

Bernstein durch Dimerisierung von Abietinsäure.

von Dr. Rolf C. A. Rottländer

Labor für Bernsteinforschung, BONN, Colmantstr. 14 - 16

(Received in Germany 30 August 1969; received in UK for publication 4 September 1969)

Über die chemischen Vorgänge, die sich bei der Fossilisierung von Kiefernharz<sup>1)</sup> zu Bernstein abspielen, sind bisher keine Vorstellungen entwickelt worden. Es steht jedoch fest, daß das bei der trockenen Destillation gewinnbare Bernsteinsäureanhydrid ein Oxidationsprodukt ist. Rezente Kiefernharze bestehen zu 80% aus einem Gemisch von Lävopimar-, Neoabietin-, Palustrin- und Abietinsäure. Diese Säuren stehen in einem protonenkatalysierten Isomerisierungsgleichgewicht, das zu 90% bei der Abietinsäure liegt. Sie kann sich protonenkatalysiert zu ihrem Dimeren umwandeln<sup>2)</sup>. Die Eigenschaften der Diabietinsäure legen die Vermutung nahe, daß Bernstein aus dieser im Gemisch mit ihren Derivaten besteht.

Aus einer möglichst unverwitterten, "bernsteinsäurefreien" Bernsteinprobe wurden mit Pyridin die gefärbten Oxidationsprodukte herausgelöst. Die farblos gewordene Probe wurde mit synthetischer Diabietinsäure verglichen (Tabelle II). Im IR-Spektrum stimmten im fingerprint-Bereich folgende Banden überein (Tabelle I): (Diabietinsäure = DABS)

Probe: 1475 1465 1460 1445 1400 1385 1365 1340 1270 1245 1225 1205 1178 1148

DABS : 1475 1465 1460 1445 1400 1385 1365 1340 1270 1248 1229 1210 1182 1152

Probe: 1125 1102 1078 1059 1038 1025 1005 935 872 855 823 795  $\text{cm}^{-1}$

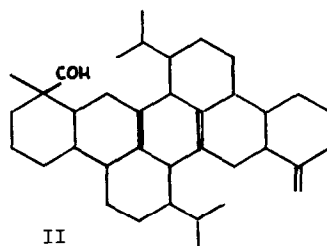
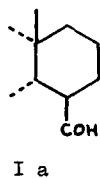
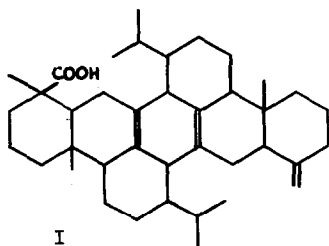
DABS : 1128 1102 1080 1060 1038 1025 1005 937 970 855 823 797  $\text{cm}^{-1}$ .

Zusätzlich fand sich im IR-Spektrum der Probe die charakteristische Bandengruppe 3080, 1642 und 888  $\text{cm}^{-1}$ . Sie rührt von einer exocyclischen Doppelbindung her, deren Bildung durch UV-Bestrahlung von Harzsäuren bei gleichzeitiger Ameisensäureabspaltung gezeigt wurde.<sup>3)</sup> Weil das Spektrum sowohl die Banden einer Säuregruppe als auch der exocyclischen Doppelbindung zeigt, wird angenommen, daß die Probe hauptsächlich aus Diabietensäure besteht (I). Das spezifische Refraktionsvermögen von I berechnet sich zu  $n = 0,299_5$ . Für die Bernsteinprobe wurde  $n = 0,300$  gefunden. - Durchschnittliche Bernsteinproben sind Polyester<sup>4)</sup>. Dies zeigen IR-Spektrum und Verseifung.

Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran (4 Std. am Rückfluß) ergibt Alkohole, deren acetonunlösliche Fraktion ein mittleres Molekulargewicht von 558 (574, 526, 574) ergab. Lagert I an die exocyclische Doppelbindung Wasser an, so entsteht ein primärer Alkohol <sup>3)</sup> (Ia). Das so entstandene Molekül kann Polyesterketten bilden. Deren Reduktion ergibt ein Molekül vom MG = 562. Reduktion von I ergibt II, MG 544. Das Massenspektrum des reduzierten Bernsteins zeigt im Bereich von 400 bis 600 als häufigste Masse 544. Die Masse 562 ist auch relativ stark vertreten. Sowohl aus Diabetinsäure <sup>2)</sup> als auch aus Bernstein <sup>5)</sup> wurde bei der Selendehydrierung (30 Std. bei  $340^\circ\text{C}$ ) Reten isoliert. Im Massenspektrographen zerfällt Diabetinsäure stark ins Monomere. Dies ist auch bei der Selendehydrierung vorauszusetzen <sup>2)</sup>, weswegen bisher keine schwereren Stoffe als Reten aus Bernstein isoliert wurden. Demnach ist die untersuchte Bernsteinprobe als Diabetinsäure (I) anzusehen. Succinit entsteht durch Veresterung von Ia und teilweiser Oxidation. -

Tabelle II :

	Fp	d	n	r	in Aceton	Carr-Price R.	MG
DABS, roh	: $360^\circ\text{C}$	1,066	1,539	0,293	unlös.	rotbraun	604
Probe	: $358^\circ\text{C}$	1,065	1,552	0,300	"	"	-
red. Berns.	: $346^\circ\text{C}$	-	-	-	"	"	558



## Literatur :

- 1) Schubert, K., Beih. Geol. Jahrb. Nieders. Landesamt f. Bodenforschung No 45, 1961
- 2) Brus, G., Le-van-Thoi., Francois, H., Peintures, Pigments, Vernis 29 (1953) 36 - 40
- 3) Rottländer, R., Tetrahedron Letters, im Druck
- 4) Beck, C. W., Wilbur, E., Meret, S. et al. Archaeometry 8 (1965) 96 - 109
- 5) Schmid, L., Erdős, A., Liebigs Ann. 503 (1933) 269 - 276

Herrn G. Mischer, Mainz, bin ich für die Überlassung der Massenspektren dankbar.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft im Rheinischen Landesmuseum, BONN, durchgeführt.