

13282-

**$\alpha$ -PİNEN'DEN  $\alpha$ -TERPİNEOL ELDESİ**

Ecz. Kadriye (BADAKBAŞ) BENKLİ

**T. G.**  
**Yükseköğretim Kurulu**  
**Dokümantasyon Merkezi**

Anadolu Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği Uyarınca  
Farmasötik Kimya Anabilim Dalında  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Y. Doç. Dr. İlhan IŞIKDAĞ

Ağustos-1990

Kadriye (BADAKBAS) BENKLİ'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "α-PİNEN'DEN α-TERPİNEOL ELDESİ" başlıklı bu çalışma jürimizce Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

28/8/1990

Üye: Prof. Dr. K. Hüsnü Can BAZER (imza)

Üye: Doç. Dr. Gülhan ZİTOUNİ (imza)

Üye: Doç. Dr. İlhan İRİKDAĞ (imza)

Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 3.9.1990 gün ve 146/348. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

(imza)

Prof. Dr. Nurettin BASARAN  
Enstitü Müdürü



## ÖZET

$\alpha$ -Terpineol parfüm endüstrisinde ve diğer yaygın uçucu kimyasal maddelerin yapımında değerli bir ara üründür. Bu bileşiğin birkaç yolla hazırlandığı bilinmektedir. Terpenik alkoller normalde, terpenik olefinlere, hidroklorikasit ya da daha düşük bir alkanoikasit'in, örneğin formik ya da asetikasit'in ilavesi ile olefin'in hidroklorür, ya da esterine dönüşmesi, daha sonra da istenen alkole hidroliz edilmesi ile elde edilir. Bunlara alternatif olarak, olefinlerin kuvvetli katyon değiştirici reçine kullanılarak direkt hidratasyonu gibi kullanışlı metodlar da vardır.

Bu çalışmada, önce  $\alpha$ -pinen'in hidratasyonu sonucu terpinhidrat ve ardından dehidratasyon ile  $\alpha$ -terpineol eldesi yanında, iyon değiştirici reçine kullanılarak da çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca polimerizasyonu önlemek düşüncesiyle, oksijensiz ortamda katyon değiştirici reçine ile çalışılmış ve iyi bir verimle  $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Terementi, Çam yağı,  $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Terpineol, Katyon Değiştirici Reçine

## SUMMARY

$\alpha$ -Terpineol is useful in the formulation perfumery and flavouring compositions. Terpenic alcohols have hitherto been known to be manufactured by a two-step process, involving either the addition of a haloacid such as formic acid or acetic acid to an olefin to get the corresponding hydrohalide or formate or acetate, which on subsequent hydrolysis furnishes the desired alcohol. However, in recent years, methods for the direct hydration of olefins using strong cation exchange resin, have become available.

In the present study, hydration of  $\alpha$ -pinene led to the formation of terpinhydrate which was subsequently dehydrated to yield  $\alpha$ -terpineol. This reaction also involved the use of ion exchange resins. In order to avoid the formation of polymerization, reaction under an oxygen-free atmosphere using a cation exchange resin resulted in a good yield of  $\alpha$ -terpineol.

**Key Words:** Turpentine, Pine oil,  $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Terpineol, Cation Exchange Resin

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince göstermiş olduğu ilgi ve desteklerinden dolayı Eczacılık Fakültesi Dekanı Sayın Hocam Prof. Dr. İhsan SARIKARDAŞOĞLU'na,

Değerli bilgi ve önerileri, yapıcı eleştirileri ile çalışmalarımı yönlendiren, Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi'nin tüm olanaklarından faydalanmama izin vererek kendimi yetiştirmemi, birçok konuda bilgi ve beceri kazanmamı sağlayan Sayın Hocam Prof. Dr. Kemal Hüsnü Can BAŞER'e,

Yardımlarını hiç bir zaman esirgemeyerek, anlayış ve hoşgörüsü ile çalışmalarımı destekleyen tez danışmanım Sayın Hocam Yard. Doç. Dr. İlhan IŞIKDAĞ'a

Değerli Hocalarım Sayın, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Doç. Dr. Gülhan ZİTOUNİ, Doç. Dr. Şeref DEMİRAYAK, Yard. Doç. Dr. Ümit UÇUCU'ya,

Çalışmalarım süresince daima yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan tüm Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi çalışanlarına ve Sayın Hocam Yard. Doç. Dr. Neş'e KIRIMER'e,

Çalışmalarıma katkıda bulunan, Farmasötik Kimya Anabilim Dalı ve diğer Anabilim Dallarında görevli, değerli hocalarım ve arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi destekleri, sonsuz anlayış ve hoşgörüsü ile daima yanımda olan eşim Tuncer BENKLİ'ye ve aileme,

En içten teşekkürlerimi sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
TABLolar DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ ve AMAÇ .....	1
1.1. Çalışmanın Amacı .....	1
1.2. Giriş .....	1
2. KAYNAK TARAMASI .....	11
3. GEREÇ ve YÖNTEMLER .....	22
3.1. Kullanılan Materyal, Kimyasal Madde ve Aletler .....	22
3.1.1. Materyal .....	22
3.1.2. Kimyasal maddeler .....	23
3.1.3. Aletler .....	23
3.2. Deneysel Çalışma .....	23
3.2.1. Su buharı distilasyonu .....	23
3.2.2. $\alpha$ -terpineol eldesi için kullanılan yöntemler .....	24
3.2.2.1. Yöntem A .....	24
3.2.2.2. Yöntem B.1 .....	24
3.2.2.3. Yöntem B.2 .....	24
3.2.3. $\alpha$ -Terpineol'ün saflaştırılması amacıyla yapılan çalışmalar ...	25
3.2.3.1. Vakum altında fraksiyonlu distilasyon .....	25
3.2.3.2. Asetilleme reaksiyonu .....	25
3.2.3.3. Soğukta kristallendirme .....	25
3.2.3.4. Kolon kromatografisi .....	25

3.2.4. Analitik çalışmalar .....	26
3.2.4.1. İnce Tabaka Kromatografisi .....	26
3.2.4.2. Gaz Kromatografisi .....	26
3.2.4.3. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi .....	26
3.2.4.4. Yoğunluk tayini .....	27
3.2.4.5. Kırılma indisi .....	27
3.2.4.6. Optik çevirme .....	27
4. DENEYSEL BULGULAR .....	28
4.1. Hafif çam yağı'nın su buharı distilasyonu sonuçları .....	28
4.2. $\alpha$ -Terpineol eldesi için uygulanan deney sonuçları .....	28
4.2.1. Yöntem A .....	28
4.2.1.1. Deney - 1 .....	28
4.2.1.2. Deney - 2 .....	29
4.2.1.3. Deney - 3 .....	29
4.2.1.4. Deney - 4 .....	29
4.2.2. Yöntem B.1 .....	29
4.2.2.1. Deney - 5 .....	29
4.2.2.2. Deney - 6 .....	30
4.2.3. Yöntem B.2 .....	30
4.2.3.1. Deney - 7 .....	30
4.2.3.2. Deney - 8 .....	30
4.3. $\alpha$ -Terpineol'ün saflaştırılması çalışmalarının sonuçları .....	30
4.3.1. Vakum altında fraksiyonlu distilasyon sonuçları .....	30
4.3.2. Asetilleme reaksiyonu sonuçları .....	30
4.3.3. Soğukta kristallendirme .....	33
4.3.4. Kolon kromatografisi sonuçları .....	33

	<u>Sayfa</u>
4.4. Analitik çalışmaların sonuçları .....	33
4.4.1. Gaz Kromatografisi sonuçları .....	33
4.4.2. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi sonuçları .....	33
4.4.3. Yoğunluk tayini sonuçları .....	33
4.4.4. Kırılma indisi sonuçları .....	33
4.4.5. Optik çevirme tayini sonuçları .....	33
5. SONUÇ ve TARTIŞMA .....	39
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	41





## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1. Su buharı distilasyonu apareyi .....	23
2. Yöntem A'ya ait aparey .....	24
3. Yöntem B.1'e ait aparey .....	24
4. Yöntem B.2'ye ait aparey .....	24
5. Vakum altında fraksiyonlu distilasyon apareyi .....	25
6. Asetilleme reaksiyonu apareyi .....	25
7. Deney - 7'ye ait reaksiyon grafiği .....	31
8. Asetilleme reaksiyonun'a ait İTK sonuçları .....	35
9. Kolon kromatografisi'ne ait İTK sonuçları .....	35
10. Hafif çam yağı'na ait gaz kromatogramı .....	36
11. Terebentin'e ait gaz kromatogramı .....	36
12. Deney - 7'ye ait gaz kromatogramı .....	37
13. Vakum altında fraksiyonlu distilasyondan elde edilen $\alpha$ -terpineolce .... zengin fraksiyona ait gaz kromatogramı	37
14. Terpinhidrat'a ait kütle spektrumu .....	38
15. $\alpha$ -Terpineol'e ait kütle spektrumu .....	38

## TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1. Terpenler .....	1
2. $\alpha$ -Pinen'den elde edilen terpenler .....	4
3. Terpeneol'ün fiziksel sabitleri .....	7
4. Terpeneol ithalatı .....	9
5. Türkiye'de yetişen ve uçucu yağında terpeneol içeren bitkiler .....	10
6. Başlangıç materyalleri .....	22
7. Hafif çam yağı'nın su buharı distilasyonu .....	28
8. $\alpha$ -Terpeneol eldesi için uygulanan deney sonuçları .....	32

## 1.GİRİŞ VE AMAÇ

### 1.1. ÇALIŞMANIN AMACI

$\alpha$ -Terpineol,  $\alpha$ -pinen, limonen,  $\Delta$ -3-karen gibi monoterpenlerden hareketle hazırlanan ve parfümeride kullanılan bir monoterpen alkolüdür. Ülkemizde üretilen odun terementisi %86 oranında  $\alpha$ -pinen taşımaktadır. Çözücü olarak sanayide geniş şekilde kullanılan terementiye talep çok olmasına rağmen, yan ürün olarak üretilen ağır ve hafif çam yağlarının pazarlanmasında zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu çalışmada terementi ve hafif çam yağı kullanılarak  $\alpha$ -pinen'in  $\alpha$ -terpineol'e dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

### 1.2. GİRİŞ

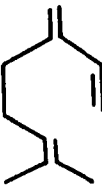
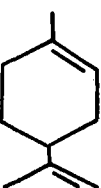
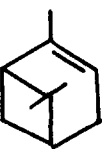
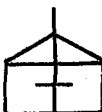
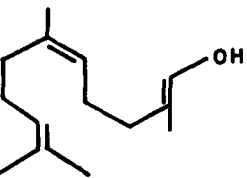
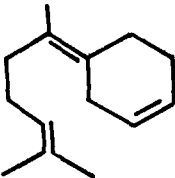
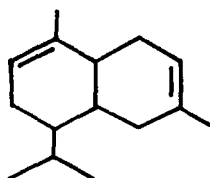
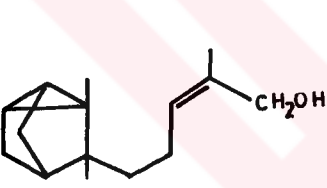
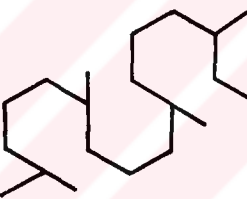
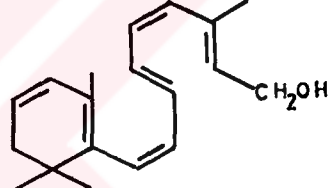
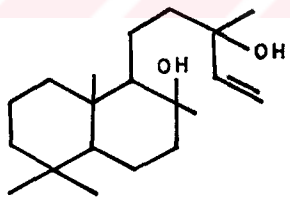
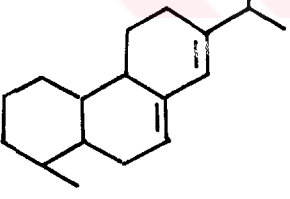
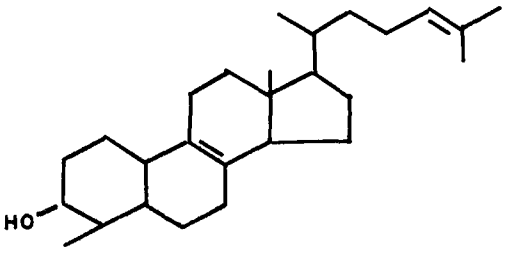
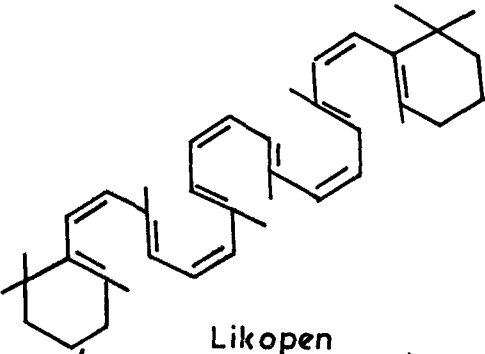
Uçucu yağlar, bitkilerden veya bitkisel droglardan, genellikle su ya da buhar distilasyonu yöntemleri ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, özel kokulu, renksiz karışımlardır. Oldukça fazla sayıda bileşiğin karışımından oluşan uçucu yağlar, hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler, ketonlar ya da eterlerden ibaret olabilirler ve içerdikleri maddeler başlıca dört grupta toplanır. Bunlar; terpenik hidrokarbonlar, terpenik hidrokarbonlar'ın oksijenli türevleri, fenilpropanoidler, düz zincirli hidrokarbonlar ve azot ya da kükürt taşıyan bileşiklerdir.

Elde edildiği bitkinin kemotaksonomik özelliklerine bağlı olarak, uçucu yağların büyük çoğunluğu terpenik hidrokarbonlar ve bunların oksijenli türevlerinden oluşur. Terpenler yapıları isopren ünitelerine bölünebilen doğal ürünler olarak tanımlanırlar. Bu üniteler, asetatlardan hareketle ve ara basamakta mevalonik asit oluşumu sonucu elde edilen, iki doymamış bağ içeren, beş karbonlu dallanmış zincirlerdir. İsoptrenik üniteye monomerik ünite de denir ve yaygın olarak kullanılan sembolü  $C_5$ 'dir. Terpenlerin hemen hepsi bu çekirdeği içerir. Terpen ünitesi terimi ise, bu ürünlerin biyosentezleri tanımlanmadan önce on karbon içeren bileşikler için kullanılırdı. İki isopren ünitesi bir terpen ünitesi sayılmaktadır. Modern sınıflandırmada da, bu, esas alınarak terpenler, karbon iskeletlerindeki isopren ünitelerinin sayısına göre, hemiterpenler (1 isopren ünitesi), monoterpenler (2 isopren ünitesi), seskiterpenler (3 isopren ünitesi), diterpenler (4 isopren ünitesi), sesterterpenler (5 isopren ünitesi), triterpenler (6 isopren ünitesi), tetraterpenler (8 isopren ünitesi), politerpenler (8'den daha fazla isopren ünitesi) olarak sınıflandırılmaktadır.

Terpenler ayrıca, birinin başı diğerinin kuyruğuna gelecek şekilde bağlanan isopren ünitelerinin oluşturdukları halka sayısına göre, asiklik (açık zincirli), monosiklik (tek halkalı), bisiklik (iki halkalı), trisiklik (üç halkalı) vs. şeklinde de sınıflandırılabilir. Terpenler'in örnekler verilerek sınıflandırılması Tablo.1'de görülmektedir.

p-Simen'den (p-metilizopropilbenzen) türeyen bileşikler olarak da tanımlı yapılan terpenler'in *in vivo* sentezlerinin tümü henüz açıklanmamıştır. Bununla beraber, biyosentetik işlem anahtarının genel bir düzenlemesi meydana çıkmıştır. Bu düzenleme,

Tablo:1 Terpenler

			
Mirsen (Asiklik Monoterpen)	Limonen (Monosiklik Monoterpen)	Pinen (Bisiklik Monoterpen)	Trisiklen (Trisiklik Monoterpen)
			
Farnesol (Asiklik Seskiterpen)	Zingiberen (Monosiklik Monoterpen)	Kadinen (Bisiklik Seskiterpen)	
			
Santalol (Trisiklik Seskiterpen)	Fitol (Asiklik Diterpen)	Vitamin A (Monosiklik Diterpen)	
			
Sklarzol (Bisiklik Diterpen)	Abietik Asit (Trisiklik Diterpen)		
			
Lanosterol (Tetrasiklik Triterpen)	Likopen (Bisiklik Tetraterpen)		

deneysel datalar da esas alınarak, biyogenetik isopren kuralının formülasyonuna katkıda bulunmuştur. İsoopren kuralı, Ruzicka tarafından 1953-1954 yıllarında ortaya atılmış ve başarıyla geliştirilerek, doğada keşfedilmiş terpenik bileşiklerin sayısının artırılmasında kolaylık sağlamıştır.

Bu isopren kuralı, mümkün olabilecek kimyasal reaksiyonlar ve uygun biyolojik ara basamaklar ile, Wallach (1887) ve Robinson (1920)'un eski "yapısal isoprenik kural"larının modernleştirilmiş şekli idi ve terpenlerde isoprenik özelliklerin belirlenmesi buna dayandırıldı.

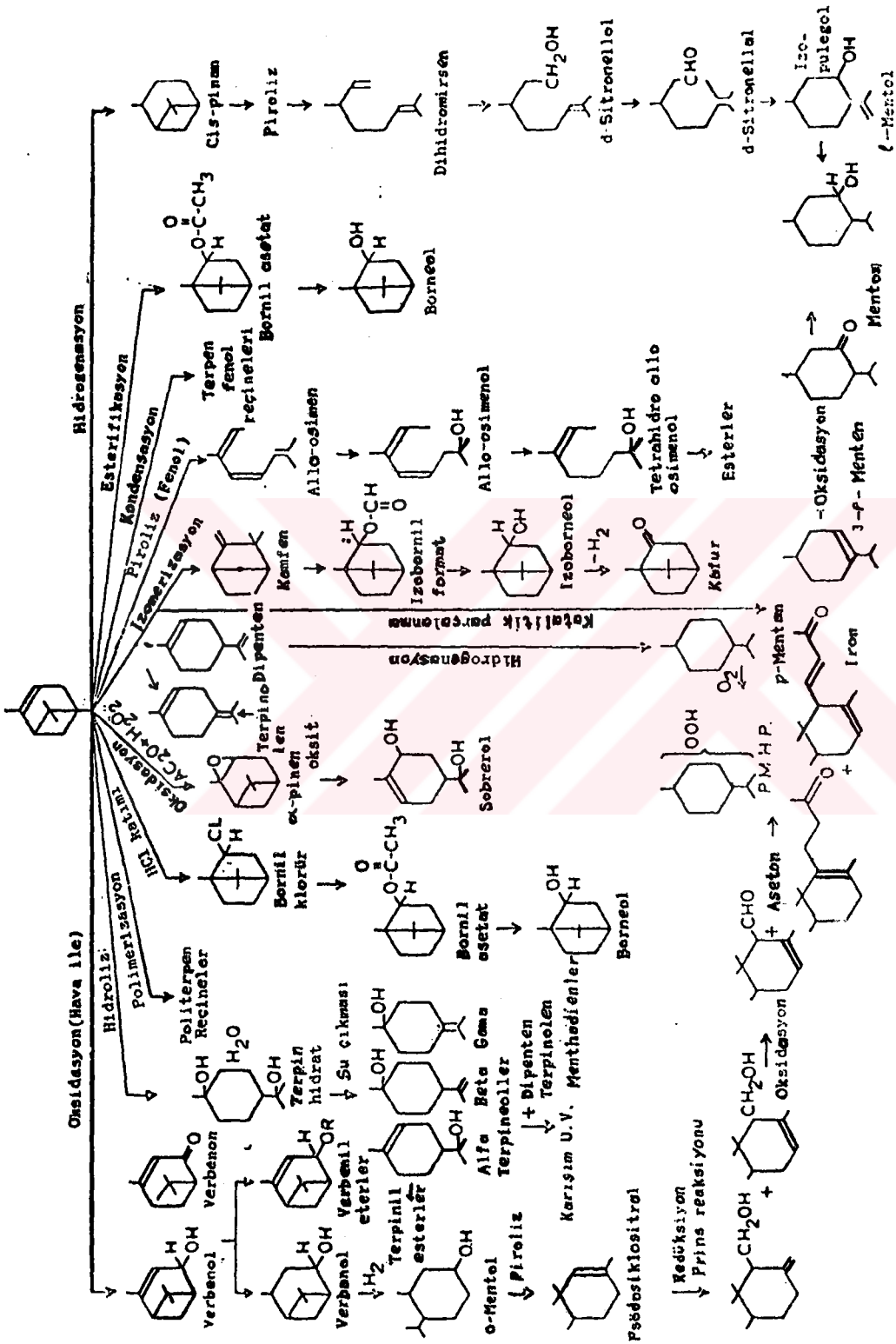
Terpenler terimi, doymamış hidrokarbonlar için uygun görülmesine rağmen, genellikle, sadece isopren oligomerleri için değil, aynı zamanda bunların doymuş ya da kısmen doymuş izomerleri, alkol, ester, aldehit vs. için de kabul edilir. Fakat "Terpenoid" terimi bu türevler için daha uygundur (1-6).

Terpenoidler'in leusin'den başlayarak oluşumu şu şekilde gösterilebilir: Leusin →  $\alpha$ -Ketokaproikasit → İzovaleril CoE.A →  $\beta$ -Metilkrotonil CoE.A →  $\beta$ -Metilglutakonil CoE.A → Hidroksimetilglutaril CoE.A → Mevalonikasit → Karotenoidler, Squalen → Terpenoidler, Steroidler (7).

Doğada terpenler, terementi (terebentin) ve diğer uçucu yağlarda bol miktarda bulunur. Terementi ise dünyada en fazla bulunan uçucu yağdır ve parfümeride kullanılan çok önemli materyallerin üretiminde temel hammaddedir. Dünyadaki yıllık üretimi, diğer tüm uçucu yağların toplam üretiminin beş katıdır. Başlıca üreticileri, A.B.D., Fransa, Rusya, Portekiz, İspanya, Hindistan ve Yunanistan'dır. Dünya üretiminin yarısından fazlası ise A.B.D.'ne aittir.

Terementi, genellikle terementi oleozininin buhar distilasyonu ile elde edilir. Farklı yöntemlerle elde edilen farklı tiplerde terementiler vardır. Bunlar; kuru distilasyon ve buhar distilasyonu ile elde edilen kök terementileri, sülfat-selüloz üretiminde yan ürün olarak elde edilen sülfat terementisi ve sülfat-selüloz üretiminde yan ürün olarak elde edilen sülfat terementisidir. Gövde ve kök terementisi özellikle terpineol ya da diğer  $\alpha$ -pinen türevlerinin eldesinde kullanılır. Sülfat ve sülfat terementileri bu amaç için pek kullanılmaz. Kök terementisi'nden fraksiyonlu distilasyon ile çam yağı'na geçilir. Çam yağı, sarı-beyaz renkli bir yağdır, parfümeride, çeşitli deterjanlarda, spreylerde ve insektisitlerde kullanılmaktadır. Özellikle de, pinen, fenkilalkol, metilkavikol, terpineol, anethol, borneol, fenkon gibi birçok önemli bileşiğin üretiminde temel hammaddedir (8-9).

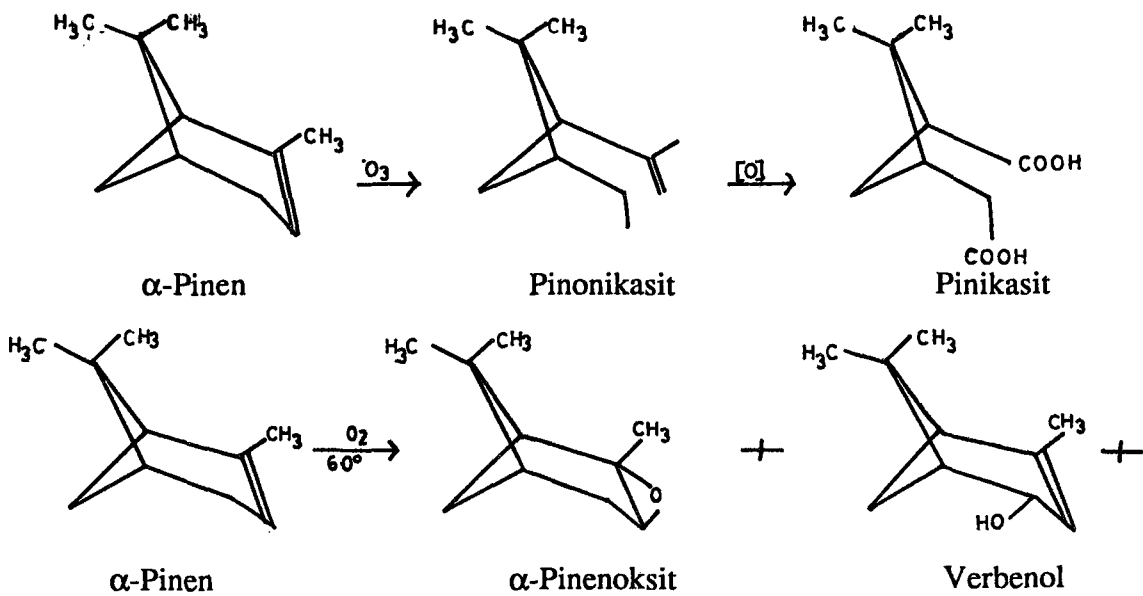
Bisiklik monoterenler olan pinenler, doğadan en bol ve kolay elde edilebilen terpenik hidrokarbonlardır ve kullanım alanları çok geniştir. Örneğin Güneydoğu Amerika sülfat terementisi %60-70  $\alpha$ -pinen, %20-25  $\beta$ -pinen ve %6-12 diğer komponentleri (p-mentadienler, oksitlenmiş terpenler, anethol, metilkavikol,  $\beta$ -karyofilen vs.) içerir. Gövde ve kök terementisinde ise %80  $\alpha$ -pinen, çok az miktarda da  $\beta$ -pinen bulunmaktadır (10,11). Kimyasal isimlendirilmesi; 2,6,6-trimetil bisiklik (3.1.1)-2-hepten şeklinde olan  $\alpha$ -pinen hafif çam kokulu, renksiz bir sıvıdır. Doğada *d*-, *l*- ve *dl*-

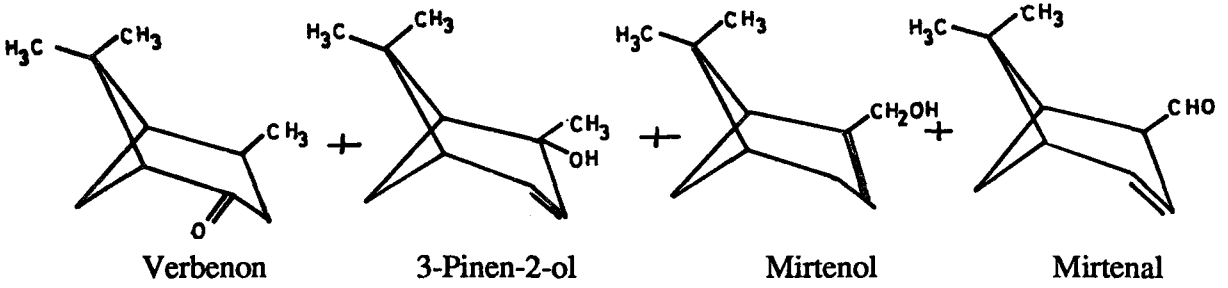
Tablo:2  $\alpha$ -Pinen'den Elde Edilen Terpenler (II)

formlarında bulunur. Fransa'da *Pinus maritima* Mill., A.B.D.'de *P. palustris* Mill., İtalya, Yunanistan ve İspanya'da *P. halepensis* Mill., Orta Avrupa'da ise *P. nigra* Arnold.'dan elde edilen reçinenin %20-30'u uçucu yağdır ve bir ağaçtan ortalama 1-1,5 lt reçine alınmaktadır. *Pinus halepensis*, *P. sylvestris* L. ve Hinoki odunu yağı'nda (*Chamaecyparis obtusa*) %60-85 oranlarında *d*- $\alpha$ -pinen bulunur. *l*- $\alpha$ -Pinen ise İspanyol terementisi'nde %90, Avusturya terementisi'nde %95 oranında bulunur ve uygun kolonlar kullanılarak, fraksiyonlu distilasyon ile bu kaynaklardan izole edilir. Uygun katalizörler kullanılarak  $\beta$ -pinen'in izomerizasyonu ile de elde edilebilir.

Kimyasal olarak  $\alpha$ -pinen, hidrasyon, dehidrasyon, oksidasyon gibi moleküler düzenlemelerle yeni reaksiyon ürünleri verir ve bu ürünler, farklı asitler, katalizörler ya da piroliz ile birçok formlarda oluşabilir. Literatürde çok sayıda  $\alpha$ -pinen türevine rastlanır. Diğer birçok terpenik hidrokarbonlar, alkoller, aldehytler ve ketonların sentezinde önemli bir başlangıç maddesi olan  $\alpha$ -pinen özellikle kafur, borneol ve terpineoller'in sentezinde çok kullanılır.  $\alpha$ -Pinen'den hareketle gerçekleştirilen sentezler Tablo.2'de verilmiştir.  $\alpha$ -Pinen'in toksik özellikleri tam olarak incelenmiş olmamasına rağmen, yüksek konsantrasyonlarda cilt, gözler, solunum sistemi ve mukoz membranlarda tahrip edici olduğu bilinmektedir (8, 12-16).

Diğer monoterenlerde de olduğu gibi  $\alpha$ -pinen'in stabilitesinin korunması için kuru, sıkı kapanan, koyu renk kaplarda saklanması gerekir. Çünkü kolayca okside olup bozunabilen bir maddedir.(8).  $\alpha$ -Pinen'in bu özelliği üzerinde 1947 yılında V.M. Nikitin'in yaptığı bir çalışmada *d*- $\alpha$ -pinen içerisinde bir ay süresince hava kabarcıkları geçirildiğinde  $\alpha$ -pinen'in %55'inin otooksipolimerlerine, %10'unun aldehit, keton ve alkollere dönüştüğü, %6'sının buharlaşma sonucu kaybolduğu ve yalnızca %29'unun değişmeden kaldığı görülmüştür (17).  $\alpha$ -Pinen'in oksidasyon sonucu birçok farklı ürünlere dönüştüğü aşağıdaki reaksiyonlarda görülmektedir





$\alpha$ -Pinen'den sentez edilen bileşiklerden terpeneoller, doymamış monosiklik monotermen alkolleridir ve genellikle  $\alpha$ -pinen'in bir asit varlığında hidratasyonu ile elde edilirler. Terpeneoller grubu  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\lambda$ - ve  $\gamma$ - izomerlerden oluşur. Bunlardan  $\alpha$ - ve  $\beta$ -terpeneoller optikçe aktiftir. İzomerler içerisinde doğada en fazla bulunan  $\alpha$ -terpeneol (p-Ment-1-en-8-ol) renksiz, viskozitesi az, leylak kokulu bir sıvıdır. Gerçekte, leylak çiçeklerinden gelen güçlü ve güzel koku, güneşli günlerde indol alkaloidleri ile diğer aromatik maddelerin açığa çıkmasından dolayıdır ve leylak çiçeklerinin terpeneol içermediği gözlenmiştir. Fakat bu kokunun aynısı iyi cins terpeneol ile elde edilebilir ve leylak kokulu parfümler büyük oranda bu alkoli içerir (16, 19-21).

Ticarette terpeneol kelimesi çok spesifik bir anlam taşımaz. Örneğin iyi bir terpeneol parfümünde  $\alpha$ -terpeneol yanında  $\beta$ -,  $\gamma$ -terpeneol, terpinen-1-ol, terpinen-4-ol ve bunların *cis* ve *trans* formları da bulunur. Hatta saf ve kristalize  $\alpha$ -terpeneol (çam yağından elde edilmiş) parfümeri istekleri için uygun görülmebilir, çünkü doğal maddelerin az bir miktarının varlığı dahi ham pinen kokusunu hissettirir. Materyalin kalitesi, yalnızca terpinhidrat'ın dehidratasyonu ve saflaştırılmasında özen gösterilmesine bağlı değil, aynı zamanda kritik dehidratasyon adımıyla kullanılan prosedürün doğru ve kesin olmasına da bağlıdır. Ticari terpeneol türevlerinin bileşimi üretimden üretime farklılık gösterir. Terpeneol üretimi her yıl milyonlarca kilo artmaktadır. Bu da terpeneol'ün en popüler parfümeri ürünlerinden birisi olduğunu açıkça gösterir. Bunun sebepleri pek çoktur. Terpeneol, çeşitli türevlerinin hazırlanmasına elverişli bir yapıda olması ve fiyatının nispeten ucuz olması gibi nedenlerle parfüm laboratuvarlarında geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Elbette en önemlisi leylak kokusunu vermesi ve stabilitesidir. Sabun, deterjan ve parfümlerde, katıldığı formülasyonun rengini ve yapısını bozmadır, kalıcıdır.

İyi kalite parfümler elde edilirken,  $\alpha$ -pinen'den hidratasyon ile terpinhidrat elde edilir, saflaştırılır ve dikkatlice dehidrate edilir. Bu şekilde büyük miktarlarda terpeneol üretilir. *Pinus* odunlarından elde edilen çam yağının yüksek kaynama noktalı bileşenlerinden, çok dikkatli bir şekilde ve özel şartlar altında fraksiyonlu distilasyon uygulanarak, ya da sülfat terebentinden bir asit aracılığı ile hidratasyon sonucunda elde edilen terpeneol, genellikle esterlerin üretiminde kullanılır. Endüstride en yaygın şekilde kullanılan esteri terpinilasetat'tır. Üstünlüğü düşük fiyatı ve stabilitesidir. Taze, güzel kokusu ile kolonya ve modifiye edilmiş lavanta parfümlerinde kullanılabilir. Propionat, isobutirat gibi daha büyük esterleri daha yumuşaktır fakat daha dayanıksız olduklarından kullanımları azdır.



Terpinhidrat'ın dehidratasyonu ile üretilen terpineol optikçe inaktiftir. Optikçe aktif terpineol'ün limonen, ya da pinen'den, terpinilasetat'ın ara ürünü olarak elde edilmesi mümkündür. Terpineol'ün en iyi verimle eldesi pinen,  $\Delta$ -3-karen, limonen ve dipenten'den hareketle mümkündür. Optikçe aktif terpineol, aynı zamanda doğal kaynaklardan izolasyon ile de elde edilebilir. Terpineol'ün özellikle *Citrus* türü birçok meyvede varolduğu bulunmuştur. Terpineol ve bunun esterlerinden sekizi 1965 GRAS\*

listesinde rapor edilmiştir.  $\alpha$ -Terpineol ve esterlerinin her iki optik modifikasyonda, 150'nin üzerinde uçucu yağda mevcut olduğu rapor edilmiştir. Genellikle küçük miktarlarda, fakat bazen de büyük oranlarda (örneğin sarı çam yağında %80) tespit edilmiştir.  $\beta$ -Terpineol çam yağı'ndan distilasyon ile elde edilebilmesine rağmen, doğada varlığı tespit edilememiştir.  $\gamma$ -Terpineol'ün doğadaki varlığı birkaç kaynaktan rapor edilmiştir, fakat hala doğal olmadığı yönünde bazı şüpheler vardır. Aynı şekilde terpinen-1-ol'e de doğada rastlanmamıştır (22).

Terpineol'ün kendisine özgü karakteristik kokusundan dolayı, istenmeyen bazı yan ürünlerin varlığı koklayarak kolayca anlaşılabilir. Bir tersiyer siklik alkol olarak terpineol, parfümeride karşılaşılan sentetik ürünlerin en iyi çözünebilirlerindedir. Hidroksisitronellal, linalool gibi terpenik bileşiklerle çok iyi bir şekilde karışabilir. Mineral yağ içeren genel solventlerin çoğunda tamamen çözünür. Suda çok az, eterde iyi çözünür. Bir kısım terpineol iki kısım %70'lik, üç kısım %60'lık alkolde çözünebilir. Sıcaktan ve açık havadan korunmalı, tamamen kuru ortamda saklanmalıdır. Terpineol'e ait fiziksel sabitler Tablo.3'te verilmiştir

Tablo.3 Terpineol'ün Fiziksel Sabitleri

Sabitler	$\alpha$ -Terpineol		$\beta$ -Terpineol		$\gamma$ -Ter- pineol
	Inaktif	Aktif	Cis	Trans	
Erime Noktası	35	38-40	36	32-33	68-70
Kaynama Noktası	219	220	—	210	—
Yoğunluk	0.935	0.9475	0.926	0.923	0.895
Kırılma İndisi	1.4831	1.4819	1.4793	1.4747	1.4628
Optik Çevirme	0.0	111.6	—	—	—

\* GRAS : Generally Recognized As Safe (Genel olarak güvenilir kabul edilen). ABD'de tat maddeleri için kullanılan bir hukuki terim.

Terpineol'ün antiseptik, antimikrobiyal, diüretik ve insektisit olarak etkili olduğu bilinmekle birlikte, bu özelliklerinden günümüzde fazla yararlanılmamaktadır. Ayrıca dezenfektan ve çözücü özelliklere de sahiptir. Ticari değerinden başka, terpineol önemli akademik araştırmalara da zemin oluşturmuştur. Asetatları, formatları ve propionatları gibi terpineol de FEMA<sup>1</sup> tarafından GRAS statüsüne kabul edilmiş ve gıda için kullanımı FDA<sup>2</sup> tarafından uygun görülmüştür. Fazla miktarı ile dahi denendiğinde terpineol'ün

tavşan derisindeki irritasyonu çok az olmuştur. %5 oranında asetat, %2'lik format ve %4'lük propionat'ının saf vazelindeki karışımları 24 saat uygulandığında insan bünyesinde irritasyon meydana getirmemiştir. Bunun yanında 1987'de Çin'de kobaylar üzerinde yapılan bir çalışmada, tritium etiketli  $\alpha$ -terpineol'ün oral, intravenöz ya da solunum yolu ile uygulandığında kolayca absorplanarak hızla dağıldığı ve akciğerler, nefes borusu kasları, kalp, karaciğer ve böbreklerde yüksek radyoaktiviteye rastlandığı, daha sonra ise idrarla büyük ölçüde değişmeden atıldığı gözlenmiştir. Eliminasyon yarıömrü, inhalasyon ile uygulandığında 5.92, oral uygulamada 8.45 ve intravenöz uygulamada 13.33 saat olarak belirtilmektedir (13, 22-30).

Terpineol'ün asıl kullanım alanı ise parfümeri, kozmetik ve sabun sanayiidir. Yıllık terpineol üretimi ortalama 16500 ton kadarken, kesin değerler olmamakla birlikte, yalnız parfümeri endüstrisindeki terpineol tüketimi 10000 tondur. Türkiye'de yetişmekte olan bitkilerde bulunan terpineol miktarı, Tablo.5'te görüldüğü gibi oldukça düşüktür ve bu bitkilerden doğrudan doğruya terpineol üretimi düşünülemez. Buna karşılık yurdumuz, yarısentezde başlangıç maddesini oluşturacak bileşikler içeren bitkiler bakımından oldukça zengindir. *Pinus sylvestris* . daha çok Kuzey Anadolu'da, *P. nigra* Arn., *P. nigra ssp. pallasiana* Lamb. ve *P. brutia* Ten. Kuzey, Güney ve İçbatı Anadolu'da, *P. halepensis* Seyhan ve civarında, *P. pinea* L. ise Bursa, Trabzon, Çoruh, İzmir, Antalya ve Maraş'ta yaygındır. Bu çam türlerinden *P. sylvestris* %67.2, *P. nigra* %93, *P. brutia* %50, *P. pinea* %3  $\alpha$ -pinen içermektedir. Doğal terpineol, küçük miktarlarda da olsa istenmeyen terpen kirlilikleri içerdiğinden parfümeride tercih edilmez. Parfümeride kullanılan terpineol genellikle yarısentez yolu ile elde edilir. Terpinhidrat'ın dehidratasyonu sonucu üstün formda terpineol ve diğer izomerlerinin karışımı elde edilir.

Türkiye'de kullanılan terpineol, Batı Almanya, Bulgaristan, A.B.D., Hollanda, İspanya, İngiltere, İsrail, İsviçre, İtalya ve Yunanistan'dan ithal edilmektedir. Son altı yılda ithal edilen terpineol miktarları ve yapılan ödemeler Tablo.4'te görülmektedir.

<sup>1</sup> FEMA : Flavor and Extract Manufacturers Association (Uluslararası Tat Maddeleri ve Ekstre Üreticileri Birliği )

<sup>2</sup> FDA : Food and Drug Administration (ABD Gıda ve İlaç İdaresi)

Oysa kullanıma yetecek kadar terpineol Türkiye'de elde edilebilir, çünkü yurdumuz yarısentez için gerekli başlangıç maddelerini içeren bitkiler yönünden zengin bir flora sahiptir. Bu nedenle terpineol ve türevlerini ithal etmek yerine, yarısentez yolu ile terpineol üretimi daha avantajlıdır. Terpineol'ün yarısentez yolu ile üretimi konusunda literatürde pek çok çalışmaya rastlanmıştır. Bu sentezlerden , "Kaynak Taraması" kısmında bahsedilecektir (24, 29-30).

Tablo.4 Terpineol İthalı

Yıl	İthal Edilen Mikt.kg	İthalat Bedeli \$	Birim İthal Değeri(\$)	Yıl	İthal Edilen Mikt.kg	İthalat Bedeli \$	Birim İthal Değeri(\$)
1984	19.729	47.417	2.4	1988	29.337	116.464	3.9
1985	24.124	60.164	2.5	1989	4.400	14.20	3.2
1986	28.827	109.156	3.8	1990	10.360	27.103	2.6
1987	33.320	164.701	4.9	(ilk 4 ay)			

Tablo.5 Türkiye'de Yetiştirilen ve Uçuşu Yağında Terpeneol İçeren Bitkiler (24)

Familiya	Bitkinin Adı	Uçuşu yağ miktarı (%)	U.yağdaki terpeneol miktarı (%)
Compositae	<i>Achillea millefolium</i>	0.1-0.4	4.3
	<i>Achillea wilhelmsii</i>	0.4	44.3
	<i>Achillea micranta</i>	0.45	—
	<i>Helianthus annuus</i>	0.4-0.6	—
	<i>Tanacetum vulgare</i>	0.15	—
Cruciferae	<i>Capsella bursa-pastoris</i>	0.02-0.03	—
Cupressaceae	<i>Juniperus communis</i>	0.5-1.5	4.6
	<i>Juniperus macropoda</i>	2	—
	<i>Juniperus sabina</i>	—	0.5
Geraniaceae	<i>Pelargonium sps.</i>	0.2-0.5	—
Lamiaceae	<i>Lavandula cariensis</i>	1.3-2.7	4.1
	<i>Majorana hortensis</i>	0.3-0.8	—
	<i>Micromeria juliana</i>	0.05	1.5
	<i>Salvia tomentosa</i>	1.30	2-6
	<i>Stachys lavandulifolia</i> var. <i>lavandulifolia</i>	0.4	2.8
	<i>Thymus kotschyanus</i>	2.07	—
Lauraceae	<i>Laurus nobilis</i>	0.5	1.9-4.6
	<i>Persea americana</i>	0.4-0.6	0.2
Myrtaceae	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	1.3	11.8
	<i>Eucalyptus globulus</i>	1.64	—
	<i>Eucalyptus robusta</i>	0.16	—
Oleaceae	<i>Jasminum officinale</i>	2-3	—
Pinaceae	<i>Pinus sylvestris</i>	0.22-0.25	Eser mik.
Rosaceae	<i>Geum urbanum</i>	0.3	2
	<i>Orthurus heterocarpus</i>	0.5-0.9	0.6
Rutaceae	<i>Citrus aurantifolia</i>	—	14.9 (ester)
	<i>C. aurantium</i> var. <i>amara</i>	0.1	2
	<i>C. " " bergamia</i>	1.4	6
Solanaceae	<i>Capsicum sps.</i>	0.5-0.8	Eser mik.
Umbelliferae	<i>Daucus carota</i>	—	18.65 (ester)

## 2. KAYNAK TARAMASI

Terpineol'ün bir ara ürün olan terpinhidrat'tan üretimine çok rastlanır. Terpinhidrat'tan ilk defa 1820'de Buchner<sup>1</sup> tarafından bahsedilmiş ve bunun hazırlanması 1827'de Voget<sup>2</sup> tarafından yapılmıştır. 1840'ta Wiggers<sup>3</sup>, terpinhidrat'ın terementi yağından saf formunun hazırlanmasını başarmış ve ampirik formülünün  $C_{10}H_{20}O_2$  olduğunu belirtmiş, daha sonra, asetilasyon ile diasetat vermesinden, terpinhidrat'ın iki hidroksil grubu içerdiğini göstermiştir.

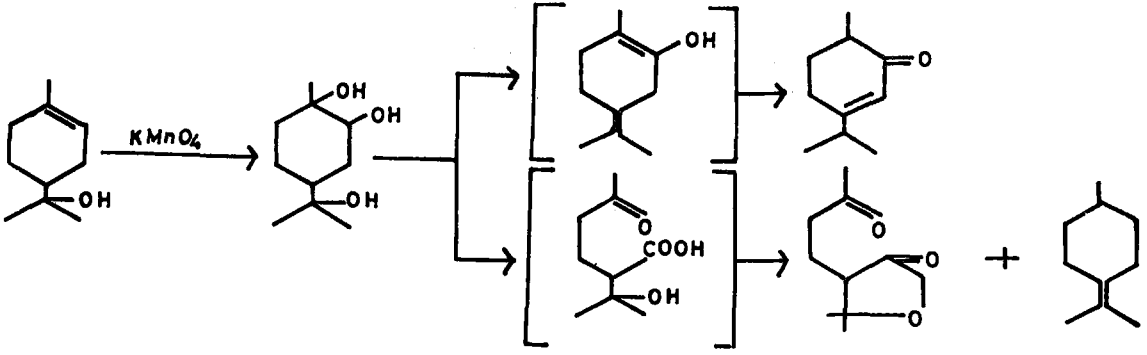
Wiggers'in, terpinhidrat'ın ısı ile su kaybettiğini belirtmiş olmasına rağmen, bu dehidratasyondan elde edilen ürünlerin yapısı, 1878'de Tilden terpineol'ü incelemeye başlayınca aydınlanmıştır<sup>4</sup>. Tilden, terpinhidrat'ı seyreltik sülfürikasit ile dehidrate ettiğinde  $C_{10}H_{18}O$  yapısında bir alkol elde ederek bunun sabitlerini ve özelliklerini incelemiştir.

Terpinhidrat'ın bir glikol olduğu ve dehidratasyon ürününün bir alkol olduğu kabul edilmesine rağmen, iki ürünün yapısı hala tam olarak açıklanamamıştı. Bu konudaki bir başka araştırma Wallach tarafından gerçekleştirilmiştir<sup>5</sup>. Wallach dehidratasyon ürününün bir doymamış alkol olduğunu göstermiş ve bunu TERPINEOL diye adlandırmıştır.

Bouchardat ve Lafont'un araştırmaları ile dikkate değer ilerlemeler yapılmıştır<sup>6</sup>. Örneğin  $-50^{\circ}C$ 'ye kadar soğutulduğunda terpineol kristal formda elde edilmiştir. Kristal ürünün Wallach tarafından incelenen alkolün aynısı olduğu gösterilmiştir ve yapısının aydınlatılması büyük ölçüde kolaylaşmıştır.

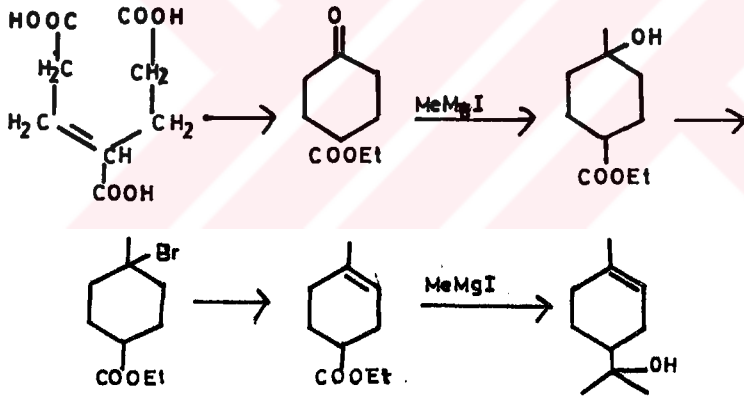
Terpineol'ün yapısının ispatı 1893'te Wallach'ın dehidratasyon reaksiyonunu başarması ile kesinleşmiştir<sup>7</sup>. Bu çalışma Wagner'in terpineol'ün doğru formülünü yayınlamasından bir yıl önce yapılmış ve terpineol'ün seyreltik permanganat ile muamelede verdiği trihidroksi bileşiğin p-mentan-1,2,8-triol, bunun da dehidratasyon ürününün p-simen ve karvenon olduğu bulunmuştur.  $C_{10}H_{16}O_8$  yapısında bir başka madde izole edilmiş ve bunun,  $\alpha$ -terpineol'de çifte bağın oksidasyonu ve daha sonra laktonizasyon ile oluşan bir ketonik lakton formu olduğu tanımlanmıştır.

- 
1. Bouchner, *Reporitorium*, 9(1820)276.
  2. Voget, *Arch. des Apothekvereins d. Pharm.*, 23(1827)165.
  3. Wiggers, *Ann.*, 33(1840)358; 57(1846)247.
  4. Tilden, *J. Chem. Soc.*, 33(1878)247; 35(1879)287.
  5. Wallach, *Ann.*, 227(1885)287; 230(1885)247.
  6. Bouchardat and Lafont, *Compt. Rend.*, 102(1886)1555; 104(1887)996.
  7. Wallach, *Ann.*, 277(1893)110.

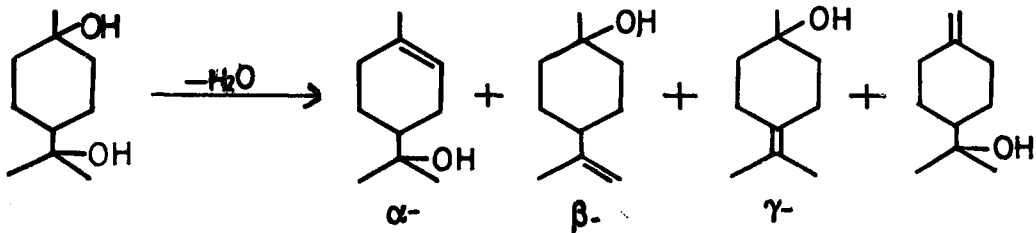


Homoterpenilmetilketon olarak bilinen bu bileşik daha sonra ise potasyumpermanganatın indirgenmesi ile terpenilikasit'e oksitlenmiştir. Homoterpenilmetilketon'un yapısı daha sonra, sentezi yapılarak doğrulanmıştır.

Bu buluşlar, birçok deneysel verilerle, farklı çalışmacılar tarafından rapor edilmiştir. Bir bileşiğin yapısının kurulabilmesi için gerekli olan son adım bunun sentezinin yapılmasıdır. Bu da 1904'te Perkin tarafından başarılmıştır<sup>1</sup>. Perkin, pentantrikarboksilikasit'i 4-sikloheksanon-1-karboksilikasit vermek üzere siklize ederek bu asitin esterini metilmagnezyumiyodür ile muamele sonucu hidroksiester elde etmiş ve bunu da, brom bileşiğine geçen doymamış estere dönüştürmüştür. Doymamış ester metilmagnezyumiyodür ile muamele sonucu *dl*- $\alpha$ -terpineol'ü vermiş bu ürünün doğal terpineol ile aynı olduğu gözlenmiştir.

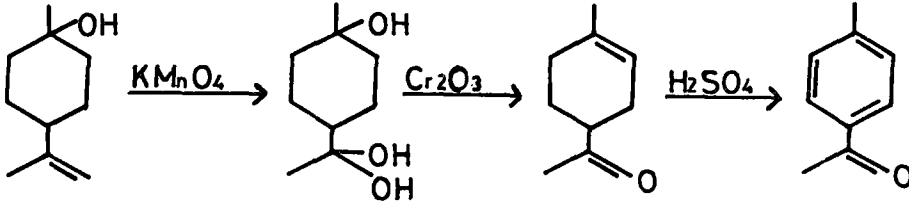


Terpin'in dehidratasyon ürününün saf  $\alpha$ -terpineol değil, bununla birlikte diğer izomerlerin de oluşması beklenir. Bu izomerler aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.  $\alpha$ - ve  $\beta$ - izomerlerin varlığı ticari terpineol'de kabul edilmektedir ve hatta  $\gamma$ -terpineol de bulunabilir. Dördüncü alkol için ise çok fazla çalışma yapılmamıştır.

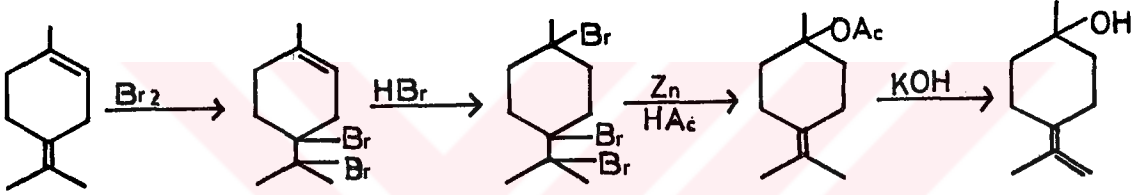


1. Perkin, Jr., *J.Chem.Soc.*, 85(1904)670.

$\beta$ -Terpineol, 1902'de, Stephan ve Helle tarafından ticari terpineol'ün daha düşük derecede kaynayan fraksiyonlarından izole edilmiştir<sup>1</sup>. Ürünün yapısını aydınlatmak amacı ile potasyumpermanganat ile oksidasyon sonucu p-mentan-1,8,9-triol'e geçmiş, bunu kromikasit ile muamele ederek bir doymamış keton ve konsantre sülfürikasit ile p-metilasetofenon elde etmişlerdir. Türevlerin fiziksel sabitleri doğrultusunda  $\beta$ -terpineol'ün yapısı aydınlatılmıştır.

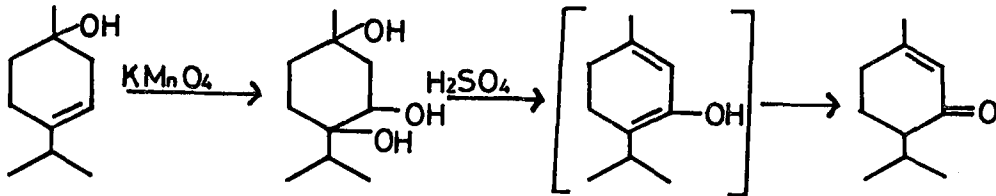


$\gamma$ -Terpineol ticari terpineol'de çok az bulunur. Bu konuda belli başlı araştırmaların çoğu Baeyer tarafından, terpinolen'deki çalışması ile bağlantılı olarak yapılmıştır<sup>2</sup>



Baeyer, bromürün terpinolen ile muamelesinin dibromür verdiği bulmuştur ki bu hidrojenbromürün tribromür vermesine sebep olur. Tribromürün asetikasitte çinko ile muamelesinde Baeyer,  $\gamma$ -terpineol'ün asetat'ını elde etmiş, bunun hidrolizi ise kristalize alkolü vermiştir. Baeyer aynı zamanda *l*-terpineol'ün oksalikasit ya da fosforikasit ile dehidratasyonundan terpinolen meydana gelişini de göstermiştir.

Bu üç izomere ilaveten ticari terpineol, küçük miktarlarda, terpinen-1-ol ve terpinen-4-ol içerir. Terpinen-1-ol ticari terpineol'ün düşük kaynama noktalı fraksiyonlarından Wallach tarafından ayrılmış ve bunun yapısı potasyumpermanganat ile oksidasyon sonucu indirgenerek, ardından sülfürikasit muamelesiyle tanımlanmıştır<sup>3</sup>. Sonuçta ise piperiton elde edilmiştir. Wallach ve Heyer, terpinen-1-ol'ü, 4-izopropil-3-siklohekzen-1-on ile metilmagnezyumiyodür'ü muamele ederek sentezlemişlerdir<sup>4</sup>.



1. Stephen and Helle, *Ber.*, 35(1902)2157.

2. Baeyer, *Ber.*, 27(1894)443.

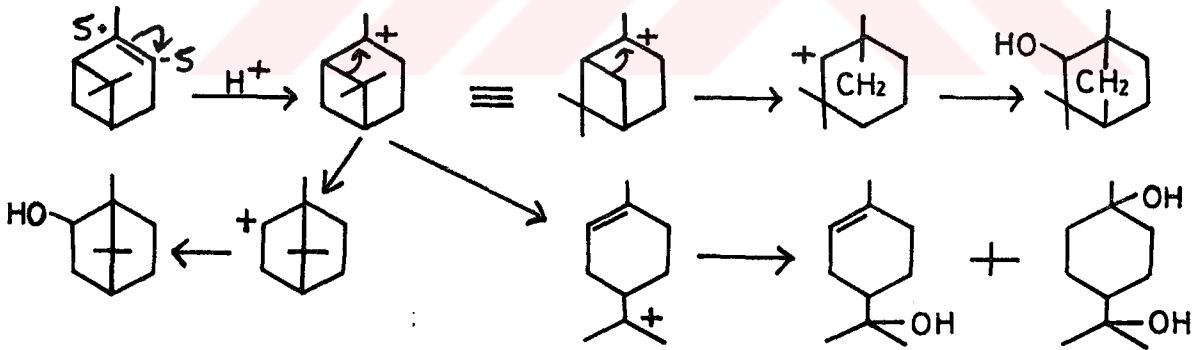
3. Wallach, *Ann.*, 356(1907)218; 362(1908)269.

4. Wallach and Heyer, *Ibid.*, 362(1908)280.

Terpineol birçok yöntemle elde edilmiştir. Uygun ajanlar kullanılarak terebentin'den eldesi yaygındır. Amerikan ya da Rus terementisi'nden elde edilen *d*-pinen, alkolde çözünmüş sülfürikasit ya da formikasit ile muamele edildiği zaman *d*- $\alpha$ -terpinilasetat verir. Diğer yandan Fransız terementisi'nden elde edilen *l*-pinen asetikasit ile farklı sıcaklıklarda ve çinkoklorür gibi bir katalizör kullanılarak ya da kullanılmadan *l*- $\alpha$ -terpinilasetat verir. Benzer sonuçlar  $\alpha$ -pinen'in seyreltik sülfürikasit ile reaksiyonu ile de elde edilebilir.

Limonen'in hidratasyonu da terpineol verir. *d*-Limonen küçük miktarlarda sülfürikasit varlığında asetikasit ile reaksiyona sokulduğunda *d*- $\alpha$ -terpinilasetat verir. Benzer şekilde, *d*-limonenhidroklorür'ün, seyreltik potasyumhidroksit solusyonu ile hidrosilasyonu *d*- $\alpha$ -terpineol verir. İnaktif *dl*-terpineol, dipenten'den seyreltik sülfürikasit ile muamele sonucu elde edilir (22).

$\alpha$ -Pinen'den hareketle  $\alpha$ -terpineol eldesinde reaksiyon mekanizması aşağıdaki denklemde görüldüğü gibidir. Yüksek alkenlerin hidratasyonunda, daha düşük alkenlere oranla polimerizasyon daha azdır. Kompleks yapılı alkenlerin moleküler düzenlenmesinde, karbonyum iyonu bulunan ara ürünlerin oluşumu sözkonusudur.  $\alpha$ -Pinen'in asit katalizör varlığında hidratasyonu,  $\alpha$ -terpineol, terpinhidrat, borneol, fenkilalkol vermekte, farklı alkali dienlerle birlikte, hidratasyon ürünü farklı alkollerin dehidratasyonu sonucu tekrar  $\alpha$ -pinen oluşmaktadır. Bu dienler, karbonyum iyonlarının su ile birleşmesinden çok, farklı karbonyum iyonlarından proton eliminasyonunun bir sonucudur. Deneysel şartların uygun şekilde ayarlanması ile ürün terkininin kontrolü mümkündür (28).

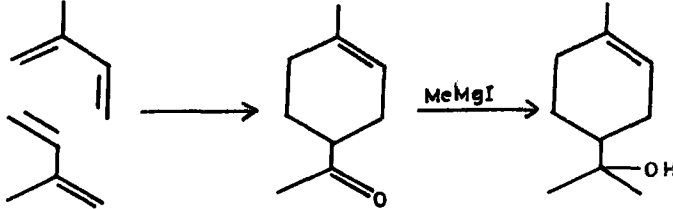


1966'da Sigrid Geyer ve grubunun yaptığı çalışmada asiklik ve bisiklik bileşiklerin monosikliklere dönüşümünün kolayca gerçekleştiği, fakat tersinin gözlenmediği belirtilmektedir(31). 1986'da Çin'de bir grup araştırmacı ise bazı ürünlerin hidratasyon ya da dehidratasyon reaksiyonları üzerinde çalışarak,  $\alpha$ -pinen'in hidratasyon sonucu özellikle borneol'e dönüştüğünü fakat hidratasyon yanında daima izomerizasyonun da sözkonusu olduğunu ve  $\alpha$ -pinen'in sabit hız konstantı ile dönüşümünün yalancı birinci derece kinetiğe uyduğunu belirtmişler, ayrıca  $\alpha$ -pinen'in aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entropisini saptamışlardır (32).



Terpineol'ün sentezi ayrıca asiklik terpen alkollerin siklizasyonu ile de başarılmıştır. l-Linalool'ün farklı asidik ajanlarla, farklı temperatürlerde ısıtılmasıyla siklizasyon meydana gelmekte ve dekstrorotasyona sahip  $\alpha$ -terpineol elde edilmektedir. Nerol ise bu şekilde inaktif terpineol vermektedir.

$\alpha$ -Terpineol, izopren ve metilvinilketon'un Diels-Alder kondensasyonu ve reaksiyon ürününün metilgrignard reaktifi ile muamelesi sonucunda elde edilebilir.



$\beta$ -Terpineol, lityumalüminyumhidrür ile indirgenmiş limonen-1,2-epoksit'ten hazırlanabilir. Ayrıca terpendiasetat'ın termal dekompozisyonu ile de elde edilebilir.

$\gamma$ -Terpineol'ün sentezi ise mesitiloksit'in akrilonitril ile kondensasyonu sonucu gerçekleştirilmiştir (22).

Terpineol'ün eldesi ile ilgili ilk patentlerden biri Bertram ve Walbaum'a aittir<sup>1</sup>. Bu çalışmacıların uyguladıkları bir metod'da; 1 kg terebentin, 100g %50 sülfürikasit içeren 2 kg glasiyelasetikasit ile muamele edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım su ile seyreltilmiş, nötrleştirilmiş ve buhar distilasyonuna tabi tutulmuştur. Oluşan ham terpinilasetat alkalilerle sabunlaştırılarak terpineol elde edilmiştir.

Bir başka patentte ise aseton gibi her iki ajanla karışabilen bir çözücünün kullanılmasının avantajlı olduğu belirtilmiştir. Aseton hem reaksiyon oranını artırır, hem de kendisi reaksiyonda yer almaz. İşlem şöyle tanımlanmıştır: 1000 kısım terementi, 800 kısım %32'lik sülfürikasit ve 500 kısım aseton ilave edilir. Reaksiyon ajanları 40-50°C'de 9 saat karıştırılır. Reaksiyon sonunda yağ fazı 50 kısım su ile yıkanır, 250 kısım %10'luk sodyumkarbonat ile nötralize edilir ve alkali kısım ayrılmadan, karışım fraksiyonlu distilasyona tabi tutulur. Bu şekilde aseton uzaklaştırıldıktan sonra alkali su, yağdan ayrılır ve tekrar fraksiyonlu distilasyon uygulanır. Ürünler şöyledir: %13 reaksiyona girmeyen terementi, %24 dipenten, terpinen, sineol ve terpinolen, %56 terpineol ve %7 yan ürünler.

$\alpha$ -Pinen'den terpineol üretiminde bir başka proste; 2000 kısım  $\alpha$ -pinen'e 1080 kısım %39'luk sülfürikasit ve 420 kısım aseton ilave edilir. Reaksiyon ajanları 35-40°C'de 8 saat muamele edilir. Nötralizasyon ve aseton'un uzaklaştırılmasından sonra %46 dipenten, terpinen, terpinolen, sineol karışımı, %43 terpineol, %5 terpinhidrat, %3 yan ürünler elde edilir. Bu işlemde terpineol, terpinhidrat eldesine gerek kalmadan direkt olarak pinen'den üretilmiştir. Önce terpinhidrat üretimi ve sonra bunun terpineol'e dönüştürülmesi şeklinde iki adımlı metodun avantajı terpinhidrat'ın kolayca saflaştırılabilmesinden dolayı terpineol'ün daha saf elde edilebilmesidir.

1. Bertram and Walbaum, *Ger. Pat.* 67,255, April 12, 1892.

Bir başka patentte ise 500 kısım terementi 2-3 saat süreyle damla damla ve karıştırılarak 2000 kısım %25'lik sülfürikasit'e ilave edilmiş, 5-10 kısım poliglikolmonooktadesileter, poliglikolmonoabietileter ya da poliglikolmono-izooktilfenileter içeren karışım 10-35°C'de 48 saat karıştırılmış, sodyumkarbonat ile nötralleştirilmiş ve su ile yıkanmıştır. Bu yöntemle elde edilen 460-480 kısım terpinhidrat daha sonra dehidratasyon ile terpineol'e dönüştürülmüş ve bu iş için terpinhidrat ve seyreltik fosforikasit karışımına subuharı distilasyonu uygulanmıştır.

Ftalikasit'in 2.7 pH'ya sahip sulu solusyonu 7.5 g ftalikanhidrit ve 3000g su ile hazırlanarak 500g terpinhidrat ilavesi ile 99-100°C'de 15 saat geri çeviren soğutucu altında reaksiyona tabi tutulduğu bir çalışmada, meydana gelen terpineol kondensatı kurutulmuş ve 387g anhidr terpineol elde edilmiştir.

İlk patentlerden birisinde, çam yağı distile edilmiş ve 205-220°C arasında buharlaşan fraksiyon alınarak soğumaya bırakılmış, soğukta oluşan terpineol kristalleri yine soğukta santrifüj edilerek ayrılmıştır (22).

1927'de A. Robert, Wallach'ın çalışmasını tekrarlayarak terpinhidrat'tan terpineol üretimi için optimum şartları belirlemeye çalışmıştır. Bunun için 1/1500-1/2000 konsantrasyonda sülfürikasit ya da 1/1500 konsantrasyonda fosforikasit varlığında terpinhidrat ısıtılmış, elde edilen ürünün başlıca  $\alpha$ -, küçük miktarlarda da  $\beta$ - ve  $\gamma$ -terpineol içerdiği görülmüştür (33). 1929 yılında ise Fujita, Bertram ve Walbaum'un hidratasyon metodunu yeniden ele almış ve bu metodun özellikle kamfen üretiminde kullanılabileceğini belirtmiştir (34). Yine Japonya'da, bu defa Kuwata tarafından, 1934 yılında yapılan bir çalışmada; 200 g  $\alpha$ -pinen, 50 g susuz formikasit ve 100 g aseton karışımı 30 saat 50-60°C'de geri çeviren soğutucu altında reaksiyona sokulduktan sonra sodyumkarbonat ile nötralleştirilen ürün buhar distilasyonu ile ayrılmış ve sonuçta 55 g *d*- $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir (35).

1937'de İngiltere'de yapılan çalışmada pinen yavaşça sülfürikasit-etanol karışımına ilave edilmiş ve sonra sodyumbikarbonat ile nötralize edilip, su ile yıkanmıştır. Kondensat 10 mmHg basıncında ve daha sonra da normal atmosfer basıncında fraksiyonlandığında dipenten, p-simen ve terpinolen elde edilmiştir (36). Aynı yıl, Fichter ve Schetty, 1880'de A. Renard'ın "Terementi yağının elektro oksitlenmesi" konulu çalışmasını değişik şartlarda tekrarlamışlar ve elde edilen üründe büyük oranda dipenten ve sineol, çok az miktarda da  $\alpha$ -terpineol bulunduğunu tespit etmişlerdir (37).

Japon araştırmacılar Hirao ve Takano 1937-1938 yıllarında seyreltik mineral asit çözeltilerinin pinen üzerine etkisini konu alan bir seri araştırma yapmışlar ve bu çalışmaların ilkinde  $\alpha$ -pinen'den, 0.03 N alkollü sülfürikasit ile, limonen ve  $C_{10}H_{17}OEt$ ; 1.5928 N alkollü sülfürikasit ile terpinolen, p-simen,  $\alpha$ -terpineol, terpinhidrat, sineol ve  $C_{10}H_{17}OEt$  elde etmişlerdir. 0.1192 N metanollü sülfürikasit ile kamfen, dipenten, p-simen,  $\alpha$ -terpineol, terpinhidrat ve  $C_{10}H_{17}OMe$ ; 1.629 N metanollü sülfürikasit ile ise dipenten, terpinolen, p-simen,  $\alpha$ -terpineol, terpinhidrat,  $C_{10}H_{17}OMe$  ve  $C_{10}H_{18}(OMe)_2$  elde edilmiştir. Bunu izleyen çalışmalarda, pinen'in 1 N alkollü fosforikasit ile

değişmediği, 3.5 N fosforikasit ile 5 saat geri çeviren soğutucu altında reaksiyon sonucu dipenten, kamfen, terpineol, Et-terpinileter ve  $C_{10}H_{16}H_3PO_4$ 'e ; 10 N fosforikasit ile terpinolen, p-simen sineol'e dönüştüğü ; 0.442 N HCl etkisi ile pinen'in %40'ının değişerek kamfen, dipenten, terpineol, terpinhidrat, Et-terpinileter ve bornilklorür olduğu ; 1.379 N HCl ile de pinen'in %95'inin değiştiği gözlenmiştir (38-42).

Acharya ve Wheeler tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 1 kısım pinen (Amerikan terementisi'nden 158-60°C'de fraksiyonlanmış), 1.75 kısım %22-25'lik sülfürikasit ve emülgatör olarak %2-2.5'lik jelatin ile 35-40 saat, süratle karıştırılarak %40.3 terpinhidrat elde edilmiş, daha sonra bu ürün 0.25 kısım %22-25'lik sülfürikasit ile 5-6 saat tekrar karıştırılıp, sodyumkarbonat ve su ile yıkandığında, %89.4'ü terpineol'e dönüşmüştür (43).

1944 yılında Hintli araştırmacılar tarafından Hint terementisi'nden terpinhidrat ve terpineol üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için ; Hindistan terementisi'ndeki (*P. longifolia* ve *P. excelsa*) pinen, %28.5-50'lik sülfürikasit ile muamele sonucu terpinhidrat'a dönüştürülmüş ve terpineol'e dehidratasyon %0.1-0.5'lik okzalikasit ile başarılmıştır. Emülgatör olarak ; Lissapol A, Nikol BX, Gardinol, Parminal W, Gelatin, Acacia arabica, *Dorema ammoniacum*, *Acacia catechu*, *Boswellia thurifera*, Gum Bhimber ve Gum Chhimba, terementi ağırlığının %66'sı oranında kullanılmışlardır. Terpinhidrat verimi, %6 zank ve %28.5 sülfürikasit kullanıldığında teoride hesaplananın %80'ine çıkmış, terpinhidrat'tan terpineol'e en yüksek dönüşüm %0.1 sülfürikasit ile %98.3 ve %0.25 okzalikasit ile, %98.6 oranında olmuştur. 1949 yılında Schonfeldt, Linder ve Moren bir yağ asidinin, mono ya da polialkilenglikol esteri varlığında benzer bir çalışma gerçekleştirilmişlerdir (44,45). 1947 yılında Mosher,  $\alpha$ -pinen'in 1,4- $ClC_{10}H_6SO_3H$  ile muamele sonucu parçalanması ile, monosiklik terpenler, dipenten ve p-simen oluşumunu tanımlamış ve ürünün tamamen karışım halinde olduğunu belirtmiştir (46).

1950 yılında Amemiya terpinhidrat sentezinde verimin ;  $\alpha$ -pinen'in hidratasyonunda katalizör olarak sülfürikasit etkisine, gümüşsülfat ve alkoller gibi, sülfürikasit'e yardımcı olan bazı maddelere ve bu maddelerin emülsiyon yapıcı etkilerine bağlı olduğu sonucuna varmıştır (47).

Matsubara 1953'te yayınlanan çalışmasında  $\alpha$ -pinen, izoamilalkol ve %35'lik sülfürikasit ile 20°C'de 60 saat muamele sonucunda terpinhidrat, sineol, dipenten, p-simen,  $\lambda$ -terpinen, *dl*- $\alpha$ -terpineol, borneol, izoborneol ve fenkilalkol karışımını elde etmiştir (48).

1957'de Mikumo  $\alpha$ -pinen ve 3 kısım %50'lik sülfürikasit'i %0.005-0.8 polietilenglikolmonolaurileter ya da setilpiridinyumklorür varlığında 50°C'nin altında 5 saat karıştırarak terpinhidrat elde etmiş, %1 gümüşsülfat ve %0.1 polietilenglikolmonolaurileter kullanıldığında yardımcı katalizör etkisinin arttığını belirtmiştir(49).

1959'da Polonya'da yapılan bir çalışmada ise, balzamik ve odun terementisi,

nitrikasit, sülfürikasit ya da toluensülfonikasit ile muamele edilmiş ve en iyi terpinhidrat verimi 1 kg terementi, 390 g sülfürikasit, 275 g o-, p-toluensülfonikasit karışımı ve 1150 g su ile 16-21°C'de, 150 saatte elde edilmiştir. Bunun suda ya da benzende çözünmüş formikasit ile 4.5-32 saat ya da sulu amonyumsülfat ile 160 saat geri çeviren soğutucu altında reaksiyonu sonucu %67 verimle terpineol elde edilmiştir (50).

$\alpha$ -Pinen'den  $\alpha$ -terpineol'ün bir başka sentezi de 1963'te Nakamura ve Omori tarafından yapılmıştır. Bu çalışmacılar,  $\alpha$ -terpineol'ü,  $\alpha$ -pinen ve  $\text{BF}_3$ -HOAc kompleksinden, civa, kurşun, krom tuzları gibi ko-katalizörler kullanarak sentezlemişlerdir. 10 g  $\text{BF}_3$ -HOAc kompleksi (%52  $\text{BF}_3$ ) ve 1 g  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ , 100 g  $\alpha$ -pinen ve 100 g %50'lik asetikasit ile birleştirilmiş ve 6 saat 65-70°C'de geri çeviren soğutucu altında reaksiyona tabi tutularak %66.5  $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir (51). Aynı yıl Polonya'da,  $\alpha$ -pinen'in hidratasyonu için katalizör olarak kullanılan kükürtdioksit 50 saat süre ile, 272 g pinen ve 180 g su karışımının içinden geçirilmiş,  $\text{SO}_2$  akışı kesildikten sonra karışım 1 saat kadar  $\text{SO}_2$ 'yi uzaklaştırmak için ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra ayrılan yağ tabakası sodyumhidroksit ile nötrleştirilmiş ve %50  $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir (52).

1963 yılında Zürih'te yapılan bir başka çalışmada,  $\alpha$ -pinen'in hidratasyonu sonucu  $\alpha$ -terpineol de içeren bir grup madde elde edilmiş ve bunlar gaz kromatografisi ile tanımlanmıştır. Bu çalışmada yine gaz kromatografisi yardımı ile reaksiyonun safhaları izlenerek, reaksiyon süresinin uzatılmasının dimerizasyon ve polimerizasyonu arttırdığı sonucuna varılmıştır (53). 1964 yılında Gladden ve Watson, çalışmalarında  $\alpha$ -pinen'den hareketle, 0.01 N sülfürikasit varlığında 15 saat geri çeviren soğutucu altında reaksiyon sonucu terpinhidrat, bunun da dehidratasyonu ile terpineoller karışımı elde etmişler ve ayrıca terpineol'ün kimyasal reaksiyonlarını geniş bir şekilde incelemişlerdir (54).

1967'de Rusya'da bir grup çalışmacı tarafından, dehidratasyon ajanı olarak superfosfat kullanılarak ve buhar basıncından faydalanılarak terpineol elde edilmiştir (55). Aynı yıl Rusya'da bir başka araştırma grubu, pinen ya da pinen içeren bir terpen hidrokarbonları fraksiyonunun, mineral ya da organik bir nonkarboksilik asit ile, bir ara solvent içerisinde  $\alpha$ -terpineol verdiğini rapor etmişlerdir (56). Bu araştırma grubu 1975'te  $\alpha$ -pinen'in %39.30'luk sülfürikasit ile 0.3-2.7 saat 50°C'de muamelesi sonucu %1.3-2.5 bisiklik terpen hidrokarbonları ve alkolleri, %6.7-45.1 monosiklik terpen hidrokarbonları ve alkolleri, %4.8-25.2 1,4-1,8-sineol elde etmişlerdir (57).

Bir İngiliz araştırma grubu, pinen'in hidratasyonu konusundaki çalışmalarını, " $\alpha$ -Pinen'in bir asit katalizör varlığında hidratasyonunda, ara basamakta denge halini alan iyonlar daha sonra elimine edilerek  $\alpha$ -pinen'e dönebilir, bisiklik yapıdaki dörtlü halkanın büyümesi sonucu borneol, kamfen ve fenkol, ya da halka açılması sonucu limonen, terpinolen ve  $\alpha$ -terpineol elde edilebilir." şeklinde rapor etmişlerdir (58). 1966-68 yıllarında Polonya'da Bukala başkanlığındaki araştırma grubu da yaptıkları bir seri çalışmada farklı yüzeyaktif ajanlar, çözücüler ve asitleri, farklı oranlarda, farklı reaksiyon şartlarında kullanarak,  $\alpha$ -pinen başta olmak üzere, birçok terpenik hidrokarbonların

reaksiyonlarını incelemişlerdir (59). Aynı yıllarda Hindistan'da uygulanan bir yöntemde, 50 ml  $\alpha$ -pinen, 10 ml %40, %10 ve %4'lük sülfürikasit ile 150 ml aseton varlığında 2, 4 ve 6 gün özel şartlarda bekletildiğinde, en iyi sonuç %40'lık sülfürikasit kullanılarak 2 gün bekleme sonucunda alınmıştır.  $\alpha$ -Pinen %85 oranında değişmiş ve bunun da %60'ının  $\alpha$ -terpineol olduğu gözlenmiştir (60).

Japon araştırmacı Matsubara ve arkadaşları 1974'de  $\alpha$ -pinen, 2(10)-pinen ya da  $\Delta$ -3-karen'i, mono-, di- ya da trikloroasetikasit ile 60°C'nin üzerinde, sulu ya da susuz ortamda hidrate ederek %67 verim ve %100 seçicilikle  $\alpha$ -terpineol elde etmişler, 0.15 mol yerine, 0.1 mol su ilavesi ile verim %82'ye yükselirken, seçiciliğin %91'e düştüğünü belirtmişlerdir (61). Aynı grup 1977'de 2-pinen, 2(10)-pinen ve 1,8-p-mentadien'i 40-60 V'da, lekesiz çelik anot'da 1 saat 20°C'de, sulu asetikasit içeren lityumasetat içerisinde anodik olarak oksitlediklerinde, 2-Pinen'in oksidasyonu başlıca  $\alpha$ -terpineol, *trans*-karveol ve küçük miktarlarda başka maddeler vermiştir (62). Aynı yıl Rus araştırmacı Bardyshev pinen'in hidratasyonunda salisilikasit kullanmış fakat reaksiyon verimi düşük olmuştur (63).

1984'te İspanyol araştırmacılar Martinez ve Mateluna bir asit aracılığında terpenlerin hidratasyonuna hidroksil gruplarının etkisini inceleyerek %32  $\alpha$ - ve %63  $\beta$ -pinen içeren terementi'nin 2 N sülfürikasit ile hidratasyonunun butanol'de, metanol , propanol ya da Me<sub>2</sub>CHOH'da olduğundan daha yavaş olduğunu, gliserol ile ise reaksiyon meydana gelmediğini belirtmişlerdir (64).

Buraya kadar bahsedilen çalışmalar genellikle bir asit ve bir yüzeyaktif ajan varlığında pinen'in önce terpinhidrat'a hidratlanması ve daha sonra bunun dehidratasyon ile terpineol'e dönüştürülmesi esasına dayanıyordu. Literatürde, terpineol eldesinde iyon değiştirici reçine kullanılmasını esas alan çalışmalara da rastlanmaktadır. Bu çalışmalardan ilki 1949 yılında Japon araştırmacı Matsumoto tarafından gerçekleştirilmiş ve fenolsülfonikasit HCHO reçine kullanılarak, terpinhidrat'ın buhar distilasyonu ile terpineol elde edilmiştir (65).

1967'de Hintli araştırmacı Gulati, 100 g  $\alpha$ -pinen, 100 g %50'lik sülfürikasit ve 0.5 g noniyonik ya da katyonik bir yüzeyaktif ajan karışımını 5-6 saat muamele ettikten sonra su ile seyreltmış, 45°C'de 0.5 saat ısıtmış ve %85 verimle terpen alkollerini karışımını elde etmiştir (66).

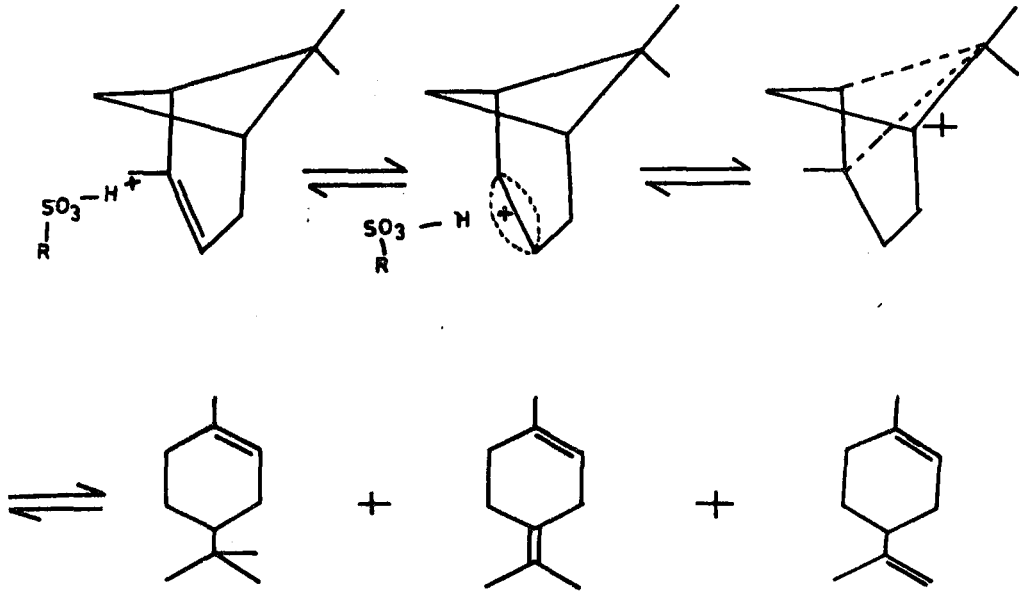
Matsubara, Tanaka ve Itsuki'den oluşan bir Japon araştırma grubu, 1973-75 yıllarında katyon değiştirici reçine kullanarak bir seri çalışma yapmışlardır. Bu çalışmalardan ilkinde eşit miktarda düşük yağ asitleri ve bisiklik terpen hidrokarbonları ( $\alpha$ -,  $\beta$ -pinen, kamfen, trisiklen, bornilen vs.) karışımını oda temperaturünde katyon değiştirici reçineden geçirilerek izoborneol, fenkilalkol, borneol ve  $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir (67). İkinci çalışmalarında ; eşit miktarda dihidromirsene, mirsene,  $\Delta$ -3-karen, 1,8-p-mentadien, sitronellol ve C<sub>2-4</sub> yağ asitleri, oda temperaturünde, katyon değiştirici reçine ile doldurulmuş bir cam tüpten geçirilmiş, dihidromirsene'in hidratasyonu yalnızca dihidromirseneol, mirsene'in hidratasyonu linalool, geraniol ve  $\alpha$ -terpineol,  $\Delta$ -3-karen ve

1,8-p-mentadien'in hidratasyonu esas ürün olarak  $\alpha$ -terpineol, sitronellol'ün hidratasyonu ise yalnızca hidroksisitronellol vermiştir (68). Daha sonraki çalışmalarında, 2-pinen, 2(10)-pinen, kamfen, bornilen, trisiklen ya da  $\Delta$ -3-karen gibi bisiklik terpen hidrokarbonların, mono-, di- ya da trikloroasetikasit ile eşit miktarlardaki karışımları katyon değiştirici reçineden geçirilerek, farklı terpen alkollerinde elde edilmiş ve  $\Delta$ -3-karen'in sadece  $\alpha$ -terpineol verdiği gözlenmiştir (69). Bir başka çalışmalarında ise eşit miktarlarda limonen ve klorlanmış asetikasitler, 1.5-46 saat, oda sıcaklığından 100°C'ye kadar farklı sıcaklıklarda, çözücü (dikloroetan, benzen ya da su gibi) kullanılarak ya da kullanılmadan, katyon değiştirici reçineden geçirilmiştir. Bu çalışma sonucunda limonen'in %86 verim ve seçicilikle optikçe aktif  $\alpha$ -terpineol'e dönüştüğü, verimin reaksiyon şartlarına bağlı olduğu ve özellikle de limonen'in bir katyon değiştirici reçine yardımı ile yeniden düzenlenmesinin, çözücü asitlerle gerçekleştirilen reaksiyonlardan daha üstün olduğu, çünkü bu yöntemin polimer oluşumunu büyük ölçüde ortadan kaldırdığı belirtilmiştir (70).

Bir başka Japon araştırma grubu 68.1 g Amberlit 15, 136.2 g (-)- $\alpha$ -pinen ve 36 g suyun dioksandaki karışımını 20 saat 62°C'de muamele ederek %50.1 terpineoller karışımı ( $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -) elde etmişlerdir (71).

1983-85 yıllarında Nomura ve Fujihara sentetik A-3 Zeolit kullanarak 1,8- ve 1,4-terpinhidrat'tan dimetilsülfat yardımcı katalizörü ile %87  $\alpha$ -terpineol elde etmişlerdir. 2-Pinen, 2(10)-pinen, kamfen, trisiklen ve  $\Delta$ -3-karen'in, mono-, di- ve trikloroasetikasit ile sentetik zeolit varlığında hidratasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 2-Pinen ve 2(10)-pinen'in hidratasyonu  $\alpha$ -terpineol, optimize şartlarda kamfen ve trisiklen'in hidratasyonu yalnızca izoborneol,  $\Delta$ -3-karen'in hidratasyonu ise %98 dönüşüm ile  $\alpha$ -terpineol vermiştir (72). Daha sonraki çalışmalarına *d*-limonen, 2-pinen, 2(10)-pinen, kamfen ve  $\Delta$ -3-karen'in formikasit ile sentetik zeolit varlığında hidratasyonunu gerçekleştirmişlerdir. *d*-Limonen, 2-pinen, 2(10)-pinen ve  $\Delta$ -3-karen'in hidratasyonu %87 dönüşümle  $\alpha$ -terpineol, kamfen'in hidratasyonu ise optimize şartlarda yalnızca izoborneol vermiştir (73, 74).

1984'te yayınlanan bir çalışmada katyon değiştirici reçine olarak Dowex 50W-X8, çözücü olarak da %0.3-6.5 oranlarında su içeren aseton kullanılarak Wagner-Meerwein düzenlemesi ile  $\alpha$ -pinen'in hidratasyon reaksiyonu incelenmiştir. %4 su içeren aseton kullanıldığında,  $\alpha$ -terpineol verimi %38.7 ile maksimum'a ulaşmıştır. Bu çalışmada hidratasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları verilmiş ve reaksiyon ajanlarındaki azalma ile bağlantılı olarak hidratasyon ürünlerinin de azaldığı belirtilmiştir (75).



Bir Çin'li araştırmacı ise 1987 yılında  $\alpha$ -pinen'i sulfonikasıit tipi katyon değiştirici reçine ile su ve uygun solventler varlığında muamele ederek %53 verimle  $\alpha$ -terpineol elde etmiştir (76).

Hindistan'da Sukh Dev yönetimindeki bir grup araştırmacının, 1984 yılında yayınlanan çalışmalarında, terpenik olefinlerden, uygun solventler ve katyon değiştirici reğineler kullanılarak, parfümeride çok kullanılan alkoller, eterler ve esterler elde edilmiştir. Bu çalışmanın bir bۆlümü , terpenik alkollerin ; dihidromirsen, kamfen,  $\alpha$ -pinen, dipenten,  $\Delta$ -3-karen ve  $\alpha$ -tujen gibi terpenik olefinlerin, bir iyon değiştirici reğine varlığında su ile reaksiyonu sonucunda elde edilmesi yۆnteminin geliştirilmesi ile ilgilidir. Bu işleme gۆre ; bir olefin, su ve su ile karışabilen bir organik solvent (dioksan, tetrahidrofuran, dűřük alkol ya da dűřük asitler gibi ) ile, bir potada distillenip, oluşan azeotrop karışım, buhar ya da kondanse formda, bir katyon değiştirici reğine yatağından geçirildiğinde reaksiyon meydana gelmektedir. Ürün ile, reaksiyona girmeyen olefin ve çözücüler potaya geri dönmekte, ürün potada kalmasına rağmen, reaktanlar reğine yatağından geçmeye devam etmektedirler. Bۆylece ürünün etkili bir şekilde reaksiyon bۆlgesinden uzaklaştırılması sağlanmış olmaktadır. Reaksiyon, maksimum terpenik olefinin istenen alkole dönuştüğü, GLC gibi bir konvansiyonel metod ile belirlendiğinde sona erdirilmiş ve  $\alpha$ -pinen'in %99 oranında dönuşüme uğradığı, bunun da %73'ünün  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -terpineoller ile terpinen-1-ol karışımı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın avantajları ; daha yüksek verim, ürünün mükemmel şekilde reaksiyon bۆlgesinden uzaklaştırılması, yan ürün oluşumunun minimum olması ve katalizörün defalarca kullanılabilmesi olmuştur (77).

### 3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

Bu bölümde, çalışmamızda kullanılan materyal, kimyasal madde ve aletler ile deneysel çalışmalar kısmı iki alt bölüm olarak verilmiştir.

#### 3.1. Kullanılan Materyal, Kimyasal Madde ve Aletler

##### 3.1.1. Materyal

Edremit'te bulunan ORTAŞ firmasından temin edilen Hafif Çam Yağı ve Terebentin çalışmamızda başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. Bu ürünlerin eldesi için çam'ın hekzan'lı ekstresi distilasyona tabi tutulmuş, reçine ayrıldıktan sonra kalan yağ ; terebentin, hafif çam yağı, ağır çam yağı ve katran olmak üzere dört fraksiyon halinde alınmıştır. Hafif çam yağı %46, terebentin ise %86 oranında  $\alpha$ -pinen içermektedir. Bu materyallerin bileşimlerinde bulunan başlıca maddeler ve oranları Tablo.6'da görülmektedir. Gaz kromatogramları ise deneysel kısmın sonunda verilmiştir (Şekil 10, 11).

Tablo.6 Başlangıç Materyalleri

İçerdikleri Bileşikler	Terebentin	Hafif Çam Yağı
$\alpha$ -Pinen	86.2843	46.8503
Kamfen	4.6857	2.3898
$\beta$ -Pinen	0.699	0.7395
$\Delta$ -3-Karen	0.0195	0.0533
Mirsen	0.2307	—
$\alpha$ -Terpinen	0.0282	0.1166
D-Limonen	1.0898	8.2979
1,8-Sineol	0.0077	0.431
p-Simen	0.5218	2.9164
Terpinolen	—	1.4633
Fenkon	1.8772	1.0827
$\alpha$ -Terpineol	0.166	12.6636



### 3.1.2. Kimyasal Maddeler

- Sülfirikasit (Merck)
- Aseton (Merck)
- İzo-propilalkol (Merck)
- Asetikanhidrit (Merck)
- Kloroform (Merck)
- Toluen (Merck)
- N<sub>2</sub> Gazı
- CO<sub>2</sub> Buzu

### 3.1.3. Aletler

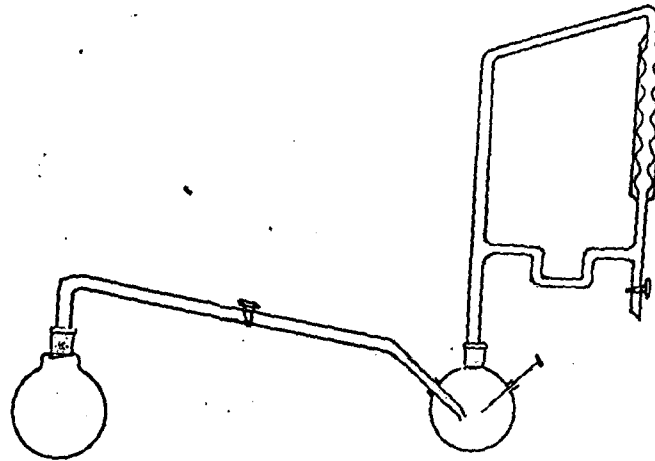
- Abbe Refraktometresi, (Shimadzu Bausch and Lomb)
- Polarimetre, (Optical Activity)
- Gaz Kromatografisi (GC), (Shimadzu GC-9A+C-R4A Entegratör)
- Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi Sistemi (GC/MS), (Shimadzu GC 14A/QP2000A)
- Rotavapor

## 3.2. Deneysel Çalışma

Bu bölümde hafif çam yağı'nın su buharı distilasyonu,  $\alpha$ -pinen'den  $\alpha$ -terpineol eldesinde kullanılan yöntemler,  $\alpha$ -terpineol'ün saflaştırılması amacı ile yapılan çalışmalar ve ürünün özelliklerini belirlemek amacı ile yapılan analitik çalışmalara yer verilmiştir.

### 3.2.1. Su Buharı Distilasyonu

Şekil.1'deki düzenek ve ısıtıcılar kullanıldı.

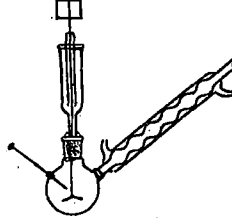


Şekil.1

### 3.2.2. $\alpha$ -Terpineol Eldesi İçin Kullanılan Yöntemler

#### 3.2.2.1. Yöntem A

Değişik oranlarda sülfürikasit (Merck) ve aseton (Merck) kullanılarak, değişik oranlarda  $\alpha$ -pinen içeren yağlardan yarısentez ile  $\alpha$ -terpineol eldesine çalışılmıştır. Şekil.2'deki düzenek kullanılmış ve bu yöntem ile yapılan deneyler, 22 ve 60 no'lu literatürlerden yararlanılarak bizim şartlarımıza göre düzenlenmiştir.



Şekil.2

#### 3.2.2.2. Yöntem B.1

Kasyon değiştirici reçine (Amberlite R 120), izo-propilalkol (Merck) ve deiyonize su kullanılarak, hafif çam yağı ve terebentin'den  $\alpha$ -terpineol eldesine çalışılmıştır. Yöntem B.1'de uygulanan deneyler 77, 78 ve 79 no'lu literatürlerden yararlanılarak bizim şartlarımıza göre düzenlenmiştir (Şekil.3).

#### 3.2.2.3. Yöntem B.2

Yöntem B.1'deki deneyler, Şekil.4'teki düzenekten yararlanılarak azot atmosferinde tekrarlanmıştır. Literatürde azot atmosferinde çalışılarak terpineol eldesine rastlanmamıştır (Şekil.4).



Şekil 3

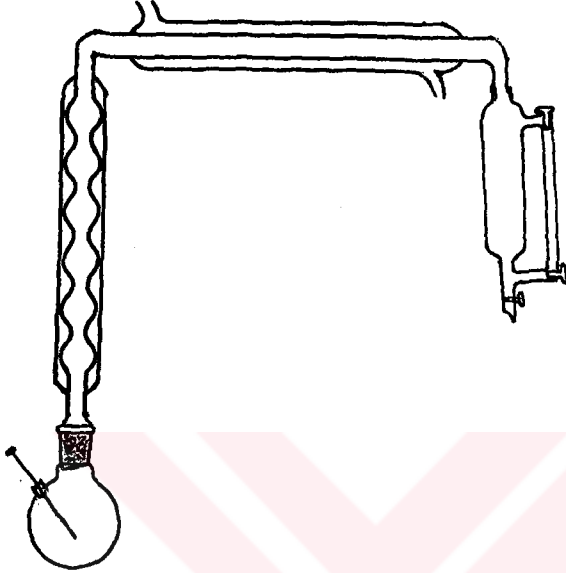


Şekil 4

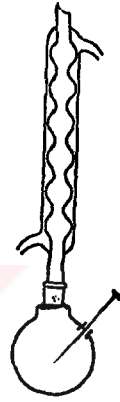
### 3.2.3. $\alpha$ -Terpineol'ün Saflaştırılması Amacı İle Yapılan Çalışmalar

#### 3.2.3.1. Vakum Altında Fraksiyonlu Distilasyon

80 ve 81 no'lu literatürlerden edinilen bilgilere dayanılarak ve Şekil.5'teki düzenek kullanılarak fraksiyonlu distilasyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil.5



Şekil.6

#### 3.2.3.2. Asetilleme Reaksiyonu

$\alpha$ -Terpineol içeren ürünün asetillenmesi için asetikanhidrit (Merck) ve Şekil.6'daki düzenek kullanılmıştır.

#### 3.2.3.3. Soğukta Kristallendirme

Bu işlem için CO<sub>2</sub> buzu kullanılmıştır. 82 ve 83 no'lu literatürlerden faydalanılmıştır.

#### 3.2.3.4. Kolon Kromatografisi

Preparatif amaçla kullanılmak üzere, alınan her fraksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek ürünün saflaştırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla musluklu cam kolon (25x1 cm), silikajel 60 (Merck 7733), kloroform (Merck) ve toluen (Merck) kullanılmıştır.

### 3.2.4. Analitik Çalışmalar

#### 3.2.4.1. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

Deneyler yürütülürken reaksiyonların izlenmesi İnce Tabaka Kromatografisi ile yapılmıştır. Bunun için ; Silikajel G ve GF (20:20) ile çekilen plaklar (20x5), solvent olarak Petrol eteri (Merck), Etilasetat (Merck) (85:15) , renk reaktifi olarak da Vanilin-Sülfürikasit kullanılmıştır (84-86).

#### 3.2.4.2. Gaz Kromatografisi (GC)

Elde edilen ürünlerde bulunan bileşikler gaz kromatografisi kolonunda tutunma sürelerine göre ayrılarak, relatif oranlarına göre değerlendirilmiştir.

##### Gaz Kromatografisi Analiz Koşulları:

Kolon	: Thermon 600T (50 m x 0.25 mm Q)
Dedektör	: FID
Taşıyıcı gaz	: Azot
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon	: 250°C
Kolon	: 70°C de 10 dak, 180°C ye 2°C/dak, 180°C de 30 dak
Dedektör	: 250°C
Split oranı	: 60 : 1
Enjeksiyon miktarı	: 1 µl
Kağıt hızı	: 5 mm/dak

#### 3.2.4.3. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (GC/MS)

Saf formda elde edilebilen ürünlerin kütle spektrumları alınmıştır. Değerlendirme işlemleri GC/MS cihazının 43.000 maddelik NBS/NIH/EPA kütüphanesinin yanısıra "The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data" ve diğer kaynaklar kullanılarak yapılmıştır.

##### GC Koşulları :

Kolon	: Thermon 600T (50 m x 0.25 mm Q)
Taşıyıcı gaz	: Helyum
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon	: 250°C
Kolon	: 70°C de 10 dak, 180°C ye 2°C/dak, 180°C de 30 dak
Dedektör	: 250°C
Split oranı	: 60 : 1

### MS Koşulları :

İyon kaynağı sıcaklığı : 250°C  
 Elektron enerjisi : 70 eV  
 Kütle ağırlığı : 10-400 m/z  
 Threshold : 35  
 Çözücü kesme süresi : 4.5 dak  
 Scan aralığı : 2 sn

#### 3.2.4.4. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayini için 1 ml'lik hassas ayarlı kap kullanılmıştır. Kap önce boş, sonra distile su ve daha sonra da vakum altında fraksiyonlu distilasyon'dan elde edilen ve %68  $\alpha$ -terpineol içeren yağ numunesi ile doldurularak tartılmış ve yoğunluk aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (87).

$$d = \frac{c - a}{b - a}$$

Burada ;

- a : Boş kabın tartımı (g)
- b : Su ile dolu kabın tartımı (g)
- c : Yağ ile dolu kabın tartımı (g)

#### 3.2.4.5. Kırılma İndisi

Vakum altında fraksiyonlu distilasyondan elde edilen ve %68  $\alpha$ -terpineol içeren ürünün kırılma indisi Abbe Refraktometresi'nde doğrudan okunmuştur (87).

#### 3.2.4.6. Optik Çevirme

Elde edilen ürünün optik çevirme açısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (88,89).

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{a \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

Burada ;

- a : Çevirme açısı
- l : Tüp uzunluğu (dm)
- p : Seyreltme konsantrasyonu (g/100 ml)
- d : Yoğunluk

## 4. DENEYSEL BULGULAR

### 4.1. Hafif Çam Yağı'nın Subuharı Distilasyonu Sonuçları

Şekil.1'deki deney düzeneği kullanılarak 250 ml hafif çam yağı normal basınçta subuharı distilasyonuna tabi tutulmuştur. Toplam 2.5 saat süren distilasyon süresince, her yarım saatte bir fraksiyon alınmış ve alınan fraksiyonlardaki  $\alpha$ -terpineol ve  $\alpha$ -pinen oranları GC analizleri yapılarak belirlenmiştir. Daha sonra  $\alpha$ -pinen oranı fazla olan fraksiyonlar ve  $\alpha$ -terpineol oranı fazla olan fraksiyonlar birleştirilerek,  $\alpha$ -pinen oranı yüksek fraksiyonlar da  $\alpha$ -terpineol eldesi için kullanılmıştır. Analiz sonuçları Tablo.7'de gösterilmiştir.

Tablo.7 Hafif Çam Yağı'nın Subuharı Distilasyonu

	V (Hacim)	% $\alpha$ -Pinen	% $\alpha$ -Terpineol
Yükleme	245 cc	46.85	12.66
1.Fraksiyon	44 cc	77.65	1.47
2.Fraksiyon	48 cc	68.37	3.32
3.Fraksiyon	49 cc	57.26	5.33
4.Fraksiyon	49 cc	26.23	14.30
5.Fraksiyon	30 cc	4.56	34.36
6.Fraksiyon	16 cc	1.21	41.49
Dip ürün	6 cc	0.06	32.83

### 4.2. $\alpha$ -Terpineol Eldesi İçin Uygulanan Deney Sonuçları

Bu bölümde, Yöntem A ve Yöntem B'de uygulanan deneylere ait bilgiler, deneylerin anlatımının hemen ardından verilmiş olan Tablo.8'de görülmektedir.

#### 4.2.1. Yöntem A

##### 4.2.1.1. Deney - 1

60 ml %68  $\alpha$ -pinen içeren hafif çam yağı fraksiyonu, 20 ml %20'lik sülfürikasit ve 80 ml aseton, 50-60°C sıcaklıkta, 9 saat geri çeviren soğutucu altında reaksiyona tabi tutulmuş, daha sonra doymuş sodyumkarbonat çözeltisi ile nötrleştirilerek, su ile yıkanmış, sulu kısım ayrıldıktan sonra ürün sodyumsülfat'tan süzülerek tamamen susuz

hale getirilmiştir. Reaksiyon süresince her iki saatte bir numune alınarak gaz kromatografisi ile analiz edilmiş ve  $\alpha$ -terpineol'e dönüşüm gözlenmiştir. Üründe bir miktar terpinhidrat varlığı, bize ara basamakta terpinhidrat oluşumunu göstermiş ve GC/MS ile analiz edilerek terpinhidrat varlığı belirlenmiştir(Şekil 14).

#### 4.2.1.2. Deney - 2

60 ml %86 oranında  $\alpha$ -pinen içeren terebentin, 20 ml %20'lik sülfürikasit ve 80 ml aseton, 50-60°C sıcaklıkta, 9 saat, geri çeviren soğutucu altında reaksiyona tabi tutulmuş, daha sonra doymuş sodyumkarbonat çözeltisi ile nötrleştirilerek, su ile yıkanmış, sulu kısım ayrıldıktan sonra ürün susuz sodyumsülfat'tan süzölmüştür ve gaz kromatografisi ile analiz edilerek  $\alpha$ -terpineol ve  $\alpha$ -pinen oranları belirlenmiştir.

#### 4.2.1.3. Deney - 3

30 ml %68  $\alpha$ -pinen içeren hafif çam yağı fraksiyonu, 6 ml %40'lık sülfürikasit ve 90 ml aseton iki gün ,sıkıca kapatılmış, koyu renk şişede bekletildikten sonra doymuş sodyumbikarbonat çözeltisi ile nötrleştirilmiş ve ürün gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir.

#### 4.2.1.4. Deney - 4

50 ml %68  $\alpha$ -pinen içeren hafif çam yağı fraksiyonu, 40 ml %32'lik sülfürikasit ve 25 ml aseton 20-26°C sıcaklıkta, 6 saat kapalı bir sistemde karıştırılmış, doymuş sodyumkarbonat çözeltisi ile nötrleştirilmiş, yıkanmış ve susuz sodyumsülfat ile suyundan kurtarılmıştır. Elde edilen ürünlerdeki  $\alpha$ -pinen ve  $\alpha$ -terpineol oranları gaz kromatografisi ile analiz sonucu belirlenmiştir.

### 4.2.2. Yöntem B.1

#### 4.2.2.1. Deney - 5

Düzenekte bulunan damlatma hunisine 36 g kation değıştirici reçine, balona ise 68g terebentin, 40 ml deiyonize su ve 120 ml izo-propilalkol konularak reaksiyon başlatılmış ve 80-83°C sıcaklıkta 20 saat süreyle reaksiyon gerçekleştikten sonra ürün bir ayırma hunisine alınarak üstteki sarı renkli yağ fazı ayrılmış, susuz sodyumsülfat'tan süzölerek suyundan kurtarılmıştır. Ayırma hunisinde altta kalan izo-propilalkol-su fazı ise n-hekzan ile ekstre edilerek, bu fazda kalmış olan yağ da alınmış, suyundan kurtarılıp yoğunlaştırıldıktan sonra ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek üst faz ile birleştirilmiştir. Üründeki  $\alpha$ -pinen ve  $\alpha$ -terpineol oranları gaz kromatografisi ile analiz sonucunda belirlenmiştir.

#### 4.2.2.2. Deney - 6

Deney - 5, %86  $\alpha$ -pinen içeren terebentin yerine, %46  $\alpha$ -pinen içeren hafif çam yağı kullanılarak aynen tekrarlanmış, ürünün gaz kromatografisi ile analizi yapılarak  $\alpha$ -terpineol ve  $\alpha$ -pinen oranları belirlenmiştir.

#### 4.2.3. Yöntem B.2

##### 4.2.3.1. Deney -7

Deney - 5 oksijensiz ortamda aynen tekrarlanmıştır. Oksijensiz ortam yaratmak için, deneye başlamadan önce sistemden ve terebentin, su, izo-propilalkol karışımı içerisinde azot gazı geçirilmiş, daha sonra, Şekil.4'te görüldüğü gibi geri çeviren soğutucu üzerine azot gazı ile şişirilmiş bir balon yerleştirilerek kapalı bir sistem oluşturulmuştur. Deney süresince her iki saatte bir numune alınarak gaz kromatografisi ile analiz edilmiş ve  $\alpha$ -terpineol'e dönüşüm gözlenmiştir. Reaksiyon grafiği Şekil 7'de görülmektedir.

##### 4.2.3.2. Deney - 8

Deney - 7, %86  $\alpha$ -pinen içeren terebentin yerine, %46  $\alpha$ -pinen içeren hafif çam yağı ile aynen tekrarlanmış, ürün gaz kromatografisi ile analiz edilerek  $\alpha$ -terpineol ve  $\alpha$ -pinen oranları belirlenmiştir.

### 4.3. $\alpha$ -Terpineol'ün Saflaştırılması Çalışmalarının Sonuçları

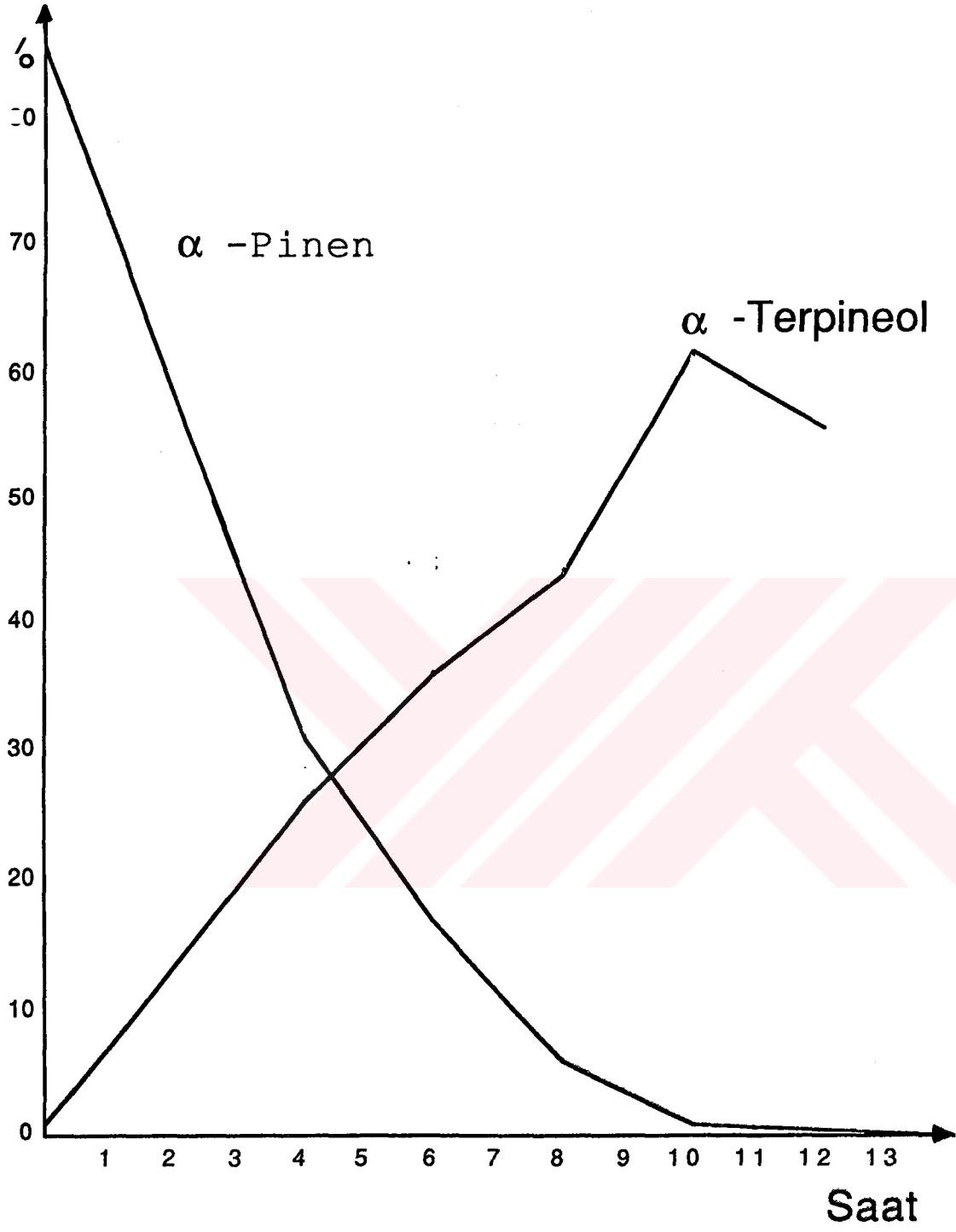
#### 4.3.1. Vakum Altında Fraksiyonlu Distilasyon Sonuçları

Bu çalışmada % 54 oranında  $\alpha$ -terpineol içeren 464 g ürün distile edilmiştir. Basınç ilave vakum pompası kullanılarak yaklaşık 20 mmHg'ya kadar düşürülmüştür. Distilasyon işlemi sonunda, 94-127°C sıcaklıklar arasında alınan, 120 g ürünün %68 oranında  $\alpha$ -terpineol içerdiği gaz kromatografisi analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 12).

#### 4.3.2. Asetilleme Reaksiyonu Sonuçları

1 ml %56  $\alpha$ -terpineol içeren ürün 1 ml asetikanhidrit ile geri çeviren soğutucu altında 30 dak kaynatılmış, soğutulup üzerine su ve az miktarda sodyumbikarbonat ilave edilmiştir. Oluşan koyu sarı renkli yağ n-hekzan ile karışımdan ekstre edilip yoğunlaştırıldıktan sonra terpineol'ün terpinilasetat'a dönüşümü, standartlarla da karşılaştırılarak ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. İTK gözlemleri Şekil 8'de verilmiştir.





Şekil 7. Deney-7'ye ait reaksiyon grafiği

Tablo 8.  $\alpha$ -Terpineol Eldesi İçin Uygulanan Deney Sonuçları

Yöntem	Deney	Süre Saat	Reaks. Sıcak- lığı °C	Başlangıç Mater.'de		Deney Sonunda		$\alpha$ -Pinen çevirimi	$\alpha$ -Ter- pineol verimi	
				$\alpha$ -Pinen	$\alpha$ -Ter- pineol	$\alpha$ -Pinen	$\alpha$ -Ter- pineol			
A	1	2	50-60	67.22	3.5	30.99	19.15	53.89	23.28	
		4	50-60	67.22	3.5	14.48	20.99	78.45	26.02	
		6	50-60	67.22	3.5	6.94	17.38	89.67	20.65	
		8	50-60	67.22	3.5	5.30	13.89	92.12	15.46	
		9	50-60	67.22	3.5	3.41	10.28	94.92	10.08	
A	2	9	50-60	86.28	0.16	32.23	33.28	62.64	38.38	
		3	48	20-26	67.22	3.5	9.69	36.62	85.58	49.27
		4	6	20-26	67.22	3.5	31.79	33.04	52.71	43.94
		B-1	5	20	80-83	86.28	0.16	0.02	58.72	99.97
B-1	6	20	80-83	46.85	12.66	0.74	39.74	98.85	57.81	
B-2	7	4	80-83	86.28	0.16	30.16	26.79	65.04	30.86	
		6	80-83	86.28	0.16	17.19	35.69	80.07	41.17	
		8	80-83	86.28	0.16	6.32	44.82	92.67	51.75	
		10	80-83	86.28	0.16	0.01	61.49	99.98	71.08	
		12	80-83	86.28	0.16	0.09	56.47	99.89	65.25	
B-2	8	10	80-83	46.85	12.66	0.10	46.84	99.78	72.95	

#### 4.3.3. Soğukta Kristallendirme

İçerdiği  $\alpha$ -terpineol oranı %50'nin üzerinde olan ürünler buzlukta bekletilerek  $\alpha$ -terpineol kristallerinin elde edilmesine çalışılmıştır. Ayrıca soğutma işlemi için CO<sub>2</sub> buzu da denenmiş, fakat oluşan kristalleri yine soğukta yağdan ayırmak (örneğin santrifüj etmek) bizim şartlarımızda mümkün olmadığı için, bu yöntemle  $\alpha$ -terpineol saflaştırılmamıştır.

#### 4.3.4. Kolon Kromatografisi Sonuçları

108 mg, %54  $\alpha$ -terpineol içeren yağ kolon kromatografisi ile ayrılarak  $\alpha$ -terpineol'ün saflaştırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla musluklu cam kolona (25 x 1) 10 g silikajel 60 (Merck 7733)'ın toluenle oluşturulan süspansiyonu doldurulmuş, tartılan yağ önceden ayrılan az miktardaki silikajele iyice yedirilip kolon üzerine ilave edilmiş ve toluen ile elusyona başlanarak fraksiyonlar toplanmıştır. Alınan her fraksiyon İTK ile kontrol edilerek, plakta aynı lekeyi veren fraksiyonlar birleştirilmiş ve darası bilinen balonlarda yoğunlaştırılarak miktarları belirlenmiştir. Toplanan fraksiyonlar şu şekildedir :

1. Fraksiyon	125 ml	Toluen
2. Fraksiyon	150 ml	Toluen : Kloroform ( 99.5 : 0.5 )
3. Fraksiyon	50 ml	Toluen : Kloroform ( 99 : 1 )
4. Fraksiyon	75 ml	Toluen : Kloroform ( 98 : 2 )
5. Fraksiyon	25 ml	Toluen : Kloroform ( 95 : 5 )
6. Fraksiyon	50 ml	Toluen : Kloroform ( 90 : 10 )
7. Fraksiyon	75 ml	Toluen : Kloroform ( 75 : 25 )
8. Fraksiyon	25 ml	Toluen : Kloroform ( 50 : 50 )
9. Fraksiyon	50 ml	Kloroform

Toplanan fraksiyonlar İnce Tabaka Kromatografisi ile gözlendiğinde, yalnızca 3. fraksiyonda tek  $\alpha$ -terpineol lekesi olduğu görülmüştür fakat bu fraksiyon darası alınmış balonda yoğunlaştırılıp tartıldığında 12 mg yağ elde edilmiştir. İTK gözlemleri Şekil 9'da verilmiştir

#### 4.4. Analitik Çalışmalar'ın Sonuçları

##### 4.4.1. Gaz Kromatografisi (GC) Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan başlangıç materyalleri ile deneyler sonucunda elde edilen ürünlerdeki  $\alpha$ -pinen ve  $\alpha$ -terpineol oranları gaz kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Başlangıç materyalleri ile Deney - 7'de elde edilen ve %62 oranında  $\alpha$ -terpineol içeren ürünün ve vakum altında fraksiyonlu distilasyon ile elde edilen %68 oranında  $\alpha$ -terpineol içeren fraksiyonun gaz kromatogramları Şekil 10, 11, 12, 13'te verilmektedir.

#### 4.4.2. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (GC - MS) Sonuçları

Yöntem A uygulanarak yapılan deneylerde, ara ürün olarak elde edilen terpinhidrat'ın ve  $\alpha$ -terpineol'ün GC/MS analizleri yapılmış ve kütle spektrumları Şekil 14 ve 15'te verilmiştir.

#### 4.4.3. Yoğunluk Tayini Sonuçları

1ml'lik hassas kap kullanılarak, %68  $\alpha$ -terpineol içeren ürünün yoğunluk tayini yapılmıştır. Tartımlar şu şekildedir:

a : Boş kabın tartımı = 2.8523 g

b : Su ile doldurulmuş kabın tartımı = 3.8588 g

c : Yağ ile doldurulmuş kabın tartımı = 4.6246 g

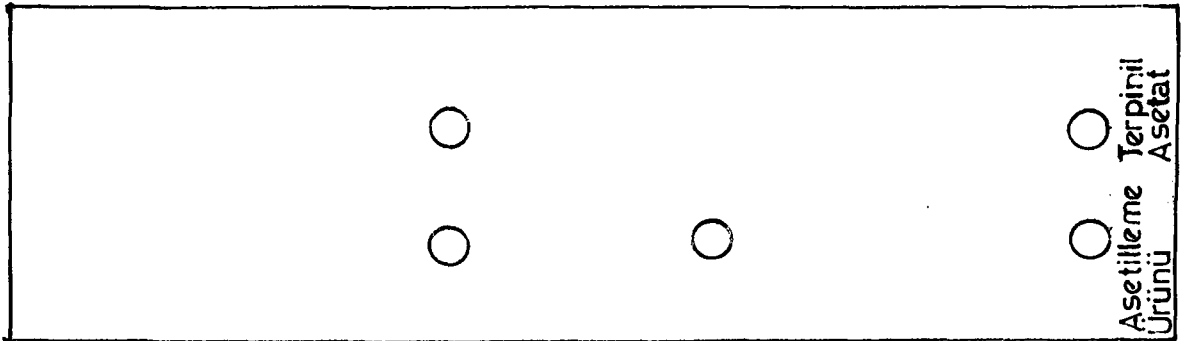
Değerler denklemde yerlerine yerleştirildiğinde, yoğunluk 1.7608 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4.4. Kırılma İndisi Tayini Sonuçları

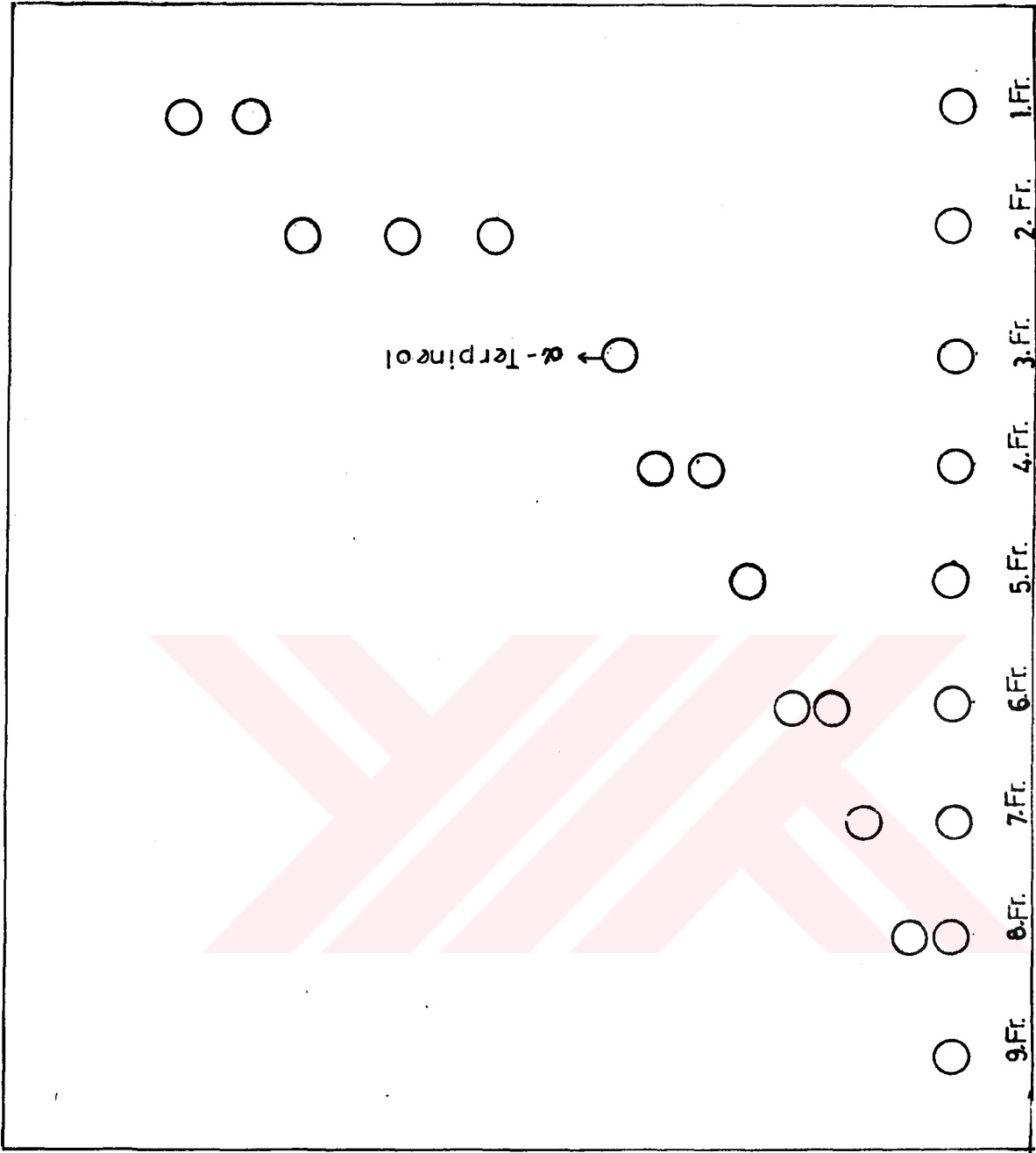
Refraktometre'nin sıvı damlatılan cam yüzeyleri etilalkol ile iyice silinerek kurutulmuş, refraktometre içerisinden, cihazı  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de tutulacak şekilde su geçirilmiştir. Cihaz değişmez sıcaklığa geldiği zaman, daha önce yaklaşık olarak  $25^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış bulunan, %68  $\alpha$ -Terpineol içeren yağ cihaza konarak kırılma indisi okunmuş ve 1.4735 bulunmuştur.

#### 4.4.5. Optik Çevirme Tayini Sonuçları

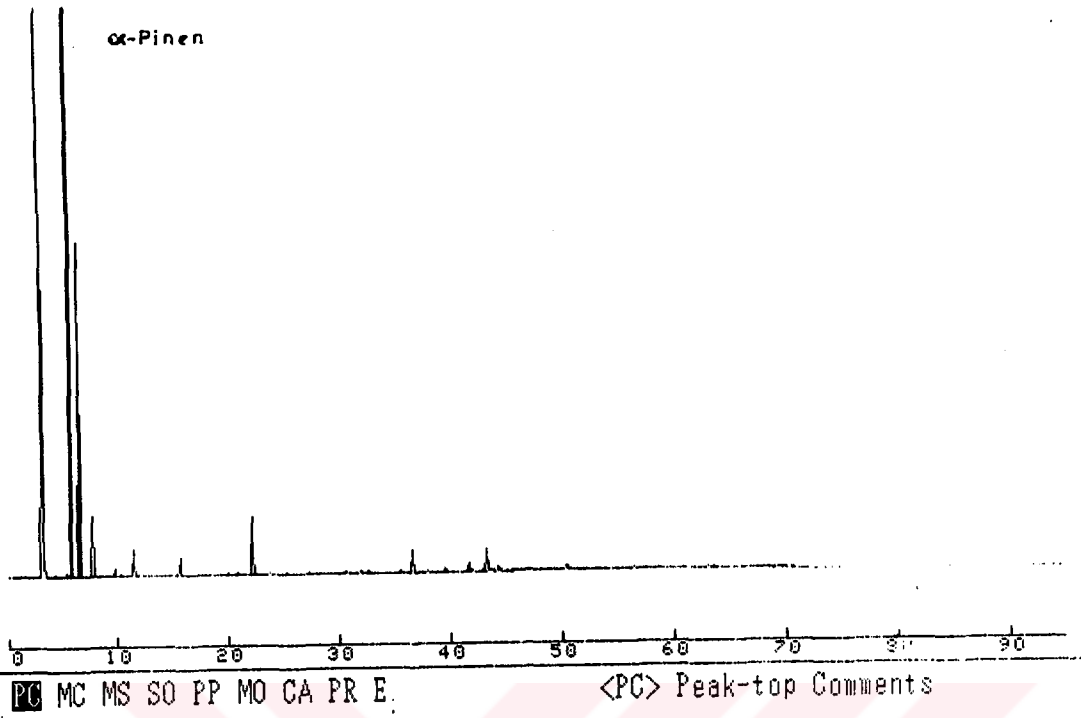
Işık kaynağı açılarak, tam aydınlatma meydana gelinceye kadar beklendikten sonra, polarimetre tüpü  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'deki, %68  $\alpha$ -terpineol içeren yağ ile hava kabarcığı kalmayacak şekilde doldurularak cihaza yerleştirilmiş ve sonuç  $-0.60$  olarak bulunmuştur.



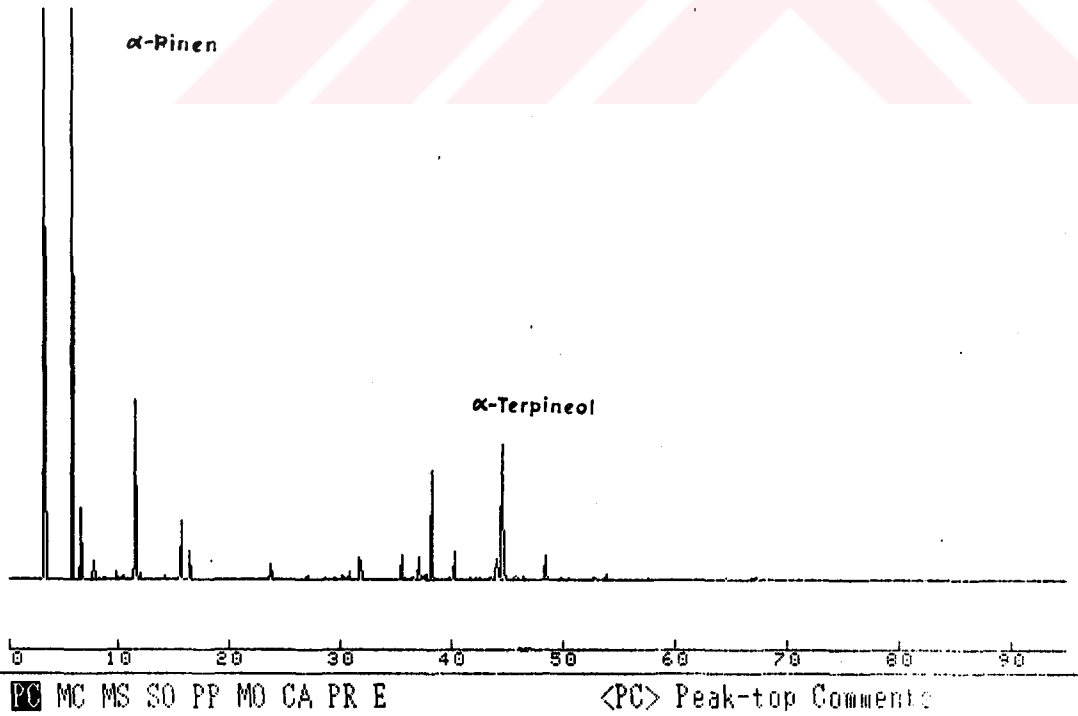
Şekil. 8



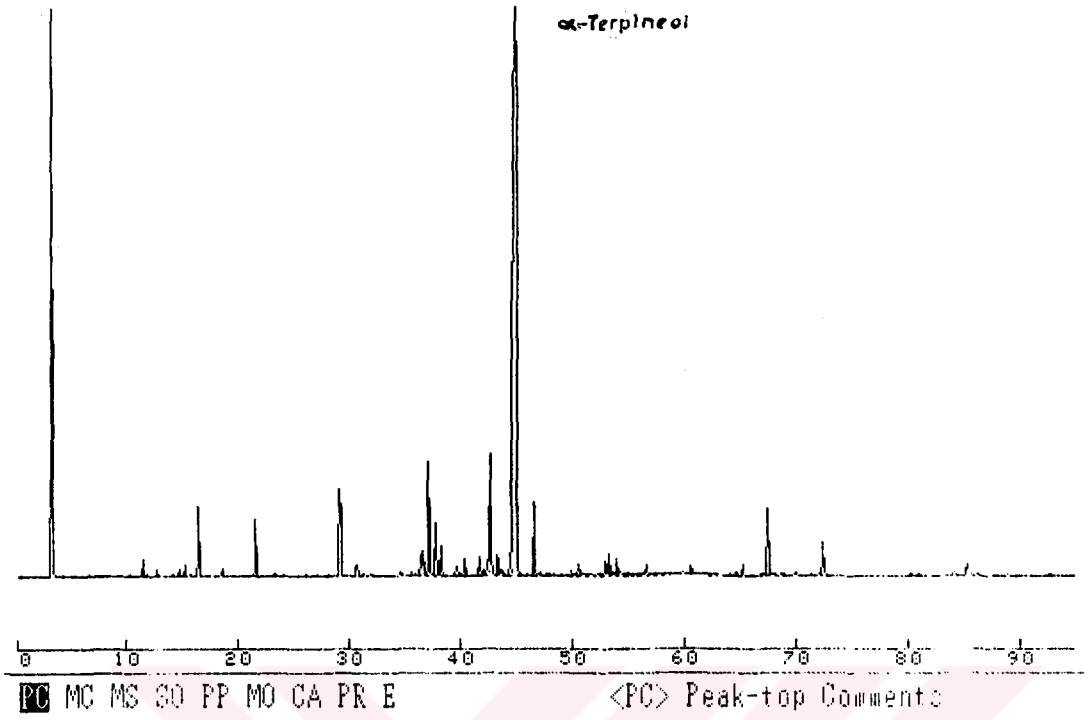
Şekil. 9



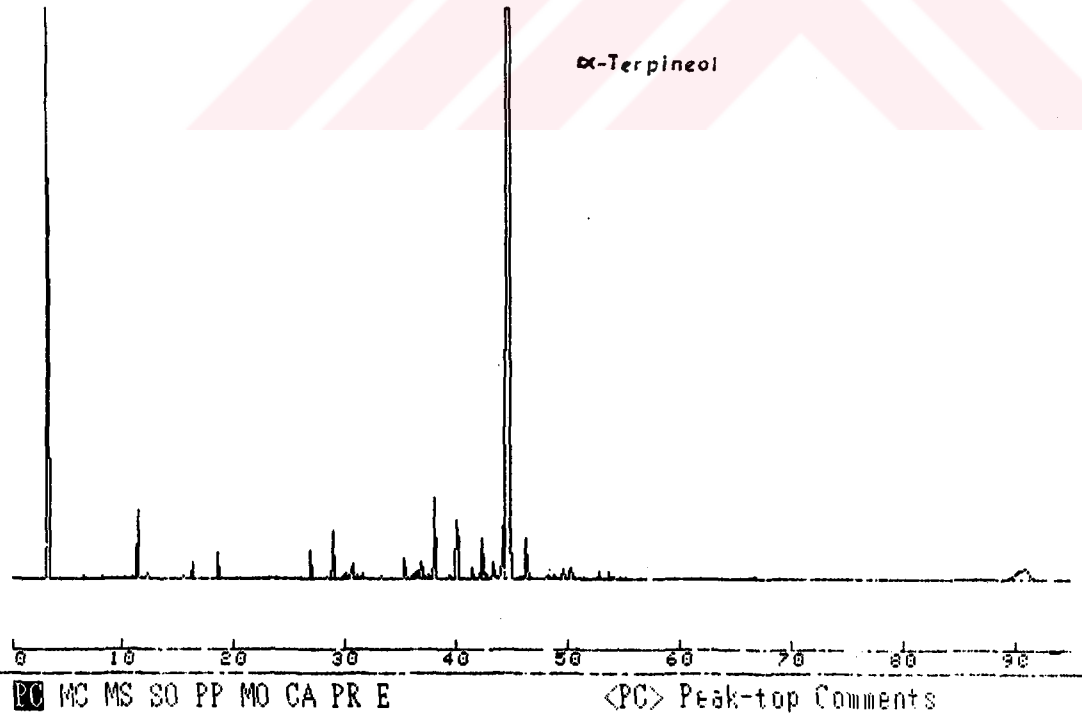
Şekil 10. Hafif çam yağına ait gaz kromatogramı



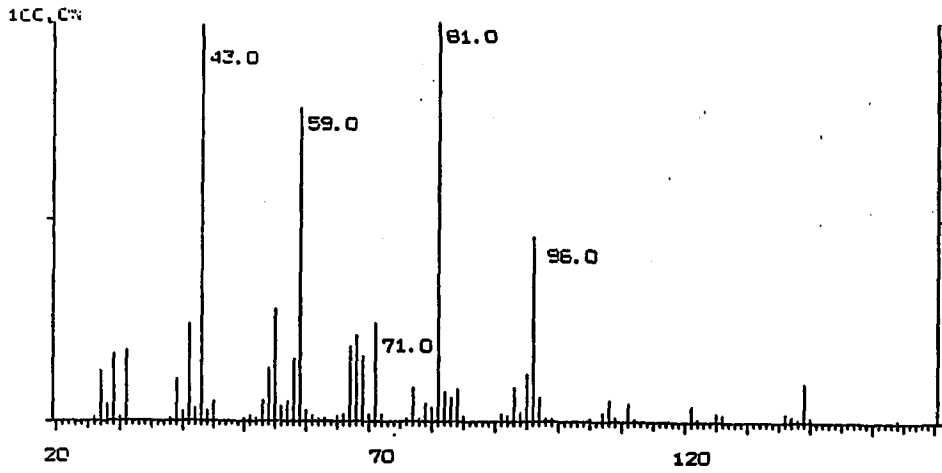
Şekil 11. Terebentine ait gaz kromatogramı



Şekil 12. Deney-7'ye ait gaz kromatogramı

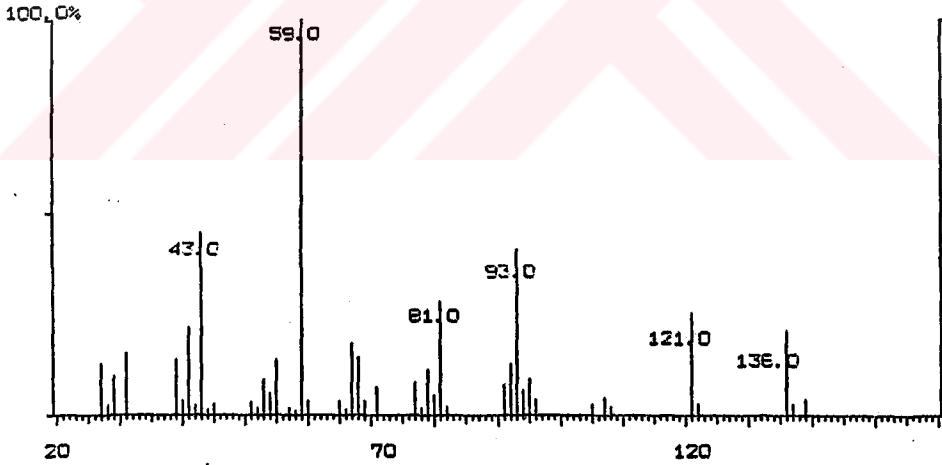


Şekil 13. Vakum altında fraksiyonlu distilasyondan elde edilen  $\alpha$ -terpineolce zengin fraksiyona ait gaz kromatogramı



Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	12.2	1.8	4550	58.0	15.6	2.3	5800	84.0	7.9	1.2	2938
28.0	3.9	.6	1444	59.0	78.3	11.6	29150	91.0	1.6	.2	603
29.0	16.5	2.4	6150	60.0	2.7	.4	992	93.0	8.2	1.2	3047
31.0	17.7	2.6	6580	66.0	1.5	.2	545	94.0	1.9	.3	721
39.0	10.2	1.5	3798	67.0	18.6	2.8	6940	95.0	11.5	1.7	4290
40.0	2.2	.3	805	68.0	21.3	3.2	7930	96.0	45.8	6.8	17070
41.0	24.1	3.6	8980	69.0	16.1	2.4	6020	97.0	5.6	.8	2098
42.0	3.1	.5	1158	70.0	1.6	.2	584	107.0	1.8	.3	658
43.0	99.5	14.8	37100	71.0	24.6	3.6	9160	108.0	5.2	.8	1938
44.0	2.7	.4	1014	72.0	1.5	.2	564	111.0	4.4	.6	1630
45.0	4.6	.7	1730	77.0	8.0	1.2	3000	121.0	3.5	.5	1299
53.0	5.2	.8	1937	79.0	4.5	.7	1666	125.0	2.0	.3	742
54.0	13.0	1.9	4650	80.0	3.4	.8	1270	126.0	1.8	.2	601
55.0	26.0	4.2	10450	81.0	100.0	14.8	37280	136.0	2.1	.3	772
56.0	3.6	.5	1335	82.0	7.2	1.1	2682	139.0	9.5	1.4	3549
57.0	4.6	.7	1707	83.0	5.7	.8	2119				

Şekil 14. Terpinhidrat'a ait kütle spektrumu



Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	12.2	2.4	7240	57.0	1.5	.3	866	82.0	2.0	.4	1215
28.0	2.2	.4	1293	58.0	1.0	.2	593	91.0	7.0	1.4	4150
29.0	9.7	1.9	5740	59.0	100.0	19.7	59400	92.0	12.4	2.4	7370
31.0	15.0	3.0	8900	60.0	3.4	.7	2046	93.0	41.2	8.1	24480
39.0	13.4	2.6	7980	65.0	3.3	.7	1964	94.0	5.6	1.1	3327
40.0	3.2	.6	1928	66.0	1.4	.3	811	95.0	8.9	1.8	5300
41.0	21.4	4.2	12690	67.0	17.6	3.5	10450	96.0	3.7	.7	2181
42.0	2.2	.4	1298	68.0	13.9	2.7	8250	105.0	2.2	.4	1296
43.0	45.4	8.9	26980	69.0	3.3	.7	1978	107.0	4.1	.8	2454
44.0	1.2	.2	718	71.0	6.7	1.3	3990	108.0	1.8	.4	1083
45.0	2.5	.5	1499	77.0	7.8	1.9	4630	121.0	25.0	4.9	14870
51.0	3.0	.6	1754	78.0	1.5	.3	865	122.0	2.6	.5	1549
52.0	1.5	.3	877	79.0	11.0	2.2	6550	136.0	20.5	4.0	12190
53.0	8.6	1.7	5100	80.0	4.7	.9	2775	137.0	2.5	.5	1481
54.0	4.9	1.0	2905	81.0	27.8	5.5	16510	139.0	3.5	.7	2085
55.0	13.4	2.6	7970								

Şekil 15.  $\alpha$ -Terpineol'e ait kütle spektrumu



## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu araştırmada,  $\alpha$ -pinence zengin çam yağı fraksiyonlarından, yüksek verimle  $\alpha$ -terpineol elde edilmesi için değişik yöntemler denenmiş ve ürünün saflaştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Çam köklerinden n-hekzan ile ekstre edilen oleorezinin buhar distilasyonu sonucu ayrılan yağdan, fraksiyonlu distilasyon ile elde edilen fraksiyonlardan biri olan ve %46  $\alpha$ -pinen, %12  $\alpha$ -terpineol taşıyan hafif çam yağı'nın,  $\alpha$ -terpineol eldesi düşünülerek yapılan ve 2.5 saat süren su buharı distilasyonu sonucunda, ilk fraksiyonlarda %58 verimle ve %77'ye varan saflıkta  $\alpha$ -pinen elde edilirken, son fraksiyonlar ve dip üründe, %42 verimle %33-42 saflıkta  $\alpha$ -terpineol elde edilebileceği anlaşılmıştır.  $\alpha$ -Terpineolce zengin fraksiyonlarda verimin %8 civarında, yani düşük olması yüzünden, bu basit yöntem ile ekonomik sonuç alınması mümkün görülmemiştir.

Bu yüzden,  $\alpha$ -pinen'den hareketle  $\alpha$ -terpineol eldesini sağlayacak reaksiyonların denenmesine geçilmiştir. İlk olarak, Yöntem A'da bahsedilen, iki basamaklı yarısentez reaksiyonları, değişik oranlarda çözücü ve başlangıç materyali kullanılarak denenmiş, fakat elde edilen ürünlerdeki  $\alpha$ -terpineol verimlerinin %50'nin altında olduğu gözlenmiştir.

$\alpha$ -Terpineol'ün terpineolce zengin fraksiyonlardan ayrılması ve saflaştırılması için vakum altında fraksiyonlu distilasyon uygulanmış, fakat vakum şiddeti ölçülemediğinden, dolayısı ile düzenli vakum sağlanamadığından ancak %68 saflıkta  $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir. Aynı amaçla yapılan kristallandırma ve kolon kromatografisi çalışmalarından tatmin edici sonuç alınamamıştır.

Daha sonra Bannore ve grubunun yaptıkları bir çalışmadan (77) faydalanılarak reaksiyon karışımının sürekli distilasyonu esnasında katalizör olarak iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Bannore'nin çalışmasında da belirtildiği gibi, iyon değiştirici reçine kullanılması, yan ürün oluşumunu minimuma indirerek, daha ekonomik bir yoldan ve daha yüksek verimle ürün elde edilmesini sağlamıştır. Çünkü, bu yöntemle ürün kolayca reaksiyon yöresinden ve katalizörden ayrılabilmiş, ayrıca katalizör rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmiştir. Bannore ve grubu, 1986 yılında aldıkları patentte, saf  $\alpha$ -pinen ile başladıkları, 20 saat süren reaksiyon sonucunda %99 çevirim ile %73 terpen alkollerini karışımını elde ettiklerini açıklamışlardır.

Giriş kısmında sayfa 3'de de özetlendiği gibi,  $\alpha$ -pinen oksijenli ortamda kolayca bozularak çeşitli türevlerine dönüşmektedir. Bu sebeple, çalışmamızda aynı reaksiyon oksijensiz ortamda tekrarlanmıştır. Deney kapalı bir sistemde, azot atmosferinde gerçekleştirilmiş, böylece oksijensiz bir ortam yaratılarak,  $\alpha$ -pinen'in polimerleşmesi ve oluşabilecek yan reaksiyonlar en aza indirilmiştir. %86  $\alpha$ -pinen içeren terebentinde başlangıçta %0.166 olan  $\alpha$ -terpineol oranı 10 saat süren reaksiyon sonucunda %61.5'e yükselmiştir, yani %71 verimle  $\alpha$ -terpineol elde edilmiştir, aynı anda  $\alpha$ -pinen'in başka

ürünlere çevirimi %99 oranında gerçekleşmiştir. Bu çalışma sonunda, oksijensiz ortamda çalışıldığında, oksijenli ortamda ulaşılan yüksek  $\alpha$ -terpineol verimine, %50 daha kısa reaksiyon süresinde erişilebildiği gözlenmiştir.

Bu şekilde  $\alpha$ -pinen'den hareketle  $\alpha$ -terpineol üretiminde yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemin Bannore grubu'nun patentli yöntemine üstünlüğü 20 saat yerine 10 saatte maksimum çevirime ulaşılmasıdır ki, bu buluşun endüstriyel ölçekte, daha ekonomik ve elverişli şekilde  $\alpha$ -terpineol üretilmesine önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında aynı yöntemin pilot ölçekte denenmesine geçilecektir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Evans, W.C.: Trease and Evans' Pharmacognosy, 13th Ed., London, Bailliere Tindall, 1989, 421-429.
2. Tanker, M. ve Tanker, N.: Farmakognozi, Cilt 2, Reman Matbaası, İstanbul, 1976, 13-23.
3. Manitto, P.: Biosynthesis of Natural Products, England, Ellis Horwood Ltd., 1981, 226.
4. Tyler, V.E., Brady, L.R. and Robbers, J.E.: Pharmacognosy, 9th Ed., Philedelphia, Lea and Febiger, 1988, 103-137.
5. Thomas, A.F.: Monoterpenoids. In Terpenoids and Steroids, Vol. 4, Overton, K.H. (Ed.), London, The Chemical Societys, 1974, 26-35.
6. McGraw-Hill: Encyclopedia of Science and Technology, Vol. 13, NewYork McGraw-Hill Book Company, 1960, 495-498.
7. Vernin, G.: The Chemistry of Heterocyclic Flavouring and Aroma Compounds, England, Ellis Horwood Ltd., 1982, 31.
8. Arctander, S.: Perfume and Flavor Materials of Natural Origin, Denmark, Det Hoffensbergske Etablissement, 1972, 537.
9. Wagner, H., Wolff, P.: New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological, Biological or Therapeutical Activity, NewYork, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977, 137-156.
10. Goldblatt, A.: Essential Oils of The Plant Family Pinaceae, Chap.20: American Turpentes. In The Essential Oils, Vol. 6, Guenther, E. (Ed.), Malabar, Florida, Robert E. Krieger Publishing Co., 1975, 254-303.
11. Sezik, E., Yeşilada, E., Başaran, A., Saraçoğlu, İ., Ersöz, T., Özipek, M.: Türkiye Uçucu Yağ Kaynaklarının Terpen Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. VI. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildiri Kitabı, Şener, B. (Ed.), Ankara, Gazi Üniv. Basın-Yayın Yüksekokulu Matbaası, 1986, 257-265.
12. Kapur, B.M., Atal, C.K.: Cultivation and Utilization of Aromatic Plants, India, Publications and Information Directorate, 1982, 4,79,404,608.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

13. Martindale The Extra Pharmacopeia 29th Ed., James E.F. Reynolds, London, Pharmaceutical Press, 1989, 1067.
14. Lenga, R.E.: The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data, 2th Ed., USA, Sigma-Aldrich Corporation, 1988, 3224.
15. Tutin, T.G. et al: Flora Europaea, Vol. 1, Cambridge At The University Press, 1964, 29-35.
16. Bayer, K., Garbe, D.: Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses, Darmstadt, Weinheim VCH Verlagsgesellschaft, 1985,144.
17. Nikitin, V.M.:Products of thermal isomerization of  $\alpha$ -pinene, *J. Applied Chem. (USSR)* 19, 1946, 890-892; C.A. 41,6550.
18. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Canada, John Wiley and Sons, 1985, pp.1161-1164.
19. Morton, I.D., Macleod, A.J.: Food Flavors, Part A, London, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982,43.
20. Hall, R., Klemme, D., Nienhaus, J.: Guide to Fragrance Ingredients, London, Johnson Publications Ltd., 1985, 128
21. Wells, F.V.: Perfumery Technology, Art. Science Industry, 2nd Ed., England, Ellis Horwood Ltd., 1981, 156.
22. Bedoukian, P.Z., Perfumery and Flavouring Synthetics, Wheaton, Allured Publishing Corporation, 1985, 393-408.
23. Poucher, W.A., The Raw Materials of Perfumery. In *Perfumes, Cosmetics and Soaps*, Vol. 1, Howard, G.M. (Ed.), London, Chapman and Hall Ltd., 1974, 355.
24. Tanker, N., Temizer, H.: Türkiye'de Terpeneol Elde Edilişinde Yararlanılacak Doğal Kaynaklar. VI. Biktisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildiri Kitabı, Şener, B. (Ed.), Ankara, Gazi Üniv. Basın-Yayın Yüksekokulu Matbaası, 1986, 209-215.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

25. Hatta, R.: Insecticide, Societe alimentation equilibree. Fr. 1,005,237, Apr. 8, 1952; C.A. 51,7641c.
26. Amemiya, T., Sakamoto, S.: The utilization of  $\alpha$ -pinene, *J. Fuel Soc. Japan* 1950, (29),121-125; C.A. 44,10354.
27. Hanliang, Z., Quingjun, Z., Rulian, B.: Kinetic aspects of absorption, distribution and excretion of  $\alpha$ -terpineol in guinea pigs, *Zhongguo Yaolixue Yu Dulixue Zazhi*, 1987,1(4), 293-7; C.A. 108,142778g.
28. Thomson, R.H.: The Chemistry of Natural Products, Great Britain, Thomson Litho Ltd., 1985, p.158-163.
29. Davis, P.H.: Flora of Turkey and The East Aegean Islands, Vol. 1, Edinburgh University Press, 1982, pp.461-462.
30. Baytop, T.: Farmakognozi, Cilt 1, İstanbul, Baha Matbaası, 1972, s.155-165.
31. Geyer, S., Zieger, W., Mayer, R.: Plant components.XII Acid-catalyzed conversions of monoterpenes, *Z. Chem.*1966, 6(4), 138-146; C.A. 65,5491.
32. Chutsin, L., Quinzhi, C., Zheng, Y., Ben, S.: Mordenite-catalyzed three-phase hydration of  $\alpha$ -pinene product distribution, kinetics and react. mechanism, *Huaxue Xuebao* 1986, 44(6), 545-550; C.A. 107,40086s.
33. Robert, A.: Terpeneol from terpinolhydrate, *Bull. Inst. pin* 1927, 153-156, 177-182; *Pine Inst. America Abstracts*, 1927, 1-24; C.A. 21,38947.
34. Fujita, Y.:Hydration of pinene by Bertram and Walbaum's method, *J. Chem. Soc. Japan* 1929, 50, 70-73; C.A. 23,39167.
35. Kuwata, T.: The chemistry of terpenes. I. The action of oxalic acid on *d*- $\alpha$ -pinene, *J. Soc. Chem. Ind., Japan* 37, Suppl. binding, 1934, 312-315; C.A. 28,6430.
36. Charlton, R.W., Day, A.R.: Hydration and isomerization of pinene, *Ind. Eng. Chem.* 1937, 29, pp.92-95.
37. Fichter, F., Schetty, G.: The electrochemical oxidation of pinene, *Helv. Chim. Acta* 1937, 20, 1304-1308.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

38. Hirao, N., Takano, T.: Action of dilute mineral acid solution on pinene. I. Action of methanolic sulfuric acid on  $\alpha$ -pinene, *J. Chem. Soc. Japan* 1937, 58, 1033-1041; C.A. 32,4157<sup>6</sup>.
39. Kuwata, T.: Catalytic action of Japanese acid clay on terpene compounds. V. Hydration of  $\alpha$ -pinene with acetic acid, *J. Soc. Chem. Ind., Japan* 39, Suppl. binding 1936, 392-4; C.A. 31,3899.
40. Hirao, N., Takano, T.: Action of dilute mineral acid solution on pinene. I., *J. Chem. Soc. Japan* 1937, 58, 213-21; C.A. 31,3468<sup>5</sup>.
41. Hirao, N., Takano, T.: Action of dilute mineral acid solution on pinene. IV. Action of alcoholic phosphoric acid on pinene, *J. Chem. Soc. Japan* 1938, 59, 95-101; C.A. 32,4970<sup>3</sup>.
42. Hirao, N., Takano, T.: Action of dilute mineral acid solution on pinene. V. Action of alcoholic hydrochloric acid on pinene, *J. Chem. Soc. Japan* 1938, 59, 193-198; C.A. 32,9072<sup>6</sup>.
43. Acharya, B.G.S., Wheeler, T.S.: Production of terpineol from pinene, *J. Univ. Bombay* 6, Pt. II, 1937, 134-135; C.A. 32,3763<sup>6</sup>.
44. Bhushan, B., Gulati, K.C., Joshi, M.L.: Indian turpentine. I. Production of terpinhydrate and terpineol, *J. Indian Chem. Soc., Ind. and News Ed.* 1944, 7, 62-64; C.A. 39,4065<sup>9</sup>.
45. Schonfeldt, N.A., Moner, R.E., Heldmann, E.B.M.: Hydrating liquid unsaturated organic compounds, *Swed.*, July 19, 1949, 125,529; C.A. 44,4035.
46. Mosher, W.A.: The acid-catalyzed isomerization of  $\alpha$ -pinene, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 2139-2141.
47. Amemiya, T.: Synthesis of terpinhydrate. III. The role of additional substances, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 1950, 53, 160-163; C.A. 47,3277.
48. Matsubara, Y., Ishiguri, N., Wakabayashi, S.: Synthesis of cineol. I. By-products in the synthesis of terpinhydrate from  $\alpha$ -pinene, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 1953, 56, 794-796; C.A. 49,6888.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

49. Mikumo, J., Tsuboi, M., Kusano, T.: Synthesis of terpinhydrate from  $\alpha$ -pinene in the presence of emulsifiers, *Kogyo Kagaku Zasshi* 1957, 60, 440-443; C.A.53, 9268a.
50. Rybi'nski, S.: Synthesis of terpineol from Polish turpentine, *Zeszyty Nauk. Politech. Gdansk., Chem.*, 1959, (3), 85-102; C.A. 55,3644g.
51. Arakawa, M., Nakamura, Y., Uemura, Y., Omori, T.:  $\alpha$ -Terpineol from  $\alpha$ -pinene, US 3,281,479(cl.260-631,5). Oct. 25, 1966, Appl. July 17, 1963; C.A. 66,2665u.
52. Wroclawska, P.: Hydration and isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinenes, Pol. 50,391(cl. C07f), Nov. 20, 1965, Appl. Aug. 15, 1963; C.A. 65,20175.
53. Valkanas, G., Iconomov, N.: Reactions in the terpene series. I. Hydration of  $\alpha$ -pinene, *Helv. Chim. Acta* 1963, 46, 1089-1096.
54. Gladden, G.W., Watson, G.: Terpeneol production-the chemistry and the reactions involved, *Perfumery Essent. Oil Record* 1964, 55(11), 793-804.
55. Bardyshev, I.I., Emelyanov, E.P., Shlyashinskii, R.G., Rysev, M.A., Martyshchenko, A.A., Yarovikova, T.F., Tupikovo, M.G.: Terpeneol, USSR. 202, 177(cl.C 10a), 14 Sep 1967, Appl. Aug. 11 1966; C.A. 69,19329k.
56. Sedel'nikov, A.I., Trofimova, N.K., Mastjukova, G.V.: Terpeneol, USSR 241,423(Cl.CO7c), 18 Apr. 1969, Appl. 10 May 1967; C.A. 71,81577j.
57. Bardyshev, I.I., Sedel'nikov, A.I., Tikhonova, T.S.: Transformations of  $\alpha$ -pinene under the action of aqueous solutions of sulfuric acid, *Vestsi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Navuk* 1975, (1), pp.66-70; C.A. 83,97583s,
58. Whittaker, D., Williams, C.M.: Rearrangement of pinane derivatives. I. Products of acid-catalyzed hydration of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, *J. Chem. Soc. B*, 1971, (4), 668-677.
59. Bukala, M., Burazyk, B., Chlebicki, J., Kucharski, S., Rulinska, J.: Preparation of terpene compounds used in flotation. I. Influence of various parameters on the yield of  $\alpha$ -pinene hydration products, *Chem. Stosowana, Ser. A* 10(2), 1966, pp.171-197; C.A. 67,38057z, 67,32796p, 67, 32797q, 70,68536e.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyör)

60. Siddiqui, M.S., Nigam, C.M., Datta, S.C.: An Improved Process for The Production of Pine Oil From Indian Turpentine Oil, *Indian Perfumer*, 1972, 16(2),11-13.
61. Matsubara, Y., Makimoto, T. , Takahashi, K.:  $\alpha$ -Terpineol, Japan. Kokai 75, 131,947(Cl.CO7c), 18 Oct. 1975, Appl. 74 39,118, 05 Apr. 1974; C.A. 84,165070.
62. Kasano, M., Sakai, Y., Yokoi, K., Matsubara, Y., Yoshimura, C.: Anodic oxidation of 2-pinene, 2(10)-pinene and 1,8-p-menthadiene, *Kinki Daigaku Rikogakubu Kenkyu Hokoku*, 1977, (12), 93-97; C.A. 87,184699k.
63. Bardyshev, I.I., Manukov, E.N., Chuiko, V.A.: Chemical reactions of pinenes in the presence of salicylic acid, *Vestsi Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Navuk*, 1977, (6),87-94; C.A. 88,170301h.
64. Martinez, F., Mateluna, J.: Effects of hydroxyl groups on the hydration of terpenes in an acid medium, *Bol. Soc. Quim. Peru*, 1984, 50(3), 237-241, C.A. 104,186653j.
65. Matsumoto, T.: Organic reactions with an ion exchange resin, *J. Pharm. Soc. Japan* , 1949, 69, 192-194; C.A. 44,1443a.
66. Gulati, K.C., Dewan, R.S., Handa, S.K.: Terpene alcohol, *Indian* 113, 193, 27 Jul. 1970, Appl. 16 Nov 1967; C.A. 76,34431a.
67. Matsubara, Y., Tanaka, K., Itsuki, K.: Hydration of bicyclic terpene hydrocarbon with cation exchange resin, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* 1973, 31(10), 835-838; C.A. 80,83263p.
68. Matsubara, Y., Fujiwara, T., Tanaka, K.: Hydration of terpenes. II. Hydration of various terpene hydrocarbons and alcohols with a cation exchange resin, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 1973, 31(11), 924-927; C.A. 81,37653p.
69. Matsubara, Y., Tanaka, K., Imashiro, H., Kenbou, M.: Hydration reaction of terpenes. III. Hydration of bicyclic terpene hydrocarbons with cation exchange resin. II., *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 1974, 32(6), 457-459; C.A. 82,43611.



## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

70. Matsubara, Y., Tanaka, K., Urata, M., Fukunaga, T., Kuwata, M., Takashi, K.: Hydration of terpenes. VI. Novel synthesis of optically active  $\alpha$ -terpineol and 2,6-dimethyl-7-octen-2-ol, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1975, (5), 855-858; C.A. 84,180398b.
71. Kikuchi, N., Saito, T., Koto, M., Sugano, Y.: Terpeneol, Japan. Kokai 7834,748(Cl.CO7c 33/05), 31 Mar 1978, Appl. 76/110, 267, 14 Sep 1976; C.A. 89,197755s.
72. Nomura, M., Fujihara, Y.: Novel dehydrations and dehydrogenations of terpinhydrates (1,8 and 1,4-terpin), *Nippon Nokei Kagaku Kaishi*, 1983, 57(2), 139-142, C.A; 99,22711d.
73. Nomura, M., Fujihara, Y.: Hydration of various bicyclic monoterpene hydrocarbons with chlorinated aceticacids in the presence of synthetic zeolites, *Yukagaku*, 1983, 32(4), 234-236; C.A. 99,53990.
74. Nomura, M., Fujihara, Y.: Studies on the hydration of terpenes with monocarboxylic acids in the presence of synthetic zeolites. III. Hydration of monocyclic and bicyclic terpene hydrocarbons with formicacid in the presence of synthetic zeolites, *Kinki Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, 1985, 19, 1-5; C.A. 107,40092r.
75. Chaves das Neves, H.J., Vital, J.S.: Hydration, isomerization of  $\alpha$ -pinene catalyzed by ion permuted cation resins. Effect of the degree of hydration of the solvent on reaction rate and product distribution, *Rev. Port. Quim.*, 1984, 26(3-4), 183-196.
76. Hu, M.: Preparation of terpeneol with ion exchange resin catalytic method, *Huaxue Shijie*, 1987, 28(6), 249-252; C.A. 107,237033d.
77. Bannore, S.N., Nigam, S.C., Subbarao, H.N., Dev, S.: Improvements in or relating to a process for the preparation of terpenic alcohols from terpenic olefins, Indian Patent, 154860, 1984.
78. Massie, S.N., Bloch, H.: Ethers, U.S. 3,821,315(Cl. 260/612D;CO7c), 28 Jun 1974, Appl. 228,352, 22 Feb 1972, 4pp.
79. Hoffmann, W.: Hydroxycitronellol, Ger. Offen. 2,755,945 (Cl. CO7c 31/20), 21 Jun 1979, Appl. 15 Dec 1977, 8pp.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

80. Yang, C.: Industrial production of terpineol, *Hua Hsüeh Shih Chieh* 1958, 13, 126-127; C.A. 55,19135a.
81. Kullaj, S.: Effect of dilution of sulfuricacid, phosphoricacid and oxalicacid on the production of  $\alpha$ -terpineol from terpinhydrate, *Bul. Shkencave Nat.* 1983, 37(2), 73-77; C.A. 103,22793h.
82. Bibicheva, A.I., Golovina, Z.P., Kudryavtseva, G.P., Zakrzhevskaya, N.F. : Seperation of crystalline  $\alpha$ -terpineol; *Bul. Shkenceve Nat.* 1983, 37(2), 73-77.C.A. 104,95256r.
83. Golovina, Z. P., Bibicheva, A.I., Kudryavtseva, G.P.: Prufication of  $\alpha$ -terpineol resulting from hydration of  $\alpha$ -pinene, USSR SU 1,066,981 (Cl.CO7c"/(18), 15 Jan 1984, Appl. 3,372, 106, 30 Dec 1981; C.A. 100,192113s.
84. Auterhoff, H., Bertram, H.: Color reactions via cyclopentenylcations, *Arch. Pharm.* 1974, 307(10), 742-747; C.A. 81,180994f.
85. Korschake, E., Ziegler, E., Hefendehh, F.W.: Quantitative determination of alcohols in essential oils, *Flavour Fragrance J.* 1989, 4(4), 233-234; C.A. 112,124902w.
86. Stahl, E.: Thin-Layer Chromatography 2nd. Ed., Tokyo, Toppan Company Ltd., 1969, 216-229.
87. Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemists, Williams, S., (Ed.), 14th. Ed., Assuciation of Official Analytical Chemists, Inc., Virginiana, 1984.
88. The United States Pharmacopeia (USP XX), Mach Printing Co. Easton, Pa. 1980.
89. British Pharmacopeia, Vol. II, The University Printing House, Cambridge, England, 1980.

## ÖZGEÇMİŞ

T.C. vatandaşı olan Kadriye (BADAĞBAŞ) BENKLİ 1966 yılında Eskişehir'de doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Eskişehir'de tamamladıktan sonra 1987 yılında Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nden mezun oldu. Aynı yıl Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir. Yabancı dili İngilizcedir.



**T. C.**  
**Yükseköğretim Kurulu**  
**Dokümantasyon Merkezi**