

Chemotypen bei *Molopospermum peloponnesiacum* (L.) Koch*

Chemotypes of *Molopospermum peloponnesiacum* (L.) Koch

K.-H. Kubeczka und I. Ullmann

Institut für Botanik und Pharmazeutische Biologie der Universität Würzburg, Mittlerer Dallenweg 64, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. 38c, 189–193 (1983); received August 4, 1982

Molopospermum peloponnesiacum, Apiaceae, Types of Essential Oils, Terpene-Aldehyde-Ester-Type, Apiole-Type

The investigation of *Molopospermum peloponnesiacum* (L.) Koch from different locations afforded two different types of essential oils: the first one is characterized by a relatively high content of trimethylbenzaldehydes, whereas the other type contains relatively high amounts of dillapiole and nothapiole.

Einleitung

Molopospermum peloponnesiacum ist eine langlebige staudige Apiaceae mit einer Verbreitung in der montanen bis subalpinen Stufe der Pyrenäen, Cevennen und Südalpen. Der Hinweis im Namen auf das Vorkommen der Art auf dem Peloponnes ist unzutreffend [1]. Die bis 2 m hoch werdenden Pflanzen besitzen einen starken charakteristischen Geruch, der auf das in allen Pflanzenteilen reichlich vorhandene ätherische Öl zurückzuführen ist. Besonders hoch ist der Ölgehalt der Früchte und Wurzeln. Über die Inhaltsstoffe von *Molopospermum* lagen wohl wegen der fehlenden wirtschaftlichen Bedeutung der monotypischen Gattung sowie der Schwierigkeiten in der Materialbeschaffung und der Pflanzenanzucht bis vor kurzem nur spärliche Angaben vor [2]. Im Rahmen unserer chemosystematischen Untersuchungen an Apiaceen wurde das ätherische Wurzelöl von Pflanzen eines Standortes analysiert [3]. Das Auffinden eines in seiner Zusammensetzung stark abweichenden ätherischen Wurzelöls von *Molopospermum peloponnesiacum* gab Anlaß zu den vorliegenden vergleichenden Untersuchungen.

Material und Methoden

Pflanzenmaterial

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde Material von mehrjährigen Pflanzen unterschied-

licher Standorte und Herkünfte verwendet: Wildmaterial vom Mte. Baldo/Gardasee (Norditalien) und Material aus der Freilandkultur des Botanischen Gartens der Stadt Wuppertal**. Es wurden jeweils frische Wurzeln und reife Früchte verarbeitet.

Ölgewinnung

Zur Ölgewinnung wurden die Wurzeln in ca. 1 cm lange Stücke geschnitten; die Früchte wurden im Mörser angestoßen. Die Destillation erfolgte über 6 Stunden mit einer Kreislauf-Wasserdampfdestillations-Apparatur [4]. Als Vorlage diente n-Pentan. Die so erhaltenen Lösungen der ätherischen Öle wurden soweit möglich unmittelbar weiterverarbeitet, bzw. unter Stickstoff bei +4 °C (Kühlschrank) aufbewahrt.

Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gaschromatographen Fractovap 2900 (Carlo Erba Strumentazione) mit FID durchgeführt. Säule: 50 m WG 11-Dünnfilm-Glaskapillare (Werner Günther Analysetechnik); 1,5 ml/min N₂. Temperaturprogramm: 7 min isotherm bei 70 °C, dann 3 °C/min auf 200 °C. Einspritzblock: 200 °C; Detektorofen: 220 °C.

GC/MS-Kopplung

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einer GC/MS-Kopplung der Firma

** Für die Überlassung des Untersuchungsmaterials danken wir Herrn Gartenbauingenieur Pieper.



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.

Finnigan (Modell 3200) mit Lichtpunktschreiber (Analogbetrieb) durchgeführt.

Inject: „Grob-Splitter“ (Split 1:30); 200 °C.

Säule: 50 m Carbowax HP-Dünnfilm-Glaskapillare (Chrompack); 1,5 ml/min He.

Temperaturprogramm: 65 °C (6 min isotherm), 2 °C/min auf 230 °C.

Transferline: Pt-Ir-Kapillare (desaktiviert), 210 °C.

Ionquelle: 110 °C; 70 eV (EI).

IR/UV-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Gitterspektrometer Modell 377 zwischen Kaliumbromid-Platten als Film (0,015 mm) gemessen.

Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte in n-Hexan mit einem Zeiss Spektralphotometer DMR 21.

Ergebnisse

Wurzelöle

Aus den Wurzeln des aus Norditalien stammenden Pflanzenmaterials wurden durch Wasserdampfdestillation 3,2–4,4% (bezogen auf Trockenge-

wicht) eines blaßgelben ätherischen Öles mit den physikalischen Konstanten

$$d_{20}^{20} = 0,9239; \quad n_D^{20} = 1,5046$$

erhalten. Nach kapillargaschromatographischer Analyse (vgl. Abb. 1, A) erwiesen sich über 50% des Öles als Terpenkohlenwasserstoffe, die im einzelnen durch GC/MS-Analyse weitgehend identifiziert werden konnten [3]. Hauptkomponente war 3-Caren mit einem Gehalt von ca. 40% des Gesamtöls. In geringerer Konzentration konnten verschiedene andere Monoterpen- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe nachgewiesen werden (vgl. Tab. I). Neben diesen häufig in ätherischen Ölen anzutreffenden Verbindungen traten zwei aromatische Aldehyde auf, die anhand ihrer IR-, MS- und NMR-Spektren als 2,3,4-Trimethylbenzaldehyd und 2,3,6-Trimethylbenzaldehyd identifiziert wurden. Diese erstmals als Bestandteile eines ätherischen Öls nachgewiesenen Verbindungen wurden allerdings im Verlauf weiterer Untersuchungen als – während der Wasserdampfdestillation entstehende – Umlagerungsprodukte nativ vorhandener Ferulol- bzw. Isoferulol-ester erkannt.

Tab. I. Zusammensetzung der ätherischen Öltypen von *Molopospermum peloponnesiacum*.

Nr.	Substanz	Gehalt			
		Wurzel		Frucht	
		Apiol-Typ	TAE ^a -Typ	Apiol-Typ	TAE ^a -Typ
1	α-Pinen	3,7	2,5	14,4	19,5
2	Camphen	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
3	β-Pinen	0,4	< 0,1	2,6	2,2
4	Sabinen	< 0,1	0,2	0,2	0,6
5	3-Caren	15,8	36,4	< 0,1	8,4
6	Myrcen	0,6	1,8	0,3	1,3
7	α-Phellandren	0,4	0,4	–	0,2
8	α-Terpinen	0,1	< 0,1	–	< 0,1
9	Limonen	1,0	2,0	0,2	4,2
10	β-Phellandren	1,5	1,7	0,2	38,5
11	cis-Ocimen	0,2	–	0,1	< 0,1
12	γ-Terpinen	0,2	0,2	–	0,1
13	trans-Ocimen	< 0,1	< 0,1	–	0,1
14	para-Cymen	< 0,1	0,2	–	0,5
16	Terpinolen	1,2	1,9	–	0,2
17	β-Selinol	–	3,5	–	–
29	2,3,4-Trimethylbenzaldehyd	0,9	9,3	–	< 0,1
31	2,3,6-Trimethylbenzaldehyd	0,5	27,9	–	0,3
34	Myristicin	0,3	–	–	0,1
35	Dillapiol	66,7	0,1	23,8	0,5
37	Nothapiol	0,5	–	54,8	1,8
		zusammen:	95,4	86,0	96,8

^a Terpenaldehydester-Typ

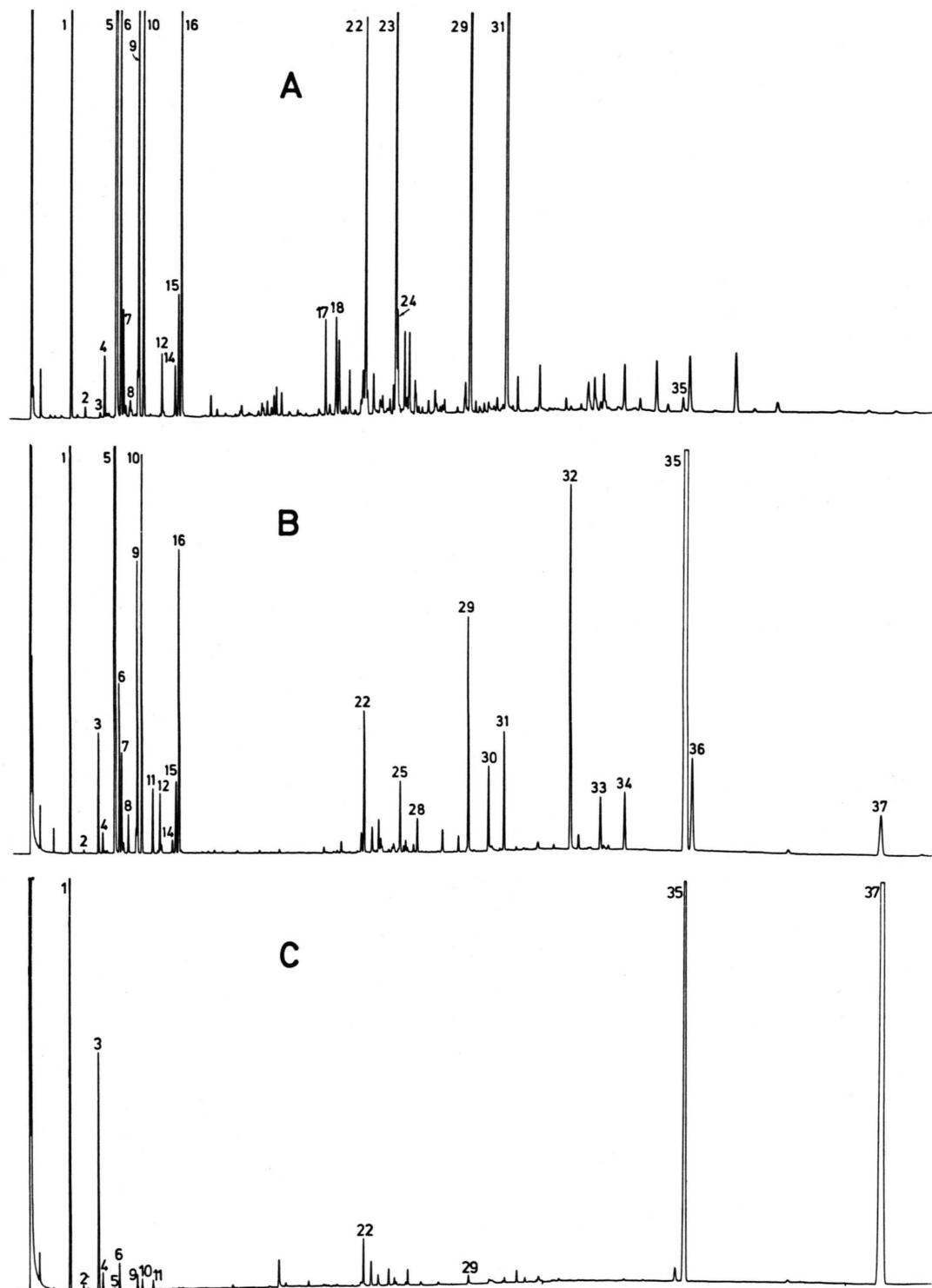


Abb. 1. Gaschromatogramme der ätherischen Öle beider Öltypen von *Molopospermum peloponnesiacum*. A = Terpenal-dehydester-Typ, Wurzelöl; B = Apiole-Typ, Wurzelöl; C = Apiole-Typ, Fruchtole; Peakzuordnung vgl. Tab. I, GC-Bedingungen (WG11) siehe Text.

Das Wurzelöl von *Molopospermum peloponnesiacum* aus dem Botanischen Garten Wuppertal weist gegenüber dem norditalienischen Wurzelöl signifikante Unterschiede auf. In dem zur Verfügung stehenden Material betrug der Ölgehalt 6,5–7,4% (bezogen auf Trockengewicht). Das blaßgelbe Öl hatte die Konstanten

$$d_{20}^{20} = 1,0237; \quad n_D^{20} = 1,5044.$$

Im Gaschromatogramm (Abb. 1, B) wird die unterschiedliche Zusammensetzung gegenüber dem norditalienischen Öl (Abb. 1, A) besonders im Bereich hoher Retentionen deutlich. Während die Monoterpenkohlenwasserstoffe beider Öle sich qualitativ und quantitativ weitgehend entsprechen, fehlen dem Öl der Gartenpflanzen die Trimethylbenzaldehyde nahezu völlig. Stattdessen konnte durch GC/MS-Untersuchungen sowie durch IR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie Dillapiol nachgewiesen werden, das mit einem Anteil von ca. 65% die Hauptkomponente dieses Öles bildet.

Fruchtöle

Der Ölgehalt der Früchte von *Molopospermum peloponnesiacum* ist gegenüber dem der Wurzeln merklich geringer. Aus reifen Früchten aus dem Botanischen Garten Wuppertal konnte durch Wasserdampfdestillation 1,75% (bezogen auf Trockengewicht) ätherisches Öl gewonnen werden, das folgende physikalische Konstanten aufwies:

$$d_{20}^{20} = 1,0513; \quad n_D^{20} = 1,5092.$$

Die gaschromatographische Analyse (Abb. 1, C) zeigt gegenüber dem entsprechenden Wurzelöl eine quantitativ unterschiedliche Zusammensetzung der Monoterpenkohlenwasserstoffe. 3-Caren, die dominierende Terpenkomponente des Wurzelöls lässt sich in den Früchten nur in Spuren nachweisen. Dagegen herrscht α -Pinen mit ca. 15% in dieser Stoffgruppe vor. Dillapiol, die Hauptkomponente des entsprechenden Wurzelöls, ist im Fruchtöl mit ca. 24% ebenfalls stark vertreten. Die Hauptkomponente dieses Fruchtöles bildet allerdings eine Verbindung mit noch höherer Retention (Peak-Nr. 37), die etwa 55% des gesamten Öls repräsentiert.

Aufgrund der Ähnlichkeit des IR-Spektrums dieser Verbindung mit demjenigen von Dillapiol konnte auf das Vorliegen eines weiteren Phenylpropanderivates geschlossen werden. Der im Mas-

senspektrum gegenüber Dillapiol um 30 Masseneinheiten höhere Molekülpeak lässt sich als zusätzliche Methoxygruppe deuten. Eine solche Verbindung, nämlich das 2,5,6-Trimethoxy-3,4-Methylendioxyallylbenzol war bereits in *Nothosmyrnium japonicum* (Apiaceae) nachgewiesen und als Nothapiol bezeichnet worden [5]. Mit Hilfe des IR-Spektrums konnte zwischen den möglichen Strukturen der C3-Seitenkette entschieden werden. Auf eine Allyl-Gruppierung und damit auf das Vorliegen von Nothapiol deuten die Absorptionen bei 3080 cm^{-1} (CH-Valenz von $\text{CH}_2=\text{C}$) und die starken Banden bei 910 und 990 cm^{-1} (CH-Deformation „out of plane“ von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$) hin. Auch das UV-Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 224 nm entsprach praktisch dem des analog gebauten Methylchavicols und war gegenüber dem von Anethol mit einer Propenylseitenkette ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 259 nm) hyposochrom verschoben. Eine endgültige Bestätigung der Struktur brachten die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren [6].

Mittels GC-MS-Analyse und gaschromatographischem Retentionsvergleich ließen sich auch im Wurzelöl der gleichen Herkunft geringe Mengen (0,5%) von Nothapiol nachweisen.

Von norditalienischen Vorkommen von *Molopospermum peloponnesiacum* standen nur geringe Mengen Früchte zur Verfügung, so daß eine Bestimmung des Ölgehaltes und der physikalischen Konstanten nicht möglich war. Trotzdem lassen sich aus den kapillargaschromatographischen und GC/MS-Analysen Informationen über die Zusammensetzung dieses Öls gewinnen und Vergleiche mit dem zuvor beschriebenen Fruchtöl anstellen. Auffallend ist, daß in diesem Öl die Monoterpenkohlenwasserstoffe dominieren, wobei α -Pinen, 3-Caren und β -Phellandren herausragen und mit zusammen 66,4% vertreten sind. Dagegen sind die Phenylpropanderivate Dillapiol und Nothapiol nur in geringen Konzentrationen enthalten und erreichen kaum 3% des Öls. Die im Wurzelöl entsprechender Pflanzen vorkommenden Trimethylbenzaldehyde fehlen dem Fruchtöl fast völlig.

Diskussion

Vergleicht man die ätherischen Öle eines Pflanzenorgans der beiden untersuchten Herkünfte, so lassen sich ausgeprägte Unterschiede in der Zusammensetzung registrieren. Das Wurzelöl der Gartenpflanzen aus Wuppertal enthält neben ca. 25%

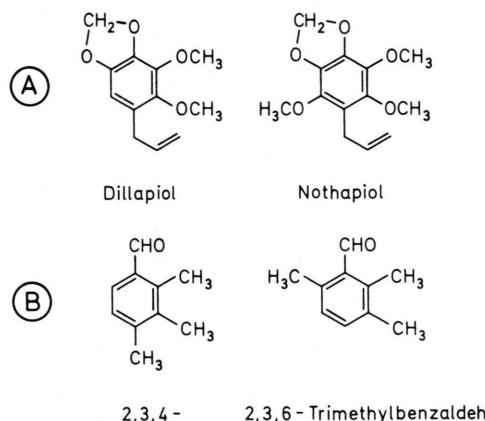
Monoterpenkohlenwasserstoffen mit 15,8% 3-Caren als herausragender Komponente Dillapiol in hoher Konzentration (66,7%). Dagegen ist das Wurzelöl der aus Norditalien stammenden Wildpflanzen durch zwei unterschiedlich substituierte Trimethylbenzaldehyde gekennzeichnet, die – wie bereits dargelegt – während der Wasserdampfdestillation entstehen und Abbau- bzw. Umlagerungsprodukte von Terpenaldehydestern sind. Die Monoterpenkohlenwasserstoff-Fraktion gleicht in ihrer Zusammensetzung weitgehend der des Gartenöls und enthält ebenfalls 3-Caren als dominierenden Bestandteil.

Bei *Molopospermum peloponnesiacum* kann demnach in Hinblick auf die Zusammensetzung des

ätherischen Öles ein Apiol-Typ von einem Terpenaldehydester-Typ – den charakteristischen, genuinen Bestandteilen in diesem Typus – unterscheiden werden. Diese Typisierung lässt sich auch an Hand der Zusammensetzung des ätherischen Öles der Früchte vornehmen, was bei der Beurteilung des Saatgutes von Bedeutung ist. Das ätherische Öl der Früchte des Apiol-Typs enthält wie das entsprechende Wurzelöl vorwiegend Phenylpropanederivate, wobei allerdings neben Apiol (23,8%) das homologe Nothapiol mit 54,8% vorherrscht, eine Verbindung deren Vorkommen bisher nur in *Nothosmyrnium japonicum* bekannt war.

Im Gegensatz dazu besteht das Fruchtoöl des Terpenaldehydester-Typs vorwiegend aus Monoterpenkohlenwasserstoffen und enthält nur sehr geringe Mengen an Phenylpropanen (2,4%). Die für das Wurzelöl charakteristischen Trimethylbenzaldehyde fehlen dem ätherischen Öl der Früchte nahezu völlig.

Eine Gegenüberstellung der über unterschiedliche Biosynthesewege gebildeten, charakteristischen Ölbestandteile der beiden Typen von *Molopospermum peloponnesiacum* gibt Abb. 2. Pflanzen des Terpenaldehydester-Typs konnten an natürlichen Standorten in Norditalien aufgefunden werden, während der Dillapioltyp aus verschiedenen Botanischen Gärten erhalten wurde, wo er offensichtlich bevorzugt kultiviert wird. Inzwischen wurden allerdings Pflanzen dieses Typs auch an mehreren natürlichen Standorten gefunden.



2,3,4 - 2,3,6 - Trimethylbenzaldehyd

Abb. 2. Charakteristische ätherische Ölkomponenten des Apiol-Typs (A) und des Terpenaldehydester-Typs (B) von *Molopospermum peloponnesiacum*.

- [1] G. Hegi, *Illustrierte Flora von Mitteleuropa*, **Bd. V/2**, 2. Aufl., Verlag Paul Parey, Berlin 1975.
- [2] R. Salgues, *Qual. Plant. Mater. Veg.* **9**, 230 (1963).
- [3] K.-H. Kubeczka und I. Ullmann, *Phytochemistry* **20**, 828 (1981).
- [4] E. Sprecher, *Dtsch. Apoth. Ztg.* **103**, 213 (1963).

- [5] Y. Saiko, *Yagu Kaku Zasshi* **90**, 344 (1970).
- [6] K.-H. Kubeczka, A. Bartsch und I. Ullmann, *Neuere Untersuchungen an ätherischen Apiaceen-Ölen*. In: K.-H. Kubeczka (Hrsg.) *Ätherische Öle, Analytik, Physiologie, Zusammensetzung*, G. Thieme Verlag Stuttgart-New York 1982.