

# Über die Komponenten des ätherischen Öls aus *Majorana hortensis* Moench

On the Essential Oil Components from *Majorana hortensis* Moench

Thorolf Brosche und Otto Vostrowsky

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

Fredi Gemeinhardt, Ullrich Asmus 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. 36 c, 23–29 (1981); eingegangen am 25. August/12. November 1980

Essential Oil, *Majorana hortensis* M., Terpenes, CNMR Data, GC-MS Data

By use of  $^{13}\text{CNMR}$ , GLC and GC-MS analysis, 75 compounds, mainly mono- and sesquiterpenes, were identified structurally out of the essential oil of *Majorana hortensis* Moench. A distinct seasonal dependence in the biosynthesis of terpenoids was observed. The specific application of  $^{13}\text{CNMR}$  spectroscopy enabled the structure elucidation of components of an essential oil even of that complexity.

## Einleitung

*Majorana hortensis* Moench aus der Familie der Lippenblütler (Labiatae oder Lamiaceae) ist eine 1- bis 2jährige, gelegentlich mit verholzten Stengeln ausdauernde Pflanze (Halbstrauch). Die ursprünglich nordafrikanisch-westasiatische Art ist heute durch Kultur weltweit verbreitet. In unserer Klimazone wird sie in der Regel als 1jährige Pflanzenart kultiviert, und nur selten trifft man sie als Verwilderung in der heimischen Flora an.

Das getrocknete Kraut war noch als „Herba Majoranae“ im Ergänzungsband zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe, 1941, wegen des Gehaltes an ätherischem Öl aufgenommen. Heute sind die getrockneten und gerebelten Blätter bzw. das isolierte ätherische Öl selbst ein wertvolles Gewürz bei der Fleischverarbeitung und Herstellung von Fertigspeisen wie bei der Produktion von Kräuteressig und Likör. Gleichermassen gilt das Majoranöl als geschätzte Komponente bei der Parfümierung von Tabak, aber auch von Farben, Seifen und Salben.

Während bei anderen Gewürzen bzw. Aromen die treffende Beschreibung der Sinnesempfindung unschwer mit einer chemischen Komponente in Verbindung gebracht werden kann, wie z. B. Pfeffer-

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

0341-0382/81/0100-0023 \$ 01.00/0

minze mit Menthol, Thymian mit Thymol, Kümmel mit Carvon und Anis mit Anethol assoziiert wird, existiert für den Majoran keine herausragende und repräsentative Verbindung. Vielmehr wurden zu den bekannten Bestandteilen des ätherischen Öls aus Majoran durch jüngere Untersuchungen (vgl. [7]) noch zahlreiche neue Komponenten identifiziert, die alle für sich nicht als typische Träger des Majoran-Aromas gelten können.

Wegen der vielseitigen und immer weiter verbreiteten Anwendung des Majoranöles haben wir im Sommer 1979 in Erlangen kultivierten Majoran auf die verschiedenen chemisch definierbaren Komponenten seines ätherischen Öles hin untersucht und beschreiben im folgenden 75 verschiedene chemische Verbindungen aus Majoranöl, von denen allerdings 20 erst nach einer zusätzlichen Konzentrierung und in vergleichsweise sehr geringen Mengen nachgewiesen werden konnten.

## Material und Methoden

### Biologisches Material

*Majorana hortensis* Moench (Herkunftsland Ägypten; Vertrieb der Samen durch Fa. Carl Sperlin & Co., Lüneburg, unter Partie-Nr. 53) wurde in Erlangen nach Vorkultur im Warmhaus bzw. in Frühbeetkästen Ende Mai 1979 in Freilandkultur unter automatischer Beregnung gezogen.



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.

Von Ende Juni bis Anfang September 1979 wurden ganze Triebe als Proben genommen und bei Zimmertemperatur im Schatten unter leichtem Luftstrom getrocknet.

#### Klimatische Daten

Klimatische Daten zu den Analysen wurden vom Deutschen Wetterdienst zur Verfügung gestellt.

#### Gehaltsbestimmung

Zur Extraktion und quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles diente ein Destillationskolben mit Destillationsaufsatz nach DAB 7 [1]. Jeweils 15 g getrocknete und vom Stengel abgetrennte Majoranblätter wurden mit 300 ml Wasser versetzt und mit Wasserdampf 2 Std. lang destilliert, wobei das ätherische Öl in einer graduierten Kapillare durch 0,20 ml Xylol, Pentan oder Hexadeuterobenzol aufgefangen wurde.

#### Gaschromatographische Analyse

Die gaschromatographische Identifizierung der verschiedenen Komponenten erfolgte durch Chromatographie mit authentischen Verbindungen auf verschiedenen Säulen (vgl. Tab. I).

#### Kopplung Gaschromatographie–Massenspektroskopie (GC-MS-Kopplung)

Die Analysen mittels GC-MS-Kombination erfolgten durch Vergleich der Retentionszeiten und der Spektren mit denen authentischer Proben bzw. durch Vergleich mit Spektren aus der Literatur [2].

#### $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie

Vom Gesamtdestillat wurde das Protonen-breitbandentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum aufgenommen (Abb. 3). Die Zuordnung der Signale erfolgte wiederum durch Zugabe einzelner Komponenten bzw. durch Vergleich der Bandenlagen mit denjenigen authentischer Verbindungen. Wir möchten an dieser Stelle Herrn Dipl.-Chem. H. Oechsner für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren danken.

#### Vergleichssubstanzen

Eine Vielzahl der zu Vergleichszwecken benötigten Proben wurde uns von Herrn Dr. R. Hopp, Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden, Herrn D. de

Rijke, Naarden International Holland B.V., Naarden-Bussum, 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/4-Dimethylaminopyridin [3]. Thujol und Neothujylalkohol bzw. Piperitone konnten durch Reduktion von Thujon bzw. Piperiton mittels  $\text{LiAlH}_4$  dargestellt werden. Die Epoxidierung von Piperiton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -NaOH) und anschließende Reduktion mit Hydrazinhydrat [4] lieferte *p*-Menth-2-en-1-ole.

#### Apparatives

Die Kapillargaschromatogramme wurden mittels des Gaschromatographen Perkin-Elmer Sigma 1 (Split,  $\text{N}_2$ , FID) aufgenommen und integriert. Analysen mit gepackten Säulen erfolgten mit dem Fraktometer Packard 427 ( $\text{N}_2$ , FID). Säulenmaterial: a) SE 30 Glaskapillare, 42 m, b) SE 30 Glaskapillare, 27 m, c) SE 54 Glaskapillare, 20 m, d) Apiezon L Stahlkapillare, 100 m, e) Carbowax HP Glaskapillare, 25 m, f) 10% UCON LB 550 X, Glas, 2 m  $\times$  2 mm, g) 10% FFAP, Glas, 2 m  $\times$  2 mm. Zur Aufnahme der GC-MS Spektren diente das Quadrupol-Spektrometer Finnigan 3200 E mit Datensystem. GC-MS-Bedingungen: WCOT-Glaskapillaren OV 101 (0.25 mm ID, 50 m) und SE 30 (0.25 mm ID, 27 m), 1,1 atm He, verschiedene Programme, Probenaufgabe mit Split und splitlos, 2–3 sec/scan, 70 eV-Spektren. Zur Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren diente das Spektrometer JEOL PS-100; die Aufnahmen erfolgten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{CDCl}_3$ , mit TMS als innerem Standard.

#### Ergebnisse und Diskussion

Während der gesamten Vegetationsperiode 1979 durchgeführte Gehaltsbestimmungen ergaben, daß der Gehalt an wasserdampfflüchtigem Öl der 1979 in Erlangen gewachsenen Blätter und Blütenstände des Majoran 13 bis 28  $\mu\text{l}$  je 1 g Trockensubstanz beträgt (Abb. 1). Dabei zeigte sich überdies im Verlauf des Sommers 1979, daß ein ausgeprägter, kontinuierlicher Anstieg des Gehaltes an ätherischem Öl von Anfang Juli über einen Zeitraum von 5 Wochen beobachtet werden konnte. Innerhalb dieser Zeitspanne verdoppelte sich der ätherische Ölgehalt und nahm anschließend über einen gleich

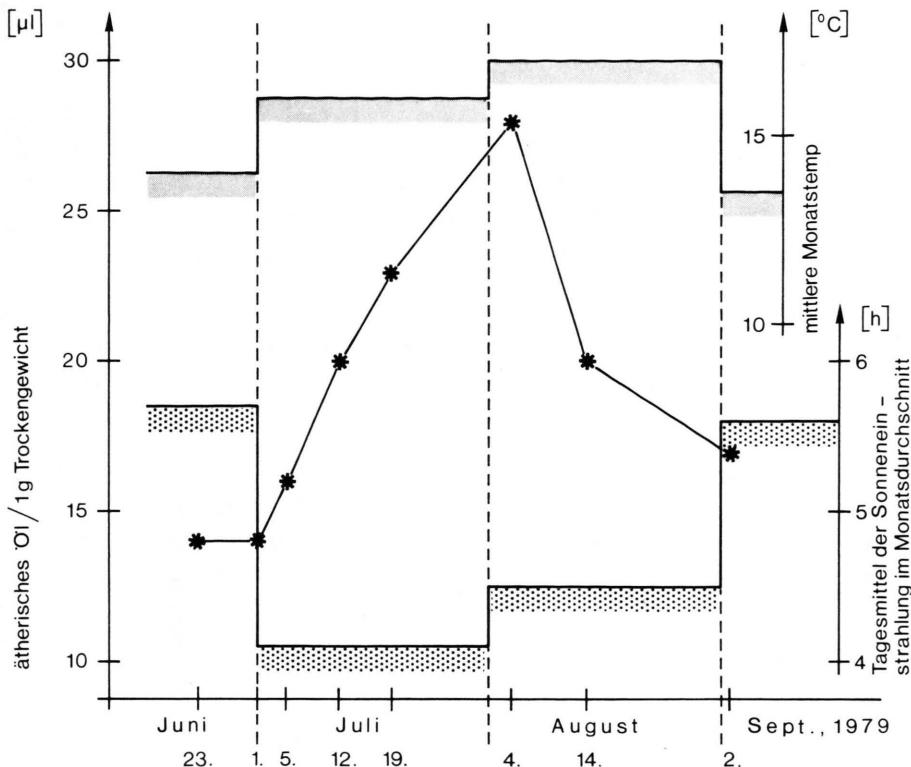


Abb. 1. Gehalt an ätherischem Öl in  $\mu\text{l}$  pro 1 g Trockengewicht der Blätter und Blütenstände von *Majorana hortensis* in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt. Die mittleren Monatstemperaturen (in  $^{\circ}\text{C}$ ) und die im Monatsdurchschnitt angegebene Tagesmittel der Sonneneinstrahlung (in Stunden) für den Raum Erlangen beziehen sich auf Daten des Deutschen Wetterdienstes.

langen Zeitraum um etwa den Betrag dieser angestiegenen Rate wieder ab (Fig. 1).

Als Ursachen für die Zunahme von ätherischem Ölgehalt müssen neben dem sommerlichen Temperaturanstieg bei einer ausreichenden Licht- und Wasserversorgung die Stadien pflanzlicher Entwicklung, wie Zuwachsgraten (vgl. [5]) und möglicherweise Blühbeginn in Betracht gezogen werden. Außerdem ist auf zellulärer Ebene die beschleunigte Ausdifferenzierung der schon in sehr jungem Zustand angelegten epidermalen Öldrüsen zu berücksichtigen; diese gelten als der primäre Bereich der Monoterpenbiosynthese im Majoran [6].

Die flüchtigen Verbindungen des ätherischen Öls von *Majorana hortensis* sind im Gaschromatogramm erfaßt, das in Fig. 2 dargestellt ist. Die identifizierten Verbindungen sind in Tab. I angegeben, wobei der Prozentgehalt (FID-Wert) und Identifizierungsmethode mitgeteilt werden.

Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene Majoranöl enthielt ungefähr 32% Monoterpenkohlenwasserstoffe, 63% Monoterpenalkohole und -acetate und ca. 4% Sesquiterpen- und Diterpenkohlenwasserstoffe und -alkohole. Unter den Monoterpenkohlenwasserstoffen sind Sabinen (5,6%),  $\alpha$ -Terpinen (7,3%), Terpinolen (2,3%) und  $\gamma$ -Terpinen (11,4%) die Hauptmengen. Unter den Monoterpenalkoholen kommen in erster Linie *trans*-Sabinenhydrat (4,3%), *cis*-Sabinenhydrat (21,1%), Linalool (2,5%), Terpinen-4-ol (23,5%) und  $\alpha$ -Terpineol (3,7%) vor. Besonders in den Monoterpenalkoholgehalten und durch die relativ große Menge Linalylacetat (3,3%) unterscheidet sich der hier untersuchte Majoran von den Pflanzen, die Taskinen [7] analysierte. Während diese ca. 45% Terpinen-4-ol enthielten, besaßen die hier untersuchten Pflanzendestillate nur 23,5% dieses Alkohols, aber beträchtliche Anteile *trans*- und *cis*-Sabinenhydrat, Linalool

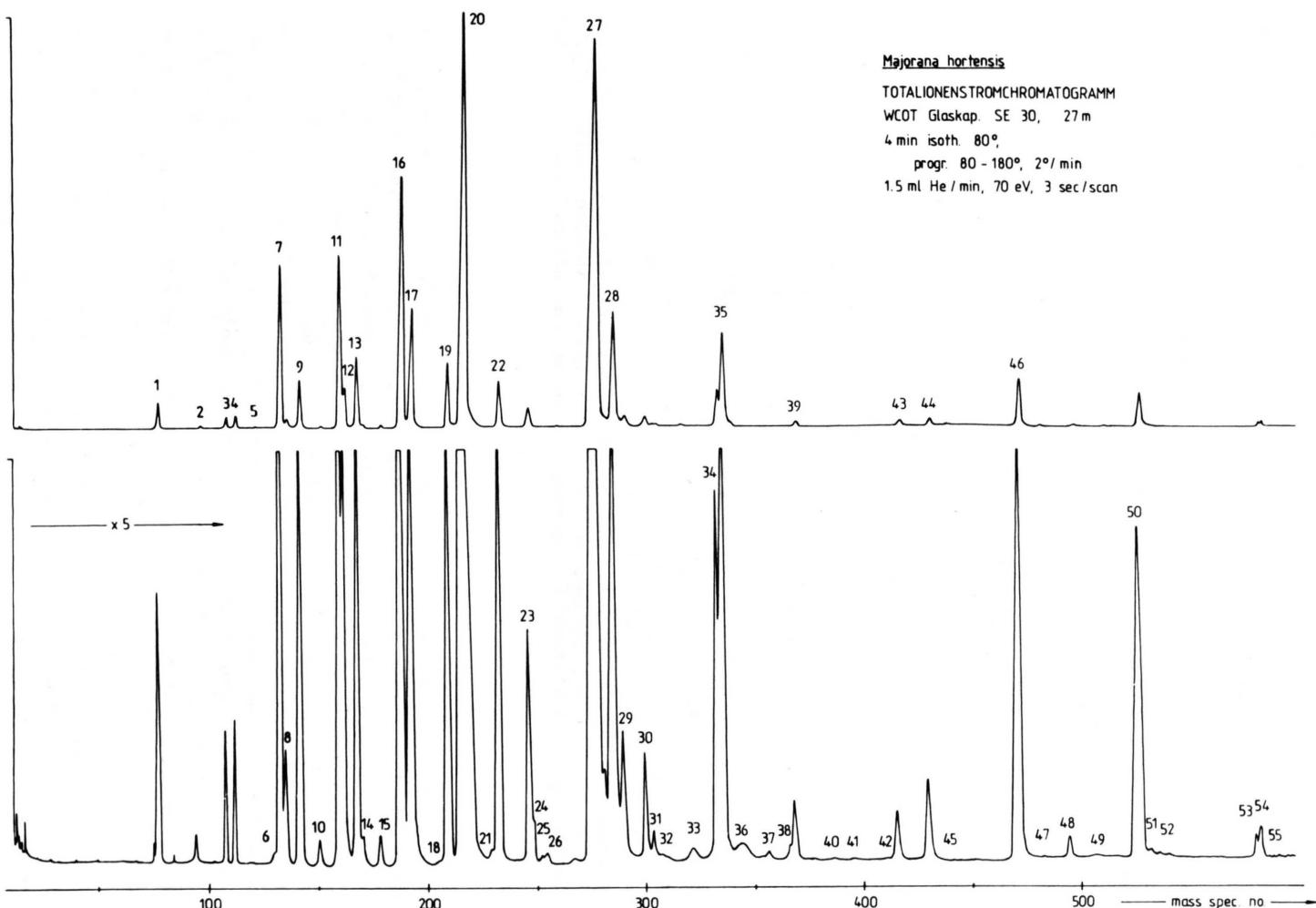


Abb. 2. Gaschromatogramm des ätherischen Öls aus *M. hortensis*. Verstärkungsfaktor 1 und 5, Zuordnungsnummern entsprechend Tab. I.

Tab. I. Identifizierte Inhaltsstoffe des ätherischen Öls (gewonnen nach DAB 7) aus *M. hortensis*. Signal-Nummern aus Abb. 2; Angabe der prozentualen Anteile und Methode der Strukturaufklärung.

Signal-Nummer	Verbindung	Menge [%]	Identifizierung durch
1	Xylol		GC-MS a, b, GC
2	Nonan	< 0,1	GC-MS a, b
3	α-Thujen	0,35	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h, i
4	α-Pinen	0,4	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h, i
5	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	< 0,1	GC-MS
6	Camphen	< 0,1	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
7	Sabinen	5,6	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h, i, NMR
8	β-Pinen	0,2	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
9	Myrcen	1,5	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
10	α-Phellandren	0,2	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
11	α-Terpinen	7,3	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h, NMR
12	p-Cymol	0,1	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
13	Limonen	2,6	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
	+ β-Phellandren		GC-MS a, b, GC c
14	1,8-Cinneol	< 0,1	GC-MS a, b, GC c, GC c
15	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,15	GC-MS
16	γ-Terpinen	11,4	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h, i, NMR
17	trans-Sabinenhydrat	4,25	GC-MS a, b, GC c, e, h, NMR
18	arom. Kohlenwasserstoff C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	< 0,1	GC-MS
19	Terpinolen	2,3	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h, NMR
20	cis-Sabinenhydrat	21,1	GC-MS b, NMR
	+ Linalool	2,5	GC-MS a, b, GC c, d, e, g, h, i, NMR
21	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,1	GC-MS
22	trans-p-Menth-2-enol	1,5	GC-MS a, GC c
23	cis-p-Ment-2-enol	0,7	GC-MS a, GC c
24	β-Terpineol	< 0,1	GC-MS a, b, GC c, d
25	Isopulegol	< 0,1	GC c
	+ Thujol		GC c
26	Borneol	< 0,1	GC-MS b
27	Terpinen-4-ol	23,5	GC-MS a, b, GC c, d, e, g, h, i, NMR
28	α-Terpineol	3,7	GC-MS a, b, GC c, d, e, g, h, i, NMR
29	trans-Piperitol	0,4	GC-MS a, b, GC
30	cis-Piperitol	0,4	GC-MS a, b, GC c
31	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	< 0,1	GC-MS
32	trans-Sabinenhydratacetat	< 0,1	GC-MS a
33	Nerol	< 0,1	GC-MS a, b, GC c, h, i
34	cis-Sabinenhydratacetat	0,3	GC-MS b
35	Linalylacetat	3,3	GC-MS a, b, GC c, NMR
36	Geraniol	< 0,1	GC-MS a, b, GC c, d, e, g, h
37	Bornylacetat	< 0,1	GC-MS b
38	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O-COCH <sub>3</sub>	< 0,1	GC-MS
39	Terpinen-4-yl-acetat	0,2	GC-MS a, b, GC c
40	Carvacrol	< 0,1	GC-MS b, GC c
41	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O-COCH <sub>3</sub>	< 0,1	GC-MS
42	α-Terpinylacetat	< 0,1	GC-MS a, GC c
43	Nerolacetat	0,1	GC-MS a, b, GC c
44	Geranylacetat	0,2	GC-MS a, b, GC c
45	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	< 0,1	GC-MS
46	Caryophyllen	1,7	GC-MS a, b, GC c, d, e, f, h
47	Aromadendren	< 0,1	GC-MS b
48	Humulen	0,1	GC-MS a, b, GC c
49	Alloaromadendren	< 0,1	GC-MS b
50	γ-Elemen	1,2	GC-MS b
51	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	< 0,1	GC-MS
52	δ-Cadinen	< 0,1	GC-MS b
53	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,1	GC-MS
	+ Elemol		GC c
54	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,15	GC-MS
55	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	< 0,1	GC-MS

<sup>a</sup> Spektren authentischer Verbindungen, <sup>b</sup> Literaturspektrum aus [2] A. F. Thomas und B. Willhalm, Helv. Chim. Acta **47**, 475 (1964), und/oder E. Stenhammar, S. Abrahamsson und F. W. McLafferty, "Registry of Mass Spectral Data", J. Wiley & Sons, New York 1974, <sup>c</sup> Carbowax HP Glaskap., <sup>d</sup> 10% UCON LB 550 X, <sup>e</sup> 10% FFAP, <sup>f</sup> SE 54 Glaskap., <sup>g</sup> SE 30 Stahlkap., <sup>h</sup> SE 30 Glaskap., <sup>i</sup> 10% Apiezon L.

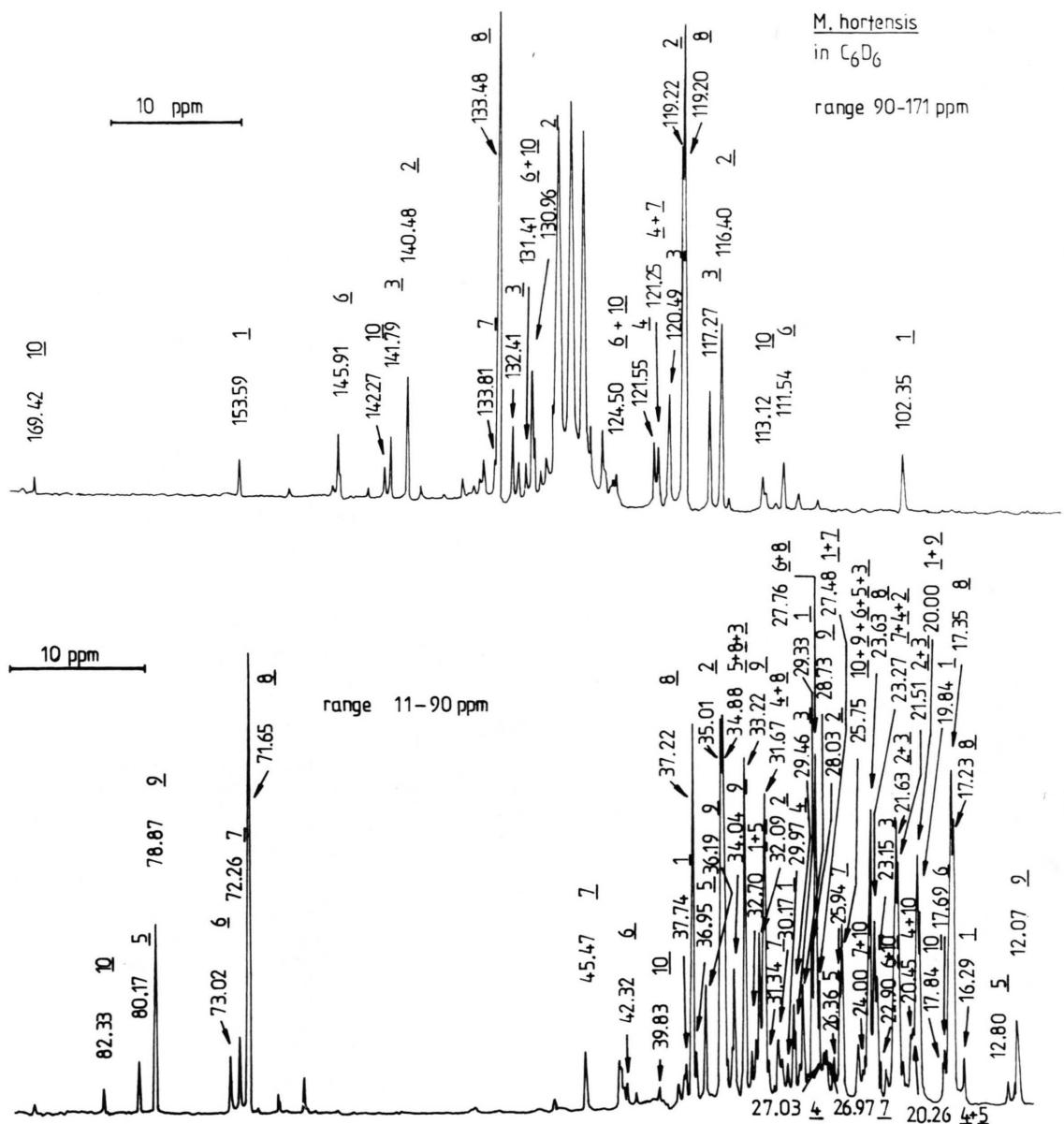


Abb. 3. Protonen-breibandentkoppeltes  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (25 MHz) des ätherischen Öls aus *M. hortensis*. Die zugeordneten Bandenlagen sind durch die chemische Verschiebung in ppm gekennzeichnet. 1, Sabinen; 2,  $\gamma$ -Terpinen; 3,  $\alpha$ -Terpinen; 4, Terpinolen; 5, *trans*-Sabinenhydrat; 6, Linalool; 7,  $\alpha$ -Terpineol; 8, Terpinen-4-ol; 9, *cis*-Sabinenhydrat; 10, Linalylacetat.

und  $\alpha$ -Terpineol. Gegenüber Lossners Analyse von deutschem Majoran [8] fanden wir zusätzlich  $\alpha$ -Thujen, Camphen, Sabinen,  $\beta$ -Pinen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phellandren unter den Monoterpenkohlenwasserstoffen. Zum Unterschied zur Untersuchung von Ikeda *et al.* [9] konnten wir in unseren Proben keine Ocimene identifizieren.

Mit den in Tab. I angeführten Verbindungen konnten insgesamt 15 Monoterpenkohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$ , *p*-Cymol, Carvacrol, 17 Monoterpenalkohole  $C_{10}H_{18}O$ , 10 Monoterpenalkoholacetate  $C_{10}H_{17}O-COCH_3$ , 9 Sesquiterpenkohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{24}$ , 2 Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{22}$ , 12 Sesquiterpenalkohole  $C_{15}H_{24}O$ , 3 Alkohole  $C_{15}H_{26}O$ , 2 Di-

terpene  $C_{20}H_{32}$  und ein Diterpenkohlenwasserstoff  $C_{20}H_{30}$ , sowie 5 Diterpenalkohole  $C_{20}H_{30}O$  und  $C_{20}H_{32}O$  nachgewiesen bzw. identifiziert werden. Da der Gehalt aller Diterpene und einiger Sesquiterpenverbindungen durchwegs unter 0,01% lag, wurde zu deren Nachweis der Extrakt des ätherischen Öls im Stickstoffstrom eingeengt.

Zur weiteren Absicherung der Identifizierung der Terpenhauptkomponenten des Majoranöls untersuchten wir das Wasserdampfdestillat mittels  $^{13}C$ -Kernresonanzspektroskopie. Diese Methode erlaubt den Nachweis einzelner Verbindungen ätherischer Öle bis in die Prozentgrößenordnung ohne vorhergehende Trennung [10]. Aufgrund der hohen Auflösung, die wenig Bandenüberlagerung ergibt, besitzt die  $^{13}C$ -Kernresonanz-Spektroskopie eine hohe Selektivität und erlaubt die qualitative Analyse selbst komplizierter Öle.

Abb. 3 zeigt das Gesamtspektrum des Majoranöls in Hexadeuterobenzol. Es handelt sich um etwa

14000 akkumulierte Scans, breitbandentkoppeltes PFT-Spektrum mit 2 sec Repetitionszeit und 30° Puls. Die Zuordnung der Banden erfolgte teils durch Zumischung zur Originalprobe (Sabinen, *cis*-Sabinenhydrat, Linalylacetat und Terpinen-4-ol), teils durch separate Aufnahme authentischer Verbindungen ( $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen,  $\alpha$ -Terpineol und Linalool) sowie durch Vergleiche mit literaturbekannten Spektren. Wie sich zeigte, stimmten die chemischen Verschiebungen gut mit den in [11] angegebenen überein. Mit dem Nachweis von Terpinolen (2,3%) und Linalool (2,5%) konnte gezeigt werden, daß mit dieser Methode selbst Komponenten im Prozentbereich zuverlässig zugeordnet werden können.

Mit der Unterdrückung der Kern-Overhauser-Effekte und der unterschiedlichen Relaxationszeiten der einzelnen C-Atome sollte diese Methode auch die quantitative Bestimmung einzelner Ölkomponenten erlauben [10].

- [1] H. Böhme u. K. Hartke, Deutsches Arzneibuch, 7. Ausgabe 1968, Kommentar; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, Govi-Verlag GmbH, Frankfurt 1971.
- [2] A. F. Thomas u. B. Willhalm, *Helv. Chim. Acta* **47**, 475 (1964); E. Stenhammar, S. Abrahamsson und F. W. McLafferty, in *Registry of Mass Spectral Data*, J. Wiley & Sons, New York 1974.
- [3] G. Höfle u. W. Steglich, *Synthesis* **1972**, 619.
- [4] a) P. S. Wharton u. D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.* **26**, 3615 (1961); b) E. Klein u. G. Ohloff, *Tetrahedron* **19**, 1091 (1963).
- [5] E. N. Abou-Zied, *Pharmazie* **28**, 55 (1973).
- [6] R. Croteau, *Plant Physiol.* **59**, 519 (1977).
- [7] J. Taskinen, *Acta Chem. Scand. B* **28**, 1121 (1974).
- [8] G. Lossner, *Pharmazie* **22**, 324 (1967).
- [9] R. M. Ikeda, W. L. Stanley, S. D. Vannier u. G. M. J. Spitler, *J. Food Sci.* **27**, 455 (1962).
- [10] V. Formacek u. H. K. Kubeczka, in *Vorkommen und Analytik ätherischer Öle* (K. H. Kubeczka, Hrsg.), Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- [11] W. Bremser, L. Ernst u. B. Franke, in *Carbon-13 Spectral Data*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.