

Über die Zusammensetzung des ätherischen Öls aus *Artemisia dracunculus* L. während der Vegetationsperiode

On the Composition of the Essential Oil from *Artemisia dracunculus* L. during the Vegetation Period

Otto Vostrowsky, Karl Michaelis

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

und

Helmut Ihm, Robert Zintl und Karl Knobloch

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

Z. Naturforsch. **36 c**, 724–727 (1981); eingegangen am 10. Juni 1981

Essential Oil, *Artemisia dracunculus* L., Terpenes, Phenylpropanoids

The main components of the essential oil from *Artemisia dracunculus* L., as there are sabinene, methyl eugenol, estragol and elemicine, are present in variable quantities depending on the season. The biosynthesis of the phenolic compounds in tarragon is in accordance with the shikimate pathway. Elemicine is likely to be a metabolic product of shikimic acid with no further mono- or bisphenolic intermediates involved.

Einleitung

Estragon, *Artemisia dracunculus* L., ist eine buschig verzweigte, 60 bis 120 cm hohe Staude aus der Familie der Korbblütler (Asteraceae oder Compositae). Durch seine ungeteilten, 2 bis 10 cm langen und 2 bis 10 mm breiten Blätter unterscheidet sich der Estragon von allen anderen *Artemisia*-Arten. In seinem natürlichen Verbreitungsgebiet (s. unten) blüht der Estragon von August bis Oktober; in Mitteleuropa gelangt er nur selten zur Blüte, so daß die Pflanzen durch Stecklinge vermehrt werden müssen. Auch fehlt dem aus Samen gezogenen Estragon häufig das gewünschte Aroma [1].

Artemisia dracunculus L. ist an den Strömen Südrußlands, Sibiriens und des westlichen Nordamerika beheimatet. In Süd- und Mitteleuropa wird Estragon häufig kultiviert, und nur selten trifft man ihn als verwilderten Gartenflüchtling [1, 2]. Unter den Kultursorten unterscheidet man den „Deutschen aromatischen Estragon“, der auch als „Französischer Estragon“ bezeichnet wird [3], und den „Russischen Estragon“ [3]. Die erstgenannte Sorte wird nur vegetativ verbreitet. Besonders geeignet sind hierfür nährstoffreiche Böden und warme La-

gen. Auf diese Sorte beziehen sich die nachfolgenden Ausführungen.

In der Lebensmittelindustrie verwendet man Estragon zur Herstellung von Kräuteresig und Senf, sowie zum Einlegen von Gemüsen. Daneben dient er als vielseitiges Gewürz. Außerdem verwendet man ihn zum Aromatisieren verschiedener Liköre und zur Herstellung von Parfümen.

Material und Methoden

Biologisches Material

Artemisia dracunculus L. wurde im Aromagarten der Universität Erlangen in Freilandkultur unter automatischer Beregnung gezogen. Frisches Pflanzenmaterial wurde von Anfang Juni bis Ende September 1980 in wöchentlichem Abstand geerntet und bei Zimmertemperatur unter leichtem Luftstrom getrocknet.

Extraktion

Sie erfolgte wie unter [4] beschrieben.

Gaschromatographie

Die Xylollösungen der ätherischen Öle der wöchentlichen Estragonernten wurden gaschromatographisch aufgetrennt und das Verhältnis der

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

0341-0382/81/0900-0724 \$ 01.00/0



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 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.

Hauptkomponenten durch Vergleich der Signalgrößen (FID-Werte) bestimmt. Verwendet wurde der Gaschromatograph Packard 427 mit Flammenionisationsdetektor; 2 m Glassäule, 3 mm ID, 5% OV 17 auf Chromosorb; Stickstoff als Trägergas. Injektor 200°, Detektor 220°, 17 ml N₂/min, Temp.-progr.: 10 min 80°, 80–200°, 4°/min.

Ergebnisse und Diskussion

Die Hauptkomponenten des ätherischen Öls

Bei der Gesamtanalyse des Estragonöls [5] fanden wir die Hauptbestandteile Sabinen, Methyleugenol, Estragol und Elemicin. Die Mengenanteile dieser vier Komponenten am ätherischen Öl unterscheiden sich hinsichtlich verschiedener Erntezeitpunkte. Damit wich unsere Analyse von einer früheren Arbeit ab: Im Gegensatz zu Thieme und Nguyen Thi Tam [6] fanden wir für Estragol keine ausgeprägte jahreszeitliche Optimumskurve, und die anderen drei Hauptkomponenten lagen nicht in annähernd gleichbleibenden Mengen vor, sondern schwankten zu den verschiedenen Erntezeitpunkten in erheblichem Maße (Abb. 1). Dabei fiel auf, daß sich der Gehalt an Sabinen und Methyleugenol synchron veränderte, während der Gehalt an Elemicin dann seine Maxima erreichte, wenn der Gehalt an Estragol besonders niedrig war.

Zur Biogenese der Ölkomponenten

Die Veränderung der Zusammensetzung eines ätherischen Öls während der Vegetationsperiode läßt Rückschlüsse auf die Biosynthese der Einzelkomponenten zu. So lassen sich die oben genannten Hauptkomponenten aus dem Shikimisäure-Biosyntheseweg [7] (Abb. 3) herleiten. Die Terpenhauptkomponente Sabinen und die anderen terpenoiden Strukturen müssen auf Geranylpyrophosphat (bzw. Farnesylpyrophosphat im Fall der Sesquiterpene) zurückgeführt werden. Die 3-, 3,4- bzw. 3,4,5-Methoxyfunktionen der Phenylpropanoidverbindungen Estragol (**1** in Abb. 2), Methyleugenol (**2**) bzw. Elemicin (**3**) sind eine Indikation für den Shikimisäure-Weg als Biogenese.

Aromatische Verbindungen mit einem derartigen C₆·C₃-Kohlenstoffskelett spielen eine zentrale Rolle in der pflanzlichen Phenolbiosynthese. Dabei stellt L-Phenylalanin (**18**), das aus Shikimisäure (**15**) *via* Chorisminsäure (**16**) und Prephensäure (**17**) entsteht (Abb. 2), ein notwendiges Zwischenprodukt vom Shikimisäure-Weg zum Phenylpropanoidpool und zu den meisten, als sekundäre Metaboliten charakterisierten, pflanzlichen Phenolen dar [8]. Enzymatischer Verlust der Aminogruppen des L-Phenylalanins (**18**) ergibt stereospezifisch *trans*-Zimtsäure (**19**), aus der in den meisten höheren Pflanzen wahrscheinlich sequentiell die Hydroxyzimtsäure (**20**)

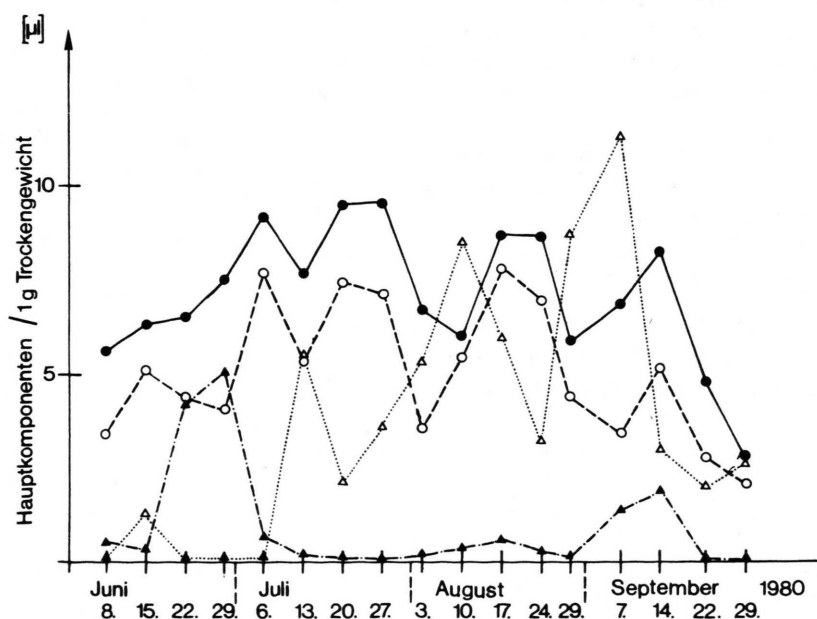


Abb. 1. Gehalt der Blätter von *Artemisia dracunculus* L. an den vier Hauptkomponenten des ätherischen Öls in µl pro 1 g Trockengewicht in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt (●—●: Sabinen, ○---○: Methyleugenol, △····△: Estragol, ▲-·-·-▲: Elemicin).

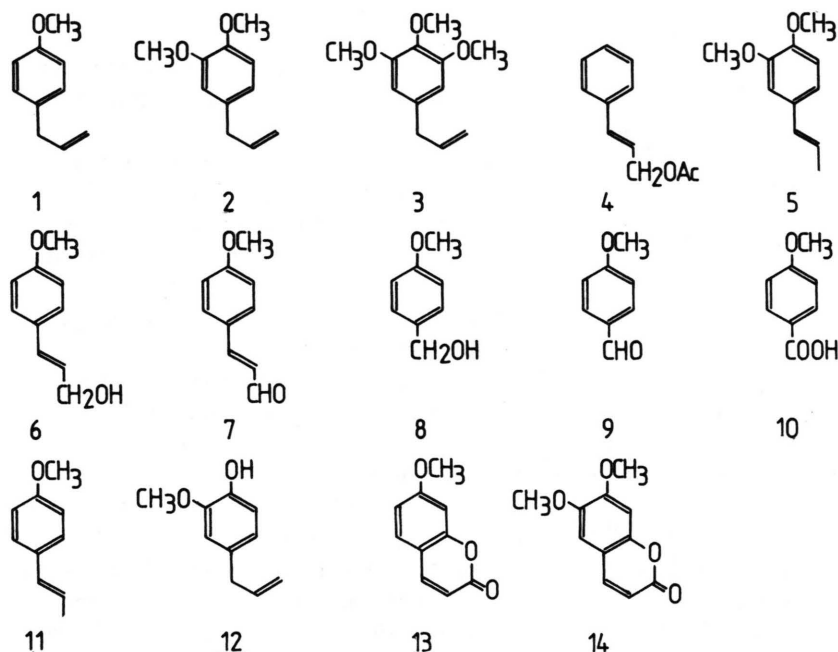


Abb. 2. Aromatische Verbindungen in *Artemisia*-Arten. 1, Estragol; 2, Methyleugenol; 3, Elemicin; 4, Cinnamylacetat; 5, Methylisoeugenol; 6, *p*-Methoxyzimtalkohol; 7, *p*-Methoxyzimtaldehyd; 8, Anisalkohol; 9, Anisaldehyd; 10, Anissäure; 11, Anethol; 12, Eugenol; 13, Herniarin; 14, Aesculetindimethylether.

(*p*-Cumarsäure), die Dihydroxysäure (21) (Kaffeesäure), und über die Ferulasäure (22) die Sinapinsäure (23) gebildet werden [9, 10]. Diese phenolischen Säuren, die in seltenen Fällen auch durch analoge enzymatische Umwandlungen aus Tyrosin entstehen können, nehmen in der Synthese von Ligninen, Flavonen und anderen pflanzlichen Phenolderivaten eine zentrale Stellung ein und sind die wesentlichen Bestandteile des Phenylpropanoidpools. Die Veretherung der Hydroxygruppen kann durch Transmethylierung mittels Methionin erfolgen.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, erreicht der Gehalt an Elemicin im Juni ein Maximum, während die Konzentration von Estragol überhaupt erst nach Abnahme des Elemicins zunimmt. Dies kann auf zwei Arten erklärt werden:

i) Elemicin (3) als Trimethoxyverbindung wird in der Pflanze unabhängig von den Mono- und Dioxyverbindungen synthetisiert. Damit könnte Shikimisäure direkt als Biosynthesevorstufe dienen, und Elemicin stellt ein direktes Syntheseprodukt des Shikimisäurewegs dar und weniger einen Metaboliten des Phenylpropanoidpools.

ii) Elemicin ist zwar ein Folgeprodukt eines Mono- oder Bisphenols, die Geschwindigkeit des Hydroxylierungsschrittes ist jedoch bedeutend grö-

ßer als der erste Oxidationsschritt zum Estragol, so daß während der Elemicingenese keine größere Menge an Estragol entstehen kann. Erst mit Beendigung der Elemicinbiosynthese verändert sich dieses stationäre Gleichgewicht zugunsten des vorher nur in geringer Konzentration vorliegenden Estragols.

Die Reduktion der Zimtsäure (19) führt zu Cinnamylalkohol (24), den wir als Acetat (4) identifizieren konnten. Allyl- und Propenylphenole, von denen wir Estragol (1), Methyleugenol (2), Elemicin (3) und Methylisoeugenol (5) in Form der Methylether nachwiesen, können nun als weitere Reduktionsprodukte der entsprechenden Zimtalkohole angesehen werden. So versteht man die Biogenese des Eugenols in *Ocimum basilicum* L. zwar *via* Phenylalanin, Zimtsäure und Ferulasäure; dabei geht jedoch der Kohlenstoff C-1 der Seitenkette durch Decarboxylierung verloren und wird durch ein Kohlenstoffatom aus dem C₁-Pool (z.B. aus Methionin) ersetzt [11].

Zusätzlich zu den von uns gefundenen Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 5 möchten wir die ebenso in Abb. 2 aufgeführten Verbindungen wie *p*-Methoxyzimtalkohol (6), *p*-Methoxyzimtaldehyd (7), Anisalkohol (8), Anisaldehyd (9), Anissäure (10), Anethol (11), Eugenol (12), Herniarin (13) und Aesculetindimethylether (14) als Intermediärprodukte

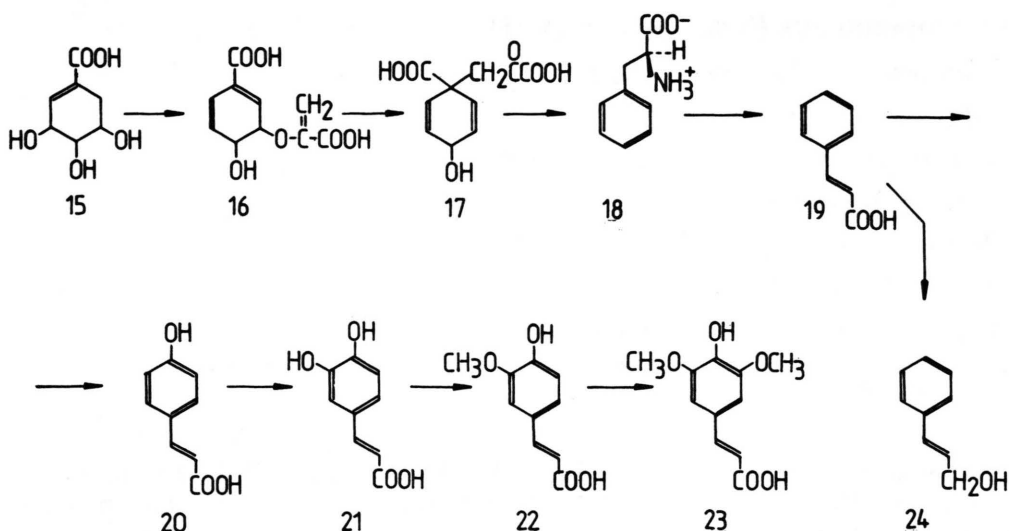


Abb. 3. Der Shikimisäure-Biosyntheseweg. **15**, Shikimisäure; **16**, Chorisminsäure; **17**, Prephensäure; **18**, L-Phenylalanin; **19**, *trans*-Zimtsäure; **20**, *p*-Hydroxyzimtsäure (*p*-Cumarsäure); **21**, 3,4-Dihydroxyzimtsäure (Kaffeesäure); **22**, Ferulasäure; **23**, Sinapinsäure; **24**, Cinnamylalkohol.

des Shikimisäure-Wegs angeben. Diese Verbindungen wurden von anderen Autoren [12–14] als Inhaltsstoffe des Estragons (im Falle von **11** von *Artemisia porrecta* Krasch.) nachgewiesen. Auch wenn z.B. Anissäure (**12**) erst durch Oxidation des Estragonöls entsteht [15] und vermutlich ein Artefakt darstellt, können alle diese Verbindungen durch einfache Reaktionsschritte wie Reduktion, Methylierung, Demethylierung, Laktombildung bzw. durch

Abbaumechanismen wie β -Oxidation der entsprechenden Zimtsäurederivate dargestellt und damit in Zusammenhang mit der Shikimisäure-Biosynthese gebracht werden.

Dank

Wir danken der Adalbert-Raps-Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] G. Hegi, Illustrierte Flora von Mitteleuropa, Bd. 6 (2), S. 626, J. F. Lehmanns Verlag, München 1929.
- [2] E. Oberdorfer, Pflanzensoziologische Exkursionsflora, S. 909, Ulmer Verlag, Stuttgart 1980.
- [3] H. Melchior u. H. Kastner, Gewürze, S. 239, Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg 1974.
- [4] O. Vostrowsky, Th. Brosche, H. Ihm, R. Zintl u. K. K. Knobloch, Z. Naturforsch. **36 c**, 369–377 (1981).
- [5] O. Vostrowsky, K. Michaelis, H. Ihm, R. Zintl u. K. Knobloch, Z. Lebensm. Unters. Forsch. (1981) (im Druck).
- [6] H. Thieme u. Nguyen Thi Tam, Pharmazie **27**, 324 (1972).
- [7] E. Haslam, The Shikimate Pathway, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London 1974.
- [8] T. Swain u. C. A. Williams, Phytochemistry **9**, 2115 (1970).
- [9] A. C. Neish, Biochemistry of Phenolic Compounds (J. B. Harborne, Hrsg.), S. 295, Academic Press, London 1964.
- [10] A. C. Neish, Ann. Rev. Plant Physiol. **11**, 55 (1960).
- [11] L. Canonica, P. Manitto, D. Monti u. A. M. Sanchez, Chem. Commun. **1971**, 1108.
- [12] F. S. Khisamutdinov u. M. I. Gorgaev, Izvest. Akad. Nauk Kazakh. SSR Ser. Khim **2**, 89 (1959).
- [13] Zh. K. Gimaddinov, L. N. Lishtvanova u. M. I. Gorgaev, Izvest. Akad. Nauk Kazakh. SSR Ser. Khim. **1**, 112 (1962).
- [14] E. Steinegger u. O. Hahn, Scientia Pharm. **21**, 254 (1953).
- [15] A. Laurent, A **44**, 313 (1842).