

Über die ätherischen Öle von *Chrysanthemum balsamita* L.

On the Essential Oils from *Chrysanthemum balsamita* L.

Harald Strobel und Karl Knobloch

Institut für Botanik und Pharmazeutische Biologie und Aromagarten der Universität Erlangen-Nürnberg, Staudtstraße 5, D-8520 Erlangen

Erich Ziegler

Laboratorien der Aromachemie, D-8551 Aufseß

Z. Naturforsch. **42c**, 502–506 (1987); received December 3, 1986/January 16, 1987

Professor Erich Kessler zugeeignet zu seinem 60. Geburtstag

Essential Oil, *Chrysanthemum balsamita* L., Terpenes, Seasonal Dependence, Ontogenetic Development

The production of essential oil in *Chrysanthemum balsamita* L. reveals a seasonal dependence. – We conclude that, in blossoms, a dominant influence due to the ontogenetic development of head flowers regulates the production of essential oil. – Freshly harvested head blossoms produced 5 times the amount of oil when compared to fully developed head flowers. Dried leaves contain 5 to 7 times the amount of oil compared to fresh leaves. The composition of the oil from leaves changes more distinctly during the season than the oil from head flowers. Main components of the oil from flowers and leaves are carvon and thujon. During spring and fall, the percentage of sesquiterpenoid hydrocarbons is increased mainly in the oil from leaves. The component β -cubeben can no longer be detected in dried leaves.

Einleitung

Chrysanthemum balsamita (L.) Baill., Syn. *Balsamita major* Desf. aus der Familie der Korbblütler (Asteraceae) ist ein perennierender Wurzelkriechpionier mit frisch-grünen bis weißlich-filzigen Blättern und gelben Röhrenblüten [1–2]. Im Mittelalter fand die Pflanze ein breites Anwendungsspektrum in der Volksmedizin [3–4]. Erwiesen ist die choleretische Wirksamkeit der Droge „Herba Balsamitae“ [5]. Außerdem wird von insektiziden Eigenschaften des ätherischen Öles berichtet [6]. Neben den terpenoiden Inhaltsstoffen des ätherischen Öles wurden diverse Polyacetylenverbindungen, Sesquiterpenlaktone, Flavonoide, Cumarine, Gerbsäuren sowie eine geringe Menge von Alkaloiden aus Pflanzenteilen isoliert [7–11]. Je nach Hauptbestandteil(en) des ätherischen Öles unterscheidet man folgende Chemotypen: Kampher-Chemotyp [12–13], Kampher-Thujon-Chemotyp [14] und Carvon-Chemotyp [15–16].

Obwohl die von uns untersuchte Pflanze ebenfalls Carvon als Hauptbestandteil des ätherischen Öles enthält, ist die Identität mit dem „typischen“ Carvon-Chemotyp unwahrscheinlich, da einmal der Car-

von-Anteil in keinem Fall die in der Literatur angegebenen Werte von 69 bis 82% erreicht [15] und zum anderen erhebliche jahreszeitliche Konzentrationschwankungen bezüglich Carvon beobachtet wurden (Abb. 4); andererseits ist der Ölanteil dieser Komponente beim Carvon-Typ als annähernd konstant beschrieben worden [16]. Ein unserem Balsamkraut entsprechender Chemotyp fand sich bisher noch nicht in der Literatur.

Inhalt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Bildung von ätherischem Öl in verschiedenen Pflanzenteilen von *Chrysanthemum balsamita* L. im Verlauf der Vegetationsperiode, der Vergleich der qualitativen und quantitativen Unterschiede der zu verschiedenen Zeitpunkten gewonnenen ätherischen Öle sowie die Veränderungen des ätherischen Öls bei Trocknung der Blätter.

Material und Methoden

Biologisches Material

Chrysanthemum balsamita L. wird im Aromagarten der Universität Erlangen-Nürnberg auf einer ca. 50 m² großen Fläche angebaut, die leicht in westliche Richtung abfällt. Während der Hauptvegetationsperiode (Mai bis Oktober) der Jahre 1983 mit 1985 bzw. im Dezember 1983 wurden in wöchentlichem Abstand Blätter geerntet. Die Entnahme knospen-

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341-0382/87/0500-0502 \$ 01.30/0



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

der, blühender und fruchtender Blütenkörbchen beschränkte sich auf den Zeitraum zwischen Ende Juli und Mitte November.

Teilweise nach Trocknung bei Zimmertemperatur, ansonsten jedoch in frischem Zustand, wurde das Erntegut einer sechsständigen Wasserdampfdestillation unterzogen und das ätherische Öl in 1 ml *n*-Pentan aufgefangen. Die verwendete Apparatur war nach Angaben von Sprecher [17], modifiziert durch Herrmann-Wolf [18], angefertigt worden.

Gaschromatographische Analyse

Die Bestandteile des ätherischen Öls wurden mit N_2 als Trägergas auf einer 25 m langen Kapillarsäule der Firma Chrompack („Sil 5“) aufgetrennt, die wiederum in einem Gaschromatographen der Firma Carlo Erba („Fractovap T 2400“) installiert war. Dabei betrug die Temperatur von Injektorblock und FID jeweils 250 °C. Optimal erwies sich folgendes Temperaturprogramm: 10 min 60 °C isotherm, 2,5 °C/min auf 185 °C, 5 °C/min auf 240 °C. Die Komponenten wurden durch Co-Chromatographie bzw. Vergleich mit den GCMS-Daten aus der Literatur identifiziert [6].

Ergebnisse und Diskussion

Veränderungen des Ölgehaltes im Verlauf der Vegetationsperiode

Der Gehalt an ätherischem Öl in den grundständigen Blättern des Balsamkrautes erhöhte sich von ca. 0,02% des Frischgewichtes zu Beginn des Monats Mai bis auf 0,2% (Maximum) in der zweiten Juli- bzw. ersten Augusthälfte. Danach wurde der Ölgehalt allmählich bis auf etwa 0,04% im Dezember reduziert (Abb. 1). Beim Trockenmaterial wurde die maximale Ölausbeute von 0,9% Anfang Juli und im Verlauf des Monats August beobachtet. Der Ölgehalt frischer Blätter vom oberen Bereich der Sprosse (Stengelblätter) variierte periodisch zwischen 0,2 und 0,3%. In den Blütenkörbchen verminderte sich der Ölgehalt im Verlauf der Blütenentwicklung von über 1% bei juvenilen, vom Hüllkelch umschlossenen Exemplaren auf etwa 0,2% bei verblühenden Körbchen. Begünstigt durch fortschreitende Austrocknung stieg der Gehalt an ätherischem Öl bei fruchtenden Exemplaren auf Werte zwischen 0,5 auf 0,9% an (Abb. 2).

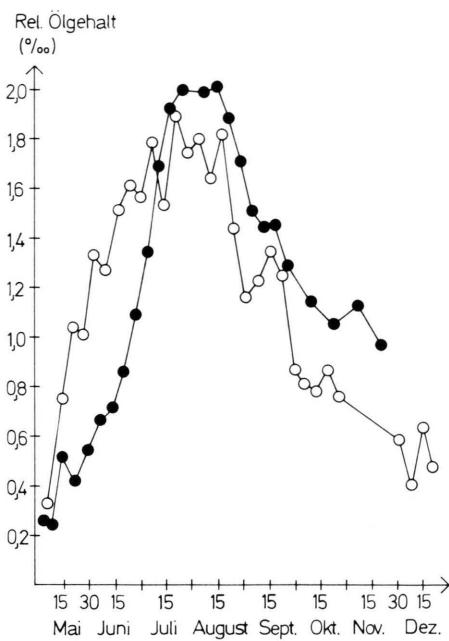


Abb. 1. Relativer Gehalt an ätherischem Öl in frischen Blättern 1983 (○—○) und 1984 (●—●) von *Chrysanthemum balsamita* L. in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt.

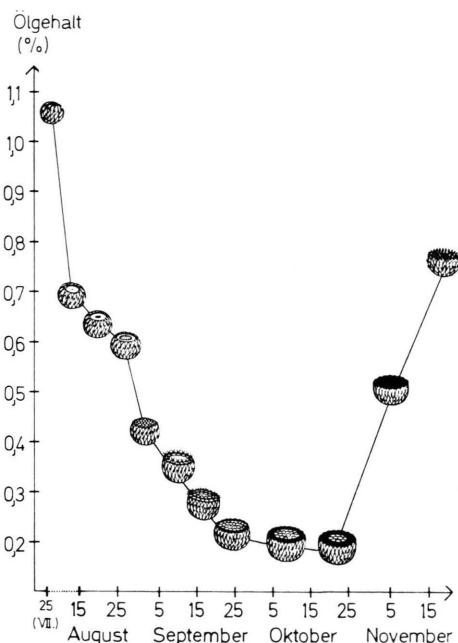


Abb. 2. Relativer Gehalt an ätherischem Öl in frischen Blütenkörbchen (1983–1985) von *Chrysanthemum balsamita* L. in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt. Die Symbole stellen Körbchen des entsprechenden Entwicklungsstadiums der Blüten dar.

Qualitative Unterschiede des ätherischen Öls verschiedener Pflanzenteile

Die gaschromatographische Analyse des ätherischen Öls aus juvenilen Stengelblättern des Balsamkrautes ergab 81 Einzelkomponenten (Abb. 3). Daraus wurden 29 Komponenten durch Co-Chromatographie bzw. Chromatogramm-Vergleich mit den Daten von Bestmann *et al.* [6] identifiziert (Tab. I) und zum qualitativen Vergleich der einzelnen ätherischen Öle herangezogen.

Blüten- und Fruchtole bestehen fast ausschließlich aus Monoterpenen mit 55–60% Carvon und durchschnittlich 10% Thujon. Die ätherischen Öle juveniler Körbchen, adulter Stengelblätter bzw. im Hochsommer entnommener Grundblätter zeigen vergleichbare Zusammensetzung bei geringerer Carvon-Konzentration (ca. 50%) und erhöhtem Sesquiterpenanteil. Hoher Limonen-Anteil (bis 11%) charakterisiert die ätherischen Öle juveniler Stengelblätter.

Im Frühjahr und Herbst enthalten die Grundblattöle lediglich zwischen 20 und 40% Carvon. Dafür bestehen diese zu ein bis zwei Dritteln aus Sesquiterpenen mit β -Cubeben (bis 12%) und zwei weiteren isomeren Kohlenwasserstoffen der Summenformel $C_{15}H_{24}$ (bis ca. 20%) als Hauptbestandteile. Langfristig wurde ein antagonistisches Verhalten dieser Sesquiterpen-Komponenten zu Carvon beobachtet. Besonders ausgeprägt zeigte sich dieser Vorgang zur Zeit des Sproßaustriebes in der ersten Maihälfte (Abb. 4). Die Summe des Ölanteils von Carvon, β -Cubeben und den beiden $C_{15}H_{24}$ -Isomeren variierte

Tab. I. Identifizierte Komponenten des ätherischen Öles aus *Chrysanthemum balsamita* L. mit Angabe der Methode zur Identifizierung; Co-GC = Co-Chromatographie, RV = Retentionszeit-Vergleich. Peak-Nummern, vergl. Abb. 3.

Peak-Nr.	Verbindung	Identifizierung durch
Monoterpene		
1	α -Pinien	Co-GC
2	Camphen	Co-GC
3	Sabinen	Co-GC
4	β -Pinien	Co-GC
6	1,8-Cineol	Co-GC
7	Limonen	Co-GC
8	γ -Terpinen	Co-GC
11	Linalool	Co-GC
12	Thujon	Co-GC
15	Isothujon	Co-GC
18	<i>t</i> -Pinocarveol	RV
21	Citronellal	Co-GC
24	Terpinen-4-ol	Co-GC
26	Dihydrocarvon	Co-GC
32	<i>cis</i> -Carveol	Co-GC
33	Carvon	Co-GC
40	Carvacrol	Co-GC
Sesquiterpene		
45	α -Copaen	Co-GC
49	β -Caryophyllen	Co-GC
51	<i>t</i> - β -Farnesen	RV
55	β -Cubeben	RV
57	Zingiberen	RV
60	γ -Cadinen	Co-GC
70	Cadinol	RV
72	<i>t</i> -Muurolol	RV
Monoterp-Acetate		
38	Bornylacetat	Co-GC
42	<i>t</i> -Carveyacetat	RV
43	Terpinylacetat	RV
44	<i>c</i> -Carveyacetat	RV

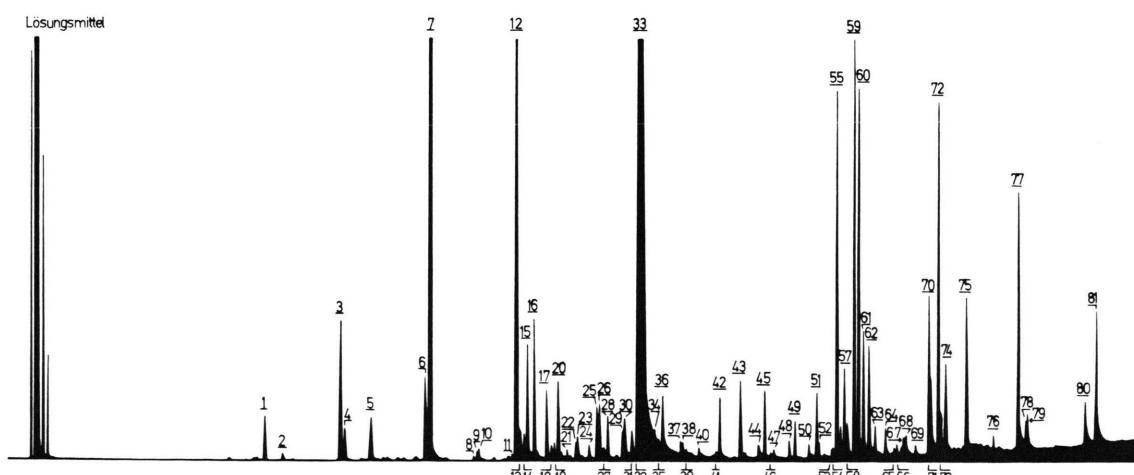


Abb. 3. Gaschromatogramm des ätherischen Öls aus frischen juvenilen Stengelblättern von *Chrysanthemum balsamita* L., Ernte 16. Mai 1985. Eingespritztes Volumen: 1 μ l, 1:5 mit *n*-Pentan verdünnt.

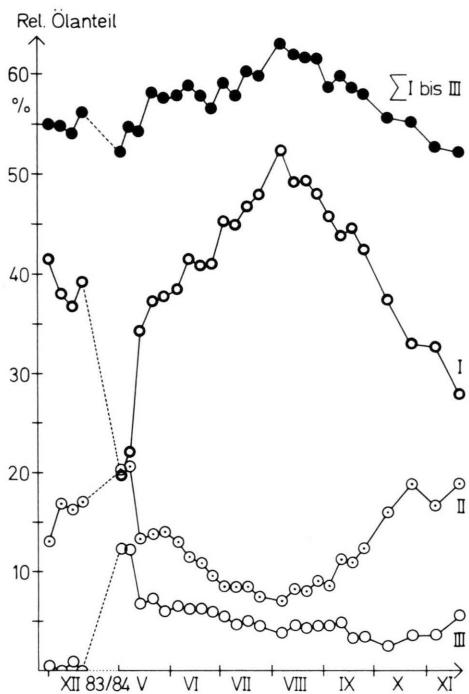


Abb. 4. Anteil der Hauptkomponenten (außer Thujon) am ätherischen Öl von *Chrysanthemum balsamita* L. im Dezember (XII) 1983 und von Mai (V) bis November (XI) 1984. Kurve I = Ölanteil von Carvon; Kurve II = Ölanteil der beiden $C_{15}H_{24}$ -Isomere; Kurve III = Ölanteil von β -Cubeben; I-III = Ölanteil von Carvon, $C_{15}H_{24}$ -Isomeren und β -Cubeben nach Aufsummierung.

statt dessen nur wenig im Verlauf der Vegetationsperiode. Diese geringen Variationen wiederum lassen sich dadurch erklären, daß Carvon durch Oxidation von Limonen (in Grundblättern 0 bis ca. 5%) gebildet wird [19].

Die bei tief gefrorener Erdkrume (Dezember 1983) beobachteten außergewöhnlich niedrigen Cubeben-Konzentrationen (0,1 bis 0,9%) sind eine auffallende Parallel zu den ätherischen Ölen getrockneter Blätter, in denen überhaupt kein β -Cubeben mehr nachzuweisen ist. Eine zeitweise Unterbrechung der Wasserversorgung der Blätter als auslösender Faktor sollte in Betracht gezogen werden.

Während der Trocknung der Blätter wurde synchron zur Verminderung von β -Cubeben eine Ver-

mehrung von Carvon registriert. Insbesondere im Frühjahr war zusätzlich eine partielle Abnahme der beiden genannten $C_{15}H_{24}$ -Isomere festzustellen, die zwar gleichfalls zugunsten des Carvon-Anteils erfolgte, aber erst nach einwöchiger Latenzzeit einsetzte.

Diese Befunde lassen sich nur so interpretieren, daß bei dem von uns untersuchten „Carvon-Sesquiterpenkohlenwasserstoff-Chemotyp“ das Monoterpenketon Carvon nur zu einem kleinen Teil durch Oxidation des Monoterpenkohlenwasserstoffs Limonen (vergl. [19]) gebildet wird, ansonsten jedoch das Endprodukt eines oxidativen Abbaus des Sesquiterpenkohlenwasserstoffs β -Cubeben darstellt. Die beiden $C_{15}H_{24}$ -Isomere könnten entweder direkt oder nach vorhergehender Isomerisierung zu Cubeben in Carvon übergehen.

Das ätherische Öl des Balsamkrautes erinnert vom Geruch her an „Krauseminzöl“ (*Oleum Menthae crispa*), das zum Aromatisieren von Süßwaren, Kaugummis und Zahnpasta verwendet wird. Aus diesem Grund führten wir eine vergleichende Untersuchung von Balsamkraut- und Krauseminzöl mittels GCMS durch. Diese zeigte eine weitgehende Übereinstimmung beider Öle in der chemischen Zusammensetzung: Hauptbestandteil ist in beiden Fällen L-Carvon (Krauseminze 55–65%, Balsamkraut 20–60%), das zusammen mit dem veresterten Derivat Carveolacetat (Balsamkraut ca. 1%) für das typische „Kaugummi-Aroma“ verantwortlich ist [20].

Als Nebenbestandteile, die in beiden ätherischen Ölen zu etwa 1 bis 2% enthalten sind, fanden wir 1,8-Cineol, Terpinen-4-ol, Menthon und Germacren D. Meist höhere Konzentration weist die Komponente Limonen auf.

Balsamkrautöl unterscheidet sich vom Krauseminzöl jedoch durch das Vorhandensein von durchschnittlich 10% Thujon, auf das höchstwahrscheinlich die schwach süßliche Nuance (ähnlich „Bubble Gum“) zurückzuführen ist.

Die paradox anmutende Beobachtung, daß die relativ wenig Carvon und relativ viel Sesquiterpenkohlenwasserstoffe enthaltenden ätherischen Öle grundständiger Blätter des Balsamkrautes erfrischender duften als die Blütenöle mit deutlich höherem Carvon-Anteil läßt sich möglicherweise durch die Fixativeigenschaften dieser Sesquiterpene erklären [21].

- [1] F. Enke, G. Buchheim und S. Seybold, Zander Handwörterbuch der Pflanzennamen, 11. Aufl., Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart 1980.
- [2] E. Oberdorfer, Pflanzensoziologische Exkursionsflora, 4. Aufl., Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart 1979.
- [3] W. Schneider, Lexikon zur Arzneimittelgeschichte, Band V/1, Govi Verlag, Frankfurt 1974.
- [4] M. Stirnadel, Hippokrates **11**, 420 (1934).
- [5] E. R. Chabrol, M. Châronnat, M. Maximin, R. Waitz und J. Porin, Comptes rendus séances de la société de biologie filiales associées **108**, 1100 (1931).
- [6] H. J. Bestmann, B. Claßen, U. Kobold, O. Vostrowsky, F. Klingauf, H. Strobel und K. Knobloch, Z. Naturforsch. **39c**, 543 (1984).
- [7] F. Bohlmann, C. Arndt, H. Bornowsky, K. M. Kleine und P. Herbst, Chem. Ber. **97**, 1179 (1964).
- [8] E. Błoszyk und B. Drodz, Acta Soc. Bot. Pol. **47**, 3 (1978).
- [9] Z. Samek, M. Holub, V. Herout, E. Błoszyk und B. Drodz, Coll. Czechoslovak Chem. Commun. **44**, 1468 (1979).
- [10] M. Wolbis, Acta Pol. Pharm. **38**, 705 (1981).
- [11] W. Peyer und U. Weber, Süddeutsche Apothekerz. **67/68**, 668 (1939).
- [12] D. Göckeritz, Die Pharmazie **23**, 515 (1968).
- [13] R. Zielińska-Sowicka und M. Wolbis, Herba Poloniae **16**, 286 (1970).
- [14] M. Wolbis, Acta Pol. Pharm. **36**, 707 (1979).
- [15] R. F. Voigt, C. H. Rogers und E. B. Fischer, J. Am. Pharmaceutical Association **27**, 643 (1938).
- [16] G. Junkeviciene, A. Morkunas und N. Stankeviciene, Polez. Rast. Priplat. Respub. Beloruss. Mater. Nauch. Konf. **2**, 299 (1973).
- [17] E. Sprecher, Deutsche Apothekerz. **103**, 213 (1963).
- [18] B. Hermann-Wolf, Diplomarbeit der Universität Erlangen 1984.
- [19] A. Akhila, D. V. Banthorpe und M. G. Rowan, Phytochemistry **19**, 1433 (1980).
- [20] E. Ziegler, Die natürlichen und künstlichen Aromen, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1982.
- [21] E. Theimer, Fragrance Chemistry, Academic Press, New York 1982.