

# COMMUNICATIONS

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

Série B: Chimie

---

TOME 19 B

ANNÉE 1972

---

**Untersuchung über ätherische Öle der türkischen  
Tannenarten**

by

**MECİT OKAY**

4

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

**Communications de la Faculté des Sciences  
de l'Université d'Ankara**

Comité de Rédaction de la Série B

C. Tüzün S. Aybar M. Okay

Secrétaire de Publication

N. Gündüz

---

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.

# Untersuchung über ätherische Öle der türkischen Tannenarten

MECİT OKAY

*Institut für angewandte Chemie Universität Ankara*

In der vorliegenden Arbeit wurden die Gewinnung der ätherischen Öle aus Tannenarten und deren physikalische und chemische Eigenschaften sowie chemische Zusammensetzung der Tannennadel- u. Zapfen-öle untersucht.

Es ist bekannt, dass in verschiedenen Ländern aus frischen Nadeln und jungen Zweigen der Tannenarten durch Wasserdampfdestillation wohlriechende ätherische Öle gewonnen werden [1], die eine bedeutende Rolle in der Parfömerie, Kosmetik und Seifenindustrie spielen [2].

Von geschlagenen Tannenbäumen bleiben in türkischen Wäldern grosse Mengen von Nadeln und Ästen als Abfälle zurück, die für das Wachstum der aus Samen hinausgehenden jungen Pflanzen nachteilig wirken. Es bot nun an sich Interesse zu untersuchen, ob in der Türkei auch Nadeln und junge Zweige der Tannen für die Verwertung zur Gewinnung von ätherischen Ölen geeignet wären.

## 1- Gewinnung der ätherischen Öle aus türkischen Tannennarten

In Tannen-Wäldern von Nordwest-Nordost-Süd- und Westanatolien wurden Versuche über die Gewinnung durch Wasserdampfdestillation von ätherischen Ölen aus frischen Nadeln mit dünnen Zweigen und Zapfen der Tannenarten durchgeführt. Es gibt in der Türkei vier Tannenarten [3], nämlich *Abies Bornmülleri* (Nordwest-Anatolien), *Abies Nordmanniana* (Nordost Anatolien), *Abies cilicica* (Südanatolien) und *Abies equatoriana* (Westanatolien).

Die ermittelten Grenzwerte der Ausbeuten an ätherischen Ölen der Tannenarten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (siehe Tabelle I).

TABLE I

## Ölabsichten der türkischen Tannenarten

Lauf. No.	Tannenarten	Herkunft	Datum	Gehalt an ätherischem Öl;%
1	A. Bornmülleriana, Nadeln	Bolu	15.7.1967	0.27 - 0.34
2	A. Bornmülleriana, Zapfen	Bolu	16.7.1967	0.64 - 0.68
3	A. Nordmanniana, Nadeln	Trabzon	25.7.1967	0.20 - 0.23
4	A. Cilicica, Nadeln	Toros	5.8.1967	0.17 - 0.19
5	A. equatoriana, Nadeln	Kazdağ	20.8.1967	0.22 - 0.25
6	A. equatoriana, Zapfen	Kazdağ	21.8.1967	0.55 - 0.60

Man sieht aus der Tabelle:

1. Die Ausbeuten bei verschiedenen Tannenarten sind recht verschieden. So gibt *Abies Bornmülleriana* den grössten Ertrag, im Vergleich zu den anderen *Abies*sorten.

2. Die Tannenzapfen enthalten bedeutend mehr ätherische Öle als die Tannennadeln.

Die frisch gewonnenen und mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig getrockneten Tannennadel- und Zapfenöle waren farblose Flüssigkeiten mit angenehmem Geruch.

2- Die Kennzahlen der Tannennadel- und Zapfenöle.

Bei den durch Wasserdampfdestillation der verschiedenen Tannenarten erhaltenen Ölen wurden alle Analysen und die Bestimmungen der physikalischen und chemischen Kennzahlen nach den einheitlichen Methoden[4] durchgeführt.

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

TABLE II

 Physikalische und chemische Eigenschaften der türkischen  
 Tannennadel- und Zapfenöle

Lauf. No.	Tannenart	Herkunft	$d_{20}^{\circ}$	$n_D^{20^{\circ}}$	$[\alpha] D^{20}$	S. Z.
1	A. Bornmülleriana Nadelöl	Bolu	0.8782	1.4705	— 6.2°	0.65
2	A. Bornmülleriana Zapfenöl	Bolu	0.8730	1.4695	— 35.3°	0.82
3	A. Nordmanniana	Trabzon	0.8745	1.4715	— 11.7°	1.24
4	A. Cilicica Nadelöl	Toros	0.8715	1.4720	+ 5.7°	0.76
5	A. equatoriana Nadelöl	Kazdağ	0.8720	1.4770	— 43.3°	0.92
6	A. equatoriana Zapfenöl	Kazdağ	0.8706	1.4770	— 52.6°	0.49

Man sieht, dass die Konstanten der verschiedenen Tannennadel- bzw. Zapfenöle je nach der Tannenart bedeutende Unterschiede aufweisen

### 3- Chemische Zusammensetzung der türkischen Tannennadel- und Zapfenöle.

Die Zusammensetzung der Tannennadel- u. Zapfenöle wurde durch gas-chromatographische Analyse\* festgestellt.

Für die Untersuchung wurde das Perkin-Elmer-Fraktometer F 6/4 mit Flammenionisations-detektor und elektronischem Integrator verwendet.

Die Erhaltenen Chromatogramme (Abb. 1-6) eigneten sich für ein qualitatives und quantitatives Auswerten.

Abb. 1 zeigt das Chromatogramm des Nadelöls von Abies Bornmülleriana mit vier ausgeprägten Peaks und zwei weiteren kleinen Erhebungen. Das Zuordnen der einzelnen Peaks erfolgte durch Vergleich mit vorher ermittelten Retentionszeiten reiner Substanzen. Demnach sind im Nadelöl von Abies Bornmülleriana als Hauptkomponenten  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen und Limo-

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

nen,  $\beta$ -Phellandren neben weiteren Verbindungen (Santen u. Myrcen) vorhanden.

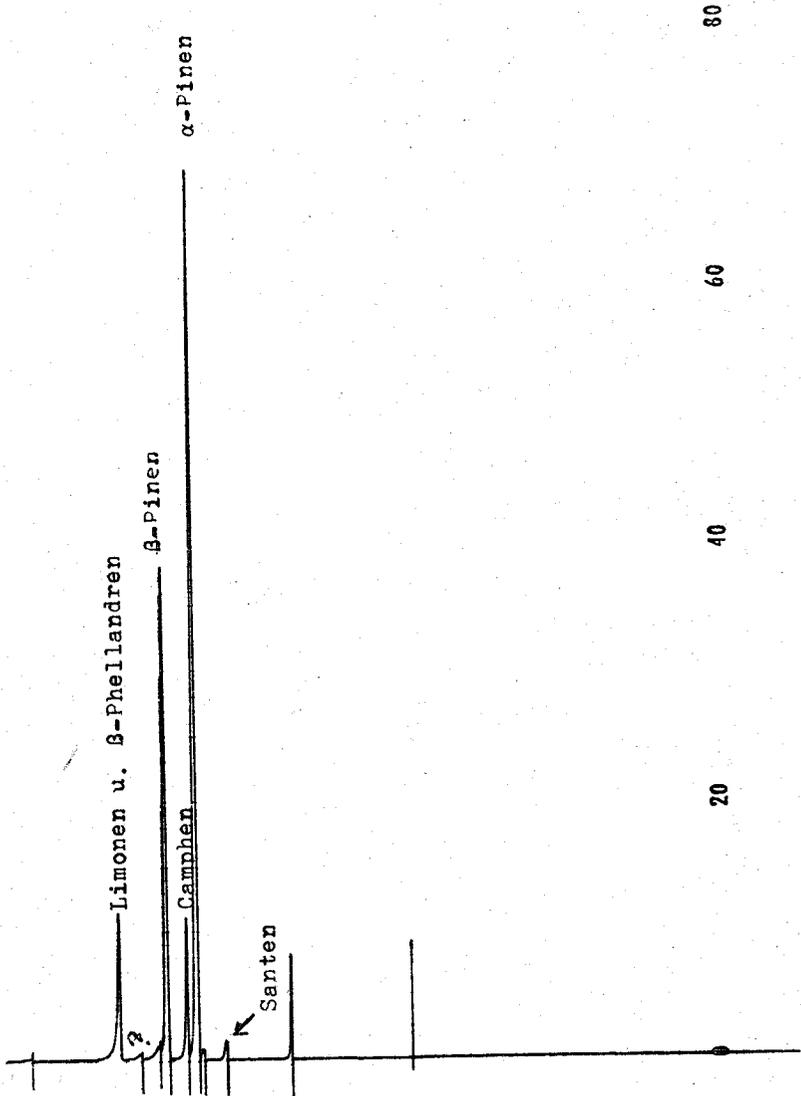


Abb. 1 Chromatogramm des Nadelöls aus *Abies bornmülleriana* (Säule I G 20, silikongummi SE 30)

In gleicher Weise erkennt man im Chromatogramm des Zapfenöls von *Abies Bornmülleriana* (Abb. 2) fünf Peaks, denen  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, Myrcen und Limonen zugeordnet wurden.

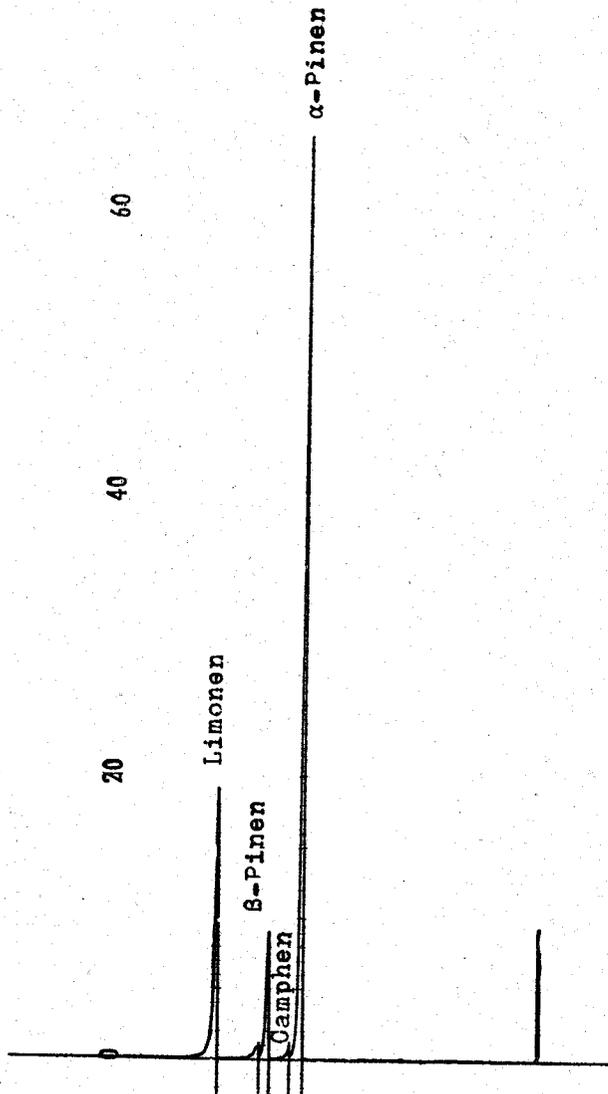


Abb. 2 Chromatogramm des Zapfenöls aus *Abies Bornmülleriana* (Säule 1 G 20, silikongummi SE 30)

Im Chromatogramm des Nadelöls von *Abies Nordmaniana* (Abb. 3) sind neun Peaks vorhanden, die als Santen,  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, Myrcen,  $\Delta^3$ -Caren, Limonen-Phellandren, Terpinolen und Bornylacetat identifiziert wurden.

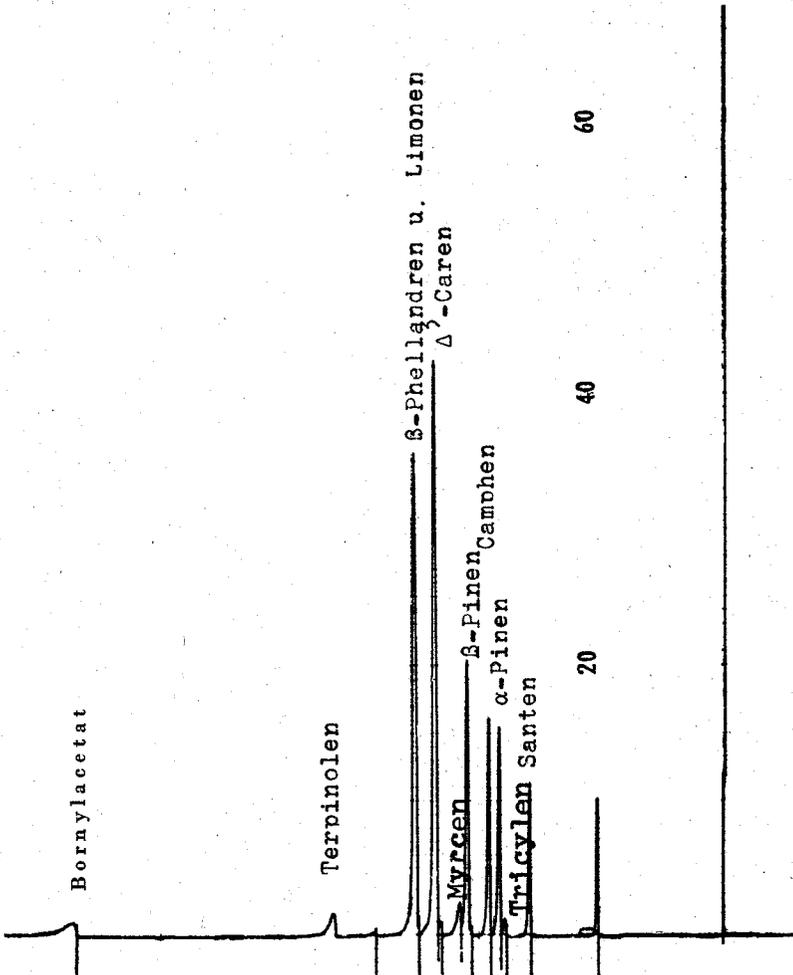


Abb. 3 Chromatogramm des Nadelöls aus *Abies nordmanniana* (Säule 1 G 20, silikongummi SE 30)

Wie das Chromatogramm des Nadelöls von *Abies cilicica* (Abb. 4) zeigt, besteht aus  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren, Limonen- $\beta$ -Phellandren und Terpinolen.

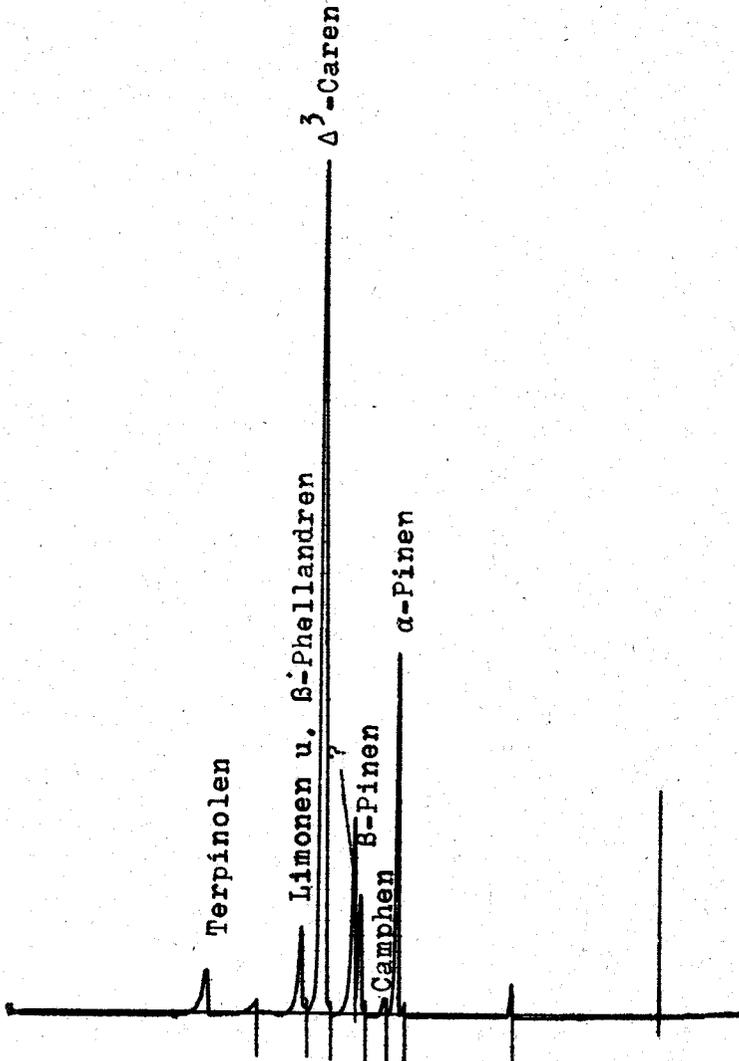


Abb. 4 Chromatogramm des Nadelöls aus *Abies cilicica* (Säule 1 G 20, silikon-gummi SE 30)

Im Chromatogramm des Nadelöls von *Abies equatoriana* (Abb. 5) erkennt man sechs Peaks, denen Santen,  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, Myrcen und Limonen- $\beta$ -Phellandren zugeordnet wurden.

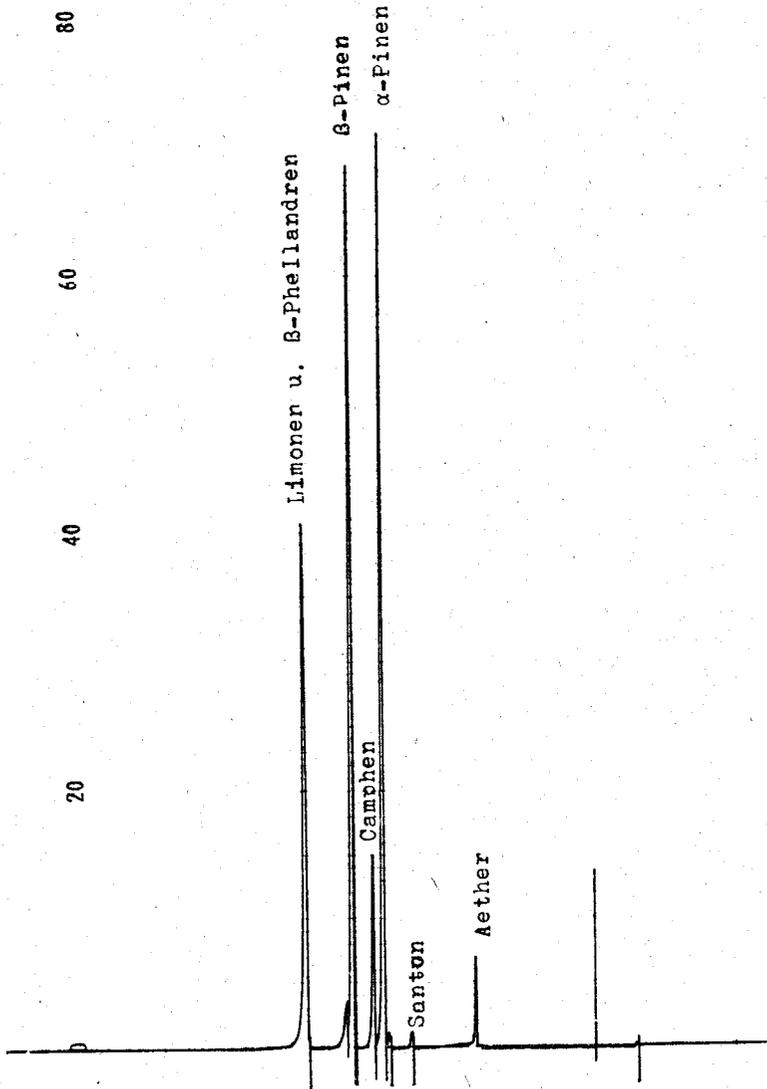
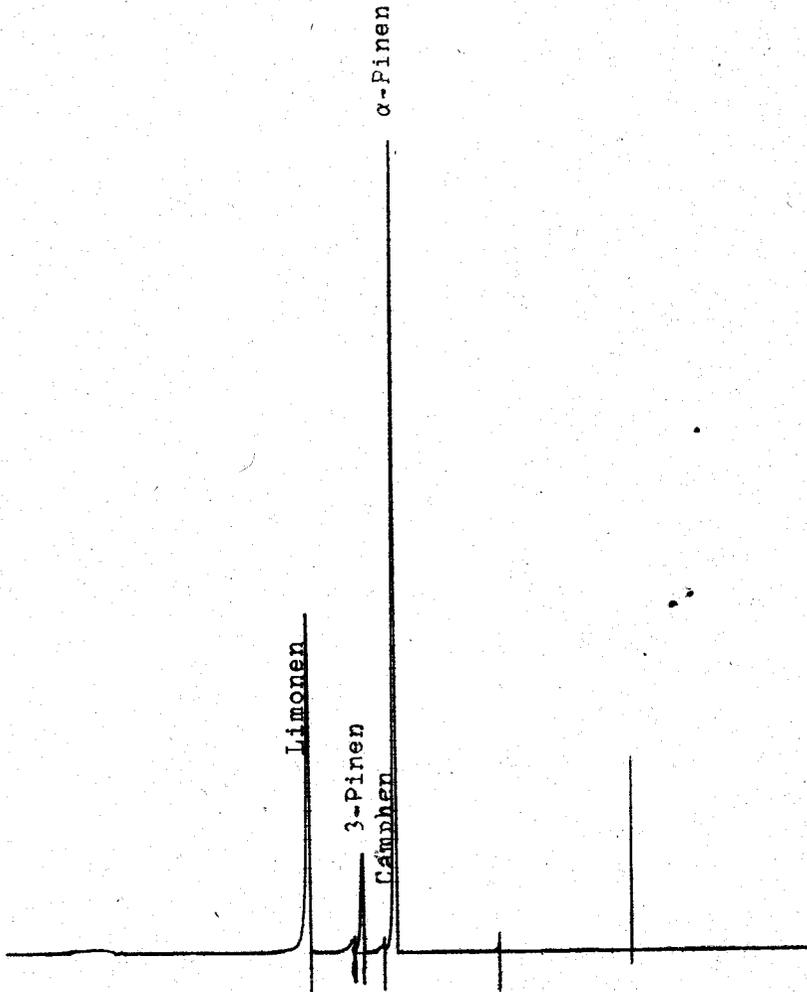


Abb. 5 Chromatogramm des Nadelöls aus *Abies equatoriana* (Säule 1 G 20, silikon-gummi SE 30)

Das Chromatogramm des Zapfenöls von *Abies equatoriana* (Abb. 6) zeigt fünf Peaks, die als  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, Myrcen und Limonen identifiziert wurden.



Abbr 6 Chromatogram des Zapfenöls aus *Abies equatoriana* (Säule 1 G 20, Silikon-gummi SE 30)

Die quantitative Zusammensetzung der Tannennadel-u. Zapfenöle wurde mit Hilfe der durch einen elektronischen Integrator ermittelten Flächenwerte der einzelnen Peaks bestimmt und so ermittelten prozentuale Zusammensetzung der türkischen Tannennadel-u. Zapfenöle ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Siehe Tabelle III).

TABLE III  
Quantitative Zusammensetzung der türkischen Tannennadel- und Zapfenöle

	Abies Bornmül- leriana Nadelöl	Abies Bornmül- leriana Zapfenöl	Abies Nordman Nadelöl	Abies cilicica Nadelöl	Abies equatori- ana Nadelöl	Abies equatori- ana Zapfenöl
Santen	2.1	—	4.7	—	1.1	—
Tricyclen?	—	—	1.5	—	—	—
$\alpha$ -Pinen	45.8	59.6	7.5	13.1	27.7	51.8
Camphen	7.0	0.4	8.1	10.5	6.5	0.4
$\beta$ -Pinen	27.2	11.0	11.6	7.0	34.5	9.8
Myrcen	2.9	1.7	3.2	—	3.0	1.9
$\Delta^3$ -Caren	—	—	29.2	54.9	—	—
Limonen	—	27.0	—	—	—	35.5
$\beta$ -Phellandren	13.2	—	25.7	6.1	26.0	—
p-Cymol?	—	—	—	—	—	—
Terpinolen	—	—	3.7	6.1	—	—
Bornylacetat	—	—	3.3	—	—	—
Borneol	—	—	—	—	—	—

Man sieht, dass die Zusammensetzungen der Tannennadel-u. Zapfenöle je nach der Tannenart sehr verschieden sind.

Aus der Tabelle ist zu sehen:

1. Die Hauptkomponenten des Nadelöls von *Abies Bornmülleriana* sind  $\alpha$ -Pinen, Camphen,  $\beta$ -Pinen, und Limonen-  $\beta$ -Phellandren.

2. Das Zapfenöl von *A. Bornmülleriana* besteht fast vollständig aus  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Limonen.

3. Das Nadelöl von *Abies Nordmanniana* enthält einen relativ hohen Gehalt an Santen, einen  $C_9$ -Kohlenwasserstoff. Porsch u. Farnow [5] weisen daraufhin, dass Santen und Tricyclen nur in den Ölen gefunden werden, welche auch einen relativ höheren Gehalt an Camphen und Bornylacetat aufweisen. Bioge-

netisch kann man Camphen und Santen aus einer gemeinsamen Vorstufe entstanden denken[6].

4. Bei Tannenadelöl von *Abies cilicica* steht  $\Delta^3$ -Caren im *Vordergrung*. Bemerkenswert ist, dass Nadelöl von *Abies cilicica* kein Santen enthält.

5. Auffallend ist bei den Nadel-*u* Zapfenölen von *Abies equatoriana* und *Abies Barnmülleriana* das Fehlen von  $\Delta^3$ -Caren, welches pharmakologisch als ein Allergie hervorrufender Bestandteil bekannt ist.[7]

6. *Abies Nordmaniana* Lk. ist eine in den Bergen des West-Kaukasus wachsende Conifere. Das Nadelöl dieser Tannenart besteht nach V. Krestinski u.S. Malevskaya [8] aus 20 %  $\alpha$ -Pinen, 13 %  $\beta$ -Pinen, 13 % Campfen, 24 % Caren, 8-9 % Bornylacetat und 12 %, unbekanntem Terpene. Dieses Analysenergebnis ist älteren Datums und erfassen nur die Hauptkomponenten des Nadelöls. Ausserdem verursacht die klimatischen Bedingungen bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung.

### Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden die aus Nadeln und Zapfen der türkischen Tannenarten durch Wasserdampfedestillation gewonnene ätherische Öle nach ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie chemischen Zusammensetzung untersucht.

1) Durch quantitative Bestimmungen des Gehaltes an ätherischem Öl der türkischen Tannenarten wurden festgestellt, dass Ölgehalt je nach der Tannenart bedeutende Unterschiede aufweist.

2) Die Konstanten der türkischen Tannenadel- u. Zapfenöle variieren je nach Herkunft und Tannenarten.

3) Mit Hilfe der Gas-Chromatographie wurden die türkischen Tannennadel- bzw. Zapfenöle analysiert und ihre quantitative Zusammensetzungen mit Hilfe der durch einen elektronischen Integrator ermittelten Flächenwerte der einzelnen Peaks

bestimmt. Die ermittelten Werte zeigen, dass die chemische Zusammensetzungen der Tannennadel-bzw. Zapfenöle je nach der Tannenart sehr verschieden sind.

#### L İ T E R A T U R

- [1] Gildemeister- FR. Hoffmann, Die ätherischen Öle, Akademie-Verlag. Berlin 1956.
- [2] Poucher W. A., Perfumes, Cosmetics and Soaps, Chapman and Hall Ltd. London 1950.
- [3] Krause K., Die Gymnospermen der Türkei, Y. Z. E. Ankara 1936.
- [4] Guentger E. the Essential oils, D. Van Nostrand Company, Inc. London 1952.
- [5] Porsch, F. und Farnow, H. Dragaco-Report Nr. 3, S. 54 (1962).
- [6] Weissmann, G., The Distribution of Terpenoids. Comparative phytochemistry, S. 105 Academic press, London, New York (1966).
- [7] M., V. Schantz, Planta Medica, 13. Jahrg. Heft 4, Stuttgart (1965).
- [8] V. Krestinski V. S. Malevskaya, nach Gildemeister-FR. Hoffmann, Die Atherischen Öle, Akademie-Verlag. Berlin 1956.

#### Ö Z E T

Kuzey Batı, -Kuzey Doğu-, Güney- ve Batı Anadoludaki köknar ormanlarında *Abies* türlerinin iibre ve taze kozalaklarından su buharı destilasyonu yolu ile eteri yağ istihşali tecrübeleri yapılmıştır. Eteriyağ miktarı *Abies* türlerine göre değişmekte olup ortalama olarak *Abies bornmülleriana* ibrelerinden % 0,30, *Abies bornmülleriana* kozalaklarında % 0,66, *Abies nordmanniana* ibrelerinden % 0,21, *Abies cilicica* ibrelerinden % 0,18, *Abies ekvotoriana* ibrelerinden % 0,23, *Abies ekvotoriana* kozalaklarından % 0,57 eteri yağ elde edilmiştir. Bu eteri yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri ayrı ayrı tesbit edilmiştir.

*Abies* türleri eteri yağlarının kimyasal bileşimleri gazkromatografi metodu ile tayin edilmiştir. Buna göre 1) *Abies bornmülleriana* iibre yağı % 2,1 Santen, % 45,8  $\alpha$ -pinen, % 7,0 kamfen, % 27,2  $\beta$ -pinen, % 2,9 mirsen ve % 13,2 limonen  $\beta$ -fellandren; 2) *Abies bornmülleriana* kozalak yağı % 59,5  $\alpha$ -pinen, % 0,4 kamfen, % 11,0  $\beta$ -pinen, % 1,7 mirsen ve % 27,0 limonen; 3) *Abies nordmanniana* iibre yağı % 4,7 santen, % 1,5 trisilen, % 7,5  $\alpha$ -pinen, % 8,1 kamfen, % 11,6  $\beta$ -pinen, % 3,2 mirsen, % 29,2  $\Delta^3$ - karen, % 25,7 limonen - $\beta$ - fellandren, % 3,7 terpinolen ve % 3,3 bornilasetat; 4) *Abies cilicica* iibre yağı % 13,1  $\alpha$ -pinen, % 10,5 kamfen, % 7,0  $\beta$ - pinen, % 54,9  $\Delta^3$ - karen, % 6,1 limonen  $\beta$ -fellandren ve % 6,1 terpinolen; 5) *Abies ekvotoriana* iibre yağı % 1,1 santen, % 27,7  $\alpha$ -pinen, % 6,5 kamfen, % 34,5  $\alpha$ -pinen, % 3,0 mirsen ve % 26,0 limonen - $\beta$ - fellandren; 6) *Abies ekvotoriana* kozalak yağı % 51,8  $\alpha$ - pinen, % 0,4 kamfen, % 9,8  $\beta$ - pinen, % 1,9 mirsen ve % 35,5 limonen ihtiva etmektedirler.

**Prix de l'abonnement annuel**

**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.**