

Untersuchung des türkischen Terpentins von Pinus silvestris

von

Mecit OKAY

*(Institut für angewandte u. technische Chemie,
Universität Ankara)*

Özet : Türkiyede yetişen *Pinus silvestris* çam nevinin terpentini üzerinde yapılan bu araştırmada ilk önce Bolu-Aladağ bölgesinde yapılan reçine istih-sal tecrübeleri ve sonra laboratuvar araştırmaları için alınan tepentin numu-nelerinin analiz sonuçları açıklanmıştır.

1 — *Pinus silvestris*'in terpentini verimi bakımından *Pinus brutia* ve *Pinus nigra*'ya nazaran daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

2 — Taze elde edilmiş bulunan terpentinin fizikî ve kimyevî özellikleri tesbit edilmiştir.

3 — % 35,3 nötür bileşikler ve % 64,4 reçine asitleri ihtiva eden *Pinus silvestris*'in terpentiniinden su buharı ile destilasyon yolu ile ortalama olarak % 23,4 terpeantiyağı tecrit edilmiştir.

4 — Terpeantiyağının endisleri tayin edildikten sonra bu kıymetler diğer muhtelif memleketlerdeki terpeantiyağlarının özellikleriyle mukayese edilmiştir.

5 — Terpeantiyağının ayrımsal destilasyona tabi tutulması suretile elde edilen terpen fraksiyonlarının sabiteleri ayrı ayrı tetkik edilmiştir.

Die gemeine Kiefer (*Pinus silvestris*) ist in Mittel-und Nord-eupora und Nordasien weit verbreitet⁽¹⁾. In der Türkei ist diese Kiefernart besonders in höheren Lagen des nördlichen Anatoliens stark vertreten⁽²⁾.

Bei früheren Studien haben wir festgestellt, dass in der Türkei aus *Pinus brutia*⁽³⁾ und *Pinus nigra*⁽⁴⁾, die einen grossen Teil der türkischen Wälder ausmachen, Harz gewonnen werden kann, welcher Rohstoff eine bedeutende Rolle in der Weltwirt-schaft spielt.

Es bot nun an sich Interesse zu untersuchen, ob in der Türkei auch die gemeine Kiefer (*Pinus silvestris*) für die Terpentingewinnung geeignet wäre. Für diesen Zweck wurden in den Wäldern von Aladağ bei Bolu, wo *Pinus silvestris* reine Bestände bildet, Harzungen durchgeführt.

Bei der Harzung der Versuchsstämme, die aus 35 Bäumen bestanden, wurde das Risserverfahren⁽⁵⁾ angewandt. Diese Harzungsversuche begannen am 25. Juli 1950 und dauerten bis zum 10. August 1950. Da Temperatur und Luftfeuchtigkeit wichtige Faktoren für den Balsamfluss und den Ertrag darstellen, so wurden während der Dauer der Versuche die Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten täglich um 8 Uhr früh, um 2 Uhr nachmittags und um 9 Uhr abends an Ort und Stelle an im Schatten aufgehängten Thermometern und Hygrometern abgelesen. Von den für die Harzungsversuche verwendeten 35 Kiefern wurde bei 8 Bäumen die Balsammenge in ccm innerhalb der ersten 24 Stunden mit Hilfe von Messzylindern ermittelt.

Die nachstehende Tabelle enthält nähere Angaben und die Ergebnisse über die erste Verwundung der Stämme.

TABELLE I

Balsamausbeuten nach der ersten Verwundung der Stämme.

Baum Nr.	Die Balsammenge in ccm innerhalb der ersten 24 Stunden	Die Dauer des Balsamflusses in Stunden	Durchmesser des Baumes cm	Höhe des Baumes m	Mittlere Temperatur °C	Mittlere Feuchtigkeit der Luft %
1	72	28	38	18	13,6	87
5	60	32	35	20	13,6	83
9	80	25	46	22	13,2	85
14	85	24	50	21	13,2	85
18	65	26	48	20	14,7	79
24	50	28	46	19	14,7	79
29	55	30	42	20	14,4	85
34	60	26	40	18	14,4	85

Wie die vorstehende Tabelle zeigt, sind die Ausbeuten (in den ersten 24 Stunden) und die Fließdauer bei diesen 8 Bäumen ganz verschieden. In den ersten 12-18 Stunden war der Balsamfluss lebhaft, dann verlangsamte er sich nach und nach und hörte schliesslich nach verschiedener Zeitdauer ganz auf.

Nach 8 tägiger Pause des Balsamflusses wurden neue Rinnen angefertigt. Wie die untenstehende Tabelle II zeigt, war die Ausbeute nach der zweiten Verwundung geringer und die Fließdauer entsprechend kürzer.

TABELLE II

Balsamausbeuten nach der zweiten Verwundung der Stämme.

Baum Nr.	Die Balsam- menge in ccm innerhalb der ersten 24 Stun- den	Die Dauer des Balsam- flusses in Stunden	Durchmesser des Baumes cm	Höhe des Baumes m	Mittlere Tempera- tur °C	Mittlere Feuchtig- keit der Luft %
1	60	24	33	18	12,8	78
5	45	26	35	20	12,8	78
9	65	24	46	22	12,6	79
14	50	22	50	21	12,6	79
18	55	25	48	20	13,3	81
24	40	25	46	19	13,3	81
29	40	24	42	20	12,4	82
34	45	22	40	18	12,4	82

Innerhalb 16 Tagen wurden aus jedem Stamm durch die zwei Harzungen ca. 100-150 g Rohterpentin gewonnen. Wenn man diese Ergebnisse mit den der früheren Harzungsversuche an *Pinus brutia* und *Pinus nigra* vergleicht, so zeigt sich, dass *Pinus silvestris* an Terpentin weniger ergiebig war, als *Pinus brutia* und *Pinus nigra*. Ob dies an der verschiedenen Baumart oder daran liegt, dass die Harzungen an *Pinus silvestris* in höheren Lagen mit niedrigerer mittlerer Temperatur vorgenommen wurde, müsste noch untersucht werden. Die mittlere Temperatur bei der Harzungszeit betrug nur 12-15°C.

Der frisch gewonnene Terpentin war in den ersten Stunden sehr klar und hellgelb bis farblos. Dieser klare u. dickflüssige Zustand des Terpentins dauerte nicht länger als 4-5 Stunden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde er weiss durch Abscheidung mikroskopischer Kristallen von Harzsäuren, die sich allmählich auf den Flaschenboden absetzten, so-dass später die obere Schicht wieder klar erschien.

Zunächst habe ich die physikalischen und chemischen Kennzahlen des frisch gewonnenen Terpentins wie folgt festgestellt:

	Die Grenzwerte bei verschiedenen Proben	
Spezifisches Gewicht 20°C	1,002 —	1,003
Die optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$		
1 g Terpentin in 10 ccm alkohol. Lösung	— 34,6 —	— 35,0°
1 g Terpantin in 10 ccm benzol. Lösung	— 37,8 —	— 38,4°
1 g Terpentin in 10 ccm aether. Lösung	— 48,2 —	— 49,0°
Refraktion (Abbé) 20°C	1,5010—	1,5014
Säurezahl ⁽⁶⁾	118,6 —	120,4
Verseifungszahl ⁽⁶⁾	127,8 —	129,2
Esterzahl	8,8 —	9,2

Aus dem Mittelwert der Säurezahl (119,5) ist zu berechnen, dass der Rohterpentin 64,4 % Harzsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) und 35,6 % neutrale Stoffe enthält.

Um den Gehalt des Rohterpentins an Terpentinöl quantitativ festzustellen, wurden die zu Untersuchungszwecken entnommenen Probematerialien einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei wurden 25,6 - 27,2 % Terpentinöl erhalten. Diese Werte beweisen, dass die Trennung der neutralen Stoffe von den Harzsäuren mittels Wasserdampfdestillation nicht vollständig ist, wie dies auch bei Terpentinen verschiedener Herkunft bekannt ist.

Das frischgewonnene und mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig getrocknete Terpentinöl war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit und hatte einen angenehmen Geruch. Es zeigte folgende physikalische und chemische Merkmale:

	Die Grenzwerte bei verschiedenen Proben		
Spezifisches Gewicht 20°C	0,8617	—	0,8618
Die Optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$	+ 0,71	—	+ 0,84
Refraktion n_D^{20}	1,4662	—	1,4663
Säurezahl	0	—	0
Verseifungszahl	0	—	0
Jodzahl (nach Wijs) ⁽⁷⁾	262	—	264

Das Öl löste sich in organischen Lösungsmitteln (absol. Alkohol, Aethylaether, Benzol, Chloroform, Petrolaether, Aceton, Methylalkohol, Anilin, Eisessig) vollständig. Seine Löslichkeit verminderte sich mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols. So war zum Auflösen von 1 Teil Terpentinöl 6 Teile von 90 % igem Alkohol erforderlich.

Durch Elementaranalyse des Terpentinöls wurde 87,74 % C, 11,87 % H und 0,39 % O gefunden. Hieraus geht hervor, dass Terpentinöl nicht ausschliesslich aus Terpenkohlenwasserstoffen besteht, sondern auch etwas Terpenalkohole enthält.

In der folgenden Tabelle III ist ein Vergleich der von mir gefundenen Grenzwerte der Konstanten mit solchen von Terpentinöl von verschiedenen Herkunft gegeben. Man sieht aus dieser Tabelle, wie sehr die Werte je nach Ursprungsland und Pinusarten variieren:

TABELLE III

Vergleichswerte der Terpentintöle verschiedener Herkunft.

Herkunft	Pinusarten	d	$[\alpha]_D$	n_D	Lösl. 90 % Alko- hol
Amerikanisches Terpentintöl ^{(9),(9)}	P. Palustris Mill.	0,865—0,870(15°)	+13°33'— +14°17'	1,4684—1,4818	5
Französisches Terpentintöl ^{(9),(10)}	P. pinaster Sol.	0,860—0,870(15°)	—29— —3,°	—	7
Österreichischer Terpentintöl ⁽¹⁰⁾	P. Laricio Poir.	0,863—0,870(15°)	—26°3'— —29°16'	1,46905—1,47083	6
Griechisches Terpentintöl ⁽¹⁰⁾	P. halepensis Mill.	0,8605—0,8383(15°)	+34— +48°	1,463—1,474	7
Russisches Terpentintöl ⁽¹⁰⁾	P. silvestris L.	0,864—0,867(15°)	—17,48°— —13,9,°	1,469—1,483	—
Deutsches Terpentintöl ⁽¹⁰⁾	P. silvestris L.	0,8660 (15°)	+17,15°	1,4656	6
Indisches Terpentintöl ⁽⁹⁾	P. Longifolia Roxb.	0,8660—0,8734(15°)	—0°45'— —2°10'	1,4721—1,4736	5,5— 6,5
Japanisches Terpentintöl ⁽¹⁰⁾	P. Thunbergii Parl.	0,8740 (15°)	—19, 17°	1,4738	8
Algerisches Terpentintöl ⁽⁹⁾	P. Pinaster Sol.	0,8552—0,8568(25°)	+46,6— +47,6°	1,4638—1,4662	—
Sumatranisches Terpentintöl ⁽⁹⁾	P. Merkusii Jung.	0,861 (15°)	+17°5'	1,470	—
Italienisches Terpentintöl ⁽⁹⁾	P. Pinea	0,8473—0,8507(15°)	—93,80— —97,30'	1,4731—1,4737	5
Philippinisches Terpentintöl ⁽⁹⁾	P. insularis Endl.	0,8593 (30°)	+13— +27°	1,4656	—
Terpentintöl von Pinus sabiniana ⁽¹⁰⁾	P. Sabiniana Dougl.	0,6961—0,6962(15°)	—0° 3'	1,3903	—
Türkisches Terpentintöl	P. silvestris	0,8617—0,8618(20°)	+0,71— +0,84°	1,4662—1,4663	6

Fraktionierung des Terpentinsöls: 426 g Terpentinsöl wurde bei 38·40 mm unter Durchleiten von Stickstoff über eine Roch-Chemie-Kolonne* fraktioniert destilliert. Nach der 10. Fraktion wurde die Destillation unterbrochen. 30 g von dem Kolbenrückstand wurde in einer kleinen Drehbandkolonne bei einem Druck von 22 mm weiter destilliert. Die Mengen der einzelnen Fraktionen und ihre physikalischen Konstanten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

TABELLE IV

Fraktionierung des Terpentinsöls.

a) Leichter flüchtige Neutralanteile.

Nr.	mm	Gewicht in g	K _p	d_{20}	n_{D20}	α_{D20}
1	40	34	66°	0,8565	1,4661	+ 6,85
2	38	34,5	65°	0,8560	1,4659	+ 7,10
3	41	34	67°	0,8561	1,4659	+ 7,12
4	40	34	66°	0,8560	1,4660	+ 6,74
5	39	34,5	65,5°	0,8558	1,4660	+ 6,91
6	41	36	65°	0,8551	1,4661	+ 6,91
7	40	35	66°	0,8551	1,4663	+ 6,93
8	38	32	64,5°	0,8557	1,4669	+ 6,02
9	40	31,5	71°	0,8565	1,4699	+ 0,03
10	38	32	71°	0,8621	1,4745	- 9,93

b) Schwerer flüchtige Neutralanteile.

1	22	2,2	64°	0,8659	1,4780	- 17,24
2	22	2	65°	0,8672	1,4782	- 17,94
3	22	4	69°	0,8385	1,4781	- 17,92
4	22	2	70°	0,8697	1,4780	- 17,52
5	22	2,3	71°	0,8712	1,4787	- 15,71
6	22	2,4	72°	0,8742	1,4792	- 15,71
7	22	2,3	75°	0,8795	1,4796	- 14,23

*) Die fraktionierte Destillation wurde in den Organisch-Chemischen Laboratorien der Univ. Göttingen (Leiter: Prof. Dr. Schenk) durch Herrn Dr. H. Ünal durchgeführt. Ich möchte den Herrn auch an dieser Stelle bestens danken.

Man sieht, dass bei der ersten Destillation des Terpentinöls leichter flüchtige Neutralanteile übergehen. Dagegen bestehen die Fraktionen der zweiten Destillation aus schwerer flüchtigen Neutralanteilen. Über die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Fraktionen des Terpentinöls sowie über die Versuche mit den Harzsäuren werde ich demnächst in einer besonderen Arbeit mitteilen.

Literaturverzeichnis

1. Schmucker, T., Schriftenreihe der Internationalen forstzentrale Nr. 4, Die Baumarten der nördlich-gemässigten Zone und ihre Verbreitung, Berlin 1942.
2. Krause, K., Die Gymnospermen der Türkei, Yüksek Ziraat Enstitüsü, Ankara 1936.
3. Okay, M. İ., Über die Gewinnung und Verarbeitung des Terpentin von *Pinus brutia* in der Türkei, Arbeiten aus dem Yüksek Ziraat Enstitüsü, Ankara 1940.
4. Ünal, H., Diss. "Pinus nigra (kara çam) reçineleri üzderinde araştırmalar", Ankara 1948.
5. Gayer - Fabricius, die Forstbenutzung, 12. Aufl. Berlin 1931.
6. Guenther, E., The Essential Oils, New York 1948.
7. Dietrich - Stock, Analyse der Harze, Berlin 1930.
8. Blücher, H., Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 18. Aufl. Berlin 1954.
9. Gildemeister-Hoffmann, Die Aetherischen Öle. Leipzig 1931.
10. Leimbach-Bournot. Die aetherischen Öle. 2. Aufl. Halle (Saale) 1951.

(Eingegangen am 25.10.1956)