

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série B : Chimie

TOME 13 B

ANNÉE 1966

Studien Über Türkische Balsamterpentinöle

von

Mecit OKAY

2

Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara
Ankara, Turquie

Communication de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara

Comité de Redaction de la Série B

S. Saracođlu S. Aybar M. Okay

Secrétaire de Publication

B. C. Ünal

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara" est un organe de publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté : Mathématiques pures et appliquées, Astronomie, Physique et Chimie théoriques, expérimentales et techniques, Géologie, Botanique et Zoologie.

La Revue, à l'exception des tomes I, II, III, comprend trois séries

Série A : Mathématiques, Physique et Astronomie.

Série B : Chimie.

Série C : Sciences naturelles.

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des auteurs étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

Studien Über Türkische Balsamterpentinöle

MECİT OKAY

Institut für angewandte Chemie Universität Ankara
(Eingegangen am 26. April 1966)

In vorliegender Arbeit wurden die aus Rohbalsame der türkischen Pinus-Arten durch Wasserdampfdestillation gewonnene Balsamterpentinöle nach ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie chemischen Zusammensetzung untersucht.

1) Durch quantitative Bestimmungen des Gehaltes an Terpentinöl der türkischen Rohbalsame wurden festgestellt, dass Terpentinölgehalt der Rohbalsame je nach der Pinusart bedeutende Unterschiede aufweist.

2) Die Konstanten der verschiedenen Balsamterpentinöle variieren sehr je nach Herkunft und Pinusarten.

3) Mit Hilfe der Gas-Chromatographie wurden die türkischen Balsamterpentinöle analysiert und ihre quantitative Zusammensetzungen durch Auswertung der Chromatogramme berechnet. Die ermittelten Werte zeigen, dass die chemische Zusammensetzungen der Balsamterpentinöle je nach der Pinusart sehr verschieden sind.

Balsamterpentinöl ist bekanntlich das aus dem Harzbalsam lebender Kiefern durch Wasserdampfdestillation gewonnene ätherische Öl.

In der vorliegenden Arbeit wurden die aus den Rohbalsame der türkischen Pinus-Arten durch Wasserdampfdestillation gewonnene Balsamterpentinöle nach ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie chemischen Zusammensetzung untersucht.

1. ERMITTLUNG DES GEHALTES AN TERPENTINÖL DER TÜRKISCHEN ROHBALSAME

Zunächst wurden die in Kiefernwäldern von Nord-, West- und Südwestanatolien, durch das Bohrverfahren [1] in geschlossenen Flaschen, gewonnenen Rohbalsamproben der Pinusarten der Wasserdampfdestillation unterworfen und wurden dabei der Gehalt an Terpentinöl quantitativ festgestellt.

Die nachstehenden Zahlen geben ein Bild des Terpentingehaltes der Rohbalsame der türkischen Pinusarten (Siehe Tabelle I).

Man sieht, dass Terpentingehalt der türkischen Rohbalsame je nach der Pinus-Art bedeutende Unterschiede aufweist. Auffallend ist dabei, dass der Rohbalsam von *Pinus pinea* viel weniger Terpentinöl enthält, als die Rohbalsame von anderen Pinus-arten.

2. DIE KENNZAHLEN DER TERPENTINÖLE

Die frischgewonnenen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Terpentinöle waren farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten und hatten, je nach der Pinusart eigenartigen, angenehmen Geruch.

Die Balsamterpentinöle von *Pinus silvestris* und *Pinus brutia* lösten sich in je 6 Vol. 90 % igem Alkohols ganz auf. Dagegen waren die Balsamterpentinöle von *Pinus pinea* in 6 1/2 Vol. u. m. und *Pinus nigra* in 7 Vol. u. m. 90 % igem Alkohols mit sehr geringer Trübung löslich.

Die Bestimmungen der physikalischen und chemischen Merkmale der Balsamterpentinöle von verschiedenen Pinusarten wurden nach den einheitlichen Methoden durchgeführt [2].

Die Ergebnisse dieser untersuchung (Dichte d_{20} , Refraktion n_D^{20} , Optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$, Säurezahl S. Z.) sind in der folgenden Tabelle angegeben (Siehe Tabelle II).

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Konstanten der verschiedenen Balsamterpentinöle je nach der Pinusart und Herkunft bedeutende Unterschiede aufweisen. Besonders erkennt man die Schwankungen der spezifischen Drehung bei *Pinus pinea*. Die Werte der spezifischen Drehung des italienischen Terpentinöls von *Pinus pinea* schwanken zwischen $-93,8$ und $-97,3^\circ$ [3]. Auch W. Sandermann [4] wies darauf hin, dass die spezifischen Drehungen bei gleicher Pinusart bedeutende Unterschiede zeigen.

Tabelle I

Gehalt der Rohbalsame an Terpentinöl der türkischen Pinusarten

Lauf. Nr.	Pinusart	Herkunft u. Datum	Terpentinölgehalt der Rohbalsame		
			Minimum %	Maximum %	Durchschnitt %
1	<i>P. silvestris</i>	Bolu-Aladağ 4.7.1962	24.8	26.9	25.8
2	<i>P. nigra</i>	Kızılcahamam 10.7.1962	26.2	27.3	26.7
3	<i>P. brutia</i>	Muğla-Marmaris 22.8.1962	27.3	28.4	27.8
4	<i>P. pinea</i>	Aydın-Koçarlı 31.8.1962	18.3	19.1	18.7
5	<i>P. brutia</i>	Menemen 5.9.1962	26.8	28.2	27.5
6	<i>P. pinea</i>	Kozak 8.9.1962	17.7	18.6	18.1

Tabelle II

Die Kennzahlen der türkischen Balsamterpentinöle

Lauf. Nr.	Pinus-Art	Herkunft	d_{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	S.Z.
1	<i>P. silvestris</i>	Bolu-Aladağ	0.8627	1.4686	-0.8°	0.1
2	<i>P. nigra</i>	Kızılcahamam	0.8595	1.4673	-32.8°	0
3	<i>P. brutia</i>	Muğla	0.8568	1.4654	-35.3°	0
4	<i>P. pinea</i>	Aydın-Koçarlı	0.8456	1.4732	-4.2°	0
5	<i>P. brutia</i>	Menemen	0.8573	1.4658	-40.5°	0
6	<i>P. pinea</i>	Kozak	0.8452	1.4740	-12.4°	0

Da das Terpentinöl keine einheitliche Substanz ist, wurde daher im folgenden die Balsamterpentinöle nach ASTM Methode [5] der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle III

Destillationsverhalten der türkischen Balsam-Terpentinöle.

Lauf. Nr.	Pinus-Art	Herkunft	Destillationsverhalten °C
1	<i>P. silvestris</i>	Bolu-Aladağ	Beginn: 155° 90 % : 155—170°
2	<i>P. nigra</i>	Kızılcahamam	Beginn: 153° 90 % : 153—158°
3	<i>P. brutia</i>	Muğla	Beginn: 156° 90 % : 156—165°
4	<i>P. pinea</i>	Aydın-Koçarlı	Beginn: 172° 90 % : 172—179°

3. GAS-CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE DER TÜREISCHEN BALSAMTERPENTINÖLE

Die Zusammensetzung der Balsamterpentinöle wurde gaschromatographisch untersucht*

Die gaschromatographischen Aufnahmen der türkischen Balsamterpentinöle wurden mit einem Perkin-Elmer Fraktometer F 6/4 bei folgenden Bedingungen ausgeführt:

Stationäre Phase:	Apiezonfett
Säulentyp:	+ Golaysäule 1 G 1+
Säulenlänge:	50 m
Trägergas:	N ₂
Druck:	1,4 atü
FID-H ₂	0,8 atü
FID-Luft	1,6 atü

* Die Gas-Chromatographische Untersuchung wurde im Institut für Holzchemie der Bundesforschungsanstalt für Forst- u. Holzwirtschaft Reinbek b. Hamburg (Leiter Prof. Dr. W. Sandermann) mit Hilfe von Herrn Dr. G. Weissmann durchgeführt. Ich möchte den Herrn auch an dieser Stelle bestens danken.

Ofen: 130 °C
Einspritzblock: 235 °C
Ausgangsleitung: 200 °C
Detektorleitung: 200 °C
Detektor: FID
Stufe: 1
Papiervorschub: 1 Cm/min

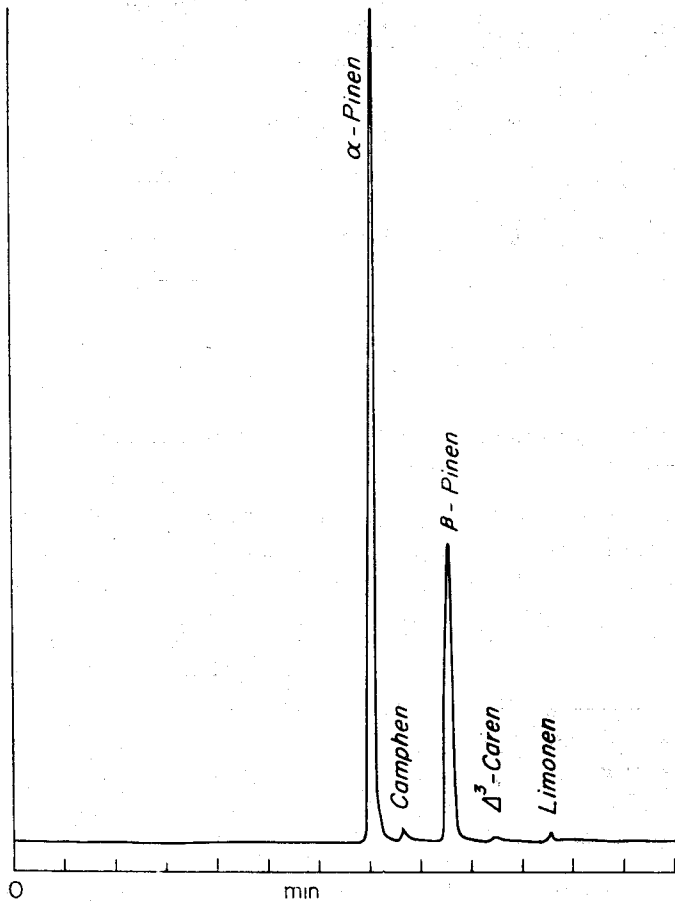


Abb. 1 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *Pinus silvestris*. Substanzmenge: 0,3 μ l; Empfindlichkeit: 128

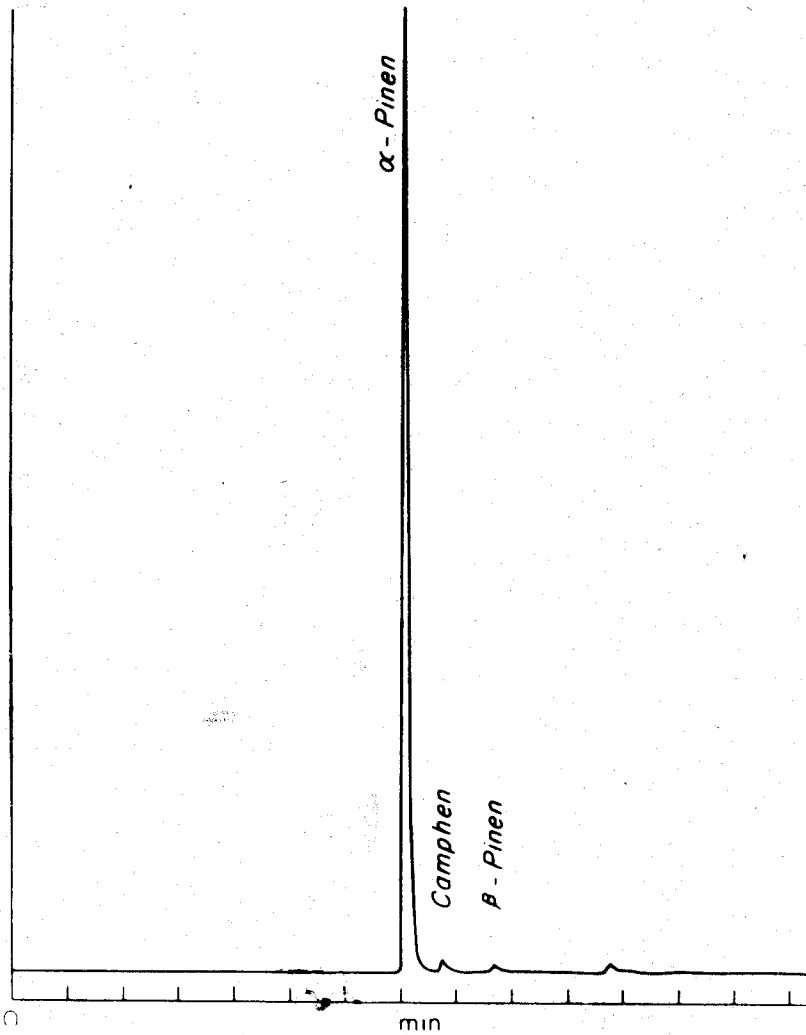


Abb. 2 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *P. nigra*. Substanzmenge: 0,2 μ l; Empfindlichkeit: 128.

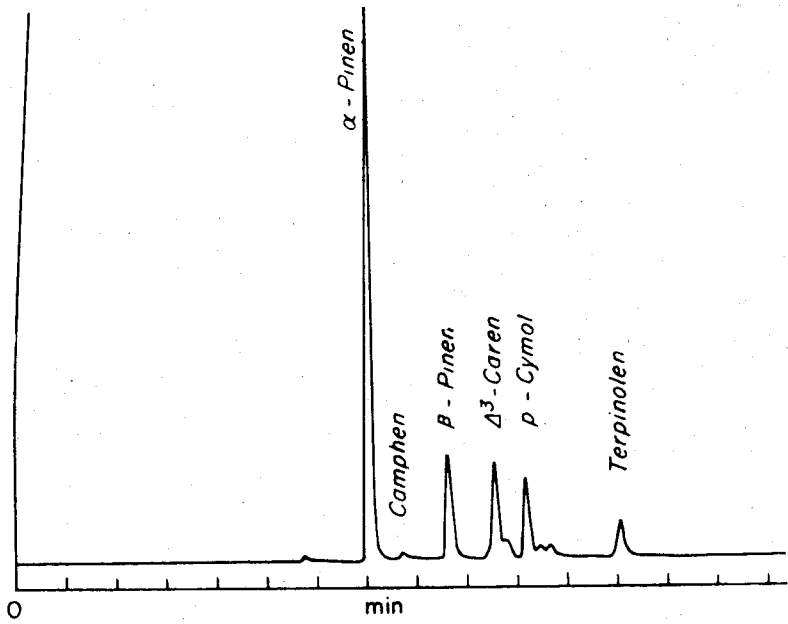


Abb. 3 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *Pinus brutia*. Substanzmenge: $0,3 \mu\text{l}$; Empfindlichkeit: 128.

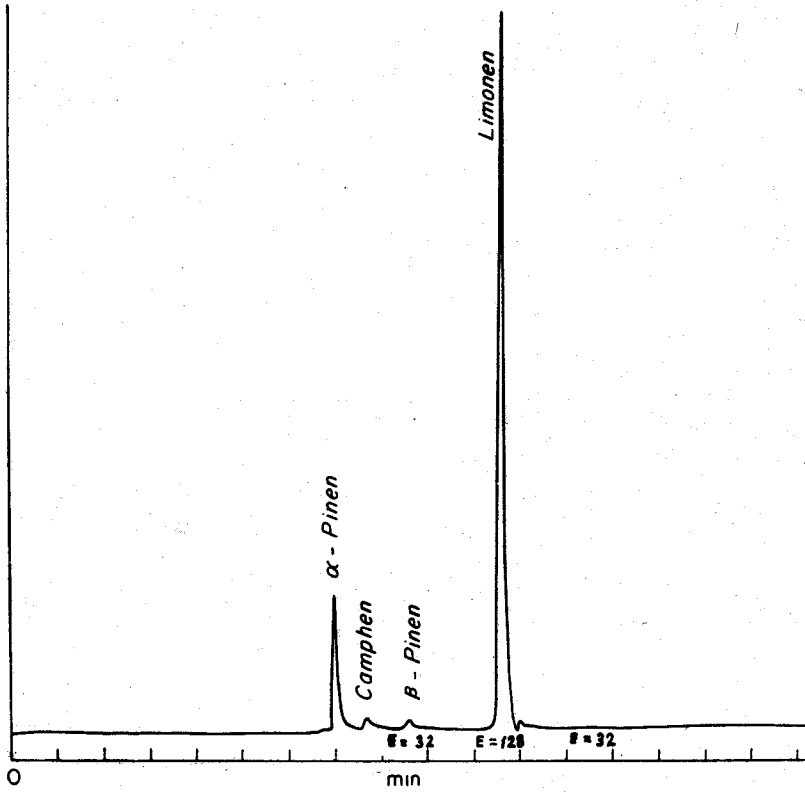


Abb. 4 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *Pinus pinea*. Substanzmenge: 0,3 μ l; Empfindlichkeit: 32/128/32.

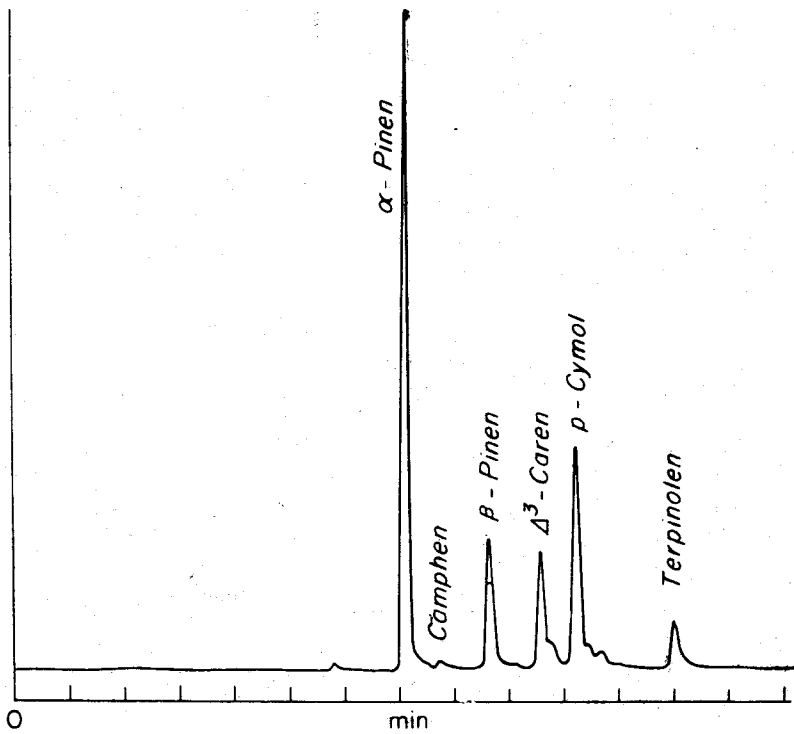


Abb. 5 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *P. brutia* + p-Cymol. Substanzmenge: 0,3 μ l; Empfindlichkeit: 128.

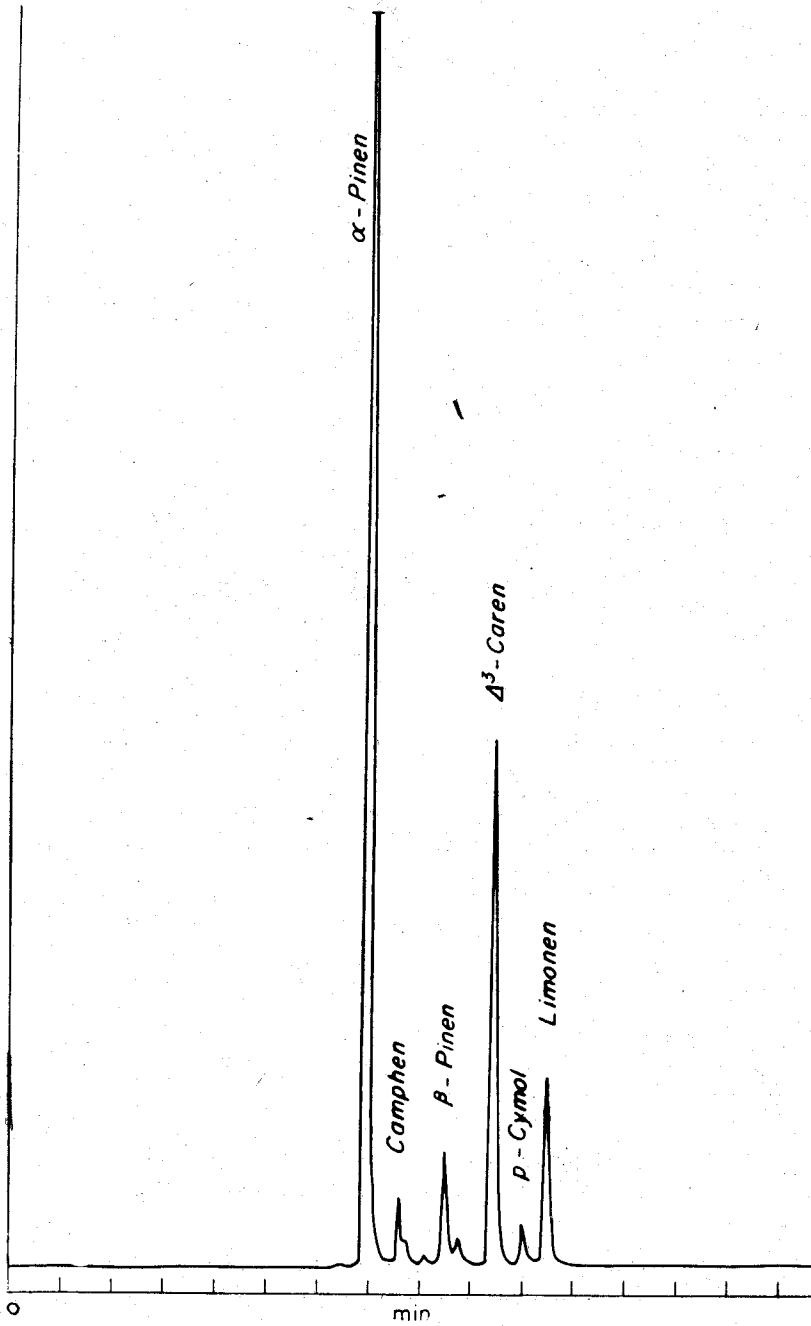


Abb. 6 Chromatogramm des Sulfaterpentinöls. Substanzmenge: 0,3 μ l; Empfindlichkeit: 64

Aufnahmebedingungen der folgenden Chromatogramme (Abb. 7 und 8) weichen von denen der vorher angeführten Chromatogramme dieser Arbeit ab. Die nachstehenden zwei Chromatogramme wurden nämlich mit einem Perkin-Elmer Fraktometer 116 bei folgenden Bedingungen aufgenommen:

Stationäre Phase	:	Polypropylenglykol
Säulen-typ	:	+ Makro-Golaysäule 4 G 3+
Säulenlänge	:	100 m
Temperatur	:	150 °C
Strömungsgeschwindigkeit:		15 ml/min
Trägergas	:	He
Druck	:	0,5 atü
Papiervorschub	:	1 Cm/min
Detektor	:	V

Die erhaltenen Chromatogramme (Abb. 1-8) eigneten sich für ein qualitatives und quantitatives Auswerten.

Abb. 1 zeigt das Chromatogramm des Terpentins von *Pinus silvestris* mit vier ausgeprägten Peaks und einer weiteren kleinen Erhebung. Das Zuordnen der einzelnen Peaks erfolgte durch Vergleich mit vorher ermittelten Retentionszeiten reiner Substanzen. Demnach besteht das Balsamterpentinöl von *Pinus silvestris* aus α - Pinen, Camphen, β - Pinen, Δ^3 - Caren und Limonen.

In gleicher Weise erkennt man im Chromatogramm des Terpentins von *Pinus nigra* (Abb. 2) drei Peaks, denen α - Pinen, Camphen und β - Pinen zugeordnet wurden.

Im Chromatogramm des Terpentins von *Pinus brutia* (Abb. 3) sind sechs Peaks vorhanden, die als α - Pinen, Camphen, β - Pinen, Δ^3 - Caren, p - Cymol und Terpinolen identifiziert wurden.

Wie das Chromatogramm des Terpentins von *Pinus pinea* (Abb. 4) zeigt, besteht es aus α - Pinen, Camphen, β - Pinen und Limonen.

Zur Identifizierung des Komponenten p - Cymols wurde durch Einmischen von Reinsubstanz in das Terpentinöl von *Pinus brutia* die gaschromatographische Kontrolle durchgeführt (siehe Abb. 5).

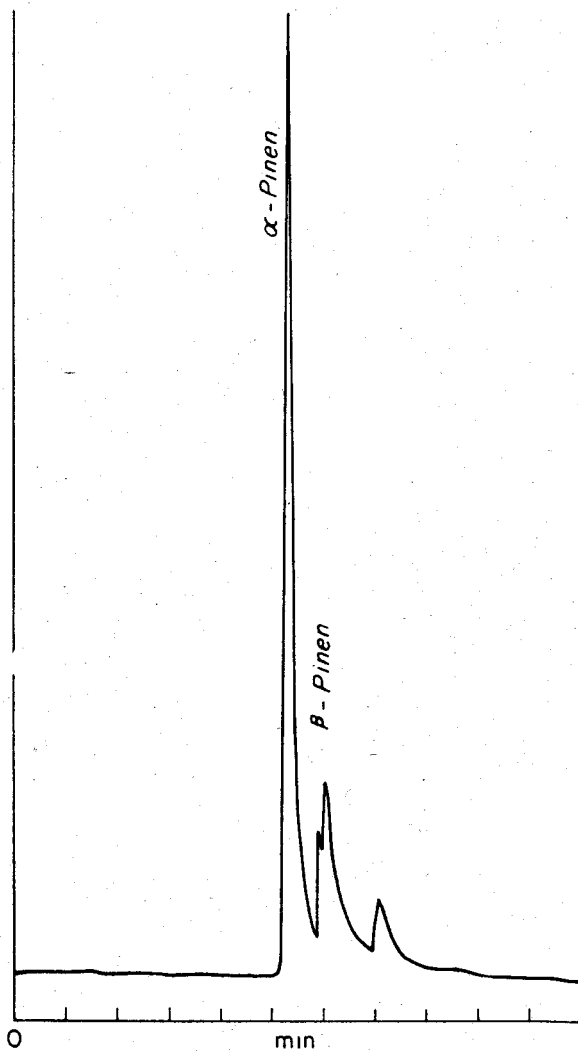


Abb. 7 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *P. nigra*. Substanzmenge:
1, 25 μ l; Empfindlichkeit: 32/8

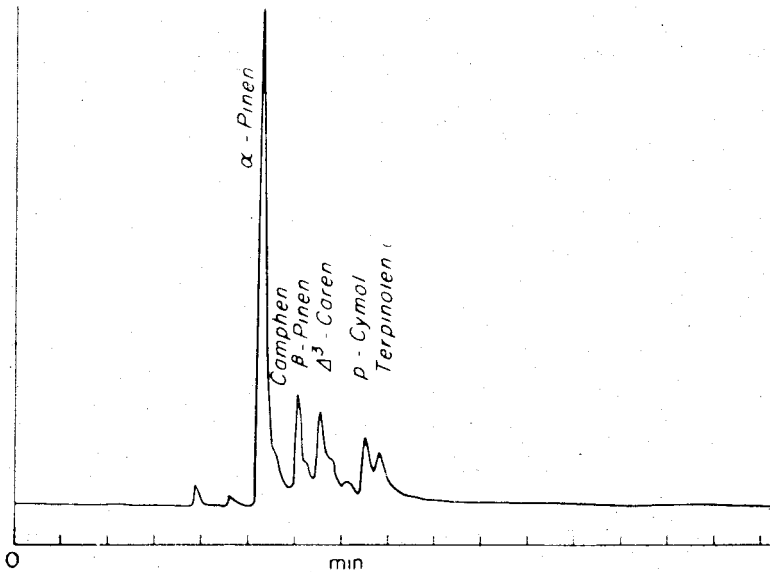


Abb. 8 Chromatogramm des Balsamterpentinöls von *Pinus brutia*. Substanzmenge: 1, 25 μ l; Empfindlichkeit: 32.

Zum Vergleich wurde das Sulfatterpentinöl ebenfalls der gaschromatographischen Analyse unterworfen (siehe Abb. 6/).

Ausserdem wurde die gaschromatographische Analyse der Terpentinöle von *P. nigra* und *P. brutia*, unter Benutzung eines Perkin-Elmer-Fraktometers (Modell 116) an einer 100 m langen Makro-Golaysäule mit Polypropylenglykol als flüssige Phase und Helium als Trägergas bei 150 °C durchgeführt (siehe Abb. 7 und 8).

Die quantitative Zusammensetzung der Balsamterpentinöle wurde durch Auswertung der Chromatogramme berechnet und so ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Siehe Tabelle IV).

Man sieht, dass die Zusammensetzungen der Balsamterpentinöle je nach der Pinusart sehr verschieden sind.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, besteht das Balsamterpentinöl von *Pinus pinca* fast vollständig aus Limonen und das Balsamterpentinöl von *Pinus nigra* hauptsächlich aus α - Pinen.

Tabelle IV

Quantitative Zusammensetzung der türkischen Balsamterpentinöle

Pinusarten	α - Pinen %	Camphen %	β - Pinen %	Δ^3 -Caren %	Limonen %	p-Cymol %	Terpi- nolen %
Balsamterpentinöl von <i>P. silvestris</i>	67.2	1.7	28.8	0.9	1.4	—	—
Balsamterpentinöl von <i>P. nigra</i>	93.0	2.0	1.8	—	+Terpi- nolen 2.3	—	—
Balsamterpentinöl von <i>P. brutia</i>	50—55	ca. 1	+ unbek. Substanz 10—13	+ unbek. Substanz 12—15		+ limo- nen 8—10	4—6
Balsamterpentinöl von <i>P. pinea</i>	3.0	ca. 0.3	ca. 0.3	—	96.0	—	—

Bei Balsamterpentinöl von *Pinus silvestris* steht wieder α - Pinen im Vordergrund.

Für das Balsamterpentinöl von *Pinus brutia* konnte man nur Richtwerte angeben, da hier die gaschromatographische Trennung nicht vollständig ist und ausserdem mehrere unbekanntere Verbindungen enthalten sind.

Auffallend ist bei den Balsamterpentinölen von *Pinus nigra* und *Pinus pinea* das Fehlen von Δ^3 - Caren, welches pharmakologisch als ein Allergie hervorrufender Bestandteil bekannt ist [6].

Das Balsamterpentinöl von *Pinus silvestris* enthält sehr wenig Δ^3 - Caren. Dagegen ist der Gehalt des Balsamterpentinöls von *Pinus brutia* an Δ^3 - Caren ziemlich viel.

Literaturverzeichnis

- [1] R., Scheuble, Mitt. Forstl. Bundes-Versuchs-anstalt, Mariabrunn, 49 (1953).
- [2] E., Guenther, *the Essential Oils*, Van Nostrand Company, Inc. London (1952).
- [3] Gildemeister-FR. Hoffmann, *Die Ätherischen Öle*, Bd IV, S. 42. (1956).
- [4] W., Sandermann, *Naturharze-Terpentinöl-Tallöl*, Chemie u. Technologie, Springer-Verlag (1960).
- [5] ASTM Standards, Part 20, D 233-58, American Society for Testing Materials, Philadelphia (1964).
- [6] M., v. Schantz, *Planta Medica*, 13. Jahrg. Heft 4, Stuttgart (1965).

ÖZET

Türkiye'de yetişen *Pinus* türleri reçinelerinden su buharı destilasyonu ile elde olunan terebentin yağlarının ayrı ayrı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile kimyasal bileşimleri tetkike tabi tutulmuştur.

Pinus türleri reçinelerinde kantitatif olarak terebentinyağı tayin edilmiş ve terebentin yağı miktarlarının *Pinus* türlerine göre değiştiği tesbit edilmiştir.

Aynı şekilde terebentin yağlarının fiziksel ve kimyasal endisleri de *Pinus* türleri ve iklim şartlarına göre farklıdır.

Terebentin yağlarının kimyasal bileşimleri Gas-Kromatografik metotla araştırılmıştır. Buna göre:

1) *Pinus silvestris* % 67,2 α - Pinen, %1,7 Kamfen, % 28,8 β - Pinen, %0,9 Δ^3 - Karen ve % 1,4 Limonen; 2) *Pinus nigra* % 93,0 α - Pinen, % 2,9 Kamfen, % 1,8 β - Pinen ve % 2,3 Limonen + Terpinolen; 3) *Pinus brutia* % 50-55 α - Pinen, % 1 Kamfen, % 10-13 β - Pinen + meçhul madde, % 12-15 Δ^3 - Karen + meçhul madde, % 8-10 p-simen + Limonen ve % 4-6 Terpinolen; 4) *Pinus pinea* % 3,0 α - Pinen, % 0,3 Kamfen, % 0,3 β - Pinen ve % 96,0 Limonen ihtiva etmektedirler.

AVIS IMPORTANT

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara" sera publiée dorénavant sous forme de fascicules à l'arrivée de chaque article. Le tome 15 de la série A, commençant par ce fascicule, sera complété par le dernier fascicule à paraître avant le 31 décembre 1966.

Prix de l'abonnement annuel pour 1966 :

Turquie : 15 TL ; Etranger : 30 TL.

Prix de ce numéro : 5 TL (pour la vente en Turquie).

Prière de s'adresser pour l'abonnement à : Fen Fakültesi Dekanlığı,
Ankara, Turquie.