

Betulin aus archäologischem Schwelteer

Identification of Betulin in Archaeological Tar

F. Sauter, E. W. H. Hayek, W. Moche und U. Jordis

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9, Austria

Z. Naturforsch. **42c**, 1151–1152 (1987); received July 17, 1987

Birch Tar, Identification of Betulin, *Betula alba*, Organic Compounds in Archaeometry,
Organic Materials in Archaeology

A compound obtained from an early Iron-Age wood tar via “Kugelrohr”-distillation or extraction was identified as betulin by TLC, ¹H- and ¹³C-NMR as well as by mass spectroscopy.

This result validates the assumption that birch was used for the preparation of the archaeological wood tar found at the excavation in Stillfried a. d. March, Lower Austria.

Einleitung

Im Zuge von archäometrischen Untersuchungen [1], welche die Identifizierung pechartig erscheinender Fundobjekte der ausgehenden Bronze- und frühen Eisenzeit zum Ziel hatten, trat das Problem auf, Betulin in Substanzgemischen nachweisen zu können.

Der Wunsch nach einer solchen Methode kam daher, daß es sich bei den urgeschichtlichen Proben offensichtlich um ein teer- oder pech-artiges Material handelt, welches – nicht zuletzt aus volkskundlichen Parallelen [2] – von vielen Archäologen als „Birkenrindenteer“ bezeichnet wird: es sollte deshalb eine Methode entwickelt werden, welche durch den eindeutigen Nachweis von Betulin zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Zuordnung zu jener Holzart führt, die dem Schwelvorgang als Ausgangsmaterial zugrunde gelegen hatte.

Bisher wurden Materialien dieser Art zumeist nach Lösungsmittelextraktion durch Infrarotspektroskopie [2, 3], Dünnschichtchromatographie [1, 4, 5] und ¹H-Kernresonanzspektroskopie [6] analysiert und mit authentischen Schwelteeren verglichen, wobei jedoch mangels ausreichender Selektivität der verwendeten Lösungsmittel kaum eine Verringerung der Komplexität des Substanzgemisches stattfand, so daß nur schwer *eindeutige* Aussagen über die Herkunft dieser Materialien getroffen werden konnten. Betulin selbst wurde bisher aus zwei urgeschichtlichen Proben isoliert [4], indem je 12 g Rohmaterial mit 10prozentiger KOH in 50% Methanol fünf Stun-

den unter Rückfluß verseift, phenolische Bestandteile durch Einleiten von Kohlendioxid, Säuren mittels verdünnter Salzsäure ausgefällt und ebenso wie der Neutralteil mit Ether extrahiert worden waren. Aus dem unverseifbaren Anteil konnte durch Umlösen aus Petrolether Rohbetulin erhalten werden, welches nach präparativer Dünnschichtchromatographie und Umkristallisieren massenspektroskopisch identifiziert wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Der Fund eines faustgroßen, hallstattzeitlichen Schwelteer-Klumpens (F. Felgenhauer 1985)** ermöglichte nun aufgrund der damit vorliegenden größeren Substanzmenge die Durchführung gründlicherer Analysen als dies mit Rücksicht auf weitestgehende Schonung der musealen Objekte vorher möglich gewesen war. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine einfache Vorreinigung des als „Birken-Indikator“ geltenden Betulins [7–10] aufgrund seiner Flüchtigkeit [11] durch Hochvakuumdestillation zu erreichen. Aus dem Destillat sollte Betulin dann chromatographisch isoliert und durch spektroskopische Methoden identifiziert werden.

Diese Reinigungsmethode konnte sowohl für Betulin aus Birkenrindenbast* als auch für ein archäologisch besonders interessantes Fundobjekt** erfolg-

* äußerste, weiße, leicht ablösbare, papierdünne Haut (Periderm) von *Betula alba* L.

** „Harzklumpen“ Fund-Nr.: ST 13021, Stillfried a. d. March, Niederösterreich, Inneres des Ringwalles, Grabung Prof. Dr. F. Felgenhauer (Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Wien), 1985, Datierung Hallstatt B, dunkelbrauner, 245 g schwerer, etwa 15,5 × 12,5 × 3 cm großer, einheitlicher Klumpen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Sauter.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341–0382/87/1100–1151 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

reich durchgeführt werden, wobei sich die Methode der Vorreinigung durch Destillation bewährte. Da ein nur im Spurenbereich liegender Betulingehalt (wie zum Beispiel in Hasel (*Corylus avellanna*) [7, 10] oder Eiche (*Quercus petraea*) [7]) nicht erfaßt worden wäre, kann im gegenständlichen Fall mit höchster Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen von *Birke* als Ausgangsmaterial des Schwelteeres geschlossen werden. Man kann somit annehmen, daß es sich bei dem in Stillfried gefundenen Klumpen an organischem Material um Birkenrinden-Schwelteer handelt, der als – vielleicht aus nördlichen Regionen importiertes – Rohmaterial für eine Vielzahl von damals wichtigen Verwendungen [5] diene.

Material und Methoden

Vorreinigung durch Destillation

A) Das Destillat von 1,0 g pulverisierter Probe des Objektes ST 13021** (Kugelrohr, Luftbadtemperatur 200–215 °C/0,05 Torr) (0,32 g, 32%) wurde in Chloroform gelöst und mittels Flash-Chromatographie [12] (Säule 20 × 2 cm, Kieselgel 60, 0,040–0,063 mm, Merck; Eluens: Hexan:Essigester 90:10 bis 50:50) wurden 27,3 mg (2,7%) kristallines Betulin (PROBE I) erhalten. DC siehe unten.

B) 1,9 g fein geschnittener, getrockneter Birkenrindenbast von *Betula alba* wurde im Kugelrohr bei einer Luftbadtemperatur von 200–220 °C und 0,05 Torr destilliert. Das teilweise kristalline Destillat (0,4 g, 21%) wurde durch „TLC-Mesh-Chromatographie“ [13] (Nutsensäule 8 × 5 cm, Kieselgel 60, 0,040–0,063 mm, Merck; Konditionierung mit Petrolether, Eluens: Petrolether 40°–60° mit 6–30% gereinigt: 0,18 g (9,4%) Betulin (PROBE II) in

Form von farblosen Kristallen, Schmelzpunkt 251–254 °C (Lit. [8] 252–255 °C).

Vorreinigung durch Extraktion

5 g pulverisierte Probe des Objekts ST 13021 wurde in 150 ml Methanol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt, und der Extrakt heiß filtriert. Das beim Einengen der Lösung ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert und im Trockenschrank getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt der Flash-Chromatographie (siehe oben) unterworfen. Aus 5 g Schwelteer konnten auf diese Weise 130 mg (2,6%) Betulin (PROBE III) gewonnen werden.

Die Identifizierung von Betulin in den Proben I–III erfolgte durch Vergleich der R_F -Werte (DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck 5554) sowie HPTLC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck 5635) mit Betulin der Firma Sigma (Eluens: Hexan:Essigester = 7:3, Anfärbung mit Molybdätophosphorsäure beziehungsweise Anisaldehyd [14]), wobei volle Übereinstimmung mit Betulin der Firma Sigma auch bezüglich geringer Verunreinigungen zu sehen war.

Durch Kugelrohrdestillation (200–215 °C, 0,05 Torr) und Umkristallisieren aus Diisobutylether konnte aus dem urgeschichtlichen Material (Probe I beziehungsweise III) Betulin in Form von farblosen Kristallen, Schmp. 249–252 °C rein erhalten werden, welche laut ¹H-NMR und ¹³C-NMR (JEOL FX90Q) sowie Massenspektrum (FINNIGAN MAT 8200, doppelfokussierend, Ionisationsenergie 70 eV, Kathodenstrom 1 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV) identisch mit auf gleiche Weise nachgereinigtem Betulin-Sigma waren. Das ¹³C-NMR-Spektrum war außerdem identisch mit dem publizierten [15].

- [1] F. Sauter, U. Jordis und F. Wurst, Forschungen in Stillfried, **Bd. 4**, 147–161 (1980). Veröffentl. der österr. Arbeitsgemeinschaft für Ur- und Frühgeschichte, **Bd. XIII/XIV**, 1980.
- [2] W. Sander mann, Techn. Beitr. Archäologie **II**, 58 (1965).
- [3] F. Sauter, Archaeologia Austriaca **41**, 25–36 (1967).
- [4] H. Funke, „Chemisch-analytische Untersuchung verschiedener Archäologischer Funde“, Dissertation, Hamburg 1969.
- [5] R. C. A. Rottländer, private Mitt. (Publikationsmanuskript „A Neolithic Chewing Gum“).
- [6] D. Hadzi und F. Cvek, Arheoloski vestnik **27**, 128–134 (1976).
- [7] M. Steiner, Mikrochemie (Festschrift von Hans Molisch), 405–417 (1936).

- [8] M. Steiner in Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, K. Paech und M. V. Tracey, Hrsg.), **Band 3**, p. 128, Springer, Berlin 1955.
- [9] O. Brunner und G. Wiedemann, Monatsh. Chemie **63**, 368 (1933).
- [10] O. Brunner und R. Wöhrl, Monatsh. Chemie **64**, 22 (1934).
- [11] „The Merck Index“, 10th Edition (M. Windholz, Hrsg.), p. 170, Merck & Co., Rahway 1983.
- [12] W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).
- [13] D. F. Taber, J. Org. Chem. **47**, 1351–1352 (1982).
- [14] E. Stahl, Hrsg.: Dünnschicht-Chromatographie, 497 ff., Springer, Berlin 1967.
- [15] M. Sholichin, K. Yamaski, R. Kasai und O. Tanake, Chem. Pharm. Bull. **28**, 1006–1008 (1980).