

Die Zusammensetzung der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte*

W. Lange

Ordinariat für Holztechnologie – Holzchemie – der Universität Hamburg

G. Weißmann

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg

Die Zusammensetzung der Harzbalsame von *Pinus sylvestris* L. verschiedener Herkünfte aus Mitteleuropa, Schottland, der Türkei und Spanien wurde untersucht. Deutliche Unterschiede ließen sich nur in den Terpentinen feststellen. Terpentine aus Mitteleuropa und Schottland enthalten relativ hohe Anteile an Δ^3 -Caren. Diese Substanz ist im türkischen Öl nur in Spuren, in den spanischen Proben überhaupt nicht nachzuweisen. Dagegen ist die qualitative Zusammensetzung der Diterpenbestandteile unabhängig von der Herkunft außerordentlich gut übereinstimmend. Geringfügige quantitative Unterschiede liegen innerhalb der zu erwartenden natürlichen Streubreite.

Composition of *Pinus sylvestris* L. gum oleoresin from different sources

The composition of gum oleoresin from *P. sylvestris* L. from different sources in Central Europe, Scotland, Turkey, and Spain has been investigated. Clear differences could be found only in the terpenes. Samples from Central Europe and Scotland contain relatively high amounts of Δ^3 -carene. This compound could be identified in Turkish oils only in traces while it was not present in the Spanish terpenes. However, the qualitative composition of the diterpenes is in very good agreement regardless of the source. Small quantitative differences are within the natural variation.

1 Einleitung

Die Untersuchung der Harzbalsame einiger Kiefern der Sektion *Eupitys*, Subgenus *Diploxylon*, hat gezeigt, daß insbesondere bei den neutralen Diterpenbestandteilen der Balsame deutliche quantitative und qualitative Unterschiede in der Zusammensetzung festzustellen sind (Weißmann, Lange 1987; Lange, Weißmann 1987 a, b; Weißmann, Lange 1988). Die Zusammensetzung der Harzsäuren ist dagegen in der Regel viel einheitlicher und deshalb für chemotaxonomische Untersuchungen wenig geeignet. Ziel der vorliegenden Arbeit war die vergleichende Untersuchung der Harzbalsame von *P. sylvestris* verschiedener Herkünfte, wobei die Terpeninbestandteile einbezogen wurden. Das riesige Verbreitungsgebiet der *P. sylvestris* läßt die Existenz verschiedener Provenienzen oder Varietäten erwarten, die sich möglicherweise durch die chemische Zusammensetzung der Harzbalsame nachweisen lassen.

2 Zur Variabilität der Monoterpenkohlenwasserstoffe von Harzbalsamen

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, das Vorhandensein von Provenienzen oder Varietäten durch die Analyse der Terpentine von *P. sylvestris* verschiedener Herkünfte zu belegen. Zahlreiche Untersuchungen, die vornehmlich von sowjetischen Arbeitsgruppen durchgeführt wurden, haben aber keine eindeutigen Ergebnisse erbracht. Die Zusammensetzung diverser Terpentine der *P. sylvestris* unterliegt besonders auch im Hinblick auf die Anteile der Hauptbestandteile (α - und β -Pinen, Δ^3 -Caren) großen Schwankungen. Bardyshev et al. (1969) unterscheiden auf dem Gebiet der UdSSR aufgrund der Zusammensetzung der Terpentine mindestens sechs Formen der *P. sylvestris*. Chudnyi und Prokazin (1973) versuchten Zusammenhänge zwischen geographischer Verbreitung und der chemischen Zusammensetzung herzustellen. Bardyshev et al. (1968 a, b) bezweifeln jedoch solche Zusammenhänge und weisen darauf hin, daß die Schwankungen in der Zusammensetzung der Öle einzelner Individuen innerhalb eines Bestandes häufig größer sind als zwischen Terpentinen aus unterschiedlichen geographischen Herkünften.

Geographische Unterschiede hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung lassen sich einigermaßen deutlich nur zwischen einigen mediterranen Verbreitungsgebieten und denen im nördlichen Eurasien aufzeigen. Hier besteht möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Waldgeschichte und der Terpeninölzusammensetzung. Da die nördliche Waldgrenze während der letzten Eiszeit etwa der Linie Loire – südlicher Alpenrand – Donau in Niederösterreich und Ungarn – bulgarische Nordgrenze – türkische Schwarzmeerküste – Kaukasusregion – entsprach (Bertsch 1940), ist das nördliche Eurasien erst in der Nacheiszeit von ihren südlichen Refugien her erneut besiedelt worden, während die heutigen mediterranen Verbreitungsgebiete einschließlich der Kaukasusregion als tertiäre Relikte angesehen werden (Mirov 1967, S. 157–261). Die Eigenschaften der Terpeninöle der Kaukasusregion weichen nun offenbar deutlicher von denen des nördlichen Eurasiens ab. Schon 1899 wurde erstmals gefunden (Lipskii 1899), daß das Terpeninöl der *P. sylvestris* dieser Region im Gegensatz zu dem des nördlichen Eurasiens polarimetrisch linksdrehend ist. Dieser Befund konnte später (Bardyshev et al. 1968 c) bestätigt werden. Das Terpeninöl der Kaukasusregion (und der Krim) von *P. sylvestris* erwies sich als linksdrehend und zeichnete sich im Gegensatz zu dem der nördlicheren Kiefern vorkommen auch

* Herrn Dr. Fernando Basurco Alcibar vom Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA) in Madrid und den Kollegen von ICONA in Valsain und Soria möchten wir auch an dieser Stelle für die Beschaffung der Harzbalsame herzlich danken

durch recht hohe Gehalte an β -Pinen und nur geringe Gehalte an Δ^3 -Caren aus. Die Autoren halten es daher für gerechtfertigt, die Kaukasuskiefern als eine Subspecies der *Pinus sylvestris* [*P. sylvestris* L. subsp. *hamata* (Steven) Fomin] anzusehen. Zu dieser Subspecies *hamata* ist wegen gleicher Eigenschaften sicherlich auch *P. sylvestris* in Nordostanatolien (Weißmann, Lange 1986) sowie nach Cherniavskii (1954) auch die bulgarische *P. sylvestris* zu rechnen. Das Terpentingöl der bulgarischen Region der *P. sylvestris* ist linksdrehend, enthält relativ viel β -Pinen und kein bzw. nur Spuren von Δ^3 -Caren (D. u. C. Ivanoff 1949; Bardyshev et al. 1970). Möglicherweise gehören die griechischen Vorkommen der *P. sylvestris* ebenfalls zur Subspecies *hamata*, da sich die Probe eines entsprechenden griechischen Terpentins ebenfalls als linksdrehend erwies (Mirov 1967, S. 260).

3 Material und Methoden

Die Harzbalsame mit Ausnahme der spanischen Proben wurden von jeweils 4...6 Bäumen aus etwa 35 Jahre alten Anbauversuchen mit Samen definierter Herkünfte (Tirol, Schottland, Neubrandenburg/DDR, Ostpreußen und Nordostanatolien) im Arboretum des Instituts für Forstgenetik in Ahrensburg bei Hamburg gewonnen. Spanische Balsamproben wurden zunächst von ca. 50 Bäumen aus Beständen in der Umgebung von Soria (ca. 200 km nordöstlich von Madrid) erhalten. Weitere Proben erhielten wir kürzlich von verschiedenen Standorten in der Sierra de Guadarrama (Monte Valsain in der Nähe von Segovia, ca. 75 km nordwestlich von Madrid). Von diesen Proben wurden nur die Terpentingöle gewonnen und in diese Untersuchung einbezogen. Aus den Harzbalsamen wurde das Terpentingöl durch Destillation mit Wasserdampf angetrieben. Der nichtflüchtige Rückstand wurde in freie Harzsäuren und neutrale Bestandteile zerlegt, von letzteren wurden die Carbonyl- und Hydroxylverbindungen abgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden gaschromatographisch und massenspektrome-

trisch untersucht. Zu Einzelheiten der Trennung und Analyse sei auf frühere Arbeiten verwiesen (Weißmann, Lange 1987; Lange, Weißmann 1987b).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Terpentingöle

Die chemische Zusammensetzung der Terpentingöle ist Tabelle 1 zu entnehmen. Gemeinsam ist den mitteleuropäischen Proben und dem Terpentingöl der schottischen Herkunft ein relativ hoher Anteil an Δ^3 -Caren, der bei dem Neubrandenburger Öl fast 50% ausmacht. Die Δ^3 -carenreichen Proben haben außerdem relativ hohe Gehalte an Terpinolen. Auf diesen Zusammenhang weist Hiltunen (1975) bei der Untersuchung von Nadelölen der *P. sylvestris* bereits hin und nimmt an, daß sich eine hypothetische instabile Vorstufe entweder unter Bildung von Δ^3 -Caren oder von Terpinolen stabilisiert. Der β -Pinengehalt dieser Terpentingöle schwankt zwischen 1% (Ostpreußen) und fast 25% (Schottland), der α -Pinengehalt zwischen ca. 25 und 73%. Demgegenüber konnte in den Proben aus der Türkei und aus Spanien praktisch kein Δ^3 -Caren nachgewiesen werden. Das türkische Terpentingöl mit einem β -Pinengehalt von fast 50% erwies sich als linksdrehend ($[\alpha]_D^{20} = -10,4^\circ$) und entspricht damit dem der von Bardyshev et al. (1968c) ausgegrenzten Subspecies *hamata*. Die spanischen Proben stammen offensichtlich ebenfalls von tertiären Reliktstandorten, enthalten überwiegend α -Pinen und sind rechtsdrehend. Für die Mischprobe aus Soria ermittelten wir $[\alpha]_D^{20} = +7,1^\circ$, zwei Proben aus der Sierra de Guadarrama hatten einen Drehwert von $+26,2^\circ$ (Barracón) bzw. $+11,1^\circ$ (Vaquerizas Altas).

Bei den in unterschiedlichen Mengen festgestellten höhersiedenden Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, die bei der Wasserdampfdestillation nur teilweise abgetrieben werden konnten. Ein Teil dieser Verbindungen taucht in der Fraktion der „üb-

Tabelle 1. Zusammensetzung der Terpentingöle aus Harzbalsamen von *P. sylvestris*

Verbindung	Rel. Retentionszeit	Tirol	Türkei	Ostpreußen	Schottland	DDR	Spanien		
							Soria	Barracón	Vaquerizas Altas
%									
Tricyclen	0,925	0,15	0,05	0,1	0,1	0,05	0,2	0,2	0,2
Unbekannte Substanz	0,946	+	—	0,1	0,05	0,1	—	—	—
α -Pinen	1,000	72,3	46,7	57,1	46,6	25,5	72,0	93,9	79,0
Camphen	1,074	0,8	0,6	0,5	0,5	0,3	0,9	1,0	0,9
Unbekannte Substanz	1,103	—	—	—	—	—	+	0,15	0,1
Sabinen	1,235	0,2	+	0,9	0,6	1,2	—	—	—
β -Pinen	1,271	16,6	48,2	1,0	24,4	14,3	24,6	1,5	16,1
Myrcen	1,356	0,5	0,8	1,3	1,0	1,5	0,4	0,2	0,1
α -Phellandren (?)	1,491	+	+	0,05	0,05	0,1	+	+	+
Δ^3 -Caren	1,557	7,2	+	33,5	22,8	49,5	—	—	—
α -Terpinen (?)	1,603	+	—	0,1	0,05	0,2	—	+	+
p-Cymol	1,694	+	—	0,05	0,05	0,1	+	+	+
Limonen	1,730	0,7	2,2	1,0	0,9	0,8	0,5	} 0,6	0,8
β -Phellandren	1,730	0,4	1,1	0,7	0,6	0,7	0,5		
γ -Terpinen (?)	2,099	0,5	—	0,3	0,2	0,4	—	0,05	+
Terpinolen	2,549	0,6	0,1	2,5	1,7	4,5	0,1	0,1	0,1
Höhersiedende Verbindungen	—	0,5	0,25	0,8	0,5	0,75	0,8	2,2	2,7

Säule: DB-5, T : 65 °C, 15 min konst., 4°/min bis 145 °C; R_f (α -Pinen): 5,27 min
+ = Spuren

Tabelle 2. Zusammensetzung der Säuren aus Harzbalsamen von *P. sylvestris*

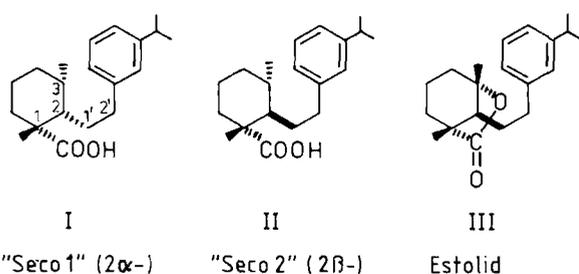
Methylester von	Rel. Retentionszeit	%					
		Tirol	Türkei	Ostpreußen	Schottland	DDR	Spanien (Soria)
„Seco 1“ (I)	0,91	0,5	0,4	0,4	0,7	0,4	0,5
„Seco 2“ (II)	0,93	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3
Pimarsäure	1,00	9,1	9,6	9,9	11,4	7,9	8,0
Sandaracopimarsäure	1,02	1,5	1,7	1,6	1,6	1,5	1,7
Isopimarsäure	1,08	1,5	2,4	4,3	2,2	1,8	3,0
Palustrin-/Laevopimarsäure	1,10	50,3	52,9	49,4	50,4	55,9	44,1
Dehydroabietinsäure	1,14	10,2	7,3	7,9	8,6	6,8	10,5
Abietinsäure	1,20	12,1	9,6	10,8	8,1	10,3	10,0
Neoabietinsäure	1,28	12,1	11,8	12,2	12,7	12,6	13,3
Nicht identifiziert	1,35	1,4	1,3	1,7	1,4	0,9	2,5
Nicht identifiziert	1,44	0,6	0,6	0,4	0,5	0,2	0,7
Summe der Verbindungen vom Pimaran/Isopimarantyp		12,1	13,7	15,8	15,2	11,1	12,7
Summe der Verbindungen vom Abietantyp		84,7	81,6	80,4	79,7	85,6	77,9

Säule: DB-5, 30 m; T: 150–250 °C; 2,5°/min; R_f (Pimarsäuremethylester): 23,3 min

rigen Neutralteile“ auf. Durch GC/MS konnte Longifolen als Hauptbestandteil neben Bisabolen identifiziert werden. Es liegen aber mehrere andere Kohlenwasserstoffe vor.

4.2 Harzsäuren

Die Hauptbestandteile der Säurefraktion sind die üblichen tricyclischen Diterpensäuren vom Pimar-/Isopimar- bzw. Abietintyp (Tabelle 2). Daneben konnten zwei Secodehydroabietinsäuren durch Vergleich der Massenspektren mit entsprechenden Literaturangaben (Ekman 1979) nachgewiesen werden. Bei diesen beiden Säuren handelt es sich um 2α -[2'(m-isopropylphenyl)-ethyl]- $1\beta,3\alpha$ -dimethylcyclohexancarbonsäure (Seco 1, I) bzw. um die entsprechende 2β -Verbindung (Seco 2, II). Beide Verbindungen wurden von Takeda et al. (1968, 1969) als Produkte der basenkatalysierten thermischen Umlagerung von Methyl- und von Natriumlaevopimarat bei einer Temperatur von 200 °C erhalten und von Mayr et al. (1982) auch in einem österreichischen Tallharz, nicht hingegen jedoch in einem polnischen Balsamkolphonium nachgewiesen. Mayr u. Mitarb. vermuteten daher, daß es sich bei den im Tallharz nachgewiesenen Seco-Säuren um Artefakte der Tallödestillation handele. Bei der von uns praktizierten schonenden Abtrennung der Harzsäuren ist jedoch eine Artefaktbildung nicht zu erwarten. Die Secodehydroabietinsäuren sind also als natürliche Säurebestandteile im Balsam von *P. sylvestris* zu betrachten. Eine weitere, von einer Secodehydroabietinsäure ableitbare Verbindung ist das in der Fraktion der übrigen Neutralteile in geringen Mengen enthaltene Estolid (III). Diese Verbindung wurde auch im Balsam von *P. pinaster* gefunden (Lange, Weißmann 1987 b) und wurde früher bereits aus dem Tallöl verschiedener Kiefernarten isoliert (Conner, Rowe 1977).



4.3 Carbonylverbindungen

Die mit Girardreagenz T aus den neutralen Bestandteilen der Harzbalsame abtrennbaren Carbonylverbindungen bestehen im wesentlichen aus normalen, tricyclischen Harzaldehyden. Im Gegensatz zu den Harzsäuren überwiegen hier wie auch bei den später zu besprechenden Harzalkoholen Verbindungen vom Pimar-/Isopimarantyp (Tabelle 3). Pimaral ist mit über 50% in allen Herkünften die wichtigste Substanz. Neben den Harzaldehyden liegen nur zwei unbekannte Carbonylverbindungen vor. Die massenspektrometrische Untersuchung deutet bei der zweiten (R_f 1,57, Tabelle 3) auf einen Nor-Ketosäuremethylester ($M^+ = 314$). Bisher ist es uns nicht gelungen, die Verbindung zu isolieren. Interessant ist auch hier, daß die unbekanntesten Verbindungen in allen *Sylvestris*-Herkünften nachzuweisen sind.

4.4 Hydroxyverbindungen

Primäre und sekundäre Alkohole lassen sich aus den Neutralteilen der Balsame durch Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin in die alkalilöslichen Phthalsäurehalbester überführen und so von den übrigen Neutralteilen abtrennen. Die primären Harzalkohole bilden den Hauptteil dieser Fraktion (Tabelle 4). Es treten jedoch mehrere nicht identifizierte Verbindungen auf. Bei einem in etwas größerer Menge vorliegenden sekundären Alkohol (R_f 0,91) muß es sich um 3β -Hydroxypimara-8(14),15dien oder um die entsprechende Isopimarverbindung handeln, zwischen denen nach dem Massenspektrum nicht unterschieden werden kann (Lange, Weißmann 1987).

4.5 Übrige Neutralteile

Die nach Abtrennung der Carbonyl- und Hydroxyverbindungen verbleibenden Neutralteile stellen ein sehr komplexes Gemisch dar. Durch gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen lassen sich mit steigendem Retentionsvolumen auf der unpolaren Quarz-Kapillarsäule (DB-5, J&W Scientific) drei Bereiche definieren. Im ersten Bereich mit relativen Retentionsvolumen zwischen 0,8

Tabelle 3. Zusammensetzung der Carbonylfractionen aus Harzbalsamen von *P. sylvestris*

Verbindung	Rel. Retentionszeit	Tirol	Türkei	Ostpreußen	Schottland	DDR	Spanien (Soria)
		%					
Pimaral	1,00	50	52	62	54	53	50
Sandaracopimaral	1,03	1	1	1	1	1	1
Isopimaral	1,10	5	10	9	6	7	11
Palustral	1,12	3	4	3	2	6	6
Dehydroabietal	1,18	5	3	2	4	5	4
Abietal	1,25	17	16	12	15	20	12
Neoabietal	1,37	2	2	2	2	2	2
Nicht identifiziert	1,46	1	1	1	2	1	2
Nicht identifiziert (nor-Ketoester?)	1,57	5	5	4	5	3	5
Summe der Verbindungen vom Pimaran/Isopimarantyp		56	63	62	61	61	62
Summe der Verbindungen vom Abietantyp		27	25	19	23	33	24

GC-Bedingungen s. Tabelle 2; R_t (Pimaral): 20,7 min**Tabelle 4.** Zusammensetzung der Hydroxylfractionen aus Harzbalsamen von *P. sylvestris*

Verbindung	Rel. Retentionszeit	Tirol	Türkei	Ostpreußen	Schottland	DDR	Spanien (Soria)
		%					
Nicht identifiziert ($M = 288$)	0,89	1	1	1	1	1	1
Nicht identifiziert ($M = 288$)	0,90	2	1	2	1	2	1
3 β -Hydroxysandaracopimara-/pimara-8(14),15-dien	0,91	4	3	3	5	4	3
Pimara-8,15-dien-18-ol	0,99	3	1	3	2	4	1
Pimara-8(14),15-dien-18-ol (Pimarol)	1,00	49	45	40	48	53	33
Sandaracopimarol	1,05	1	1	1	2	1	1
Isopimarol	1,09	4	5	3	4	6	6
Palustrol	1,11	2	3	3	2	2	3
Nicht identifiziert	1,14	1	1	1	1	1	2
Dehydroabietol	1,17	3	2	3	2	1	3
Abietol	1,22	12	13	13	9	8	9
Nicht identifiziert	1,23	2	1	3	2	3	1
Nicht identifiziert	1,25	+	1	1	1	1	2
Neoabietol	1,32	3	4	4	3	3	4
Nicht identifiziert	1,38	2	3	3	3	1	4
Summe der Verbindungen vom Pimaran/Isopimarantyp		61	55	49	61	68	44
Summe der Verbindungen vom Abietantyp		20	22	23	16	14	19

GC-Bedingungen s. Tabelle 2; R_t (Pimarol): 23,1 min; + = Menge unter 0,5%

und 1,35 (bezogen auf Pimaradien) liegen Diterpenkohlenwasserstoffe und Oxide vor. Im zweiten Bereich (R_t 1,35...1,70) sind tertiäre Diterpenalkohole (M^+ 288; 290) nachzuweisen, während im letzten Bereich hauptsächlich Harzsäuremethylester auftreten. Auf die hier ebenfalls noch vorhandenen Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe (R_t unter 0,8) wurde bereits bei der Diskussion der Terpentinöle hingewiesen. Bei den quantitativen Berechnungen wurden die Sesquiterpene nicht berücksichtigt.

Insgesamt konnten nur wenige Verbindungen identifiziert werden (Tabelle 5). Im ersten Bereich liegen u. a. Pimaradien und Isopimaradien neben Manoyl- bzw. Epimanoyloxid vor. Im Bereich der Ester wurden Abietin- und Dehydroabietinsäuremethylester identifiziert sowie das eingangs erwähnte Lacton der Secondehydroabietinsäure (III).

5 Schlussfolgerungen

Bei der Bewertung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse muß zwischen den Terpentinölen und den Diterpenbestandteilen der Harzbalsame unterschieden werden. Aufgrund der Terpentinölzusammensetzung lassen sich die von uns untersuchten Herkünfte in zwei Gruppen einteilen. Während die mitteleuropäischen und die schottischen Terpentine relativ hohe Anteile von Δ^3 -Caren aufweisen, ist diese Verbindung im türkischen Öl in Spuren, in den spanischen Proben überhaupt nicht vorhanden. Es wäre sicher interessant, weitere Terpentinöle von der iberischen Halbinsel (Sierra Nevada, Cordillera Cantabrica, Pyrenäen) zu überprüfen. Möglicherweise ließe sich eine carenfreie Subspecies „iberica“ ausgrenzen.

Tabelle 5. Zusammensetzung der übrigen Neutralteile aus Harzbalsamen von *P. sylvestris*

Verbindung	Rel. Retentionszeit	Tirol	Türkei	Ostpreußen	Schottland	DDR	Spanien (Soria)
		%					
Kohlenwasserstoffe, Oxide	0,80–1,35	12	22	36	35	29	22
Ident. Verbindungen:							
Pimaradien	1,00	4	5	8	5	5	3
Isopimaradien	1,10	1	1	3	2	1	1
Manoyloxid/Epimanoyloxid	1,18	2	4	5	5	4	3
Tertiäre Alkohole	1,35–1,70	14	5	6	11	7	5
Ident. Verbindungen:	–	–	–	–	–	–	–
Harzsäuremethylester	1,70–2,70	74	73	58	55	64	73
Ident. Verbindungen:							
Estolid (III)	1,87	3	2	3	4	2	1
Dehydroabietat	1,94	11	6	6	8	7	9
Abietat	2,05	18	6	4	4	4	5

GC-Bedingungen s. Tabelle 2; R_f (Pimaradien): 11,9 min

Demgegenüber stimmt die Zusammensetzung der Diterpene aus den Balsamen der verschiedenen Herkünfte außerordentlich gut überein. Geringfügige quantitative Unterschiede bei den einzelnen Verbindungen liegen innerhalb der zu erwartenden natürlichen Streubreite. Die Übereinstimmung gilt auch für einige ungewöhnliche Diterpenkomponenten, wie etwa die Secodehydroabietinsäuren in der Harzsäurefraktion, den noch nicht identifizierten Ketoester in der Carbonylfraktion, verschiedene Alkohole und auch das Lacton der Secodehydroabietinsäure, die in allen Harzmustern nachzuweisen sind und offensichtlich charakteristische Merkmale der Species *Sylvestris* darstellen.

6 Literatur

- Bardyshev, I.I.; Zen'ko, R.I.; Gorbacheva, I.V.; Prokazin, E.P.; Chudnyi, A.V.; Kulikov, V.I. 1968 a: Chemical composition of turpentine oil as a characteristic of the biological forms of Scotch pine (*Pinus sylvestris*). Dokl. Akad. Nauk Beloruss. SSR 12:(3):244–46
- Bardyshev, I.I.; Zen'ko, R.I.; Gorbacheva, I.V.; Prokazin, E.P.; Chudnyi, A.V.; Vasil'kova, G.I. 1968 b: Chemical composition of gum and wood turpentines from individual specimens of Scotch pine growing in various regions of the USSR. Vestsi Akad. Navuk Beloruss. SSR, Ser. Khim. Navuk (5):107–10
- Bardyshev, I.I.; Zen'ko, R.I.; Bulgakov, A.N.; Gorbacheva, I.V.; Pertsovskii, A.L.; Kazushchik, V.G.; Vasil'kova, G.I.; Karachun, T.P. 1968 c: The properties and chemical composition of turpentine oil as a characteristic of the biological forms of Scotch (Steven.) Fomin. Lesnoi Zh. 11:(6):98–101
- Bardyshev, I.I.; Zen'ko, R.I.; Gorbacheva, I.V.; Vasil'kova, G.I.; Karachun, T.P. 1969: Properties and composition of turpentines separated from oleoresin of Scotch pines growing in various regions of the Soviet Union. Gidroliz. Lesokhim. Prom. 22:(7):17–18
- Bardyshev, I.I.; Papanov, G.Ya.; Pertsovskii, A.L. 1970: Chemical composition of the oleoresin from Scotch pine and Austrian pine growing in Bulgaria. Dokl. Akad. Nauk Beloruss. SSR 14:(6):539–40
- Bertsch, K. 1940: Geschichte des deutschen Waldes. Jena: G. Fischer Verlag
- Cherniavskii, P. 1954: Beliiat bor v Bulgariia (*Pinus hamata* in Bulgaria) Gorsko Stopanstvo 10, 257–62. zit. nach: Mirov, N.T. 1967: The genus *pinus*. S. 552. New York: Ronald Press Co.
- Conner, A.H.; Rowe, J.W. 1977: New neutral diterpenes from southern pine tall oil. Phytochem. 16:1777–1781
- Chudnyi, A.V.; Prokazin, E.P. 1973: Geografische Variation der Zusammensetzung von Terpentinölen von *Pinus sylvestris* auf dem Territorium der UdSSR. Rasitel'nye Resursy 9:494–503
- Ekman, R. 1979: Modified resin acids in the reaction zone of fomes annosus-affected sapwood of Norway spruce. Acta Acad. Abo.. Ser. B 39, No. 6
- Hiltunen, R. 1975: Variation and inheritance of some monoterpenes in *Pinus sylvestris*. Planta med. 28:313–325
- Ivanoff, D.; Ivanoff, C. 1949: C.R. Acad. bulg. Sci. 2, 41, zit. nach Gildemeister, E., Hoffmann, F. 1956: Die ätherischen Öle, Bd. IV, S. 82. Berlin (Ost): Akademie-Verlag
- Lange, W.; Weißmann, G. 1987 a: Untersuchung des Harzbalsams von *Pinus tonkinensis* aus Hainan. Holz Roh- Werkstoff 45:285–288
- Lange, W.; Weißmann, G. 1987 b: Zusammensetzung der Neutralteile des Balsamkolophoniums von *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra austriaca* Endl. und *Pinus pinaster* Ait. Holz Roh- Werkstoff 45:345–349
- Lipskii, V.I. 1899: Flora Kavkaza. Trudy Tiflis Bot. Sad. 4, 1–584. Zit. nach Mirov, N.T. 1967: The genus *pinus*. S. 260. New York: Ronald Press Co.
- Mayr, M.; Lorbeer, E.; Kratzl, K. 1982: Gas chromatographic separation of diterpene acids on glass capillary columns of different polarity. J. Am. Oil Chem. Soc. 59:52–57
- Mirov, N.T. 1967: The genus *pinus*. New York: Ronald Press.
- Takeda, H.; Schuller, W.H.; Lawrence, R.V. 1968: New ring-opening in methyl levopimarate. J. Org. Chem. 33:3718–3722
- Takeda, H.; Schuller, W.H.; Lawrence, R.V. 1969: New ring-opening of salts of levopimaric acid. J. Org. Chem. 34:1459–1460
- Weißmann, G.; Lange, W. 1986: Monoterpene aus *P. sylvestris*-Harzbalsam. Holz Roh- Werkstoff 44:426
- Weißmann, G.; Lange, W. 1987: Die Zusammensetzung der Neutralteile des Balsamkolophoniums von *Pinus massoniana* Lamb, *Pinus merkusii* Jungh. und *Pinus luchuensis* Mayr. Holzforschung 41:147–154
- Weißmann, G.; Lange, W. 1988: Investigation of Oleoresin of *Pinus tabulaeformis* Carr. Chem. and Ind. of For. Prod. (Nanking) 8: (im Druck)