

## Identifizierung von Betulin in prähistorischen Pechfunden mittels $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

J. FRÖHLICH\*, C. HAMETNER, F. SAUTER UND A. GRAF

Institut für Organische Chemie der TU Wien  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich

### Allgemeine Vorbemerkungen

Mit zunehmender Häufigkeit werden bei Grabungen im nord- und mitteleuropäischen Raum feste, manchmal bröckelige, dunkelbraune bis schwärzliche organische Materialien gefunden, die in der prähistorischen Fachliteratur früher häufig als "Urnenharze"<sup>1,2</sup> oder einfach "Harze"<sup>3</sup> bzw. "Gräberharze"<sup>4</sup>, jetzt aber zumeist - durch Analysen oder auch nur durch Vermutungen begründet - als Teere bzw. Peche, seit Sandermann<sup>4</sup> konkreter als Birkenrindenpech angesprochen wurden.

Nach dem bisherigen Stand der Literatur reicht die Zeit ihrer Verwendung etwa vom Neolithikum bis in die römische Zeit, wobei die angegebenen ehemaligen Verwendungszwecke recht vielfältig sind: sie reichen von den sehr häufigen Überzügen auf Keramik<sup>5,6</sup> über prähistorische Klebstoffe (z.B. für Reparaturzwecke<sup>7,8</sup> sowie als Kittschäftungsmaterial<sup>9-12</sup> zur Fixierung von Steinklingen auf deren Schaft) bis hin zu vermuteten Verwendungen als prähistorischer "Kaugummi"<sup>13</sup>, als Opfergabe<sup>14,15</sup> und - häufig als Möglichkeit erwähnt - als Weihrauchersatz.

Seit Sandermann ausgehend von volkskundlichen Beobachtungen im jütländischen Raum die Vermutung "Birkenrindenpech" mit chemischen Methoden zu beweisen versucht hatte<sup>4</sup>, geht es bis heute analytisch immer um die Frage, ob wirklich die Birke(nrinde) oder nicht vielleicht das Holz und/oder die Rinde eines anderen Baumes in prähistorischer Zeit als Ausgangsprodukt für die Pechbereitung gedient hatte. Es muß also letztlich durch entsprechende Untersuchungen eine chemotaxonomische Zuordnung zu einer bestimmten Familie/Gattung/Art von Holzgewächsen erreicht werden.

Bei aller methodischen Vielfalt basieren die analytisch-chemischen Untersuchungen dieses urgeschichtlichen Vielzweckmaterials von Anfang an immer auf einer der beiden folgenden Methoden:

- entweder auf der Identifizierung von für Birkenrindenpech als signifikant erachteten "Markersubstanzen", vorzugsweise von Betulin<sup>16,17</sup>,
- oder auf dem chemischen Vergleich der prähistorischer Proben mit rezent hergestellten "Modellpechen".

Beide Methoden haben ihre Vor- und Nachteile, von denen hier einer sauberen Methodenkritik wegen vor allem die Nachteile diskutiert werden sollen:

- die Betulin-Identifizierung benötigt meist größere Probenmengen als die Archäologen zu opfern gewillt sind und unterliegt immer der möglichen Kritik, daß Betulin ja leider nicht nur in der Gattung Birke (*Betula*), sondern - wenn auch in geringerer Menge - ebenfalls in anderen Gattungen der Familie der Birkengewächse<sup>18,19</sup> (*Betulaceae*), wie z.B. der Erle (*Alnus*), der Hasel (*Corylus*) oder der Hainbuche (*Carpinus*) auftritt.
- der Vergleich des prähistorischen Materials mit Modellpechen leidet unter der Schwierigkeit, solche komplexe Gemische, die aus einer Vielzahl unterschiedlichster Einzelsubstanzen bestehen, exakt analytisch erfassen zu können.

Um den direkten Probenvergleich zu erleichtern, wurden und werden

- meist nur einzelne Fraktionen der Gesamtproben für den eigentlichen analytischen Vergleich herangezogen (z.B. Petroletherextrakte seinerzeit bei Sandermann<sup>4</sup> oder destillativ angereicherte Triterpenfraktionen bei den von uns verwendeten Analysen<sup>20</sup>), und/oder
- die unterschiedlichsten Analysemethoden (IR, DC, HPLC, GC-MS, NMR, etc. zum Einsatz gebracht.

In unseren eigenen Arbeiten haben auch wir die meisten Methoden verwendet und bei vielen davon eher schlechte Erfahrungen gemacht:

- der Sandermann'sche Vergleich der IR-Spektren<sup>4</sup> erwies sich als höchst uncharakteristisch, ganz abgesehen davon, daß in dem von ihm verwendeten Petrolether die für eine botanische Zuordnung wichtigen Triterpene nur beschränkt löslich sind; und vor allem, daß keine Vergleichsspektren von aus anderen Holzgewächsen hergestellten Pech(fractionen) publiziert wurden;
- der dünn-schichtchromatographische Substanzvergleich, der sich dem Organiker eigentlich als erster Gedanke aufdrängt, erwies sich bei uns<sup>21</sup> auch bei unterschiedlichsten Platten-Vorbehandlungen als leider nicht aussagekräftig;
- als ebensowenig aussagekräftig erwies sich bei uns der HPLC-Einsatz, dem wir eine ganze Diplomarbeit<sup>22</sup> gewidmet hatten, und
- der Versuch, mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zu einer klaren Aussage zu kommen, erwies sich bei uns wie bei anderen<sup>23</sup> als hoffnungslos.

Nach diesen Erfahrungen konzentrierten wir uns - ebenso wie andere Forschungsgruppen<sup>24,25</sup> - auf die Verwendung von GC-MS, d.h. auf eine Kombination von Gaschromatographie mit Massenspektroskopie, wobei wir durch den glücklichen Umstand, mit erfahrenen Chemometrikern zusammenarbeiten zu können, einen Schwerpunkt auf die statistische (exakter: chemometrische) Nachbearbeitung der GC-MS-Ergebnisse legen konnten.

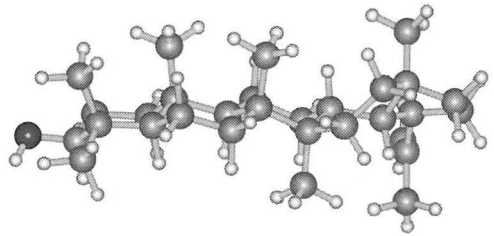
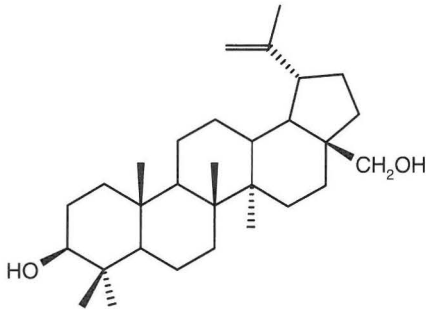
Die bei uns ausgearbeitete Analyse-methode beruht im Prinzip auf folgenden Arbeitsschritten:

- 1) "Herausschneiden" der signifikanten Triterpenfraktion durch Kugelrohrdestillation,
- 2) Reinigung des Destillates durch Festphasenchromatographie,
- 3) Auftrennung durch Gaschromatographie einschließlich näherer Bestimmung der GC-Peaks durch Massenspektroskopie, und
- 4) anschließende chemometrische Datenauswertung.

## Problemstellung

Da die hier skizzierte Analysensequenz auch auf kleine Substanzmengen erfolgreich anwendbar ist, schien eigentlich kein Handlungsbedarf für eine methodische Weiterentwicklung vorzuliegen. Dennoch schien es uns wünschenswert, nach gleicher Anreicherung und Vorreinigung eine bequemer durchführbare Alternativmethode zur GC-MS-Analytik zu entwickeln, was auf  $^{13}\text{C}$ -NMR-Basis erreicht werden sollte.

Mit dem ersten erfolgreichen Schritt zu diesem Ziel, der Identifizierung von Betulin in prähistorischen sowie in rezenten Pechen mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.



Strukturformel

Betulin

räumliche Darstellung

## Verwendetes Probenmaterial

Die hier untersuchten prähistorischen Pechen stammen von Auflagematerial auf Hallstattzeitlichen Keramikbruchstücken<sup>26</sup> aus Stillfried an der March, Niederösterreich, und wurden von uns schon früher mit unserer Standardmethode (GC-MS + chemometrische Auswertung) als Birkenrindenschwefelpech identifiziert.

Für die vorliegende Untersuchung wurden rezente "Modellpeche" von Birke, Erle, Weide, Hainbuche, Hasel, Eiche und Kiefer verwendet.

## Probenbereitung und -vorreinigung

Diese erfolgt (cf<sup>12</sup>)

- bei den für Vergleichszwecke hergestellten rezenten "Modell-Pechen" durch Pyrolyse des entsprechenden biologischen Materials, was entweder
  - ☆ zur Gewinnung größerer Mengen durch Thermolyse und anschließendes destillatives "Herausschneiden" der signifikanten Triterpenfraktion, oder
  - ☆ (bei kleineren Mengen) als Schnellverfahren einstufig durch thermolysierende Destillation erreicht wird (wobei weitestgehend übereinstimmendes Material erhalten wird) und
- bei prähistorischen Pechen - analog dem obigen Schnellverfahren - durch Destillation unter vermindertem Druck.

Die in jedem Fall erhaltenen viskosen Öle werden durch Festphasenextraktion von störenden Verunreinigungen befreit.

Die experimentellen Details für diese Arbeitsweise sind nachstehend beschrieben:

## **Bereitung der “Modell-Peche”**

### **1) Pechbereitung durch Holz-/Rinden-Pyrolyse**

(besonders zur Gewinnung größerer Pechmengen verwendet)

Ca. 60 g naturfeuchtes Material (Birkenrinde) werden etwas zerkleinert und einige (5-6) Tage bei ca. 70° im Trockenschrank getrocknet und bis zur Verarbeitung über Kieselgel aufbewahrt.

Ca. 50 g so getrocknetes Material werden wie folgt pyrolysiert: das Probenmaterial wird in ein vertikal angebrachtes, oben verschlossenes und unten verengtes Geräteglas-Rohr (ca. 30-35 cm hoch, ca. 5 cm Innendurchmesser, unten durch Glaswolle locker verschlossen) eingebracht und mit einem thermostatierbaren elektrischen Heizmantel bis 500° erhitzt (Temperaturfühler im Inneren des Reaktionsraumes, Aufheizzeit ca. 80 Min.) und ca. 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das abtropfende Pyrolysat wird über einen Trichter in einem Kolben aufgefangen: Beginn (nahezu farbloses, viskoses Öl) ab ca. 260°, ab 280° zunehmend dunkler, ab ca. 300° braunes, viskoses Öl (beim Erkalten klebrig-fest) und Rauchgasentwicklung.

Gesamtausbeute ca. 6 g.

Das Pyrolysat wird dann der destillativen Vorreinigung (Destillation: s.u. unter 2) unterzogen.

Die so erhaltenen Produkte werden von uns immer kurz als *Schwelpechdestillate* bezeichnet.

### **2) Abgekürztes Schnellverfahren (= kombinierte Pyrolyse + Destillation) für Holz/Rinde**

(für die Herstellung von kleineren Probenmengen zumeist verwendetes Routineverfahren)

Ca. 1-4 g Rinde (bzw. fallweise Holz) (zerkleinert, im Trockenschrank bei 50-70°, dann über Nacht über Kieselgel getrocknet) werden in einem zusammensetzbaren Kugelrohr unter vermindertem Druck (22-26 mbar) erhitzt: Raumtemp. bis 300° (Luftbadtemp., Gesamtdauer ca. 45-55 Min., Temperaturprogramm s.u.).

Der Vorlauf (bis 180°, ca. 15-18 Min. nach Beginn der Destillation) wird verworfen; Temperatursteigerung von 180 auf 300° (ca. 12-15 Min.) und Halten bei dieser Temp. (ca. 15 Min. 295-305° Luftbadtemp.) liefert ein viskos-öliges bis klebrig-festes Destillat, das weiter bearbeitet wird.

Die so erhaltenen Produkte werden von uns immer *Rindendestillate* genannt.

### **Vorreinigung der prähistorischen Proben mittels Kugelrohrdestillation**

Probenmengen je nach Verfügbarkeit: 320-980 mg, notfalls aber auch erheblich weniger.

Destillation unter vermindertem Druck wie oben unter 2) in einem entsprechend kleineren, zusammensteckbaren Kugelrohr.

## Experimentelles zu den $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen

### Allgemeines zur Methodik und ihrer Aussagekraft

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zählt in der organischen Chemie zu den Standardverfahren bei der spektroskopischen Untersuchung chemischer Verbindungen. Obwohl bei ihrer Einführung in die chemischen Laboratorien im Laufe der 70er Jahre sowohl apparativ als auch zeitmäßig sehr aufwendig (das Isotop  $^{13}\text{C}$  ist nur zu 1% im natürlichen Kohlenstoff vorhanden), hat die Methode von der rasanten Entwicklung elektronischer Systeme, insbesondere auch der Computertechnik soweit profitiert, daß sie heute als absolutes Routineverfahren in der Strukturaufklärung und Charakterisierung vor allem organischer Moleküle Anwendung findet.

Bei Anwendung einer geeigneten Aufnahmetechnik (Unterdrückung der Wechselwirkungen der C-Atome mit den daran gebundenen Wasserstoffatomen, "entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -Spektrum") bietet das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer einzelnen Substanz ein einfaches Erscheinungsbild: eine einzelne Linie für jedes Kohlenstoffatom. Da die Frequenz jedes Signals durch die Hybridisierung bzw. den Atomtyp und somit durch die chemische Umgebung des Atoms bestimmt wird, ist das Gesamtmuster dieser Linien in hohem Maße für das Molekül charakteristisch. Daher steht die strukturelle Identifizierung einer Verbindung auf einer deutlich sichereren Basis als beispielsweise bei GC-MS, wo Moleküle ähnlicher Struktur – wie sie z.B. auch in Terpengemischen oft vorkommen können – aufgrund ähnlicher, eventuell sogar gleicher GC-Retentionszeiten und Fragmentierungen im Massenspektrum leichter fehlinterpretiert werden können. Dies ist besonders in jenen Fällen problematisch, wo wegen nicht auftrennbarer GC-Peaks in der Folge MS-Spektren von Gemischen erhalten werden, die keine direkte Strukturinformation liefern.

Dies und die Tatsache, daß das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum eines Gemisches (annähernd) die Summe der Spektren der einzelnen Verbindungen ist, machen die Methode grundsätzlich auch zur Analyse von Substanzgemischen geeignet. Da jedoch aus dem einfachen  $^{13}\text{C}$ -NMR nicht erkennbar ist, welches Signal von welchem Molekül stammt, beschränkt sich die Analyse in diesem Fall – wie auch in der vorliegenden Untersuchung - meist auf den Vergleich des Gemischspektrums mit den Spektren der Reinsubstanzen, um so bekannte Komponenten aufzufinden.

### Technische Details zu den $^{13}\text{C}$ -NMR-Aufnahmen

Alle Spektren wurden auf einem BRUKER AC200 FT-NMR-Spektrometer gemessen.

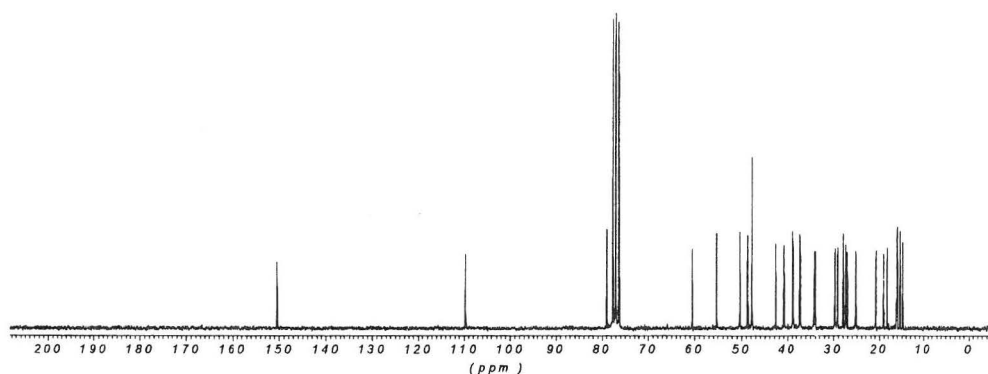
**Archäologische Proben und Modellpeche:** 50 – 100 mg Probe (je nach Verfügbarkeit) wurden dazu in 0.5 ml Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), im Falle schlechter Löslichkeit unter Zugabe von wenig Hexadeuterodimethylsulfoxid ( $\text{DMSO-d}_6$ ), gelöst und eventuelle unlösliche Rückstände abfiltriert. Von den so erhaltenen Lösungen wurde jeweils ein entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum angefertigt (6000 bis 20000 Scans, entsprechend einer Meßzeit zwischen 6 und 24 Stunden je Aufnahme, abhängig von der vorhandenen Substanzmenge und der Komplexität des Spektrums).

**Vergleichssubstanzen:** 30 – 50 mg der einzelnen Verbindungen wurden in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst und ebenfalls  $^{13}\text{C}$ -Spektren aufgenommen (etwa je 1000 Scans).

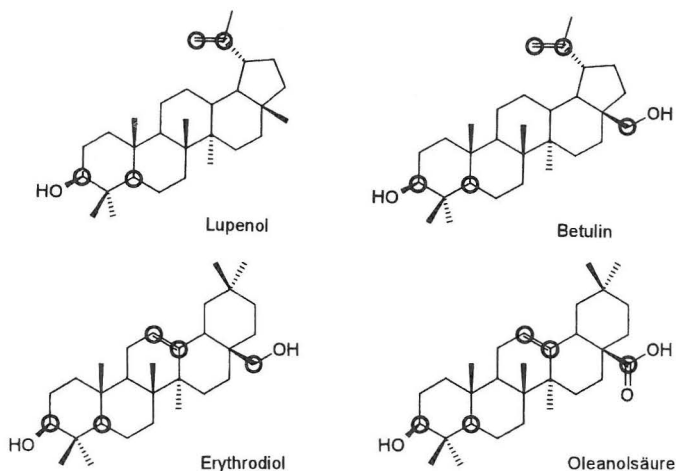
## Ergebnisse und deren Interpretation

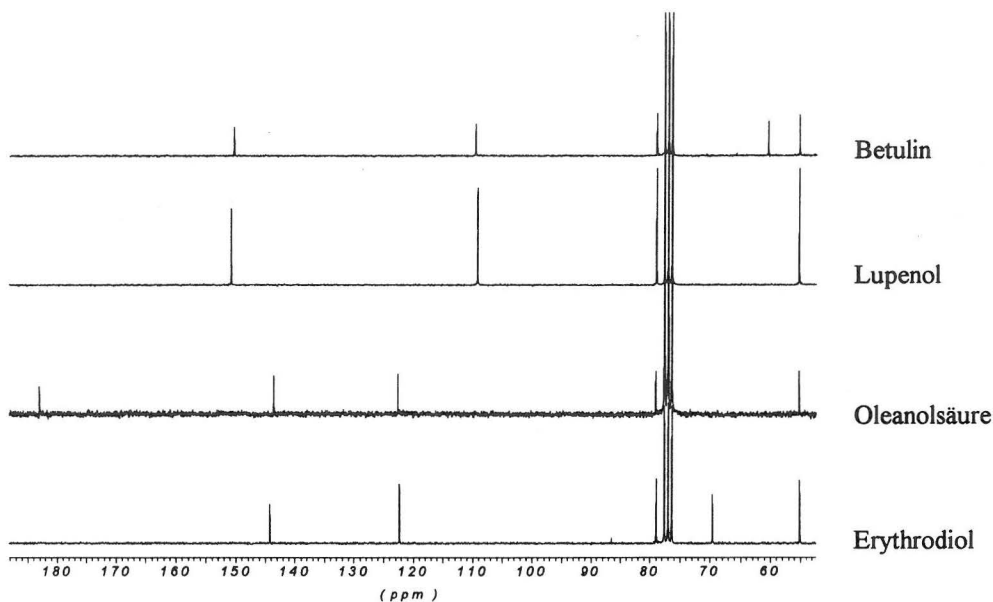
### Spektren der Referenzverbindungen

Zunächst wurden  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Betulin und etwa zehn weiteren Triterpenoiden gemessen, deren Vorkommen in verschiedenen Laub- und Nadelbäumen bekannt ist. In der folgenden Abbildung ist exemplarisch das vollständige Spektrum von Betulin als wichtigster Substanz dieser Untersuchung gezeigt (alle C-Atome des Betulin, die 3 hohen Sigulets bei 77 ppm stammen vom deuterierten Meßlösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ):



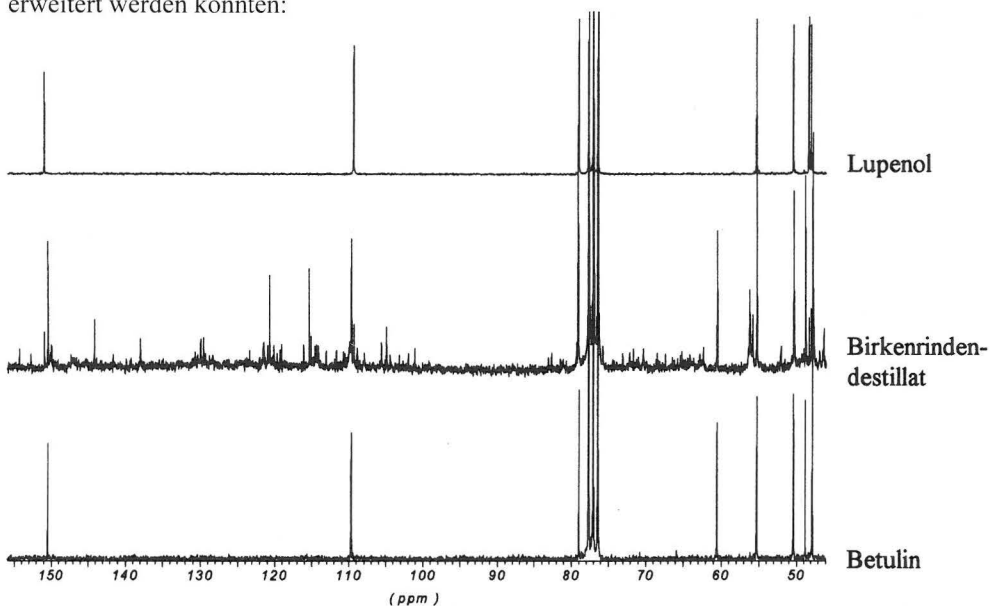
Der rein aliphatische Teil (zwischen 10 und 50 ppm) der Spektren dieser Verbindungsklasse zeigt eine größere Anzahl von Signalen in engen Gruppen, was Vergleiche bei komplexeren Mischungen erschwert; dagegen erscheinen bei höheren Verschiebungen nur wenige, jedoch besonders charakteristische Linien, weshalb diese Region als Bereich für die Ermittlung der maximalen Unterschiedlichkeit von Vergleichssubstanzen betrachtet werden kann. Der Vergleich dieser prominenten Abschnitte (=Marker-Subspektren) kann daher im Fall besonders komplizierter Spektren als Ersatz für die Gesamtspektren herangezogen werden. Dieses Prinzip wird anhand der chemischen Strukturen und entsprechender Spektrenausschnitte einiger ausgewählter, relevanter Triterpene illustriert, wobei die zu den charakteristischen Peaks führenden C-Atome jeweils durch Ringe hervorgehoben sind:





### Analyse der "Modellpech"-Spektren

Als nächster Schritt wurden sechs aus verschiedenen Birken hergestellte Rindendestillate untersucht. Durch Vergleiche der Spektren dieser Modellpeche mit denen der Reinsubstanzen konnte in allen Fällen Betulin als einer der Hauptbestandteile dieser Triterpenfraktion zweifelsfrei identifiziert werden, in einigen Destillaten wurden darüberhinaus geringere Mengen an Lupenol gefunden. Die Abbildung zeigt dies anhand der zuvor erwähnten charakteristischen Marker-Bereiche, die hier - da es die relative Einfachheit der Gemischspektren erlaubt - etwas erweitert werden konnten:

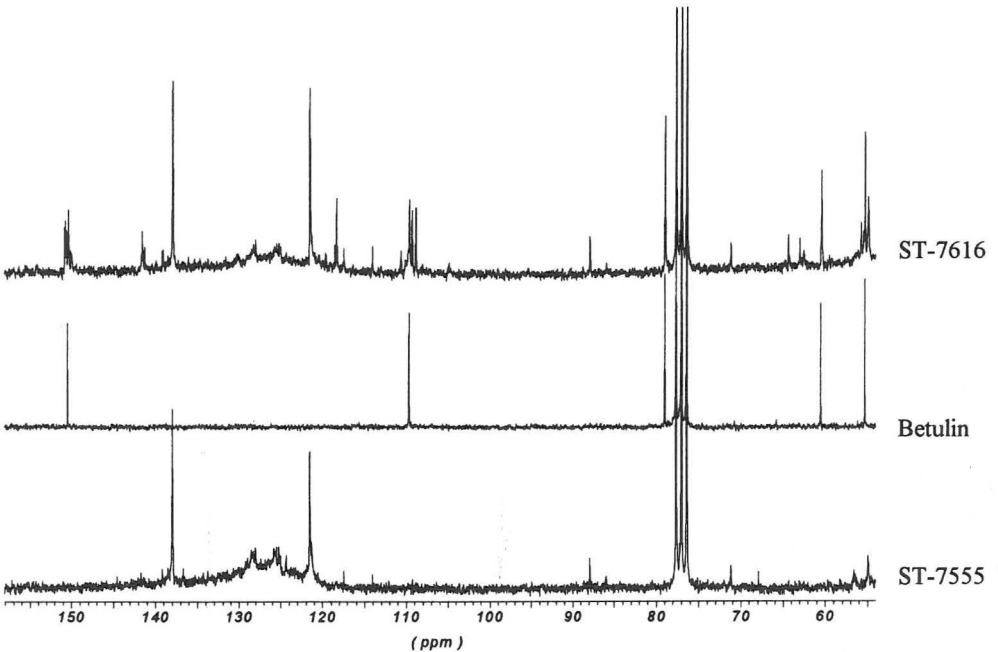


Im Gegensatz dazu konnte mit dieser Methode in fünf aus anderen Laubbäumen hergestellten Rindendestillaten (darunter auch andere aus der Familie der *Betulaceae*) das Betulin nicht bzw. nicht in signifikanter Menge nachgewiesen werden.

Aus beiden Gruppen wurden einige ausgewählte Vertreter einer Überprüfung mittels unserer GC-MS-Methode unterzogen; dabei wurden die durch NMR erhaltenen Resultate jeweils eindeutig bestätigt (positive Identifizierung von Betulin und teilweise Lupenol in Birkenrindendestillaten, Abwesenheit in den aus anderen Bäumen erzeugten Proben).

### Spektren prähistorischer Proben

Auch die aus archäologischem Material gewonnenen Destillate wurden einer Vergleichsanalyse unterzogen. Tatsächlich wurden in zwei aus Stillfried stammenden Proben bedeutende Mengen an Betulin gefunden (ST-7616 im folgenden Spektrenausschnitt). Als Gegensatz dazu wurde eine Probe untersucht (ST-7555), von der in einer früheren Arbeit<sup>14,15</sup> bereits festgestellt worden war, daß sie wegen zu hoher thermischer Belastung in prähistorischer Zeit kein Betulin enthält; dieses negative Ergebnis der GC-MS-Analyse konnte mittels der NMR-Methode definitiv bestätigt werden. Die Abbildung zeigt wiederum die Marker-Bereiche:



## Zusammenfassung

Die hier beschriebene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Methode ist als wertvolle Ergänzung zur bisher, in Verbindung mit chemometrischer Datenauswertung verwendeten GC-MS-Analyse zu sehen und zeichnet sich durch zusätzliche klare Vorteile aus:

- ☆ ein ganz besonderer Aspekt des vorliegend beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß durch Vergleich mit den Marker-Signalen der Referenzverbindungen in den Terpengemischen einzelne Strukturen **eindeutig** identifizierbar sind, während bei der GC-MS-Analyse auch unter möglichst optimierten Trennbedingungen nie ausgeschlossen werden kann, daß ein Peak mehr als eine Substanz enthält: in solchen Fällen erhält man durch die anschließende Massenspektrometrie Gemischspektren, aus denen eine eindeutige Strukturableitung – auch bei Verwendung spezieller MS-Datenbanken – sehr schwierig bis unmöglich ist.
- ☆ es ist somit auf apparativ relativ einfachem Weg und vor allem **ohne** Trennverfahren direkt aus den Terpengemischen möglich, Betulin und verwandte Verbindungen in prähistorischen Substanzproben eindeutig und damit das Vorliegen von Birkenrindenpech mit höchster Wahrscheinlichkeit nachzuweisen.

Wir glauben daher, daß das Ziel der vorliegenden Arbeit erreicht werden konnte, mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchung eine die GC-MS-Analyse ergänzende Methode für den Nachweis von prähistorischem Birkenrindenpech zu entwickeln.

## Literatur und Anmerkungen

eine ausführlichere Literaturzusammenfassung befindet sich im Druck (Lit.<sup>12</sup>)

C. HEINTZEL: Urnenharz, Fettgehalt der Urnen, eine Goldmünze und Gletscherspuren, Zeitschr. Ethnologie **12**, Verh. 375-378 (1880)

C. HEINTZEL: Urnenharz aus dem Urnenfelde Borstel bei Stendal, Zeitschr. Ethnologie **13**, Verh. 241-242 (1881)

W. VON STOKAR: Untersuchungen eines Harzrestes aus einer La Tène-Urne, Pharmazeutische Zeitung **80**, 376-377 (1935)

Als erste konkrete Nennung von "Birken(rinden)pech": W. SANDERMANN: Untersuchung vorgeschichtlicher "Gräberharze" und Kite, Technische Beiträge zur Archäologie **2**, 58-73 (1965)

F. SAUTER: Chemische Untersuchung von „Harzüberzügen“ auf hallstattzeitlicher Keramik, Archaeologia Austriaca **41**, 25-36 (1967)

F. SAUTER UND U. JORDIS UNTER BOTANISCHER MITARBEIT VON F. WURST: Neue chemische Untersuchungen zur Frage der „Harzüberzüge“ auf prähistorischer Keramik, FIST (Forschungen in Stillfried) **4**, 147-161 (und Tafeln 56-62) (1980) im Rahmen der Reihe: Veröffentlichungen der Österr. Arbeitsgemeinschaft. für Ur- und Frühgeschichte Bd.XIII/XIV (1974)

F. SAUTER UND MITARBEITER (unpublizierte Ergebnisse)

S. CHARTERS, R. P. EVERSLED, L. J. GOAD, C. HERON AND P. BLINKHORN: Identification of an Adhesive Used to Repair a Roman Jar, Archaeometry **35**, 91-101 (1993)

E. W. H. HAYEK, P. KRENMAYR, H. LOHNINGER, U. JORDIS, F. SAUTER AND W. MOCHE: GC/MS and chemometrics in archaeometry: Investigation of glue on copper-age arrowheads, Fresenius J. Anal. Chem. **340**, 153-156 (1991)

- F. SAUTER, U. JORDIS UND E. HAYEK: Chemische Untersuchungen der Kittschäftungsmaterialien; Der Mann im Eis, Bd. 1, 435-441 (1992) (Veröffentlichungen der Universität Innsbruck, 187)
- U. JORDIS, F. SAUTER, K. VARMUZA, W. WERTHER, A. GRAF UND E. HAYEK: Birkenrindenpech als Kittschäftungsmaterial auf "Ötzi's Pfeilspitzen", Abstract-Band der Tagung Archäometrie und Denkmalpflege (Wien 1997), S. 178-179
- F. SAUTER, U. JORDIS, A. GRAF, W. WERTHER, K. VARMUZA UND E. HAYEK: Neue Untersuchungen der Kittschäftungsmaterialien an den Waffen der Gletschermumie vom Hauslabjoch - Teil 1: Neue Ergebnisse zur Rindenpech-Identifizierung, Der Mann im Eis (Druck vorgesehen für 1999 im Rahmen der "Veröffentlichungen der Universität Innsbruck"
- C. HERON, R. P. EVERSHED, B. CHAPMAN AND A. M. POLLARD: Glue, Disinfectant and 'Chewing Gum' in Prehistory, *Archaeological sciences* **1989**, 325-331 (eds. P. Budd et al., Oxbow Books, Oxford)
- F. SAUTER, U. JORDIS UND E. W. H. HAYEK: Chemische Untersuchungen eines eigenartigen organischen Materials aus einer späturnenfelderzeitlichen Opfergrube in Stillfried an der March, NÖ: Verändertes Birkenpech in bisher unbekannter Form, *FIST (Forschungen in Stillfried)* **9/10**, 75-88 (1990-2, ersch. 1996)
- F. SAUTER, U. JORDIS, K. VARMUZA, W. WERTHER, A. GRAF UND E. HAYEK: Pyrolysiertes Birkenrindenpech als Opfergabe, Abstract-Band der Tagung Archäometrie und Denkmalpflege (Wien 1997), S. 259
- H. FUNKE: Chemisch-analytische Untersuchungen verschiedener archäologischer Funde, Dissertation (Universität Hamburg 1969)
- F. SAUTER, E. W. H. HAYEK, W. MOCHE UND U. JORDIS: Betulin aus archäologischem Schwelteeer (Identification of Betulin in Archaeological Tar), *Z. Naturforsch.* **42c**, 1151-1152 (1987)
- Um eine bessere Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten von uns und von anderen Autoren zu ermöglichen, wird hier die botanische Familienbezeichnung "Birkengewächse (*Betulaceae*)" bewußt beibehalten, obwohl viele Botaniker dazu übergegangen sind, diese in zwei getrennte Familien aufzuteilen: in die *Betulaceae* i.e.S. mit den Gattungen Birke (*Betula*) und Erle (*Alnus*) und den *Corylaceae* mit den Gattungen Hainbuche (*Carpinus*) und Hasel (*Corylus*).
- E. W. H. HAYEK, U. JORDIS, W. MOCHE AND F. SAUTER: A Bicentennial of Betulin, Review Article No 46 in: *Phytochemistry* **28**, 2229-2242 (1989)
- E. W. H. HAYEK, P. KRENMAYR, H. LOHNINGER, U. JORDIS, W. MOCHE AND F. SAUTER: Identification of Archaeological and Recent Wood Tar Piches Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Pattern Recognition, *Analytical Chemistry* **62**, 2038-2043 (1990)
- F. SAUTER UND U. JORDIS (unveröffentlicht)
- W. MOCHE: Archäometrische Untersuchungen von Schwelteenen, Diplomarbeit (TU Wien 1988)
- D. HADZI UND F. CVEK: Smolni kit in premaz za zare, *Arheoloski vestnik* **27**, 128-134 (1976)
- D. BINDER, G. BOUGEOIS, F. BENOIST ET C. VITRY: Identification de brai de bouleau (*Betula*) dans le néolithique de Giribaldi (Nice, France) par la spectrométrie de masse, *Revue d'Archéométrie* **14**, 37-42 (1990)
- J. KOLLER UND U. BAUMER: Die Untersuchung von prähistorischen Birkenpechfunden mittels GC und GC/MS, Abstract-Band der Tagung Archäometrie und Denkmalpflege (Wien 1997), S. 175-177
- Wir danken HERRN PROF. DR. F. FELGENHAUER, dem langjährigen Leiter der Grabungen von Stillfried an der March, für Überlassung des Probenmaterials.