

L. cariensis Boiss. Bitkisinin Uçucu Yağı Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar

Die Pharmakognostische Untersuchungen über
das Aetherischen Öl von L. cariensis Boiss.

Nevin TANKER, Engin ŞARER (*)

Yeryüzünde bir çok ülkede özellikle Akdeniz memleketlerinde yaygın olarak bulunan *Lavandula* türlerine (Labiatae) memleketimizde de İstanbul civarında, Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde, yabani ya da kültür bitkisi olarak rastlanmaktadır (1,2,3).

Bugün birçok farmakopede kayıtlı olan ve *Lavandula* türlerinden elde edilen droglar, özellikle Oleum Lavandulae, etkileri çok eskidenberi araştırılan ve çeşitli amaçlarla kullanılan droglar arasındadır (4,5,6,7,8). Memleketimizde oldukça geniş bir yayılış alanı gösteren (1,9) *Lavandula cariensis*'ten elde edilecek uçucu yağdan, gerek eczacılık gerekse parfümeri alanında yararlanıp yararlanılmıyacağını saptamak amacıyla, bu uçucu yağı, araştırmamıza konu olarak seçtik.

M A T E R Y A L ve Y Ö N T E M

Üzerinde çalıştığımız uçucu yağ, Gemlik'in (Bursa) Karacaali köyü civarından, mayıs 1970, haziran 1971 ve nisan 1972 senelerinde, henüz tamamen çiçek açmadan toplanan *Lavandula cariensis* Boiss. bitkisinden elde edilmiştir.

Toplanan bitki 5 gün gölgede kurutulduktan sonra odunsu kısımları ayrılmış, yaprak ve çiçekleri parçalanarak endüstri tipi bir imbik yardımıyla subuharı distilasyonuna tabi tutulmuştur. Distilasyon suyundan ayrıldıktan sonra susuz Na₂SO₄ ile kurutulan uçucu yağ, sarı renklidir, keskin ve ferahlatıcı bir kokuya sahip olup, lezzeti acıdır.

Redaksiyona verildiği tarih : 19 Şubat 1975

(*) Farmakognozik Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Ankara Üniversitesi

Elde edilen uçucu yağın analizi için uygulanan yöntemler şunlardır :

- 1) Miktar tayini :
 - a — Uçucu yağın volümetrik ve gravimetrik yöntemlerle miktar tayini
 - b — Uçucu yağın bileşiminde bulunan maddelerin, gaz kromatogramlarından yararlanarak, planimetri yöntemi ile miktar tayini.
- 2) Uçucu yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin saptanması ve alınan sonuçların, kromatografi yoluyla yapılan kalitatif ve kantitatif araştırmalarla karşılaştırılması.
- 3) Uçucu yağın fraksiyonlanması :
 - a — Fraksiyonlu kristallendirme,
 - b — Fraksiyonlu distilasyon,
 - c — İnce tabaka kromatografisi yardımıyla fraksiyonların saptanması,
 - d — Kolon kromatografisi yardımıyla fraksiyonlara ayırma,
 - e — Gaz kromatografisi yardımıyla fraksiyonlama ve uçucu yağda bulunan maddelerin saptanması.
- 4) Fraksiyonlarda saptanan başlıca maddelerin teşhislerinin kesinleştirilmesi :
 - a — Türevlerinin hazırlanması ve bu türevlerin fiziksel özelliklerinin saptanması,
 - b — IR Spektrumları.

B U L G U L A R

Uçucu yağın miktar tayini, volumetrik ve gravimetrik yöntemlerden yararlanılarak yapıldı. Bulunan uçucu yağ miktarları tablo I de gösterilmiştir :

Tablo 1. *L. cariensis*'te uçucu yağ verimi.

	Çiçeklerdeki uçucu yağ miktarı %	Yapraklardaki uçucu yağ miktarı %
Volumetrik yöntem	2.4	1.2
Gravimetrik yöntem	2.7	1.3

Uçucu yağın saptanan fiziko-kimyasal özellikleri tablo II de görülmektedir.

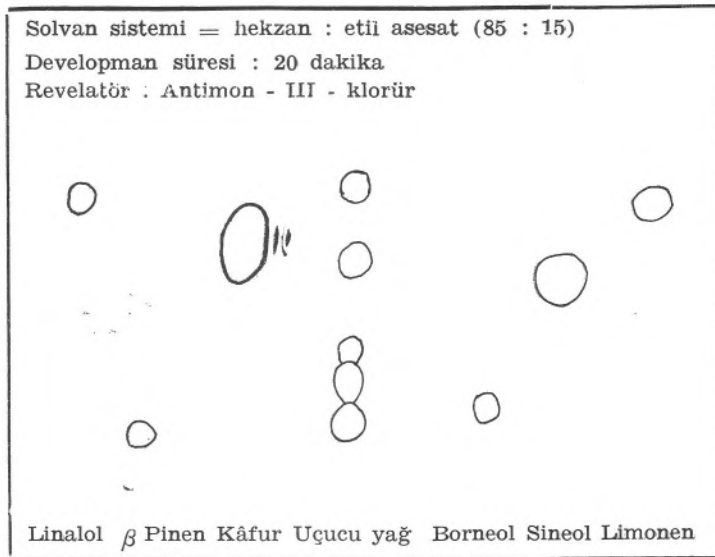
Tablo II. *L. cariensis*'ten elde edilen uçucu yağın fiziko-kimyasal özellikleri.

Yoğunluk, 20°C	0.9271
Optik çevirme	+ 42 - 45°
Kırılma indisi	1.4725
Etanolde çözünürlük	1 kısım uçucu yağ 0.5 kısım 70° lik alkolde berrak olarak çözünür.
Asitlik indisi	18.3
Asitlik sayısı	32.7
Sabunlaşma indisi	45.8
Ester indisi	27.5
Asetil indisi	83.2
Ester miktarı (C ₁₂ H ₂₀ O ₂ üzerinden hesaplanmış)	% 9.6
Alkol miktarı (C ₁₀ H ₁₈ O üzerinden hesaplanmış)	% 15.3
Keton miktarı (C ₁₀ H ₁₆ O üzerinden hesaplanmış)	% 48.3

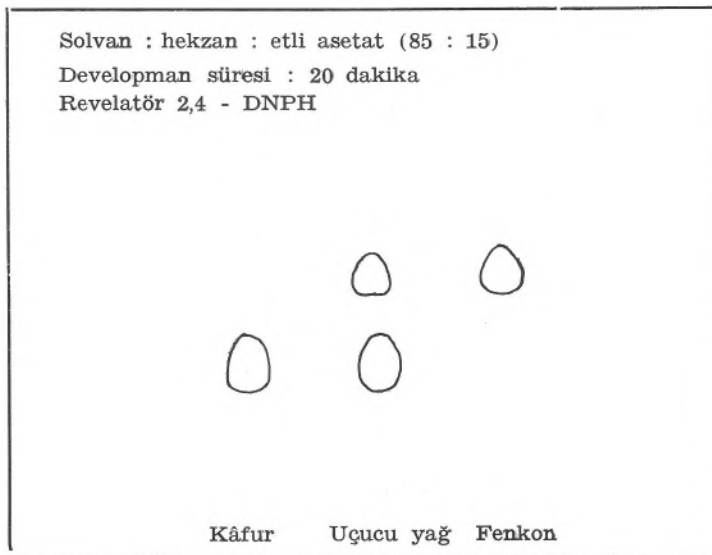
Uçucu yağın bileşimindeki başlıca maddelerin tanımı ve elde edilişi için ince tabaka, gaz ve kolon kromatografisi yöntemlerinden yararlanıldı.

İnce tabaka kromatografi yönteminin uygulanmasında «Kiesel-gel G, Merck» ile kaplanmış cam plaklardan yararlanıldı. Uçucu yağın bileşimindeki maddelerin ayrılması için hekzan: etil asetat (85:15) en uygun sistem olarak saptandı. Revelatör olarak antimon III klorür'ün kloroformdaki doymuş çözeltisi ve keton gruplarının teşhisi için de 2.4 - DNPH kullanıldı. Lekeler gün ışığı ve UV₃₆₆ da incelendi.

Yöntemin uygulanması sonucu, uçucu yağda 6 leke saptandı. Lekeler, bilinen saf maddelerin verdiği lekelerle karşılaştırılarak bunların, kâfur, fenkon, borneol, linalol, sineol ve hidrokarbonlara ait olduğu bulundu. Kromatogram 1 ve 2 ile tablo III'te elde edilen lekeler ve R_f değerleri gösterilmektedir.



Krom. 1 — *L. cariensis* uçucu yağındaki maddelerin, ince tabaka kromatografisinde, standartlarla karşılaştırılması.



Krom. 2 — *L. cariensis* uçucu yağında fenkon ve kâfur'a ait lekelerin saptanması.

Tablo III. Kromatogram 1 ve 2 ye göre hesaplanan Rf değerleri.

	Standartların Rf değerleri	Uçucu yağdaki maddelerin Rf değerleri
kâfur	0.21	0.21
borneol	0.29	0.29
fenkon	0.36	0.35
linalol	0.37	0.36
sineol	0.55	0.55
limonen	0.69	0.70 hidrokarbonlar
β - pinen	0.70	

Her ne kadar uçucu yağda bulunan maddelerin bir kısmını ince tabaka kromatografisi ile teşhis etmek mümkün ise de, terpenik maddeler ince tabakada iyi ayrılmadığı için birbirine yakın olan lekeler vermekte ve bu lekelerin renkleri de birbirine benzemektedir. Bu nedenle, terpenik yapıdaki maddelerin kesin ayırımı, çok daha hassas olan gaz-likit kromatografi yöntemi ile yapıldı.

Gaz kromatografi ile analizde uçucu yağ teşkil eden maddelerin kromatogramda en iyi şekilde ayrılması için yöntem farklı şartlarda uygulandı ve analiz 5 ayrı sistemde yürütüldü.

Bunlardan I. sistemde, analiz yüksek derecede (200°C) yapıldı. II. ve III. sistemlerde (30° - 50°C) monoterenik hidrokarbonların, IV. ve V. sistemlerde (125°C - 150°C) ise oksijenli bileşiklerin analizi yapıldı. Bu beş sisteme ait şartlar tablo IV de verilmiştir.

Tablo. IV. *L. cariensis*'ten elde edilen uçucu yağın gaz kromatografik analizinde yararlanılan sistemler.

	<u>Sistem I</u>	<u>Sistem II</u>	<u>Sistem III</u>	<u>Sistem IV</u>	<u>Sistem V</u>
Aparey	Packard 7400	Packard 409	Aerograph 1520	Aerograph 1520	Packard 409
Dedektör	FID	FID	FID	FID	FID
Kolon	5.5 mm çap ve 2 m uzunlukta, cam ..	1.5 mm çap ve 8 m Uzunlukta, bakır	1.5 mm çap ve 8 m uzunlukta, bakır	1.5 mm çap ve 8 m uzunlukta, bakır	1.5 mm çap ve 8 m uzunlukta, bakır
Stasyonier gaz	% 20 Carbowax 20M	% 10 β , β' -Oxydi propionitrile	% 10 Carbowax 1540	% 10 carbowax 1540	% 10 PEG 20M
Adsorban	Chromosorb P	Chromosorb w 60/80 mesh	Chromosorb w 60/80 mesh	Chromosorb w 60/80 mesh	Chromosorb w 60/80 mesh
Isı	200°C izotermal	30°C izotermal	65°C izotermal	125°C izotermal	150°C izotermal
Dedektör ısısı	210°C	180°C	225°C	240°C	200°C
Enjektör ısısı	210°C	190°C	200°C	197°C	197°C
Taşıyıcı gaz	Azot	Azot	Azot	Azot	Azot
H ₂ geçiş hızı	40 ml/dak	25 ml/dak	30-35 ml/dak	20 ml/dak	25 ml/dak

I. sistem ile uçucu yağda 13 madde saptandı. Bunlardan teşhis ettiklerimiz, α - pinen, limonen, sineol, fenkon, linalol, kâfur ve borneol'dür.

I. sistemde yüksek derecede (200°C) yaptığımız analiz sırasında, alçak derecede kaynayan monoterpenik hidrokarbonlar yönünden hataya düşmemizi önlemek ve sadece bu sistemi uygulayarak teşhis edemediğimiz maddelerin tanınmasını sağlamak üzere diğer dört sistem uygulandı. Piklerin isimlendirilmesi, retensiyon zamanlarının tayini ve bulunan değerlerin standart madde ve uçucu yağlara ait değerlerle karşılaştırılması ile yapıldı.

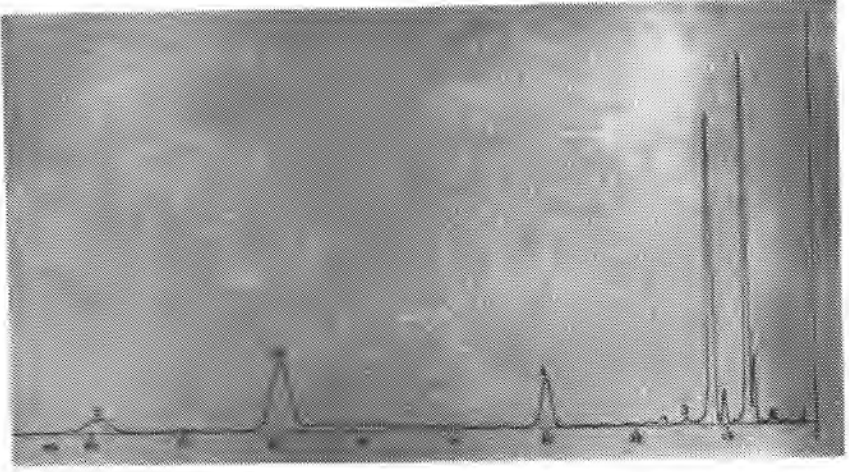
Uçucu yağlar yapıları karışık bileşiklerdir. Fakat uçucu yağ içindeki maddeleri, alçak derecede kaynayan monoterpenik hidrokarbonlar ve yüksek derecede kaynayan oksijenli bileşikler olmak üzere 2 büyük grupta toplamak mümkündür (10) :

Monoterpenik hidrokarbonların teşhisi : Sistem II ve III, alçak derecede kaynayan monoterpenik hidrokarbonların teşhisi için uygulandı. Literatür'e göre uçucu yağ analizlerinde uzun kolonların kullanılması daha iyi netice vermektedir (11). Bu esasa dayanarak, değişik stasyonere fazlar ile farklı ısı ve basınçta uzun kolonlar sayesinde bu grup maddelere ait pikler kesinlikle tespit ve teşhis edilebildi.

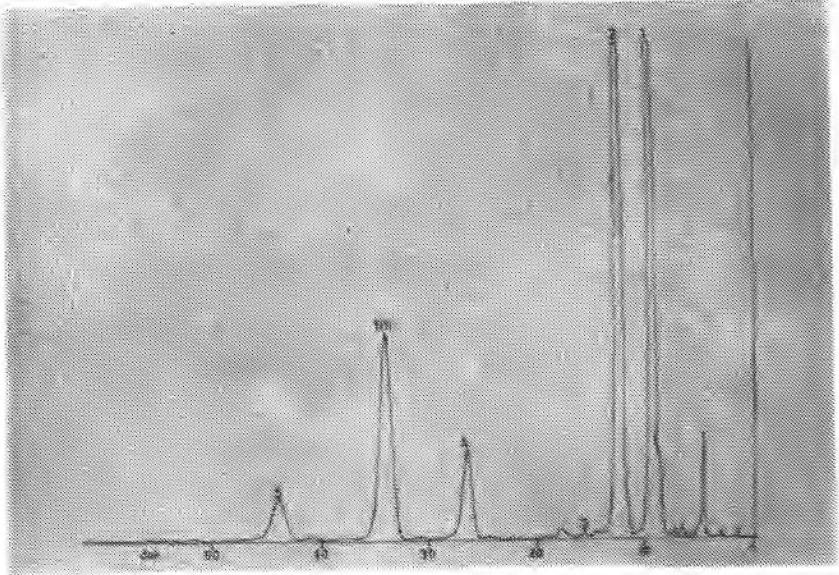
Analiz sonucu teşhis edilen monoterpenik hidrokarbonlar, α - pinen, kamfen, β - pinen, limonen, p - simen'dir. Miktarları yönünden önemli olanlar, α - pinen, kamfen ve limonen'dir. Bu maddelere ait retensiyon zamanları tablo V'de, gaz kromatogramlar ise ileriki sayfalarda verilmiştir (Kromatogram 3,4).

Tablo V. *L. cariensis* uçucu yağındaki monoterpenik hidrokarbonların β β' -oxydipropionitrile ve Carbowax 1540 kolonlarındaki retensiyon zamanları.

	β , β' - Oxydipropionitrile (sist. II)	Carbowax 1540 (sist. III)
(1) α - pinen	3.9	4.8
(2) kamfen	5.9	6.3
(3) β - pinen	7.3	7.9
(4) limonen	15.0	13.3
(101) sineol	29.7	17.1
(5) p - simen	39.8	21.9



Krom. 3 — *L. cariensis* uçucu yağındaki monoterpenik hidrokarbonların β, β' -oxydipropionitrile kolonundaki kromatogramı.



Krom. 4 — *L. cariensis* uçucu yağındaki monoterpenik hidrokarbonların Carbowax 1540 kolonundaki kromatogramı.

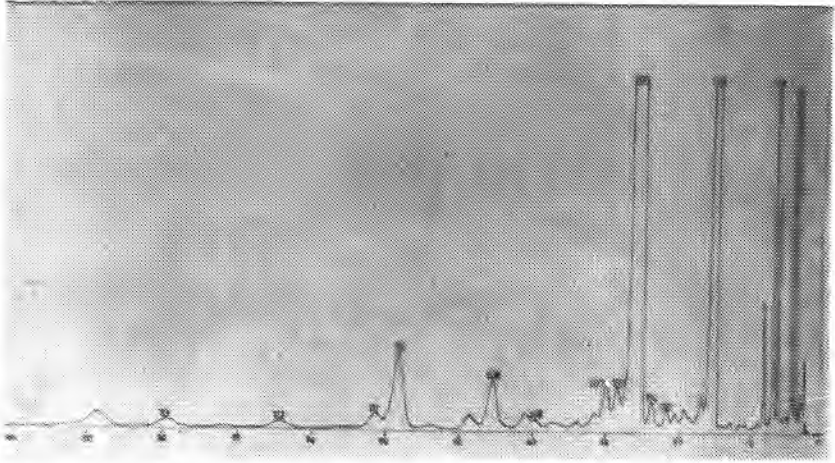
Oksijenli bileşiklerin teşhisi : Yüksek derecede kaynayan oksijenli bileşiklerin teşhisinde sistem IV ve V den yararlanıldı. Bu amaçla uçucu yağa ait kromatogramlarda monoterpenlere ait son pik tespit edilerek, monoterpenlerle oksijenli bileşikler arasındaki sınır belirlendi. Daha sonra standart madde ve uçucu yağların retensiyon zamanlarına göre, piklerin teşhisi yapıldı.

Her iki sistem ile teşhisi yapılan maddeler, sineol, fenkon, linalol, linalil asetat, kâfur, bornil asetat, sitronellol, nerol ve geraniol'dür. Miktarları bakımından önemli olanlar, kâfur, fenkon, geraniil asetat ve terpineoldür.

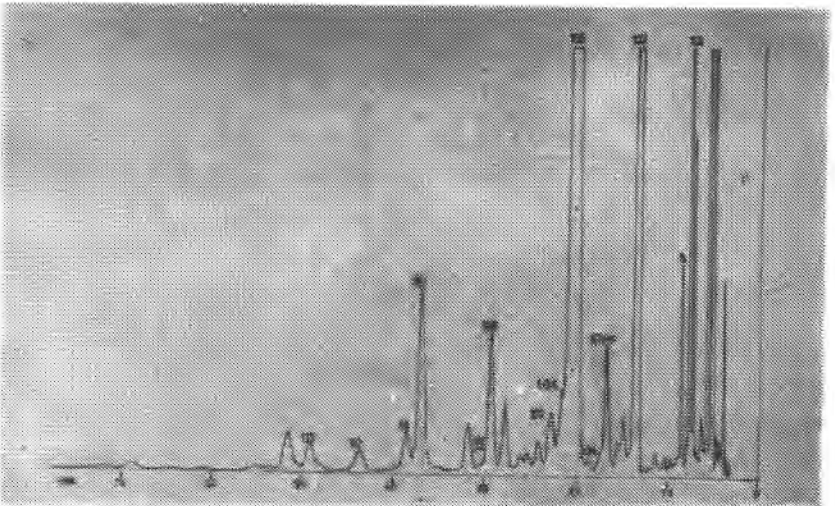
Bu maddelere ait retensiyon zamanları tablo VI da, gaz kromatogramlar kromatogram 5 ve 6 da görülmektedir.

Tablo VI. *L. cariensis* uçucu yağındaki oksijenli bileşiklerin Carbowax 1540 ve PEG 20M kolonlarındaki retensiyon zamanları.

	Carbowax 1540 (sist. IV)	PEG 20M (sist. V)
(101) sineol	3.3	3.8
(102) fenkon	7.6	6.7
(103) linalol	10.8	linalol + x 8.3
(104) linalil asetat	11.8	9.2
(105) kâfur	13.0	10.1
(106) bornil asetat	14.2	10.7
(107) terpinen - 4 ol	14.9	11.2
(109) borneol	19.8	15.1
(108) terpineol	22.8	14.6
(110) geraniil asetat	29.1	18.4
(111) sitronellol	30.7	19.1
(112) nerol	37.1	21.8
(113) geraniol	44.7	24.5



Krom. 5 — *L. cariensis* uçucu yağındaki oksijenli bileşiklerin Carbowax 1540 kolonundaki kromatogramı.



Krom. 6 — *L. cariensis* uçucu yağındaki oksijenli bileşiklerin PEG 20M kolonundaki kromatogramı.

Uçucu yağdaki maddelerin teşhisinden sonra, bu maddelerden yüksek oranlarda olanların izolasyonu işlemine geçildi. İzolasyon sırasında maddelerin özelliklerine göre kolon kromatografisi, süblimasyon ve gaz kromatografi yöntemlerinden yararlanıldı.

Kolon kromatografisi ile yapılan analiz sırasında en iyi sonuç «Kieselgel 0.05 — 0.2 mm» adsorbanı ve hekzan, etil asetat solvanları ile alındı. Uygulamada 10 g Kieselgel ile hazırlanan kolona 1 ml uçucu yağ tatbik edildi ve önce monoterpenik hidrokarbonları elde etmek amacıyla hekzanla, daha sonra oksijenli bileşikleri elde etmek üzere, etil asetat ile elüe edildi. Alınan 3 er ml lik fraksiyonların, maddelerin elde ediliş sırası gözlenmek üzere gaz kromatogramları alındı.

Uçucu yağ bileşimindeki terpenik maddelerin çözünürlükleri birbirine çok yakın olduğundan kolon kromatografisi ile 5. fraksiyonda oldukça saf halde α -pinen, 22 ve 23. fraksiyonlarda çok az miktarda fenkon ve 24, 25 ve 26. fraksiyonlarda fenkon-kâfur karışımları elde edilebildi.

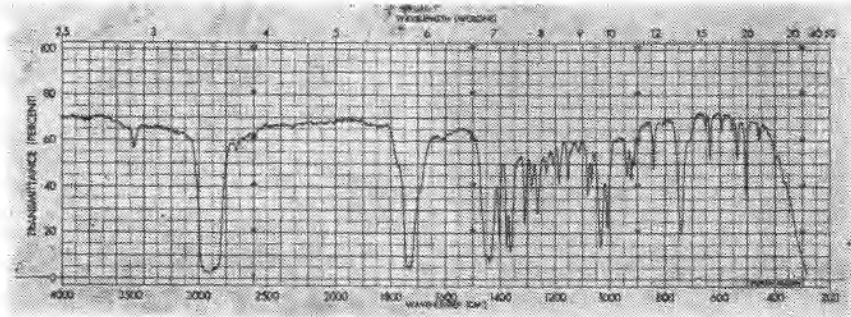
Kâfur'un izolasyonu ve tanımı : Uçucu yağdan süblimasyon yoluyla elde edilen kâfur yanında fenkon bulunmaktadır.

Kolon kromatografisi yöntemi ile elde edilen kâfur da fenkon ile karışım halindedir.

Kâfur - fenkon karışımlarında kâfur'u teşhis etmek üzere süblimasyonla elde edilen kristallerden hareketle kâfur'un semir-karbazonu hazırlandı.

Elde edilen semirkarbazon kristallerinin ergime noktası 233°C olarak saptandı. Bu değer kâfur'un semirkarbazonunun literatürde verilen değerine uymaktadır (12).

Kâfur'u saf halde elde etmek amacıyla, uçucu yağda preparatif olarak çalışıldı. Gaz kromatogramda kâfur pikine ait olan fraksiyon toplandı. Bu fraksiyon kristallerden ibaretti. Kristaller uygun çözücüde çözülerek IR spektrumu alındı. Bu spektrumun standart kâfur spektrumu ile identik olduğu saptandı (Spektrum I).



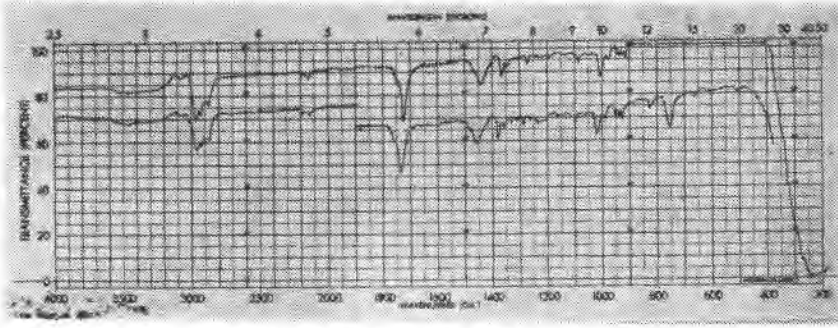
Spektr. I — Kâfur'un IR spektrumu.

Fenkon'un izolasyonu ve tanımı : Uçucu yağın oksijenli bileşiklerinin kolonda etil asetat ile elüsyonu sırasında, 22. ve 23. fraksiyonların az miktarda fenkon, 24. fraksiyonun ise fenkon yanında bir miktar da kâfur ihtiva ettiği görülmüştür.

Bu iki maddenin çözünürlüklerinin birbirine çok yakın olduğu düşünülerek daha iyi bir ayırım sağlamak amacıyla uçucu yağın fraksiyonlu distilasyonu yapıldı ve literatüre göre fenkon'un kaynama noktası olan 190-195°C de geçen fraksiyon toplandı (13). Bu fraksiyonun, gaz kromatografaya uygulanması ile, hemen hemen eşit miktarda fenkon ve kâfur ihtiva ettiği görüldü. Fenkon'un oksitleyici maddeler karşısında dayanıklılığı gözönünde bulundurularak toplanan fraksiyon önce $KMnO_4$, daha sonra HNO_3 ile oksitlendi.

Oksitlemelerden sonra distilasyon ile toplanan fenkon, yine bir miktar kâfur ihtiva ediyordu. Bu kâfur'u ayırmak için de kâfurun kolayca semirkarbazon teşkil etme özelliğinden yararlanıldı. Kâfur'un semirkarbazonu 3 gün sonra kristallendi. Kristaller çözeltiden ayrıldıktan sonra fenkon'un semirkarbazonu hazırlandı. Literatüre göre kâfur'un semirkarbazonu birkaç gün içinde çöktüğü halde fenkon'un semirkarbazonu 2 hafta gibi uzun bir sürede meydana gelmektedir. Fenkonun semirkarbazonunun elde edilmesi için kullanılan çözeltide 2, 3 ve 4. günlerde kâfur'un semirkarbazonuna ait kristaller ayrıldı. Bu kristaller alındıktan sonra çözeltide onaltıncı gün yeniden kristallenmeler başladı. Bu kristaller temizlenerek ergime noktasına bakıldı, 182°C bulundu. Bu değer, literatürde fenkon semirkarbazon için verilen değere uymaktadır. (13).

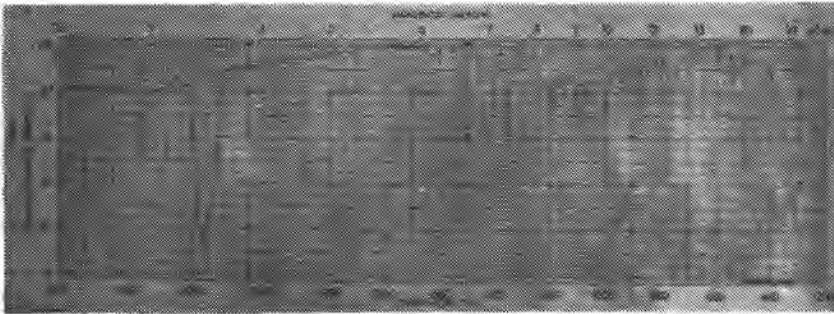
Fenkon'un saf halde elde etmek üzere bir defa da preparatif gaz kromatografi yöntemi uygulandı. Bir mikrotüp içine toplanan maddenin IR spektrumu alındı. Bunun saf fenkon'un IR spektrumu ile aynı olduğu saptandı (14) (Spektrum II).



Spektr. II — Fenkon'un IR spektrumu.

α — Pinen'in izolasyonu ve tanımı : Kolon kromatografisi yönteminde hekzan kullanılarak elde edilen terpenik hidrokarbon fraksiyonlarından beşinci fraksiyonun α -pinen ihtiva ettiği, bu fraksiyonda, α -pinen nitrozoklorürü hazırlanarak (15) saptandı. Elde edilen nitrozoklorür kristalleri temizledikten sonra ergime noktası tayin edildi: 112°C, bu değer α -pinen'in nitrozoklorürü için literatürde verilen değere uymaktadır (11).

α -pinen'i saf halde elde etmek üzere preparatif olarak çalışıldı. Bir mikrotüpte toplanan maddenin IR spektrumu alındı. Bu spektrumun saf α -pinen'in IR spektrumu ile aynı olduğu saptandı (14) (Spektrum III).



Spektr. III — α -pinen'in IR spektrumu.

Miktar tayini : Uçucu yağda saptanan maddelerin miktarı gaz kromatogramlarından yararlanılarak ve planimetre yöntemi ile tayin edildi. Bu amaçla önce hidrokarbonların ve oksijenli bileşiklerin uçucu yağ içindeki bulunuş yüzdesi hesaplandı. Daha sonra bu gruptaki her bir maddenin, grubu içindeki bulunuş yüzdesi hesaplandı. Bulunan değerler Tablo VII'de verilmiştir.

Tablo VII. Uçucu yağda bulunan maddelerin % miktarları.

Pik No.	Hidrokarbonlar	% 23.6	Pik No.	Oksijenli bileşikler	% 76.3	Total
2	kamfen	30.4				7.1
1	α -pinen	27.7				6.5
101	sineol	19.8				4.7
4	limonen	6.6				1.6
5	p-simen	5.1				1.2
3	β -pinen	0.6				0.1
	bilinmeyen	9.6				2.3
			105	kâfur	39.3	30.0
			102	fenkon	23.6	18.0
			110	geranil asetat	8.1	6.2
			101	sineol	7.0	5.3
			108	terpineol	5.4	4.1
			106	bornil asetat	3.2	2.4
			107	terpinen-4-ol	3.0	2.3
			104	linalil asetat	1.8	1.4
			111	sitronellol	1.6	1.2
			113	geraniol	1.5	1.1
			112	nerol	1.1	0.8
			103	linalol	0.8	0.6
			109	borneol	0.6	0.5
				bilinmeyen	2.6	2

TARTIŞMA ve SONUÇ

Üzerinde araştırma yaptığımız *Lavandula cariensis* bitkisinin yaprakları % 1.3, çiçekleri ise % 2.7 oranında uçucu yağ taşımaktadır. Uçucu yağ elde edilen *Lavandula* türlerinde bu değer genellikle % 1 civarındadır (3). Buna göre *L. cariensis*'in taşıdığı yağ miktarı, uçucu yağ elde edilen *Lavandula* türlerinden fazladır.

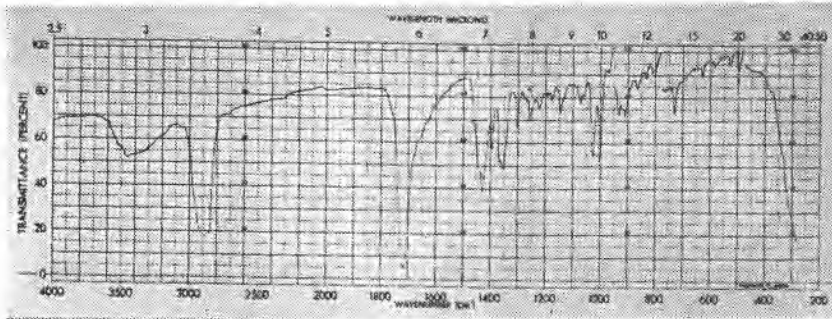
Uçucu yağın saptanan fiziko-kimyasal özellikleri yönünden ticarete çok rastlanan lavanta uçucu yağı, Lavadin ve Aspik esansı ile karşılaştırılması tablo VIII'de yapılmıştır.

Tablo VIII. *L. cariensis*'ten elde edilen uçucu yağın, lavanta uçucu yağı, Lavadin, ve Aspik esansı ile fiziko-kimyasal özellikleri yönünden karşılaştırılması.

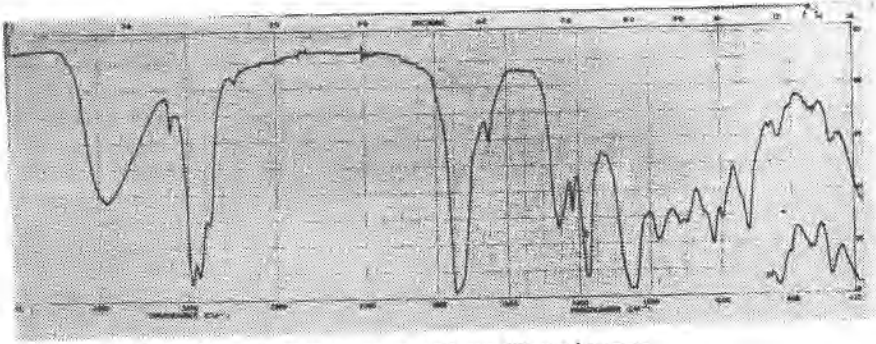
	<i>L. cariensis</i> uçucu yağı	Lavanta uçucu yağı	Lavadin	Aspik esansı
Yoğunluk	0.9271	0.901 — 0.910	0.882 — 0.890	0.983 — 0.988
Kırılma indisi	1.4725	1.460 — 1.464	1.4597 — 1.4645	1.4657 — 1.4707
Asitlik indisi	18.3	0.72 — 1.02	0.88 — 1.12	1.76 — 4.35
Sabunlaşma indisi	45.8	125.83 — 140.56	86.92 — 94.40	9.35 — 30.80
Ester indisi	27.5	125.11 — 139.54	86.64 — 93.48	7.39 — 19.49
Ester miktarı % (linalil asetat üzerinden hesaplanmış)	9.6	43.79 — 48.84	30.11 — 32.72	2.59 — 10.16

Tablo incelendiğinde uçucu yağın yoğunluk, kırılma indisi, sabunlaşma indisi ve ester miktarı bakımından lavanta uçucu yağı ve Lavadin'den çok Aspik esansına benzer olduğu görülmektedir. Asitlik indisinde görülen fazlalık ortamda bulunabilecek serbest asitlerden ileri gelebilir. Ancak asitlik indisi bitkinin toplanış zamanına, distilasyon şartlarına ve yağın bekleme süresine göre değişmektedir.

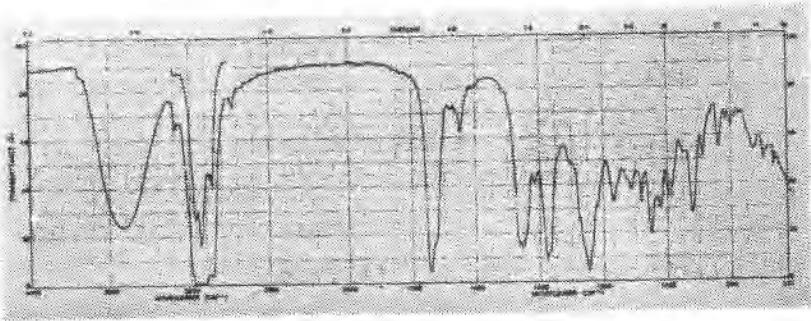
Elde ettiğimiz uçucu yağın IR spektrumu ile adı geçen uçucu yağların IR spektrumları incelenerek, bileşimlerinde bulunan gruplar açısından bir karşılaştırma yapılabilir (Spektrum IV,V,VI,VII).



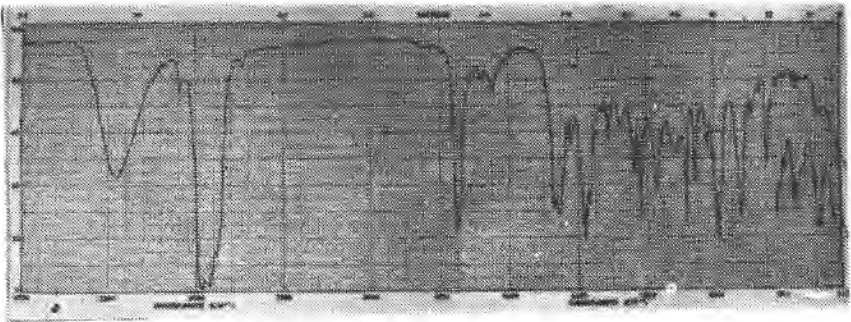
Spektr. IV — *L. cariensis* uçucu yağının IR spektrumu.



Spektr. V — Lavanta uçucu yağının IR spektrumu.



Spektr. VI — Lavandin'in IR spektrumu.



Spektr. VII — Aspik esansının IR spektrumu.

Spektrumlarda 3430 cm^{-1} deki bant, serbest alkollerin varlığını göstermektedir (16). Lavanta uçucu yağı, Lavandin ve Aspik esansında bu bantın çok büyük olmasına karşılık, *L. cariensis* uçucu yağın-

da küçüktür. Bu durum *L. cariensis* uçucu yağındaki serbest alkol miktarının diğer uçucu yağlardakinden az olduğunu doğrular.

1720 cm^{-1} de yer alan ve C=O grubuna ait olan bantın *L. cariensis* uçucu yağında çok belirli bir şekilde görülmesine karşılık, diğer uçucu yağlarda bu bölgede kesin bir bant görülmemektedir. Buna göre *L. cariensis*in uçucu yağındaki keton miktarı, diğerlerinden belirli bir fark göstermektedir. Diğer uçucu yağlarda bulunması muhtemel olan az miktarda ketona ait bantın ester bantları ile karışmış olabileceği de düşünülebilir.

1740, 1235 ve 1025 cm^{-1} de görülen bantlar karakteristik ester bantlarıdır. Spektrumlar incelendiğinde, bu bantların lavanta uçucu yağı ve Lavandinde büyük, Aspik esansı ve *L. cariensis* uçucu yağında ise küçük olduğu görülmektedir. Buna göre lavanta uçucu yağı ve Lavandin, Aspik esansı ve *L. cariensis* uçucu yağına göre fazla miktarda asetik asit esterleri ihtiva etmektedirler.

Titrimetrik ve gaz kromatografik miktar tayinlerinde bulunan alkol, keton ve ester miktarları da bu sonuçları doğrulamaktadır.

L. cariensis uçucu yağının IR spektrumunda: 3468, 1421, 1303, 1048, 855 ve 742 cm^{-1} de görülen bantlar kâfur bantları; 3460, 1748, 1388, 1365, 1022, 999 ve 941 cm^{-1} de görülen bantlar ise fenkon bantlarıdır (4).

Lavandula cariensis uçucu yağında teşhis ettiğimiz terpenik maddeler; α -pinen, kamfen, β -pinen, limonen, sineol, p-simen, fenkon, linalol, linalil asetat, kâfur, bornil asetat, terpinen-4-ol, borneol, terpineol, geranil asetat, sitronellol, nerol ve geraniol'dür.

Uçucu yağın, lavanta uçucu yağı, Lavandin ve Aspik esansı ile kimyasal bileşim yönünden karşılaştırılması tablo IX da yapılmıştır.

Tablo IX. *L. cariensis* uçucu yağının, lavanta uçucu yağı, Lavandin ve Aspik esansı ile kimyasal bileşimi yönünden karşılaştırılması.

	Lavanta uçucu yağı %	Lavandin %	Aspik esansı %	<i>L. cariensis</i> uçucu yağı %
kâfur	0.2	7	14	30
fenkon	—	—	—	18
sitronellol	?	?	?	1.2
sineol	1	7.6	36 — 47	5.3
linalil asetat	38	19	0.3	1.4
geranil asetat	1.8	0.3	?	6.2
α - pinen } kamfen }	eser	eser	eser	7
terpineol	1.8	0.5	?	4.1

Buna göre, *L. cariensis* uçucu yağı diğer *Lavandula* türlerinden elde edilen ticari uçucu yağlardan farklı olarak linalol ve linalil asetat'ı ancak çok az miktarda ihtiva eder, buna karşılık kâfur ve fenkon bakımından zengin bir uçucu yağdır.

L. cariensis uçucu yağının büyük bir kısmını teşkil eden kâfur, etkileri ve özellikle antiseptik etkisi eskidenberi bilinen bir maddedir. Dahilen irritan ve karminatiftir. Hafif ekspektoran olarak ve gribe karşı kullanılır. Haricen rubefiyant ve hafif analjezik etkisi vardır ve linimetler halinde fibrozit, nevralji ve benzeri durumlarda kullanılır.

Uçucu yağda önemli miktarda bulunan fenkon da kâfur'a benzer kokulu ve benzer etkili bir maddedir. Uçucu yağın bileşiminde bir miktar da sineol bulunmaktadır.

Bu özelliklerinden dolayı, *L. cariensis* uçucu yağının eczacılıkta kullanılması, ayrıca bu yağdan kâfur kaynağı olarak yararlanılması mümkün görülmektedir.

Ö Z E T

Anadolu'da yaygın olarak bulunan *Lavandula cariensis* Boiss. bitkisinin uçucu yağı üzerinde yaptığımız çalışmalar sonunda, bitki-deki uçucu yağ miktarı, uçucu yağın fiziko - kimyasal özellikleri ve kimyasal yapısı açıklanmış oldu.

L. carlensis bitkisinin uçucu yağ verimi; çiçeklerde % 2.7, yapraklarda % 1.3 olarak saptandı. Elde edilen uçucu yağın yoğunluğu 0.9271, optik çevirmesi + 42 - 45°, kırılma indisi 1.4725, 70° lik etanoldeki çözünürlüğü 1/0.5 kısım, asitlik indisi 18.3, asitlik sayısı 32.7, sabunlaşma indisi 45.8, ester indisi 27.5 ve asetil indisi 83.2 dir. Uçucu yağdaki ester miktarı (linalil asetat üzerinden) % 9.6, alkol miktarı (linalol üzerinden) % 13,3 keton miktarı ise (kâfur üzerinden) % 48.3 bulundu.

Uçucu yağın, ince tabaka ve beş ayrı sistemde yürütülen gaz kromatografi yöntemlerinden yararlanarak yapılan analizi sonucunda uçucu yağın bileşiminde, monoterpenik hidrokarbonlardan; **kamfen** (% 7.1), **α - pinen** (% 6.5), **limonen** (% 1.6), **p - simen** (% 1.2), **β - pinen** (% 0.1) in varlığı, oksijenli maddelerden; **kâfur** (% 30), **fenkon** (% 18), **geranil asetat** (% 6.2), **sineol** (% 5.3), **terpineol** (% 4.1), **bornil asetat** (% 2.4), **terpinen - 4 - ol** (% 2.3), **linalil asetat** (% 1.4), **sitronellol** (% 1.2), **geraniol** (% 1.1), **nerol** (% 0.8), **linalol** (% 0.6), **borneol** (% 0.5) un varlığı ispatlandı. Bu maddelerden miktarları bakımından önemli olanlar, kâfur, fenkon, geranil asetat, kamfen ve α - pinen'dir.

Gaz kromatogramlardan yararlanarak, planimetre yöntemi ile hidrokarbon ve oksijenli bileşikler gruplarının ve bu gruplardaki maddelerin % miktarları hesaplandı.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit haben wir die physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung des aetherischen Öls von *Lavandula carlensis* Boiss. untersucht, dass wir es durch Dampfdestillation aus den Blüten und Blacttern von der Pflanze gewonnen haben.

Die Ausbeute an Öl betraegt bei Blüten bis 2.7 %, bei den Blacttern bis 1.3 %. Das Öl ist gelb und hat einen campherartigen Geruch. Es hat folgende Konstanten: $d_{20} = 0.9271$, $(\alpha)_D = + 42 - 45^\circ$, $n_{20} = 1.4725$, S.Z. 18.3., E.Z. 27.5, E.Z. nach Actlg. 83.2, löslich in 0.5 vol. 70 % igen alkohols.

Dieses Öl enthaelt: 76.3 % sauerstoffhaltige Stoffe und 23.6 % Terpenkohlenwasserstoffe.

Mit Hilfe der Dünnschicht und Gaschromatographie wurden im Öl 5 Terpenkohlenwasserstoffe und 13 sauerstoffhaltige Stoffe identifiziert. Diese sind: Camphen (7.1 %), α -Pinen (6.5 %), Limonen (1.6 %), p-Cymen (1.2 %), β -Pinen (0.1 %), und Campher (30 %), Fenchon (18 %), Geranylacetat (6.2 %), Cineol (5.3 %), Terpineol (4.1 %), Bornylacetat (2.4 %), Terpinen-4-ol (2.3 %), Linalylacetat (1.4 %), Citronellol (1.2 %), Gerainol (1.1 %), Nerol (0.8 %), Linalol (0.6 %), Borneol (0.5 %).

Davon wurden Campher, Fenchon und α -Pinen isoliert. Zur Identifizierung dieser Stoffen; ihre IR Spektren wurden aufgenommen und ihre Derivate gebildet.

Die quantitative Bestimmung des Öls wurden mit der Methode «Planimetrie» gemacht. Den Hauptbestandteil dieses aetherischen Öls bildet Campher und Fenchon. Linalol und Linalylacetat ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

L I T E R A T Ü R

- 1 — Boissier, E., — Flora Orientalis Vol. IV Genevae et Basileae (1879).
- 2 — Arctander, D., — Perfume and Flavor Materials of Natural Origin, Elizabeth, N. J., U.S.A. (1960).
- 3 — Gildemeister, E., Hoffman, Fr., — Die Aetherischen Öle, Band VII, 4. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin (1961).
- 4 — Amacher, P., — «Preparation and determination of effervescent tablets Containing essential oils» — *Pharm, Acta Helv.* **40**, 345 (1965).
- 5 — Ehrhart, G., Ruschig, H., — Arzneimittel Band 1, Verlag Cnemie GMBH, Weinheim (1968).
- 6 — Martindale — The Extra Pharmacopoeia, Twenty-sixth ed. The pharmaceutical Press, London (1972).
- 7 — Rovesti, P., — «Aromatherapy with lavender essential oils» — *Riv. Ital-Essenze, Profumi, Piante offic., Aromi, saponi, cosmet Aerosol* **53**, 251 (1971).
- 8 — Valnet, J., — Aromathérapie 5. édit., Librairie Maloine S. A., Paris (1972).
- 9 — Öztig F., — «L. stoechas und L. cariensis Boiss. Eine vergleichend morfologisch - anatomische Untersuchung zweier charakterpflanzen der Türkischen Macchie» — *Rev. Fac. sc., Üniv., İstanbul* **10/B** 251 (1945).

- 10 — Tanker, N., — «Gas Liquid Chromatographic Researches on the Volatile Oil of a Thymus Species (*T. sipyleus* Boiss.) With a Lemon-like Odour.» — **J. Fac. Pharm. Ankara** 3, 115 (1973).
- 11 — Karlsen, J., Svendsen, A. B., — «Einige Erfahrungen bei der Wahl gepackter Trennsäulen bei der Gaschromatographie sauerstoffhaltiger Terpene» — **Die Pharmazie**, 10, 613, (1973)
- 12 — Gildemeister, E., Hoffmann, Fr., — Die Aetherischen Öle, Band II, 4. Auflage, Akademi Verlag, Berlin (1961).
- 13 — İbid. Band III-c (1961).
- 14 — Bellanato, J., Hidalgo, A., — Infrared Analysis of Essential Oils, Heyden and Son Ltd., London (1971).
- 15 — Tanker (Gülen), N., — «Juniperus nana Willd. Bitkisi Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar.» — Doktora Tezi, İstanbul (1958).
- 16 — Carrol, M. F., Price, W. J., — «Routine analysis of essential oils by infrared Spectroscopy» — **Perr. and Essen. Oil Record** 55, 114 (1964).