

# Das ätherische Öl aus Blüten von *Artemisia vulgaris* L.

On the Essential Oil Components from Blossoms of *Artemisia vulgaris* L.

Karl Michaelis und Otto Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Hubert Paulini, Robert Zintl und Karl Knobloch

Institut für Botanik und Pharmazeutische Biologie und Aromagarten mit Adalbert-Raps-Garten der Universität Erlangen-Nürnberg, Schloßgarten 4, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. 37c, 152–158 (1982); received December 11, 1981

Essential Oil, *Artemisia vulgaris* L., Terpenes, GC-MS Data, GC-Retention Data

By use of GC and GC-MS analysis more than 70 compounds, mainly mono- and sesquiterpenes, were structurally identified from the essential oil from blossoms of *Artemisia vulgaris* L. A distinct seasonal dependence of oil production was observed.

## Einleitung

Der Gewöhnliche Beifuß, *Artemisia vulgaris* L., ist die häufigste heimische Art der Gattung Artemisia. Er erreicht eine Höhe zwischen 30 und 150 cm; unter günstigen Bedingungen kann die Staude sogar übermannshoch werden. Kennzeichnend für *A. vulgaris* sind die oft rot überlaufenen Stengel und die zwei-farbigen – oben grünen und unten weißlichgrauen – Blätter. Sie sind ein- bis zweifach fiederteilig und zwischen 4 und 12 cm lang. Im Sommer und im frühen Herbst blüht *A. vulgaris* mit gelb- und rotbraunen Blüten, die in rispig angeordneten, länglichen Blütenköpfchen stehen. Die zahlreichen Etagendrüsenschuppen sind in den Hüllkelchblättern und in der Blütenkronröhre lokalisiert, weshalb vor allem die Blütenstände als Gewürz verwendet werden [1, 2].

Der Gewöhnliche Beifuß findet sich häufig in staudenreichen Unkrautfluren, auf Schuttplätzen, in Gebüschen, an Flußufern und an Wegrändern. Er gedeiht auf nährstoffreichen Sand-, Kies- und Lehmböden. Die ursprüngliche Heimat von *A. vulgaris* sind wahrscheinlich die Steppen Nord- und Mitteleuropas. Inzwischen ist die Pflanze jedoch fast über die ganze Erde verschleppt [2, 3].

## Material und Methoden

### Biologisches Material

Das für die Untersuchung verwendete Blütenmaterial von *Artemisia vulgaris* L. wurde mit dem Einsetzen der Blütezeit im Juli 1980 im Aromagarten der Universität Erlangen geerntet. Die Ernte erfolgte in der Regel in 7- bis 8-tägigen Zeitintervallen bis in den Oktober 1980 hinein. Das frische Kraut wurde jeweils von verschiedenen Pflanzen in der Zeit zwischen 13–15 Uhr genommen. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wurden die Blütenkörbchen von Stengeln und Blättern getrennt.

### Ölgewinnung und Gehaltsbestimmung

Die Gewinnung des ätherischen Öls und die quantitative Bestimmung des Ölgehalts erfolgte wie unter [4] beschrieben.

### Gaschromatographische Bestimmung

Die gaschromatographische Identifizierung der Komponenten des ätherischen Öls aus *A. vulgaris* erfolgte durch Cochromatographie mit authentischen Verbindungen, durch Bestimmung der Retentionsindizes und durch Vergleich der Retentionsdaten mit solchen aus der Literatur.

a) Perkin-Elmer Sigma 1, FID, 17 m WCOT Glaskapillare SE 30, 0.3 mm ID, 9 psiq N<sub>2</sub>, Probenaufgabe mit Split, Temp. progr. 10 min 75°, 75–220, 3°/min, 220° hold.

---

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Knobloch oder Dr. O. Vostrowsky.

0341-0382/82/0300-0152 \$ 01.30/0

b) Packard 427, FID, 2 m Glassäule, 3 mm ID, 5% OV 17 und 5% Silar 10C auf Chromosorb, 20 ml N<sub>2</sub>/min, temperaturprogrammiert.

#### Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die Analysen mittels GCMS-Kombination erfolgten durch Vergleich der Retentionszeiten und der Spektren mit denen authentischer Proben sowie durch Vergleich mit Spektren aus der Literatur [5] bzw. aus früheren Arbeiten [4, 6]. Zur Aufnahme diente das Quadrupolspektrometer Finnigan 3200E mit Datensystem 6000. Als Trennsäule wurde eine WCOT Glaskapillare SE 30 (29 m × 0.3 mm) verwendet, 2 ml He/min, Allglas Interface zur Kopplung, 70 eV-Spektren mit 2–4 sec/scan.

#### Vergleichssubstanzen

Eine Vielzahl der für Vergleichszwecke benötigten Proben wurde uns von Herrn R. Hopp, Haarmann + Reimer GmbH, Holzminden, Herrn D. de Rijke, Naarden International B.V., Naarden-Bussum, Herrn E. Klein, Dragoco, Holzminden, sowie von Herrn E. Ziegler, Aromachemie, Aufseß, zur Verfügung gestellt.

Die Synthese der Acetate erfolgte durch Acetylierung der entsprechenden Alkohole mittels Acetanhydrid/Pyridin bzw. Acetanhydrid/Dimethylaminopyridin [7], (*E*)-Ocimen entsteht u. a. durch Dehydratisierung von Linalool mittels KHSO<sub>4</sub> [8]. Fichtennadelöl wurde zum Nachweis von Bornylacetat verwendet, da es die Hauptkomponente dieses Öls darstellt [9].

#### Ergebnisse und Diskussion

##### Abhängigkeit des Ölgehalts von der Vegetationsperiode

Die quantitative Auswertung des Öls der getrockneten Gewürzproben aus der Vegetationsperiode 1980 ergab für Anfang August ein kurzezeitiges Maximum des Gehalts an ätherischem Öl, während in der Folgezeit bis Anfang Oktober ein ständiges Absinken des Ölgehalts zu beobachten war. Anstieg und Maximum der Bildung des ätherischen Öls lagen hierbei vor Blühbeginn, während mit der Blüte bzw. in späteren Stadien zunächst eine rapide, in der Folge eine allmähliche Abnahme des Ölgehalts zu verzeichnen war (Abb. 1).

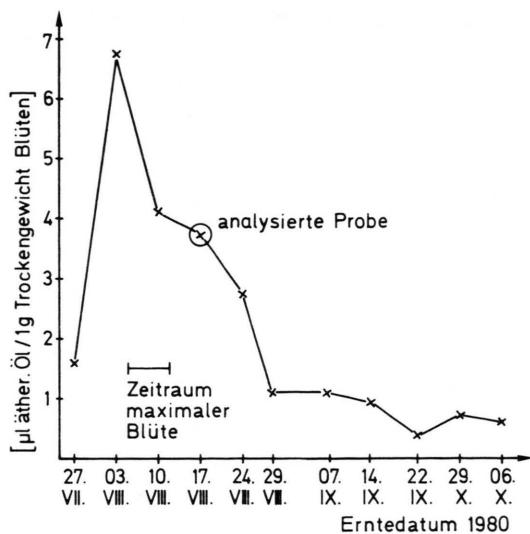


Abb. 1. Jahreszeitliche Abhängigkeit des Gehalts an ätherischem Öl aus den Blütenkörbchen von *Artemisia vulgaris* L.

Die Beschränkung der Analytik auf das Öl aus den Blüten von *Artemisia vulgaris* ergab sich aus gaschromatographischen Voruntersuchungen; diese zeigten das Vorhandensein eines wesentlich komplexeren Ölgemisches in den Blüten, während das Öl aus den Blättern der gleichen Pflanzen weniger komplex zusammengesetzt und damit weniger interessant schien.

##### Die Komponenten des ätherischen Öls

Die gaschromatographische und massenspektroskopische Analyse des Öls aus den Blütenständen von *A. vulgaris* (Erntezeitpunkt 17. 8. 80) ergab eine Vielzahl von terpenoiden Komponenten und Aromastoffen. Als Hauptmengen konnten wir die Monoterpenkohlenwasserstoffe Sabinen (4, 15,88%) und Myrcen (7, 13,67%), und den Monoterpenäther 1,8-Cinneol (11, 9,75%) identifizieren. In der Monoterpen-Kohlenwasserstofffraktion fanden wir ferner  $\alpha$ -Thujen (1),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen (2 und 5), Camphen (3),  $\alpha$ -Phellandren (8),  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen (9 und 16), Limonen (12), (*Z*)- und (*E*)-Ocimen (13 und 14) und Terpinolen (19) (Abb. 2 zeigt das Chromatogramm des Öls, Tab. I die prozentuale Zusammensetzung und die Identifizierungsmethode). Auffällig war dabei die Elutions-Reihenfolge von Limonen (12), (*Z*)-Ocimen (13) und (*E*)-Ocimen (14), deren von uns mit 1036,2, 1029,7 und 1042,5 bestimmte Kovats-In-

Tab. I. Identifizierte Inhaltsstoffe des ätherischen Öls aus *Artemisia vulgaris*. Signalnummern aus Abb. 2; Angabe der Prozentanteile und Nachweismethode.

Nr.	Verbindung	Gehalt [%]	RI [SE 30]	Nachweismethode
1	$\alpha$ -Thujen	1,42		GCMS <sup>a,b</sup> , GC <sup>cde</sup> , R <sup>f</sup>
2	$\alpha$ -Pinen	1,29		GCMS <sup>b</sup> , GC <sup>ce</sup> , R <sup>f</sup>
3	Camphen	1,44		GCMS <sup>b</sup> , R <sup>f</sup>
4	Sabinen	15,88		GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>de</sup> , R <sup>f</sup>
5	$\beta$ -Pinen	1,43		GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
6	Nonadien-3-on	0,05		GCMD
7	Myrcen	13,67	987,6	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
8	$\alpha$ -Phellandren	0,08		GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
9	$\alpha$ -Terpinen	0,83		GCMS <sup>a</sup> , R <sup>f</sup>
10	p-Cymol	0,91		GCMS <sup>a</sup> , R <sup>f</sup>
11	1,8-Cineol	9,75		GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>cd</sup> , R <sup>f</sup>
12	Limonen	0,04	1036,2	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>de</sup> , R <sup>f</sup>
13	(Z)- $\beta$ -Ocimen	0,04	1029,7	GCMS <sup>b</sup> , R <sup>f</sup>
14	(E)- $\beta$ -Ocimen	0,71	1042,5	GCMS <sup>a</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
15	Tolualdehyd	0,05		GCMS <sup>b</sup>
16	$\gamma$ -Terpinen	1,64		GCMS <sup>a</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
17	trans-Sabinenhydrat	1,13	1068,4	GCMS <sup>a</sup> , GC <sup>cd</sup> , R <sup>f</sup>
18	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,15		GCMS
19	Terpinolen	0,45		GCMS <sup>a</sup> , GC <sup>d</sup>
20	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0,91		GCMS
21	Nonanal	} 0,12		GCMS <sup>b</sup>
	+ Perillen			GCMS <sup>b</sup>
22	cis-Sabinenhydrat	0,08	1098,1	GCMS <sup>ab</sup>
23	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O + C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	6,52		GCMS
24	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0,26		GCMS
25	Campher	1,84		GCMS <sup>a</sup> , GC <sup>cde</sup> , R <sup>f</sup>
26	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0,09		GCMS
27	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,09		GCMS
28	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0,10		GCMS
29	Isoborneol	0,17	1156,8	GCMS <sup>ab</sup> , R <sup>f</sup>
30	Geranial od. Neral	0,06		GCMS <sup>b</sup>
31	Borneol	,71	1164,0	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
32	Terpinen-4-ol	1,93	1174,1	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>de</sup> , R <sup>f</sup>
33	Estragol	0,01		GCMS <sup>ab</sup> , R <sup>f</sup>
34	unbekannt	0,09		GC <sup>c</sup>
35	$\alpha$ -Terpineol	0,28	1182,4	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
36	Decanal	0,20		GCMS <sup>b</sup> , R <sup>f</sup>
37	Myrtenol	0,09		GCMS <sup>b</sup>
38	cis-Piperitol	0,10		GCMS <sup>ab</sup>
39	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,02		GCMS
40	p-Cuminaldehyd	0,08		GCMS <sup>a</sup>
41	(+)-Carvon	0,03		GCMS <sup>ab</sup> , R <sup>f</sup>
42	Isopiperitenon	0,03		GCMS <sup>b</sup>
43	Perillaaldehyd	0,12		GCMS <sup>ab</sup>
44	Bornylacetat	0,10		GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup>
45	Undecanal	0,05		GCMS <sup>b</sup> , R <sup>f</sup>
46	Carvacrol	} 0,02		GCMS <sup>b</sup>
	+ unbekannt			GC <sup>c</sup>
47	$\alpha$ -Terpinylacetat	0,11		GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
48	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,07		GCMS
49	$\alpha$ -Cubeben	0,05		GCMS <sup>b</sup>
50	Geranyl- od. Nerylacetat	0,02		GCMS <sup>ab</sup> , R <sup>f</sup>
51	$\alpha$ -Copaen	} 0,35		GCMS <sup>b</sup> , R <sup>f</sup>
	+ Methyleugenol			GCMS <sup>a</sup>
52	$\beta$ -Elemen	0,12		GCMS <sup>b</sup>
53	Vulgarol	2,17		GCMS <sub>27</sub>
54	unbekannt	0,02		GC <sup>c</sup>
55	Caryophyllen	0,67	1439	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
56	unbekannt	0,03		GC <sup>c</sup>
57	Aromadendren	0,12		GCMS <sup>b</sup>
58	Humulen	0,15	1469	GCMS <sup>ab</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Verbindung	Gehalt [%]	RI [SE 30]	Nachweismethode
59	unbekannt	0,07		GC <sup>c</sup>
60	unbekannt	0,03		GC <sup>c</sup>
61	Alloaromadendren	6,05	1470	GCMS <sup>b</sup>
62	möglich $\beta$ -Cubeben		1479	GCMS <sup>b</sup>
63	$\delta$ -Guajen	3,41	1485	GCMS <sup>b</sup>
64	$\gamma$ -Elemen	1,53		GCMS <sup>b</sup>
65	unbekannt	0,22		GC <sup>c</sup>
66	$\gamma$ -Cadinen	0,21	1517	GCMS <sup>a,b</sup> , GC <sup>d</sup> , R <sup>f</sup>
67	$\delta$ -Cadinen	0,36		GCMS <sup>b</sup> , R <sup>f</sup>
68	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,06		GCMS
69	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,06		GCMS
70	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,48		GCMS
71	unbekannt	0,01		GC <sup>c</sup>
72	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	3,94		GCMS
73	unbekannt	0,79		GC <sup>c</sup>
74	unbekannt	0,43		GC <sup>c</sup>
75	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> -OCOCH <sub>3</sub>	0,39		GCMS
76	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,86		GCMS
77	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,14		GCMD
78	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,19		GCMS
79	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,18		GCMS
80	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O + C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,43		CGMS
81	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,59		GCMS
82	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,36		GCMS
83	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,86		GCMS

RI=Retentions-Index nach Kovats[10], bestimmt auf SE 30; GCMS=Gaschromatographie-Massenspektrometrie; GC=Cochromatographie; R=Vergleich von Retentionsdaten; <sup>a</sup>Spektren authentischer Verbindungen; <sup>b</sup>Referenzspektrum aus Lit. [4]; <sup>c</sup>WCOT-Kapillare SE 30; <sup>d</sup>5% OV 17; <sup>e</sup>5% Silar 10 C; <sup>f</sup>relative Retentionsdaten siehe Lit. [12].

dices [10] nicht mit der Folge in Abb. 2 übereinstimmten. Bei der Überprüfung dieses scheinbaren Widerspruchs entdeckten wir jedoch eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit dieser drei Retentionsindizes [11] [SE 30, Reihenfolge 80°: 12, 13 und 14; 120°: 13, 12 und 14] und damit eine Umkehr der Elutionsfolge, wie sie ähnlich für Cinneol, Myrcen und (E)-Ocimen bzw.  $\beta$ -Pinen und Myrcen beschrieben wird [12].

Mittels GC und GCMS-Methoden konnten bisher Myrcen, Sabinen,  $\alpha$ -Phellandren, Ocimen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, Camphen, Campher, Fenchon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujon, 1,8-Cinneol, Linalool, Terpinen-4-ol, Borneol, Bornylacetat, Vulgarol,  $\alpha$ -Copaen,  $\beta$ -Caryophyllen,  $\gamma$ -Cadinen und *p*-Cymol im Öl von *A. vulgaris* identifiziert werden [13–17]. Aus in Indien wachsenden Arten identifizierte man ferner Limonen, Terpinolen, Thujylalkohol, Citral, Geraniol und

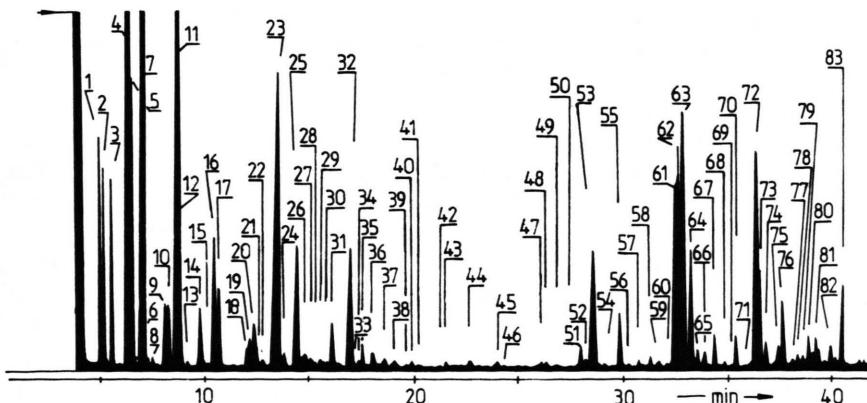


Abb. 2. Gaschromatogramm des ätherischen Öls aus *Artemisia vulgaris*. Zuordnungsnummern entsprechen Tab. I, GC-Bedingungen (SE 30) siehe Text.

Aromadendren [18], in englischen *A. vulgaris* Arten wurde Linalool als eine Hauptkomponente, und u. a. Nerol, Neryl- und Linalylacetat nachgewiesen [19]. Aus den Wurzeln des Beifuß wurden polyacetylenische Verbindungen identifiziert [20–22], aus den Blättern konnten nichtflüchtige Verbindungen wie Triterpene, Steroide, Alkohole und Fettsäuren isoliert werden [14, 23–25].

Unter den Monoterpen-Sauerstoffverbindungen konnten wir 1,8-Cinneol (**11**), Borneol (**31**), Terpinen-4-ol (**32**), *cis*- und *trans*-Sabinenhydrat (**22** und **17**), Campher (**25**), Isoborneol (**29**), Geranial oder Neral (**30**),  $\alpha$ -Terpineol (**35**), Myrtenol (**37**), *cis*-Piperitol (**38**), Carvon (**41**), Isopiperitenon (**42**), Perillen (**21**), Perillaaldehyd (**43**), Vulgarol (**53**), Bornylacetat (**44**),  $\alpha$ -Terpinylacetat (**47**) und das Acetat des Geraniols oder Nerols (**50**) identifizieren, von denen die sechs Verbindungen **11**, **31**, **32**, **44**, **50** und **53** im europäischen Beifuß bereits beschrieben waren. Perillen (**21**), Isopiperitenon (**42**) und Myrtenol (**37**) konnten nur aufgrund von Übereinstimmung der Massenspektren mit Literaturspektren [5] zugeordnet werden, letzteres ist außerdem als Ölkomponente von *A. kaschgarica* [26] bekannt. **53** besitzt ein Molekulargewicht von 212 und damit die Zusammensetzung  $C_{12}H_{20}O_3$ , und sein Spektrum lässt sich mit seinen Fragmenten mit  $m/e = 170$  ( $M^+ - 42$ ), 152 ( $M^+ - 60$ ), 43 ( $CH_3CO$ ), 59 und 60 ( $CH_3COO$  und  $CH_3COOH$ ) leicht als Acetat einer Terpendioxyverbindung zuordnen und war identisch mit dem Massenspektrum des von Nano *et al.* (1976) aus *A. vulgaris* isolierten Vulgarol [27]. Neben den genannten Sauerstoffterpenen fanden wir außerdem drei Verbindungen **20**, **23** und **26** der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$ , drei mit  $C_{10}H_{16}O$  (**23**, **24** und **28**), und drei der Formel  $C_{10}H_{18}O$  (**18**, **27** und **39**), deren Strukturen wir nicht näher aufklären konnten. Dabei konnte gezeigt werden, daß die vierte Hauptmenge **23** (6,52%) schlecht aufgelöst war. Mittels massenchromatographischer Techniken ließ sich das GC-Signal jedoch in zwei Fraktionen der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$  ( $MG = 150$ ) und  $C_{10}H_{16}O$  ( $MG = 152$ ) trennen, von denen die erste Komponente die Hauptmenge darstellte. Deren Spektrum entsprach einer Terpencarbonylverbindung und besaß im unteren Massenbereich ( $m/e < 100$ ) mit den charakteristischen Fragmentionen  $m/e = 69, 70, 79$  und  $80$  eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von Verbenon.

Außer der Nebenmenge des Signals **23** wurden zwei weitere  $C_{10}H_{16}O$ -Verbindungen nachgewiesen

(**24** und **28**), wobei das Spektrum der ersten in etwa dem literaturbekannten Massenspektrum von  $\alpha$ -Pinenoxid glich. Unter den drei nicht in der Struktur aufgeklärten terpenoiden Verbindungen mit  $C_{10}H_{18}O$  (**18**, **27** und **39**) entspricht die zuletzt eluierte (**39**) mit dem charakteristischen base peak  $m/e = 95$  sicherlich dem Borneol- oder Isoborneoltyp. Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß keine der oben genannten, nicht identifizierten Verbindungen mit Fenchon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujon, Linalool, Thujylalkohol bzw. Citral, wie sie in *A. vulgaris* vorkommen sollen, identisch war.

In dem untersuchten Öl findet man neben den terpenoiden Substanzen auch eine große Anzahl aromatischer und aliphatischer Verbindungen. Während *p*-Cymol (**10**), *p*-Cuminaldehyd (**40**), Eugenolmethylether (**51**), Estragol (**33**) und Carvacrol (**46**) jedoch genuine Pflanzeninhaltstoffe darstellen, ist Tolualdehyd (**15**) sicherlich nur ein Metabolit einer dieser Verbindungen. Ferner fanden wir die aliphatischen Aldehyde Nonanal (**21**), Decanal (**36**) und Undecanal (**45**) sowie ein Nonadien-3-on (**6**), typische Vertreter pflanzlicher Geruchs- und Aromastoffe [28].

In der Sesquiterpenfraktion konnten wir dreizehn Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}$  ( $MG = 204$ ) nachweisen. Davon ließen sich Caryophyllen (**55**), Humulen (**58**) und  $\gamma$ -Cadinen (**66**) durch Übereinstimmung der Massenspektren und durch Cochromatographie mit authentischen Vergleichsstoffen eindeutig zuordnen. Zur Strukturaufklärung weiterer Sesquiterpenkohlenwasserstoffe wurden außer den Spektren auch Retentionsindizes, wie sie auf Säulen ähnlicher Polarität (OV 101) beschrieben sind [29], herangezogen. Die von uns unter isothermen Ofenbedingungen durchgeführte Bestimmung der Kovats-Indices [10] für die verwendete SE 30-Phase ( $140^\circ C$ ) führte zu Werten, die in allen Fällen nur um maximal 10 Einheiten von den Literaturwerten für OV 101 verschieden waren.

Der erste eluierte Kohlenwasserstoff **48** mit Molekulargewicht 204 ( $C_{15}H_{24}$ ) besaß ein äußerst charakteristisches Massenspektrum mit den beiden intensiven Ionen  $121^+$  und  $122^+$  (beide 100%) und der auffälligen Intensität von  $148^+$ , konnte jedoch mit keinem von den ca. 70 Sesquiterpenkohlenwasserstoff-Spektren, die zur Verfügung standen, auch nur annähernd korreliert werden. Wir fanden in der Literatur auch keinen Kovats-Index auf Siliconöl-Phasen, der kleiner als 1398 ( $\cong \alpha$ -Copaen, Verbindung

**51)** ist. Das Spektrum des zweiten Terpenkohlenwasserstoffes **49** sah aus wie das von  $\alpha$ -Copaen oder  $\alpha$ -Cubeben, muß aber wohl letzterem zugeordnet werden, da  $\alpha$ -Copaen auf SE 30 fast gleichzeitig mit Methyleugenol (**51**) und nach Geranyl- und Nerylacetat (**50**) eluiert wird. Die Verbindung **51** trat als nichtaufgelöstes Signal auf, das mittels Massenchromatographie in die Spektren von  $\alpha$ -Copaen und Methyleugenol aufgelöst werden konnte. Der literaturbekannte Retentionsindex RI von 1398 spricht auch für  $\alpha$ -Copaen als Teilkomponente des GC-Signals. Das Signal **52** mit einem Massenspektrum, das den für Sesquiterpene seltenen base peak  $m/e = 81$  und das intensive Fragment  $68^+$  aufwies, ließ sich eindeutig  $\beta$ -Elemen zuordnen. Das Spektrum der Verbindung **57** ergab Aromadendren als zugeordnete Struktur. **58** besaß einen RI-Wert von 1469, der sehr gut mit dem OV 101 – Index vom  $\alpha$ -Humulen (1465) übereinstimmte. Alloaromadendren besitzt mit 1478 (OV 101) einen Index, der dem von Signal **61** (1470 auf SE 30) entspricht, und ein vergleichbares Massenspektrum. Die Verbindung **62** wurde mit einem RI von 1479 eluiert und ihr Massenspektrum entsprach gut dem von  $\beta$ -Cubeben, für das wir keinen RI-Wert finden konnten. Das gleiche gilt für die Verbindung **63** (RI = 1485 auf SE 30), deren Massenspektrum mit dem von  $\delta$ -Guajen übereinstimmte. Substanz **64** besitzt ein wenig charakteristisches Massenspektrum mit dem base peak  $121^+$  und einem etwas auffälligen Ionencluster 131–136, das Ähnlichkeit mit dem Literaturspektrum [5] von  $\gamma$ -Elemen aufweist, für das kein RI-Wert beschrieben ist. Für Signal **67** mit dem Index RI von 1522 ergab sich die Struktur von  $\delta$ -Cadinen und die sehr gute Übereinstimmung des Spektrums mit dem für diese Verbindung charakteristischen Fragmention  $m/e = 134$ .

Die zuletzt eluierten Verbindungen konnten fast alle als Sesquiterpensauerstoffverbindungen identifiziert werden, ohne jedoch einen genaueren Strukturtyp angeben zu können. So besitzen die Verbindungen **76** bis **83** das Molekulargewicht 220 und die Summenformel  $C_{15}H_{24}O$ . Das Signal für Substanz **75** entsprach dem eines sehr spät eluierten Monoterpenacetats der Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}-OCOCH_3$ .

### Ölzusammensetzung und Ontogenese

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Ölzusammensetzung vom Wachstumszustand wurden die

Pflanzen während der Monate Juli bis Oktober in wöchentlichen Abständen geerntet und aus den Blütentrieben das Öl destilliert. Die einzelnen Ölproben wurden anschließend gaschromatographisch (OV 17, GC-Bedingungen siehe Text) aufgetrennt und die Anteile der Hauptkomponenten relativ zueinander verglichen. Dabei traten bei den geprüften Verbindungen oft große Gehaltsschwankungen auf, die nicht auf Witterungs- bzw. Wachstumseinflüsse allein zurückzuführen waren, sondern sicherlich nur zufällig Abweichungen darstellten. Daher können wir an dieser Stelle keine repräsentative Terpenverteilung angeben.

Auffällig war jedoch, daß die Hauptmenge 1,8-Cinneol (**11**) ein Gehaltsmaximum von Anfang August bis Mitte September aufzeigte, und das Verhältnis der Sauerstoffverbindungen Terpinen-4-ol, Bornanol und Campher zu der Verbindung **23**, das immer um den Wert 4 : 1 zugunsten der ersten schwankte, zu den Erntezeiten im August (10., 17. und 29. 8.) sich zu einem Durchschnittswert 1 : 1 änderte. Für einige Monoterpensauerstoffverbindungen traten Mitte September innerhalb einer Woche regelrecht Gehaltsspitzen auf, die uns jedoch aufgrund ihres einmaligen Auftretens nicht signifikant schienen. Auch innerhalb der Sesquiterpene traten unregelmäßige Schwankungen der einzelnen Konzentrationen auf.

Aus diesen vergleichenden Untersuchungen ließen sich keine regelmäßigen Funktionen der Ölzusammensetzung zur Ontogenese ableiten. Vielmehr muß man daraus entnehmen, daß es im Falle von *A. vulgaris* schwierig ist, zu bestimmten Zeiten Öle definierter Zusammensetzung zu gewinnen. Es konnte auch nicht entschieden werden, ob die Konzentrationsänderungen der Einzelkomponenten auf Artefaktbildung während der Ölgewinnung, auf Witterungseinflüsse zum Erntezeitpunkt, oder auf unterschiedliche Ölkonstanz der einzelnen Pflanzen zurückzuführen ist.

### Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Adalbert-Raps-Stiftung durchgeführt.

- [1] E. Hess, E. Landolt und R. Hirzel, Flora der Schweiz und angrenzender Gebiete, **Bd. 3**, Birkhäuser Verlag, Basel 1967.
- [2] E. Oberdorfer, Pflanzensoziologische Exkursionsflora, Ulmer Verlag, Stuttgart 1980.
- [3] G. Hegi, Illustrierte Flora von Mitteleuropa, **Bd. 6** (2), J. F. Lehmanns Verlag, München 1929.
- [4] O. Vostrowsky, Th. Brosche, H. Ihm, R. Zintl und K. Knobloch, Z. Naturforsch. **36 c**, 369 (1981).
- [5] A. F. Thomas und B. Willhalm, Helv. Chim. Acta **47**, 475 (1964); E. Stenhammar, S. Abrahamsson und W. F. McLafferty, Registry of Mass Spectral Data, J. Wiley & Sons, New York (1974); A. Cornu und R. Massot, Compilation of mass spectral data, Heyden Sons, Ltd., 1966; E. von Sydow, Acta Chem. Scand. **17**, 2504 (1965); E. von Sydow, ibid. **18**, 1099 (1964); E. von Sydow, ibid. **19**, 2083 (1965).
- [6] O. Vostrowsky, K. Michaelis, H. Ihm, R. Zintl und K. Knobloch, Z. Lebensm. Unters. Forsch. **173**, 365 (1981).
- [7] Th. Brosche, O. Vostrowsky, F. Gemeinhardt, U. Asmus und K. Knobloch, Z. Naturforsch. **36 c**, 23 (1981); G. Höfle und W. Steglich, Synthesis **1972**, 619.
- [8] M. Günzl-Schumacher und U. Wicker, Chem. Ber. **93**, 974 (1960).
- [9] E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, Vol. III d, S. 303 Akademie Verlag, Berlin 1966.
- [10] E. Kovats, Adv. Chromatogr. **1**, 229 (1965).
- [11] K. Michaelis, O. Vostrowsky und H. J. Bestmann, unpubliziert.
- [12] J. Karlsen und H. Siwon, J. Chromatogr. **110**, 187 (1975); T. Saeed, G. Redant und P. Sandra, J. High Res. Chrom. Commun. **2**, 75 (1979).
- [13] M. Trumppowska und Z. Olszewski, Acta Poln. Pharmac. **25**, 319 (1968), C. A. **70**, 31622 d (1969).
- [14] S. K. Kundu, A. Chatterjee und A. S. Rao, J. Indian Chem. Soc. **46**, 584 (1969); C. A. **71**, 88415 p (1969).
- [15] R. Stangl und H. Greger, Plant Syst. Evol. **136**, 125 (1980).
- [16] V. Herout, Chem. Listy **46**, 438 (1952); C. A. **47**, 8704 f (1953).
- [17] G. M. Nano, C. Bicchi, C. Frattini und M. Gallino, Planta Med. **30**, 211 (1976).
- [18] G. K. Sinah und K. K. Baslas, Perfum. Record **59**, 866 (1968).
- [19] D. V. Banthorpe, d. Baxendale, C. Gotford und S. R. Williams, Planta Med. **20**, 147 (1971).
- [20] K. Stavholt und N. A. Sørensen, Acta Chem. Scand. **4**, 1567 (1950).
- [21] F. Bohlmann, H. J. Mannhardt und H. G. Viehe, Ber. dtscr. chem. Ges. **88**, 361 (1955).
- [22] F. Bohlmann, E. Inhoffen und P. Herbst, Chem. Ber. **90**, 124 (1957).
- [23] S. K. Kundu, A. Chatterjee und A. S. Rao, Aust. J. Chem. **21**, 1931 (1968).
- [24] T. Matsumoto und I. Niya, Nippon Daigaku Kogaku Kenkiusho Iho **13**, 103 (1956); C. A. **53**, 11520 (1959).
- [25] A. Fujita und T. Yoshikawa, J. Pharm. Soc. Japan **73**, 464 (1953).
- [26] W. Karrer, Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe; H. Hürlimann und E. Cherbuliez, Erg. **Bd. 2**, Teil 1, S. 95; Birkhäuser-Verlag, Basel 1981.
- [27] G. M. Nano, C. Bicchi, C. Frattini und M. Gallino, Planta Med. **30**, 211 (1976).
- [28] G. Ohloff, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe **35**, 431 (1978).
- [29] W. Jennings und T. Shibamoto, Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography, Academic Press 1980; I. C. Nigam und L. Levi, J. Chromatogr. **23**, 217 (1966).