

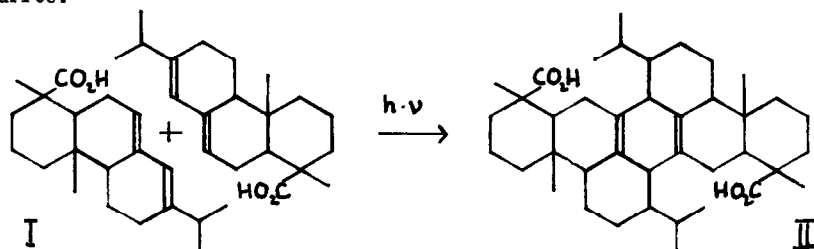
DIABIETINSÄURE DURCH UV-BESTRAHLUNG VON KOLOPHONIUM.

von G. Mischer und Rolf C. A. Rottländer

Labor für Bernsteinforschung, BONN, Colmantstr. 14

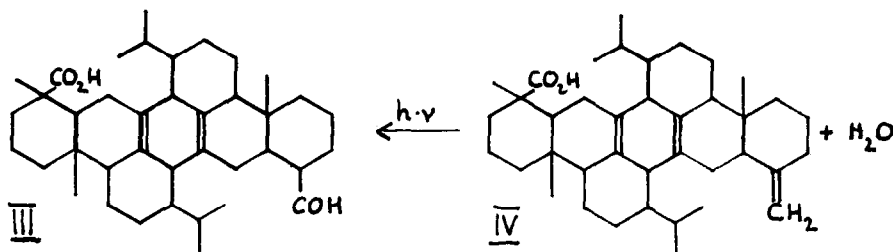
(Received in Germany 15 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Die Diabietinsäure (II) ist in vorausgehenden Arbeiten¹⁾²⁾ als Grundsubstanz des Baltischen Bernsteins, des Succinits, herausgestellt worden. Ihre Bildung aus Abietinsäure (I) gelang bisher nur mit Lewis-Säuren wie BF_3 , HCl , SnCl_4 ³⁾ und H_2SO_4 ⁴⁾. Technisch führt die Dimerisierung mit Schwefelsäure zu dem Lackrohstoff Dymex (Hercules Powder), dessen Massenspektrum in Abb. 4 wiedergegeben ist. Da entsprechende Bedingungen nicht in der freien Natur vorausgesetzt werden können, versuchten wir, die Dimerisierung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zu erreichen, da dies den natürlichen Gegebenheiten entsprechen dürfte.



Eine Labortauchlampe (Typ Hanau S 81) wurde mit einem gläsernen Doppelmantelrohr mit Einfüllstutzen umgeben, in das durch Erhitzen verflüssigtes Kiefernkolophonium gegossen wurde. Die von der Lampe entwickelte Wärme hielt den größten Teil des Kolophoniums so weit flüssig, daß Konvektion aufkommen konnte. Es entwickelte sich Gas und Wasser. Letzteres gelangte durch Kondensation immer wieder ins Rohr zurück. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Nach 15 Tagen Bestrahlung ("künstliche Alterung") hatten sich Dimere in Mengen des Prozentbereichs gebildet. Sie wurden nach der Vorschrift von BRUS⁴⁾ isoliert, indem je 100 g bestrahltes Harz in 500 ml Aceton gelöst und mit 50 ml Wasser versetzt wurden. Die entstandene Trübung ließ sich abzentrifugieren. Auf diese Weise ist aber nur ein Bruchteil des entstandenen Dimeren gewinnbar, weil die restlichen löslichen Harzbestandteile eine Ausfällung stark behindern. Die erhaltene Fällung löst sich bereits

im wenig Tetrahydrofuran und füllt durch Verdünnen mit Aceton erneut aus, wie dies für Diabietinsäure typisch ist. Das in die Reaktion eingesetzte Harz, das bestrahlte Harz, die erhaltene Fällung sowie eine Originalprobe Dymere wurden mit Hilfe der Feldionisationsmethode massenspektrometrisch untersucht. Gegenüber der Elektronenstoßmethode ergibt sich der wesentliche Vorteil, daß hierbei die Bruchstückbildung sehr weitgehend unterdrückt ist, d.h. stark vertretene Massen dürfen als Molekül-peaks angesehen werden.⁵⁾ Beim Kolophonium (Abb. 1), das im Wesentlichen aus Abietinsäure besteht, liegt die höchste registrierte Masse bei m/e 334, während der Peak bei m/e 302, der zugleich der Basepeak ist, der Abietinsäure und ihren Isomeren (Lävopimarinsäure, Neoabietinsäure und Palustrinsäure) zugeordnet wird. Die Masse 334 kommt durch Aufnahme von O_2 in die Abietinsäure zustande. Beim durch die Bestrahlung künstlich gealterten Harz (Abb. 2) ist die höchste registrierte Masse m/e 604. Sie wird der durch das UV-Licht entstandenen Diabietinsäure zugeordnet. Im Bereich um 300 Masseneinheiten stellt der Peak bei m/e 302 den intensivsten dar. Ihm entspricht die Abietinsäure. Der Peak bei m/e 301 indes entsteht durch den Zerfall der Diabietinsäure⁵⁾. Ein Peak bei m/e 576 wird der Diabietinolsäure (III) zugeordnet



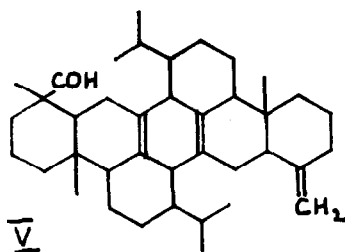
geordnet (vergl. auch Dymere), welche über Diabietinsäure (IV) aus Diabietinsäure (II) durch UV-Licht entsteht^{1) 6)}. Die Existenz von III als Monomeres des Polyesters Succinit wurde von uns vorausgesagt¹⁾. Damit erweist sich, daß die drei chemischen Umwandlungen, die Abietinsäure erfahren muß, damit sich Bernstein bilden kann, lediglich durch UV-Licht zu erzielen sind, nämlich:

- 1) Dimerisierung der Abietinsäure zu Diabietinsäure.
- 2) Umwandlung einer 1-Methyl-1-cyclohexyl-Säuregruppe in eine exocyclische Doppelbindung⁶⁾.
- 3) Umwandlung der exocyclischen Doppelbindung in einen primären Alkohol.

In der Acetonfällung (Abb. 3) wird der starke Peak bei m/e 558 der Diabietensäure (IV) zugeordnet, während der Peak bei m/e 604 wieder der Diabietinsäure zugeordnet wird. Ein (nicht mehr gezeichneter) sehr schwacher peak bei m/e 636 ergibt sich durch Aufnahme von O_2 . Hierzu können nur die beiden nicht konjugierten Doppelbindungen der Diabietinsäure infrage kommen.

Das IR - Spektrum der Fällung zeigt eine intensive Bande bei 1600 cm^{-1} . Dies ist der Erwartungsbereich von Banden einer konjugierten Doppelbindung oder von Aromaten. Da im Spektrum sonstige Hinweise für eine aromatische Struktur fehlen, muß es sich um eine konjugierte Doppelbindung handeln.

Ein Peak bei m/e 572 erscheint als das Dimere zu der Masse m/e 286 von Abb. 2. Formal entspricht dies dem Verlust eines Atoms Sauerstoff je Molekül Abietinsäure.



MG 544

Der sowohl in der Fällung als auch im verseiften Resen⁷⁾ auftretende Peak bei m/e 544 (Formel V) läßt sich ebenso wie m/e 286 und m/e 572 als durch Reduktion der Harzsäurefunktion entstanden denken. Im letzteren Falle hinterlassen die zur Reduktion verbrauchten H-Atome eventuell die konjugierte Doppelbindung, die das IR-Spektrum ausweist. Eine schwache Bande bei 1040 cm^{-1} unterstützt diese Deutung, da Abietinol ebenfalls bei 1040 cm^{-1} absorbiert. Die Lage der neu entstandenen Doppelbindung läßt sich nicht angeben.

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rheinischen Landesmuseum, BONN, sowie an der Universität zu MAINZ durchgeführt.

Wir danken Fr. Chr. Prieve für ihre geschickte Mitarbeit.



Abb. 1

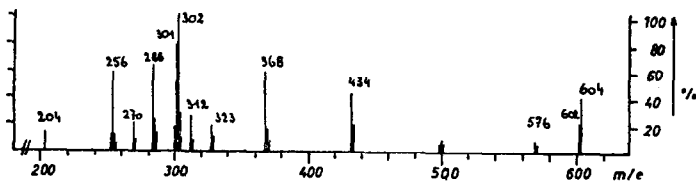


Abb. 2

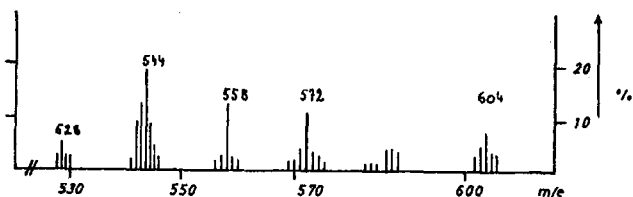


Abb. 3

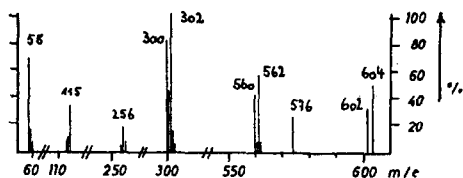


Abb. 4

Abb. 1 Feldionisationsmassenspektrum von Kolophonium. (18° C Aufnahmetemperatur, 6 kV Ionisierungsspannung, Massenspektrometer CH 4 MAT/Atlas, Quelle EFO 4 B)

Abb. 2 Feldionisationsmassenspektrum des bestrahlten Kolophoniums (130° C, 6 kV)

Abb. 3 Feldionisationsmassenspektrum der Acetonfällung aus dem bestrahlten Kolophonium

Abb. 4 Feldionisationsmassenspektrum von 'Dymex', Hercules Powder (100° C, 6 kV)

Literatur:

- 1) Rottländer, R. Tetrahedron Letters No. 47, (1969) 4129 - 4130
- 2) Rottländer, R. Archaeometry 12 - 1 (1970) 35 - 51
- 3) Sandermann, W. Naturharze, Terpentinöl, Tallöl. Berlin 1960. Seite 200 - 201
- 4) Brus, G., Le-van-Thoi, François, H., Peintures, Pigments, Vernis 29 (1953) 38 - 40
- 5) Mischer, G., Dissertation MAINZ 1970
- 6) Rottländer, R. Tetrahedron Letters No. 47 (1969) 4127 - 4128
- 7) Rottländer, R. Tetrahedron Letters No. 24 (1970) 2127 - 2128