

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ



ORMAN FAKÜLTESİ DERGİSİ



ORMANCILIĞIMIZIN YÜZÜNCÜ ÖĞRETİM YILI
MÜNASEBETİLE YAYINLANAN ÖZEL SAYI

SERİ B. CİLT VII SAYI I. 1937

ÇAM TEREbantINLERİNİN BİLEŞİMİ (*)

Akdeniz bölgesinin üç çam türü olan fıstık çamı (*Pinus pinea*)
- Kaliforniya'da yetiştirilmiş - , Halep çamı (*Pinus halepensis*)
- İsrail menşeli - ve kızılçam (*Pinus brutia*) - Kıbrıs menşeli -
terebantinlerinin bileşimine dair rapordur.

Yazan
N. T. MIROV ve P. M. ILOFF, Jr.

Çeviren
Dr. Savni HUS

Akdeniz bölgesinin üç çam türüne ait terebantınların kimyasal analizleri yapılmıştır. Bunlardan fıstık çamı İtalya'dan Kaliforniya'ya getirilmek suretile bir muhit değişikliğine tâbi tutulmasına rağmen bu yer değişiminin terebantın bileşiminde bir tesir meydana getirmemesi ciheti enteresan bir husus olarak bulunmuştur. Buna mukabil bazılarında bir birine benzer gibi düşünülen *P. halepensis* ve *P. brutia*'nın terebantınları bunları ayrı türler şeklinde mütalâa etmeyi zaruri kılacak derecede yekdiğerinden farklı bulunmaktadırlar.

Fıstık çamı (*Pinus pinea*)

Fıstık çamı (*pinus pinea*) Akdeniz bölgesinde Portekiz'den Suriye'ye kadar tabii şekilde intişar etmektedir. Bu ağaç türünün kuzey yayılış sınır güney Fransa ve kuzey İtalya'dır. Fıstık çamı asırlar boyunca çok geniş bir şekilde yetiştirilmiş bulunduğundan bazı yerlerde küçük sahalar halinde bulunan meşcerelerin tabii mi yoksa, sun'î bir şekilde mi meydana geldiklerinin tâyini müşküldür. Fıstık çamı Amerika'nın sıcak bölgelerinde çok iyi gelişmektedir.

(*) Akdeniz çevresi memleketlerinin yerli çam türleri terebantınlarını incelemekte olan ve "journal of the American Pharmaceutical Association, Vol. XLIV, Pag : 186 - 189" da yayınlanmış olan bu araştırma aynı zamanda Orman Mahsullerini Değerlendirme Enstitümüz tarafından fıstık çamı terebantını üzerinde yapılmış olan bir çalışmayı da ihtiva etmektedir. Müelliflerinin Amerika'da bu sahadaki çalışmalarını tanınmış şahıslar bulunması dolayısıyla yazının dilimize çevrilmesinde fayda mülâhaza edilmiştir. S. H

*Palazzo*⁹, 1917 yılında piyasada mevcut olan fıstık çamı terebantiniinden temin edilen bir partiyi fraksiyonlu bir damıtma tâbi tutmuştur. Bu ameliyede terebantın 162-163° dereceler arasında kaynamış ve mahsulün % 75 yahut % 80 ni 163° ile 178° dereceler arasında destillenmiştir.

Ana mahsulde muhtemelen eseri miktarda a-pinene bulunmaktadır. *Palazzo*'nun sekiz nümunenin ortalaması olarak verdiği ve 2-3 atmosfer basınçlı su buharı kullanmak suretile elde ettiği terebantın yağına ait endisler 1 numaralı cetvelde görülmektedir. Ayrıca terebantın yağının yalnız % 1,04 ü 173° derecenin altında, % 90 ı ise 180° derecenin altında damınmış bulunuyordu. Terebantinde a-pinene'in mevcudiyetinden bahsedilmemekte ve yağın hemen hemen tamamen l-limonene'den tereküp ettiği anlaşılmaktadır. Sesquiterpene muhtemelen % 5 den daha az olmak suretile çok cüz'i miktarda bulunmuş ve herhangi bir araştırmaya tâbi tutulmamıştır.

Keza *Lacrué*⁷ de *P. pinea* terebantininin endisleri hakkında bilgi vermektedir. (1 numaralı cetvele bakınız). Bu araştırmada da keza l-limonene'in çok miktardaki mevcudiyetine işaret edilmektedir.

Dupont ve *Barraud*⁵ da İspanya'nın Gırnata eyâletinde piyasadân tedarik ettikleri terebantinin analizini yapmışlardır. Buna göre buhar destilasyonu ile elde edilen terebantın yağı mahsulü % 16-18 olarak bulunmuştur. Bu mahsule ait endisler 1 numaralı cetvelde verilmiştir. Fraksiyonlu damıtma yoluyla ham terebantinden elde edilen saf l-limonene in polârize ışığı çevirme değeri (özel çevirme $[a]_D = -123,7^\circ$ olarak bulunmuştur. Bu araştırmaya göre terebantın yağının bileşikleri şu şekilde bulunmuştur: l-a-pinene'in miktarı % 17,7 , l-limonene % 75,4 , sesquiterpene % 6,6. *Lacrué*⁷ fıstık çamı terebantinde a-pinene'in mevcudiyetinden şüphe e'tmekte ve *Dupont* ile *Barraud*'un analizlerini yaptıkları nümunenin içersinde pineen bakımından zengin olan *P. maritima* terebantininin bulunduğuna işaret etmektedir. Sesquiterpene bileşiği optik bakımdan aktif olmayıp özgül ağırlığı $d^{15} = 0,9157$, refraksiyon endisi $n_D^{20} = 1,4983$ olarak bulunmuştu. Keza nitroschloride, nitrisite, nitrosate, bromide gibi kristal yapılı türevler de elde edilememiştir.

Pinus pinea terebantini Türkiye'de de *Berkel*³ tarafından elde edilmiştir. (1 numaralı cetvele bakınız) (*). Türkiye fıstık çamı terebantini-

(*) Müellifin bahsettiği ve 1 numaralı cetvele kaydettiği Türkiye fıstık çamının terebantinine ait kıymet ve endisler Orman Mahsüllerini Değerlen-

ninin başlangıç kaynama derecesi 760 mm lik basınç altında 172-173° olarak bulunmuş olup bunun ancak % 0,09 u 181° derecenin üstünde damınmıştır. Takriben % 90 ı 175-177° dereceler arasında damınan mahsulün özel çevirme değeri $[\alpha]_D^{20} = -118,7 - 119,3$ olarak bulunmuştur. Böylece bu terebantinde de pek cüz'i miktarda a-pinene ve sesquiterpene bulunmaktadır.

Hülâsa olarak, bu husustaki araştırmalara göre, pinus pinea terebantininin hemen hemen tamamen l-limonene'den tereküp ettiği ve a-pinene'in ise ya tamamen bulunmadığı yahut da eseri miktarda mevcut olduğu anlaşılmaktadır.

Bu araştırmada kullanılan terebantın, 1953 yılı yazında Placerville, Calif. daki Orman Genetiği Enstitüsünde yetiştirilmiş bulunan 25 yaşındaki bir fıstık çamından elde edilmiştir. Bu ağaç ise İtalya'dan getirilmiş olan fıstık çamı tohumundan yetiştirilmiştir.

Denemeler

1.665 gramlık bir terebantın partisi 0,5 mm civa sütünuna tekabül eden bir alçak basınç altında ısıtılmış ve ameliyenin sonundaki sıcaklığın 195° derece olduğu tesbit edilmiştir. Böylece elde edilmiş bulunan terebantın mahsulü % 18,5 mik'arında olup fiziksel özellikleri 1 numaralı cetvelde gösterilmiş bulunmaktadır.

Bir diğer 300 gramlık terebantın partisi de 90 sm. uzunluğunda ve iç çapı 25 mm. olan cam helezonlu Todd kolonunda fraksiyonlanmıştır. Neticeler IV numaralı cetvelde gösterilmiştir.

İlk fraksiyon mahsulü ile yapılan Nitrosochloride preparatı 110°C de erimiştir. Nitrosochloride'den P. piperide elde edilmiş ve erime noktası 107,5 olarak bulunmuştur. Bu madde şayet Pinene piperidide olsaydı erime noktası 118 - 119° olarak bulunacaktı. Nitrosochloride, erime noktası 107 - 108° olan asıl Pinene nitrosochloride ile karıştırıldığı zaman erime noktası 103° e düşmüştür. Buna göre ilk fraksiyonda a-pinene'in çok az miktarda bulunduğu görülmektedir.

Fiziksel özelliklere göre bir hüküm vermek gerekirse ilk fraksiyondan 6. ncı fraksiyona kadar elde edilen mahsullerin hemen hemen ta-

dirme Enstitümüzün çalışmalarından olan "Fıstık çamından terebantın elde etme metodları ve fıstık çamı terebantının bazı önemli kimyasal özellikleri üzerinde yapılan araştırmalar" adlı kitapta kaydedilmiş mutalar olup istek üzerine mumaileyhe enstitümüzce gönderilmiş bulunmaktadır.

mamile l-limonene'den tereküp ettiği anlaşılmaktadır. Limonene'in mevcudiyeti, 5 numaralı fraksiyon mahsulü ile yapılan ethyl ether'de müteaddit defalar kristalizasyona tâbi tutularak 105° derecede eriyen limonene tetrabromide preparatının elde edilmesile gerçekleştirilmiş bulunmaktadır.

8. inci fraksiyondan alınan 2 gram nümune 8 hacim absölü eterde çöztülmüş ve 0 ve 5° derece arasında tutulan tuzlu buz banyosunda soğutulmuş olan bu çöztülden kuru H Cl gazı geçirilmiştir. Bu suretle muamele görmüş olan yağ ağız kapaklı bir şişeye konularak bir hafta müddetle buz dolabında muhafaza edilmiş ve müteakiben eter buharlandırdıktan sonra yağmsı bakiye bir saat camı üzerine konularak tekrar buz dolabında üç gün veya daha ziyade saklanmıştır. Bu müddetin hitamında katılmış bir hale gelen yağın bazı kristaller ihtiva ettiği görülmüştür. Bu kristaller delikli bir safiha üzerine bastırılmış ve üç defa buzlu asetik asitte kristallendirildikten sonra 67,5 - 68,5° dereceler arasında eriyen bir hydrochloride elde edilmiştir.

Lâboratuvarımızda Pinus pinea'nın sesquiterpene'ninden elde edilmiş bulunan hydrochloride hariç, literatürde bu erime noktasına sahip olan bir sesquiterpene hydrochloride'in mevcudiyetine ait her hangi bir kayda rastlanmamıştır. Her iki sesquiterpene ait fiziksel özellikler II. numaralı cetvelde verilmiştir.

Hülâsa olarak California'da yetiştirilmiş olan P. pinea terebantini % 95 nisbetinde l-limonene ve 2 dane çifte bağları bulunan % 4 nisbetinde bicyclic sesquiterpene ihtiva etmektedirler. Bu sesquiterpene görüşüne nazaran Meksika'da bulunan Pinus pinceana'ninkinin aynıdır. a-pinene'in mevcudiyeti şüpheli görülmektedir. Vatanı olan Akdeniz memleketlerinde büyüyen P. pinea ile California'da büyüyen fıstık çamı terebantininin bileşimi aynı bulunmakta ve ekseriyeti itibarile l-limonene'den tereküp etmektedir. Bu durum ağacın muhit değiştirmiş olmasına rağmen terebantininin kimyasal bileşiminde bir değişikliğe maruz kalmadığını göstermektedir.

Çok miktardaki limonene muhtevasının mevcudiyeti fıstık çamının Macrocarpae gurubundan olan Pinus torreyana ve Cembroide gurubundan olan Pinus pinceana'larla bir yakınlığı bulunduğu kanaatını vermektedir. Bilhassa ikincisi ile olan bu yakınlık bir de aynı sesquiterpeni'nin her iki çam türünde mevcudiyeti ile de desteklenmiş bulunmaktadır.

Cetvel I — *P. pinea* terebantininin fiziksel özellikleri

Araştıranlar	Terebantinin menşei	Özgül ağırlık d	Refraksiyon endisi n _D	Özel çevirme değeri $[\alpha]_D$
Palazzo ⁹	İtalya	0,8473 ¹⁵ - 0,8514 ¹⁵	1,4731 - 1,4751 ²⁰	- 93,80 ilâ - 97,3
Dupont ⁵	İspanya	0,8506 ¹⁵	1,4700 ²⁵	- 84,53°
Audrain (a)	İspanya	0,8513 ¹⁷	1,4669 ¹⁵	- 82,62°
Lacrué ⁷	İspanya	0,8435 - 0,8498 ¹⁵	1,4750 - 1,4775 ¹⁷	- 92,68 ilâ - 96,69
Berkel ³	Türkiye	0,8400 - 0,8440 ²⁰	1,4740 - 1,4770 ²⁰	- 118,7 ilâ - 119,3 ^(b)
Bu deneme	Californiya	0,8393 ₄ ²⁴	1,4723 ²³	- 118,0°

(a) Lacrué'den iktibas olunmuştur⁷

(b) Ana fraksiyondan (metne bak).

Cetvel II. — *P. pinceana* ve *P. pinea* terebantınları sesquiterpenlerinin fiziksel özellikleri

Özgül ağırlık d	Refraksiyon endisi n	Özel çevirme değeri $[\alpha]$	Kaynama noktası C°	Moleküler refraksiyon değeri M _D ²³	Hydrochloride'in erime noktası C°	
<i>pinceana</i> ⁸	0,9117 ₄ ²³	1,500 _D ²³	Hafif menfi	259 - 60 (760 mm)	65,8	67 - 68
<i>pinea</i> ⁵	0,9157 ¹⁵	1,4965 _D ²⁵	Aktif değil	128,5 - 9 (13 mm)	65,2	yapılmamıştır
<i>pinea</i> (bu deneme)	1,49993 _D ²³	0,9037 ₄ ²³	Aktif değil	110° (4 mm)	66,3	67,5 - 68,5

Halep çamı (*Pinus halepensis*)

Pinus halepensis Miller, güney Avrupanın, Küçük Asyanın bir kısmında ve Akdeniz mücaviri bir memleket olan kuzey Afrika'da yetişmektedir. Fransa¹¹, İspanya, Cezair, İtalya ve Yunanistan⁷ da elde edilen bu terebantın sağa çevirmekte (dextrorotatory) (+ 42,83 ilâ + 48,52°) olup başlıca % 95 nisbetinde d-a-pinene ve takriben % 4 nisbetinde sesquiterpene'lerden tereküp etmektedir. Vezes ve Dupont¹¹ bir de % 1 nisbetinde bornyl acetate'in mevcudiyetine işaret etmektedirler. Lacrué, P. halepensis hakkında eskiden verilmiş bulunan — 8,75, + 2,84, + 1,61 ve + 0,28 özel çevirme değerlerini, piyasadan tedarik edilmiş bulunan halep çamı ve laricio çamı terebantınları karışımından müteşekkil nümunelerden elde edilmiş olduğunu gözönünde tutarak doğru ve sıhatli bulmamaktadır.

Denemeler

Denemelerde kullanılan terebantın, İsrail hükümeti ormancılık şefi Dr. A. Y. Goor'ın tavassut ve lütfle tedarik edilmiştir. Bu terebantın tarihi Mt. Carmel sırtlarından toplanarak Berkeley/Calif. daki lâboratuvarımıza sevk edilmiştir. 3,065 gramlık bir terebantın partisi vakumda destillenmiştir. Destilasyon sonunda temperatür 180° dereceye çıkmış, basınçta 0,1 mm ye düşmüş bulunuyordu. Terebantın yağı randımanı, ağırlık bakımından terebantının % 20 sini teşkil etmiştir. Terebantın yağının özellikleri şunlardır : $d_4^{23} = 0,8581$, n_D^{24} , $[a]_D^{23} = + 41,2^\circ$.

606 gramlık diğeri bir terebantın partisi de yukarıda bahsedilmiş bulunan Todd kolonunda destillenmiştir. Destilasyon neticeleri IV numaralı cetvelde görülmektedir. 1 ve 2 numaralı fraksiyonlar, d ve dl-a-pinene'in koku ve fiziksel karakteristیکlerine sahip bulunmaktadırlar. Evvelki araştırmacılar bu çamda a-pinene muhtevası bulmuşlar ve bu fraksiyonla daha ileri giden bir çalışma yapmamışlardır.

Özgül ağırlığı dikkat nazarı çেকেcek derecede düşük olan 4. üncü fraksiyonun bu durumu muhtemelen β -myrcene ihtiva ettiğine delâlet etmektedir. Bu fraksiyondan bir miktar maleic anhydride türevine tahvil edilerek müteaddit defalar 0° derecede hexane ile yeniden kristalleşmeye tâbi tutulduktan sonra 33-34° derecede eriyen bir madde elde edilmiş ve bu maddenin erime noktası, hakiki β -myrcene'nin maleic anhydride bileşiği ile karıştırıldığı zaman herhangi bir düşüme maruz kalmamıştır.

Cetvel III. — *P. brutia* terebantininden elde edilen 14. üncü fraksiyon mahsulü ile Terpinolene'in fiziksel özellikleri

Özellikler	14. üncü fraksiyon	Terpinolene (a)
d_4	0,8600 ²²	0,8500 ²⁵
n_D	1,4851 ²²	1,4864 ²⁵
$[\alpha]_D$	0,0	0,0

(a) Sutherland, M.D., Univ. of Queensland Papers, Vol. I, No. 34 (1948).

Cetvel IV. — *P. pinea*, *P. halepensis* ve *P. brutia*'nın fraksiyonlu damıtımına ait neticeler.

Fraksiyonlar	basınç mm	Kaynama kademeleri C°	Destilâsyon mahsulü yüzdesi %	Özgül ağırlık $d^{22.5}_4$	Refraksiyon endisi n^2_D	Özel çövirme değeri $[\alpha]^{23}_D$
Pinus pinea (300 g. olarak damıtılmıştır)						
1	760	165 - 174	2,0	0,8384	1,4703	- 102,5
		174 - 175	8,5	0,8375	1,4712	- 112,0
3	760	175 - 176	16,5	0,8375	1,4719	- 117,3
4	760	176 - 176,5	27,1	0,8372	1,4719	- 123,5
5	760	176,5 - 176,6	34,2	0,8389	1,4723	- 125,2
6	760	176,6 - 176,7	6,7	0,8408	1,4729	- 124,3
7	14	90 - 120	0,7	0,8782	1,4839	- 62,6
8	14	120 - 130	3,3	0,9044	1,4995	- 3,0
Bakiye ve zayıat			1,0			
Pinus halepensis (606 g. olarak damıtılmıştır)						
1	13	40 - 41	74,4	0,8536	1,4650	+ 49,6
2	13	41	11,1	0,8536	1,4650	+ 49,1
3	13	41 - 49	1,2	0,8536	1,4684	+ 40,1
4	13	49 - 60	1,2	0,8254	1,4719	+ 12,8
5	13	60 - 61,5	0,3		1,4719	+ 12,0
6	13	61,5 - 62	0,4	0,8489	1,4741	+ 14,9
7	13	62 - 100	0,1		1,4772	...
8	13	100 - 105	0,2	0,9091	1,4809	...
9	13	105 - 110	0,3	0,9203	1,4862	+ 14,4
10	13	110 - 115	0,6	0,9133	1,4905	+ 5,0
11	13	115	0,4	0,9009	1,4945	- 4,5
Kap muhteviyatı Claisen şişesine aktarılarak damıtıma devam edilmiştir.						
12	7	105 - 110	0,7	0,8988	1,4970	- 7,1
13	6	105	1,2	0,8993	1,4987	- 9,1

14	2 110	1,0 6,9	0,9106	1,5015	-- 28,1
			d_4^{22}	n_D^{22}	$[\alpha]_D^{22}$
Pinus brutia (457 g. olarak damıtılmıştır)					
1	19 43 - 44,5	19,0	0,855	1,4646	- 44,9
2	19 44,5-46	37,0	0,855	1,4651	- 44,9
3	19 46 - 49	4,7	0,858	1,4697	- 36,6
4	19 49 - 51	4,0	0,863	1,4745	- 27,3
5	19 51 - 52	6,0	0,865	1,4760	- 21,1
6	19 52 - 54	4,0	0,865	1,4764	- 13,9
7	19 54 - 56	3,1	0,861	1,4744	- 4,3
8	19 56	1,4	0,856	1,4729	+ 5,4
9	18 55-55,5	8,4	0,859	1,4721	+ 13,3
10	18 55,5-60	2,1	0,873	1,4755	+ 11,4
11	18 60 - 62	0,8	0,856	1,4750	+ 7,0
12	18 62	0,6	0,854	1,4777	+ 3,0
13	18 62 - 70	0,9	0,854	1,4818	0,0
14	12 69	0,8	0,860	1,4851	0,0
15	12 69 - 78	0,4	0,885	1,4882	- 1,4
16	12 78 - 103	0,6	0,927	1,4895	- 14,2
17	12 103 - 117	0,4	0,948	1,4949	- 14,4
18	12 117 - 119	0,6	0,937	1,4974	+ 7,0
19	12 119 - 121	1,0	0,918	1,4999	+ 12,0
20	12 121	2,0	0,912	1,5007	+ 12,1
21	12 121	0,8	0,909	1,5009	+ 10,5
Bakiye ve zayıat		1,4			

5 ve 6 numaralı fraksiyon mahsulleri ekseriyet itibarile β -myrceneden tereküp etmektedir. 7, 8, ve 9 numaralı fraksiyonlar çok az geçit fraksiyonları mahsullerinden olan ve muhtemelen bornylacetate'dan tereküp eden oksijenlenmiş bileşikleri ihtiva etmektedir.

10 - 14 numaraya kadar olan fraksiyonlar sesquiterpene'leri ihtiva etmektedir. 10 ve 14 numaralı fraksiyonlardan bir hydrochloride türevi istihzaline teşebbüs edilmiş ise de müteammim hydrochloride teşkil etme metodlarına göre yapılan muamele sonunda böyle bir türev elde edilememiştir.

Hülâsa olarak, İsrail menşeli P. halepensis terebantini, % 87 d ve dl-a-pinene, % 2 β -myrcene, % 4 sesquiterpene ve % 7 bakiye ve zayıattan ibaret bulunan maddelerden tereküp etmektedir.

Kızılçam (Pinus brutia)

Pinus brutia Ten, halep çamına nazaran daha mahdut bir yayılışa sahiptir. Kızılçam, İtalyanın Calabria eyaletinde (eski Brutium), Suriye, Türkiye ve Yunanistan'da, Sakız, Rodos, Girit ve Kıbrıs adalarında yetişmektedir. Bazı botanikçiler, kızılçamı, halep çamının bir varyetesi⁴ olarak mütalâa etmekte, diğer bir kısım da iki ismin sinonim¹⁰ olduğuna kana bulunmaktadırlar. Kızılçam Matsucoccus böceğinin tasallütüne karşı muaf olduğu halde halep çamı bu kabuk böceğine karşı hassas bir durumdadır.

Kızılçam terebantininin kimyasal bileşikleri hakkında pek az bilgi mevcuttur. İsmi verilmemiş olan bir yazar¹ Kıbrıs'tan tedarik edilmiş olan ticari bir P. halepensis terebantini hakkında tavsifini yapmaktadır. (P. halepensis tipinde bir P. brutia, Kıbrıs adasında mevcut değildir.) Kızılçam terebantininin sola çeviren tipinde (-20,2 , -32,5) olduğu bulunmuş ve içerisinde yalnız % 55 nisbetinde olan a-pinene'nin mevcudiyeti tesbit edilmişti. 160° derecenin üstündeki kaynama derecelerine ait bulunan fraksiyon mahsulleri araştırılmamıştı. Kafkasya'da bulunan ve bu çamla yakın alâkası olan P. pithyusa'nında % 70 l-a-pinene, takriben % 24 Δ^3 -Carene ve % 5-6 yüksek kaynama derecelerine sahip ve teşhis edilemeyen bileşiklerden terekküp ettiği Arbuzo² tarafından tesbit edilmiş bulunuyordu.

Bize gelen P. brutia terebantini nümunesi Kıbrıs Hükümeti Orman Umum Müdürü Mr. D. F. Davidson'ın lütuf ve tavassutuyla tedarik edilmiştir. Bu terebantini, Kıbrısın Dhiorios ormanından toplattırılmıştır. Kızılçam terebantini de, halep çamında yapıldığı gibi, aynı şartlar altında yani (0,1 mm/180°) de damıtılmıştır. Terebantini yağı randımanı %20 olarak bulunmuştur.

Ham terebantini yağının fiziksel karakteristikleri şunlardır :

$$d_4^{24} = 0,8571, n_D^{25} = 1,4612, [a]_D^{24} = -28.7$$

Denemeler

457 gramlık bir terebantini partisi yukarıda bahsedilmiş olan kolonlarda damıtılmıştır. Bu ameliyeye ait elde edilen sonuçlar IV numaralı cetvelde görülmektedir. 1 ve 2 numaralı fraksiyonların özellikleri a-pinene'ninkine müşabihdir. 1 numaralı fraksiyondan dl-a-pinene nitrosochloride preparatı elde edilmiştir. Soğuk metanol ilâvesile klorformda yapılan iki defaki kristalleşme sonunda elde edilen nitrosochloride 103,5-104°

derecede ermiş ve hakiki dl-a-pinene nitrosochloride ilâvesile bu erime noktası düşmemiştir.

3 numaralı fraksiyon mahsulü, a- ve β -pinene karışımından teşekkül eden bir geçit fraksiyonudur.

4,5 ve 6 numaralı fraksiyonlar, 1- β -pinene'in özelliklerine sahip olmak suretile başlıca bu maddeyi ihtiva etmektedirler.

5 numaralı fraksiyondan 10 gram Wallach metoduna göre alkali potasyum permanganat çözeltisi ile okside edilmiştir. Elde edilen Sodium nopinate'da nopinic acid'e tahvil edilmiştir. Nopinic acid iki defa benzen de kristalleşmeye tâbi tuutlmak suretile 127° derecede eriyen 2,1g gram asit elde edilmiştir. Nopinic asidin erime noktası hakiki nopinic asid ilâvesile düşmemiştir.

7 ve 8 numaralı fraksiyon mahsulleri 1- β -pinene ve d- Δ^3 -carene ihtiva etmektedirler. 9 numaralı fraksiyondan d- Δ^3 -carene nitrosate elde edilmiştir. Soğuk metanol ilâvesile klorformda yapılan kristalleşme sonunda nitrosatın erime noktası 146 olarak bulunmuş ve bu nokta hakiki d- Δ^3 -carene ilâvesile düşmemiştir.

11, 12 ve 13 numaralı fraksiyon mahsulleri Δ^3 -carene ve terpinolene ihtiva etmektedirler. 14 numaralı fraksiyon mahsulünün fiziksel özelliği terpinolene'ninkine müşabihdir. (III numaralı cetvele bakınız). 14 numaralı fraksiyonun 2 santimetre küpünden takriben 1,48 gram tetrabromide preparatı istihsal edilmiştir. Soğuk metanol ilâve edilen klorformda bir defa kristalleşmiş olan tetrabromidin erime noktası 117-118° olarak bulunmuş ve bu erime noktası gerçek terpinolene tetrabromide ilâvesile düşmemiştir.

15 ve 16. cı fraksiyonlar geçici fraksiyonlardır.

17-21 numaralı fraksiyonlar sesquiterpene'ler ihtiva etmektedir.

Hülâsa olarak, P.brutia terebantini % 62 nisbetinde 1 ve dl-a-pinene, % 17 1- β -pinene, % 13, d- Δ^3 -carene, % 2 terpinolene, % 4,6 sesquiterpene ve % 1,4 bakiye ve zayıttan terekküp etmektedir.

Kızılçam terebantini ile halep çamı terebantininin kimyasal bileşikleri, bu iki çamı ayrı ayrı türler halinde mütalâa ettirecek derecede büyük farklar göstermektedir.

L İ T E R A T Ü R

- (1) ANONYMOUS, Bull. Imp. Inst., 36, 157 (1938) ; 39, 104 (1939).
 (2) ARBUZOV, B. A., Zhur. Pr. Khim., 5, 787 (1932).

- (3) BERKEL, A., University of Istanbul, Turkey. Personal correspondence.
- (4) DALLIMORE, W., and JACKSON, A., " A Handbook of Coniferae, " 576 pp., Longmans, Green and Co., New-York 1923, P. 437.
- (5) DUPONT, G., and BARRAUD, M., Bull. soc. Chim. France, 4, 625 (1924)
- (6) HAAGEN-SMIT, A. J., REDERMANN, C. T., and MIROV, N. T., J. Am. Chem. Soc., 69, 2014 (1947).
- (7) Lacrué, M. T., Bull. Inst. Forestal Investig. y Exp. Ano I, No. 1,120 (1928) and Bull. Inst. du Pin, 58,99 (1929)
- (8) Mirov, N. T., This Journal., 41. 673 (1952)
- (9) Palazzo, F. G., Ann. R. Inst. Superiore Forestale Nazionale Firenze, 2. 157 (1917)
- (10) SHAW, G. R., " The Genus Pinus, " Publ. Arnold Arboretum, 1914, No. 5, P. 78.
- (11) VEZES, M., and DUPONT, G., " Resines et Terebenthines, " J. P. Baillières et fils, Paris, 1924.