

Ätherisches Öl in Radix Chamomillae (*Matricaria chamomilla* L.)

Essential Oil of Radix Chamomillae

Jürgen Reichling und Hans Becker

Institut für Pharmazeutische Biologie
der Universität Heidelberg

Z. Naturforsch. 33 c, 589–591 (1978);
eingegangen am 5. Juni 1978

Radix Chamomillae, Essential Oil,
Sesquiterpenes, α -Farnesene, β -Farnesene

The essential oil of chamomil roots has been investigated. Three sesquiterpenoids could be isolated and characterized by their retention time in reference to authentic substances and by their mass spectre. These are α -farnesene, β -farnesene and bisabololoxid A. Other sesquiterpenoids and polyen-type substances are present and will be identified later.

Die Droge Flores Chamomillae wird in der Volksmedizin als Teeaufguß und als Dampfbad bei Erkältungen und Magenverstimmungen aller Art seit Jahrhunderten angewandt. Die wirksamen Inhaltsstoffe von Flores Chamomillae wie Flavonoide und ätherisches Öl (z. B. Chamazulen, Bisabolol) sind gut bekannt. Neben Flores Chamomillae fand in der Volksmedizin gelegentlich auch das Kraut Verwendung. Erstaunlich ist die Tatsache, daß sich die Kamillenwurzel in der Volksmedizin als Therapeutikum nicht durchsetzen konnte. Erstmals wird die Kamillenwurzel, neben Kraut und Blüte, von dem römischen Militärarzt Dioskurides (40–90 n. Chr., zur Zeit des Kaisers Nero) zur arzneilichen Anwendung erwähnt [1]. Heute werden lediglich in der Homöopathie Tinkturen aus der Kamillenwurzel hergestellt und verwendet. Über die Zusammensetzung des ätherischen Öls aus Radix Chamomillae ist wenig bekannt. Wir verschafften uns daher einen ersten Überblick über Lokalisation und Phytochemie des Wurzelöls und untersuchten ca. 40 verschiedene Kamillentypen auf etwaige qualitative und quantitative Unterschiede im ätherischen Öl der Wurzel.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Übersicht der bisherigen Ergebnisse dar.

Beim Zustandekommen der pharmakologischen Gesamtwirkung der Droge Flores Chamomillae spielen auch Flavonoide und bedingt die freien Cumarin-Derivate Herniarin und Umbelliferon eine wich-

tige Rolle. In der Kamillenwurzel konnten wir weder Flavonoide noch freies Herniarin und Umbelliferon finden. Dagegen besitzt die Kamillenwurzel ein sehr reichhaltiges ätherisches Öl, das sich wesentlich von dem der Blüte und des Krautes unterscheidet. In der Rindenschicht von Radix Chamomillae finden sich gut erkennbare ätherische Ölbehälter, dagegen konnten wir im Zentralzylinder der Wurzel keine Exkretbehälter nachweisen. Der durchschnittliche Ölgehalt in der Wurzel Droge beträgt je nach Alter der Droge zwischen 0,04–0,09% bezogen auf das Trockengewicht. Der Ölgehalt sinkt bei Lagerung an der Luft im ersten Jahr beträchtlich ab.

Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene ätherische Öl hat eine gelbe Farbe und einen intensiven Geruch.

Die Abb. 1 zeigt das Gaschromatogramm (GC) des ätherischen Wurzelöls. Mit Hilfe der GC-MS-Kopplung (gaschromatographische-massenspektrometrische Gerätekopplung) konnten wir eine Reihe von Substanzen nach Molpeak und Massenfragmenten näher erfassen. Bis jetzt gelang es uns, drei Verbindungen mit Hilfe von Retentionszeitvergleichen auf vier verschiedenen GC-Säulen (auch mit Hilfe der Zumischmethode), Vergleich der massenspektrometrischen Daten mit denen in der Literatur und massenspektrometrischer Vergleich mit isolierten authentischen Vergleichssubstanzen zu identifizieren. Eine Substanz galt als identifiziert, wenn sie in diesen drei Kategorien eindeutige Übereinstimmung mit Vergleichswerten zeigte. Ein weiteres oxidiertes Sesquiterpen mit der Summenformel $C_{15}H_{26}O$ (Peak 19) wird derzeit spektroskopisch untersucht.

Bei zwei der Substanzen handelt es sich um das in der Natur weit verbreitete trans- β -Farnesen und das sehr selten vorkommende α -Farnesen. Lange Zeit wurde angenommen, daß nur β -Farnesen in der Natur vorkommt. Es wurde daher auch als „natural“ Farnesen bezeichnet. Diese Ansicht mußte jedoch revidiert werden, als 1967 α -Farnesen im Sekret einer Drüse der Ameise *Aphaenogaster longiceps* gefunden wurde [2]. 1968 konnte Murray α -Farnesen als Bestandteil der Wachsschicht des Apfels (Granny Smith), der Birne und der Quitte und damit als pflanzlichen Inhaltsstoff identifizieren [3]. Inzwischen gelang auch die Synthese von α -Farnesen, die die obengenannten Arbeiten bestätigte [4]. Das trans- β -Farnesen kann in den von uns untersuchten Ölen mengenmäßig, neben den Polyen-

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Reichling, Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg.



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 digitalized 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.

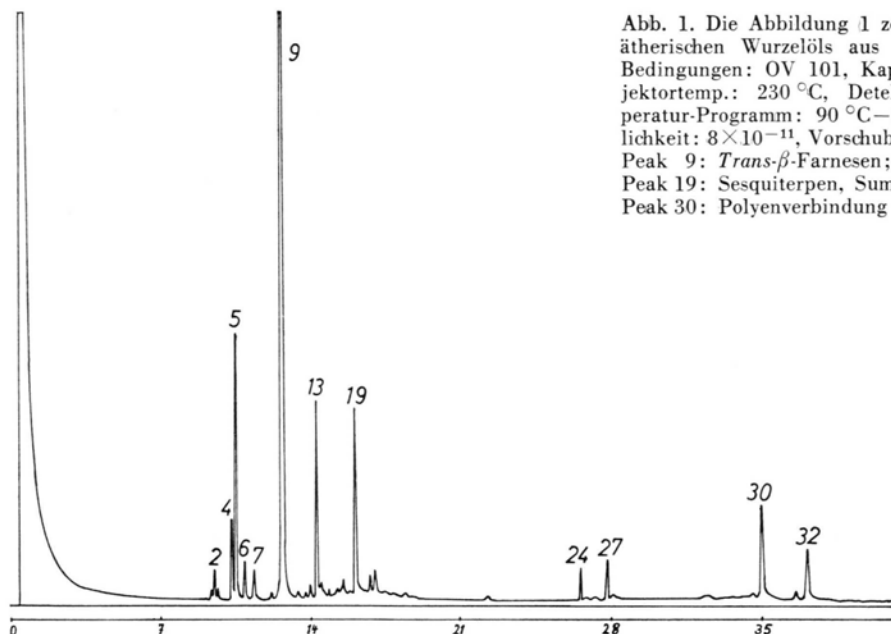


Abb. 1. Die Abbildung 1 zeigt das Gaschromatogramm des ätherischen Wurzelöls aus der Wildkamille Offstein. GC-Bedingungen: OV 101, Kapillarsäule von 25 m Länge, Injektortemp.: 230 °C, Detektortemp.: 250 °C, Säulentemperatur-Programm: 90 °C–220 °C bei 2 °C/min, Empfindlichkeit: 8×10^{-11} , Vorschub: 0,5 cm pro min.

Peak 9: *Trans*- β -Farnesen; Peak 13: α -Farnesen;

Peak 19: Sesquiterpen, Summenformel: $C_{15}H_{26}O$;

Peak 30: Polyenverbindung mit der Molmasse $M^+ = 200$.

verbindungen, die Hauptmasse des ätherischen Wurzelöls ausmachen (bis 50%). *Trans*- β -Farnesen und α -Farnesen konnten wir in allen von uns bisher untersuchten Kamillentypen finden, ebenso wie das Sesquiterpen $C_{15}H_{26}O$. Bei der dritten Verbindung, die wir eindeutig identifizieren konnten, handelt es sich um Bisabololoxid A; diese Substanz fanden wir bisher in geringen Mengen nur im Kamillentyp E 40. Ob Bisabololoxid A Bestandteil der Wurzelöle aller Kamillentypen ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

Neben den dominierenden Sesquiterpenkohlenwasserstoffen finden sich auch eine Reihe von oxidierten Sesquiterpenen und Polyenverbindungen; die letzteren sind dünnschichtchromatographisch einmal unter UV-Licht und zum anderen an ihrer braunen Farbe nach Besprühen mit Anisaldehyd/ H_2SO_4 zu erkennen. Die Hauptfraktion gleicht nach Molmasse ($M^+ = 200$) und Massenfragmenten sehr den Spiroäthern aus dem Blütenöl (Peak 30). In keinem der von uns untersuchten Wurzelöle konnten wir bisher Chamazulen finden; auch bei Wurzeln, die zur Blütezeit der Kamille geerntet wurden, war Chamazulen nicht nachzuweisen. Dies steht im Widerspruch zu Befunden von Verzar-Petri [5], die auf Grund von GC-Vergleichen Chamazulen auch als Bestandteil des Wurzelöls angibt. Bisher fehlen auch Hinweise auf das Vorkommen von Bisabolol und Bisabololoxid im Wurzelöl.

Methoden

1. *Ätherische Ölgewinnung*: 10 g luftgetrocknete und zerkleinerte Wurzelstückchen wurden mit 150 ml Wasser in einem 500 ml Kolben einer dreistündigen Wasserdampfdestillation unterzogen. Als Vorlage dienten 2 ml Pentan.

2. *Massenspektroskopische Aufnahmen*: a) Varian MAT; Ionenquelle: 160 °C; Elektronenquelle: 100 eV; b) Finnigan 3200; Ionenquelle: 150 °C; Elektronenquelle: 70 eV; Die Aufnahmen der Massenspektren des ätherischen Gesamtöls sowie der isolierten authentischen Einzelkomponenten erfolgte mit Hilfe einer GC-MS-Kopplung an zwei verschiedenen Geräten. Bei Vergleichsspektren wurden die MS-Aufnahmen am gleichen Tag unter den selben Bedingungen aufgenommen.

3. *GC-Säulen*: a) OV 101, 3%-Belegung auf Chromosorb W/HP, 5 ft. Länge, Injektortemperatur: 190 °C, Empf.: 10^{-7} , Säulentemperatur: Programm: 100–200 °C bei 2 °C/min. b) OV 101, Kapillarsäule mit 50 m Länge, Injektortemperatur: 230 °C, Säulentemperatur: Programm: 140 bis 250 °C bei 4 °C/min. c) Carbowax 20 M, Kapillarsäule: 50 m Länge, Injektortemperatur: 200 °C, Säulentemperatur: Programm: 100–180 °C mit 2 °C/min. d) SP 1000, Kapillarsäule mit 50 m Länge, Injektortemperatur: 200 °C, Säulentemperatur: Programm: 140–200 °C bei 2 °C/min.

4. *Isolierte authentische Vergleichssubstanzen:* a) *trans*- β -Farnesen und die Bisabololoxide (A + B) stammen aus dem Blütenöl der Kamille, die über präparative Dickschicht gereinigt wurden; Laufmittel: Benzol:Äthylacetat (90/10) auf Kieselgel Merck 60F254, 0,5 mm Dicke. b) α -Farnesen, isoliert aus der Wachsschicht der Granny Smith Äpfel; zu diesem Zweck spült man die Äpfel mehrmals mit Pentan ab und reinigt die Pentanphase über eine kurze Kieselgelsäule (Begleitstoffe wie Fette und Wachse werden abgetrennt).

5. *Untersuchte Kamillentypen:* E 40; BK 2; CH 29; Wildkamille Heidelberg; Wildkamille Offstein; 40 weitere Kamillentypen des E, CH und M Typs aus Züchtungsversuchen in Weihenstephan.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Schröder und Herrn Dr. Franz, Institut für Gemüsebau der Univ. München, Weihenstephan, für die Überlassung der Wurzeldrogen. Herrn Dr. Hotzel, Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Univ. Heidelberg, danken wir für die Aufnahmen der Massenspektren.

- [1] G. Madaus, p. 901, Georg Olms Verlag, Hildesheim, New York 1976
- [2] G. Cavill, P. J. Williams u. F. B. Withefield, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2201 (1967).
- [3] K. E. Murray, *Aust. J. Chem.* **22**, 197 (1969).

- [4] G. Brieger, T. J. Nestrick u. Ch. McKenna, *J. Org. Chem.* **34**, 3789 (1969).
- [5] Verzar-Petri, Vortrag gehalten auf: 1st. International Symposium on "Spices and Medicinal Plants", Weihenstephan 1977.