, inwieweit ‚similar‘ das IR-Spektrum ihres Produkts mit dem des Bernsteins ist. Ein Spektrum wird nicht abgebildet. Da aber im Fingerprintbereich das Bernstein-IR-Spektrum vergleichsweise bandenarm ist, hat dieser ‚succinylierte‘ Kaurikopal nicht die geringste Beweiskraft. (IR-Spektroskopiker wissen übrigens, daß bei Stoffgemischen mit rund 20 Komponenten eine Identifikation ausgeschlossen ist.)

Geht man nun zu den von Thomas<sup>15</sup> und C.W. Beck als letztendlich beweisend angesehenen Dehydrierungsversu-

<sup>11</sup> Mägdefrau, K., Paläobiologie der Pflanzen (Stuttgart 1968) 391–400.

<sup>12</sup> Kotarski, A., Les recherches analytiques sur l'ambre. Studi e ricerche sulla problematica dell'ambra 1, 1975, 349–358.

<sup>13</sup> Mosini, V., Forcellese, M.L., Nicoletti, R., Presence and

origin of volatile terpenes in Succinite. Phytochemistry 19, 1980, 679–680.

<sup>14</sup> Gough, L.J., Mills, J.S., The composition of Succinite (Baltic amber). Nature 239 No. 5374, 1972, 527–528.

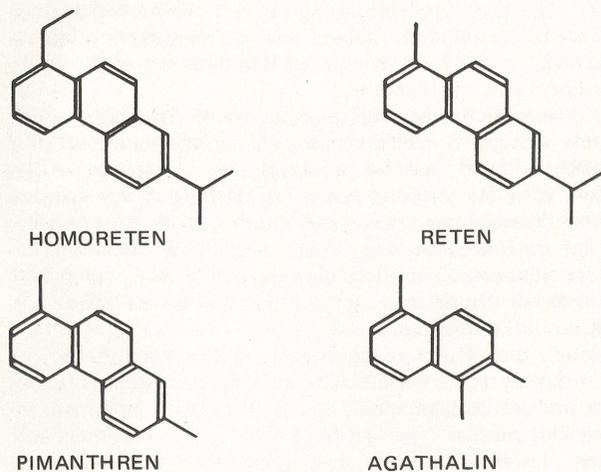
<sup>15</sup> Thomas, B.R., Modern and fossil plant resins. Phytochemical Phylogeny (London 1970) 75.

chen über, so findet man (S. 527/528): "The result suggests an overall resin composition high in labdane units, with lesser amounts of abietanes and pimaranes. This is supported by selenium dehydrogenation results (Table 1) obtained using an empirical correlation between compositions and amounts of typical dehydrogenation products (L.J.G., unpublished work)."<sup>16</sup>

'Unpublished' verdient der Hervorhebung, denn soweit wir unterrichtet sind, steht eine Publikation der Art und Menge der von ihnen erhaltenen Dehydrierungsprodukte noch aus. Auch C.W. Beck bringt in seiner 50. Mitteilung nichts darüber. Während ihn nun stört, daß in unserer 11. Mitteilung die Dehydrierungsprodukte zwar genannt, in ihrer Menge aber nicht beziffert sind, stört ihn offenbar bei Gough und Mills nicht, das weder das eine noch das andere vorliegt. Auch Thomas kann nicht mehr als jene dürftige 'Table 1' zitieren, die eine weitgehende Interpretation von nicht bekanntgegebenen Versuchsergebnissen darstellt.

So also sieht der 'Beweis' aus, den C.W. Beck gegen unsere ausführlichen Versuche und deren Diskussion ins Feld führt.

Es ist allerdings nicht schwierig zu vermuten, welche Dehydrogenierungsprodukte Gough und Mills gefunden haben: es sind die gleichen, die auch wir identifizieren konnten. Wahrscheinlich haben Gough und Mills aber kein Homoretan gefunden, weil es erst nach der Reduktion in größerer Menge entsteht und weil nichts von der Präparation der Vergleichssubstanz berichtet wird.



Neben Reten fanden wir Agathalin und Pimanthren. Letztere sind zwar typische Dehydrogenierungsprodukte der Verbindungen vom Agathendisäuretyp, aber das besagt bei weitem nicht, das sie ausschließlich auf diese Weise entstehen müßten. Reten dagegen ist, wie Homoretan, beweisend für das Gerüst des Abietinsäuretyps.

Durch Crack-Reaktionen bei erhöhter Temperatur können immer kleinere Moleküle aus größeren entstehen. Bei

der Dehydrogenierung von Succinit und Succinin muß man Temperaturen bis knapp unter 400° C anwenden, wodurch primär entstandene größere Dehydrogenierungsprodukte stark fragmentiert werden. So entstehen die in der 11. Mitteilung bereits erwähnten Verbindungen 1,6- und 2,6-Dimethylnaphthalin. Ein quantitatives Verfolgen dieser Fragmentierung ist nahezu unmöglich, weswegen wir uns auf relative Mengenangaben für die größeren Dehydrogenierungsprodukte beschränkt haben. Diese Schwierigkeit dürfte wohl auch der Grund sein, warum wir hierzu nichts Näheres von Gough und Mills erfahren.<sup>17</sup> Soweit ersichtlich, machen sie aber bei der Interpretation ihrer Befunde den Fehler, daß sie beim Bernstein mit seiner hohen erforderlichen Dehydrogenierungstemperatur den gleichen Zersetzungsmechanismus annehmen wie beim Kopal, der bei einer weit tieferen Temperatur (maximal 165° C) bereits flüssig wird.

Es steht also stark zu vermuten, daß sie aus den relativen Anteilen Pimanthren/Agathalin einerseits und Reten andererseits zu ihrem Ansatz (Table 1) kommen.

Steckt schon in den chemischen Überlegungen ein entscheidender Fehler, so noch mehr in der Annahme, ein polymeres Harz habe mehr als 50 000 000 Jahre lang seine chemische Zusammensetzung nicht geändert, trotz mehrfacher geologischer Umlagerung, Sonnenbestrahlung und Oxidation! Von so einem Super-Werkstoff könnten Techniker nur träumen. Offensichtlich aber haben weder Gough noch Mills noch Thomas noch C.W. Beck ein Verständnis für diese unerhörte zeitliche Tiefe. Wäre es anders, so hätte C.W. Beck erkennen müssen, daß auch Pimanthren und erst recht Agathalin als Dehydrogenierungsprodukte einer diagenetisch veränderten Diabietinsäure zu erwarten sind. Daher geht der Vergleich mit den Dehydrogenierungsprodukten des 'Commercial dimerized rosin' (das übrigens kaum 50% des Dimeren zu enthalten pflegt!) völlig fehl.

Table 1

	Labdane	Pimarane	Abietane
Succinite	77	20	2,8%
Commercial dimerized rosin	12	22	66%

Von welchen Stellen des Succiningerüsts die beobachteten Dehydrogenierungsprodukte mit großer Wahrscheinlichkeit herkommen, haben wir in unserer 11. Mitteilung (S. 24) aufgezeigt. Daß der Bernstein laufend einer weiteren Oxidation unterliegt, demnach also einer Veränderung seines inneren Gerüsts, hat C.W. Beck selbst mehrfach beschrieben. Die Konsequenzen für die Dehydrogenierungsreaktionen zieht er aber nicht!

Von einer kritischen Stellungnahme, wie C.W. Beck sie versucht, hätte man sich gewünscht, daß sie näher auf die Sachprobleme, etwa die zehn Punkte (S. 26) eingehen würde, die den Unterschied zwischen Kopal und

mender Alterung abnimmt, daß sie z.B. nach 6 Monaten Lagerung im Dunkeln bei -20° C auf -1,12° sinkt, und daß das Handelsprodukt sogar +9,15° aufweist, daß also die optische Rotation keinen Beitrag leisten kann, wurde leider nicht beantwortet.

<sup>16</sup> s.o. Anm. 14.

<sup>17</sup> Ein am 21.5.1974 an Herrn Dr. J.S. Mills gerichtetes Schreiben, in dem dargelegt wurde, daß nur ganz reine Abietinsäure (Fp 175° C) eine starke Linksdrehung aufweist, die mit zuneh-

Bernstein eingehend behandeln. Die globalen Vorwürfe jedoch: „Durch überspitzte Fragestellung, willkürliche Bestandsaufnahme und gezielte Auswertung legt Rottländers 11. Mitteilung Schlußfolgerungen vor, die weder Beweiskraft haben noch zum gegenwärtigen Stand der Bernsteinforschung Neues beitragen.“ – sind weit davon entfernt, diesen Ausführungen gerecht zu werden. Für den weiteren Vorwurf in seiner englischen Zusammenfassung, die Ausführungen seien „methodologically unsound“ ist C.W. Beck den Beweis in vollem Umfang schuldig geblieben.

## II. Bemerkungen zur 12. Mitteilung

Die zwölfte Mitteilung befaßt sich mit Massenspektren. In der Überschrift bereits ist festgehalten, daß die Zuordnung der Massenzahlen versuchsweise erfolgt ist, d.h., daß nicht der Anspruch erhoben worden ist, jede Massenzahl zutreffend zugeordnet zu haben. Wie auch im Text ausgeführt, schien diese Einschränkung schon deshalb angebracht, weil die Massenzahlen in den Spektren auf ganze Einheiten gerundet sind. Vielleicht hätte C.W. Beck sich daran erinnern sollen, ehe er seinen Beitrag formulierte.

Es soll deshalb hier versucht werden, den wesentlichen Gedankengang gestrafft darzustellen, damit einsichtig wird, wie sehr die Einwände von C.W. Beck am Kern der Sache vorbeizielten.

- 1) Aus Abietinsäure entsteht durch Dimerisierung Diabetinsäure.
- 2) Von der Diabetinsäure ist das IR-Spektrum und Massenspektrum bekannt. Das Massenspektrum zeigt die Masse 604.
- 3) Die Bernsteinprobe mit der Bezeichnung BN 4 ist über ihr IR-Spektrum als hauptsächlich aus Diabetinsäure bestehend erkannt. Ihr Elektronenstoß-Massenspektrum ist bekannt.
- 4) Elektronenstoß-Massenspektren von authentischen Gedanitproben, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, zeigen das gleiche Muster und die gleichen Intensitäten wie die Probe BN 4. Sie ist somit Gedanit.
- 5) Gedanit stammt von derselben Pflanze wie der ‚normale‘, d.h. zahlenmäßig am stärksten vertretene baltische Bernstein, der sogenannte Succinit.
- 6) Der normale baltische Bernstein, der Succinit, enthält als mengenmäßig am stärksten vertretene Stammsubstanz dimere Abietinsäure; sie ist die Ursache des Massenpeaks bei 604.

### Kommentar

zu 1) Diabetinsäure entsteht sowohl protonenkatalysiert als auch durch Bestrahlung von Kolophonium mit UV-Licht.<sup>18</sup>

zu 2) Das IR-Spektrum der Diabetinsäure weist über 20

scharfe Banden auf, über die sie identifiziert werden kann. Es ist für die anstehende Diskussion unerheblich, ob ein Isomergemisch vorliegt, weil hierdurch die Masse 604 nicht tangiert wird.

zu 3) Die Bernsteinprobe BN 4 zeigt im IR-Spektrum mehr als 20 scharfe Banden, deren Lage mit denen der Diabetinsäure übereinstimmt.<sup>19</sup> (S. 44) C.W. Beck hat selbst eingeräumt<sup>20</sup> (S. 296), „daß an der botanischen Herkunft dieser Probe nicht gezweifelt werden kann.“

zu 4) Schon das IR-Spektrum von BN 4 ist demjenigen eines typischen Gedanits (wir haben eine Anzahl Proben) sehr ähnlich, doch findet beim Gedanit wegen zunehmender Diagenese bereits eine Überlagerung von Banden statt, so daß diese anfangen, breit und unscharf zu werden. Daher ist die Zuverlässigkeit der Zuordnung eingeschränkt. Das Massenspektrum aber beseitigt alle Zweifel daran, daß die Probe BN 4 Gedanit ist. Auch der Fundort an der Nordsee gibt zu keinen Zweifeln Anlaß.

zu 5) Schubert, der in der Nachfolge von Conwentz wohl beste Kenner der Holzinkluden, hat ganz eindeutig den Gedanit als zur selben Stammpflanze gehörig wie den eigentlichen Succinit erkannt. Diesen Zusammenhang bestätigen die Massenspektren auch nach der Auffassung von Mischer und Dötsch,<sup>21</sup> den besten Kennern der Massenspektren des Bernsteins.

zu 6) Wenn nun die Masse 604 im Massenspektrum der dimeren Abietinsäure Diabetinsäure repräsentiert, extrahierter BN 4 einerseits hauptsächlich Diabetinsäure ist und andererseits Gedanit, und wenn nun Gedanit und Succinit aus dem Harz derselben Stammpflanze entstanden sind, was kann dann die Masse 604 im Massenspektrum eines Succinits anderes belegen als eben Diabetinsäure?

Savkevich<sup>22</sup> hat betont, daß die Gedanite verschiedene Diagenesegrade in einer lückenlosen Reihe bis zum Succinit hin repräsentieren. Nur hat offenbar die zwischen geschobene Behandlung von Dymex, Testberstein und Kolophonium Verwirrung ausgelöst. Damit erweist sich der von C.W. Beck geäußerte Vorwurf des Zirkelschlusses als haltlos.

Die Verwirrung wird auch dadurch bestätigt, daß C.W. Beck behauptet, es sei die sprichwörtliche Katze im Sack gekauft worden, womit er sagen will, mit einer Ausnahme seien die Massenspektren von Substanzen gemacht worden, die unbekannt seien. Er übersieht dabei, das neben der monomeren Abietinsäure noch die Diabetinsäure (abgesehen von der Lage der beiden Doppelbindungen), das Kolophonium, Dymex als Mischung von diesen beiden und der Bernstein BN 4 als nur teilweise diagenetisch verändertes Produkt durchaus bekannt sind. Wo die diagenetischen Veränderungen ansetzen, haben wir an Harzsäuren desselben Typs gezeigt.<sup>23</sup>

Außerdem sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß zu den oben durchgeführten Überlegungen eine Identifizierung der einzelnen Fragmentierungsprodukte gar nicht

<sup>18</sup> vgl. Rottländer, *Tetrahedron Letters* 47, 1969, 4129–4130.

<sup>19</sup> Rottländer, R.C.A., *The formation of amber from pinus resin. Archaeometry* 12/1, 1970, 35–53.

<sup>20</sup> s.o. Anm. 3.

<sup>21</sup> Dötsch, W., *Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysemethoden. Diplomarbeit Mainz 1972.*

<sup>22</sup> Savkevich, S.S., *Hardness and brittleness of Baltic amber. Mineral. Sb.* 21, No. 2, 1967, 198–204 (in Russisch; *AATA* 7-1673, 1969).

<sup>23</sup> s.o. Anm. 1. Rottländer, *Tetrahedron Letters* 47, 1969, 4127–28.

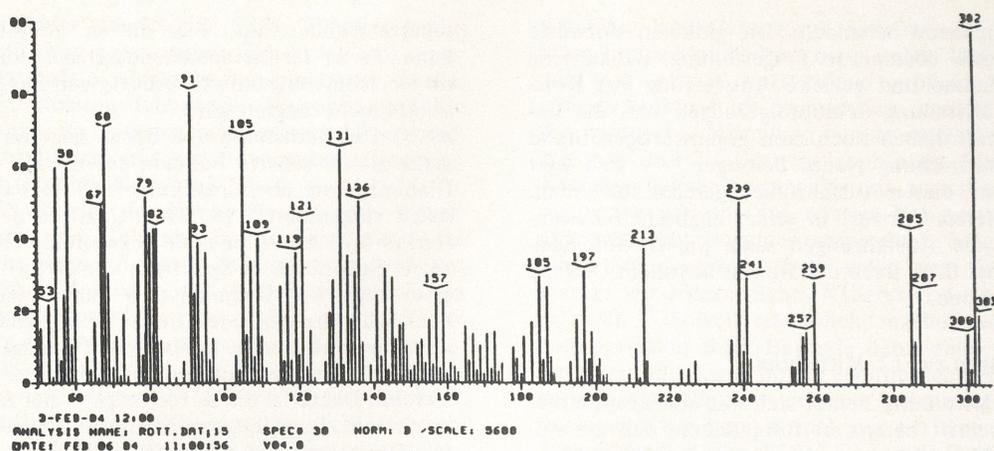


Abb. 2: Elektronenstoßspektrum einer Abietinsäure.

benötigt wird; sie war nebenher versucht worden. Die Masse 604 im Succinit muß deswegen Diabietinsäure sein, weil sie es auch im BN 4 ist.

Wenn man schon das Bild von der Katze im Sack aufrecht erhalten will, könnte es sich höchstens auf den Succinit selbst beziehen. Aber gerade da waren ja die einzelnen Molekülfragmente jeweils mit denen des BN 4 verglichen worden, den ja C.W. Beck ausdrücklich als Pinusharz anerkennt. Der Vergleich war nach Art des Fingerprints durchgeführt, wie es C.W. Beck in seiner 50. Mitteilung fordert. Außerdem spielte bei diesem Vergleich die Masse 604 nicht die geringste Rolle! Wenn also C.W. Beck, obwohl kein Botaniker, den Angaben von Schubert nicht traut – was könnte er hier denn noch einzuwenden haben? M.W. hat sich K. Schubert übrigens nie darüber ausgelassen, ob *Pinus succinifera* zum Subgenus *haploxylon* oder *diploxylon* gehört.

Nachdem der Hauptgedankengang klargelegt ist, kann nun auf C.W. Becks Einwände im einzelnen eingegangen werden. Er bemängelt, daß das Massenspektrum der Abietinsäure nicht abgebildet sei. Deshalb wurde ein neues Elektronenstoß-Massenspektrum angefertigt,<sup>24</sup> und zwar von der gleichen handelsüblichen Qualität, wie sie seinerzeit von Mischer untersucht worden war. Die Reinheit wird vom Hersteller mit 97% angegeben. Die apparativen Bedingungen bei der Aufnahme des Spektrums waren 200° C und 70 eV. Die Fragmentierung ist weniger intensiv als bei den beiden zunächst vorliegenden Massenspektren aus der Literatur und von G. Mischer.

Das neue Massenspektrum ließ sofort erkennen, daß der Kritikpunkt (i) von C.W. Beck zu Recht besteht, nämlich, daß die Masse *m/e* 303 ausschließlich der <sup>13</sup>C-bedingte (*M* + 1)-peak ist, ohne Überlagerung von einem (*M*-1)-peak einer Dihydroabietinsäure.

Weiter ergab sich, und das betrifft C.W. Becks Punkt (ii), daß die Masse *m/e* 239 auftritt, und nicht *m/e* 238, wie dem Spektrum von G. Mischer zu entnehmen war. Der

*m/e* 239-peak ist zwanglos dadurch zu erklären, daß aus Dehydroabietinsäure (vgl. *m/e* 300; Abietinsäure disproportioniert immer schon innerhalb kurzer Zeit, weswegen sich auch Dihydroabietinsäure neben der Dehydroabietinsäure gebildet haben muß.) CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> abgespalten worden ist. Der zur Abietinsäure gehörende peak 241 ist auch vorhanden. Die Abspaltung von Ameisensäure ist gegenüber der Abspaltung von CO<sub>2</sub> bei gleichzeitiger Dehydrierung bevorzugt. In einem Versuch, bei dem wir technisch-reine Abietinsäure mit UV-Licht bestrahlten, war das Verhältnis der gebildeten Moleküle CO (+ H<sub>2</sub>O) + HCOOH zu CO<sub>2</sub> wie etwa 50:1. Wie wir nachgewiesen haben, bleibt bei dieser Reaktion eine exocyclische Doppelbindung zurück.<sup>25</sup>

Indes scheint es wenig wahrscheinlich, daß bei der Fragmentierung in deutlicher Menge C<sub>18</sub>H<sub>22</sub> entstehen sollte. Gleichzeitig mit der Decarboxylierung müßte die angulare Methylgruppe abgespalten werden und eine sehr weitgehende Dehydrierung stattfinden, während der Rest des Moleküls intakt bliebe. Das ist auch auf dem Hintergrund der Ergebnisse von Sircar et al.<sup>26</sup> wenig wahrscheinlich.

Zum nächsten Punkt (iii) C.W. Becks ist festzustellen, daß das neue Massenspektrum als relativ stärksten peak der betreffenden Gruppe *m/e* 257 zeigt. Diese Masse erklärt sich zwanglos als Abspaltung von -COOH, also der Säuregruppe, aus der Abietinsäure. (Vgl. dazu auch unsere Bemerkungen zu C.W. Becks Punkt (ii)). Wie oben schon kurz bemerkt, bildet Abietinsäure innerhalb weniger Tage bereits wieder Nebenprodukte aus, auch wenn sie chromatographie-rein erhalten worden war. Die Nebenprodukte lassen sich mittels Dünnschichtchromatographie nachweisen.

Zu Punkt (iv) ist zu bemerken, daß bei der Fragmentierung eines Moleküls nicht irgendwelche beliebigen Fragmente entstehen, die dann in unkontrollierter Weise miteinander reagieren. Vielmehr bleiben mehr oder minder große Bruchstücke des Moleküls erhalten und die Re-

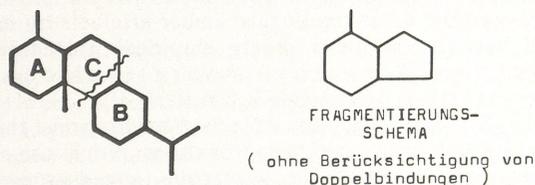
<sup>24</sup> Professor E. Bayer, Tübingen, sei hiermit für sein Entgegenkommen gedankt.

<sup>25</sup> Vgl. dazu Anmerkung 19 und 11. Mitteilung S. 24 und 26.

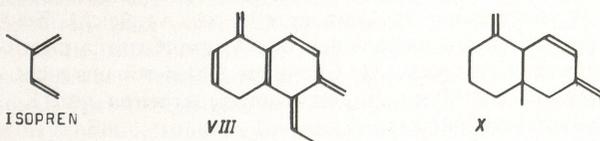
<sup>26</sup> Sircar, J.C., Fisher, G.S., Photochemical reactions of resin acids. *Journal of Organic Chemistry* 34, 1969, 406.

kombinationen sind in der Regel auf bestimmte Fragmente beschränkt. Wenn man dies in Rechnung stellt und berücksichtigt, daß die Struktur der Abietinsäure bekannt ist, kann man sich kaum dazu herbeilassen, m/e 131 als aus zwei kondensierten Sechsringen aufgebaut zu interpretieren.

Wie nämlich der Folge der Bruchstücke m/e 91, 105 und 119 mit abnehmender Intensität zu entnehmen ist, wird der Ring C der Abietinsäure aufgespalten, Ring B wird aromatisiert und Ring A bildet m/e 131. Die Masse m/e 133 ist schwächer vertreten als m/e 119, wie das für eine zunehmende Kettenlänge der oben aufgeführten Reihe zu erwarten steht.<sup>27</sup> (S. 92)



D.O. Hummel, Köln, hat freundlicherweise auf einige Druckfehler in den Formeln aufmerksam gemacht. Die drittletzte Formel auf S. 29 sollte Isopren sein. Ebenso stimmt die Formel S. 32, Nr. VII nicht: Es fehlt eine Doppelbindung und die Nummer der Formel müßte VIII sein. Schließlich fehlt eine Doppelbindung in Formel X noch einmal an der gleichen Stelle.



Angesichts der Kritik der versuchten Deutung der Massenspektren bleibt festzuhalten, daß durch die Fehldeutung der Massenzahl m/e 303 nicht die gesamte Betrachtung der Massenspektren tangiert wird. Nicht einmal die Deutung des Massenspektrums der Abietinsäure ist dadurch völlig hinfällig. Die Betrachtung der Massenspektren war durchgeführt worden, um zu untersuchen, inwieweit Bernsteinspektren Ähnlichkeiten mit solchen des Kopal haben, weil der Kopal reich an Verbindungen vom Labdan-Typ ist. H.J. Eichhoff und Mitarbeiter<sup>28</sup> haben schon 1972 auf die großen Unterschiede aufmerksam gemacht. Sie ergeben sich nicht nur aus diesen Spektren, sondern auch aus den Fragmenten, die in den Massenspektren von Dimethylagath und MethylDaniellat, zwei Verbindungen vom Labdan-Typ, auftreten.<sup>29</sup> (S. 614).

<sup>27</sup> Budzikiewicz, H., Massenspektrometrie (Weinheim 1972) 92.

<sup>28</sup> Eichhoff, H.J., Mischer, G., Massenspektrometrische und emissionspektroskopische Untersuchungen an Bernstein zur Herkunftsbestimmung. Zeitschrift für Naturforschung 27a H. 4, 1972, 380–386.

<sup>29</sup> Thomas, B.R., Kauri resins – modern and fossil. Organic geochemistry (Berlin 1969) 599–618.

<sup>30</sup> s.o. Anm. 14.

<sup>31</sup> Nicoletti, R., Researches on the chemical constitution of am-

Gough und Mills<sup>30</sup> sind in ihrer Publikation gezwungen, dem Bernstein wegen des hohen Zersetzungsschmelzpunktes einen höheren Vernetzungsgrad zuzuschreiben: “. . . and we propose a similar constitution for the amber polymer though more extensively cross-linked and with the hydroxyl groups partly acylated with succinic acid . . .”.

Die Massenspektren zeigen nun, daß über ca. m/e 620 die Intensitäten drastisch zurückgehen, was auf ein Dimeres hinweist (vgl. 11. Mitteilung, S. 26, Punkt 4). Dieser Befund wird durch einen Versuch von uns gestützt: Wir haben am schon mehrfach beschriebenen Reduktionsprodukt von Succinin (LiAlH<sub>4</sub> in THF) eine Molekulargewichtsbestimmung durch isotherme Destillation durchgeführt und erhielten ein mittleres MG von etwas unter 600. Natürlich ist eine solche Bestimmung nicht sehr genau. Sie zeigt aber, daß im Bernstein Moleküle im Bereich des Dimeren der Abietinsäure vorliegen und keine noch höher vernetzten Moleküle vom Labdan-Typ, denn die Reduktion löst keine C-C-Bindungen. Sie können nicht einmal in der Größenordnung von Zweidritteln vorhanden sein, wie dies C.W. Beck bei seiner Diskussion Diploxylon/Haploxylon behauptet, denn die Dimeren vom Labdan-Typ, die aus dem Kopal bekannt sind, haben einen rund 150° C tieferen Schmelzpunkt als das reduzierte Succinin.

Es bleibt ein Wort darüber zu sagen, inwieweit sich die 11. und 12. Mitteilung gegen die Auffassung „von wohl fast allen anderen Bernsteinforschern“ richtet, wie C.W. Beck das behauptet. Die Literatur vermittelt einen gegenteiligen Eindruck: R. Nicoletti<sup>31</sup> (S. 177) schreibt: “The work of Rottländer has given an important contribution to the knowledge of the chemical composition of amber.”

V. Mosini et al.<sup>32</sup> (S. 679) schreiben: “ingenious hypotheses have been formulated along this line (3) . . .” Unter der Fußnote (3) findet sich die Publikation von R.C.A.R. in Archaeometry.

Über C.W. Becks Arbeiten kann man der Literatur entnehmen:

H. Masicka:<sup>33</sup> (Abstract in AATA 17–828) “Both, earlier chemical and mineralogical examinations, and modern physical methods, based on the interpretation of spectra in infra-red radiation and on the electronic and proton resonance, do not permit a definition of the source of the amber’s origin.” ‘Proton resonance’ bezieht sich auf den NMR-Nachweis von p-Cymen im Produkt der Crack-Destillation des Bernsteins, wie von C.W. Beck publiziert.

S.S. Savkevich<sup>34</sup> (S. 1): “Although these conclusions rely on a fairly wide range of material and the assignment of the IR spectra to ‘Baltic’ amber was made by computer (Beck et al., 1971), we are unable to accept

ber. Studi e ricerche sulla problematica dell’ambra I, 1975, 177–180.

<sup>32</sup> s.o. Anm. 13.

<sup>33</sup> Masicka, H., Review of some of the more important methods of examining amber. Pomorania Antiqua 6, 1975, 355–373, in Polnisch. (Vgl. AATA 17–828, 1980).

<sup>34</sup> Savkevich, S.S., Physical methods used to determine the geological origin of amber and other fossil resins; some critical remarks. Phys. Chem. Minerals 7, 1981, 1–4.

them because they are based on a series of misleading concepts.”

### III. Die Oxidation des Bernsteins

C.W. Beck meint in seiner 50. Mitteilung, die in unserer 11. und 12. Mitteilung angestellten Erörterungen seien glücklicherweise ohne archäologischen Belang. Hier soll nun ganz deutlich gemacht werden, daß sie es doch sind, und daß sie C.W. Beck's ‚Methode‘ der Herkunftsermittlung zweifelhaft erscheinen lassen. Zunächst sei zitiert, was er selbst zu seiner ‚Methode‘ sagt, damit offenbar wird, daß seine Worte mehr verschleiern als darlegen.

1965<sup>35</sup> (S. 272/274). „Happily, the first result has been to discover in the infrared spectra of whole Baltic amber an absorption band which is highly characteristic, and which we have not found in any of the non-Baltic fossil resins tested so far.”

1966<sup>36</sup> (S. 204): „By recording the infrared spectra of a large number of fossil resins from every known deposit, we have found that Baltic amber has a distinctive absorption pattern in the region between 8 and 9 microns.”

1967<sup>37</sup> (S. 456). „It was found that the infrared absorption spectra of Baltic amber show a unique pattern in the range of 9 to 10 microns. Other fossil resins which may have been used to fashion artifacts in prehistoric times (. . .) give a variety of absorption patterns over the same range . . .”

1968<sup>38</sup> (S. 11): „The slope of the absorption in this range is the most useful criterion for the recognition of Baltic amber. . .”

1969<sup>39</sup> (S. 248): „Die Spektren des Baltischen Bernsteins, und nur die des baltischen Bernsteins, zeigen einen höchst charakteristischen Verlauf im Bereich von 8 bis 9  $\mu$  (1250–1100  $\text{cm}^{-1}$ ), der die eindeutige Unterscheidung von allen anderen Fossilharzen ermöglicht.“

ebenda (S. 249): „. . . es verbleibt aber dennoch die jetzt auf etwa 1600 Spektren gestützte empirische Tatsache, daß keines der nichtbaltischen Fossilharze Europas, auch wenn es Bernsteinsäure enthalten mag (Sperrung: R.C.A.R.), ein Ultrarotspektrum liefert, das mit dem des baltischen Bernsteins verwechselt werden könnte.“

ebenda (S. 249, 2. Spalte): „Wir dürfen also feststellen, daß der baltische Bernstein anhand seines Ultrarotspektrums einwandfrei erkannt werden kann.“

1970<sup>40</sup> (S. 9): „It soon became apparent that Baltic amber is distinguishable from all other European varieties by a characteristic spectral pattern between 8 and 9 microns . . .”

1972<sup>41</sup> (S. 296): „Indessen hat uns die Infrarotspektroskopie des Bernsteins in einer anderen Richtung zu ei-

nem Fortschritt verholfen. (. . .) Die IR-Esterbanden, die mit nur 2 mg Bernstein erhalten werden können, gestatten es dagegen, den Succinit zu erkennen. Nur im baltischen Bernstein hat die Esterbande die charakteristische Form, die schon im Spektrum von Hummel und Moenke erkennbar ist: eine breite, im Idealfall völlig horizontale Absorptions-Schulter zwischen 8,0 und 8,5  $\mu\text{m}$  (1250–1180  $\text{cm}^{-1}$ ) geht in ein Absorptionsmaximum bei 8,7  $\mu\text{m}$  (1150  $\text{cm}^{-1}$ ) über . . .“

1974<sup>42</sup> (S. 171): „It is only fair to acknowledge that the validity and usefulness of the spectroscopic provenance analysis of amber has been questioned in the recent literature. Cavils about the methodological validity<sup>51</sup> can only be met by pointing out once more that the provenance analysis of archaeological amber artefacts by infrared spectroscopy is a purely empirical procedure, unburdened by any theoretical considerations.” (Sperrung R.C.A.R.)

1978<sup>43</sup> (S. 343): „The only objection made against this method arises from a confusion of the empirical use of amber spectra in which the spectra are treated as mere ‘fingerprints’, and the more difficult interpretation of the spectra which may reflect a priori convictions about the botanical origin of amber (Rottländer, 1970). The only point to be made here is that the provenance analysis of archaeological amber artifacts is a statistically sound procedure . . .”

Obwohl unsererseits der wunde Punkt in der Argumentation von C.W. Beck nicht mehr behandelt worden war, nimmt die Schärfe seiner Formulierungen zu. Auf unserer Seite herrschte allerdings nie Konfusion darüber, daß C.W. Beck seine Spektren unreflektiert vergleicht. Zudem weisen wir entschieden den Vorwurf von ‚a priori convictions‘ zurück. Als Chemiker fühlen wir uns nicht berufen, die allgemein anerkannten Arbeiten von K. Schubert zu kritisieren.

Vorweg sei festgestellt, daß wir nicht bezweifeln, daß C.W. Beck mit seinem Computer-Programm mit 97% Sicherheit die Bernsteinproben mit gleichem Spektrum aussortieren kann. Es heißt aber Sand in die Augen streuen, wenn man so tut, als ob diese 97% Sicherheit die Sicherheit der Zuweisung der geologischen Herkunft wäre. Genau hier liegt nämlich der grundlegende Fehler in der Methode von C.W. Beck.

Wenn man einen empirischen Zusammenhang postuliert, muß man beweisen, daß es sich nicht um einen scheinbaren Zusammenhang handelt. Dieser Beweis ist aber C.W. Beck nie gelungen. Er konnte nie zeigen, daß Bernsteine anderer Provenienz als der baltischen trotz stattgehabter Oxidation einen anderen Kurvenverlauf im IR-Spektrum zeigen als die baltischen Bernsteine. Er hat beispielsweise

<sup>35</sup> Beck, C.W., The origin of the amber found at Gough's Cave, Cheddar, Somerset. Proceedings, University of Bristol Spelaeological Society 10, 1965, 272–274.

<sup>36</sup> Beck, C.W., Analysis and provenance of Minoan and Mycenaean amber I. Greek, Roman and Byzantine Studies 7, 1966, 191–211.

<sup>37</sup> Beck, C.W., The provenance of Mycenaean amber. Yearbook of the American Philosophical Society for 1967, 456–458.

<sup>38</sup> Beck, C.W., Analysis and Provenance of Minoan and Mycenaean Amber, II. Tiryns. Greek, Roman and Byzantine Studies 9, 1968, 5–19.

<sup>39</sup> Beck, C.W., Dušek, M., Die Herkunft des Bernsteins vom thrakischen Gräberfeld von Chotin. Slovenská Archeológia 17, 1969, 247–258.

<sup>40</sup> Beck, C.W., Amber in Archaeology. Archaeology 23, 1970, 7–11.

<sup>41</sup> s.o. Anm. 3.

<sup>42</sup> Beck, C.W., Amber in the Mycenaean world. The Annual of the British School of Archaeology at Athens 69, 1974, 145–172.

<sup>43</sup> Beck, C.W. et al., The chemical identification of Baltic amber at the Celtic oppidum Staré Hradisko in Moravia. Journal of Archaeological Science 5, 1978, 343–354.

nie einen Rumänit vorweisen können, der zwar Bernsteinsäureanhydrid in Mengen über 3% ergibt, aber im IR-Spektrum die baltische Schulter nicht hat. C.W. Beck vergleicht immer relativ jung geborgene kretazische Bernsteine von primärer Lagerstätte mit solchen Bernsteinen, die sich in geologisch späteren Sedimenten auf mindestens sekundärer Lagerstätte gefunden haben. Um mit C.W. Beck's eigenen Worten zu reden, ist seine Empirik "unburdened by any theoretical considerations".<sup>44</sup>

Der tatsächliche Zusammenhang der Dinge ist nachweislich ein anderer, und darum hätte sich C.W. Beck spätestens seit dem Erscheinen unserer Publikation in Archäometrie im Jahre 1970 bekümmern müssen. Der Klarheit wegen seien die Fakten noch einmal zusammengestellt:

In der Dissertation (Rottländer, Köln 1973) wurde dargelegt, daß nur der kretazische Bernstein fast allgemein und wenig alttertiärer Bernstein sich noch auf der primären Lagerstätte befindet. Weitere Untersuchungen zusammen mit G. Mischer und E. Dötsch zeigten, daß nur dieser Bernstein im IR-Spektrum eine dominierende Bande für eine freie Säurefunktion hat, während Esterbanden entweder überdeckt oder nicht vorhanden sind und daß im Feldionisations-Massenspektrum dieser Bernsteine von primärer Lagerstätte die Masse m/e 100 resp. 101 fehlt und daß Bernsteine dieser Art bei der trockenen Destillation zwar Ameisensäure aber kein Bernsteinsäureanhydrid ergeben. Diese Befunde wurden zusammenfassend 1974 in einem chemischen Fachorgan publiziert.<sup>45</sup>

In einer neuen Arbeit hat 1982 S.S. Savkevich unsere Kenntnisse über kretazische Bernsteine und deren IR-Spektren ganz wesentlich erweitert.<sup>46</sup> Sie haben meistens die baltische Schulter nicht. Dagegen stammen alle geologischen Bernsteinfunde, die eine baltische Schulter im IR-Spektrum zeigen, bei trockener Destillation keine Ameisensäure, sondern Bernsteinsäureanhydrid ergeben und die im Feldionisations-Massenspektrum einen deutlichen peak bei m/e 100 oder 101 haben, immer von mindestens sekundärer Lagerstätte.

S.S. Savkevich<sup>47</sup> betont ausdrücklich, in den Karpaten sei ein dem Succinit ähnlicher Bernstein gefunden worden (S. 117). Er beweist dies mit dem IR-Spektrum. Bereits 1981 publiziert er 13 IR-Spektren mit 'baltischer' Schulter, die nicht aus dem Baltikum (latu sensu) stammen (S. 3).<sup>48</sup>

W.J. Gies (1907)<sup>49</sup> findet in den USA einen Bernstein, der bei trockener Destillation Bernsteinsäureanhydrid ergibt. Rumänit ist dafür bekannt, daß er ebenfalls, wenn vielleicht auch weniger als Succinit, Bernsteinsäureanhydrid ergibt. Sein typisches, von H.J. Eichhoff und G. Mischer<sup>50</sup> veröffentlichtes Spektrum (S. 383, Abb. 8) zeigt die Masse m/e 101 mit 85% relativer Intensität.

C.W. Beck behauptet, sein Verfahren sei empirisch. Die Empirie belegt, wie oben angeführt, daß Bernsteine von

überall auf der Welt, die heute noch auf primärer Lagerstätte angetroffen werden, d.h. durch die Einsedimentation vor vielen Einflüssen geschützt waren, die baltische Schulter nicht ergeben, und daß Bernsteine von überall auf der Welt, die nicht mehr auf ihrer primären Lagerstätte liegen, d.h. durch geologische Veränderungen transportiert und den Umwelteinflüssen ausgesetzt waren, die baltische Schulter zeigen, weil sie oxidiert sind.

Diesem Dilemma entzieht sich C.W. Beck durch einen verbalen Kunstgriff: Bernsteine, die zwar im Baltikum gefunden werden, jedoch, weil sie nicht oxidiert sind, die baltische Schulter nicht ergeben und somit auch bei der trockenen Destillation kein Bernsteinsäureanhydrid sondern Ameisensäure, nämlich die Sorten Gedanit, Glessit, Krantzit, Beckerit, Stantienit usw. nennt er einfach 'Retinite'<sup>51</sup> (S. 351), jedoch alles, was die baltische Schulter zeigt und trocken destilliert Bernsteinsäureanhydrid ergibt, nennt er Succinit – ungeachtet der Herkunft.

Nun kann man gewiß so verfahren, doch dann bedeuten die Worte 'Retinit' und 'Succinit' Materialqualitäten wie Gneis oder Granit oder Kalk, und das besagt nicht das geringste über die geologische Herkunft der Proben. In diesem Sinne verfährt ganz konsequent S.S. Savkevich, der als Mineraloge eine eindeutige Materialansprache erwartet und sich völlig bewußt ist, daß die genannten Qualitäten der fossilen Harze durch geologisch bedingte Diagenesen umgewandelt werden können. S.S. Savkevich betrachtet 'Retinit', 'Succinit', 'Rumänit' usw. durchaus nicht als Herkunftsbezeichnungen.

Der Mensch des Neolithikums und der Bronzezeit sammelte und verhandelte – falls er es tat – das, was er fand. Es ist Aufgabe der Archäometrie, möglichst herauszufinden, was wirklich von der Ostsee her verhandelt wurde. Die IR-Spektroskopie ist dazu nicht in der Lage, wohl aber die Feldionisations-Massenspektrometrie, weil die Oxidation, solange sie nicht zu weit vorgeschritten ist, das Grundmuster des Spektrums nicht verändert, so daß Gedanit und Succinit das gleiche Grundmuster zeigen. – C.W. Beck beweist mit seinen über 7 000 Spektren, die der Computer mit 97% Sicherheit sortiert, nichts anderes, als daß der Succinit des baltischen Vorkommens ebenso oxidiert ist wie die überwiegende Zahl der archäologischen Funde. Daß diese so weitgehend oxidiert sind, erstaunt nicht weiter, da Bernsteinartefakte erst lange an Licht und Luft getragen werden, ehe sie, manchmal lange Zeit unvollkommen, eingesedimentiert werden.

Nachdem nachstehend zunächst noch einmal der Beweis für den Zusammenhang: Oxidation – Bernsteinsäureanhydridbildung möglichst klar dargelegt wird (1), soll gezeigt werden, wie C.W. Beck's Untersuchungen den unwilligen Beweis dafür liefern, daß die 'baltische Schulter' nichts als das Korrelat zur Disposition der Bernsteinsäureanhydridbildung ist (2).

<sup>44</sup> s.o. Anm. 42.

<sup>45</sup> s. Rottländer, R.C.A., Chemie in unserer Zeit 8, 1974, 78–83.

<sup>46</sup> Savkevich, S.S., Neues zur Mineralogie der fossilen Harze. Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft 128, 1981/82, 112–122.

<sup>47</sup> Ebenda.

<sup>48</sup> s.o. Anm. 34.

<sup>49</sup> Gies, W.J., Some chemical notes on specimens of American amber. Science 25, 1907, 462.

<sup>50</sup> s.o. Anm. 28.

<sup>51</sup> s.o. Anm. 43.

(1) Sowohl von O. Helm<sup>52</sup> als auch von A. Hedinger<sup>53</sup> ist festgestellt worden, daß die der Atmosphäre exponierten Teile eines Bernsteinstücks mehr Bernsteinsäureanhydrid (BSA) ergeben als der Kern. Helm zeigte das an einem Fund von der Ostsee:

Kern: 3,6% BS      Kruste: 8,0% BS      rel. Anstieg 222%

A. Hedinger zeigte das gleiche an Artefakten. Hierbei wird die intensive Verwitterung gerade der archäologischen Funde deutlich, weil sie meist nicht unter völligem Luftabschluß eingebettet sind.

Fundort	Zeitstell.	Kern	Kruste	relat. Anstieg
Aquileja	römisch	3,9% BS	7% BS	179%
Prozor	hallstätt.	1,5	2,2	147
Töplitz	hallstätt.	5,0	7,4	148
Magdalenberg	hallstätt.	2,1	3,3	162

Obwohl nur rund 2000 Jahre Zeit vorhanden war, um die kompakten Stücke zu oxidieren, ist der Anwachs beträchtlich; es ist ja davon auszugehen, daß bei der Herstellung der Perlen der Bernstein innen und außen gleich zusammengesetzt war.

Wie schnell an einem oberflächenreichen Bernstein oxidative Zersetzung stattfindet, haben wir anlässlich dieser Publikation festgestellt: Im Jahre 1968 erhielten wir von einer Bernstein-Werkstätte, die baltischen Bernstein verarbeitete, 1 kg Schleifpulver, das eine ideale Querschnittsprobe durch sehr viele Bernsteinstücke darstellt. In immer wieder ausgeführten Versuchen ermittelten wir den löslichen Anteil von 25 g Proben, weil das Unlösliche zu weiteren Experimenten herangezogen werden sollte. Inzwischen überblicken wir rund 15 Jahre das Verhalten dieses Pulvers. Es wird in einer opaken Plastik-Pulverflasche verwahrt, die überwiegend in einem fensterlosen und auch sonst unbeleuchteten Raum stand. Die beigefügte Kurve zeigt das drastische Ansteigen der Löslichkeit des Pulvers in Lösungsmitteln. Äther, Äthylacetat und THF erweisen sich als fast gleich gute Lösungsmittel, wenn auch THF am besten löst (Abb. 3).

Das Ansteigen der Löslichkeit ist in Zusammenhang mit dem weiter oben beschriebenen Experiment zu sehen, bei dem erschöpfend extrahiertes Bernsteinpulver (15 g Succinin) 30 Tage mit UV-Licht bestrahlt wurde. Danach ließen sich erneut 400 mg Substanz extrahieren. Dieser Extrakt hat fast die sonst übliche Zusammensetzung mit über 40 Komponenten. Rund 25 mg Borneol, oder Isoborneol, was mit unseren Säulen nicht zu differenzieren ist, stellen die Hauptmenge des Extrakts dar.

1984 erhielten wir 39,8% lösliche Stoffe, die sich gaschromatographisch (zwei verschiedene Säulenbelegungen) in mehr als 40 Komponenten trennen ließen. Als

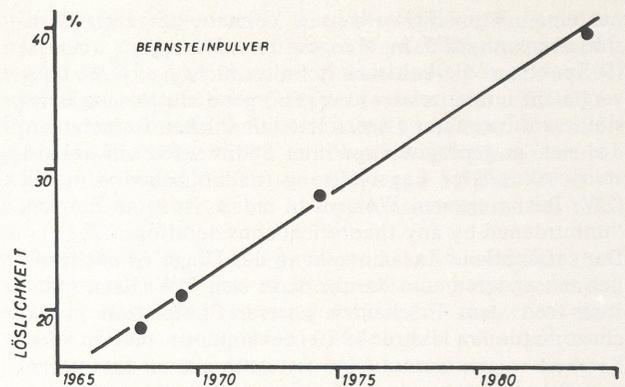
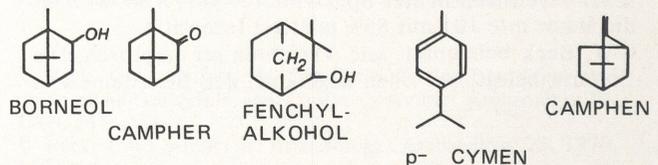


Abb. 3: Löslichkeit von einem Bernsteinschleifpulver in geeigneten Lösungsmitteln im Verlauf der Zeit.

Hauptkomponente wurde ca. 24 (27)% Borneol, als zweitstärkste Komponente ca. 16 (18,5)% Campher und schließlich noch ca. 11 (15)% p-Cymen nachgewiesen, wobei die 24 (18) am leichtesten flüchtigen Komponenten berücksichtigt sind. Ca. 51% der löslichen Stoffe enthalten also nachweislich die z.T. eingeklappte Isopropylgruppe; wie weiter unten noch ausgeführt wird, sind unter den von uns nicht identifizierten Verbindungen mit Sicherheit solche, die eine Isopropylgruppe enthalten (Abb. 4). Dieser Befund steht in vollem Einklang mit Abb. 1 bis 4 unserer 11. Mitteilung (S. 24) und widerspricht ganz eindeutig der Vorstellung, daß im Bernstein nur ca. 10% ‚Abietinsäurestrukturen‘ vorhanden sind, wie C.W. Beck gefunden zu haben glaubt (seine 50. Mitteilung).

A. Kotarski hat den THF-Extrakt des Bernsteins eingehender als wir untersucht. Er findet nach gaschromatographischer Auftrennung mittels Massenspektrometrie: Borneol, Campher, Isofenchylalkohol, zwei isomere Cymene und Camphen.<sup>54</sup> Zwar macht er keine Angaben über die aufgefundenen Mengen, doch dürfte es sich von selbst verstehen, daß er die Hauptkomponenten, die er bei der gaschromatographischen Trennung fand, untersuchte. Auch unser Gaschromatogramm zeigt sechs Hauptkomponenten. Vorsichtig gerechnet, sollten somit immerhin rund 65% des Extrakts identifiziert sein; d.h. es sollten mindestens 25% unseres Bernsteinpulvers als zyklische Terpene der Art vorliegen, wie sie sich nicht aus Verbindungen des Labdantyps bilden können. Aus 10% Abietinsäurestrukturen wären nur 5% Verbindungen von der im Extrakt gefundenen Art zu erwarten.



<sup>52</sup> Helm, O., Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins. Archiv der Pharmacie 11, 1877, 229–246.

<sup>53</sup> Hedinger, A., Die vorgeschichtlichen Bernsteinartefakte und ihre Herkunft (Straßburg 1903).

<sup>54</sup> s.o. Anm. 12.

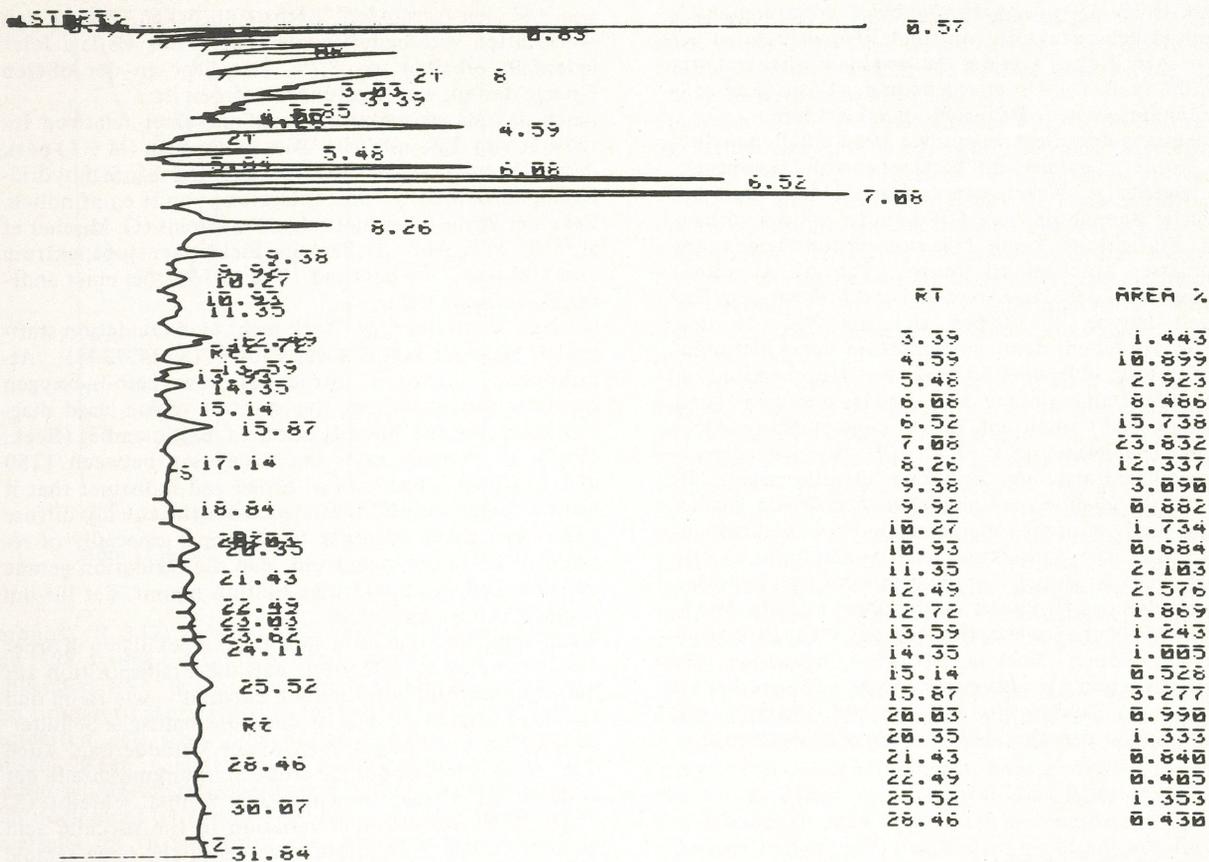


Abb. 4: Gaschromatogramm des löslichen Anteils aus Bernsteinschleifpulver vom Jahre 1984.

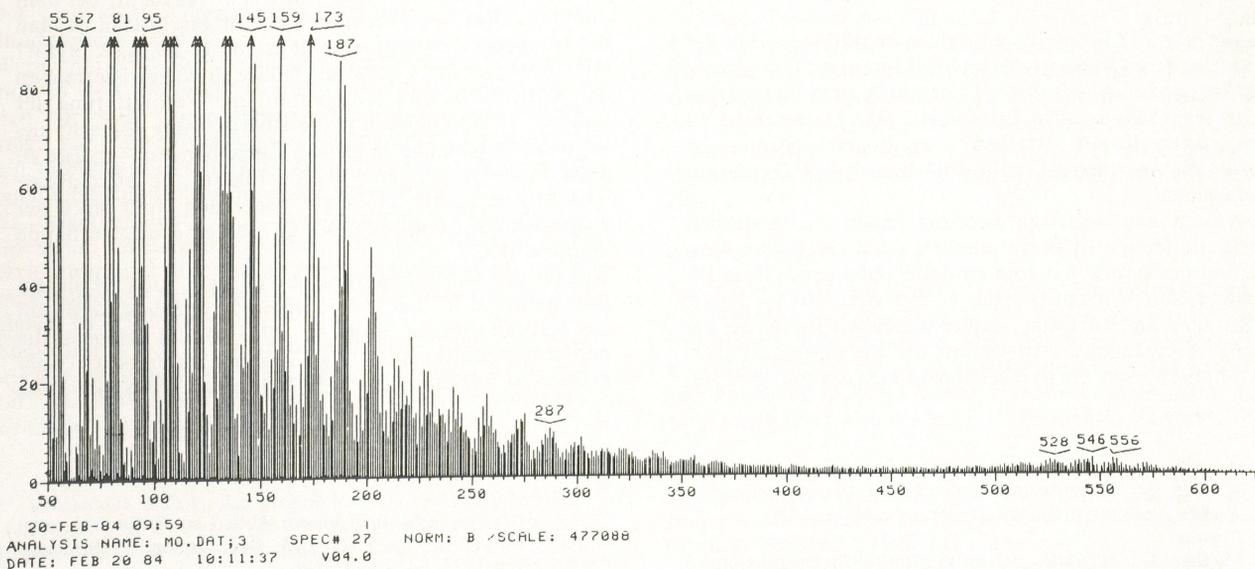


Abb. 5: Elektronenstoß-Massenspektrum des 1984 gewonnenen Succinins, 70 eV, ca. 300° C.

Kotarski<sup>55</sup> (S. 351) fand wie wir bei Bearbeitungsabfällen eine lösliche Fraktion von rund 20%, während er bei geologischen Proben von der Ostsee eine Löslichkeit von rund 30% fand. Die Unterschiede in der Löslichkeit sollten durch unsere neue Beobachtung erklärt sein.

Von dem aus dem Bernsteinpulver 1984 erhaltenen Succinin wurde ebenfalls ein Elektronenstoß-Massenspektrum angefertigt. Wegen der geringen Intensitäten der Massen im Bereich um  $m/e$  604 können mit der vorhandenen Einrichtung keine Präzisionsbestimmungen der Bruchmassen durchgeführt werden (Abb. 5). Allerdings ragen die peaks der Massen  $m/e$  556 und 558 aus dem Untergrund hervor. Sie ließen sich als 602-46 und 604-46 verstehen, denn im Spektrum der Abietinsäure tritt ja  $m/e$  302-45 = 257 auf, was eingehend diskutiert wurde. Darüber hinaus tritt die Masse  $m/e$  558 (und schwächer 556) auch im Elektronenstoß-Massenspektrum der Diabetinsäure auf<sup>56</sup> (S. 19). Hier kann eigentlich über ihre Entstehung kein Zweifel aufkommen. Mischer betont überdies den ähnlichen Zerfall von Diabetinsäure und baltischen Bernsteinen beim Elektronenstoß (S. 20). Die Abspaltung einer Säuregruppe COOH oder HCOOH ist jedoch beim Succinin insofern hypothetisch, als daß das IR-Spektrum die überwiegende Anwesenheit von Estern erweist. Die Spaltung einer Estergruppe erfolgt jedoch meist in  $\alpha$ -Position, weswegen rein theoretisch schon die peaks  $m/e$  556 und 558 stärker als die der freien Säuren,  $m/e$  602 und 604, vertreten sein müssen. Genau das aber zeigt das Massenspektrum. Die

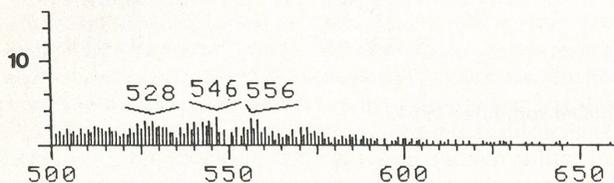


Abb. 6: Ausschnitt aus Abb. 5.

Masse  $m/e$  302 für die Abietinsäure ist stärkster peak der betreffenden Gruppe (8% relative Intensität), und  $m/e$  257 ist entsprechend obiger Überlegung auch hier stärker vertreten (16% relative Intensität). Der Unterschied zu den seinerzeit von Mischer<sup>57</sup> erhaltenen Spektren ist durch die in unserer Probe fortgeschrittene Oxidation vorgegeben.

Von dem neu isolierten Succinin haben wir zusätzlich noch die Menge an Bernsteinsäure nach alkalischer Verseifung bestimmt. Wir folgten dabei einer geringfügig abgewandelten Vorschrift nach L. Schmid: 10%ige KOH, 8 Stunden am Rückfluß. Leider haben wir früher nie die Menge Bernsteinsäure bestimmt, die aus unserem Pulver zu erhalten war. Es ist aber davon auszugehen, daß sie,

wie bei den 'gesunden' Bernsteinbrocken, die in den Werkstätten verarbeitet werden, bei 3 bis 4% lag. Jetzt jedenfalls erhalten wir 8,1%. Das liegt an der oberen Grenze dessen, was je gefunden worden ist.

Auch das Massenspektrum zeigt mit einer relativen Intensität von 22%  $m/e$  101. Dies dürfte dem (M + 1)-peak des BSA entsprechen (MG 100,07). Die Säureanhydrid-Konfiguration ist für die Anlagerung von H empfindlich. Bei einer Probe eines baltischen Bernsteins (G. Mischer et al.<sup>58</sup> S. 115, Abb. 1) liegt im Elektronenstoßspektrum  $e/m$  100 resp. 101 bei rund 10 resp. 15%, bei einer anderen Probe noch tiefer.

(2) Nun bestreitet C.W. Beck nicht, daß Oxidation stattfindet, vielmehr sagt er sogar selbst<sup>59</sup> (S. 343/344): "Atmospheric oxidation introduces new carbon-oxygen bonds which absorb in the spectral region used diagnostically for the identification of Baltic amber (Beck, 1965); in extreme cases the absorption between 1250 and 1110  $\text{cm}^{-1}$  becomes so broad and indistinct that it can no longer be differentiated from the equally diffuse absorption curve of other fossil resins, especially of retinites." Er räumt damit ein, daß die Oxidation gerade auf den Teil des Spektrums Einfluß nimmt, der für ihn diagnostisch wesentlich ist.

Wenn nun die Oxidation den hochmolekularen Körper des Bernsteins so verändert, daß die Prädisposition zur Bernsteinsäureanhydridbildung entsteht – wie Helm und Hedinger zeigten –, was ist dann die 'baltische Schulter' anderes als der Spiegel eben dieser Veränderung. Auch C.W. Beck selbst findet die große Schwankungsbreite der erhältlichen Menge Bernsteinsäure<sup>60</sup> und schreibt (S. 352): "The considerable variation in the succinic acid content found in multiple analyses of the same sample is due to the heterogeneity of weathered amber." Damit beweist C.W. Beck eben das, was er nicht wahrhaben will.

Es ist doch mit vollem Recht die Frage zu stellen, wie denn ein IR-Spektrum eines baltischen Bernsteins im Bereich zwischen 1250 und 1100  $\text{cm}^{-1}$  aussieht, bei dem die Oxidation noch nicht so weit fortgeschritten ist, daß die trockene Destillation mindestens 1–2% BSA ergibt? Mit abnehmender Oxidation müßte doch gewissermaßen der Vorgang rückwärts ablaufen: die Verbreiterung der Bande – in Wirklichkeit ja die Überlagerung von sehr vielen nahe beieinander liegenden Einzelbanden – müßte zu einer immer schmaleren Bande führen, die prozentuale Absorption müßte ab- statt zunehmen, und statt der waagerechten Schulter sollte an sich eine scharfe Bande übrigbleiben.<sup>61</sup>

Was für den baltischen Bernstein gilt, gilt auch für andere Bernsteine. C.W. Beck beschreibt<sup>62</sup> ein Stück Bernstein aus Mähren (Spectr. 3626, Nr. 17 334), das einerseits die baltische Schulter *s c h w a c h* zeigt, andererseits "only a trace of succinic acid" (S. 351) oder "no appreciable

<sup>55</sup> s.o. Anm. 12.

<sup>56</sup> Mischer, G., Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysenmethoden. Dissertation Mainz 1970.

<sup>57</sup> Ebenda.

<sup>58</sup> Mischer, G., Eichhoff, H.J. et al., Herkunftsuntersuchungen an Bernstein mit physikalischen Analysenmethoden. JRGZM 17, 1970, 111–122.

<sup>59</sup> s.o. Anm. 43.

<sup>60</sup> s.o. Anm. 43.

<sup>61</sup> s.o. Anm. 43. Vgl. dazu unsere Abb. 1 sowie die hier noch einmal wiederholte Fig. 3 von C.W. Beck, besonders die Reihe der Spektren 3492, 3457 und 3506.

<sup>62</sup> s.o. Anm. 43.

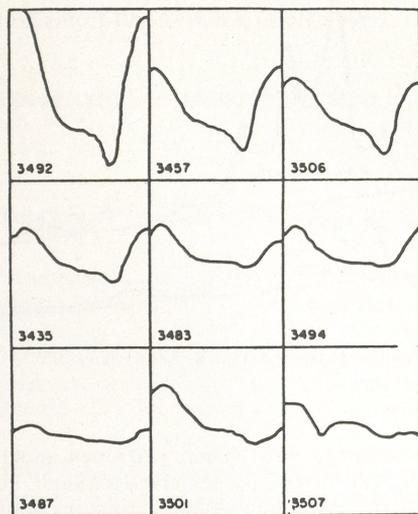


Abb. 7: Beck's Figure 3.

amount" (S. 347) aufweist, aber gerade dadurch beweist, daß alle fossilen Koniferenharze nach der Oxidation schließlich BSA liefern können. Jene Stücke Bernstein von primärer Lagerstätte, die erst seit ein oder zwei Jahrhunderten, evtl. sogar noch kürzer in den Schachteln der Museen liegen, nachdem sie in Sediment eingebettet die Zeiten wohlgeschützt überdauert hatten, können natürlich noch nicht tiefgreifend oxidiert sein. Das drückt sich einerseits im IR-Spektrum aus, andererseits darin, daß sich nur wenig Bernsteinsäure findet. Vgl. S. 352, Tab. 4. Allerdings trifft es nicht zu, daß baltischer Bernstein freie Bernsteinsäure enthält, wie S. 351 angegeben. Dieser Irrtum geht auf Plonait zurück. Aus unserem Bernsteinpulver war mit geeigneten Lösungsmitteln für Bernsteinsäure keine Bernsteinsäure zu gewinnen. Da das Pulver eine ideale Querschnittsprobe darstellt, ist der Befund repräsentativ.

Wenn nun C.W. Beck schließlich noch da, wo die Oxidation so weit fortgeschritten ist, daß das IR-Spektrum einen für sein Computerprogramm atypischen Verlauf zeigt, zur Bernsteinsäurebestimmung greift, dann ist das ein direkter Kurzschluß zu O. Helms Methode, – wenn auch die Schlußfolgerung etwas vorsichtiger ist.

Es belegt eindeutig den Zusammenhang zwischen IR-Spektrum im Bereich zwischen 1350 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$ , der Oxidation und der erhältlichen Bernsteinsäure, wenn man folgende Ergebnisse C.W. Becks miteinander vergleicht (S. 350 und 352):

Spektrum 3501, Inventarnummer 602–1579/65, zeigt noch einen schwachen Anklang an die ‚baltische‘ Schulter. Die Probe wird von Beck als ‚Baltic?‘ klassifiziert. Erhaltene Bernsteinsäure: 3,67%.

Spektrum 3507, Inventarnummer 602–955/64, zeigt noch einen schwachen Zapfen da, wo die Bande einer freien Säure zu erwarten ist. Becks Klassifikation: ‚u.i.‘; erhaltene Bernsteinsäure: 5,32%.

Spektrum 3487, Inventarnummer 602–2338/65, im IR-Spektrum eine fast waagerechte Schlangenlinie. Becks Klassifikation: ‚u.i.‘ Erhaltene Bernsteinsäure: 8,67%.

Damit hat sich wohl C.W. Beck's Methode endgültig als das herausgestellt, was sie ist: eine Feststellung des Oxidationsgrades fossiler Bernsteinproben und als solche eine moderne Auflage der Methode von Helm, die schon in den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts als für den Archäologen wertlos erkannt wurde, was auch C.W. Beck nicht bezweifelt.

Mit der Methode von C.W. Beck fällt auch seine Neuaufgabe der Theorien De Navarro's über die Bernsteinstraßen während der Hallstattzeit. Diese sind von uns mit archäologischen Methoden an anderer Stelle kritisch behandelt worden.<sup>63</sup> – In den Ohren eines Ur- und Frühgeschichtlers klingt die nachfolgend zitierte Bemerkung C.W. Becks<sup>64</sup> (S. 172) doch schon merkwürdig: "Another kind of structure made, oddly enough, by chemists,<sup>65</sup> points out that the provenance analysis of amber will not, in itself, demonstrate the existence of 'amber routes.'" Seine Fußnote 52 zitiert unsere Arbeit in Archaeometry 12.

Wie vorausgehend wohl deutlich gemacht wurde, sind es Untersuchungen zur chemischen Struktur des Bernsteins, die die Bildung aus dem Harz und den Mechanismus seines teilweise diagenetischen Abbaus zu verstehen gestatten und zu denen wir unseren Beitrag leisteten. Sie werden schließlich dazu führen, daß man Bernsteine zu klassifizieren lernen wird. Einstweilen bleibt uns nur die aufwendige Methode der Feldionisations-Massenspektrometrie, die die Arbeitsgruppe um H.-J. Eichhoff eingeführt hat, um mit minimalen Mengen zu klassifizieren.

Es bleibt zu hoffen, daß in Zukunft die Archäologen nicht mehr durch den ‚Herkunftsnachweis‘ mittels IR-Spektroskopie in die Irre geführt werden. Abschließend sei eine Passage aus Chemical Abstracts<sup>66</sup> vom Jahre 1965 (!) zitiert, die die oben gemachten Ausführungen über die Oxidation unterstreicht: (Savkevich et al.) "A comparison of the IR absorption spectra, 700–1900  $\text{cm}^{-1}$ , of various specimens of superficially oxidized amber reveals that the spectra reflect, in a general manner, the changes undergone by amber during natural oxidation."

## Anhang I

Im Kommentar zu Punkt 2 unserer Bemerkungen zur 12. Mitteilung (Manuskript S. 11) haben wir uns darauf beschränkt hervorzuheben, daß durch ein Isomeregemisch die Masse 604 nicht tangiert wird. Um den Hauptgedankengang nicht zu stören, wurde dies nicht näher interpretiert. Hier soll nun zu der Argumentation von C.W.

ship of the dimer content of resin determined by gas chromatography to crystallisation time. The Journal of the American Oil Chemists' Society 42, 1965, 111–113.

<sup>66</sup> Savkevich, S.S., Shaks, I.A., IR-absorption spectra of amber of the Baltic region III. Chemical Abstracts 62, 1965, 8522c.

<sup>63</sup> Rottländer, R.C.A., Zur geographischen Verteilung der Bernsteinfunde beim Übergang von der älteren zur jüngeren Eisenzeit. Kölner Jahrb. für Vor- und Frühgeschichte 16, 1978/79, 89–110.

<sup>64</sup> s.o. Anm. 42.

<sup>65</sup> Leonard, R.H., Kubitz, K.A., Rockwell, J.N., The relation-

Beck Stellung genommen werden. In seiner 50. Mitteilung schreibt er: „Er hält zwar die sogenannte Diabetinsäure noch immer für eine einheitliche Verbindung, der er eine völlig unbewiesene Struktur zulegt; es ist aber schon lange in zwei unabhängigen Laboratorien einwandfrei gezeigt worden, daß es sich hier um ein Gemisch von 10–15 Verbindungen verschiedener Struktur handelt.“ Danach sollte man meinen, unsere ganze Arbeitshypothese sei jetzt widerlegt. Geht man der Sache aber auf den Grund, so gewinnt sie ein völlig anderes Gesicht: Auch die von C.W. Beck zitierte Arbeit von R.H. Leonard et al.<sup>67</sup> geht davon aus, daß es sich um Dimere handelt. Das ist auch gar nicht zu bezweifeln, da das Massenspektrum die Masse 604 ausweist. Auf eine weitere Eigenschaft des überwiegenden Teils der Dimeren hat G. Mischer<sup>68</sup> in seiner Dissertation hingewiesen: Die Masse  $m/e$  301 in den Massenspektren zeigt, daß kein Retro-Diels-Alder-Zerfall abläuft. Die Doppelbindungen liegen nicht in Konjugation vor. Das ist übrigens auch dem IR-Spektrum zu entnehmen, weil dort jeder Hinweis auf konjugierte Doppelbindungen fehlt. Was demnach zu erwarten steht ist ein Dimeres, dessen Doppelbindungen überwiegend die thermodynamisch günstigste Position einnehmen. Daß diese Doppelbindungen am bei der Dimerisierung neu geschlossenen inneren Ring liegen müssen, ergibt sich aus dem Reaktionsmechanismus, von dem ja bekannt ist, daß er protonenkatalysiert abläuft. Daher haben wir bei der Formulierung die wahrscheinlichste Position der Doppelbindungen eingezeichnet, wodurch eine andere Lage der Doppelbindungen im Sechsering nicht automatisch ausgeschlossen war. Theoretisch sind ja noch zwei andere Lagen möglich, die allerdings reaktionskinetisch bzw. thermodynamisch weniger wahrscheinlich sein sollten.

Sieht man nun das Gaschromatogramm von R.H. Leonard et al.<sup>69</sup> an, so bemerkt man, daß zwar das mittels  $H_2SO_4$  dimerisierte Produkt 12 Komponenten zeigt, daß aber nur drei oder vier Hauptkomponenten (Nr. 6, 9 und 10, evtl. 5) vorliegen! Nebenreaktionen untergeordneter Art sind in der organischen Chemie nahezu unvermeidlich und verdienen in der Regel wenig Interesse. – Wir haben mit  $H_2SO_{4CONZ}$  dimerisiert. Das ist ein so dra-

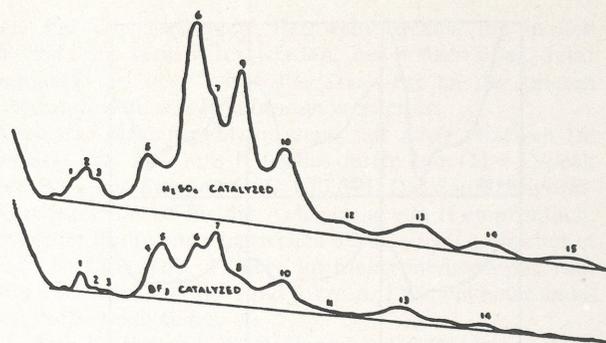


Abb. 8: Gaschromatogramm von R. Leonard et al.

stisches Verfahren, daß Nebenreaktionen nicht erstaunen. In diesem Punkt ist selbstverständlich kein Vergleich mit der natürlichen Dimerisierung im Bernstein zu ziehen, die unter wesentlich sanfteren Bedingungen abläuft. Aber auch die energisch durchgeführte Dimerisierung zeigt nur eine Hauptkomponente, nämlich Nr. 6. Im Isomerisierungsgleichgewicht liegt Abietinsäure in höchster Konzentration (ca. 90%) vor, so daß das Dimer die Bezeichnung Diabetinsäure erhalten muß, wo auch immer die Doppelbindungen liegen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Komponenten Nr. 6, 9 und 10 die drei am neugebildeten inneren Ring möglichen Doppelbindungs-Strukturisomeren repräsentieren.

Aber ganz abgesehen von diesen Überlegungen über das durch Protonenkatalyse erhaltene Dimer beweisen die Bindungs-Isomeren doch nicht das geringste gegen die von uns vorgebrachte Hypothese über die Bernsteinbildung. Diese beruht einzig und allein auf dem Faktum der Dimerisierung und darauf, daß die Dimerisierung nachweislich durch UV-Licht bewirkt werden kann. Nicht die geringste Schlußfolgerung ist je aus der Lage der Doppelbindungen gezogen worden. Lediglich deren Anwesenheit wird konstatiert und der Umstand, daß an Doppelbindungen Dehydrogenierungsreaktionen angreifen werden.

Dr. Dr. Rolf C.A. Rottländer

<sup>67</sup> s.o. Anm. 69.

<sup>68</sup> s.o. Anm. 56.

<sup>69</sup> S. 112 Fig. I (s.o. Anm. 65).