

**Zusammensetzung und Variation ätherischer Öle  
von Pflanzen der venezolanischen Anden  
unter besonderer Berücksichtigung der Gattung  
*Lepechinia* WILLD. (Lamiaceae)**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Maren Dorothea Eggers  
aus Celle

Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1996 bis März 2000 unter der Leitung von Frau Prof. Dr. E. Stahl-Biskup am Institut für Pharmazie, Abteilung Pharmazeutische Biologie, an der Universität Hamburg angefertigt.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. E. Stahl-Biskup
- 2. Gutachter: Prof. Dr. W. König

Tage der mündlichen Prüfungen: 02. Mai, 03. Mai, 11. Mai 2000

## Meinen Eltern

Sachen wahrnehmen, denken  
ist die höchste Freude,  
ebenso Hoffnung  
und Erinnerung.

ARISTOTELES



## DANKSAGUNG

Meiner Doktormutter, Frau Professor Dr. Elisabeth Stahl-Biskup, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die engagierte Betreuung der Arbeit. Auch für die finanzielle Unterstützung der ersten Venezuelareise und ihren persönlichen Einsatz in Venezuela möchte ich mich nochmals bedanken.

Herrn Professor Dr. K.-H. Kubeczka danke ich für die Überlassung des Arbeitsplatzes und die hilfreiche Unterstützung bei analytischen Fragestellungen.

Der Graduiertenförderung der Universität Hamburg gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit über zwei Jahre.

Lieben Dank an Frau Kerstin Drabe für die technische Assistenz und Danke allen Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Atmosphäre und die Möglichkeit des fachlichen Austauschs.

Herrn Professor Dr. W. König, Institut für Organische Chemie, danke ich für die Übernahme des Koreferates und für seine freundliche Unterstützung bei der Interpretation der Massenspektren. Seiner technischen Mitarbeiterin Frau A. Meiners gilt mein Dank für die Durchführung der GC/MS-Messungen.

Bei Herrn Dr. V. Sinnwell, Institut für Organische Chemie, möchte ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren bedanken.

Herrn Dr. A. Boeck (Henkel Fragrance Center GmbH) und Herrn K.-D. Protzen (Paul Kaders GmbH) danke ich für die sensorischen Prüfungen und Beurteilungen der untersuchten ätherischen Öle.

Herrn Professor Dr. Rudolf Bauer, Institut für Pharmazeutische Biologie (Düsseldorf), gilt mein Dank für die Untersuchungen zur Hemmung der Cyclooxygenase-Aktivität.

Frau Professor Dr. G. Orsini, Fundación Instituto Botánico de Venezuela (Caracas), danke ich für die Unterstützung bei der Bestimmung des venezolanischen Pflanzenmaterials. Agradecio afectuosamente para su interés y la determinación de las muestras.

Danke an alle die bei der Beschaffung von Pflanzenmaterial behilflich waren oder Referenzsubstanzen, bzw. -öle zur Verfügung gestellt haben (insbesondere Herrn Gunnar Bühler, Prof. Dr. Michael Heinrich, Dr. Javier Estrada Sánchez und Herrn Jens-Achim Protzen).

Besonderer Dank geht an meine Eltern Margrit und Dietrich Eggers, die mir dieses Studium ermöglicht haben, für ihr liebe Unterstützung und ihr stetes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Last but not least danke ich meinem lieben Jens fürs Dasein, Mutmachen und die vielen wertvollen Diskussionen. Danke!



# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1	Problemstellung und Ziele der Arbeit	1
2	Auswahl der Untersuchungsobjekte	3
3	Die Gattung <i>Lepechinia</i> Willd.	6
3.1	Stellung der Gattung <i>Lepechinia</i> innerhalb der <i>Lamiaceae</i>	6
3.2	Gliederung der Gattung <i>Lepechinia</i> Willd.	9
3.3	Verbreitung der Gattung <i>Lepechinia</i> Willd.	12
3.4	Chemie der Gattung <i>Lepechinia</i> Willd.	13
3.4.1	Nichtflüchtige Inhaltsstoffe	13
3.4.2	Flüchtige Inhaltsstoffe - Ätherisches Öl	16
4	Die Vegetationszone <i>Paramos</i>	20
<b>B</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>23</b>
1	<i>Lepechinia</i> -Arten ( <i>Lamiaceae</i> ) aus Venezuela	23
1.1	Pflanzenbeschreibung	23
1.1.1	<i>Lepechinia salviaefolia</i> (KUNTH) EPL	23
1.1.2	<i>Lepechinia bullata</i> (KUNTH) EPL	25
1.2	Pflanzenmaterial	27
1.3	Chemie der ätherischen Öle	29
1.3.1	Ergebnisse im Überblick	29
1.3.2	Spezielle Methodik der Identifizierung	31
1.3.2.a	Semipräparative Dünnschichtchromatographie	31
1.3.2.b	Faktorenanalyse (Multivariate Statistische Analyse)	34
1.3.3	Strukturen	36
1.3.3.a	Aliphatische Verbindungen	36
1.3.3.b	Monoterpene	37
1.3.3.c	Sesquiterpene	42
1.3.3.d	Diterpene	49
1.4	Spirolepechininen, Prenaspirodien und Palustrol - Isolierung und Struktur -	52
1.4.1	(-)-Spirolepechininen (Komponente 82)	55
1.4.2	(-)-Prenaspirodien (Komponente 116)	63
1.4.3	(-)-Palustrol (Komponente 138)	71

<b>1.5</b>	<b><i>Lepechinia salviaefolia</i> (KUNTH) EPL .</b>	<b>76</b>
1.5.1	Übersicht über die Zusammensetzung des ätherischen Öls	76
1.5.2	Variation der Zusammensetzung	80
1.5.2.a	Subjektive Beurteilung der Variation	80
1.5.2.b	Multivariate statistische Analysemethoden (MSA)	81
1.5.2.c	Definition der Chemotypen von <i>Lepechinia salviaefolia</i> (KUNTH) EPL	90
1.5.2.d	Geographische Verteilung der Chemotypen	92
1.5.3	Physikalische und chemische Charakterisierung der Chemotypen	94
1.5.3.a	Palustrol-Typ	94
1.5.3.b	Prenaspirodien-Typ	98
1.5.3.c	$\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ	102
1.5.4	Stabilität der Chemotypen – Untersuchungen an Tochterpflanzen	106
<b>1.6</b>	<b><i>Lepechinia bullata</i> (KUNTH) EPL</b>	<b>111</b>
1.6.1	Übersicht über die Zusammensetzung des ätherischen Öls	111
1.6.2	Variation der Zusammensetzung	115
1.6.2.a	Subjektive Beurteilung der Variation	115
1.6.2.b	Multivariate statistische Analysemethoden	115
1.6.3	Physikalische und chemische Charakterisierung des ätherischen Öls	122
1.6.4	Stabilität der Ölzusammensetzung – Untersuchungen an Tochterpflanzen	128
<b>2</b>	<b>Weitere untersuchte Arten aus Venezuela</b>	<b>132</b>
<b>2.1</b>	<b><i>Lantana caracasana</i> TURCZ. (Verbenaceae)</b>	<b>132</b>
2.1.1	Pflanzenbeschreibung	132
2.1.2	Chemie des ätherischen Öls	134
<b>2.2</b>	<b><i>Salvia palaeifolia</i> H.B.K. (Lamiaceae)</b>	<b>138</b>
2.2.1	Pflanzenbeschreibung	138
2.2.2	Chemie des ätherischen Öls	139
<b>3</b>	<b>Handelsware <i>Lepechinia caulescens</i> (ORT.) EPL. aus Mexiko</b>	<b>141</b>
3.1	Pflanzenbeschreibung	141
3.2	Pflanzenmaterial	142
3.3	Chemie des ätherischen Öls	143
<b>4</b>	<b>Sensorik</b>	<b>147</b>
4.1	Dreiecksprüfung (Triangel-Test) nach DIN ISO 4120	147
4.2	Duftbeschreibung der ätherischen Öle	149
4.2.1	<i>Lepechinia salviaefolia</i> (KUNTH) EPL	149
4.2.2	<i>Lepechinia bullata</i> (KUNTH) EPL	150

4.2.3	<i>Lantana caracasana</i> TURCZ .....	151
4.2.4	<i>Salvia palaeifolia</i> H B K .....	151
4.2.5	<i>Lepechinia caulescens</i> (ORT.) EPL .....	151
5	Pharmakologische Wirkung .....	153
5.1	Volkshilfkundliche Verwendung von <i>Lepechinia</i> -Arten .....	153
5.2	Cyclooxygenase-Hemmung .....	154
5.2.1	<i>L. salviaefolia</i> (KUNTH) EPL .....	157
5.2.2	<i>L. bullata</i> (KUNTH) EPL .....	158
C	DISKUSSION .....	159
D	MATERIAL UND METHODEN .....	168
1	Herkunft des Pflanzenmaterials .....	168
1.1	Wildsammlung .....	168
1.2	Anzucht aus Saatgut im Gewächshaus .....	168
2	Gewinnung der Ätherischen Öle .....	168
2.1	Ätherisches Öl der Einzelpflanzen .....	168
2.2	Quantitative Bestimmung des Ölgehalts .....	168
3	Trennung des Ätherischen Öles und Isolierung von Einzelkomponenten .....	169
3.1	Trockensäulenchromatographie (TSC) .....	169
3.1.1	Zweiertrennung .....	169
3.1.2	Fünfertrennung .....	169
3.2	Präparative Gaschromatographie .....	170
4	Analytik .....	171
4.1	Bestimmung physikalischer Kenngrößen .....	171
4.1.1	Refraktometrie .....	171
4.1.2	Polarimetrie .....	171
4.1.3	Dichte .....	171
4.2	Dünnschichtchromatographie (DC) .....	171
4.2.1	Semipräparative DC .....	172
4.3	Gaschromatographie (GC) .....	172
4.4	Massenspektrometrie (MS) .....	173
4.5	NMR-Spektroskopie .....	174
4.6	Multivariate statistische Analyse .....	175

4.6.1	Faktorenanalyse .....	175
4.6.2	Clusteranalyse .....	176
<b>4.7</b>	<b>Sensorik .....</b>	<b>177</b>
4.7.1	Parfüm istische Beschreibung .....	177
4.7.2	Dreiecksprüfung (Triangel-Test) DIN ISO 4120 .....	177
<b>4.8</b>	<b>Biologische Testsysteme .....</b>	<b>178</b>
4.8.1	Cyclooxygenase-1-Hemmtest .....	178
4.8.2	Cyclooxygenase-2-Hemmtest .....	179
<b>4.9</b>	<b>Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge von verwendeten Gefahrstoffen .....</b>	<b>180</b>
<b>E</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG /SUMMARY .....</b>	<b>181</b>
<b>F</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>185</b>
1	Tabellen .....	185
2	Abbildungen .....	209
2.1	Massenspektren .....	209
3	Verzeichnisse .....	214
3.1	Abbildungsverzeichnis .....	214
3.2	Tabellenverzeichnis .....	217
<b>G</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>218</b>



## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ASS	Acetylsalicylsäure
COSY	Correlated Spectroscopy (NMR-Methode)
COX	Cyclooxygenase
DAB	Deutsches Arzneibuch
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (NMR-Methode)
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
ELINCS	European List of Notified New Chemical Substances
EU	Europäische Union
GC	Gaschromatographie
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence (NMR-Methode)
IC <sub>50</sub>	Inhibitorkonzentration bei halbmaximaler Hemmung
ICBN	International Code of Botanical Nomenclature
LD <sub>50</sub>	Letale Dosis
MG	Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
MSA	Multivariate statistische Analyse
MW	Mittelwert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
NOESY	Nuclear-Overhauser-Enhancement Spectroscopy
Präp. GC	Präparative Gaschromatographie
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor (DC)
S	Standardabweichung
S.	Seite
Sign.	Signifikanz
Sp.	Spuren der Komponente
TSC	Trockensäulenchromatographie

## A EINLEITUNG

### 1 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Die Pflanzenwelt Venezuelas, die zur neotropischen Flora gerechnet wird, ist nur begrenzt in Floren erfaßt und phytochemisch kaum bearbeitet. Auch ihre volksheilkundliche Verwendung ist nur durch wenige Arbeiten experimentell belegt. Insofern bietet sie der Pharmazeutischen Biologie ein breites und interessantes Arbeitsfeld. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll mit einer phytochemischen Charakterisierung von venezolanischen Pflanzen begonnen werden. Dabei stehen ätherisches Öl führende Pflanzen im Vordergrund, da so die jahrzehntelange Erfahrung im Arbeitskreis in der Analytik ätherischer Öle genutzt werden kann. Die Arbeit steht unter den Zielsetzungen:

- **einen Beitrag zur Aufklärung von Inhaltsstoffspektren volksheilkundlich verwendeter Pflanzen Venezuelas zu leisten,**
- **im Bereich flüchtiger Stoffwechselprodukte höherer Pflanzen neue Naturstoffe zu finden** und
- **neue, sensorisch interessante ätherische Öle zu beschreiben.**

Eine Kooperation mit Wissenschaftlern in Venezuela wurde im Rahmen der von Loki Schmidt ins Leben gerufenen Initiative „Internationaler Gärtneraustausch“ des Botanischen Gartens Hamburg und des Jardín botánico de Mérida (Venezuela) angeregt. Über Kollegen des Arbeitsbereichs Systematik (Institut für Allgemeine Botanik, Universität Hamburg) wurde an die Pharmazeutische Biologie der Wunsch herangebracht, phytochemisch-chemotaxonomische Untersuchungen an venezolanischen Ätherisch-Öl-Pflanzen durchzuführen. Wie in Kapitel A2 „Auswahl der Untersuchungsobjekte“ noch im Einzelnen begründet, liegt das Hauptaugenmerk auf der Familie der Lamiaceae, wobei die Gattung *Lepechinia* besondere Berücksichtigung findet. Diese Gattung ist in Venezuela bisher nicht untersucht worden, so daß mit den angestrebten Untersuchungen verschiedene Aufgabenstellungen gelöst werden sollen:

- **Aufklärung der Zusammensetzung der ätherischen Öle**

Unter Einsatz chromatographischer und spektroskopischer Methoden soll das bisher unbekannte Komponentenspektrum von Ölen einer Auswahl von Arten der Gattung *Lepechinia* und anderer in Venezuela heimischer Arten untersucht werden.

- **Isolierung und Strukturaufklärung unbekannter Ölkomponenten**

Zu diesem Zweck sollen spezielle präparativ-chromatographische Trennmethode und ein- und zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden zum Einsatz kommen.

- **Untersuchung der intraspezifischen Variation der Ölzusammensetzung**

Mittels Einzelpflanzenuntersuchungen soll die Ausprägung von unterschiedlichen Inhaltsstoffmustern innerhalb der Art (chemischer Polymorphismus) aufgedeckt werden. Das Phänomen des chemischen Polymorphismus ist bei ätherisches Öl führenden Arten und hier insbesondere bei den Lamiaceen verbreitet. Für die Definition von Chemotypen kommen in der Arbeit multivariate statistische Analysemethoden zum Einsatz.

- **Sensorische Charakterisierung der ätherischen Öle**

Es ist beabsichtigt, eine abschließende sensorische Charakterisierung der untersuchten ätherischen Öle und eine Beurteilung der sensorischen Qualität durch die Mitarbeit von Vertretern der Duftstoffindustrie zu erreichen. Der Einsatz von ätherischen Ölen als Ausgangsstoff für die Fragrance-Industrie ist ein wachsender wirtschaftlicher Faktor, dem in dieser Arbeit Rechnung getragen werden soll.

- **Pharmakologische Testung**

Im Verlauf der Arbeit auftretende Fragestellungen bezüglich volksheilkundlicher Verwendungen sollen mit zur Verfügung stehenden *in vitro* Testmethoden bearbeitet werden, um so einen Beitrag zum wissenschaftlichen Wirkungsnachweis zu leisten.

Unter dem Aspekt einer Kooperation mit Venezuela liegt so das Interesse der Arbeit in der Verknüpfung von Anliegen der Grundlagenforschung mit angewandten Fragestellungen.

## 2 Auswahl der Untersuchungsobjekte

Vertreter von Pflanzengattungen, die ätherisches Öl führen, finden sich in Venezuela vorwiegend in den Familien der Apiaceae, Lamiaceae, Myrtaceae und Verbenaceae. Der Habitus der einzelnen Arten reicht von krautig bis baumförmig, wobei die ätherischen Öle in verschiedene Zellstrukturen wie Ölbehälter, Ölgänge bzw. Drüschuppen sezerniert werden. Da aus verschiedenen Gründen (Beschaffung des Pflanzenmaterials, Vegetationsperioden, Lebensalter) nur krautige bis strauchartige Vertreter untersucht werden konnten, richtete sich das Augenmerk auf die Familie der Lamiaceae, Verbenaceae und Apiaceae. Die in Venezuela vorkommenden Gattungen und deren Verbreitung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Ein einschränkendes Kriterium bei der Auswahl der zu untersuchenden Pflanzenfamilien war die Möglichkeit, auf Florenbeschreibungen zurückgreifen zu können, durch die eine korrekte Bestimmung des Pflanzenmaterials möglich wurde. Für die Apiaceen Venezuelas liegt kein weitreichendes botanisches Erkenntnismaterial vor. Die Familie der Verbenaceae ist in einem Florenband der „Flora de Venezuela“ beschrieben (LOPEZ-PALACIOS, 1977). Sehr ausführlich wurden die südamerikanischen Lamiaceen in der Mitte des letzten Jahrhunderts von dem Botaniker Epling untersucht und in Florenveröffentlichungen systematisch erfaßt. Speziell für die Lamiaceen-Gattungen in Venezuela erarbeitete VELAZQUEZ (1997) unter Mitarbeit von ORSINI einen Bestimmungsschlüssel. So lag es nahe, den Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Familie der Lamiaceae zu legen. Diese Entscheidung wurde dadurch gestützt, daß im Arbeitskreis langjährige Erfahrung mit der phytochemischen Charakterisierung von Lamiaceen vorlagen (STAHL, 1982; SCHULZ, 1989; STENGELE, 1994; HOLTHUIJZEN, 1994; BISCHOF-DEICHIK, 1997; SCHMIDT, 1998). Ein weiterer Aspekt für die Auswahl der Untersuchungsobjekte war, daß sich besonders die Familie der Lamiaceae durch Ausprägung eines chemischen Polymorphismus auszeichnet (LAWRENCE, 1980). Diesen zu erkennen und zu dokumentieren ist aus Sicht der Grundlagenforschung ein wichtiger Aspekt zum Verständnis systematischer Zusammenhänge (FROHNE & JENSEN, 1998).

Durch Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern des Instituts für Allgemeine Botanik, Arbeitsbereich Systematik (Hamburg) lag zu Beginn der Arbeit schon Pflanzenmaterial einer Lamiaceen-Gattung, *Lepechinia*, aus Venezuela vor. Erste Untersuchungen des ätherischen Öls dieser Pflanzen zeigten, daß das Öl interessante und teilweise unbekannte Komponenten enthielt. Dies machte die zwei in Venezuela verbreiteten *Lepechinia*-Arten für eine Untersuchung besonders interessant. Also wurden *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL. und *Lepechinia bullata* (KUNTH) EPL. als Untersuchungsobjekte für die vorliegende Arbeit ausgewählt. Für die Auswahl war

zudem entscheidend, daß beide Arten auch volksheilkundliche Anwendung finden.

*Salvia palaefolia* H.B.K (Lamiaceae) ist im selben Lebensraum wie die *Lepechinia*-Arten, d.h. in den Anden Venezuelas, beheimatet. Insgesamt sind 20 Arten der Gattung *Salvia* in Venezuela verbreitet. Da *S. palaefolia* zu den vier am häufigsten vorkommenden Salbei-Arten des Landes gehört (VELAZQUEZ, 1997) und außerdem volksheilkundlich verwendet wird, wurde die Art ebenfalls in der vorliegenden Arbeit untersucht. *S. palaefolia* war zu diesem Zeitpunkt noch nicht Gegenstand phytochemischer Untersuchungen.

Vor Ort in Venezuela ergab sich auch die Gelegenheit, Pflanzenmaterial einer Verbenaceen-Art zu sammeln, die in den Ausläufern der Küstenkordillere Venezuelas weit verbreitet ist. *Lantana caracasana* TURCZ. (Verbenaceae), über deren volksheilkundliche Anwendung von einer einheimischen Heilkundigen berichtet wurde, ist darum ebenfalls in die vorliegende Untersuchung eingeschlossen worden. Die Zusammensetzung des ätherischen Öls war bis zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit wurde auf die Gattung *Lepechinia* der Familie der Lamiaceae gelegt. Neben den schon erläuterten Gründen war dafür die Tatsache ausschlaggebend, daß die Gattung bisher nur ansatzweise phytochemisch untersucht ist. Interessant war zudem, daß *Lepechinia* nur in der „Neuen Welt“ verbreitet ist und keine Vorkommen in Europa, Asien oder Afrika bekannt sind. Außerdem erschien die Gattung lohnend im Hinblick auf die systematische Gliederung in Sektionen und der Betrachtung dieser Einteilung und ihrer Verwandtschaftsbeziehungen aus „chemischer Sicht“. Untersuchungen an einer weiteren *Lepechinia*-Art, *L. caulescens* aus Mexiko, sollten die Arbeit an den venezolanischen Arten *L. salviaefolia* und *L. bullata* ergänzen und die wenigen bekannten Daten über die Zusammensetzung des ätherischen Öls von *L. caulescens* vervollständigen.

Tabelle 1: Verbreitung von Verbenaceen, Lamiaceen und Apiaceen in Venezuela

Familie	Anzahl der Gattungen	Gattungen	Vorkommen
Lamiaceae	20	Coleus, Eriope, Eriopidium, Gardoquia, Hyptis, (Lavandula), Leonotis, Leonorus, Lepechinia, (Majorana), (Marrubium), Marsypianthes, (Mentha), Micromeria, Minthostachys, (Ocimum), Origanum, Perilomia, Prunella, (Rosmarinus), Salvia, Satureia, Scutellaria, Sphacele, Stachys, Teucrium, (Thymus)	weit verbreitet
Verbenaceae	18	Aegiphila, (Aloysia), Amasonia, Avicennia, Bouchea, Callicarpa, Citharexylum, Clerodendrum, (Congea), Cornuta, Duranta, Ghinia, (Gmelia), (Holmshiddia), Lantana, Lippia, Petrea, Phyla, Priva, Stachytarpheta, (Tectona), Verbena, Vitex	allgemein verbreitet
Apiaceae	16	(Ammi), (Anethum), Apium, Arracacia, Azorella, (Bifora), (Carum), Centella, Conium, (Coriandrum), (Cuminum), Daucus, Donellsmithia, Eryngium, (Falcaria), (Foeniculum), Hydrocotyle, Neonelsonia, Niphogeton, Oreomyrrhis, Ottoa, Petroselinum, (Pimpinella), Sanicula, Spananthe	Mehrzahl beheimatet in den Bergen der Küstenkordillern und den Anden

Tabelle nach Badillo & Schnee, 1985

Die in Klammern aufgeführten Gattungen kommen nur als kultivierte oder eingeführte Gattungen in Venezuela vor und sind daher nicht zur Anzahl der verbreiteten Gattungen hinzugezählt worden.

### 3 Die Gattung *Lepechinia* Willd.

#### 3.1 Stellung der Gattung *Lepechinia* innerhalb der Lamiaceae

Die systematische Gliederung der Familie der Lamiaceae wurde seit dem Ende des 18. Jahrhunderts immer wieder neu bearbeitet. Hier soll kurz beleuchtet werden, wie sich dabei die Stellung der Gattung *Lepechinia* innerhalb der Familie verändert hat. Eine erste Gliederung der Lamiaceae erfolgte 1876 durch die Systematiker BENTHAM und HOOKER. Sie teilten die Familie in acht Triben mit insgesamt zehn Subtriben ein (Tabelle 2).

Diese Gliederung wurde wenig später von BRIQUET (1895) revidiert. Letztere war lange das am weitesten verbreitete System für die Familie der Lamiaceen. Beide Bearbeitungen basierten weitgehend auf den gleichen Kriterien wie dem Grad der Vierteilung des Fruchtknotens und den Merkmalen der Stamina und des Samens. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, erhob Briquet Benthams Triben auf die Ebene der Unterfamilien, wobei eine Subtribus der Lamieae eine eigenständige Unterfamilie (Scutellarioideae) bildete. Die anderen Subtriben der Lamieae wurden zusammen mit den Triben Nepeteae, Salviae und Mentheae zur Unterfamilie der Lamioideae vereinigt. Die Gattung *Rosmarinus* wechselte bei Briquet vom Subtribus Salviae in die Unterfamilie der Ajugoideae.

1945 revolutionierte ERDTMAN die bestehende Gliederung, indem er die Pollenmorphologie als Unterfamilien-charakterisierendes Merkmal in die systematische Beobachtung mit einbezog. Dadurch reduzierte er die von Briquet erstellten acht Unterfamilien auf zwei, die sich durch die Anzahl der Colpi ihrer Pollen unterscheiden. Die Unterfamilie der Lamioideae zeichnet sich durch einen trikolpaten (manchmal tetrakolpaten) Pollen aus, während die Nepetoideae durch einen hexakolpaten (selten 8-, 10- oder 12-kolpaten) Pollen gekennzeichnet sind.

Die Ergebnisse von Erdtman wurden 1967 von WUNDERLICH bestätigt. Sie belegte die Korrelation zwischen Anzahl der Zellkerne und der Colpi des reifen Pollens und erkannte weitere Zusammenhänge zwischen diesen Merkmalen und der Samenentwicklung. Im Ergebnis entspricht ihr System in weiten Teilen der später von CANTINO, HARLEY & WAGSTAFF (1992) vorgeschlagenen und heute gültigen Gliederung der Familie der Lamiaceae (Tabelle 2; 4. Spalte). Letztere erkannten außerdem die von Erdtman gebildete Unterfamilie der Lamioideae als nicht monophyletisch, also von einem Vorfahren stammend. Deshalb teilten sie diese in

Tabelle 2: Vergleich der Gliederung der Lamiaceae nach Bentham (1874), Briquet (1895), Erdtman (1945), Cantino, Harley & Wagstaff (1992)\*

<b>BENTHAM &amp; HOOKER</b>	<b>BRIQUET</b>	<b>ERDTMAN</b>	<b>CANTINO, HARLEY &amp; WAGSTAFF</b>	
Tribus Ajugeae	Unterfamilie <b>Ajugoideae</b> (einschließlich der Gattung Rosmarinus aus Benthams Salviaeae)	Unterfamilie <b>Lamioideae</b>	Unterfamilie <b>Ajugoideae</b>	trikolpat
			Unterfamilie <b>Scutellarioideae</b>	
			Unterfamilie <b>Teucroideae</b>	
Tribus Prostanthereae	Unterfamilie <b>Prostantheroideae</b>		Unterfamilie <b>Cloanthoideae</b>	
Tribus Prasieae	Unterfamilie <b>Prasioideae</b>		Unterfamilie <b>Pogostemonoideae</b>	
Tribus Lamieae	Unterfamilie <b>Scutellarioideae</b>		Unterfamilie <b>Viticoideae</b>	
		Unterfamilie <b>Lamioideae</b>		
Tribus Nepeteae	Unterfamilie <b>Lamioideae</b> Subtribus Lepechinieae ( <i>Lepechinia</i> )	Unterfamilie <b>Nepetoideae</b> ( <i>Lepechinia</i> )	Unterfamilie <b>Nepetoideae</b>	hexakolpat
Tribus Salviaeae			Tribus Mentheae ( <i>Lepechinia</i> )	
Tribus Mentheae ( <i>Lepechinia</i> )			Tribus Lavanduleae	
Tribus Ocimeae			Tribus Esholtzieae	
	Unterfamilie <b>Ocimoideae</b>	Tribus Ocimeae		
	Unterfamilie <b>Lavanduloideae</b>			
	Unterfamilie <b>Catopheroideae</b>			

\*In der Tabelle werden die von Sanders & Cantino (1984) korrigierten Namen (ICBN) verwendet

sechs Unterfamilien auf. Dabei vereinigten sie in der Unterfamilie Cloanthoideae

Briquets Unterfamilie Prostantheroideae und die ehemals zu den Verbenaceen zugehörige Unterfamilie Cloanthoideae. Auch die Unterfamilie der Viticoideae (ehemals Verbenaceae; z.B. *Premna*) beziehen Cantino et al. (1992) erstmals als Unterfamilie der Lamiaceae in die Systematik mit ein.

Diese rein durch morphologische Daten erstellte neue Gliederung der Familie der Lamiaceae ist mittlerweile durch DNA-Sequenzanalysen (rbcL und ndhF) weitestgehend bestätigt worden (WAGSTAFF, HICKERSON, SPANGLER, REEVES & OLMSTEAD, 1998). Somit gilt auch die Monophylie der Unterfamilie Nepetoideae als eindeutig belegt (WAGSTAFF, OLMSTEAD & CANTINO, 1995).

Kommt man noch einmal auf das nach heutigem Kenntnisstand bedeutende Merkmal der Pollenmorphologie zu sprechen, so ist bemerkenswert, daß Benthams frühe Einteilung diesem wichtigen Kriterium nicht widersprach. Nur sechs von 136 durch ihn systematisierten Gattungen stimmten nicht mit dem von Erdtman postulierten System überein. Briquet dagegen schuf durch die Zusammenfassung von Benthams Triben eine Unterfamilie (Lamioideae), die sowohl trikolpate als auch hexakolpate Gattungen umfaßte. Die von Briquet in die Unterfamilie der Ajugoideae verschobene Gattung *Rosmarinus* paßt mit ihren hexakolpaten Pollen besser in die von Bentham dafür vorgesehene Tribus Salviae. In der heute gültigen Gliederung der Lamiaceae von CANTINO et al. (1992) fällt die Gattung *Rosmarinus* in die Tribus Mentheae der Unterfamilie der Nepetoideae. Diese umfaßt nur Gattungen mit hexakolpatem Pollen.

Die Stellung der Gattung *Lepechinia* im Verlauf der systematischen Bearbeitungen ist in Tabelle 2 jeweils dokumentiert. Da *Lepechinia* nach Untersuchungen von CANTINO & SANDERS (1986) und ORSINI, VELAZQUEZ & RINALDI (1996) über einen aus drei Zellen bestehenden hexakolpaten Pollen verfügt (Abbildung 1), ist die Gattung sowohl in der aktuellen Systematik als auch bei Erdtman den Nepetoideae korrekt zugeordnet. Bekanntlich hat BENTHAM seine erste Auffassung von 1834, *Lepechinia* wäre in die Tribus Lamieae einzuordnen, 1848 revidiert und in seine endgültige Gliederung der Familie von 1874 *Lepechinia* der Tribus Mentheae zugeordnet. Dieser Tribus gehört die Gattung *Lepechinia* auch nach der heute gültigen Gliederung von Cantino et al. an. BRIQUET ordnete die von ihm geschaffene Subtribus Lepechinieae (1897) der Unterfamilie der Lamioideae zu. In dieser Subtribus befand sich nur die Gattung *Lepechinia*. Die Gattung war damit aus pollenmorphologischer Sicht in dieser gemischten Unterfamilie von Briquet nicht ganz korrekt untergebracht.

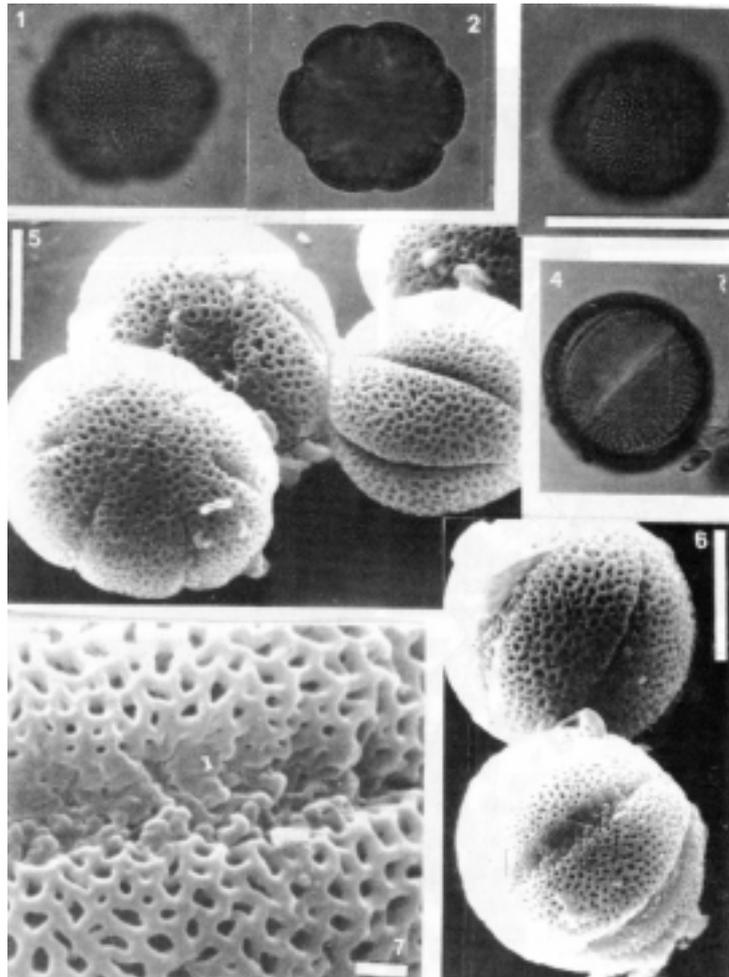


Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pollen von *L. bullata* aus ORSINI, VELAZQUEZ & RINALDI (1996)

### 3.2 Gliederung der Gattung *Lepechinia* Willd.

Die Gattung *Lepechinia* wurde 1806 von WILLDENOW beschrieben, der sie nach dem russischen Botaniker Ivan Ivanovic Lepechin (1737-1802) benannte. Epling, der sich als Systematiker intensiv um die amerikanischen Arten aller Lamiaceen gekümmert hat, erkannte die Gattungen *Alguelaguen*, *Phytoxis*, *Sphacele* und *Astemon* als synonym zur Gattung *Lepechinia* (EPLING, Lit.: 1935-1968). Nach der jüngsten Revision der Arbeiten Eplings durch HART (1983) besteht die Gattung *Lepechinia* aus 36 Arten, zu denen drei von WOOD (1988) neu beschriebene Arten hinzuzufügen sind. Insgesamt handelt es sich also um eine bis heute 39 Arten umfassende Gattung.

Tabelle 3: Vorkommen der *Lepechinia*-Arten und Einteilung in Sektionen nach Epling (1948) und Hart (1983)

Sektionen HART (1983)	Sektionen EPLING (1948)	Art	Vorkommen
<b>LEPECHINIA</b>	<b>Eulepechinia</b>	<i>L. shiedeana</i> (SCHLECHTD.) VATKE	Mexiko, Guatemala, Costa Rica, Panama, Kolumbien
		<i>L. tomentosa</i> (BENTH.) EPL.	Peru
		<i>L. caulescens</i> (ORT.) EPL.	Guatemala, Mexiko
		<i>L. meyenii</i> (WALP.) EPL.	Argentinien, Bolivien, Peru
		<i>L. rufocampii</i> EPL.	Ecuador
	<b>Thyrsi-florae</b>	<i>L. hastata</i> (GRAY) EPL.	Mexiko, Hawaii (USA)
		<i>L. nelsonii</i> (FERN.) EPL.	Mexiko
	<b>Glome-ratae</b>	<i>L. glomerata</i> EPL.	Mexiko
	<b>Calycinae</b>	<i>L. calycina</i> (BENTH.) EPL.	Kalifornien (USA)
		<i>L. fragrans</i> (GREENE) EPL.	Kalifornien (USA)
		<i>L. ganderi</i> EPL.	Kalifornien (USA)
		<i>L. cardiophylla</i> EPL.	Kalifornien (USA)
		<i>L. mexicana</i> (S. SCHAUER) EPL.	Mexiko
	<b>Campa-nulatae</b>	<i>L. chamaedryoides</i> (BALBIS) EPL.	Chile
		<i>L. marica</i> EPL. & MATHIAS	Peru
	<b>Speciosae</b>	<i>L. salviae</i> (LINDLEY) EPL.	Chile
		<i>L. speciosa</i> (ST. HIL.) EPL.	Brasilien
		<i>L. lamiifolia</i> (BENTH.) EPL.	Peru
		<i>L. bella</i> EPL.	Bolivien
		<i>L. floribunda</i> (BENTH.) EPL.	Peru, Bolivien, Argentinien
	<b>Salviaefoliae</b>	<i>L. urbanii</i> (BRIQU.) EPL.	Dominikanische Republik, Hawaii (USA)
		<i>L. salviaefolia</i> (KUNTH) EPL.	Venezuela, Kolumbien
		<i>L. codon</i> EPL.	Peru
		<i>L. lanciifolia</i> (RUSBY) EPL.	Bolivien
		<i>L. cocuyensis</i> * J.R.I. WOOD	Kolumbien
		<i>L. velutina</i> * J.R.I. WOOD	Kolumbien

Fortsetzung: Tabelle 3

<b>PARVIFLORAE</b>	<b>Parviflorae</b>	<i>L. graveolens</i> (REGEL) EPL.	Bolivien, Argentinien
		<i>L. vesiculosa</i> (BENTH.) EPL.	Bolivien, Peru
		<i>L. bullata</i> (KUNTH) EPL.	Venezuela, Kolumbien
		<i>L. heteromorpha</i> (BRIQ.) EPL.	Ecuador, Peru, Bolivien
		<i>L. conferta</i> (BENTH.) EPL.	Kolumbien
		<i>L. radula</i> (BENTH.) EPL.	Ecuador, Peru
		<i>L. paniculata</i> (KUNTH) EPL.	Ecuador
		<i>L. betonicaefolia</i> (LAM.) EPL.	Kolumbien, Ecuador
		<i>L. mutica</i> (BENTH.) EPL.	Ecuador
		<i>L. mollis</i> (EPL.) EPL.	Peru
		<i>L. scobina</i> EPL.	Peru
		<i>L. dioica</i> HART	Ecuador
		<i>L. vulcanicola</i> * J.R.I. WOOD	Kolumbien

\*Diese von Wood neu beschriebenen Arten sind von ihm zu Eplings Sektionen zugeordnet worden (WOOD, 1988)

EPLING (1948) teilte die Gattung anhand verschiedener Merkmale (Habitus, Blattform, Blütengröße, Form und Länge der Kelchblätter u.a.) in acht Sektionen ein (Tabelle 3) und erstellte den ersten Bestimmungsschlüssel. Diesen Bestimmungsschlüssel überarbeitete HART (1983), indem er Herbarexemplare von allen Arten und auch Frischpflanzen anatomisch-morphologisch untersuchte. In seine Untersuchungen gingen unter anderem die Länge und Form der Kelchblätter (besonders im Fruchtzustand), Länge und Form der Kronblätter, Antherenlänge, Pollengröße, Anzahl der Blütenstandsverzweigungen, das Verhältnis von Blattlänge zu Blattbreite, der Blattgrundwinkel und die Blattbehaarung ein.

Außerdem erweiterte HART die Beschreibung der Arten um das Merkmal der Geschlechtigkeit. Die Sektion Parviflorae zeichnet sich z.B. durch das Nebeneinander von gynodiözischen (*L. bullata*) und diözischen Arten aus. In der Sektion *Salviaefolia* kommen dagegen gynodiözische (*L. salviaefolia*) und zwittrige Arten vor. Diözische Arten sind bei den Lamiaceen selten und stellen so eine Besonderheit dar. Zu diesen Arten zählen *L. betonicaefolia*, *L. paniculata*, *L. scobina*, *L. dioica*, *L. mutica* und *L. mollis*. Mit der Zweihäusigkeit sind auch morphologisch-anatomische Besonderheiten korreliert (HART, 1985a).

Hart nutzt in seiner Revision der Gattung zwar auch die Gliederung in Sektionen, kann aber letztlich von Epling nur die Sektion der Parviflorae übernehmen, da sie sich als einzige monophyletische Sektion herausstellte. Daher faßt er die übrigen Sektionen Eplings in einer einzigen Sektion (*Lepechinia*) zusammen (Tabelle 3; 1.

Spalte).

Wie schon Epling so stellt auch HART (1983) die Sektion *Salviaefoliae* als am nächsten verwandt zu der Sektion *Parviflorae* heraus. Dies erklärt eventuell auch deren gemeinsames Vorkommen in einem Verbreitungsgebiet. *L. salviaefolia* (*Salviaefoliae*) und *L. bullata* (*Parviflorae*) kommen als einzige Arten der Gattung in Venezuela vor.

### 3.3 Verbreitung der Gattung *Lepechinia* Willd.

Die Gattung *Lepechinia* ist nur in der „Neuen Welt“, also in Nord-, Mittel- und Südamerika verbreitet. Das Vorkommen der einzelnen Arten ist aus der Tabelle 3 zu entnehmen. Nur vier Arten kommen in Nordamerika und dort in Kalifornien vor, zwei Arten sind auf Hawaii und eine Art in der Dominikanischen Republik heimisch. Die übrigen Arten verteilen sich über die Hochregionen Mittel- und Südamerikas. Der Lebensraum der Gattung *Lepechinia* ist dort das Páramos und Subpáramos, eine spezielle Landschaftsform, die in Kapitel A4 ausführlicher beschrieben wird.

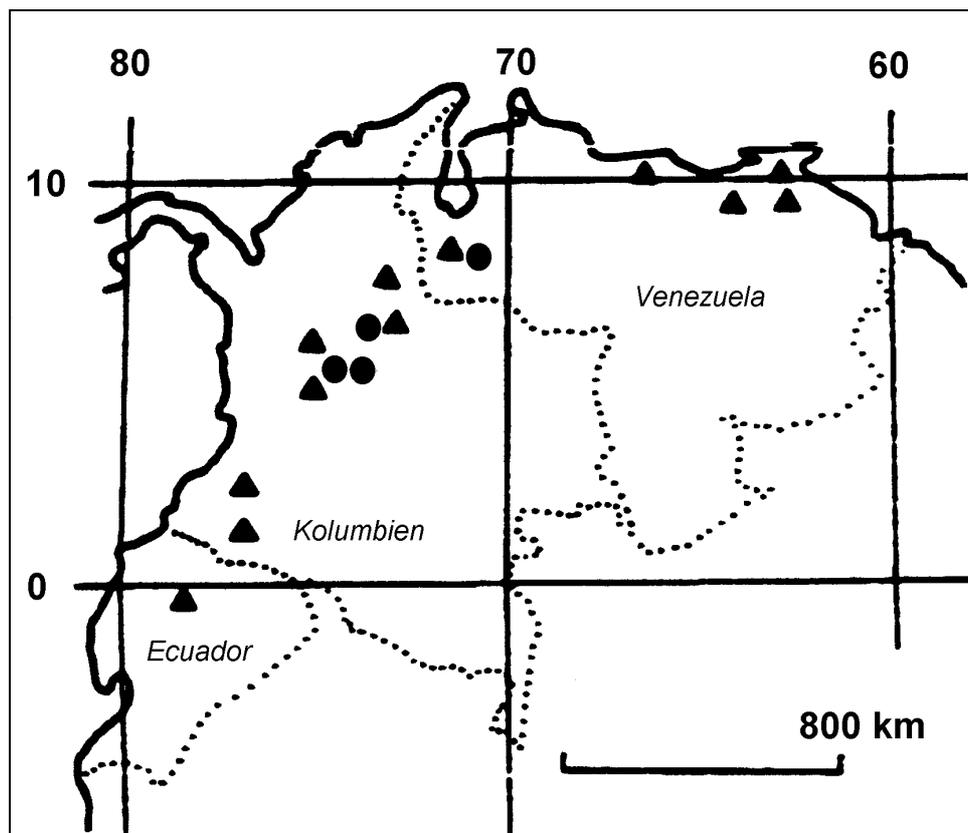


Abbildung 2: Verbreitung der Arten *L. bullata* und *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL.,  
 Legende: ▲= *L. bullata*; ●= *L. salviaefolia* (aus HART, 1983)

Zur Dokumentation der Verbreitung der Gattung *Lepechinia* hat im besonderen Maß der amerikanische Botaniker Epling beigetragen. In seiner Arbeit an amerikanischen

Lamiaceen finden sich zahlreiche Hinweise auf Herbarexemplare von *Lepechinia*-Arten (Epling, Lit.:1935-1968).

Die in der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig untersuchten Arten *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL. und *L. bullata* (KUNTH) EPL. sind in den nördlichen Anden und *L. bullata* auch in den Küstenkordillieren Venezuelas zu finden. Ihre Verbreitung dort und im übrigen Südamerika ist in Abbildung 2 dargestellt. Für Venezuela sind nur diese beiden Arten in der Literatur beschrieben.

### 3.4 Chemie der Gattung *Lepechinia* Willd.

Die Suche nach phytochemischen Untersuchungen an *Lepechinia*-Arten führte nur zu wenigen Arbeiten, die sich mit den Inhaltsstoffen von insgesamt 13 Arten beschäftigen (vgl. Kapitel A3.4.2). So findet man neun Arbeiten im Zeitraum von 1968 bis 1996 über nichtflüchtige sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe von sieben *Lepechinia*-Arten (vgl. Kapitel A3.4.1). Zwischen 1972 und 1994 entstanden außerdem insgesamt neun Arbeiten über das ätherische Öl von neun *Lepechinia*-Arten. Daraus wird deutlich, daß die Gattung *Lepechinia* bisher nur ansatzweise phytochemisch untersucht ist. Dies war ausschlaggebend für die Auswahl der Gattung als Untersuchungsobjekt der vorliegenden Arbeit.

#### 3.4.1 Nichtflüchtige Inhaltsstoffe

Bei den nichtflüchtigen Inhaltsstoffen, die bisher in *Lepechinia*-Arten gefunden wurden, handelt es sich vor allem um Diterpene. Aus drei Arten (*L. caulescens*, *L. chamaedryoides* und *L. glomerata*) konnten auch Triterpene isoliert werden (Tabelle 4).

Eine frühe Arbeit von SILVA (1968) berichtet über Ursol- und Betulinsäure, die er aus *L. chamaedryoides* isolieren konnte. Dieselben Triterpensäuren sowie Oleanolsäure wurden von DELGADO, HERNANDEZ, CHÁVEZ, ALVAREZ, GONZAGA und MARTÍNEZ (1994) im Acetonextrakt der oberirdischen Teile von *L. caulescens* (Mexiko) gefunden. Die gleichen Autoren fanden außerdem das Steroid Stigmasterin und Diterpensäuren vom Abietan-Typ. Zuvor hatten DELGADO et al. (1992) schon über ähnliche Inhaltsstoffe in einer anderen Population von *L. caulescens* und über das Vorkommen des Flavons Salvigenin berichtet. Salvigenin kommt auch in *Salvia triloba* L. fil. vor und dient dort zur DC-Unterscheidung der beiden officinellen *Salvia*-Arten (DAB). Die Triterpensäuren Ursol und Oleanolsäure sind auch Inhaltsstoffe des officinellen Salbeis (WAGNER, 1999). Ebenfalls DELGADO hatte 1986 mit Koautoren aus *L. glomerata* ein neues Triterpen vom Oleanan-Typ und zwei neue Diterpene vom Pimaran-Typ isoliert.

Tabelle 4: Nichtflüchtige Inhaltsstoffe in *Lepechinia*-Arten

<i>Lepechinia</i> -Art	Stoffklasse	Strukturtyp	Literatur
<i>L. bullata</i>	Diterpene (Chinone)	Abietane (Royleanone)	JONATHAN, CHE, PEZZUTO, FONG & FARNSWORTH (1989)
<i>L. caulescens</i>	Diterpene (Säuren); Triterpene;  Flavonoide	Abietane; Ursane, Lupan, Oleanan; Flavone („Salvigenin“)	DELGADO ET AL. (1992)
	Diterpene; Triterpene;  Steroide	Abietane; Ursane, Lupan, Oleanan; Stigmastan	DELGADO ET AL. (1994)
<i>L. chamaedryoides</i>	Triterpene	Ursan, Lupan	SILVA (1968)
<i>L. glomerata</i>	Triterpene; Diterpene	Oleanan; Pimaran	DELGADO ET AL. (1986)
<i>L. hastata</i>	Diterpene	Abietane	BRUNO, SAVONA & PIOZZI (1991)
	Diterpene	Abietane	DIMAYUGA ET AL. (1991)
<i>L. meyeri</i>	Diterpene	Abietane	BRUNO, SAVONA & PIOZZI (1991)
<i>L. urbanii</i>	Diterpene	Abietane	AHMED, HUSSEIN, ADAMS & MABRY (1996)

Die häufigste Grundstruktur innerhalb der Diterpene, die bisher in *Lepechinia*-Arten gefunden wurde, ist das Abietangrundgerüst. Die mehrfach oxidierten Abietatrien-derivate Pisiferol, Salvin, Rosmanol, Salvicanol und Isosalvicanol sowie ein 12-Formylabietanderivat wurden von BRUNO, SAVONA und PIOZZI (1991) aus *L. meyerii* isoliert. Dieselben Autoren fanden auch in *L. hastata* die Abietatriensäure Salvin, das synonym für Carnosolsäure benutzt wird. Ebenfalls für die mexikanische Arzneipflanze *L. hastata*, wurde von DIMAYUGA, GARCIA, NIELSEN und CHRISTOPHERSEN (1991) das antibiotisch wirksame Carnosol beschrieben. Auch dieser diterpenoide Bitterstoff verfügt über ein Abietangrundgerüst. Er gehört wie auch die nicht bitter schmeckende ringoffene Form Carnosolsäure zu den Inhaltsstoffen des offizinellen Salbeis (WAGNER, 1999). Carnosol wurde außerdem in *L. urbanii* detektiert (AHMED, HUSSEIN, ADAMS & MABRY, 1994). Aus den

oberirdischen Teilen dieser Art konnten außerdem 20-Deoxocarnosol, 6- $\beta$ -Hydroxycarnosol, Rosmanol, 7-Methoxyrosmanol und 7-Ethoxyrosmanol isoliert werden.

Die einzige Untersuchung zu *L. bullata* wurde von JONATHAN, CHE, PEZZUTO, FONG und FARNSWORTH (1989) gemacht. Sie fanden im Methanolextrakt der oberirdischen Teile der Pflanze die cytotoxischen Diterpenchinone 6,7-Dehydroroleanon, Horminon und 7-O-Methylhorminon. Die drei Diterpene gehören zur Klasse der Royleanone (Abietane).

### 3.4.2 Flüchtige Inhaltsstoffe - Ätherisches Öl

Bis heute sind neun Arten der Gattung *Lepechinia* auf die Zusammensetzung ihres ätherischen Öls untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der besseren Übersicht halber wurden nur die Hauptkomponenten der Öle in die Tabelle aufgenommen.

Die ersten Literaturangaben zur Zusammensetzung von ätherischen Ölen der Gattung *Lepechinia* findet man bei ALPANDE MORAIS et al. (1972). Die Arbeit beschreibt unter anderem das ätherische Öl von *Lepechinia speciosa* (St. HIL.) EPL. aus dem Staat Rio de Janeiro (Brasilien). Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden noch mit gepackten Säulen durchgeführt und die Sesquiterpene werden mit 45,5% des Öls nicht näher spezifiziert zusammengefaßt. Nur 6 Komponenten des Öls wurden identifiziert, so bleiben 54,3% des Öls unaufgeklärt.

Das ätherische Öl von *Lepechinia graveolens* (REGEL) EPL. aus Argentinien wurde 1973 von RISCALA & RETAMAR gaschromatographisch untersucht. Die Autoren fanden 12 Komponenten und klärten damit 100% des ätherischen Öls auf.

Die einzige Nordamerikanische Art ist durch Untersuchungen von LAWRENCE & MORTON (1979) in die Literatur eingegangen. Die prozentuale Zusammensetzung des ätherischen Öls von *Lepechinia calycina* EPL. wurde von den Autoren kapillargaschromatographisch analysiert. Sie konnten insgesamt 31 Komponenten aufklären, die 98,3% des Öls ausmachten.

Die Arbeit von MONTES, VALENZUELA & WILKOMIRSKY (1983) aus Chile ist, obwohl zu einem späteren Zeitpunkt entstanden als die von LAWRENCE, noch mit einer gepackten Säule durchgeführt. Untersuchungsobjekt war das ätherische Öl von *Lepechinia salviae* (LINDL.) EPL., einer *Lepechinia*-Art, die in Chile endemisch ist. Nur 8 Komponenten, entsprechend 65,6% des Öls, konnten von den Autoren sicher zugeordnet werden.

Die Quelle der Angaben über das ätherische Öl von *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL. aus dem Jahr 1987, ist nicht vollständig geklärt. Die knappe Beschreibung der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde einem Artikel über die mexikanische Pflanze von VILLAMAR aus dem „Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana“ (1994) entnommen. Als Autor für die Daten des ätherischen Öls wird HERNÁNDEZ, J. (1987) zitiert. Die Originalarbeit konnte leider nicht ermittelt werden. Untersuchungen der Art an Pflanzenmaterial aus Mexiko sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit und in Kapitel B2 beschrieben.

Die in Mittelamerika (Guatemala, Nicaragua, Mexiko und Panama) beheimatete Art

*L. schiedeana* (SCHLECHTD.) VATKE wurde von LAWRENCE (1992) untersucht. Das ätherische Öl für diese Arbeit wurde allerdings nicht aus Pflanzen eines Ursprungslandes, sondern aus in Ontario kultivierten Pflanzen gewonnen. Das Saatgut stammte aus dem botanischen Garten in Kalifornien.

*Lepechinia urbanii* (BRIQU.) EPL. ist eine in der Dominikanischen Republik heimische Art, deren ätherisches Öl 1991 von ZANONI & ADAMS beschrieben wurde. Von insgesamt 59 Komponenten wurden 56 und damit 95,2% des Öls aufgeklärt. Im Lösungsmittel-extrakt derselben Art fanden AHMED, ELA, ADAMS und MABRY (1996) zwei neue Sesquiterpenalkohole des Guaian-Typs.

VALENZUELA et al. analysierten 1992 das ätherische Öl von *Lepechinia chamaedryoides* (BALBIS) EPL. aus Chile. Der ebenfalls unter dem volkstümlichen Namen „Salvia“ bekannte Strauch, ist wie *L. salviae* in Chile endemisch. Ungefähr 90% des ätherischen Öls, entsprechend 65 Komponenten, konnte identifiziert werden.

Die jüngste Arbeit über das ätherische Öl von *Lepechinia*-Arten ist die von VELASCO-NEGUERUELA et al. (1994). Sie beschreibt die Inhaltsstoffe von *Lepechinia floribunda* (BENTH.) EPL.. Diese Art ist in Argentinien und Peru verbreitet. Den Autoren gelang es, 99,1% entsprechend 37 Komponenten des ätherischen Öls aufzuklären.

Mit neun von 34 Arten gilt die Gattung *Lepechinia* bisher nicht als intensiv untersucht, zumal jede Art nur einmal und zum Teil mit heute als unzureichend zu bezeichnenden analytischen Methoden bearbeitet wurde. Davon ausgehend, daß die Ergebnisse zuverlässig sind, kann beobachtet werden, daß die ätherischen Öle der Gattung in ihrer Zusammensetzung sehr heterogen sind. Alle Öle bestehen, soweit aufgeklärt, aus Terpenen mit sehr unterschiedlichen Verhältnissen von Mono- zu Sesquiterpenen. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Öle von drei Arten Borneol bzw. Bornylacetat als Hauptkomponente enthalten (*L. caulescens*, *L. floribunda*, *L. speciosa*). In vier Ölen tritt Camphen als eine der Hauptkomponenten auf. Eine gewisse Bedeutung kommt auch den Pinenen zu. Letztlich kann aus den Literaturdaten kein Gattungsmerkmal bezüglich der Ölzusammensetzung erkannt werden.

Tabelle 5: Literaturübersicht bisher untersuchter *Lepechinia*-Arten

<i>Lepechinia</i> -Art „Volkst. Name“	Hauptinhaltsstoffe	[%]	Herkunft	Literatur
<i>L. calycina</i>	1,8-Cineol Campher $\Delta^3$ -Caren Camphen $\alpha$ -Pinen $\beta$ -Caryophyllen	19.7 17.5 17.4 7.8 3.0 5.7	USA, Kalifornien	LAWRENCE 1979 et al.
<i>L. caulescens</i> „Betónica“	Borneol Campher p-Cymen $\alpha$ -Pinen $\beta$ -Pinen Camphen	keine Angaben	Mexiko	HERNÁNDEZ 1987
<i>L. chamaedryoides</i> „Salvia“ oder „Alguelahuén“	$\beta$ -Phellandren T-Cadinol $\beta$ -Caryophyllen Spathulenol Limonen $\gamma$ -Cadinen $\delta$ -3-Caren	13.0 10.4 10.3 6.4 6.0 5.9 5.3	Chile	VALENZUELA 1992 et al.
<i>L. floribunda</i> „Salvia morada“	Borneol $\beta$ -Caryophyllen Ledylacetat Aromadendren Viridiflorol $\alpha$ -Humulen	21.4 15.1 16.9 5.5 4.3 3.2	Argentinien	VELASCO- 1994 NEGUERUELA et al.
<i>L. graveolens</i> „Salvia blanca“	$\beta$ -Caryophyllen 1,8-Cineol Linalylacetat Limonen Camphen Linalool	20 15 14 12 9 8	Argentinien	RISCALA 1973 et al.
<i>L. salviae</i> „Salvia“	Limonen + 1,8-Cineol Phellandren ( $\alpha/\beta$ ?) Thymol $\alpha$ -Pinen $\beta$ -Pinen Linalool Terpineol	30 15 9 3 3 2 2	Chile	MONTES 1983 et al.
<i>L. schiedeana</i>	$\beta$ -Pinen $\alpha$ -Pinen $\beta$ -Caryophyllen Campher	73.1 9.8 7.7 4.3	(Kalifornien)	LAWRENCE 1992
<i>L. speciosa</i>	Bornylacetat Limonen Campher Borneol $\alpha$ -Pinen $\beta$ -Pinen Sesquiterpene	19.1 18.2 6.5 6.1 2.2 2.2 45.5	Brasilien	ALPANDE de 1972 MORAIS et al.

Fortsetzung: Tabelle 5

<i>Lepechinia</i> -Art „Volkst. Name“	Hauptinhaltsstoffe	[%]	Herkunft	Literatur
<i>L. urbanii</i> „ <i>Rucilla</i> “	$\Delta^3$ -Caren	32.6	Domini- kanische Republik	ZANONI 1991 et al.
	$\alpha$ -Copaen	13.8		
	$\delta$ -Cadinen	12.5		
	$\beta$ -Phellandren	4.5		
	$\gamma$ -Cadinen	3.4		
	Alloaromadendren	2.8		

## 4 Die Vegetationszone Páramos

Als Páramos bezeichnet man die tropischen Hochgebirgsformationen der Anden Venezuelas, Kolumbiens, Ecuadors und Nordperus. Auch wenn andere tropische Gebirge, z.B. in Südafrika, ähnliche Vegetationszonen ausbilden, so ist der Begriff „Páramos“ doch den entsprechenden Gebieten des tropischen Amerikas vorbehalten. Es erstreckt sich zwischen dem 11° nördlicher und dem 8° südlicher Breite auf einer Höhe von 3000 bis 4800 Meter oberhalb der Baumgrenze. Wegen der Nähe zum Äquator ist die Vegetation kaum jahreszeitlichen Klimaschwankungen unterworfen. Die täglichen Temperaturschwankungen sind von wesentlich größerer Bedeutung, da die mittlere Jahrestemperatur zwischen 6-9°C schwankt, es aber an ca. 200 Tagen im Jahr zu Nachtfrösten kommt. Nicht selten sind demnach tägliche Temperaturschwankungen von 10°C bis 20°C. Der Wechsel zwischen Frost und intensiver Sonnenbestrahlung stellt einen erheblichen Stressfaktor für die Vegetation dar, dem sich die Flora stark angepaßt hat.

Die jährlichen Niederschläge im Páramos schwanken zwischen 600-1800 mm, wobei es an den Osthängen in der Regel zu deutlich mehr Niederschlägen kommt als an den Westhängen der Anden. Das Klima des Páramos ist also insgesamt als feucht zu bezeichnen, da es auch in Trockenperioden von bis zu drei Monaten wegen der relativ niedrigen Temperaturen und des häufigen Nebels nie zu einer echten Dürre kommt. Die Luftfeuchtigkeit variiert zwischen 75 und 100% und fällt nie unter 50%.

Das Páramos läßt sich in drei Zonen gliedern (SCHNELL, 1987):

- ◇ das **Subpáramos**, unteres Niveau, noch reich an Sträuchern,
- ◇ das eigentliche **Páramos** charakterisiert durch Gräser und Espeletien (*Espeletia*),
- ◇ das **Superpáramos**, oberes Niveau ohne Espeletien und mit lichterem Vegetation. Hier kann es oberhalb von 4400 m zu Schneefällen kommen, wobei die Schneeschicht in den Morgenstunden wegschmilzt.

Die Gattung *Lepechinia* kommt im Subpáramos und Páramos vor. Daher soll im Folgenden die Vegetation beider Höhenstufen erläutert werden.

### SUBPÁRAMOS

Das Subpáramos stellt den Übergang zwischen dem andinen Waldgürtel und dem Páramos dar. Die Flora setzt sich hauptsächlich aus strauchartigen Gattungen wie *Hypericum* (Hypericaceae), *Baccharis*, *Stevia*, *Senecio* (Asteraceae), *Gaylussacia*, *Gaultheria*, *Vaccinium* (Ericaceae) sowie *Ilex* (Aquifoliaceae) und *Berberis* (Berberidaceae) zusammen. Weiterhin sind Vertreter der Pflanzenfamilien Melastomataceae, Myrsinaceae und Rosaceae weit verbreitet. Vereinzelt kommen auch Bäume vor. Die für die andine Region typische Baumgattung ist *Polylepsis* (Rosaceae). Die Familie der Lamiaceae ist nur im geringen Ausmaß vertreten. VARESCHI (1970) beschreibt in seiner „Flora de los Páramos“ nur drei Gattungen: *Satureja*, *Stachys* und *Salvia* (z.B. *S. palaefolia*). Die Gattung *Lepechinia* wird von ihm nicht aufgeführt, obwohl EPLING sie schon 1937 für das Páramos von Venezuela erwähnt. Er verweist dabei auf ein Herbarexemplar von Jahn aus dem Jahr 1922.

## PÁRAMOS

Das Páramos im eigentlichen Sinne stellt eine unbewaldete Region dar, deren Erscheinungsbild durch Grasteppeiche und Rosettenpflanzen gekennzeichnet ist. Lokal begrenzt können auch Sträucher auftreten wie z.B. *Polylepsis quadrijuga*, *Gynoxis paramuna*, *Senecio vaccinioides*, *Valeriana arborea* u. a.. Die Strauchzone des Páramos wird besonders durch *Hypericum laricifolium* ausgezeichnet. In den Monaten August bis Oktober blüht das Páramos. Teilweise können ganze Wiesen mit Lupinen (*Lupinus alopecureoides*), Margeriten (*Chrysanthemum spec.*) oder Lindens Andenfunke (*Chaetolepsis lindeniana*) bedeckt sein. Landschaftsprägend sind die „Frailejones“ (*Espeletia*), Rosettenpflanzen der Familie der Asteraceae, die sich mit ihren weiß behaarten Blättern auch in den übrigen Monaten des Jahres von den Bergwiesen absetzen (Abbildung 3).



Abbildung 3: Typische Paramosvegetation mit *Espeletia schultzei* (Asteraceae)

Weiterhin können Rosettenpflanzen der Gattungen *Malvastrum* (Malvaceae), *Arenaria* (Caryophyllaceae), *Paepalanthus* (Eriocaulaceae), *Hypochaeris* (Asteraceae), *Plantago* (Plantaginaceae) und *Draba* (Cruciferaeae) vorkommen. Ihre meist dichtblättrigen Rosetten liegen direkt am Boden und in ihrem Zentrum bildet sich oft eine stengellose Blüte, was auf die starke UV-Strahlung und niedrige Nachttemperaturen zurückzuführen ist, die einen hemmenden Effekt auf das Längenwachstum haben. Der Boden wird durch die Blattrosetten vor Austrocknung durch den meist starken Wind geschützt, außerdem wird der Pflanze ein Kälteschutz vor den Nachtfrosten geboten.

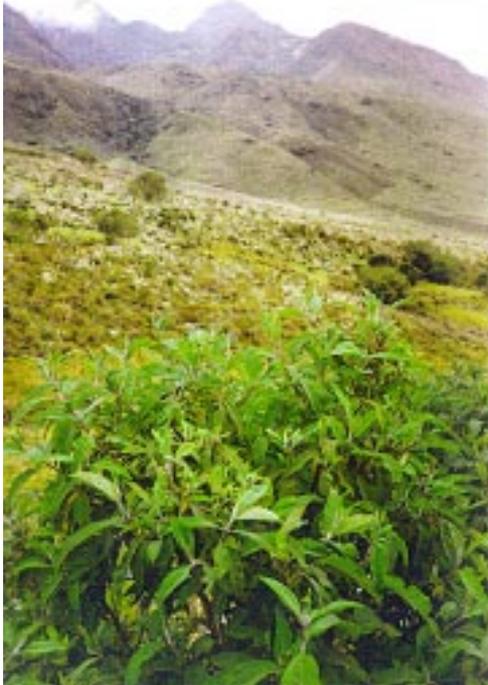
Der Umgebung optimal angepaßt haben sich auch die Kissenpflanzen, zu denen die Gattungen *Werneria*, *Azorella* und *Aciachne* gehören. Sie haben ein tiefes Wurzelsystem, so daß ihre Wasserversorgung trotz Bodenfrösten gesichert ist. Flechten und Moose findet man außerdem auf dem sonst unbewachsenen, steinigen Untergrund.

## B ERGEBNISSE

### 1 *Lepechinia*-Arten (Lamiaceae) aus Venezuela

#### 1.1 Pflanzenbeschreibung

##### 1.1.1 *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL.



Synonyme: *Sideritis salviaefolia* H.B.K., *Sphacele salviaefolia* (KUNTH) BENTH. und *Alguelagum salviaefolium* (KUNTH) KUNTZE. In der Literatur findet man manchmal auch die Schreibweise *Lepechinia salviaefolia*.

*Lepechinia salviaefolia* ist ein bis zu 2 m hoher ausdauernder Strauch, der in den Anden Venezuelas und Kolumbiens zwischen 2300 und 4200 m vorkommt. Der volkstümliche Name für *L. salviaefolia* ist „Salvia“, da die Blätter und der Habitus der Pflanze an Salbei erinnern. Beheimatet ist diese Art in der Vegetationszone Páramos, die im Kapitel A4 ausführlich

beschrieben wurde. Der auf dem Pflanzenfoto abgebildete Standort ist das Páramos de la Culata (Sammelgebiet A) auf 3300 m Höhe. Eine Beschreibung von *L. salviaefolia* findet sich bei EPLING (1937; übersetzt aus dem Lateinischen):

„Aromatischer Strauch bis 2 m Höhe, vom Boden an verzweigt, junge Triebe vierkantig, behaarte Blätter von 6-12 cm Länge und 2-5 cm Breite, länglich-lanzettlich, zur Blattspitze hin zugespitzt, an der Blattbasis unvollständig abgerundet, ca. 1-1,5 cm auf den Blattstiel herablaufend, Blattrand gewellt, dunkelgrüne, runzlig-kahle Blattoberseite, Blattunterseite mit schöner Netznervatur und dicht behaart; Blütenstand scheinährig mit Endblüten, seitliche Verzweigungen 3-5 cm lang, Blütenwirtel dicht mit 3-9 Einzelblüten besetzt, Bracteen von 5-10 mm Länge, lanzettlich zulaufend, Kelch glocken-röhrenförmig, Bracteen immer blauviolett, haarig; Blütenkrone 4-5 mm im aufgeblühten Stadium 8-9 mm lang, Blütenkrone weiß-blau, feinbehaart und glockenförmig. Obere Lippe gespalten, ca. 1 mm höher, untere Lippe ein wenig länger (...).“

HART (1983) erweiterte die Beschreibung Eplings unter anderem um das Merkmal

der Geschlechtigkeit. *L. salviaefolia* beschreibt er als „gynodiözisch“. Als Unterscheidungskriterium der Arten zieht Hart besonders Form und Größe des Kelchs im Fruchtzustand und das Verhältnis von Blattlänge zu Blattbreite heran, daher sollen seine Beobachtung zu dieser Art hier abgebildet werden (Abbildung 4).

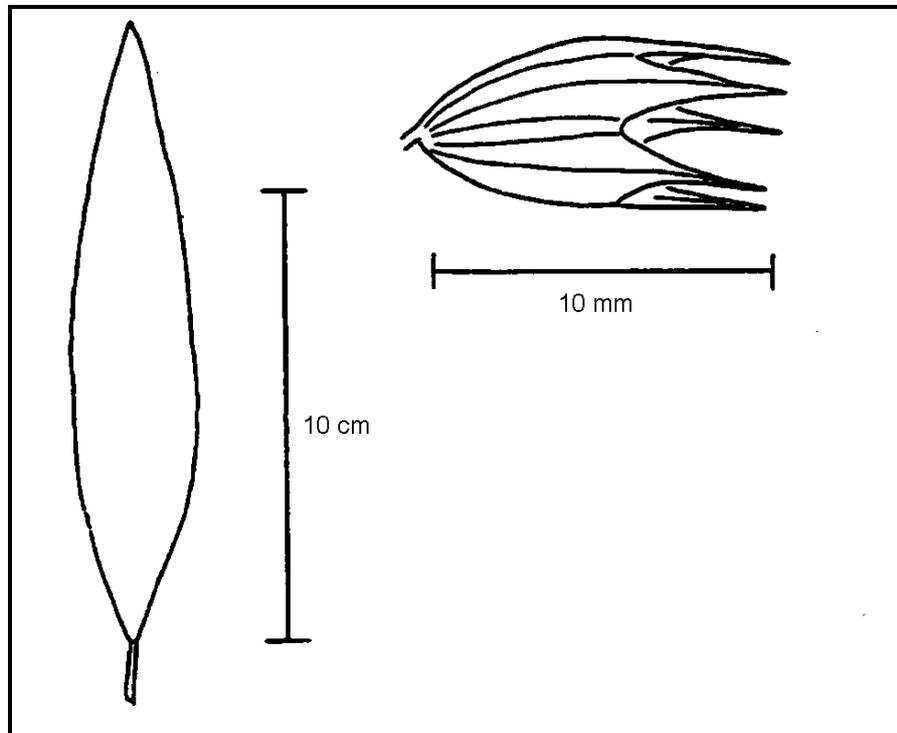


Abbildung 4: Blattform und Kelch im Fruchtzustand von *L. salviaefolia* (HART, 1983)

Eine volksheilkundliche Anwendung von *L. salviaefolia* ist in der Literatur nicht beschrieben. Es ist aber davon auszugehen, daß die Pflanze ähnlich wie *L. bullata* (vgl. Kapitel B1.1.2) angewendet wird, da die einheimische Bevölkerung nicht zwischen beiden Arten unterscheidet.

### 1.1.2 *Lepechinia bullata* (KUNTH) EPL.



Synonyme: *Sideritis bullata* KUNTH, *Sphacele parviflora* BENTH., *S. lindeniana* BRIQU., *Alguelagum bullatum* (KUNTH) KUNTZE sowie *A. parviflorum* (BENTH.) KUNTZE.

*Lepechinia bullata* ist ein bis zu 5 m hoher aromatischer Strauch, der wie *L. salviaefolia* in den Anden Venezuelas und Kolumbien beheimatet ist. *L. bullata* kommt zwischen 1700 und 3300 m vor. Der volkstümliche Name für die Pflanze ist „Oregano montañero“ (Venezuela) oder „Salvia negra“ (Kolumbien). Die Bezeichnung „negra“ ist darauf zurückzuführen, daß sich die Blätter beim Trocknen fast schwarz verfärben. Der Verbreitungsraum ist das Subpáramos, d.h. man

findet in der Umgebung der Pflanze viele Sträucher und teilweise Bäume, was auch auf dem Pflanzenfoto zu erkennen ist. Der abgebildete Standort ist Cacute (Sammelgebiet A) in 2800 m.

Eine Beschreibung der Pflanze findet sich bei EPLING (1937, übersetzt aus dem Lateinischen):

„Nach Salbei duftender, aromatischer Strauch oder kleiner Baum von einer Höhe bis zu 5 m. Junge Zweiglein mit polsterartiger Behaarung; Blätter von 10-18 cm Länge und 4-9 cm Breite, größtenteils elliptisch-lanzettlich, zur Blattspitze oft sanft bis scharf zugespitzt, Blattbasis 1-2 cm auf den Blattstiel herablaufend, Blattrand in der Regel gesägt, Blattoberseite frisch grün, kahl und bucklig, Blattunterseite behaart; Blütenstand scheinährig, die weitverzweigten Äste des Blütenstandes auf einer Länge von ca. 15 cm angeordnet, die Wirtel mit 6 Blüten oft dicht besetzt; Blütenkelch glockenförmig von 2,5 mm Länge, Kelchzähne eiförmig-zugespitzt ca. 1,5 mm lang; weiße Blütenkrone von 3-3,5 mm Länge (...).“

Wie in Kapitel B1.1.1 sollen auch hier die von HART (1983) stark gewichteten Merkmale wie Blattform und Kelchform abgebildet werden (Abbildung 5). Das Merkmal der Geschlechtigkeit beschreibt Hart für *L. bullata* als „gynodiözisch“.

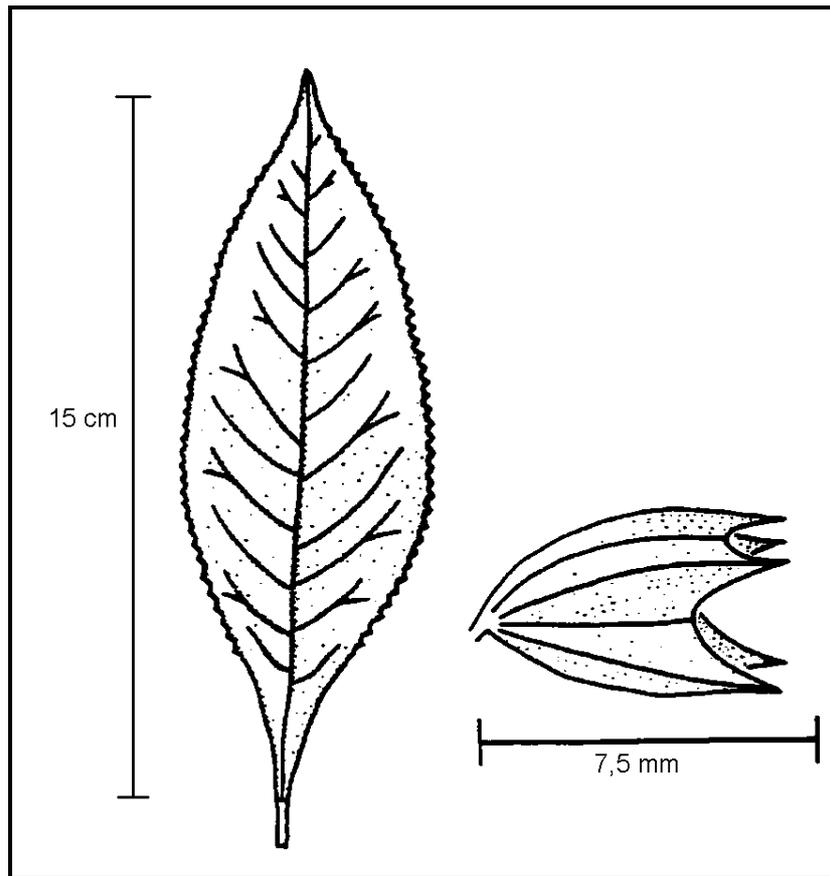


Abbildung 5: Blattform und Kelch im Fruchtzustand von *L. bullata* (HART, 1983)

In der „Flora medicinal de Colombia“ (BARRIGA, 1992) wird der pharmazeutische Nutzen der Pflanze beschrieben. Da der Laie die Pflanze mit Salbei („*Salvia real*“) verwechselt, wird sie ähnlich wie Salbei als Wundheilmittel angewendet. Außerdem wird der Tee als stimulierendes Tonikum verwendet. In einigen Provinzen findet *L. bullata* Anwendung gegen Kopfschmerzen, Fieber und Migräne. Die letztgenannte Indikation war Anlaß, das ätherische Öl der *Lepechinia*-Arten auf seine Wirkung gegenüber der Cyclooxygenase-1 und Cyclooxygenase-2 zu untersuchen. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel B5.2 beschrieben.

## 1.2 Pflanzenmaterial

Das Pflanzenmaterial für die vorliegende Arbeit wurde in Venezuela gesammelt. Im folgenden werden zwei große Sammelgebiete unterschieden. Sammelgebiet A umfaßt die Anden des Staates Mérida. Sammelgebiet B umfaßt die Küstenkordillere des Staates Aragua (Abbildung 6).

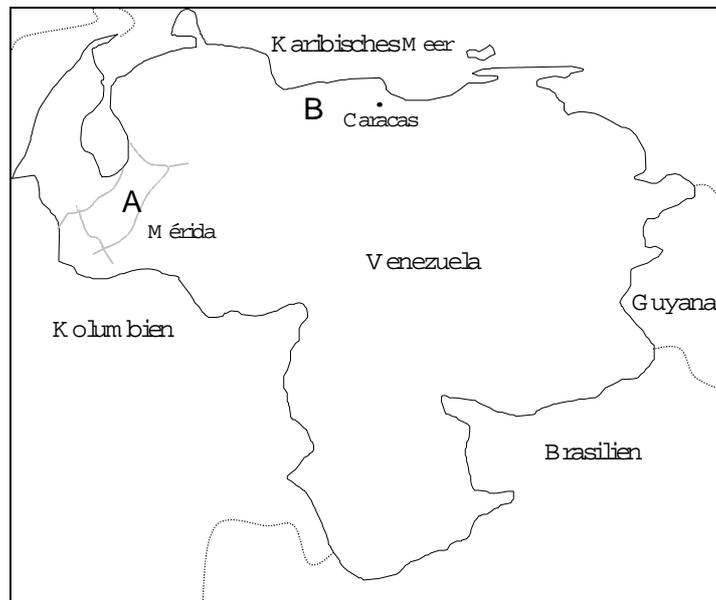


Abbildung 6: Übersicht von Venezuela mit den Sammelgebieten A und B

In den Jahren 1996 bis 1998 wurden auf drei Forschungsreisen insgesamt 100 Pflanzen zweier *Lepechinia*-Arten in den Anden Venezuelas (Sammelgebiet A) gesammelt. Auf der ersten Reise, die zur Blütezeit im Juli/August des Jahres 1996 stattfand, wurden an vier Probestellen insgesamt von 39 Pflanzen (*L. salviaefolia*: 20 Pflanzen / *L. bullata*: 19 Pflanzen) Blätter abgenommen und luftgetrocknet.

Die zweite Reise fand im Februar 1997 statt. Zu diesem Zeitpunkt waren die Sträucher verblüht und hatten Fruchtstände ausgebildet. Insgesamt wurden auf dieser Reise an fünf Probestellen von 41 Pflanzen (*L. salviaefolia*: 20 Pflanzen / *L. bullata*: 21 Pflanzen) Blätter abgenommen und luftgetrocknet.

Im Februar/März 1998 wurden von einer dritten Reise (Stahl-Biskup) Proben von insgesamt 20 Sträuchern (alle *L. salviaefolia*) an vier Standorten geerntet. Die Pflanzen waren zu diesem Zeitpunkt im gleichen Vegetationsstadium wie 1997. Neben im Rahmen dieser Arbeit schon genutzten Probestellen wurden Pflanzen an zwei neuen Standorten gesammelt. In Tabelle 6 sind die Standorte und Probandaten der Pflanzenarten noch einmal zusammengefaßt. Die Probenstellen wurden außerdem in eine Karte des Staates Mérida eingetragen (Abbildung 7).

## B Ergebnisse

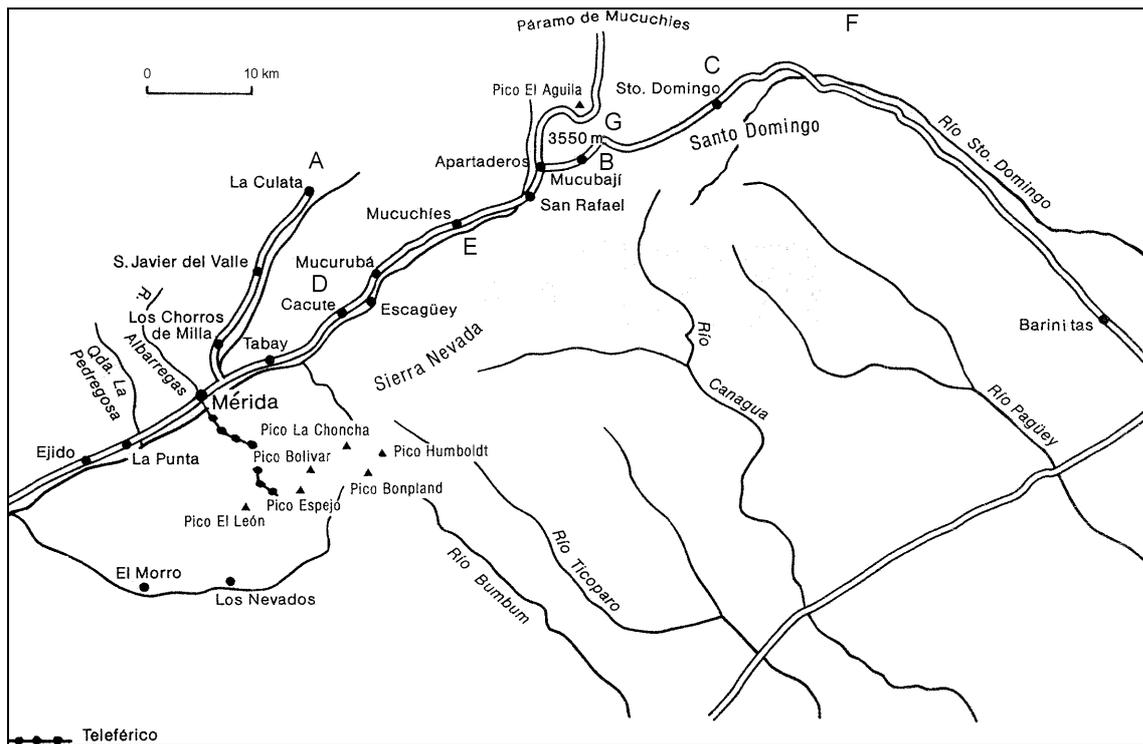


Abbildung 7: Probestellen A bis G von *L. salviaefolia* und *L. bullata*

Tabelle 6: Standorte der *Lepechinia*-Arten

Jahr	Probenbezeichnung	<i>Lepechinia</i> -Art	Standort	Höhe [m]	Anzahl der Pflanzen	
1996	1 - 10	<i>L. salviaefolia</i>	Paramos de la Culata	A	3100	10
	11 - 20	<i>L. salviaefolia</i>	Las Tapias	B	3000	10
	21 - 29	<i>L. bullata</i>	Sto. Domingo	C	2500	9
	<sup>1</sup> 32 - 41	<i>L. bullata</i>	Cacute	D	2800	10
1997	42 - 51	<i>L. salviaefolia</i>	Paramos de la Culata	A	3100	10
	52 - 61	<i>L. bullata</i>	Cacute	D	2800	10
	62	<i>L. bullata</i>	Mucuchies	E	2900	1
	63 - 72	<i>L. bullata</i>	Sto. Domingo	C	2500	10
	73 - 82	<i>L. salviaefolia</i>	Las Tapias	B	3000	10
1998	PC-1 bis PC-7	<i>L. salviaefolia</i>	Paramos de la Culata	A	3100	7
	VC-1 bis VC-5	<i>L. salviaefolia</i>	Valle de la Culata	F	3550	5
	LF-1 bis LF-2	<i>L. salviaefolia</i>	Los Frailes	G	3000	2
	LT-1 bis LT-6	<i>L. salviaefolia</i>	Las Tapias	B	3000	6

<sup>1</sup> Probe 30 (*L. salviaefolia*) und 31 (*L. bullata*) wurden auch gesammelt, allerdings versehentlich nach der Destillation vereinigt, so daß sie nicht in die Auswertungen einbezogen werden konnten.

## 1.3 Chemie der ätherischen Öle

Zur Erläuterung der Kapitel B1.5 und B1.6 soll hier auf die chemische Struktur der Komponenten eingegangen werden, die in den 60 Einzelpflanzen von *L. salviaefolia* und 40 Einzelpflanzen von *L. bullata* detektiert wurden.

### 1.3.1 Ergebnisse im Überblick

Das ätherische Öl der Blätter der Pflanzen wurde in der Apparatur nach SPRECHER (1963) gewonnen. Die dabei anfallenden in Hexan gelösten ätherischen Öle wurden gaschromatographisch untersucht. Die quantitative GC-Analyse wurde aufgrund der besseren Auftrennung der Komponenten auf einer polaren stationären Phase (Supelcowax 10) durchgeführt. Zur Identifizierung der Komponenten wurden auch die Retentionszeiten auf einer unpolaren stationären Phase (DB1) herangezogen. Um Peak-Überlagerungen möglichst aufzuklären, wurden ausgewählte Öle einer adsorptionschromatographischen Vortrennung unterzogen. Hierfür wurde die Trockensäulenchromatographie (TSC) mit Kieselgel nach KUBECZKA (1971, 1973) angewendet. Dabei fallen die Ölkompnenten in zwei bzw. fünf Fraktionen unterschiedlicher Polarität an (Kapitel D3.1).

Zur weiteren Identifizierung der Komponenten wurden die Fraktionen bzw. Öle massenspektroskopisch mittels einer GC-MS-Kopplung untersucht und die erhaltenen MS-Spektren mit authentischen Spektren aus verschiedenen Datenbanken verglichen. Die Zuordnung erfolgte unter Einbeziehung der Retentionsindizes auf den unterschiedlich polaren stationären Phasen. Auch dünnschichtchromatographische Verfahren kamen bei der Identifizierung zum Einsatz, die besonders für die Stoffgruppe der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe Vorteile brachten (Kapitel B1.3.2.a). Die im Zuge der Variationsbeurteilung verwendete Multivariate Statistische Analyse und hier im speziellen die Faktorenanalyse hat ebenfalls zur Identifikation einzelner Komponenten beitragen können. Dies wird in Kapitel B1.3.2.b näher ausgeführt.

Als Ergebnis sind nachfolgend die Komponenten der ätherischen Öle von *L. salviaefolia* und *L. bullata* gemeinsam in einer Tabelle aufgelistet. Die Nummerierung stellt eine Peaknummerierung dar, auf die in allen folgenden Kapiteln Bezug genommen wird. Die Reihenfolge der Komponenten entspricht der Elutionsreihenfolge auf der polaren stationären Phase (Supelcowax 10). Insgesamt handelt es sich um 112 Substanzen, von denen 97 identifiziert sind. Die MS-Spektren der nicht identifizierten Komponenten sind im Anhang (F2.1) abgebildet. Auf die quantitative Verteilung in beiden *Lepechinia*-Arten bzw. in den Einzelölen wird in Kapitel B1.5 und B1.6 detailliert eingegangen.

Tabelle 7: Komponentenliste der ätherischen Öle von *L. salviaefolia* und *L. bullata*

Nr.	Komponente	RI <sub>1</sub>	RI <sub>2</sub>	Nr.	Komponente	RI <sub>1</sub>	RI <sub>2</sub>
1	Tricyclen	1015	914	100	Selina-3,7-dien	1712	1466
2	$\alpha$ -Pinen	1027	925	102	Borneol	1719	1142
3	$\alpha$ -Thujen	1030	917	105	Eremophilin	1725	1477
5	Camphen	1073	938	107	Valencen	1729	1481
6	$\beta$ -Pinen	1113	966	109	Z,E- $\alpha$ -Farnesen	1735	1482
7	Sabinen	1124	960	112	$\alpha$ -Selinen	1737	1479
10	$\Delta^3$ -Caren	1148	1000	113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	1738	
11	Myrcen	1166	975	114	Bicylogermacren	1745	
12	$\alpha$ -Phellandren	1166	991	116	Premnaspirodien	1752	1494
13	p-Mentha-1(7),8-dien	1171	991	117	E,E- $\alpha$ -Farnesen	1758	1485
14	$\alpha$ -Terpinen	1183	1004	118	(E)-Piperitol	1763	
16	Limonen	1206	1017	119	$\delta$ -Cadinen	1767	
17	$\beta$ -Phellandren	1216	1017	120	$\gamma$ -Cadinen	1771	1506
18	1,8-Cineol	1217	1017	124	1-Camphenol	1786	1088
22	$\gamma$ -Terpinen	1252	1042	125	ar-Curcumen	1786	1467
25	o-Cymen	1276		128	Myrtenol	1810	
26	p-Cymen	1279	1007	131	Calamenen	1848	1510
27	m-Cymen	1283		132	Nerylaceton	1873	1428
28	Terpinolen	1288	1072	138	Palustrol	1953	
34	6-Methyl-5-hepten-1-on	1352	1123	141	Isocaryophyllenoxid	2002	
35	1-Octen-3-yl-acetat	1389	1090	143	Caryophyllenoxid	2010	1561
36	3-Octanol	1406		147	Maaliol	2022	1555
38	Linalooloxid B	1455		148	Sesquiterpenalkohol	2033	
40	1-Octen-3-ol	1464	958	149	Ledol	2054	
43	(E)-Sabinenhydrat	1477	1047	150	Sesquiterpenalkohol	2064	
51	Campher	1529	1113	152	Humulenepoxid	2072	1584
52	$\alpha$ -Gurjunen	1532	1399	153	Cubenol	2077	1597
54	Italicen	1545	1394	155	Globulol	2101	
56	Linalool	1561	1083	156	Elemol	2103	1528
57	Isopinocampchon	1562	1145	157	Viridiflorol	2108	
58	(Z)-Sabinenhydrat	1563	1082	160	Rosifoliol	2130	1584
59	Linalylacetat	1568	1235	161	Hedycaryol	2131	
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	1577	1102	163	10-epi- $\gamma$ -Eudesmol	2142	
63	Pinocarvon	1584	1134	164	Spathulenol	2149	1558
64	Bornylacetat	1592	1263	168	$\gamma$ -Eudesmol	2192	1609
66	$\beta$ -Elemen	1598	1380	169	T-Cadinol	2194	
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	1599	1425	171	Sesquiterpenalkohol	2203	1605
68	$\beta$ -Caryophyllen	1603	1409	173	Sesquiterpenalkohol	2213	
69	$\alpha$ -Maalien	1607	1446	178	$\alpha$ -Eudesmol	2250	1630
73	Aromadendren	1614	1413	179	7-epi- $\alpha$ -Eudesmol	2253	1657
74	Terpinen-4-ol	1617		181	$\beta$ -Eudesmol	2260	1625
75	Selina-5,11-dien	1622		187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol*	2325	
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	1643	1118	190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol*	2350	
80	Cadina-3,5-dien	1648		194	2E,6E-Farnesol	2374	
81	Alloaromadendren	1652	1448	195	Sesquiterpenalkohol	2403	1647
82	Spirolepechinen	1655	1440	198	Sesquiterpenalkohol	2439	1670
84	(Z)-Verbenol	1663		204	Abietatrien	2525	2025
85	(E)-Pinocarveol	1671		206	Sesquiterpenalkohol	2614	1751
86	(E)- $\beta$ -Farnesen	1675		211	Diterpen, sauerstoffhaltig		2238
88	$\alpha$ -Humulen	1680	1442	212	Diterpen, sauerstoffhaltig		2256
90	$\delta$ -Terpineol	1688		213	Ferruginol		2289
92	(E)-Verbenol	1695	1128	214	Diterpen, sauerstoffhaltig		2333
94	$\gamma$ -Muurolen	1699		215	Diterpen, sauerstoffhaltig		2392
95	$\gamma$ -Curcumen	1700	1483	216	Diterpen, sauerstoffhaltig		2411
97	Leden	1704		217	Diterpen, sauerstoffhaltig		2452
99	$\alpha$ -Terpineol	1712	1165	218	Diterpen, sauerstoffhaltig		2462

RI<sub>1</sub>=Retentionsindex auf Supelcowax 10RI<sub>2</sub>=Retentionsindex auf DB1

\*Isomere können vertauscht sein

### 1.3.2 Spezielle Methodik der Identifizierung

#### 1.3.2.a Semipräparative Dünnschichtchromatographie

Die Häufung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe im mittleren Retentionsbereich des Gaschromatogramms machte eine Methode erforderlich, die mögliche Peak-Überlagerungen aufdeckte. Für eine Vortrennung von Kohlenwasserstoffe eignet sich die Methode der semipräparativen DC auf Kieselgel bei tiefen Temperaturen (-20°C). Die dabei erhaltenen Fraktionen können mittels GC und GC-MS weiter untersucht werden.

Bei -20° C erhöht sich die Viskosität des n-Hexans, das als Fließmittel verwendet wird. Mit der niedrigen Temperatur geht eine geringere Dielektrizitätskonstante des Fließmittels einher, dessen Desorptionskraft soweit erniedrigt ist, daß die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe aufgetrennt werden und nicht wie bei Raumtemperaturen an die Fließmittelfront wandern. Das Trennsystem ist unter diesen Bedingungen sensibler gegenüber den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen.

Im analytischen Maßstab gibt die Methode gleichzeitig Hinweise auf das Grundgerüst einzelner Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und zwar im Hinblick auf die Anzahl der Doppelbindungen. Damit kann eine Aussage darüber gemacht werden, ob es sich um ein acyclisches, mono-, bi- oder tricyclisches Sesquiterpen handelt. Dieses Verfahren, bereits bei BISCHOF-DEICHNIK (1997) beschrieben, wurde in der vorliegenden Arbeit durch den Gebrauch von HPTLC-Platten modifiziert. So konnte eine höhere Trennschärfe erreicht werden.

Abbildung 8 zeigt die Auftrennung verschiedener Proben von *L. bullata* und *L. salviaefolia* mittels DC bei Tieftemperaturen im analytischen Maßstab. Aufgetragen wurden die mit Hilfe der TSC gewonnenen unpolaren Hexan-Fractionen der Öle.

Für die semipräparative Vortrennung wurde auf einer Breite von 20 cm insgesamt 75µl der ca. 10prozentigen Fraktion aufgetragen. Ein Lauf über eine Strecke von 9 cm dauerte ca. 30 Minuten. Anschließend wurden die Banden ausgekratzt und das Kieselgel jeweils einer Bande mit 1 ml Hexan eluiert. Die so gewonnenen Fraktionen konnten dann mittels GC und GC-MS untersucht werden.

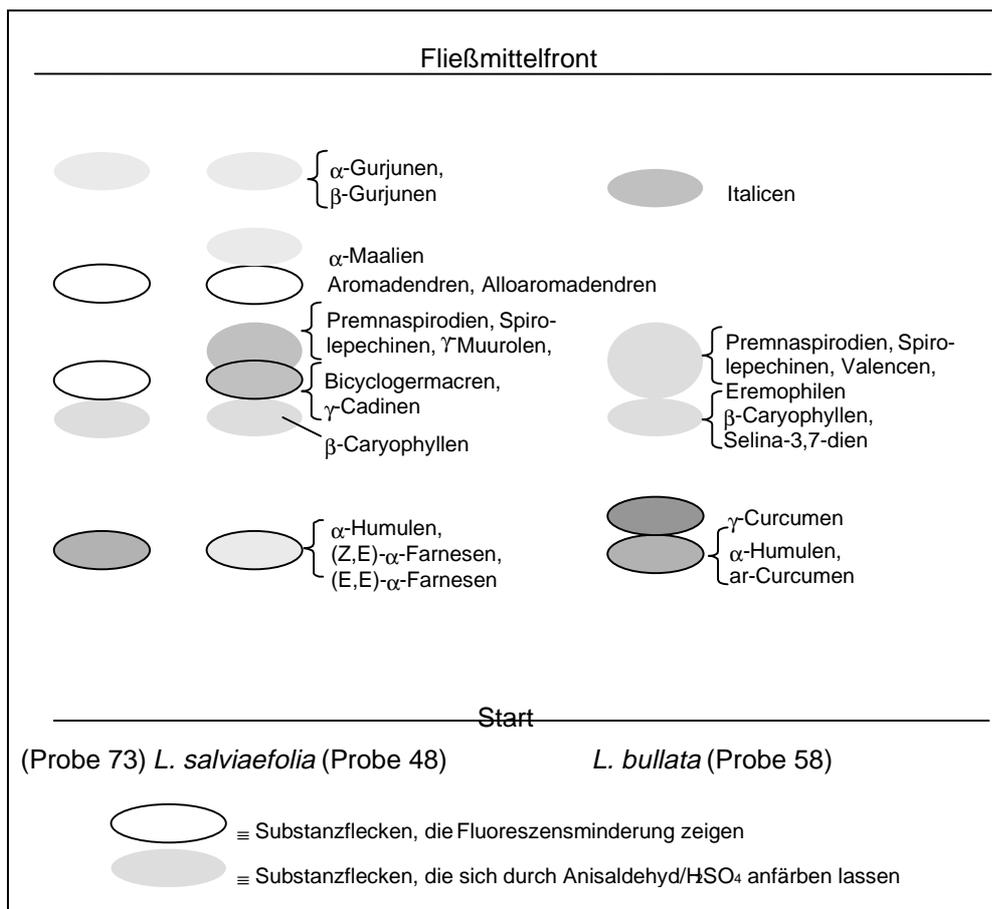


Abbildung 8: DC der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe auf HPTLC-Platten bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , *L. salviaefolia* (Probe 48) und *L. bullata* (Probe 58)

Die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe trennen sich bei der verwendeten Methode nach Anzahl ihrer Doppelbindungen auf. Das heißt, je mehr Doppelbindungen, also je weniger Ringe die Komponente hat, desto kleiner ist ihr  $R_f$ -Wert. Deshalb liegen im unteren Bereich des Dünnschichtchromatogramms Komponenten mit drei bis vier Doppelbindungen, also acyclische und monocyclische Sesquiterpene. Die beiden Farnesene (109; 117) gehören zu den acyclischen Sesquiterpenen und haben einen  $R_f$ -Wert von 0,23. Humulen (88) liegt als monocyclische Komponente mit drei Doppelbindungen im oberen Bereich dieser Bande. Die ebenfalls monocyclischen Sesquiterpene ar-Curcumen (125) und  $\gamma$ -Curcumen (95) liegen in einem  $R_f$ -Bereich von 0,23 bis 0,26.

Mit einigem Abstand nach oben folgen die bicyclischen Sesquiterpene mit zwei Doppelbindungen ( $R_f$ -Bereich: 0,45-0,62).  $\beta$ -Caryophyllen (68) liegt bei einem  $R_f$ -Wert von 0,47 ca. auf gleicher Höhe wie Selina-3,7-dien. Darüber liegen bei einem  $R_f$ -Wert von 0,51  $\gamma$ -Cadinen und Bicyclogermacren. In den Ölen von *L. bullata* (Probe 58) und *L. salviaefolia* (Probe 48) mit höheren Konzentrationen an Spiroverbindungen, lassen sich Premnaspirodien und Spirolepechinen nicht mehr von den Kohlenwasserstoffen Valencen (107), Eremophilen (105) und  $\gamma$ -Muurolen (94)

abtrennen ( $R_f=0,52-0,60$ ).

Die tricyclischen Sesquiterpene liegen deutlich über den bicyclischen Verbindungen in einem  $R_f$ -Bereich von 0,67-0,70. Aromadendren (73) und Alloaromadendren (81), die über eine exocyclische Doppelbindung verfügen, liegen bei einem  $R_f$ -Wert von 0,69. Der biosynthetisch verwandte (RÜCKER, 1973) Kohlenwasserstoff  $\alpha$ -Maalien (69) aus der Gruppe der Maaliane folgt bei einem  $R_f$ -Wert von 0,71. Die tricyclischen Gurjunene (67; 52), Maalien und Italicen mit je einer endocyclischen Doppelbindung liegen auf der DC-Platte noch höher ( $R_f=0,71-0,85$ ).

Besonders hilfreich war die semipräparative DC bei der Identifizierung von Italicen (54) und Maalien (69). Beide sind in ätherischen Ölen selten, weswegen ihr MS-Spektrum nicht sehr geläufig ist. Hier ergab die Methode eine wertvolle Information über ein mögliches tricyclisches Grundgerüst der Komponenten. Nach der dünnschichtchromatographischen Vortrennung konnten zudem erstmals Retentionsindizes auf beiden stationären GC-Phasen bestimmt werden. Die auf der unpolaren stationären Phase erhaltenen Massenspektren konnten so korrekt den RI's auf der polaren Phase zugeordnet werden.

### 1.3.2.b Faktorenanalyse (Multivariate Statistische Analyse)

Als Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung ist als spezielle Methode auch die Faktorenanalyse zur Anwendung gekommen. Ihr konnten Hinweise auf strukturelle Zusammenhänge zwischen den Ölkomponenten entnommen werden. Die Faktorenanalyse ist wie die Clusteranalyse ein Verfahren der Multivariaten Statistischen Analyse (MSA), die in Kapitel B1.5.2.b und B1.6.2.b zur Untersuchung der quantitativen Daten der Einzelpflanzen angewendet wurden. Eine Faktorenanalyse betrachtet die Variablen (hier: Komponenten) einer Objektmenge (hier: ätherische Öle der Einzelpflanzen) in bezug auf eventuelle Korrelationen der Variablen zueinander. Variablen, die Beziehungszusammenhänge aufweisen, werden herausgefunden und jeweils zu einer Gruppe gebündelt. Die gebündelten Gruppen werden Faktoren genannt, da die Ursache der Variablenkorrelation je Gruppe ein dahinterstehender Einfluß, also ein Faktor ist (BROSIUS, 1995). Im Falle von quantitativen Untersuchungen an ätherischen Ölen, wie in der vorliegenden Arbeit, können Korrelationen zwischen den Variablen, bzw. Komponenten, unterschiedliche Ursachen haben. Sie können z.B. durch biosynthetische Verwandtschaft von Komponenten, Artefaktbildung während der Wasserdampfdestillation oder Umlagerungen während der Gaschromatographie begründet sein. Für die Strukturaufklärung von unbekanntem Komponenten konnte besonders die Aufdeckung biosynthetischer Verwandtschaften ein Hilfsmittel darstellen.

Dem schnellen mathematische Verfahren einer Faktorenanalyse wurden hier die Rohdaten der ätherischen Öle von *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL. (Mutter- und Tochterpflanzen, vgl. Kapitel B1.5.4) zugeführt. Dabei wurde analog dem Vorgehen von BISCHOF-DEICHNIK (1997) die Korrelationsmatrix berechnet und auf Eignung für die Faktorenanalyse überprüft. Eine Prüfung auf Eignung der Daten ist z.B. das „measure of sampling adequacy“ (msa) von Kaiser, Meyer und Olkin (BACKHAUS et al., 1996). Nach sukzessivem Ausschluß aller Variablen mit einem msa-Wert  $< 0,5$  ( $\rightarrow$  „schlecht“) war die Datenmatrix mit einem msa-Wert von 0,72324 „ziemlich gut“ für die Faktorenanalyse geeignet. Weitere Prüfparameter für die Dateneignung sind in Kapitel D4.6 angegeben.

Das Ergebnis der Faktorenanalyse für die ätherischen Öle von *L. salviaefolia* ist in Abbildung 9 dargestellt. In ihr sind die resultierenden Faktoren mit ihren einzelnen Komponenten aufgeführt. Hinter der Komponentenbezeichnung ist jeweils die Faktorladung angegeben. Sie ist ein Maß dafür, wie stark die Komponente diesen Faktor erklärt. Negative Werte bedeuten nicht, daß die Komponente nicht mit dem entsprechenden Faktor korreliert ist, sondern ergeben sich aus dem Berechnungsmodus der Faktorladungen. Weitere theoretische Grundlagen sollen hier nicht

erläutert werden. Ausführliche Informationen hierzu finden sich bei BACKHAUS et al. (1996). Die Ergebnisse der Faktorenanalyse werden im Kapitel B1.3.3 erläutert und interpretiert.

<b>Faktor 1</b>		<b>Faktor 2</b>		<b>Faktor 3</b>	
(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	(0,879)	Aromadendren	(0,775)	$\gamma$ -Cadinen	(0,933)
Camphen	(0,865)	Globulol	(0,766)	T-Cadinol	(0,895)
Tricyclen	(0,864)	Leden	(0,736)	Komp. 80	(0,876)
Bornylacetat	(0,765)	Rosifoliol	(0,707)	Cubenol	(0,896)
Myrcen	(0,761)			Terpinolen	(0,781)
Borneol	(0,755)	(E)-Verbenol	(-0,832)	$\alpha$ -Humulen	(0,746)
Limonen	(0,702)	Camphenol	(-0,827)	Calamenen	(0,729)
$\alpha$ -Phellandren	(0,665)	Myrtenol	(-0,789)		
Linalool	(0,657)	(E)-Pinocarveol	(-0,712)		
p-Mentha-1(7),8-dien	(0,651)	Palustrol	(-0,626)		
$\alpha$ -Pinen	(0,642)	Ledol	(-0,619)		
p-Cymen	(0,606)	$\alpha$ -Terpineol	(-0,586)		
6-Methyl-5-hepten-1-on	(0,549)				
(E)-p-Menth-2-en-1-ol	(0,457)				
Bicyclogermacren	(-0,562)				
Farnesol	(-0,566)				
$\beta$ -Gurjunen	(-0,698)				
$\alpha$ -Gurjunen	(-0,725)				
Phytol	(-0,738)				
Isopinocamphon	(-0,815)				
$\beta$ -Caryophyllen	(-0,870)				
<b>Faktor 4</b>		<b>Faktor 5</b>		<b>Faktor 6</b>	
$\alpha$ -Thujen	(0,887)	$\gamma$ -Eudesmol	(0,773)	Eremophilen	(-0,855)
(E)-Sabinenhydrat	(0,819)	$\beta$ -Eudesmol	(0,768)	Spirolepechinen	(-0,815)
Sabinen	(0,811)	$\alpha$ -Eudesmol	(0,765)	Premnaspirodien	(-0,802)
(Z)-Sabinenhydrat	(0,740)	Komponente 173	(0,750)	Valencen	(-0,774)
$\alpha$ -Terpinen	(0,634)	Komponente 171	(0,739)		
Terpinen-4-ol	(0,578)			$\alpha$ -Gurjunen	(0,481)
				$\beta$ -Gurjunen	(0,437)
				Palustrol	(0,448)
				Ledol	(0,438)
<b>Faktor 7</b>		<b>Faktor 8</b>		<b>Faktor 9</b>	
(E)-Piperitol	(0,629)	Caryophyllenoxid	(0,778)	Maaliol	(0,712)
(E)-p-Menth-2-en-1-ol	(0,574)	195	(0,771)		
$\beta$ -Phellandren	(0,517)				

Abbildung 9: Faktorenanalyse aller Öle (inkl. Tochterpflanzen) von *L. salviaefolia*

### 1.3.3 Strukturen

In diesem Kapitel sollen die in *L. salviaefolia* und *L. bullata* vorkommenden Komponenten mit ihren Strukturformeln vorgestellt werden. Die Besprechung der einzelnen Verbindungen erfolgt anhand ihrer Zugehörigkeit zu vier verschiedenen Stoffklassen. Das ätherische Öl der beiden *Lepechinia*-Arten ist nahezu ein reines Terpenöl. Bei *L. salviaefolia* kommen dabei fast ausschließlich Mono- und Sesquiterpene vor, bei *L. bullata* sind daneben auch Diterpene vertreten.

#### 1.3.3.a Aliphatische Verbindungen

Als nicht terpenoide Verbindungen konnten vier Komponenten mit geringem Prozentgehalt detektiert werden:

- 6-Methyl-5-hepten-2-on (34)
- 1-Octen-3-yl-acetat (35)
- 3-Octanol (36)
- 1-Octen-3-ol (40)

Komponente 34 ist ein wichtiges Intermediat in der Terpenbiosynthese und kommt in der Natur als Zerfallsprodukt von Terpenen vor, weshalb es in terpenhaltigen Ölen häufig detektiert wird. Auch die unverzweigten C-8-Körper sind in ätherischen Ölen weit verbreitet, wenn auch meistens wie hier in niedrigen Konzentrationen. Ihre Biosynthese wird auf einen enzymkatalysierten Abbau von Linolsäure unter Sauerstoffeintritt zurückgeführt. Dies stellten GROSCH & WURZENBERGER (1985) in einer Arbeit an Pilzen fest.

Komponente 36 und 40 kommen als wasserdampflichtige Komponenten in Pilzen vor und tragen bedeutend zum Pilzaroma bei. Ihr Aroma wird als „pilzig, erdig“ beschrieben (BAUER, GARBE & SURBURG, 1997) und kann trotz der geringen Konzentration in den *Lepechinia*-Ölen zum sensorischen Gesamteindruck beitragen.

### 1.3.3.b Monoterpene

Monoterpene sind in den untersuchten ätherischen Ölen durch zahlreiche Grundgerüste vertreten. Sie repräsentieren acyclische, monocyclische und bicyclische Monoterpene. Außerdem wurde auch der wichtigste Vertreter der tricyclischen Monoterpene, das Tricyclen, detektiert.

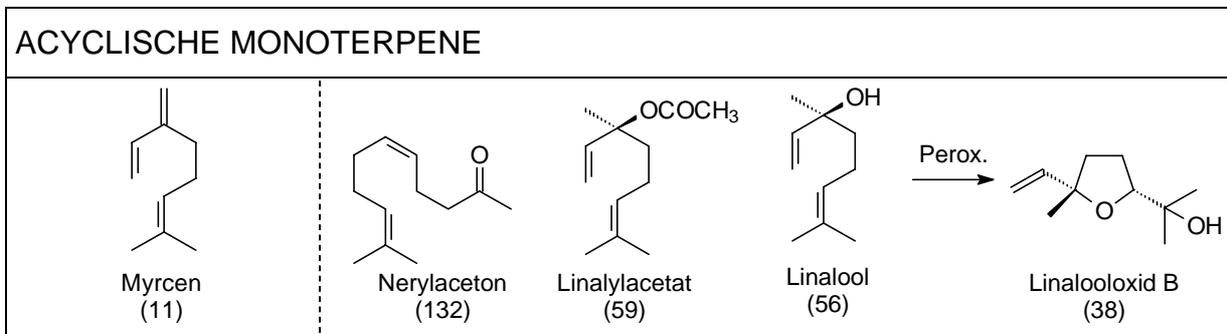


Abbildung 10: Acyclische Monoterpene

Von den acyclischen Verbindungen sind vor allem die Komponente Linalylacetat (59) und die als Oxidationsprodukt von Linalool vorkommende heterocyclische Komponente 38 (Linalooloxid B) interessant, die beide stark nach Lavendel duften. Nerylaceton (syn.: Z-Geranylaceton, 132) hat ein frisches, grünes an Rosen erinnerndes Aroma und kommt in *L. salviaefolia* vor.

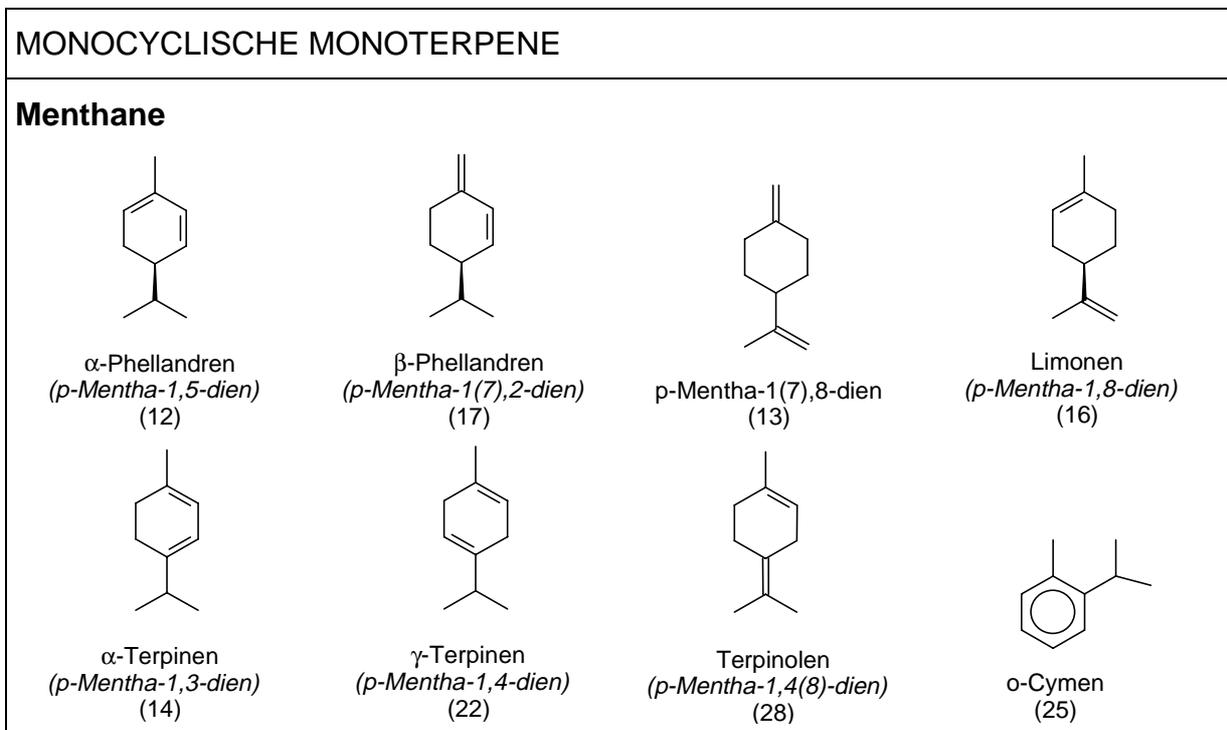
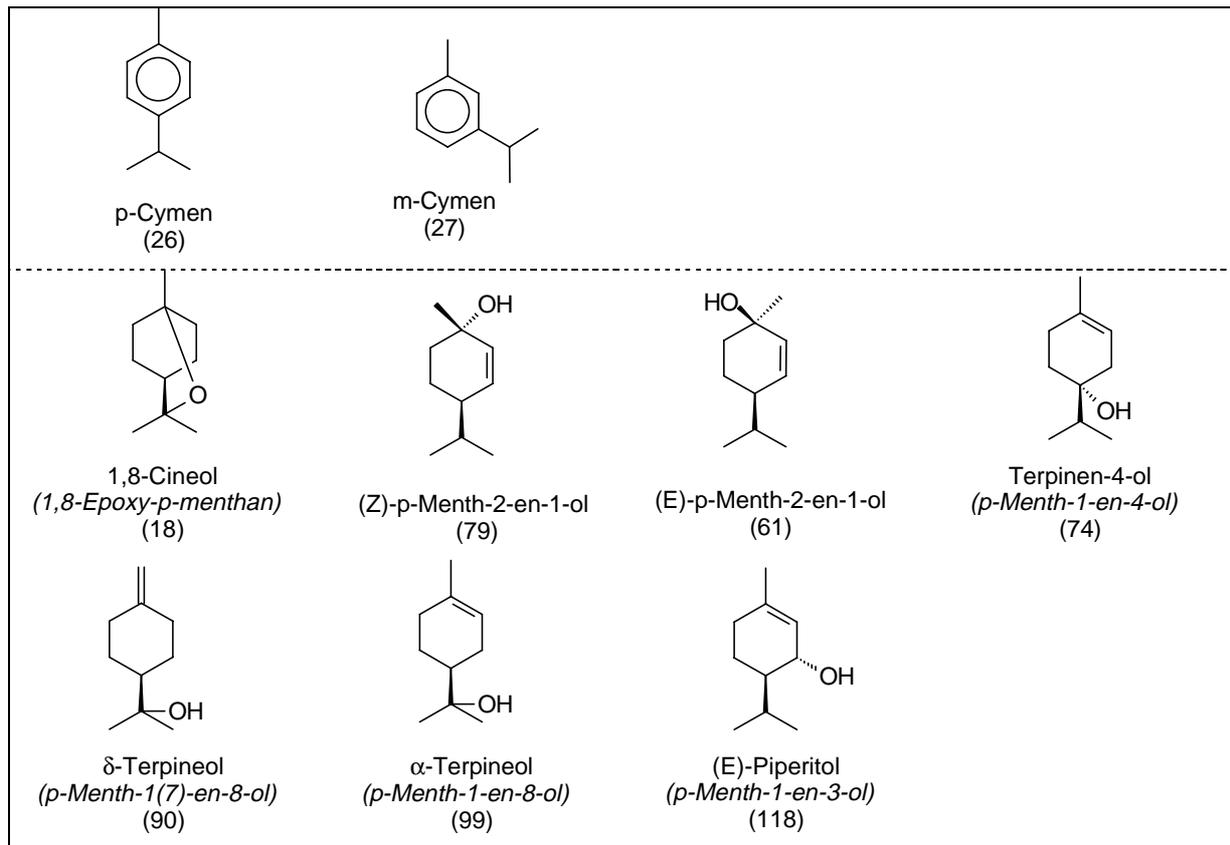


Abbildung 11: Monocyclische Monoterpene

Fortsetzung: Abbildung 11



Die monocyclischen Monoterpene werden vor allem durch die Menthane repräsentiert. Innerhalb dieser Gruppe stellen die p-Menthadiene das am vielfältigsten vertretene Grundgerüst dar. Ihr Beitrag zum Aroma ist relativ gering einzuschätzen, trotzdem werden diese Komponenten zur Beduftung von Haushaltsreinigern und zur Nachstellung von ätherischen Ölen verwendet. Als p-Menthadien kommt  $\beta$ -Phellandren als Hauptkomponente in dem ätherischen Öl von *L. salviaefolia* vor. Weitere Hauptkomponenten des Öls stammen aus der Gruppe der Bornane (bicyclische Monoterpene, Abbildung 13). Borneol und Bornylacetat kommen in hohen Konzentrationen zusammen mit dem Kohlenwasserstoff Camphen vor. In der Faktorenanalyse (B1.3.2.b) laden diese drei Komponenten neben anderen auf den Faktor 1 hoch und sind untereinander stark korreliert, was vermutlich auf einen gemeinsamen Biosyntheseweg zurückzuführen ist. Die aus der Berechnung der Korrelationsmatrix resultierenden Korrelationskoeffizienten sind nachfolgend für die drei Komponenten angegeben.

	Borneol	Bornylacetat	Camphen
Borneol	1		
Bornylacetat	0,723	1	
Camphen	0,936	0,846	1

In der Tat postulierte CHARLWOOD (1978) für die Komponenten den in Abbildung 12 formulierten Biosyntheseweg.

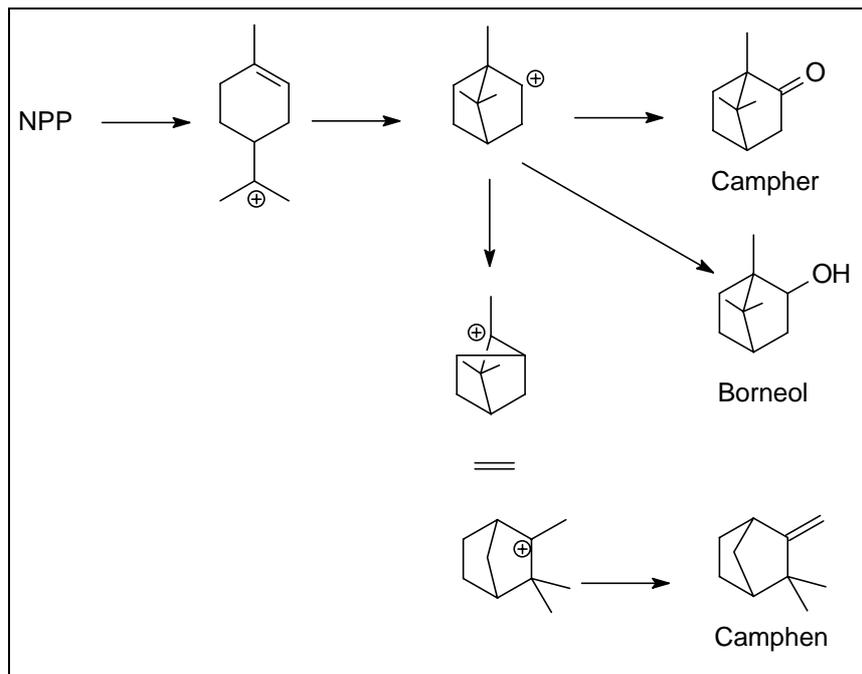


Abbildung 12: Biosyntheseweg von Borneol und Camphen (CHARLWOOD, 1978)

Borneol und Bornylacetat sind als (-)-Enantiomere verbreitete Inhaltsstoffe von Nadelhölzern. Als (+)-Enantiomere sind sie in höheren Konzentrationen auch schon in einigen Lamiaceen gefunden worden. So liegen Daten über höhere Borneolkonzentrationen in dem ätherischen Öl von *Salvia* (TUCKER & MARCIARELLO, 1990), *Rosmarinus* (CHALCHAT et al., 1993), *Thymus* (RIBEIRO SALGEIRO, 1993) und *Lepechinia floribunda* (VELASCO-NEGUERUELA et al., 1994) vor. Borneol ist für den erdigen aber auch frischen „kampferartigen“ Geruch des Öles verantwortlich. Camphen ist ebenfalls in ätherischen Ölen von Nadelhölzern verbreitet und dient als Ausgangsstoff für die Synthese vieler Duftstoffe (BAUER, GARBE & SURBURG, 1997).

Das Grundgerüst der Pinane wird im ätherischen Öl von *L. bullata* vor allem von Isopinocamphon repräsentiert. Es ist in ätherischen Ölen der Familie der Lamiaceae gefunden worden z.B. als Hauptbestandteil des Öls von *Hyssopus officinalis* L..  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen sind in allen ätherischen Ölen gemeinsam enthalten und kommen dort in unterschiedlichen Verhältnissen vor. BAERHEIM SVENDSEN (1987) beschrieb eine auf den Einfluß von Kieselgel zurückzuführende Umlagerung von  $\beta$ -Pinen bei der  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen und andere Komponenten als Artefakte entstehen. Dieses Phänomen hatte auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit keinen Einfluß, da die quantitativen Ergebnisse mit unfraktionierten Ölen gewonnen wurden.

BICYCLISCHE MONOTERPENE

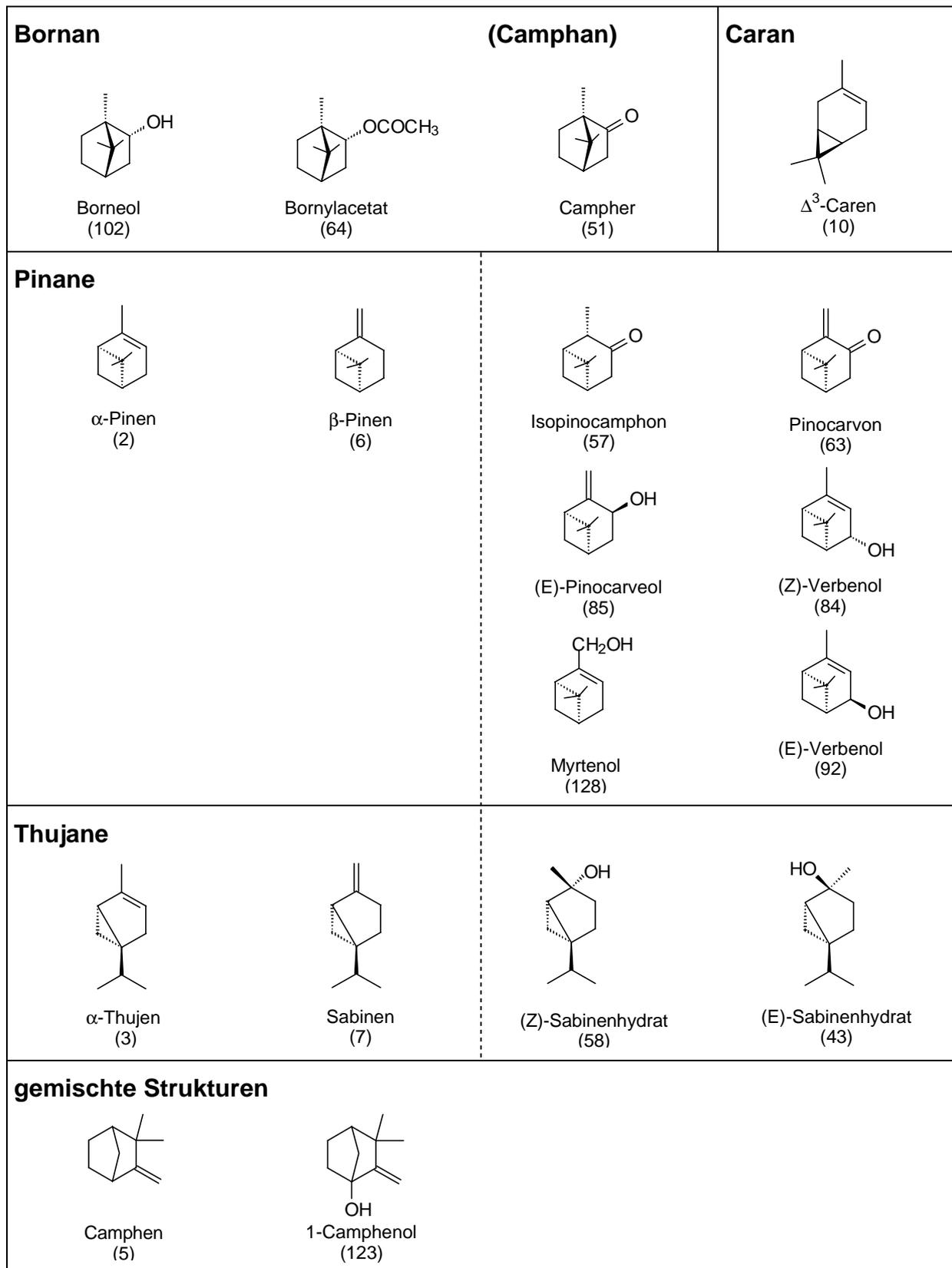


Abbildung 13: Bicyclische Monoterpene

Die Thujane finden sich alle im Faktor 4 der Faktorenanalyse wieder (vgl. B1.3.2.b)

und sind ebenfalls stark untereinander korreliert, was auf einen gemeinsamen Biosyntheseweg hindeutet.

Die nur wenige Strukturen umfassende Stoffklasse der tricyclischen Monoterpene ist mit dem Kohlenwasserstoff Tricyclen in den ätherischen Ölen der *Lepechinia*-Arten vertreten und dies auch nur in sehr geringen Konzentrationen.

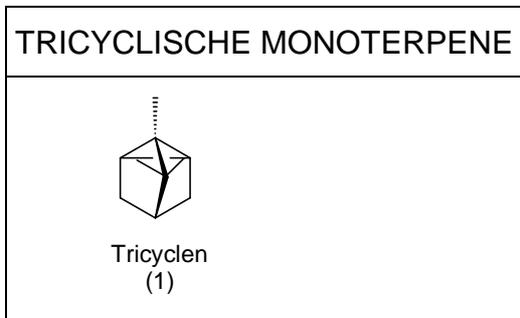


Abbildung 14: Tricyclische Monoterpene

### 1.3.3.c Sesquiterpene

Sesquiterpene sind in beiden *Lepechinia*-Arten durch eine hohe Anzahl von Komponenten mit sowohl acyclischer (Abbildung 15) als auch monocyclischer (Abbildung 16), bicyclischer (Abbildung 17) und tricyclischer (Abbildung 18) Grundstruktur vertreten. Für ihre Identifizierung sind neben der GC und GC-MS-Kopplung verstärkt auch die in Kapitel B1.3.2 beschriebenen speziellen Methoden wie die semipräparative DC und die Faktorenanalyse verwendet worden.

Die acyclischen Sesquiterpene werden durch die Kohlenwasserstoffe (Z,E)- $\alpha$ -Farnesen (109) und (E,E)- $\alpha$ -Farnesen (117) repräsentiert. (Z,E)- $\alpha$ -Farnesen kommt vornehmlich in *L. salviaefolia* und dort als Hauptkomponente vor. Farnesol (194) hat für die Parfümerie eine große Bedeutung, da es über einen blumigen Duft verfügt. Außerdem hat es gute fixative Eigenschaften.

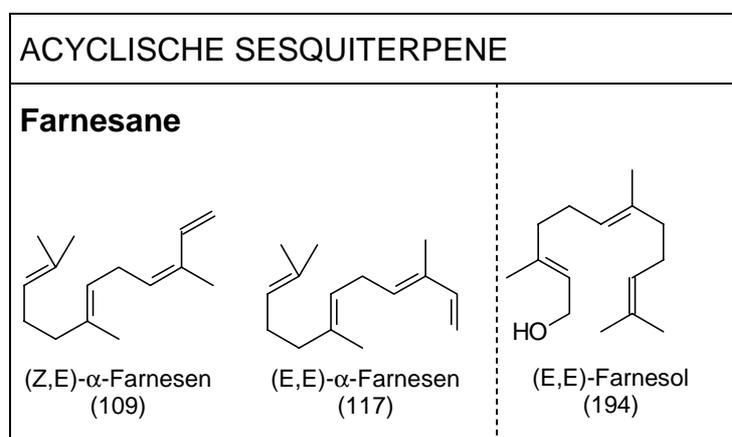
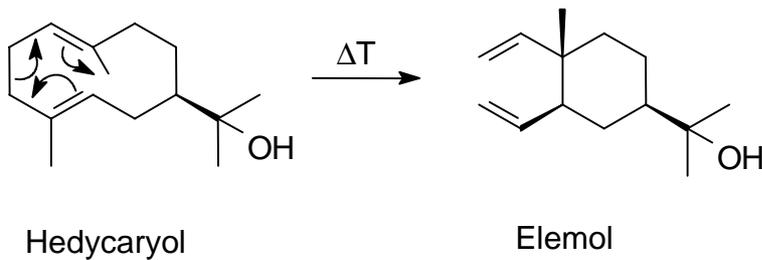


Abbildung 15: Acyclische Sesquiterpene

Etwas zahlreicher als die acyclischen Verbindungen ist die Gruppe der monocyclischen Sesquiterpene in den ätherischen Ölen vertreten. Im Chromatogramm von *L. bullata* fiel ein breiter Peak im hinteren Retentionsbereich auf. Dabei handelt es sich um einen „Umlagerungsberg“, der durch eine thermolabile Komponente verursacht wird (KALLEN & HEILBRONNER, 1960). Diese ließ sich als Hedycaryol (161) identifizieren. Sie zählt mit ihrem zweifach ungesättigten 10-gliedrigen Ring zu den Germacranen und damit zu den reaktiven oder „umlagerungsfreudigen“ Substanzen. Die Cope-Umlagerung von Hedycaryol zu Elemol erfolgt im Injektor. Es bleibt offen, ob das im Öl detektierte Elemol auch genuin in der Pflanze enthalten, oder nur durch die Umlagerung aus Hedycaryol entstanden ist. Die Cope-Umlagerung des Cyclodeca-1,5-diens ist in folgendem Formelschema wiedergegeben.



Ebenfalls zu den monocyclischen Sesquiterpenen gehören die Curcumene. ar-Curcumen (125) und  $\gamma$ -Curcumen (95) wurden sowohl in Extrakten aus Curcumawurzeln (PIETSCHMANN, 1989) als auch im ätherischen Öl von *Helichrysum italicum* G. DON (Asteraceae) gefunden (WEYERSTAHL, 1986). Da beide Komponenten eher selten vorkommen, ist der Fund in einer Lamiaceenart durchaus bemerkenswert.

MONOCYCLISCHE SESQUITERPENE			
<p><b>Elemene</b></p> <p><math>\beta</math>-Elementen (66)</p>	<p>Elemol (156)</p>	<p><b>Germacrane</b></p> <p>Hedycaryol (161)</p>	
<p><b>Humulane</b></p> <p><math>\alpha</math>-Humulene (88)</p>	<p>Humulenepoxid (152)</p>	<p><b>Curcumene</b></p> <p><math>\gamma</math>-Curcumen (95)      ar-Curcumen (125)</p>	

Abbildung 16: Monocyclische Sesquiterpene

Vertreter der Humulane sind in der Natur verbreitet. Als Vertreter dieser Gruppe kommen Humulene und Humulenepoxid vor. Die Humulane stellen ein Bindeglied zu den bicyclischen Sesquiterpenen her, da die Caryophyllane biosynthetisch vom selben Mutterkation abgeleitet werden können (Rücker, 1973). Außerdem kann  $\alpha$ -Humulene chemisch direkt in  $\beta$ -Caryophyllen überführt werden. Die Caryophyllane sind außerdem durch ihre sauerstoffhaltigen Vertreter (143; 143; 187; 190) repräsentiert. Caryophyllenoxid hat einen holzigen Duft (Bauer, Garbe, Surburg, 1997), der sicher zum sensorischen Gesamteindruck der *Lepechinia*-Öle beiträgt.

Wie schon erläutert ist bei der Identifizierung von Komponenten auch die Faktoren-

analyse eine Hilfe gewesen. In Faktor 3 der Analyse aller *L. salviaefolia* Öle (B1.3.2.b) fielen z.B. alle Komponenten mit Cadinan-Grundgerüst und die bis dahin unbekannte Komponente 80. So konnte durch Retentionszeitenvergleich und gezielter Suche in der Gruppe der Cadinane das MS-Spektrum von Komponente 80 dem Cadina-3,5-dien zugeordnet werden. Beispielhaft sollen für diese Gruppe noch einmal die Korrelationskoeffizienten aufgezeigt werden, deren hoher Wert im gemeinsamen biogenetischen Ursprung begründet liegt.

	$\gamma$ -Cadinen	Cadina-3,5-dien	T-Cadinol	Cubenol	Calamenen
$\gamma$ -Cadinen	1				
Cadina-3,5.dien	0,901	1			
T-Cadinol	0,921	0,787	1		
Cubenol	0,919	0,784	0,999	1	
Calamenen	0,714	0,602	0,726	0,726	1

T-Cadinol kommt in einigen Ölen als Hauptkomponente vor und trägt zur Definition der Chemotypen von *L. salviaefolia* bei.

Zwei Faktoren enthalten einige nicht identifizierte Komponenten, die sowohl in *L. bullata* als auch in *L. salviaefolia* vorkommen. Dazu zählt Faktor 5, in dem die in *L. salviaefolia* vorkommenden Eudesmole  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Eudesmol zusammengefaßt sind. Außerdem gehören die unbekanntenen Komponenten 171 und 173 in diese Gruppe. Davon wird abgeleitet, daß die Grundstruktur dieser Komponenten eventuell ein Eudesmangrundgerüst darstellt. Diese Vermutung konnte aber bis heute nicht bestätigt werden, da kein Vergleichsspektrum in den verfügbaren Datenbanken gefunden wurde. Eine Isolierung konnte wegen zu geringer Ölmengen nicht gelingen. Ähnliches gilt für den Faktor 8, der nur Caryophyllenoxid (143) und die unbekanntene Komponente 195 enthält. Das MS-Spektrum von 195 entspricht fast vollständig dem des Caryophyllenoxids. Vermutlich handelt es sich bei dieser Substanz auch um eine oxidierte Caryophyllanstruktur.

Ein weiterer Faktor (Faktor 6) wird von Eremophilen (105), Valencen (107), Spirolepechinen (82) und Premnaspirodien (116) gebildet. Da die Biosynthese der Eremophilane (CANE, 1990), wie auch die der Spirovetivane (COOLBEAR & THRELFALL, 1985) über eine Eudesman-Vorstufe verläuft, so ist das Hochladen beider Grundgerüste auf einen Faktor kein überraschendes Ergebnis. In welchem biosynthetischen Zusammenhang das Spirojataman Spirolepechinen (82) mit den zuvor genannten steht, wird in Kapitel B1.4.2 erläutert. Dort wird ein Biosynthesevorschlag für diesen neuen Naturstoff gemacht (EGGERS, SINNWELL & STAHL, 1999). Der Vorschlag

BICYCLISCHE SESQUITERPENE

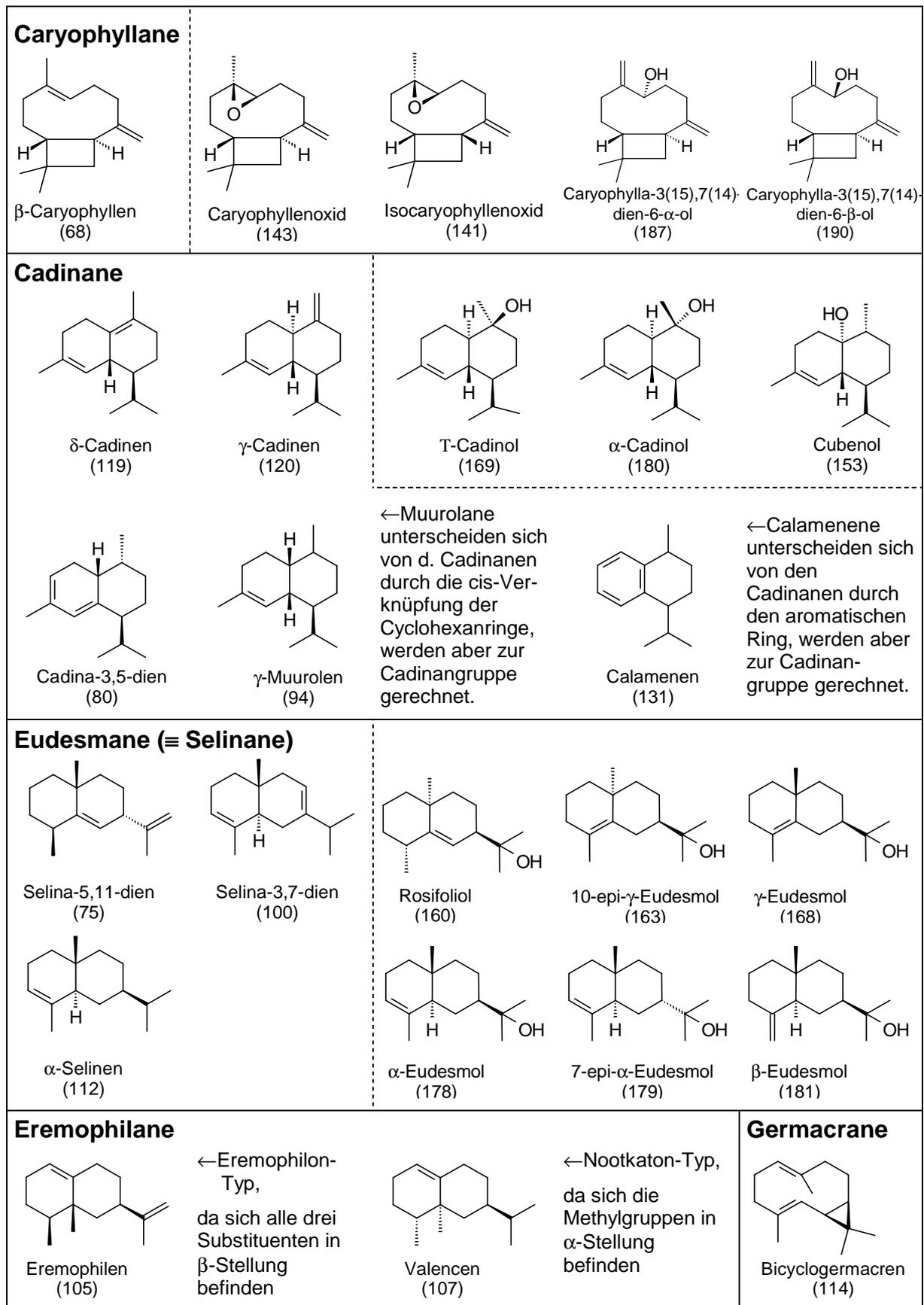
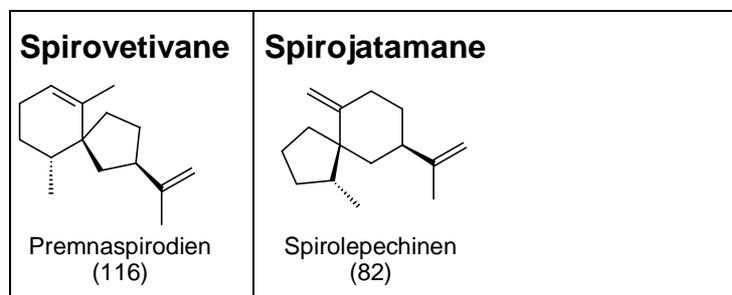


Abbildung 17: Bicyclische Sesquiterpene

trägt dem Ergebnis der Faktorenanalyse und der Tatsache Rechnung, daß das

Spirovetivan Premnaspirodien (116) immer zusammen mit Spirolepechinen in den Ölproben vorkommt. Premnaspirodien ist der Hauptinhaltsstoff von *L. bullata*, dessen Identität erst nach Isolierung und NMR-spektroskopischer Analyse aufgeklärt werden konnte. Die Komponente war zuvor nur in zwei *Premna*-Arten (Lamiaceae, früher: Verbenaceae) (RAO, RAJU & KRISHNA, 1985) gefunden worden, wobei das MS-Spektrum nicht veröffentlicht wurde. Die aus den Untersuchungen resultierenden Daten sind in Kapitel B1.4.2 beschrieben und zum Teil veröffentlicht worden (EGGERS, SINNWELL & STAHL, 1999). Eremophilen (105) ist auch typischer Bestandteil des Öls von *L. bullata* und kommt in ähnlich hohen Konzentrationen z.B. in dem ätherischen Öl von *Anaphalis margaritacea* (L.) BENTH. et HOOK (Asteraceae) vor (MA et al., 1988).

Fortsetzung Abbildung 17: Bicyclische Sesquiterpene



Die tricyclischen Sesquiterpene (Abbildung 18) sind besonders durch die Gruppe der Aromadendrane vertreten. Die Komponenten mit Aromadendran-Grundgerüst fallen ebenfalls in einen Faktor (Faktor 2), wobei auffällig ist, daß die Faktorladungen der Kohlenwasserstoffe positiv und die der sauerstoffhaltigen Komponenten negativ sind. Mit den Korrelationen verhält es sich in dieser Hinsicht genauso, d.h. Ledol und Leden sind negativ korreliert. Wenn also viel Leden vorkommt, ist weniger Ledol enthalten und umgekehrt. In dieser Stoffgruppe kommt vor allem Palustrol (141) eine große Bedeutung zu, da es in vielen Proben von *L. salviaefolia* die Hauptkomponente darstellt. Palustrol wurde wie auch Ledol (149) aus *Ledum palustre* (Ericaceae) (KYRIALOV, 1954) und später aus *Baccharis genistelloides* isoliert (DOLEJŠ, HEROUT & ŠORM, 1961) und ist bisher nur in geringer Konzentration in ätherischen Ölen gefunden worden. Deshalb ist in dieser Arbeit die Chance wahrgenommen worden, die Komponente 141 aus dem Öl zu isolieren, NMR-spektroskopisch zu vermessen und den Drehwert zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Kapitel B1.4.3 beschrieben.

Ein Hauptinhaltsstoff des ätherischen Öls von *L. bullata* mit Aromadendran-Grundgerüst ist Spathulenol (164). Es kommt als (+)-Enantiomer in höheren Pflanzen und als (-)-Enantiomer in Moosen vor (TOYOTA et al., 1995). TOYOTA und ASAKAWA bewiesen, daß sich aus Lebermoosen isoliertes (-)-Bicyclogermacren

nach einigen Tagen bei Raumtemperatur vollständig zu (-)-Spathulenol umwandelt. Sie postulieren, daß (-)-Spathulenol ein reines Umlagerungsartefakt aus (-)-Bicyclo-germacren sei und nicht von der Pflanze produziert wird. In der vorliegenden Arbeit konnte immerhin ausgeschlossen werden, daß das detektierte Spathulenol erst bei der Wasserdampfdestillation entstanden ist, da die unter Kühlung mit Trockeneis hergestellten Hexanextrakte die gleichen Spathulenolgehalte aufwiesen wie die Wasserdampfdestillate. Natürlich kann nicht ausgeschlossen werden, daß während der Trocknung oder gar schon in der lebenden Pflanze Bicyclogermacren zu Spathulenol umlagert. In vergleichbaren Mengen wie in *L. bullata* ist Spathulenol z.B. im ätherischen Öl von *Eucalyptus dealbata* A. CUNN. [ex Schau] (Myrtaceae) gefunden worden (CANIGUERAL, 1992). In geringeren Konzentrationen ist es Bestandteil vieler ätherischer Öle. Unter anderen enthält z.B. *Hyssopus officinalis* L. bis zu 3% Spathulenol (SCHULZ & STAHL-BISKUP, 1991).

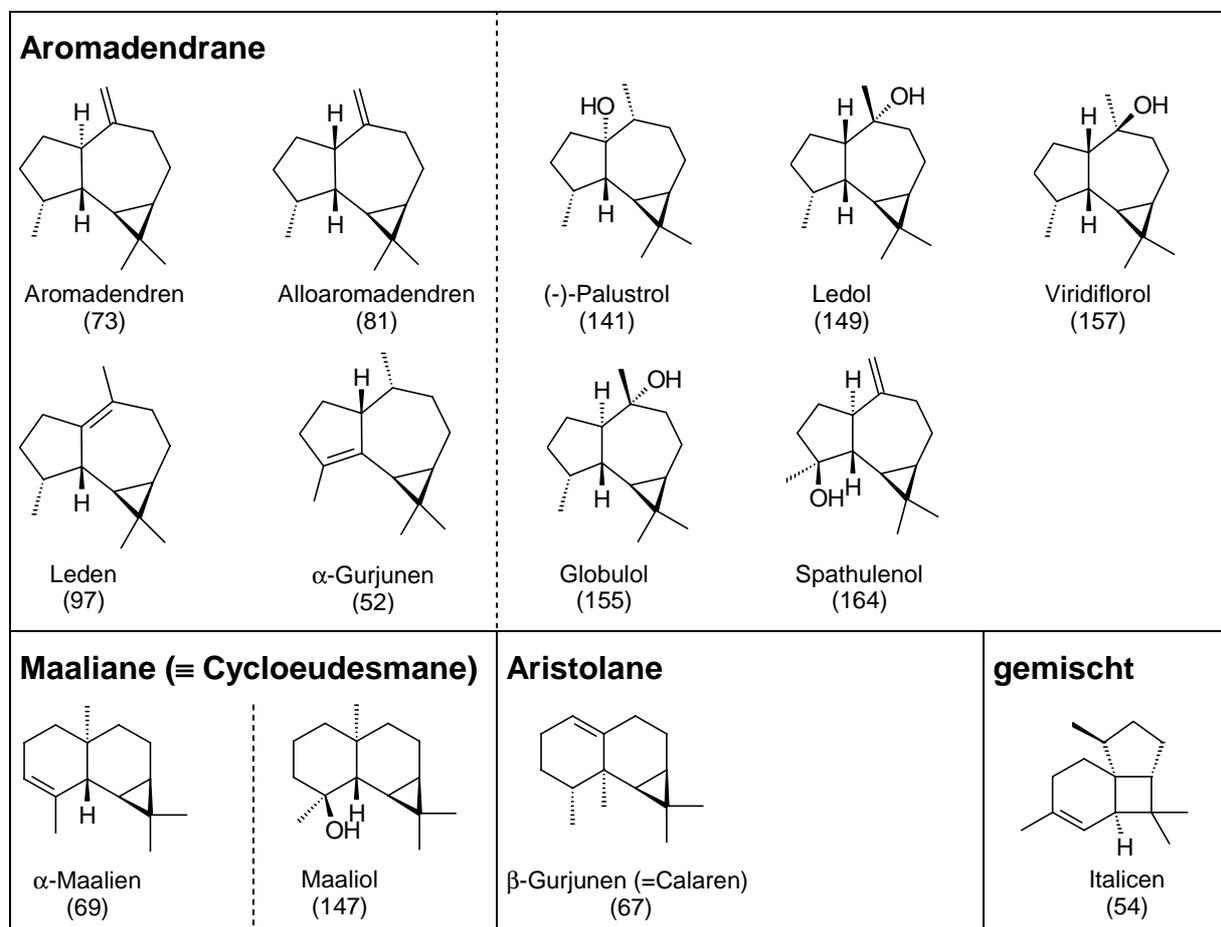


Abbildung 18: Tricyclische Sesquiterpene

Während das tricyclische  $\alpha$ -Gurjunen (52) noch zu den Aromadendranen gerechnet wird, gehört  $\beta$ -Gurjunen (67) zur Gruppe der Aristolane. Die Aristolane unterscheiden sich von den Maalianen nur durch den 1,2-Shift einer Methylgruppe (vgl. Abbildung

18). Die Komponenten  $\alpha$ -Maalien und Maaliol kommen nur gering konzentriert in den Ölproben vor. Der tricyclische Sesquiterpenkohlenwasserstoff Italicen (54) konnte im ätherischen Öl von *L. bullata* detektiert werden. Es kommt genauso wie die monocyclischen Curcumene in *Helichrysum italicum* vor und ist bis heute in keiner Lamiaceae gefunden worden.

### 1.3.3.d Diterpene

Auch Diterpene konnten in dem ätherischen Öl einer *Lepechinia*-Art detektiert werden. Das Öl von *L. bullata* enthielt neben einigen sauerstoffhaltigen Diterpenen auch den Kohlenwasserstoff Abietatrien (205). Bei Abietatrien (= Dehydroabietan) handelt es sich um einen Naturstoff, der bisher vornehmlich in Nadelhölzern gefunden wurde. 205 ist aber z.B. auch aus einer mexikanischen Salbei-Art isoliert worden (Honecker, 1997). Wahrscheinlich stellt Abietatrien die Ausgangsverbindung für die Biosynthese aller anderen Abietane dar. Biosynthetisch verwandt ist der ebenfalls im ätherischen Öl von *L. bullata* gefundene Diterpenalkohol Ferruginol (213), der sich von Komponente 205 nur durch eine OH-Gruppe an C-12 unterscheidet.

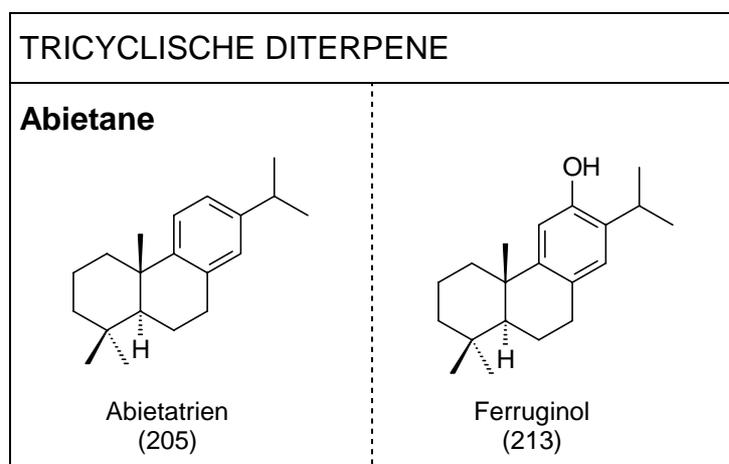


Abbildung 19: Tricyclische Diterpene

Die in den sechziger Jahren ausführlich untersuchte Stoffklasse der Abietane, weist einen spezifischen massenspektrometrischen Zerfall auf, der die Identifizierung des Grundgerüsts erleichtert. Er soll hier am Beispiel des Abietatriens erläutert und auf die Parallelen zum Ferruginol hingewiesen werden.

Die typischen Fragmente und die Entstehung der Ionen sind in Abbildung 20 dargestellt. Besonders leicht spaltet die C-10/C-20-Bindung, da das entstehende tertiäre, benzyliche Kation energetisch stabilisiert ist. Es verbleibt das Ion **a** (M-15), was an dem Fragment bei 255 zu erkennen ist (Abbildung 21). Aus diesem primären Fragment entstehen die drei sekundären Fragmente **b**, **c** und **d**. Bindungsspaltung zwischen C-2 und C-3, C-5 und C-10 sowie C-5 und C-6 ergibt Ion **b** bei M-85. Ion **c** (M-97) resultiert aus **a** durch Bindungsbruch zwischen C-1 und C-10, C-5 und C-6 sowie H-Transfer. Durch Aufbrechen der Bindung zwischen C-4 und C-5, C-5 und C-10 sowie C-9 und C-10 entsteht das Fragment **d** bei M-111.

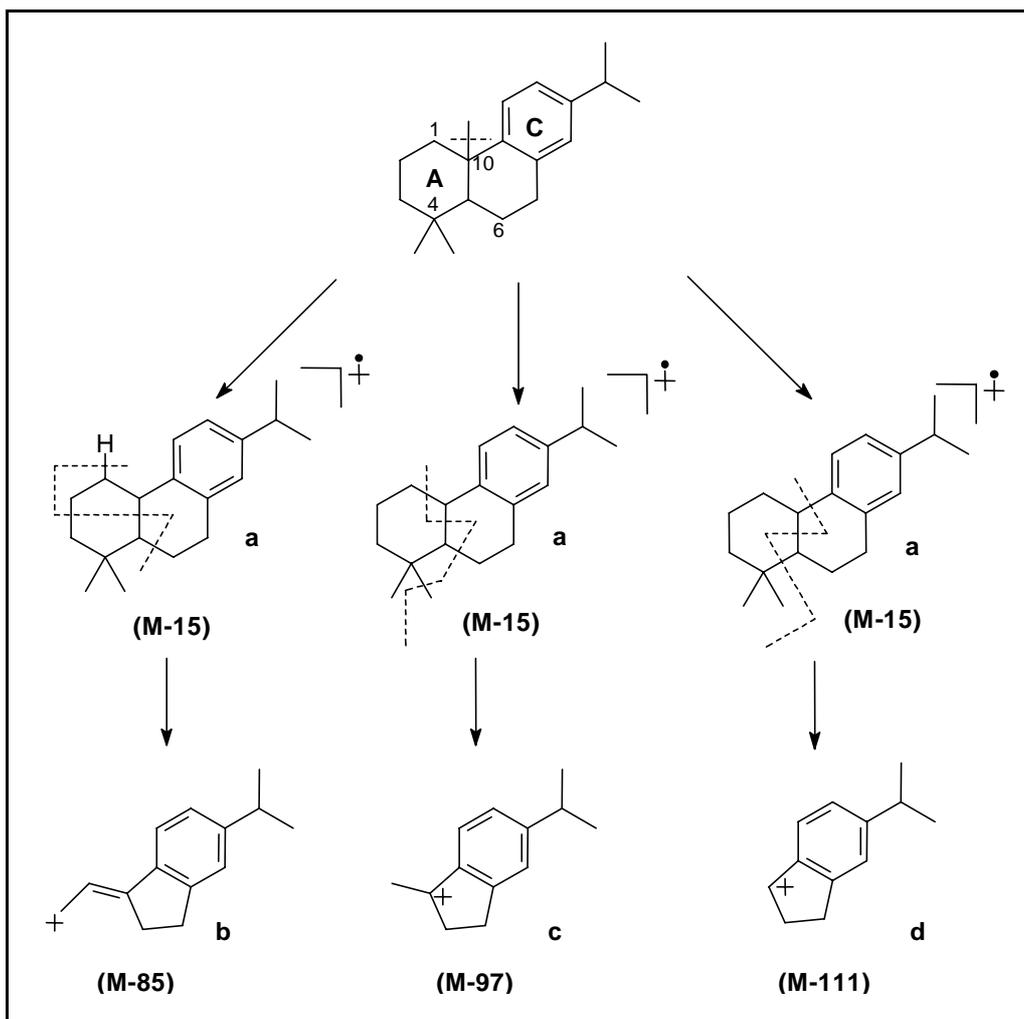


Abbildung 20: Entstehung der Ionen **a** bis **d** bei der Fragmentierung von Abietatrien (nach ENZELL & WAHLBERG, 1969)

Das wichtigste Fragment im unteren Massenbereich, **f**, liegt bei  $m/z$  69 und kann aus dem Muttermolekül durch Bruch der C-1/C-2- sowie der C-4/C-5 Bindung an Ring A entstehen. Ion **f** stellt ein typisches Fragment für Abietane dar, wenn keine weitere Substitution an Ring A vorliegt. Ein relativ schwaches Schlüsselfragment für Abietane ist Ion **e** (M-57), das durch Verlust der Isopropylgruppe von **a** entsteht.

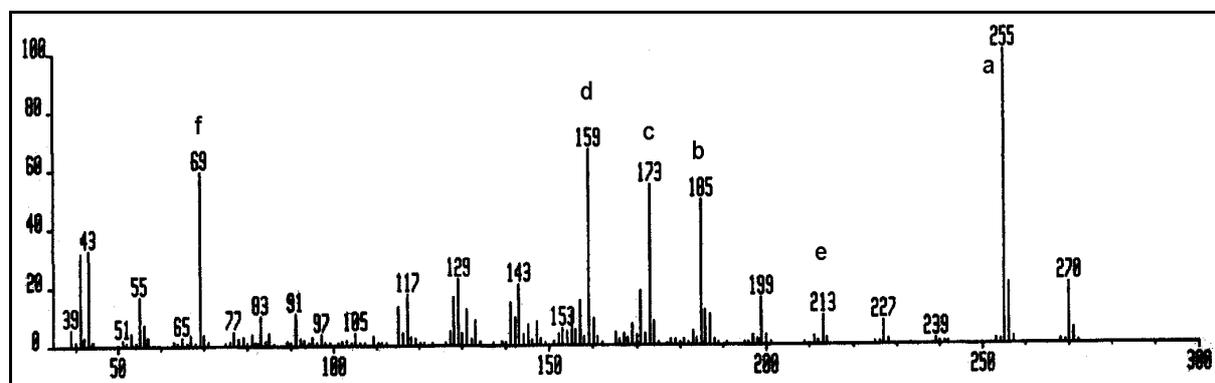


Abbildung 21: Massenspektrum von Abietatrien (205)

Da Substituenten an Ring C nur geringen Einfluß auf die grundsätzliche Fragmentierung haben, genauso wie Methylierung und Acetylierung des Moleküls, gilt das Fragmentierungsmuster des Abietatriens auch für sauerstoffhaltige Abietane (ENZELL & WAHLBERG, 1969). Dies wird deutlich, wenn man das Massenspektrum von Ferruginol betrachtet, in dem alle typischen Fragmente wiederzufinden sind (Abbildung 22).

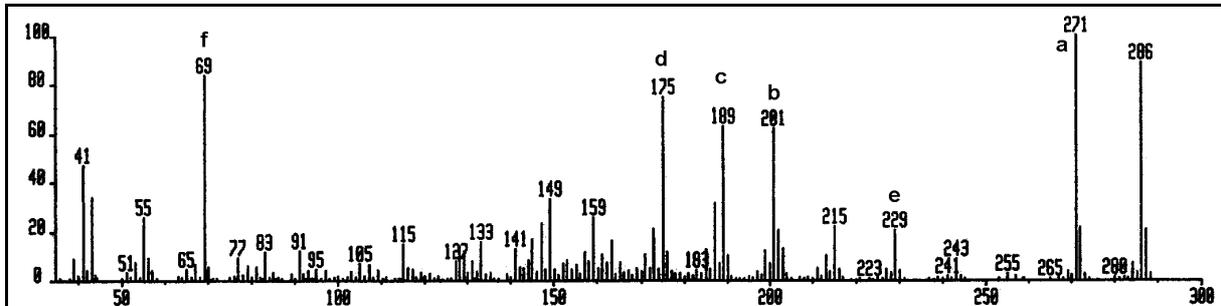


Abbildung 22: Massenspektrum von Ferruginol (213)

Die übrigen in *L. bullata* vorkommenden Diterpene, wurden ebenfalls auf dieses Fragmentierungsmuster hin überprüft, wobei sich keine weiteren Übereinstimmungen fanden (vgl. F2). Man muß daher davon ausgehen, daß diese sauerstoffhaltigen Diterpene nicht über ein Abietangrundgerüst mit dreifach ungesättigten Ring C verfügen. Die massenspektrometrische Spaltung von Chinonen mit Abietangrundgerüst unterliegt nicht dem oben beschriebenen Fragmentierungsmuster, weshalb das Vorkommen solcher Strukturen geprüft wurde. Die für *L. bullata* bereits beschriebenen Diterpenchinone 6,7-Dehydroroleanon und Hormininon (Kapitel A3.4.1) konnten allerdings in dem hier untersuchten ätherischen Öl der Art nicht gefunden werden. Auch für weitere bekannte Chinonstrukturen ergab sich keine Übereinstimmung der MS-Spektren.

## 1.4 Spirolepechinen, Premnaspirodien und Palustrol

### - Isolierung und Struktur -

Für die Titelkomponenten, gleichzeitig Hauptkomponenten der *Lepechinia*-Öle, konnte die Identifizierung mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie nicht abgeschlossen werden. Für die Komponenten 82 (Spirolepechinen) und 116 (Premnaspirodien) waren in der Literatur keine Vergleichsspektren gefunden worden. Aus diesem Grund wurden beide Komponenten aus dem ätherischen Öl isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Bei Komponente 138 (Palustrol) war das Ziel, die in der Literatur widersprüchlich dargestellte Struktur mit Hilfe zeitgemäßer spektroskopischer Methoden abzuklären.

Die Vorgehensweise bei der Isolierung ist dem Flußdiagramm (Abbildung 23) zu entnehmen.

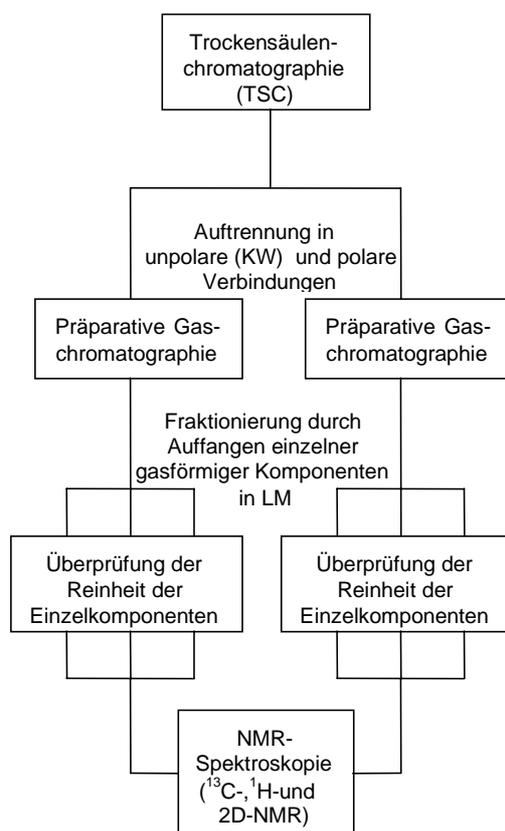


Abbildung 23: Flußdiagramm zur Isolierung und Strukturaufklärung von Komponenten

Zunächst wurde mittels Trockensäulenchromatographie (TSC) an Kieselgel eine Trennung in unpolare (Kohlenwasserstoffe) und polare, sauerstoffhaltige Komponenten vorgenommen (vgl. D3.1). Die dabei anfallenden Fraktionen wurden direkt einer präparativen Gaschromatographie zugeführt. Die Trennschärfe der präparativen GC-Säule reichte aus, um die beiden Sesquiterpenkohlenwasserstoffe (82; 116)

synchron zu isolieren. Die Isolierung des Palustrols aus der sauerstoffhaltigen Fraktion gestaltete sich insofern einfach, da Palustrol mit seiner relativ kurzen Retentionszeit auf der polaren stationären Phase exponiert vor den übrigen Sesquiterpenalkoholen liegt.

Anhand der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, Komponente 82 und 116, soll gezeigt werden, wie sich die Isolierung praktisch gestaltete. Die Komponente 82 und 116 wurden aus dem ätherischen Öl von *L. bullata* isoliert, da sie dort in höheren Konzentrationen vorkamen als in dem ätherischen Öl von *L. salviaefolia*. Dazu wurden einige Proben (21 – 29) vereinigt und einer „Zweiertrennung“ (TSC) unterworfen. Die Kohlenwasserstoff-Fraktion wurde soweit unter Stickstoff eingeeengt, daß eine ca. 10prozentige Lösung in Hexan entstand. Auf die präparative GC-Säule wurden dann 11 Einspritzungen mit einem Einspritzvolumen von 50-60 µl aufgegeben und der aus der GC-Säule austretende N<sub>2</sub>-Strom samt eluierten Komponenten fraktioniert in Hexan aufgefangen. Der parallel angeschlossene Flammenionisationsdetektor dokumentierte die Auftrennung der Kohlenwasserstoff-Fraktion (Ausschnitt: Abbildung 24).

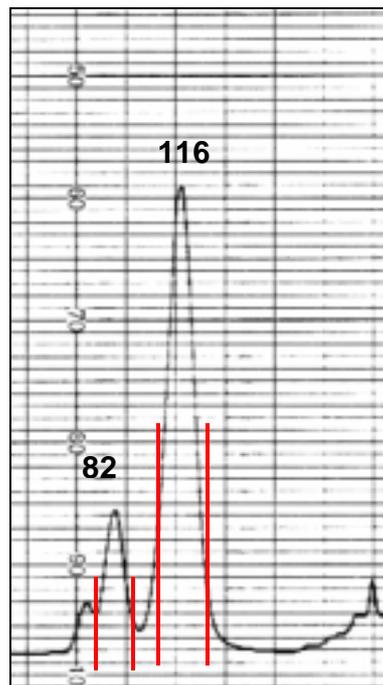


Abbildung 24: Auftrennung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe mittels präparativer GC (140° isotherm, Carbowax 20M)

Innerhalb der ersten und zweiten sowie zwischen der dritten und vierten Markierung wurde jeweils eine Fraktion aufgefangen. Die entsprechenden Fraktionen der 11 Einspritzungen wurden vereinigt und unter Stickstoff eingeeengt. Die gaschromatographische Analyse der eingeeengten Fraktionen ergab im Ergebnis eine Reinheit von 88% für Komponente 82 und von 86% für Komponente 116 (Abbildung 25). Die Aus-

beute betrug 7,7 mg für **82** und 23,6 mg für **116**.

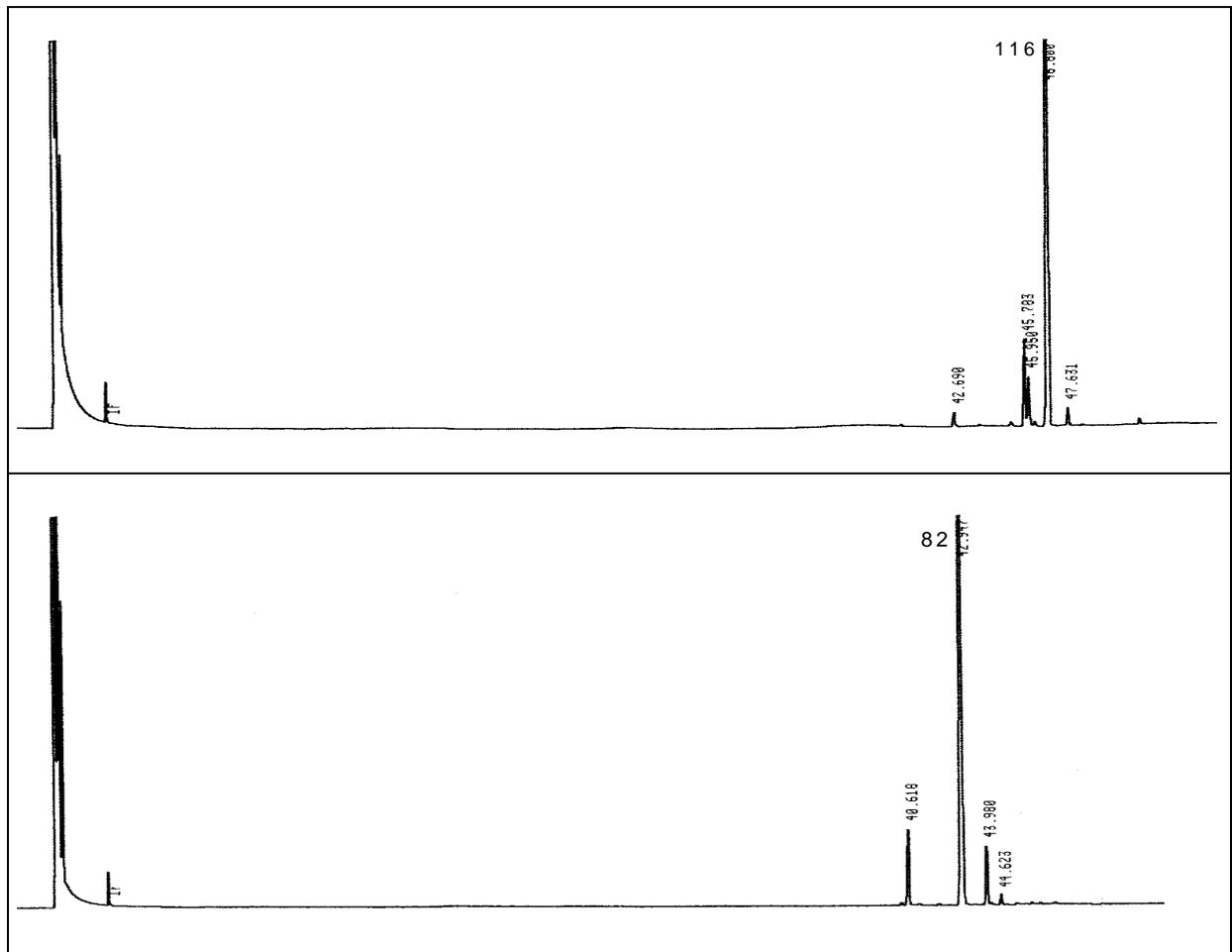
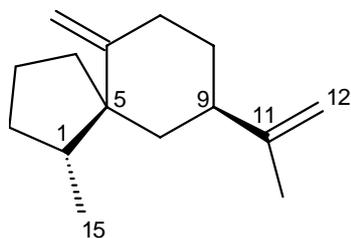


Abbildung 25: Gaschromatographische Reinheitsprüfung der Fraktionen (Präp. GC)

Palustrol wurde aus dem ätherischen Öl von *L. salviaefolia* isoliert. Dazu wurden drei Proben (74,76 und 80) vereinigt und einer „Zweitrennung“ unterworfen. Aus der polaren Fraktion wurde mittels präparativer Gaschromatographie (11 Einspritzungen) 24,5 mg der Substanz in einer Reinheit von 99% erhalten.

### 1.4.1 (-)-Spirolepechinen (Komponente 82)

(-)-(1R,5S,9R)-1-Methyl-6-methylene-9-(1-methylene)-spiro[4.5]decan



Die Titelkomponente war mit 9,9% im ätherischen Öl von *L. bullata* enthalten. Das Massenspektrum mit einem Molekülpeak bei  $m/z$  204 zeigte an, daß es sich bei der Komponente um ein Molekül der Summenformel  $C_{15}H_{24}$ , also mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Sesquiterpenkohlenwasserstoff handeln mußte. Der Basispeak bei  $m/z$  91  $[M - (CH_2)_7 - CH_3]^+$  verwies auf kein bekanntes Massenspektrum, das auch mit dem übrigen Fragmentierungsmuster übereinstimmte (vgl. Abbildung 26). Die semi-präparative DC an Kieselgel bei Tieftemperaturen ließ vermuten, daß es sich bei der Komponente um einen bicyclischen Kohlenwasserstoff mit zwei Doppelbindungen handelte.

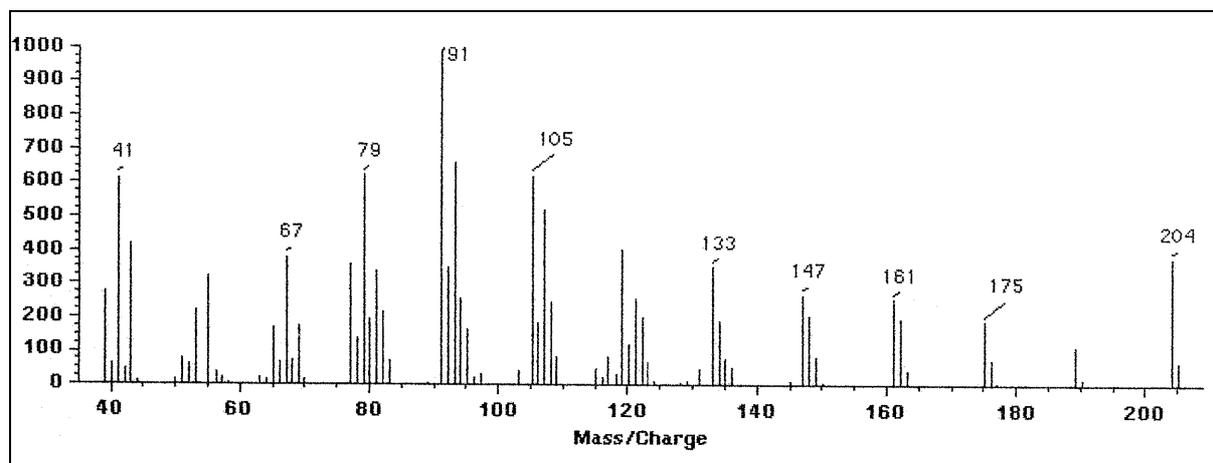


Abbildung 26: EI-Massenspektrum (70 eV) von Komponente 82 (Spirolepechinen)

Komponente 82 fiel als gelbe, viskose Flüssigkeit an. Sie wurde für NMR-spektroskopische Messungen sowohl in  $C_6D_6$  als auch in  $CDCl_3$  gelöst. Die  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Daten aus Messungen in beiden Lösungsmitteln sind in Tabelle 8 aufgelistet. Kommentiert werden nur die in  $C_6D_6$  aufgenommenen Spektren, da die  $^1H$ -Daten in diesem Lösungsmittel eine bessere Auflösung zeigten.

Tabelle 8:  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Daten in  $CDCl_3$  und  $C_6D_6$  von Komponente 82 (Spirolepechinen)

## B Ergebnisse

C-x	<sup>13</sup> C [ppm]		H-x	<sup>1</sup> H [ppm]	
	CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>		CDCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
C-6	<b>154,7</b>	154,3			
C-11	<b>150,9</b>	150,3			
C-12	<b>108,8</b>	109,2	H-12 H-12'	<b>4,62</b> br s	4,93 7,93
C-14	<b>104,6</b>	105,0	H-14 H-14'	<b>4,58</b> s <b>4,49</b> s	4,87 4,78
C-5	<b>50,1</b>	50,2			
C-9	<b>41,5</b>	41,7	H-9	<b>2,19</b> m	2,34
C-1	<b>39,7</b>	39,7	H-1	<b>2,12</b> m	2,24
C-4	<b>37,2</b>	37,2	H-4 H-4'	<b>1,93</b> mc <b>1,29</b> m	2,03 1,3-1,7
C-10	<b>35,6</b>	35,8	H-10 H-10'	<b>1,34</b> m <b>1,05</b> m, J <sub>10,10'</sub> =12,6 Hz, J <sub>9,10</sub> =12,6 Hz	1,3-1,7 1,3-1,7
C-7	<b>35,5</b>	35,5	H-7 H-7'	<b>2,19</b> m <b>2,15</b> m	2,32 2,29
C-8	<b>33,8</b>	33,9	H-8 H-8'	<b>1,74</b> m <b>1,18</b> m	1,86 1,3-1,7
C -2	<b>32,6</b>	32,7	H-2 H-2'	<b>1,80</b> m <b>1,25</b> m	1,91 1,3-1,7
C-3	<b>21,4</b>	21,5	H-3 H-3'	<b>1,54</b> m <b>1,45</b> m	1,3-1,7 1,3-1,7
C-13	<b>21,4</b>	21,2	H-13	<b>1,65</b> s, 3H	1,77
C-15	<b>14,6</b>	14,6	H-15	<b>0,84</b> d, J <sub>1,15</sub> =6,3 Hz, 3H	1,04

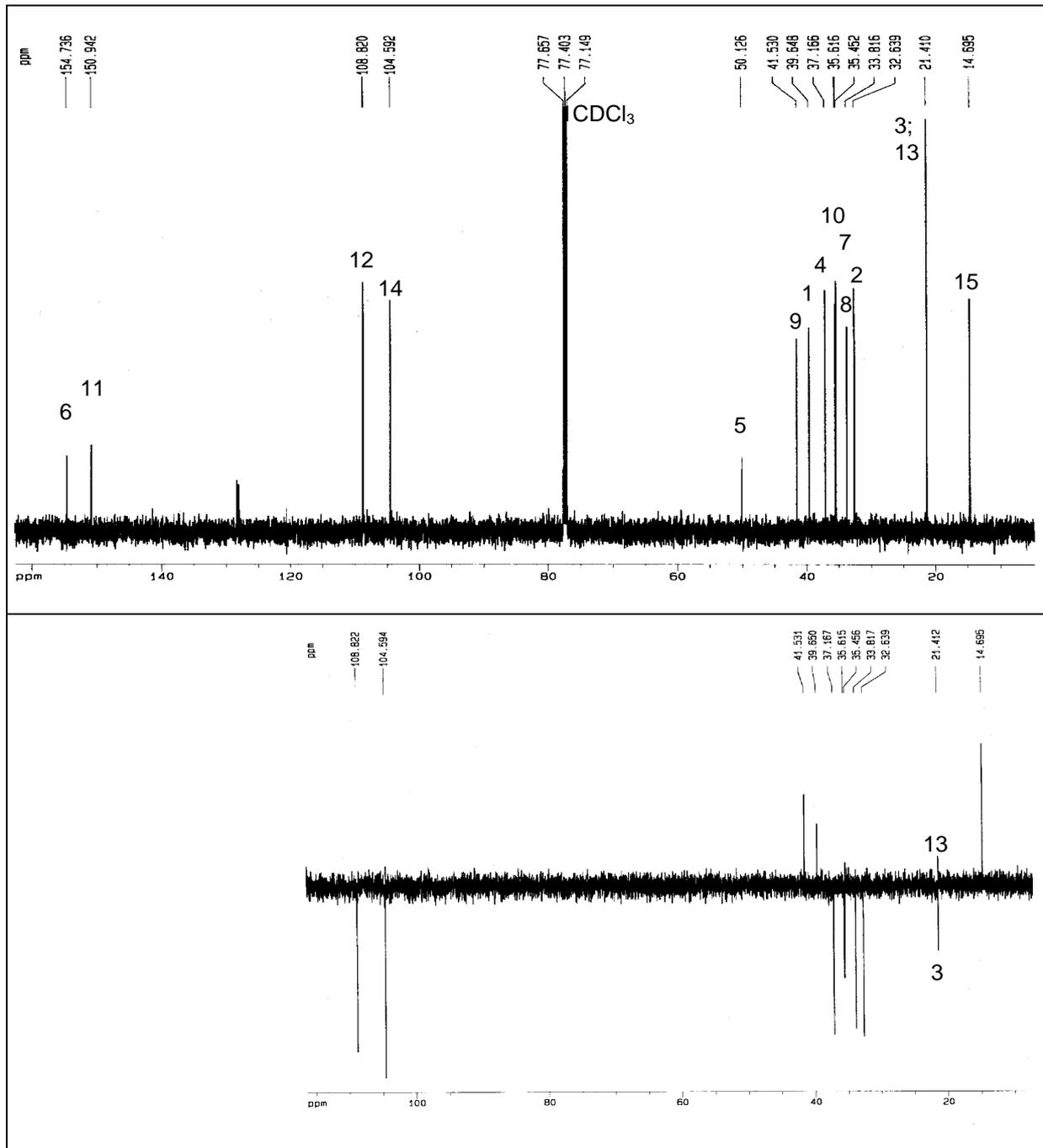


Abbildung 27:  $^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT von Komponente 82 (Spirolepechinen) in  $\text{CDCl}_3$

Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR- und dem DEPT-Spektrum (Abbildung 27) konnten vier zu tieferem Feld verschobene olefinische C-Atome ( $\delta$  104,6; 108,8; 150,9 und 154,7), zwei Methyl-Kohlenstoffatome ( $\delta$  14,6 und 41,5), sechs Methylen-Kohlenstoffatome ( $\delta$  21,4; 32,6; 33,8; 35,5; 35,6 und 37,2), zwei Methantriyl-Kohlenstoffatome ( $\delta$  39,7 und 41,5) und ein quartäres Kohlenstoffatom bei  $\delta$  50,1 entnommen werden. Da das Molekül demnach über zwei Doppelbindungen verfügte und das Doppelbindungsäquivalent von  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  rechnerisch 4 ergibt, mußte es sich bei der Komponente um einen bicyclischen Sesquiterpenkohlenwasserstoff handeln.

## B Ergebnisse

Die Zuordnung der Protonen zu den entsprechenden C-Atomen erfolgte durch die Auswertung eines invers gemessenen  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -heteronuklearen Shiftkorrelationspektrums (HMQC). Das HMBC-Spektrum gab zusätzlich Auskunft über die Korrelationen der C-Atome zu den Protonen des jeweils nächsten und übernächsten C-Atoms. Sie ließen darauf schließen, daß das quartäre C-Atom (C-5) ein Spiro-C-Atom sein mußte, da es Korrelationen zu den Protonen von acht C-Atomen zeigte. Das zweidimensionale  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Cosy bestätigte diese Vermutung durch die Zuordnung von benachbarten C-Atomen aufgrund der Korrelationen ihrer Protonen.

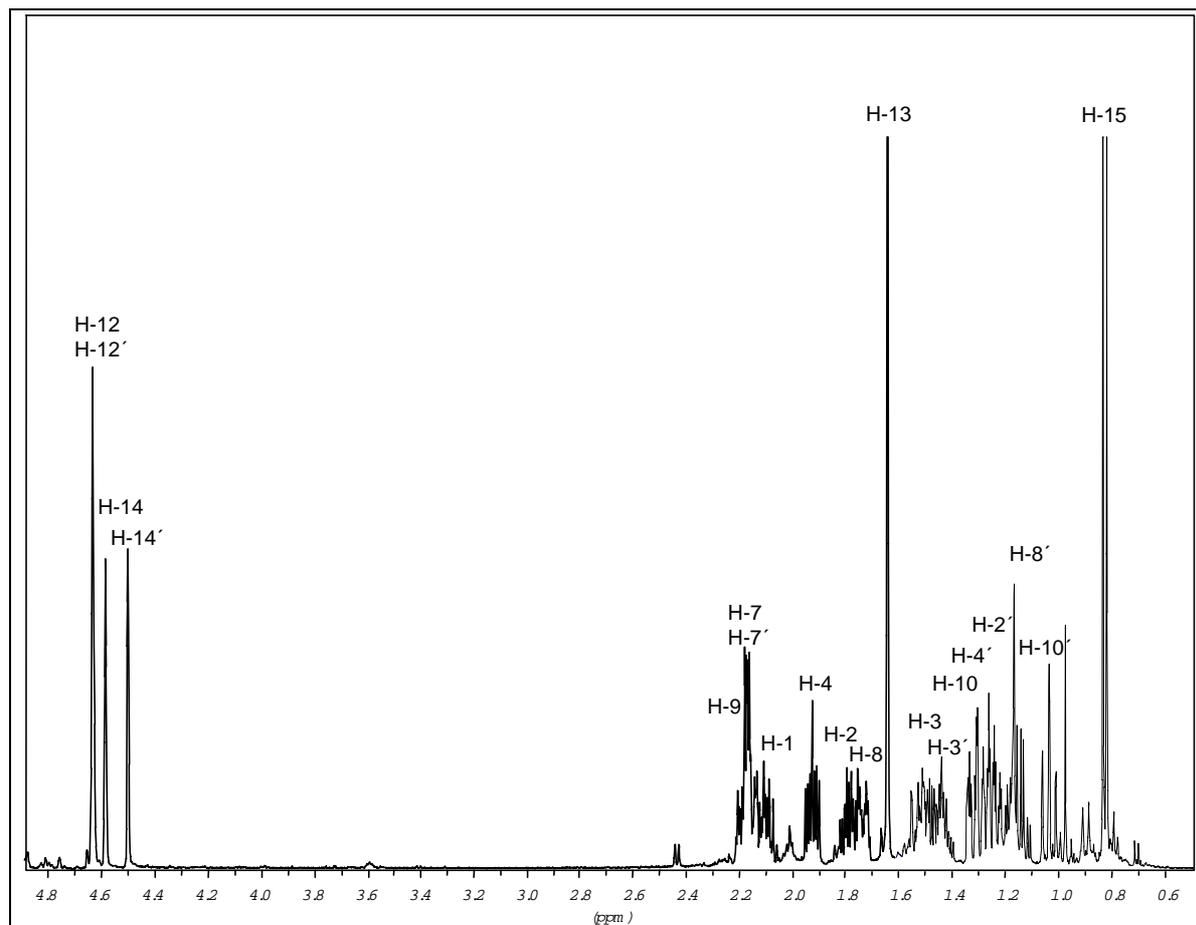


Abbildung 28:  $^1\text{H}$ -NMR von Spirolepechinen in  $\text{CDCl}_3$

Insgesamt zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komponente 82 (Abbildung 28) vier zu tieferem Feld verschobene Protonen, die einerseits zu einer exocyclischen Methylengruppe ( $\delta$  4,58, 1H, s und 4,49, 1H, s) und andererseits zu einer Isopropylengruppe gehörten ( $\delta$  4,62, 2H, br s). Außerdem konnten die Protonen einer sekundären Methylgruppe ( $\delta$  0,84, 3H, d,  $J=6,3$ ) im Hochfeld des Spektrums und Protonen einer olefinischen Methylgruppe ( $\delta$  1,65, 3H, s) mit deutlicher Tieffeldverschiebung zugeordnet werden.

Die Auswertung aller ein- und zweidimensionaler Spektren ergab den Schluß, daß es

sich bei der Komponente 82 um ein 1-Methyl-6-methylen-9-(1-methylen)-spiro[4.5]decan handeln mußte.

Aus dem NOESY-Spektrum konnte schließlich die relative Konfiguration der Komponente bestimmt werden. Wichtige Korrelationen sind in der Abbildung 29 mit Pfeilen dargestellt. Neben Korrelationen zwischen H-14' und H-1, H-14' und den Protonen an C-15 konnten auch zwischen H-15 und H-10' Korrelationen gemessen werden. Weitere NOE's zwischen H-9 und H-4, begleitet durch Effekte zwischen H-9 und H-10 belegen die *S*-Konfiguration des Spiro-C-Atoms.

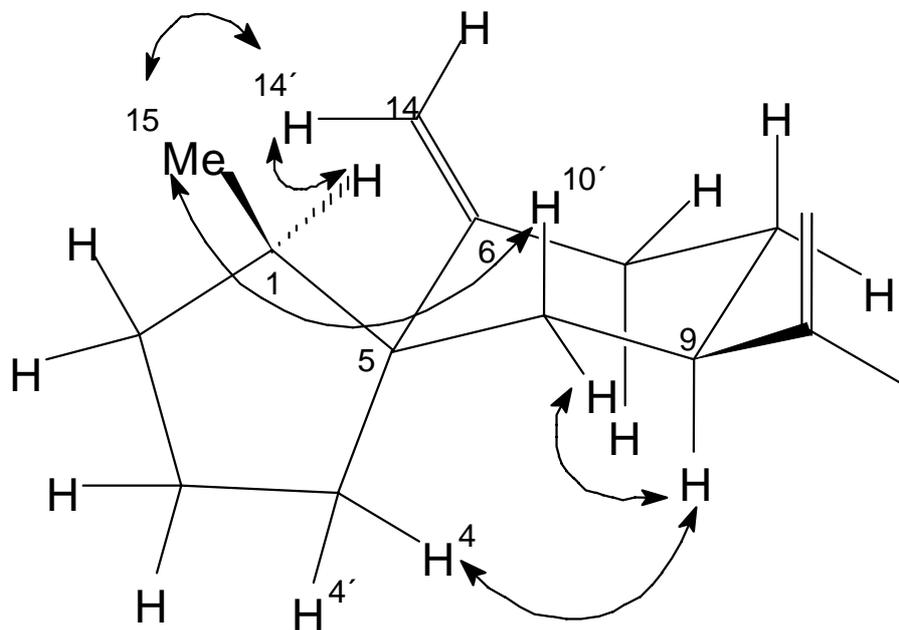


Abbildung 29: Wichtige NOE's in Komponente 82 (Spirolepechinen)

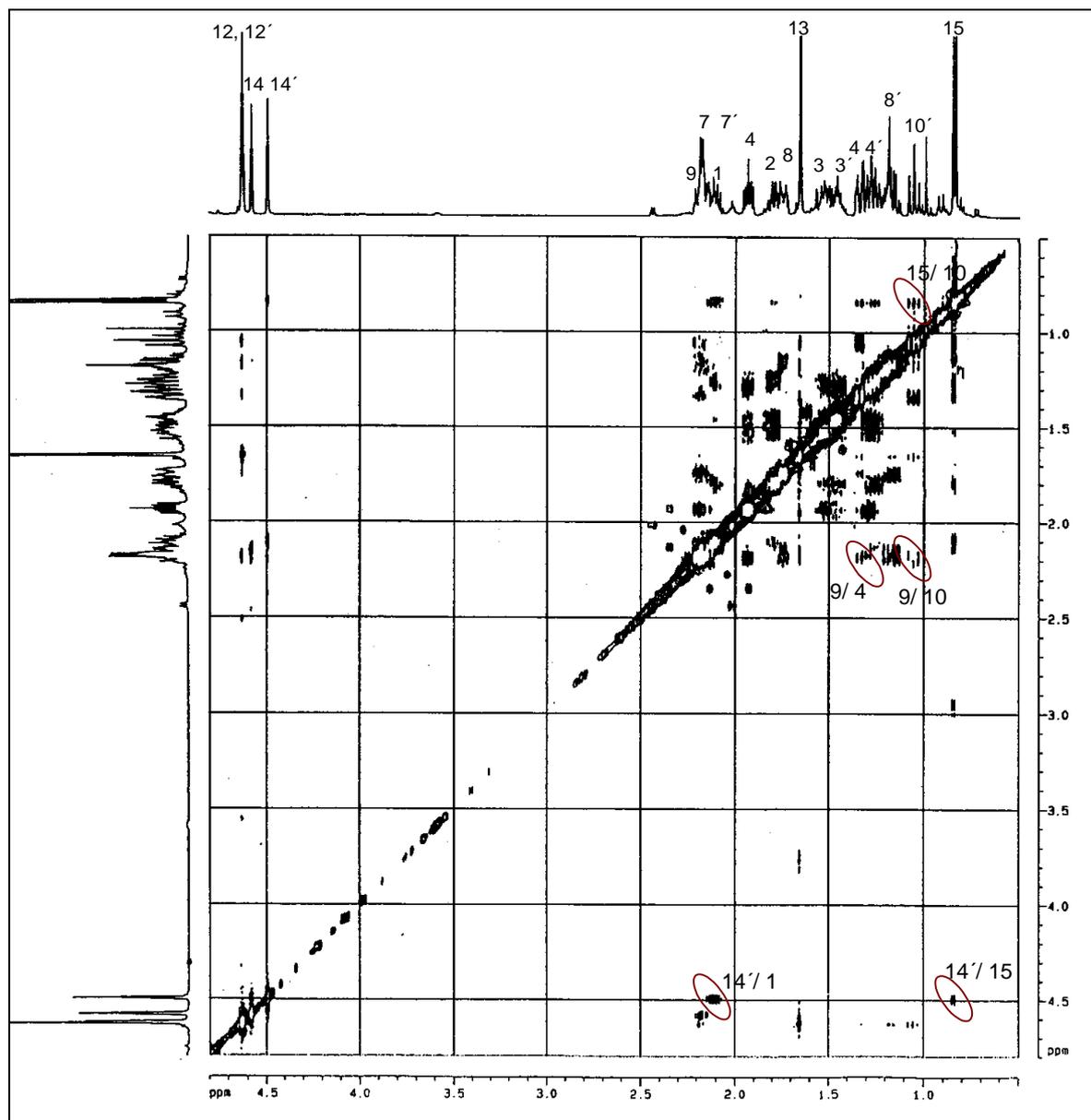


Abbildung 30: Kreuzsignale im NOESY-Spektrum von Komponente 82 ( $\text{CDCl}_3$ )

Literaturrecherchen ergaben, daß dieses (-)-(1R,5S,9R)-1-Methyl-6-methylene-9-(1-methylene)-spiro[4.5]decan bisher noch nicht in der Natur gefunden wurde. Der neue Naturstoff wurde nach dem Gattungsnamen von *L. bullata* **Spirolepechinen** genannt. Der Drehwert gemessen in  $\text{CHCl}_3$  betrug  $-32^\circ$  (c 0,125).

Das Grundgerüst von (-)-Spirolepechinen wurde erstmals in dem Sesquiterpenalkohol (+)-Spirojatamol (Abbildung 31) aus *Nardostachys jatamansi* (ROXB.) DC. (Valerianaceae) gefunden (BAGCHI et al., 1990). Spirojatamol stellt ein C-5-Epimer von Spirolepechinen dar.

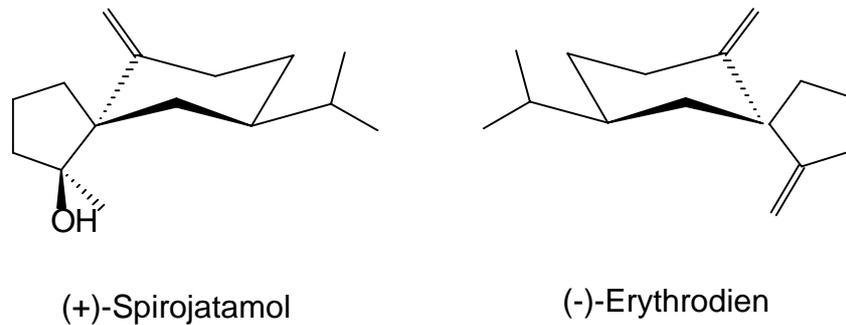


Abbildung 31: Enantiomere Struktur von Spirojatamol und Erythrodien

Wenig später fand man in der karibischen Koralle *Erythropodium caribaeorum* die verwandte Komponente (-)-Erythrodiene, deren absolute Konfiguration enantiomer zur Konfiguration der höheren Pflanze war (PATHIRANA et al., 1993).

HUANG & FORSYTH prägten 1995 den Begriff **Spirojataman-Grundgerüst** für die in Abbildung 31 dargestellten Komponenten.

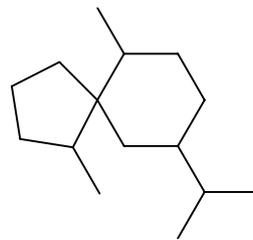


Abbildung 32: Spirojataman-Grundgerüst

Weitet man diese Definition auf alle Epimere der optisch aktiven C-Atome aus (Abbildung 32), so fallen neben Spirolepechinen noch weitere Naturstoffe in diese Stoffklasse. So isolierten NAGASHIMA, TAKAOKA, ASAKAWA & HUNECK (1994) aus der Lebermoospezies *Frullania dilatata* var. *anomala* drei Spirosesquiterpenlactone Spirodilatanoid A, B, C, die als „rearranged *ent*-spiro-eudesmane-type“ bezeichnet wurden (Abbildung 33). Diese Bezeichnung weist zwar auf eine biosynthetische Verwandtschaft zu den Eudesmanen hin, ist aber insofern etwas mißverständlich, da aus Eudesmanen durch Umlagerung („rearrangement“) im Verlauf der Biosynthese auch Spiroverbindungen mit Spirovetivan-Grundgerüst entstehen können (vgl. B1.4.2). Die Bezeichnung „Spirojataman-Grundgerüst“ würde ebenso für die Strukturen von Nagashima et al. zutreffen und in der traditionellen Nomenklatur von Grundgerüsten bleiben .

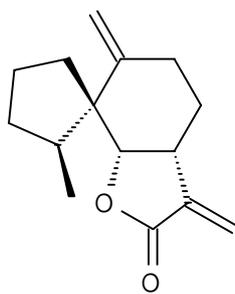
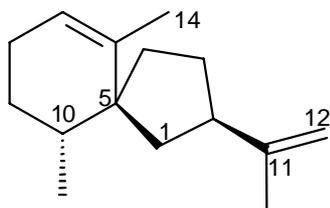


Abbildung 33: Spirodilatanolid A (NAGASHIMA, TAKAOKA & ASAKAWA, 1994)

### 1.4.2 (-)-Premnaspirodien (Komponente 116)

(-)-(2R,5S,10R)-6,10-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-spiro[4.5]-dec-6-en



Zunächst erwies sich auch die Hauptkomponente (116) des Öls von *L. bullata*, die einen mittleren Gehalt von 39,2 % erreichte, als unbekannt. Das Massenspektrum (Abbildung 34) mit einem Molekülpeak bei  $m/z$  204 ergab die Information, daß es sich bei der Komponente um ein Molekül der Summenformel  $C_{15}H_{24}$ , also mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Sesquiterpenkohlenwasserstoff handeln mußte. Das MS zeigte Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Hinesen, einem Sesquiterpenkohlenwasserstoff, der zur Klasse der Spirovetivane gehört. Seine Retentionszeit auf der unpolaren GC-Trennsäule (CPSil) stimmte jedoch nicht mit der von Komponente 116 überein. Daher wurde auch diese Komponente wie zuvor beschrieben aus dem ätherischen Öl isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine farblose, viskose Flüssigkeit erhalten, die sowohl in  $CDCl_3$  als auch in  $C_6D_6$  gelöst wurde.

Die  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Daten aus Messungen in beiden Lösungsmitteln sind in Tabelle 9 dargestellt.

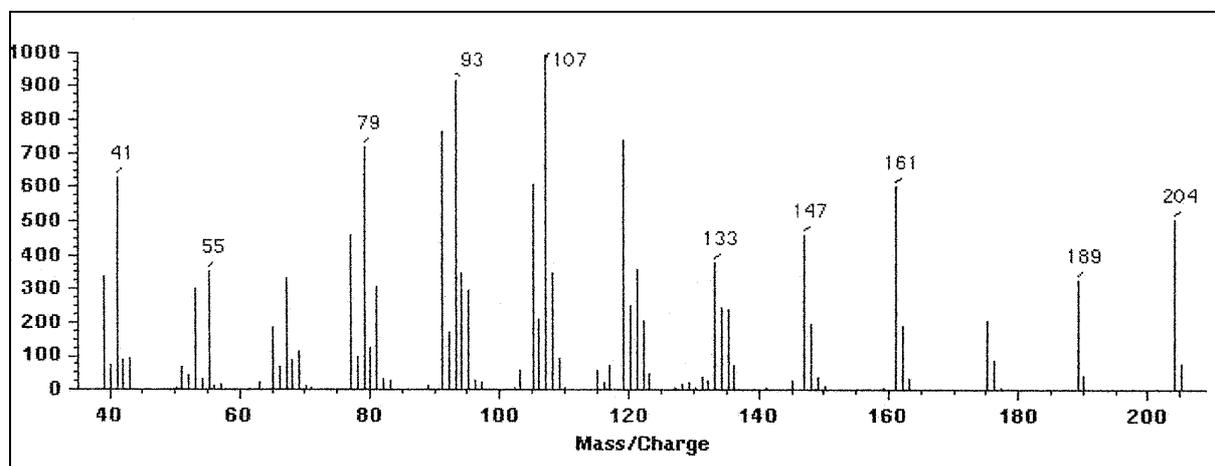


Abbildung 34: EI-Massenspektrum (70 eV) von Komponente 116 (Premnaspirodien)

Das Doppelbindungsäquivalent ( $C_{15}H_{24}=4$ ) und die Präsenz von vier ins tiefe Feld verschobenen C-Atomen ( $\delta$  148,3; 139,1; 121,3 und 108,7, Abbildung 35) ließ auf ein bicyclisches Kohlenstoffskelett mit zwei Doppelbindungen schließen.

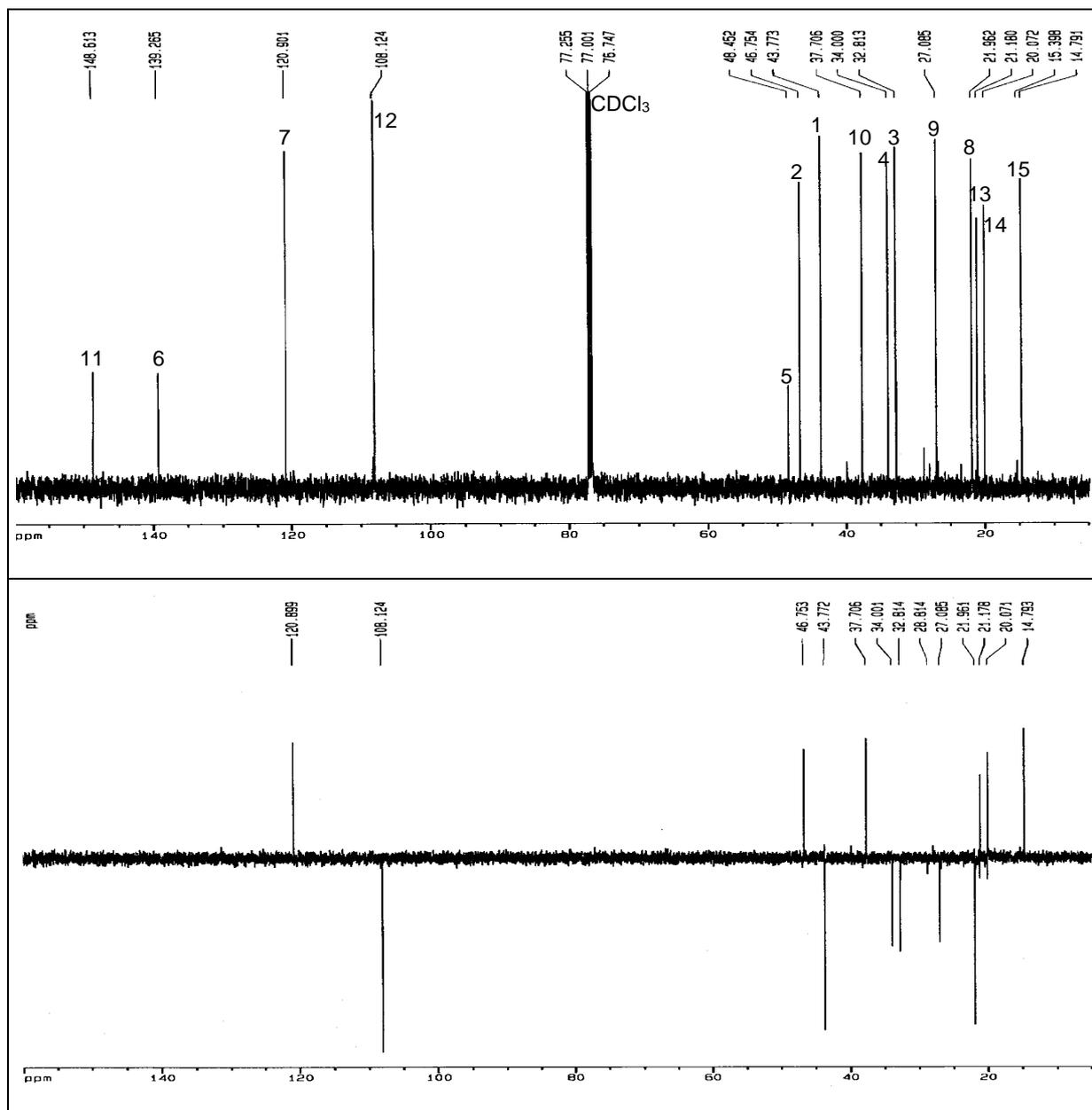


Abbildung 35:  $^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT-Spektrum von Komponente 116 (Premnaspriodien) in  $\text{CDCl}_3$

Ein quartäres C-Atom bei  $\delta$  48,7 erwies sich aufgrund seiner Lage und nach Auswertung der zweidimensionalen Spektren als ein zu beiden Ringen zugehöriges *Spiro*-C-Atom. Zwei Methyl-Kohlenstoffe bei  $\delta$  21,3 und 20,3 konnten aufgrund ihrer Tieffeldverschiebung als isopropenylische und olefinische  $\text{CH}_3$ -Gruppe erkannt werden. Außerdem fand sich im Hochfeld bei  $\delta$  14,9 das Signal einer sekundären Methylgruppe. Zwei Methantriy-Kohlenstoffatome trugen zum einen die Isopropylen-Gruppe ( $\delta$  47,0) und zum anderen die Methylgruppe ( $\delta$  38,0).

Tabelle 9:  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  von Komponente 116 (Premnaspirodien)

C-x	$^{13}\text{C}$ [ppm]		Literatur: RAO et al.  $\text{CDCl}_3$ (25 MHz)	H-x	$^1\text{H}$ [ppm]		
	$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CDCl}_3$			$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CDCl}_3$	
C-11	<b>148,3</b>	148,6	148,4				
C-6	<b>139,1</b>	139,3	139,1				
C-7	<b>121,3</b>	120,9	120,9	H-7	<b>5,41</b> s		5,20
C-12	<b>108,7</b>	108,1	108,1	H-12	<b>4,97</b> br s		4,65
				H-12'	<b>4,91</b> br s		4,60
C-5	<b>48,7</b>	48,5	48,4				
C-2	<b>47,0</b>	46,7	46,7	H-2	<b>2,50</b> tt, $J_{1,2}=6,95$ Hz, $J_{2,3}=6,92$ Hz, $J_{1,2}=11$ Hz, $J_{2,3}=11$ Hz		2,39
C-1	<b>44,1</b>	43,8	43,8	H-1	<b>1,83</b> m		1,66
				H-1'	<b>1,72</b> m		1,49
C-10	<b>38,0</b>	37,7	37,7	H-10	<b>1,66</b> m		1,59
C-4	<b>34,3</b>	34,0	34,0	H-4	<b>1,78</b> m		1,66
				H-4'	<b>1,56</b> m		1,49
C-3	<b>33,1</b>	32,8	32,9	H-3	<b>1,78</b> m		1,75
				H-3	<b>1,66</b> m		1,49
C-9	<b>27,3</b>	27,1	27,1	H-9	<b>1,66</b> m		1,66
				H-9'	<b>1,46</b> m		1,34
C-8	<b>22,0</b>	22,0	20,1*	H-8	<b>2,12</b> m		1,94
				H-8'	<b>1,95</b> m		1,80
C-13	<b>21,3</b>	21,2	22,0*	H-13	<b>1,80</b> s		1,67
C-14	<b>20,3</b>	20,1	21,2*	H-14	<b>1,76</b> m, 3H		1,59
C-15	<b>14,9</b>	14,8	14,8	H-15	<b>1,01</b> d, $J_{10,15}=6,95$ , 3H		0,83

\*von Rao et al. vertauschte C-Atome

Das  $^1\text{H}$ -Spektrum (Abbildung 36) zeigte eine bessere Auflösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , so daß besonders die zweidimensionalen  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Spektren besser interpretierbar wurden. Am weitesten ins tiefe Feld verschoben war das Proton an der endocyclischen Doppelbindung an C-7, gefolgt von den Methylen-Wasserstoffen der Isopropylen-Gruppe an C-12. Das Proton an C-2 war durch die Nähe der exocyclischen Doppelbindung ebenso ins tiefe Feld verschoben, wie die Protonen an C-8, die der endocyclischen Doppelbindung am nächsten waren.

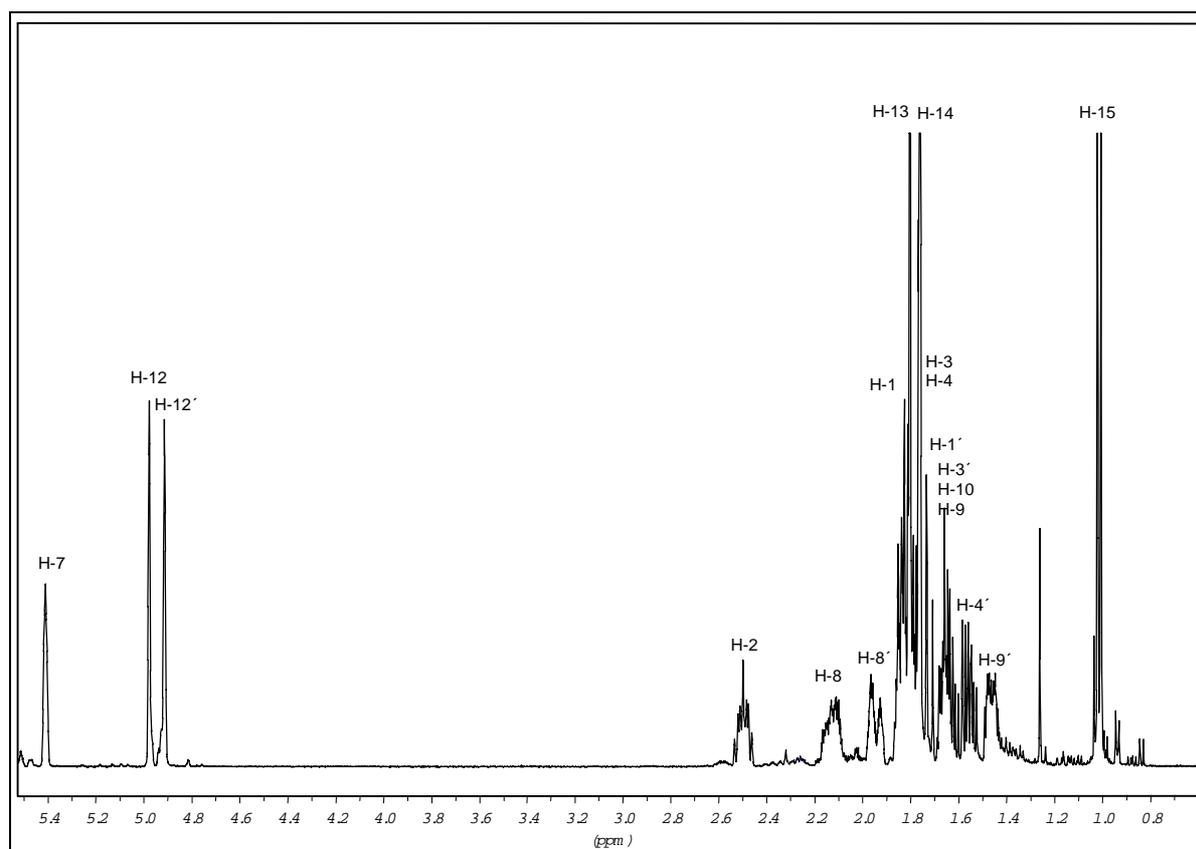


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -NMR von Komponente 116 (Premnaspirodien) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500 MHz)

Die zweidimensionalen  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Korrelationen (COSY) und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Korrelationen (HMBC, HMQC) führten zu einem 6,10-Dimethyl-2-(1-methylethenyl)-spiro[4.5]dec-6-en-Grundgerüst. Literaturrecherchen zeigten, daß die Komponente identisch mit dem 1982 von RAO et al. in *Premna latifolia* ROXB. (Lamiaceae, früher: Verbenaceae) gefundenen Premnaspirodien war. Später wurde die Komponente von den gleichen Autoren noch für eine weitere *Premna*-Art, *Premna integrifolia* L. und eine Varietät von *P. latifolia* beschrieben (RAO et al., 1985). Ein MS-Spektrum (70eV) wurde von den Autoren nicht veröffentlicht.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in  $\text{CDCl}_3$  von Komponente 116 erwiesen sich als identisch mit

den Literaturdaten. Allerdings zeigten drei C-Atome (in Tabelle 9 mit (\*) gekennzeichnet) Differenzen. Bei näherer Betrachtung stellte sich heraus, daß RAO et al. C-Atome vertauscht hatte. Die korrekte Zuordnung des Signals bei  $\delta$  22,0 zu einer Methylengruppe (C-8) konnte schon aus dem DEPT-Spektrum entnommen werden. Die Zuordnung der Methylgruppen C-13 und C-14 konnte erst aus den zweidimensionalen Spektren, unter anderem von den Korrelationen des HMBC-Spektrums, abgeleitet werden. Bei dieser Meßmethode werden Kreuzsignale von einem Kohlenstoffatom zu einem Wasserstoffatom über zwei bzw. drei Bindungen aufgenommen. Wie Abbildung 37 zu entnehmen, zeigt der Methyl-Kohlenstoff C-14 eine Korrelation über drei Bindungen zu H-7. Da eine Doppelbindung dazwischen liegt, ist sogar noch ein Kreuzsignal über vier Bindungen zwischen C-14 und H-8' zu sehen. Die Methylgruppe am Isopropenylrest muß eindeutig bei  $\delta$  21,3 liegen, da C-13 Korrelationen mit H-2 und den Protonen an C-12 zeigt.

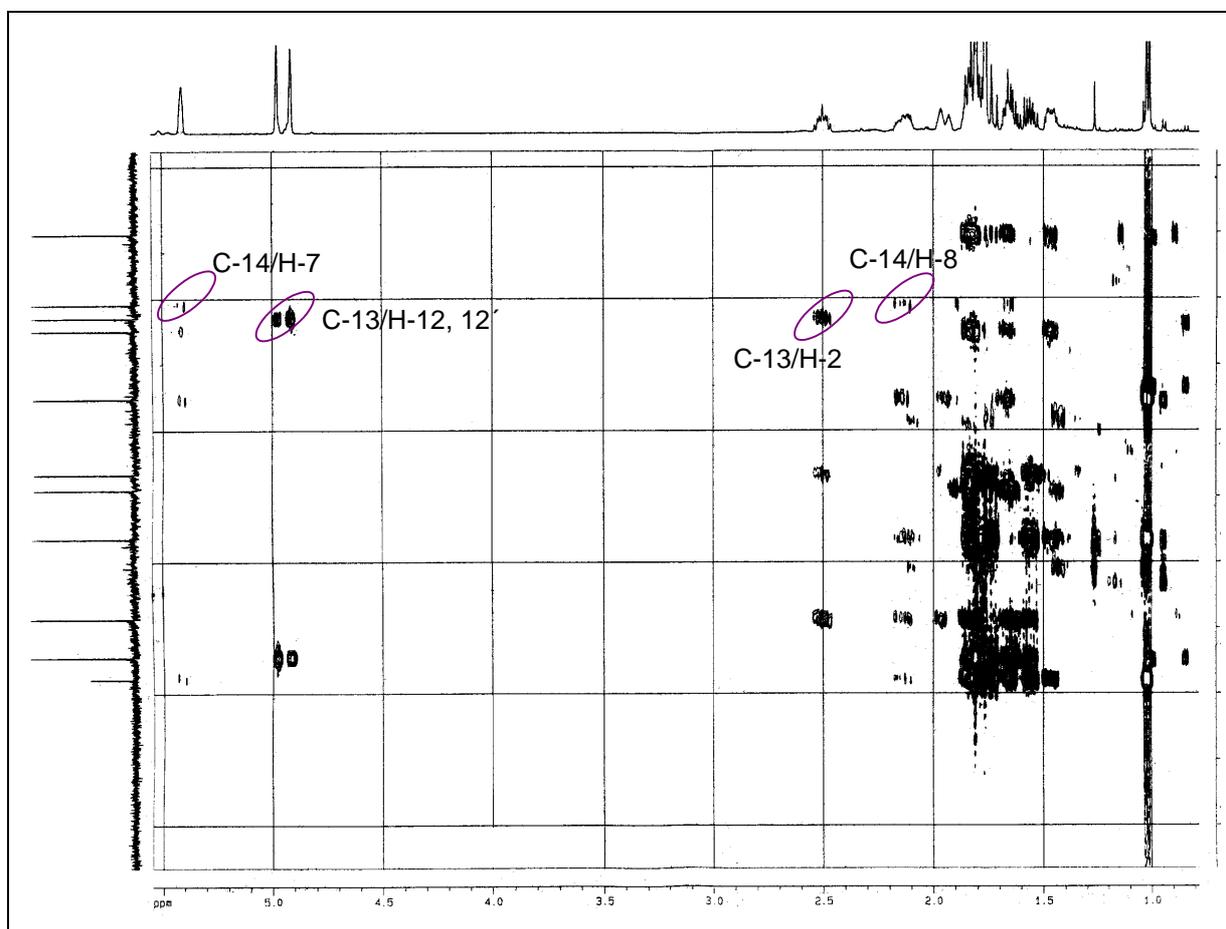


Abbildung 37: Kreuzsignale aus der  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Korrelation des HMBC-Spektrums von Premnaspirodien ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Die von RAO postulierte relative Konfiguration konnte durch die Aufnahme des NOESY-Spektrums bestätigt werden. Die Tatsache, daß Premnaspirodien eine negative optische Drehung von  $-88^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$  ( $c=0,5011$ ) zeigte, trug ebenfalls zur

Manifestierung der Struktur bei. Das Vorzeichen der optischen Drehung entsprach dem von (-)-Solavetivon (6,10-Dimethyl-2-(1-methylethenyl)-spiro[4.5]dec-6-en-8-one (COXON, PRICE & HOWARD, 1974), dessen relative Konfiguration identisch mit der für Premnaspirodien vorgeschlagenen Konfiguration war.

Diese Schlußfolgerung wurde auch dadurch unterstützt, daß Komponente 116 auch als synthetisches Intermediat in der stereoselektiven Synthese von (-)-Solavetivon vorkommt (HWU & Wenzel, 1992). Das enantiomerenreine Zwischenprodukt wies den gleichen optischen Drehwert wie Komponente 116 auf. Daraus konnte abgeleitet werden, daß es sich bei Komponente 116 um das (-)-Enantiomer handelte.

Die strukturelle Beziehungen zwischen Premnaspirodien und den verwandten Komponenten Solavetivon, Hinesen und  $\beta$ -Vetivon, die alle in höheren Pflanzen gefunden worden sind, ist in Abbildung 38 dargestellt.  $\beta$ -Vetivon ist Bestandteil von Vetiveröl (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash, Poaceae), das in der Parfümerie einen hohen Stellenwert hat. Es trägt mit am stärksten zum sensorischen Gesamteindruck des Öls bei. Vetiveröl wird für langhaltende feine Holznoten eingesetzt (McANDREW, 1992).

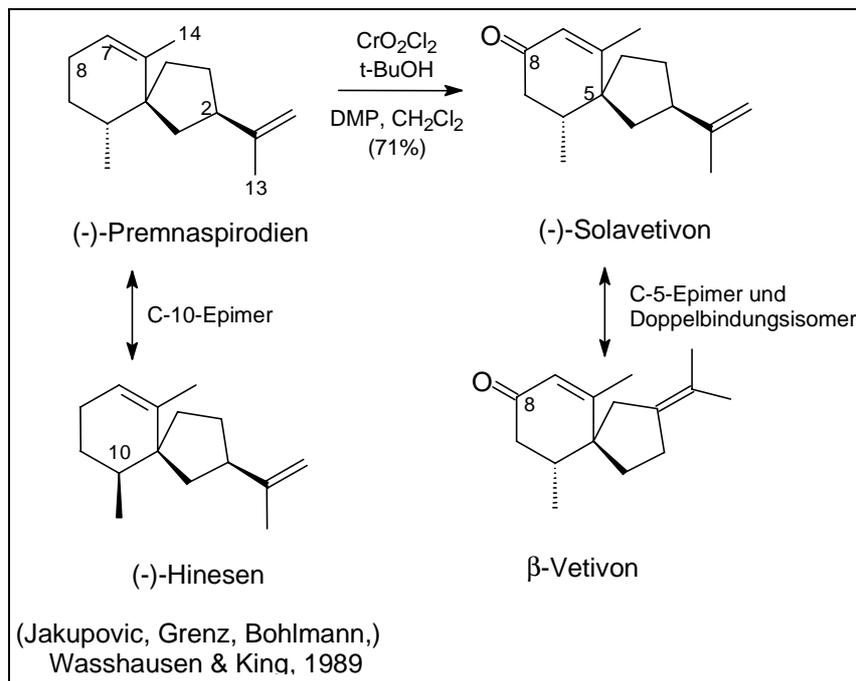


Abbildung 38: Beziehungen zwischen verwandten Spirovetivanen

### Biosyntheseweg von Premnaspirodien und Spirolepechinen

Bei den gaschromatographischen Untersuchungen des ätherischen Öls der 100 Einzelpflanzen von *L. bullata* und *L. salviaefolia* fiel auf, daß Premnaspirodien (116) und Spirolepechinen (82) immer gemeinsam und in einem relativ konstanten Verhältnis zueinander vorkamen. Da für beide Strukturklassen schon eine biosynthetische Verbindung zu den Eudesmanen vorgeschlagen bzw. bewiesen war, lag es nahe, einen gemeinsamen biosynthetischen „Precursor“ als Erklärung für dieses Phänomen anzunehmen. Der Biosynthesevorschlag für beide Verbindungen ist in Abbildung 39 wiedergegeben.

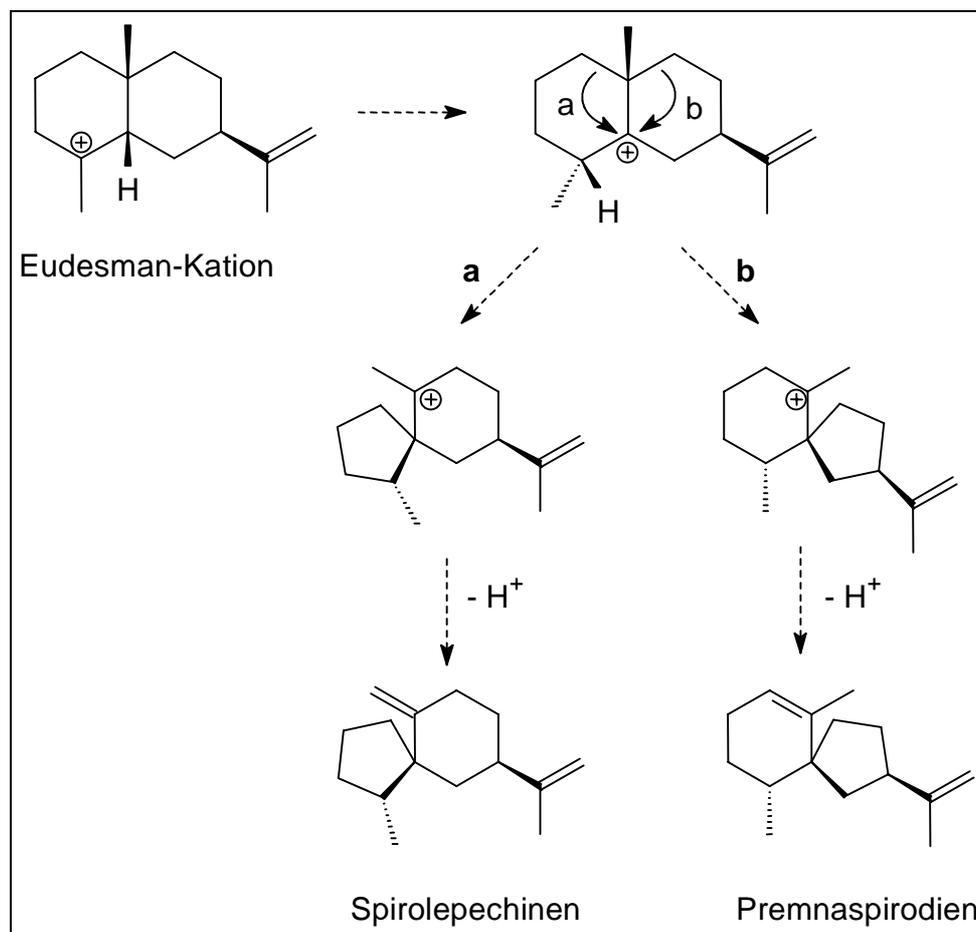


Abbildung 39: Möglicher Biosyntheseweg von Spirolepechinen und Premnaspirodien (EGGERS, SINNWELL & STAHL-BISKUP, 1999)

Ein Eudesman-Precursor mit einem *cis*-Dekalin-Gerüst kann zur Bildung beider Sesquiterpenkohlenwasserstoffe führen. Analog zu dem Biosyntheseweg des Spirovetivans Solavetivon (COOLBEAR & THRELFALL, 1985, ZOOK, CHAPPELL & KÚC, 1992) wird für Premnaspirodien Weg **b** vorgeschlagen. Das Eudesman-Kation reagiert durch eine Wasserstoff-Shift, anschließender Wagner-Meerwein-Reaktion, d.h. 1,2-Verschiebung einer C-C-Bindung, und abschließender Protonelimination zu

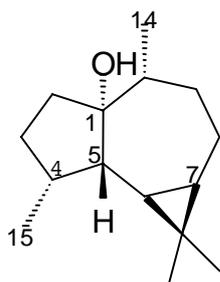
Premnaspirodien. Dabei kontrahiert der Sechsring der Eudesmanstruktur zum Fünfring des Spiro[4.5]decans.

Vorstellbar ist, daß Spirolepechinen aus dem gleichen Mutterkation über Weg **a** generiert wird. Im Unterschied zu Weg **b** kontrahiert dabei nicht der Isoprenyl-substituierte, sondern der Methyl-substituierte Sechsring des Eudesmankations zum Fünfring. Elimination eines Protons führt dann zur Bildung von Spirolepechinen. Ein analoger Biosyntheseweg ist auch von Nagashima et al. für die in *Frullania dilatata* gefundenen Spirodilatanoide vorgeschlagen worden (NASHIMA, TAKAOKA, HUNECK & ASAKAWA, 1994a). Ob der postulierte Weg **a** nur eine chemische Umlagerungsreaktion des Eduktes von Weg **b** darstellt, oder **a** durch ein eigenständiges Enzym katalysiert wird bleibt offen.

Der Biosyntheseweg **b** wird nach aktuellem Stand der Forschung durch ein Enzym namens Vetispiradiensynthase katalysiert. BACK & CHAPPELL gelang 1995 die Aufklärung dieses Enzyms aus *Hyoscyamus muticus* (Solanaceae), das für die Bildung von „Vetispiradien“, einem Precursor der Phytoalexine oder Stress-metaboliten Solavetivon und Lubimin, verantwortlich ist. Leider ist zum Zeitpunkt jener Arbeit nicht erkannt worden, daß „Vetispiradien“ identisch ist mit dem von Rao et al. erstmals beschriebenen Premnaspirodien. Korrekterweise hätte das Enzym nach Premnaspirodien benannt werden müssen.

Die in Solanaceaeen gefundenen Oxidationsprodukte von „Vetispiradien“ (=Premnaspirodien), Solavetivon und Lubimin, konnten weder im ätherischen Öl noch im Hexanextrakt von *L. salviaefolia* und *L. bullata* detektiert werden. Die Biosynthese scheint also in den *Lepechinia*-Arten auf der Stufe von Premnaspirodien stehenzubleiben.

### 1.4.3 (-)-Palustrol (Komponente 138)



Palustrol kommt in dem ätherischen Öl von *L. salviaefolia* häufig als Hauptkomponente vor. In einem Chemotyp der Art (vgl. B1.5.3.a) erreichte die Komponente einen mittleren Gehalt von 18,8%. Durch ein typisches Massenspektrum ( $m/z$  111, 121, Abbildung 40) und die im Vergleich zu anderen Aromadendranolen exponierte Lage im Chromatogramm ist Palustrol leicht zu identifizieren. Um die relative Struktur abzusichern und einen Hinweis auf die absolute Konfiguration zu bekommen, wurde die Substanz aus dem ätherischen Öl isoliert, NMR-spektroskopisch vermessen und der Drehwert bestimmt. Ein Drehwert von  $-17,9^\circ$  ( $c$  0,421,  $\text{CHCl}_3$ ) bestätigte die Vermutung, daß es sich um das in höheren Pflanzen vorkommende (-)-Palustrol handelte.

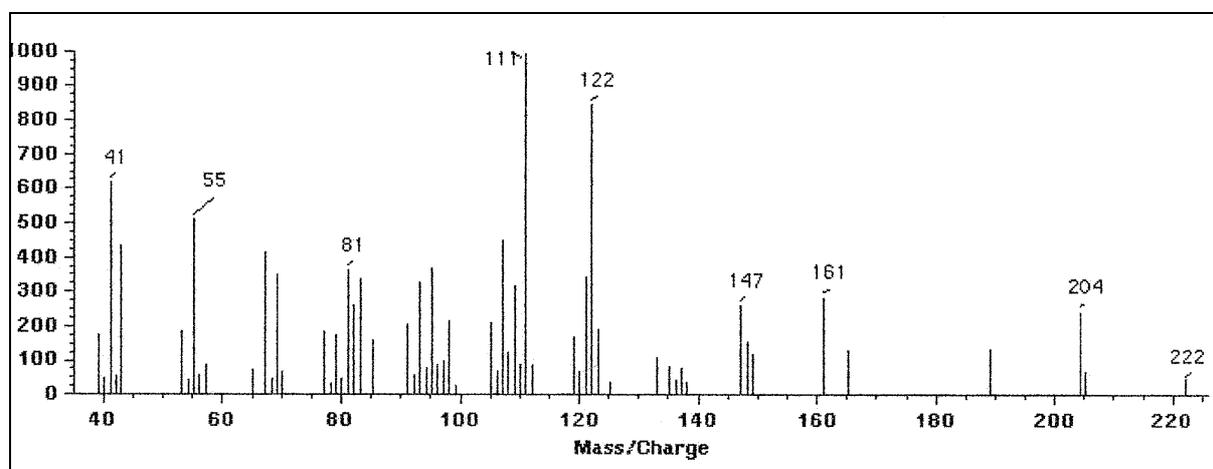


Abbildung 40: EI-Massenspektrum (70 eV) von Palustrol

Erstmals wurde diese Substanz aus *Ledum palustre* L. (Ericaceae) isoliert und später auch in *Baccharis genistelloides* PERS. (Asteraceae) gefunden und strukturell untersucht (KIRYALOV, 1949; DOLEJŠ, HEROUT & ŠORM, 1961). Letztere Autoren konnten die Konfiguration an C-4, C-5, C-6 und C-7 eindeutig dadurch charakterisieren, daß es ihnen gelang (+)-Aromadendren und (-)-Palustrol in das gleiche Diol zu überführen. Trotzdem blieb die vollständige Konfiguration (C-1 und C-10) von Palustrol lange strittig, was zu den unterschiedlichsten Strukturangaben in der Literatur führte. Aufklärung und Revision brachte erst 1989 eine Arbeit von

BREAKMAN, DALOZE, STOLLER & DECLERCQ, die das (+)-Enantiomer in der Koralle *Cespitularia* sp. aff. *subviridis* fanden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnten sie die korrekte relative Konfiguration eines Oxidationsprodukts der isolierten Palustrolprobe bestimmen. Von der Konfiguration dieses 4-hydroxylierten Palustrols wurde dann auf die korrekte Konfiguration des (+)-Palustrols geschlossen. Im „Dictionary of Terpenoids“ (CONELLY & HILL, 1991) ist die Struktur von (-)-Palustrol korrekt abgebildet. Die  $1\alpha,4\alpha,5\beta,6\alpha,7\alpha,10\alpha$ -Konfiguration von (-)-Palustrol konnte in der vorliegenden Arbeit durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Außerdem konnte die von Breakman et al. 1989 nicht zugeordneten Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR (vgl. Tabelle 10) durch die Auswertung des COSY-Spektrums ( $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Korrelation) C-Atomen zugeordnet werden.

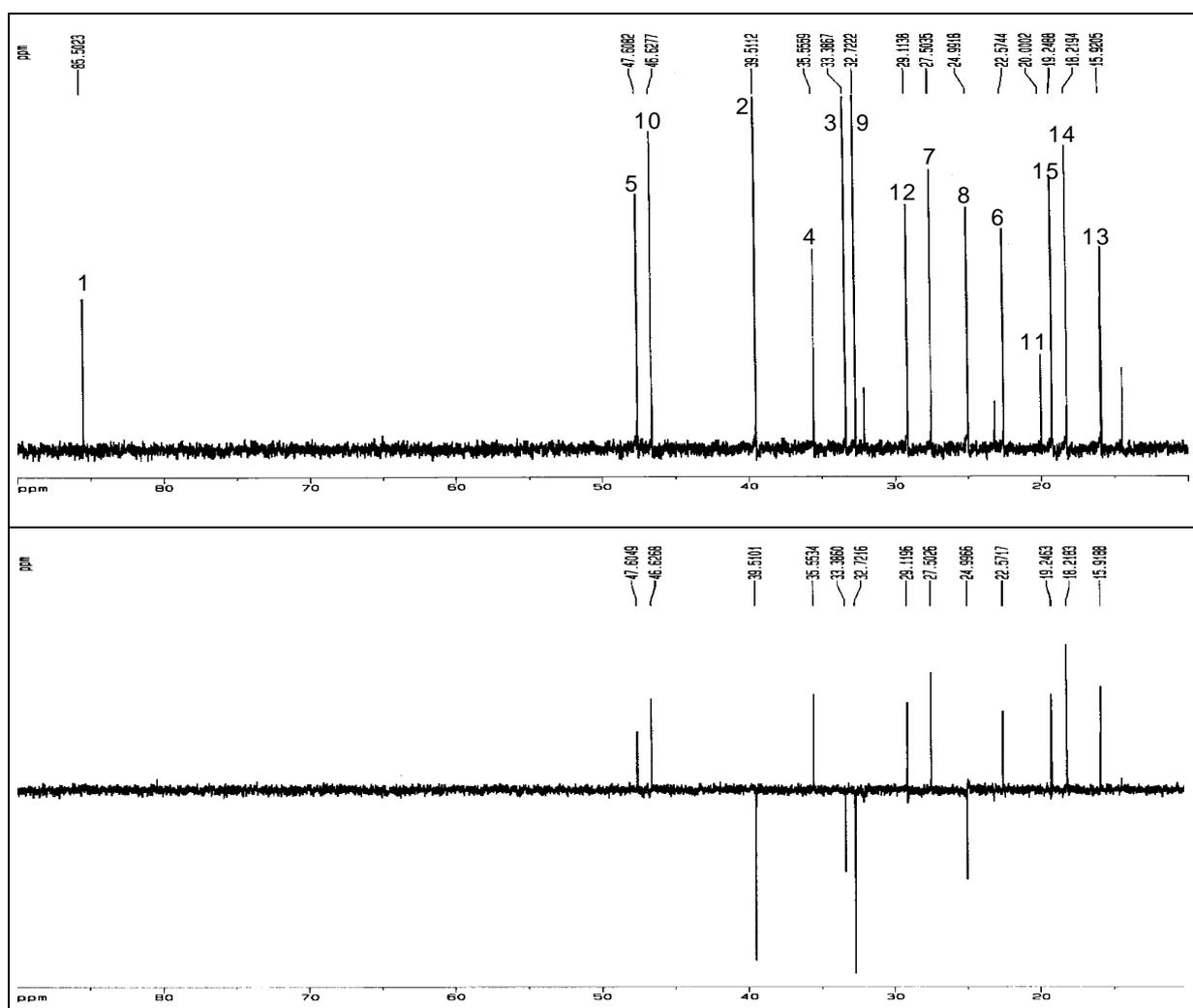


Abbildung 41:  $^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT-Spektrum von Palustrol (138) in  $\text{CDCl}_3$

Abbildung 41 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR und das DEPT-Spektrum von Palustrol. Die Daten stimmen abzüglich einer Differenz der chemischen Verschiebung von ca. 0,6 ppm mit den Literaturdaten überein. Am stärksten ins tiefe Feld ist das Kohlenstoffatom verschoben, das durch eine Hydroxylgruppe substituiert ist ( $\delta$  85,5; C-1). Aus dem

DEPT-Spektrum ist ersichtlich, daß das Molekül nur über vier Methylengruppen verfügt ( $\delta$  39,5; 33,4; 32,7 und 25,0). Dabei ist das C-Atom mit der stärksten Tieffeldverschiebung das dem hydroxylierten C-Atom benachbarte (C-2). Die quartären Kohlenstoffatome C-1 und C-11 zeigen kein Signal im DEPT-Spektrum.

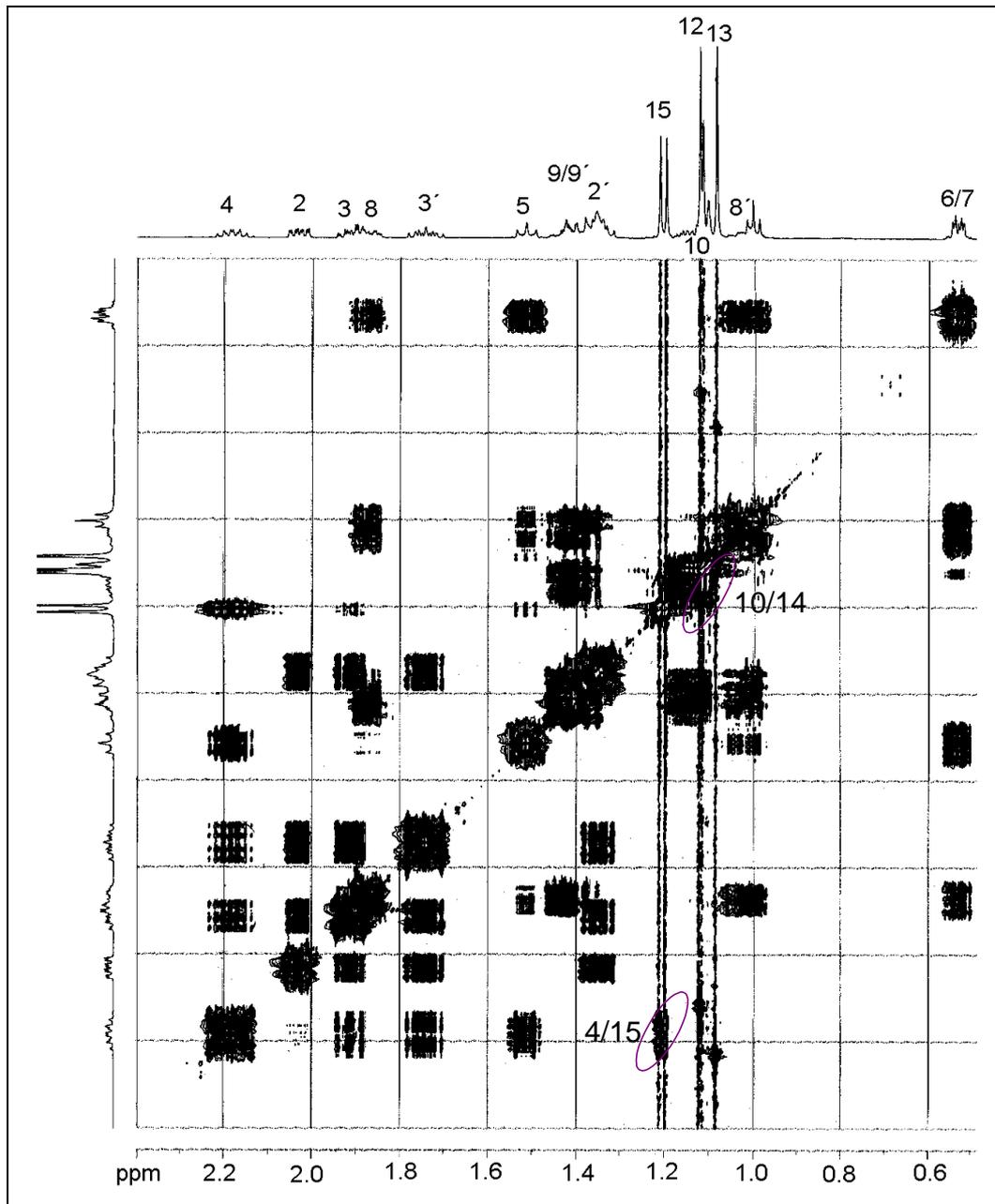


Abbildung 42:  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von Palustrol in  $\text{CDCl}_3$

Aus dem COSY-Spektrum lassen sich die Wasserstoffatome ableiten, die dem Bezugssatom benachbart sind. In Abbildung 42 sind die Kreuzkorrelationen markiert, die für die Zuordnung, der bei Breakman et al. strittigen C-Atome maßgebend sind.

Die drei Wasserstoffatome an C-15 entsprechen denen der Methylgruppe am Fünfring, da sie mit dem H-Atom an C-4 korreliert, also benachbart sind. Wenn auch

in Abbildung 42 schlecht zu erkennen, so ist außerdem die einzige Korrelation, die die Methyl-Wasserstoffe von C-14 zeigen, ein Kreuzsignal mit H-10. Damit ist die Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den C-Atomen eindeutig geklärt.

Auch die von Breakman et al. vorgeschlagene relative Konfiguration der Komponente 138 konnte durch die Messung eines NOESY-Spektrums bestätigt werden. Wichtige Korrelationen sind in Abbildung 43 dargestellt.

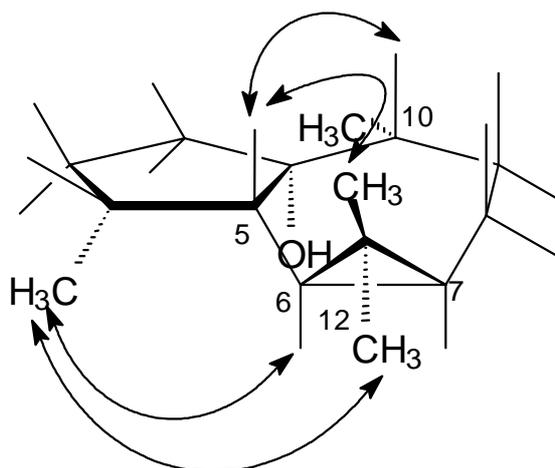


Abbildung 43: Wichtige NOE's von Palustrol

NO-Effekte zwischen den Wasserstoffatomen H-15 und H-12 sowie zwischen H-15 und H-6 bestätigen die alpha-Konfiguration an C-4 und C-6. NOEs zwischen H-5 und Wasserstoffatomen H-13 unterstützen die beta-Konfiguration von C-5. Die Konfiguration an C-10 und letztlich auch die an C-1 belegt der Effekt zwischen H-5 und H-10, dessen Auftreten bei jeder anderen Konstellation der Substituenten höchst unwahrscheinlich wäre.

Tabelle 10:  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten in  $\text{CDCl}_3$  von Palustrol (138)

C-x	$^{13}\text{C}$ [ppm]	Literatur: Breakman et al.	H-x	$^1\text{H}$ [ppm]	
		$\text{CDCl}_3$ (62,8 MHz)		$\text{CDCl}_3$	
C-1	85,5	85,5			
C-5	47,6	47,1	H-5	1,51	dd, $J=10,7$
C-10	46,9	46,1	H-10	1,15	m
C-2	39,5	38,8	H-2	2,03	ddd, $J=2,55; 6,95; 12,95$
			H-2'	1,34	m
C-4	35,6	34,9	H-4	2,18	m
C-3	33,4	32,2	H-3	1,92	m
			H-3'	1,74	m
C-9	32,7	32,7	H-9	1,40	2H, m
C-12	29,1	28,8	H-12	1,12	3H, bs
C-7	27,5	27,1	H-7	0,53	m
C-8	25,0	24,4	H-8	1,86	m
			H-8'	1,03	m
C-6	22,6	22,0	H-6	0,53	m
C-11	20,0	19,8			
C-15	19,2	17,6*	H-15	1,20	3H, d, $J_{15,4}=7,25$
C-14	18,2	18,6*	H-14	1,11	3H, d, $J_{10,14}=6,3$
C-13	15,9	15,5	H-13	1,08	3H, bs
			-O-H	7,24	s

## 1.5 *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL.

Die Analytik und die Komponenten des ätherischen Öls beider hier untersuchten *Lepechinia*-Arten wurde in Kapitel B1.3 ausführlich beschrieben. Im folgenden soll nun die Schwankungsbreite der Ölzusammensetzung für *L. salviaefolia* dargestellt werden. Dazu wurde das ätherische Öl von 60 Einzelpflanzen verschiedener Populationen getrennt untersucht. Das Ziel dieser Untersuchung war, mögliche Chemotypen von *L. salviaefolia* zu erkennen und zu definieren. Die Betrachtung von Einzelpflanzen ist nach aktuellem Wissensstand unumgänglich, da gerade Lamiaceen-Arten in bezug auf ihr ätherisches Öl polymorph auftreten. Sammelpflanzen verschleiern solche Ölvariationen. In den Arbeiten, die bisher über *Lepechinia*-Öle erschienen sind (Tabelle 5, S. 17), wird nicht über Ölvariationen berichtet, da dort ausschließlich Sammelpflanzen untersucht wurden.

### 1.5.1 Übersicht über die Zusammensetzung des ätherischen Öls

Die gaschromatographische Analyse der 60 Öle von *L. salviaefolia* zeigte, dass die Ölzusammensetzung stark variierte. Um einen Überblick über Vorkommen und Verteilung der Ölkomponten zu vermitteln sind in Tabelle 11 alle Komponenten mit ihren Mittelwerten (MW) und Schwankungsbreiten dargestellt. In den Mittelwert sind jeweils nur die ätherischen Öle eingerechnet worden, die den entsprechenden Inhaltsstoff in einer Konzentration über 0,0% enthalten. Darüber hinaus ist in Tabelle 11 angegeben, wie häufig die jeweilige Komponente in den 60 untersuchten Ölen vorkommt. Der besseren Übersicht halber wurden nur solche Komponenten in die Tabelle aufgenommen, die häufiger als in 24% der Pflanzen vorkamen. Insgesamt sind 81 Ölkomponten aufgeführt. Die detaillierte Zusammensetzung des Öls jeder einzelnen Pflanze ist in Tabelle 32 im Anhang dokumentiert. Auf diese Tabelle stützen sich alle Aussagen der Kapitel B1.5.2.a und B1.5.2.b.

Aus Tabelle 11 läßt sich entnehmen, daß Borneol (102) in allen Ölen in hohen Konzentrationen vorkommt. Auch das acetylierte Derivat Bornylacetat (64) ist in allen Ölen mit einem Mittelwert von 5,0% enthalten. Des weiteren kommen Camphen (5) und  $\beta$ -Phellandren (17) in höheren Konzentrationen in allen untersuchten Öle von *L. salviaefolia* vor. Wie Borneol und Bornylacetat ist Camphen ein verbreiteter Inhaltsstoff von Nadelölen.  $\beta$ -Phellandren ist in den vorliegenden Konzentrationen eher für die Familie der Apiaceae typisch und für Lamiaceen ungewöhnlich.  $\beta$ -Phellandren (MW=12,7%) weist eine Schwankungsbreite von 1,0 – 20,6% auf. Ein weiteres Monoterpen,  $\Delta^3$ -Caren (10) kommt in allen untersuchten Proben vor und zeichnet sich ebenfalls durch eine hohe Schwankungsbreite aus. Trotz eines Maximalwertes von 20,0% erreicht  $\Delta^3$ -Caren im Mittel nur eine Konzentration von

2,2%, das heißt, daß viele Öle nur geringe Konzentrationen enthalten.

Das ätherische Öl von *L. salviaefolia* zeichnet sich außerdem durch einige außergewöhnliche Sesquiterpene aus. Palustrol (138) kommt in 58% der untersuchten Öle vor. Bei einer Schwankungsbreite von 0,1 – 28,1% erreicht es einen Mittelwert von 16%. Damit ist es erstmals als Hauptkomponente in dem ätherischen Öl einer Lamiaceen-Art nachgewiesen worden. Ebenfalls in relativ hoher Konzentration (Mittelwert: 8,7%) kommt der Sesquiterpenkohlenwasserstoff Premnaspirdien (116) vor. In 55 % der Proben taucht es mit einer Schwankungsbreite von 3,7 bis 17,0% auf. Als Sesquiterpen mit einem Spirovetivan-Grundgerüst ist es als außergewöhnlicher Inhaltsstoff hervorzuheben (Kapitel B1.4). Tabelle 11 macht nicht deutlich, daß entweder Palustrol oder Premnaspirdien, von einigen Ausnahmen abgesehen, jeweils als Hauptkomponente vorkommt. Dieses fällt jedoch beim Betrachten der Chromatogramme sofort ins Auge. Im folgenden soll deshalb das Phänomen der Variation der Inhaltsstoffe im Hinblick auf mögliche Chemotypen detaillierter betrachtet werden.

Tabelle 11: Übersicht über die in *L. salviaefolia* vorkommenden Komponenten

## B Ergebnisse

Nr.	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite			Häufigkeit
1	Tricyclen	0,3	0,1	-	0,4	100 %
2	$\alpha$ -Pinen	3,2	1,3	-	7,9	100 %
3	$\alpha$ -Thujen	1,6	0,1	-	7,8	100 %
<b>5</b>	<b>Camphen</b>	<b>7,6</b>	<b>3,4</b>	-	<b>10,9</b>	<b>100 %</b>
6	$\beta$ -Pinen	1,8	0,4	-	11,6	100 %
7	Sabinen	0,6	0,1	-	2,6	100 %
10	$\Delta^3$ -Caren	2,2	0,2	-	20,0	100 %
11	Myrcen	1,0	0,4	-	1,6	100 %
12	$\alpha$ -Phellandren	1,3	Sp.	-	2,7	100 %
13	p-Mentha-1(7),8-dien	1,2	Sp.	-	1,9	100 %
14	$\alpha$ -Terpinen	0,7	0,2	-	1,9	100 %
16	Limonen	4,4	0,7	-	6,8	100 %
<b>17</b>	<b><math>\beta</math>-Phellandren</b>	<b>12,7</b>	<b>1,0</b>	-	<b>20,6</b>	<b>100 %</b>
<b>18</b>	<b>1,8-Cineol</b>	<b>6,6</b>	<b>1,7</b>	-	<b>8,7</b>	<b>25 %</b>
22	$\gamma$ -Terpinen	1,2	0,2	-	4,0	100 %
26	p-Cymen	0,6	0,2	-	1,4	100 %
28	Terpinolen	0,4	0,1	-	1,1	100 %
34	6-Methyl-5-hepten-1-on	0,3	Sp.	-	0,7	100 %
35	1-Octen-3-yl-acetat	0,2	Sp.	-	0,6	97 %
40	1-Octen-3-ol	0,2	Sp.	-	0,4	82 %
43	(E)-Sabinenhydrat	0,6	Sp.	-	1,7	82 %
51	Campher	0,1	Sp.	-	0,6	72 %
52	$\alpha$ -Gurjunen	0,5	Sp.	-	1,7	98 %
56	Linalool	1,4	0,6	-	2,3	100 %
57	Isopinocampchon	0,4	0,2	-	0,6	80 %
58	(Z)-Sabinenhydrat	0,4	0,1	-	1,1	100 %
59	Linalylacetat	0,1	0,1	-	0,4	60 %
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,2	0,1	-	0,4	100 %
<b>64</b>	<b>Bornylacetat</b>	<b>5,0</b>	<b>1,6</b>	-	<b>12,9</b>	<b>100 %</b>
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,3	Sp.	-	1,3	98 %
68	$\beta$ -Caryophyllen	2,9	0,3	-	6,8	100 %
69	$\alpha$ -Maalien	0,2	0,1	-	0,8	52 %
73	Aromadendren	1,3	0,1	-	3,3	93 %
74	Terpinen-4-ol	0,9	0,3	-	1,8	98 %
75	Selina-5,11-dien	0,2	Sp.	-	0,5	72 %
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,2	0,1	-	0,4	98 %
80	Cadina-3,5-dien	0,1	0,1	-	0,2	48 %
81	Alloaromadendren	0,2	0,1	-	0,4	98 %
82	Spirolepechinen	1,6	0,7	-	3,3	55 %
84	(Z)-Verbenol	0,2	0,1	-	0,4	45 %
85	(E)-Pinocarveol	0,3	0,1	-	0,4	53 %
88	$\alpha$ -Humulen	0,2	0,1	-	0,4	95 %
90	$\delta$ -Terpineol	0,2	0,1	-	0,3	25 %
92	(E)-Verbenol	0,5	Sp.	-	1,1	100 %
94	$\gamma$ -Muurolen	0,2	0,1	-	0,5	55 %
97	Leden	0,4	Sp.	-	1,5	95 %
99	$\alpha$ -Terpineol	0,3	0,1	-	0,7	63 %

Fortsetzung: Tabelle 11

Nr.	Komponente	MW	Schwankungsbreite			Häufigkeit
-----	------------	----	-------------------	--	--	------------

Nr.	Komponente	MW	Schwankungsbreite			Häufigkeit
102	Borneol	11,6	5,6	-	16,8	100 %
105	Eremophilen	0,6	0,1	-	1,5	50 %
107	Valencen	0,4	0,1	-	0,8	30 %
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	3,6	0,3	-	11,8	100 %
111	$\alpha$ -Muurolen	0,4	0,2	-	0,8	25 %
114	Bicylogermacren	0,2	0,1	-	0,6	80 %
<b>116</b>	<b>Premnaspirodien</b>	<b>8,7</b>	<b>3,7</b>	-	<b>17,0</b>	<b>55 %</b>
117	(E,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,4	0,1	-	1,4	63 %
118	(E)-Piperitol	0,1	0,1	-	0,2	50 %
119	$\delta$ -Cadinen	0,2	Sp.	-	0,7	78 %
120	$\gamma$ -Cadinen	0,4	Sp.	-	1,4	78 %
124	Camphenol	0,3	0,1	-	0,4	58 %
128	Myrtenol	0,2	0,1	-	0,3	50 %
131	Calamenen	0,1	Sp.	-	0,4	35 %
132	Nerylaceton	0,2	0,1	-	0,4	97 %
<b>138</b>	<b>Palustrol</b>	<b>16,3</b>	<b>0,1</b>	-	<b>28,1</b>	<b>58 %</b>
143	Caryophyllenoxid	0,7	Sp.	-	1,5	98 %
147	Maaliol	0,2	0,1	-	0,5	42 %
148	Sesquiterpenalkohol	0,1	Sp.	-	0,3	50 %
149	Ledol	2,3	0,2	-	3,9	55 %
152	Humulenepoxid	0,1	Sp.	-	0,1	23 %
153	Cubenol	1,2	0,2	-	2,7	45 %
155	Globulol	0,3	0,1	-	0,5	80 %
157	Viridiflorol	0,4	0,1	-	7,5	47 %
160	Rosifoliol	0,2	0,1	-	0,3	55 %
164	Spathulenol	0,6	0,1	-	2,0	100 %
168	$\gamma$ -Eudesmol	0,4	0,2	-	1,8	47 %
169	T-Cadinol	3,9	Sp.	-	9,8	50 %
171	Sesquiterpenalkohol	0,4	0,1	-	1,1	53 %
173	Sesquiterpenalkohol	0,2	Sp.	-	0,7	53 %
178	$\alpha$ -Eudesmol	0,8	0,1	-	4,4	98 %
181	$\beta$ -Eudesmol	0,6	Sp.	-	2,8	95 %
194	(2E,6E)-Farnesol	0,2	0,1	-	0,8	100 %
195	Sesquiterpenalkohol	0,2	Sp.	-	0,5	87 %

Sp. = Spur = 0,01-0,05 %

### 1.5.2 Variation der Zusammensetzung

Im Verlauf der gaschromatographischen Untersuchungen der ätherischen Öle der Einzelpflanzen wurde deutlich, daß die Zusammensetzung der Öle erheblich variierte. Um das Phänomen unter Berücksichtigung jeder individuellen Pflanze zu beschreiben, mußten alle quantitativen Daten jeder Komponente (Tabelle 32, S. 187) untereinander verglichen werden. Dies waren bei *L. salviaefolia* 60 Öle mit je 81 Komponenten, also 5400 Einzeldaten. Durch visuelles Betrachten der Tabellen läßt sich diese Datenmenge nicht mehr objektiv erfassen. Automatisch betrachtet man nur Hauptkomponenten, die Variationen der Nebenkomponekte werden nicht mehr wahrgenommen. Damit bleibt die Betrachtung subjektiv. Heute stehen uns rechnergestützte statistische Methoden zur Verfügung, die einen simultanen Vergleich vieler Einzelproben von Vielkomponentengemischen wie z.B. ätherischen Ölen erlauben. Im folgenden sollen trotzdem beide Wege dargestellt werden, die zur einer Definition von Chemotypen führen können, um die Vorteile einer rechnergestützten Methode herauszuarbeiten.

#### 1.5.2.a Subjektive Beurteilung der Variation

Zur Einteilung der ätherischen Öle von *L. salviaefolia* wird zunächst Tabelle 11 (S. 77) zugrunde gelegt. Dabei finden nur die Komponenten besondere Beachtung, die sowohl mit einer hohen Schwankungsbreite und als auch in nicht allen untersuchten Pflanzen vorkommen.

Diese beiden Voraussetzungen treffen im wesentlichen für drei Komponenten zu. Der Sesquiterpenkohlenwasserstoff Premnaspirodien (116), kommt nur in 33 von 60 untersuchten Ölen in einer Konzentration von 3,7 – 17,0% vor. In allen übrigen ätherischen Ölen von *L. salviaefolia* kommt Premnaspirodien nicht vor.

Eine weitere Komponente mit hoher Schwankungsbreite ist Palustrol. Der Sesquiterpenalkohol mit einem Vorkommen in 58% aller Proben und einer Schwankungsbreite von 0,1 – 28,1% erreicht einen relativ hohen Mittelwert innerhalb dieser Proben von 16,3 %. Die Rohdaten der Einzelöle zeigen, daß Palustrol tatsächlich nur in drei (PC-1, PC-2 und LT-5) von 35 Ölen gering konzentriert vorkommt. In den übrigen 32 Ölen kommt es in einer Konzentration von 7,9 – 28,1% also als Hauptkomponente vor. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß Palustrol in den meisten Ölen nur dann vorkommt, wenn Premnaspirodien fehlt. Ausnahmen von dieser Regel bilden die Proben 13, LT-5, LT-6, VC-2, VC-4 und VC-5 in denen Palustrol und Premnaspirodien nebeneinander vorkommen.

(169) ist die dritte Komponente, die eine hohe Schwankungsbreite (Sp. – 9,8%) und

dabei nur ein Vorkommen in 50 % der Pflanzen zu verzeichnen hat. Der Mittelwert von T-Cadinol in den 30 Pflanzen beträgt 3,9%.

Zwei Komponenten, die zwar in allen Proben vertreten sind, aber eine besonders auffällige Schwankungsbreite besitzen sind  $\Delta^3$ -Caren und  $\beta$ -Phellandren.  $\Delta^3$ -Caren kommt in den Proben VC-1 bis VC-4 in hohen Konzentrationen vor (MW=15,4%). In allen übrigen Ölen ist es nur mäßig vertreten.  $\beta$ -Phellandren kommt in allen Ölen mit Ausnahme von VC-1 – VC-5 ( $\beta$ -Phellandren 1,0 – 5,1 %) hoch konzentriert vor.

Als letztes soll noch Borneol angesprochen werden, das in allen Ölen recht hoch konzentriert (MW=11,6) und mit einer moderaten Schwankungsbreite vorkommt.

Unter Einbeziehung der Rohdaten der Einzelpflanzen ergibt sich als eine Gliederung in Chemotypen (s. Tabelle 12). Den reinsten Chemotyp bildet der Premnaspirodien-Typ, dem 27 Pflanzen zugeordnet werden können. Genauso häufig ist der Palustrol-Typ mit 27 Pflanzen. Er schließt auch die Proben 13 und LT-6 mit ein, obwohl sie zusätzlich 5,3 % bzw. 3,7 % Premnaspirodien enthalten. Als dritter Chemotyp kommt der  $\Delta^3$ -Caren-Typ vor. Auch hier sind die beiden Proben einbezogen worden, die neben  $\Delta^3$ -Caren und Palustrol noch Premnaspirodien enthalten.

Tabelle 12: Chemotypen von *L. salviaefolia* nach subjektiver Gruppenbildung aufgrund der Hauptkomponenten

Chemotyp	charakterisierende Hauptkomponenten	Anzahl der Pflanzen
I	Palustrol	27 (45%)
II	Premnaspirodien	27 (45%)
III	$\Delta^3$ -Caren, Palustrol	4 (7%)
		$\Sigma$ 58 (97%)

Zwei Proben sind keinem von den genannten Chemotypen zuzuordnen. VC-5 fällt als Einzelprobe heraus, da Palustrol und Premnaspirodien in gleichen Konzentrationen, aber kaum  $\Delta^3$ -Caren enthalten ist. Probe LT-5 enthält zwar 6,2 % Premnaspirodien und 0,8 % Palustrol aber kein T-Cadinol, was sonst sowohl Typ I als auch Typ II auszeichnet.

### 1.5.2.b Multivariate statistische Analysemethoden (MSA)

Das Datenmaterial der venezolanischen Population von *L. salviaefolia* wurde mit Hilfe der multivariaten statistischen Analyse (MSA) untersucht. Unter MSA versteht man den simultanen Vergleich von Elementen einer Objektmenge, wobei die 60 untersuchten ätherischen Öle, also die Objekte, mathematisch Fälle darstellen. Ihre Merkmale sind die Ölkomponenten; sie werden mathematisch als Variablen bezeichnet.

Die Methodik der Analyse für ätherische Öle wurde ausführlich von BISCHOF-DEICHIK (1997) beschrieben. Weitere allgemeine Einführungen in die MSA finden sich bei BACKHAUS (1994) sowie BROSIUS & BROSIUS (1995). BISCHOF-DEICHIK wendet vor der gruppenbildenden Clusteranalyse eine **Faktorenanalyse** an, um ein statistisch brauchbares Verhältnis von Variablen zu Fällen zu erhalten. Dabei werden korrelierte Variablen zu Faktoren zusammengefaßt und dann mit den Faktoren statt mit den Variablen weiter gerechnet. Dieses Verfahren ist in der vorliegenden Arbeit auch angewendet worden, stellte sich aber für eine Variablenreduktion als ungeeignet heraus, da sich ein Großteil der Variablen in den ersten drei Faktoren wiederfand. Dies hätte zu hohe Informationsverluste für die Clusteranalyse zur Folge gehabt, was sich von der Tatsache ableiten läßt, daß die ersten drei Faktoren schon eine Varianzerklärung von 64,5 % erreichten. Da das vorliegende Datenmaterial (81 Variablen und 60 Fälle) aber eine Reduktion der Variablen erforderte, um eine Clusteranalyse sinnvoll durchführen zu können, wurden solche Komponenten (Variablen) aus der Analyse herausgenommen, deren Mittelwert 0,5 % nicht überstieg und deren Schwankungsbreite nicht mehr als 1,4 % (absolut) betrug. So konnte das Verhältnis von Variablen zu Fällen auf 38 : 60 optimiert werden. Die Variablen die in die weiteren Berechnungen eingegangen sind finden sich in der folgenden Syntax der SPSS Analyse.

```
-> PROXIMITIES
-> a_eudesm a_gurjun a_phella a_pinen a_terpin a_thujen aromaden b_caryop
-> b_eudesm b_gurjun b_phella b_pinen borneol bornylac camphen
-> caryoxid cineol cubenol d_3_care eremophi g_cadine g_terpin ledol
-> limonen linalool myrcen p_mentha palustro premnasp sabinen spathule
-> spirolep t_cadino terpinen t_sabine valencen viridifl z_e_a_fa
-> /MATRIX OUT ('C:\WINDOWS\TEMP\spssclus.tmp')
-> /VIEW=CASE
-> /MEASURE=SEUCLID
-> /PRINT NONE
-> /ID=probe
-> /STANDARDIZE=VARIABLE Z .
```

Unter einer **Clusteranalyse** versteht man gruppenbildende Verfahren mit unterschiedlichen Fusionierungsalgorithmen. Unter den verschiedenen Verfahren und Algorithmen kamen in dieser Arbeit nur hierarchisch agglomerative Verfahren, wie das Single-Linkage, Average-Linkage und das Ward Verfahren zur Anwendung. Diese haben den Vorteil, daß sie eine Analyse nicht mit einer vorgegebenen Startpartition (partitionierende Verfahren) beginnen, sondern die Fälle aus der Grundge-

samtheit auf der objektiven Basis der Ähnlichkeit (Ähnlichkeits- oder Distanzmaß) clustern. Die Homogenität der Cluster nimmt mit fortschreitender Zusammenfassung in übergeordnete Cluster ab (agglomerative Verfahren). Damit erhält man verhältnismäßig eindeutige Ergebnisse, weswegen die hierarchisch agglomerativen Verfahren am häufigsten verwendet werden. Die Ergebnisse der Clusteranalyse werden graphisch durch Dendrogramme oder Eiszapfendiagramme veranschaulicht. Wegen der besseren Interpretierbarkeit wurden in dieser Arbeit nur Dendrogramme abgebildet.

Um „Ausreißer“ in der Datenmatrix aufzudecken, wurde als erstes Verfahren der Clusteranalyse das **Single-Linkage** oder Nearest-Neighbour Verfahren verwendet. Als kontrahierendes Verfahren innerhalb der agglomerativen Verfahren bildet es zunächst wenige große Gruppen aus den Objekten, die dann vielen kleinen gegenübergestellt werden. Aufgrund dieser Art von Fusionierungseigenschaft neigt das Verfahren zur Kettenbildung (BISCHOF-DEICHIK, 1997 und SCHMIDT, 1998). Im Dendrogramm werden also „Ausreißer“ aus der Datenmatrix an das Ende des Dendrogramms angehängt und so erkennbar. Aufgrund ihrer starken Unterschiede zu den übrigen Fällen können sie das Ergebnis der Clusteranalyse verzerren und sollten deshalb aus der Datenmatrix ausgeschlossen werden. „Ausreißer“ dürfen allerdings aus der anschließenden Interpretation des Datenmaterials nicht ausgeschlossen werden, da sie auch weitere Gruppen oder Typen darstellen können. Natürlich könnten auch Verfälschungen oder Fehler bei der Probenaufbereitung zu Ausreißern führen. Dies konnte aber bei der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden.

Insgesamt wurden drei Dendrogramme mit dem Single-Linkage Verfahren erstellt. Unter Verwendung der Ähnlichkeitsmaße Pearson und Kosinus wurde kein Ausreißer detektiert. Setzt man allerdings das Distanzmaß der Quadrierten Euklidischen Distanz ein (Dendrogramm nicht dargestellt), so erweisen sich zwei Öle, nämlich Probe 9 und VC-5, als Ausreißer. Sie wurden aus der weiteren Clusteranalyse eliminiert.

Als gruppenbildendes Verfahren wurde im folgenden das **Ward** und das **Average-Linkage** Verfahren angewendet. Das **Ward** Verfahren findet am ehesten die richtige (= natürliche) Gruppierung der Objekte, wie umfangreiche Untersuchungen von BERG (1981) zeigten. Für dieses Verfahren können als Proximitätsmaße nur Distanzmaße verwendet werden. In dieser Arbeit kam die Quadrierte Euklidische Distanz zur Anwendung.

Beim **Average-Linkage** Verfahren, auch als „Linkage zwischen den Gruppen“ bezeichnet, können im Gegensatz zum Ward-Verfahren als Proximitätsmaße auch

Ähnlichkeitsmaße wie Pearson oder Kosinus verwendet werden. Diese eignen sich besonders gut für die Erkennung von Inhaltsstoffmustern, hier Ätherisch-Öl-Muster (BISCHOF-DEICHNIK, 1997). Da dieses Verfahren aber zu der gleichen Gruppenbildung wie das Ward Verfahren geführt hat, ist das entsprechende Dendrogramm nicht abgebildet.

Die Ergebnisse der Anwendung des Ward Verfahrens auf die Rohdaten der ätherischen Öle der Einzelpflanzen von *L. salviaefolia* zeigt das Dendrogramm in Abbildung 44. In der äußeren linken Spalte sind die Probenbezeichnungen der ätherischen Öle eingetragen. Die Zuordnung zu Standorten und Erntezeitpunkten sind in Tabelle 6 im Kapitel B1.2 gegeben. Das eigentliche Dendrogramm zeigt die „Verwandtschaftsbeziehungen“ zwischen den Einzelpflanzen. In diese Graphik wurden auch die Nummern der Cluster (1, 2, 3) eingetragen, die in Tabelle 13 näher beschrieben werden. Die Skala „Rescaled Distance Cluster Combine“ stellt eine Normierung des Heterogenitätsmaßes auf 0 bis 25 dar, so daß der letzte Fusionierungsschritt einer normierten Heterogenität von 25 entspricht.

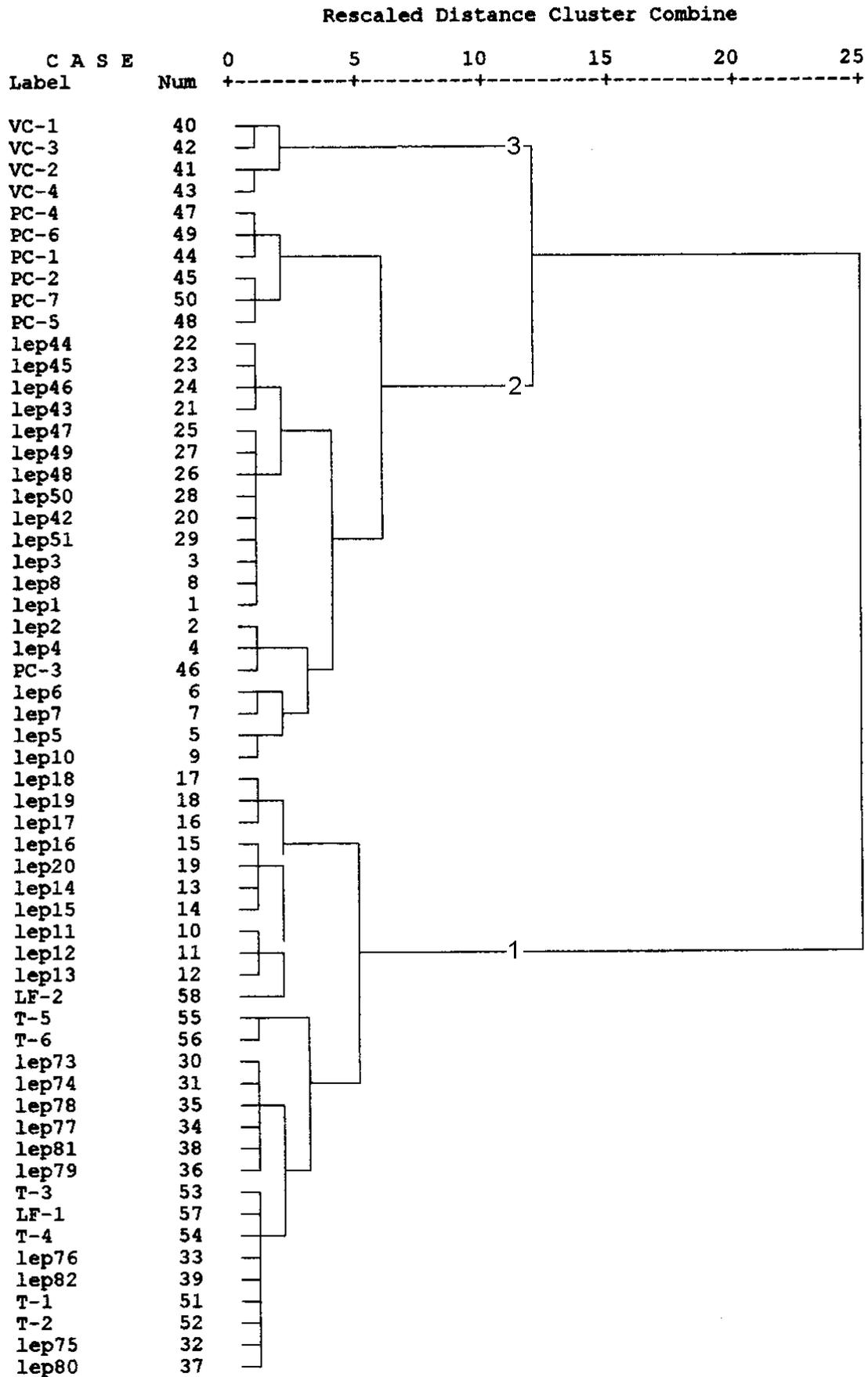


Abbildung 44: Dendrogramm der Clusteranalyse, *L. salviaefolia*, Ward Verfahren

*Bestimmung der Anzahl der Gruppen*

Rein visuell ist im **Dendrogramm** eine Aufspaltung der Objekte in zwei große Cluster zu erkennen. Dieser letzte Fusionierungsschritt ist für die Interpretation des Dendrogramms unerheblich, da immer zwei Gruppen verbleiben, die in einem letzten Schritt fusionieren. Für die Interpretation wichtig sind die Ebenen der davorliegenden Fusionierungsschritte. Auf der Ebene der normierten Heterogenität von 12 liegt der vorletzte Fusionierungsschritt. Alle Fusionierungsschritte davor liegen auf einem so niedrigen Niveau, daß sich eine Gruppierung in mehr als drei Cluster nicht rechtfertigen läßt.

Noch deutlicher wird dies, wenn man ein mathematisches Kriterium, das **Elbow-Kriterium**, bei der Bestimmung der Clusterzahl zu Rate zieht. Es lenkt die Aufmerksamkeit auf den Heterogenitätszuwachs von einem Fusionierungsschritt zum nächsten. Zur Verdeutlichung eines „Sprungs“ im Heterogenitätsmaß, trägt man die Zahlenwerte jedes Fusionierungsschritts gegen die Anzahl der möglichen Cluster in einem Diagramm auf. Hier stellt die Fehlerquadratsumme (Quadrierte Euklidische Distanz) das Heterogenitätsmaß des Ward Verfahrens dar. Die Werte sind in Abbildung 45 im Ausschnitt graphisch dargestellt.

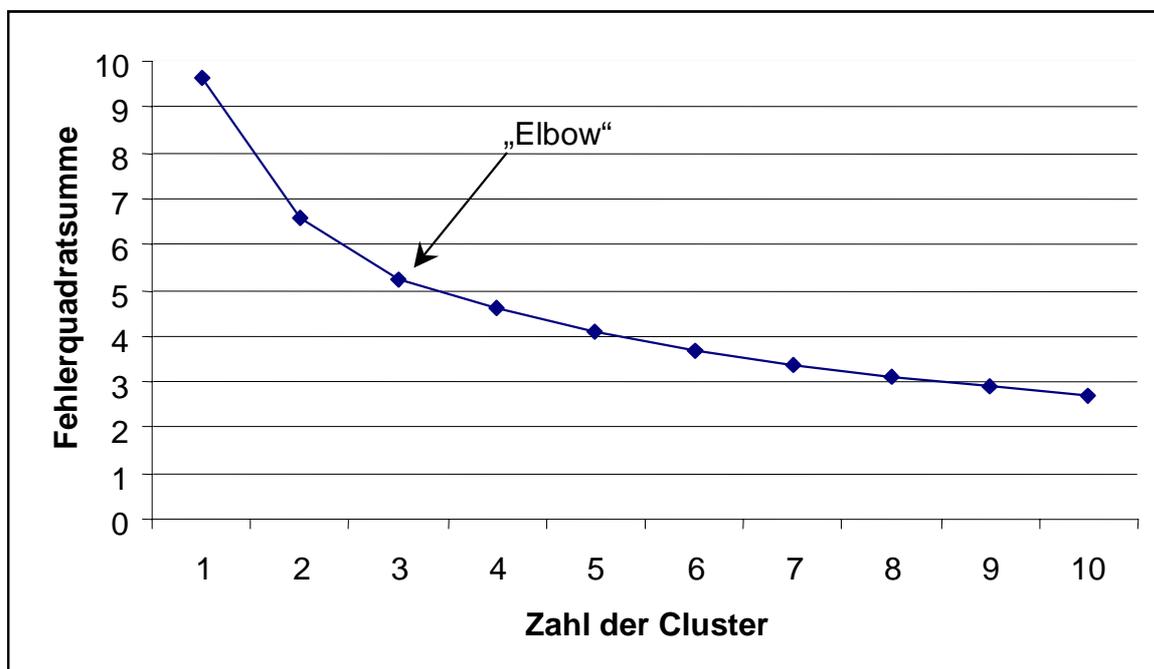


Abbildung 45: Ausschnitt aus dem Elbow Kriterium des Ward-Verfahrens

Auch bei der Beurteilung des Elbows oder „Sprungs“ im Diagramms ist zu beachten, daß beim Übergang von der Zwei- zur Ein-Cluster-Lösung natürlicherweise immer ein relativ großer Heterogenitätssprung zu verzeichnen ist (BACKHAUS, 1996). Dieser Sprung darf also nicht überbewertet werden. In Abbildung 45 ist ein weiterer deut-

licher Elbow zwischen der Drei- zur Zwei-Cluster-Lösung zu beobachten. Dieser Sprung wird auch durch das Elbow-Kriterium aus dem Average-Linkage Verfahren (Heterogenitätsmaß: Pearson) bestätigt (Abbildung 46).

Somit unterstützt also auch das mathematische Verfahren die Einteilung der Proben in drei Cluster.

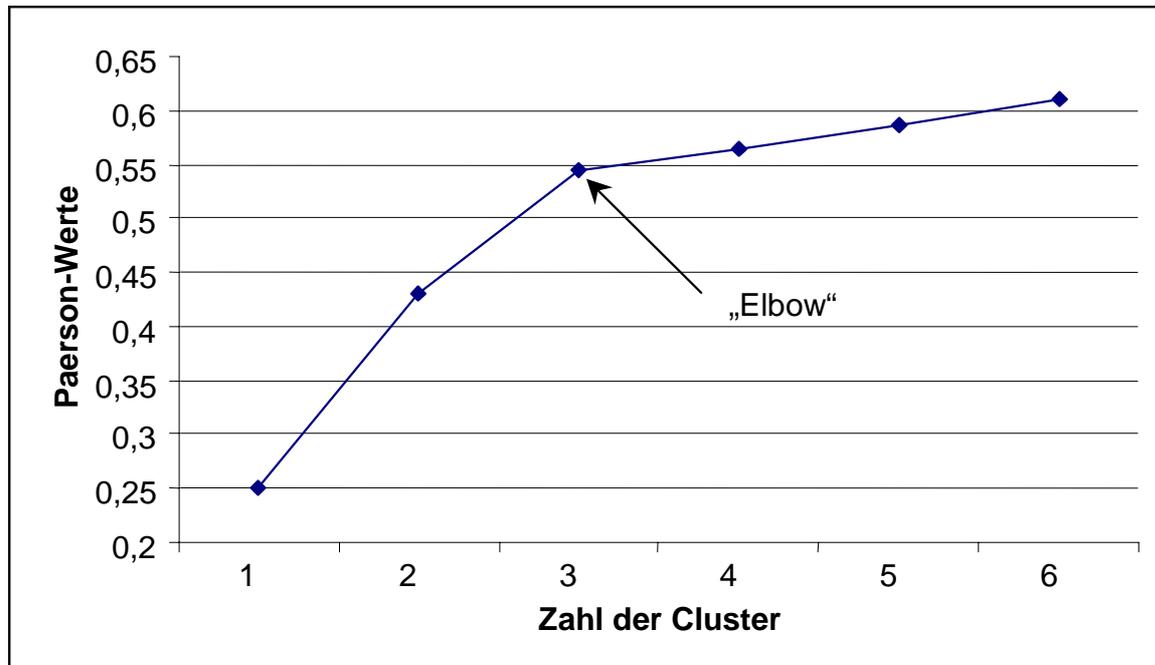


Abbildung 46: Elbow-Kriterium beim Average-Linkage Verfahren

### Charakterisierung der Cluster

Die clusterdiskriminierenden Komponenten werden durch einen Mittelwertevergleich ermittelt. Er gelingt durch die Berechnung der t-Werte jeder einzelnen Variablen für jedes Cluster. Die Berechnung der t-Werte erfolgt nach folgender Formel.

$$t = \frac{M \bar{W}_{v,c} - M \bar{W}_c}{S_v}$$

$M \bar{W}_{v,c}$  = Mittelwert der Variablen v über alle Fälle im Cluster c

$M \bar{W}_c$  = Mittelwert der Variablen v in der Erhebungsgesamtheit

$S_v$  = Standardabweichung der Variablen v

Mit t-Werten kann leicht ein Vergleich der Präsenz einer Variablen innerhalb der Cluster erfolgen. Positive t-Werte zeigen an, daß eine Variable in der betrachteten

Gruppe im Vergleich zur Erhebungsgesamtheit überrepräsentiert ist. Negative t-Werte zeigen an, daß eine Variable in dem betrachteten Cluster im Vergleich zur Erhebungsgesamtheit unterrepräsentiert ist. Variablen bzw. Komponenten mit einem hohen positiven t-Wert werden in Tabelle 13 als clustercharakterisierende Komponenten dem jeweiligen Cluster zugeordnet.

Tabelle 13: Clustercharakterisierende Komponenten, Ward und Average-Linkage Verfahren, *L. salviaefolia*

Cluster	<b>clustercharakterisierende Komponenten</b> Reihenfolge nach der Größe der t-Werte	Anzahl der Öle
1	Palustrol, Ledol, $\alpha$ -Eudesmol, $\beta$ -Eudesmol	28
2	$\alpha$ -Pinen, Premnaspriodien, Spirolepechinen, Terpinen-4-ol	26
3	$\Delta^3$ -Caren, $\gamma$ -Cadinen, T-Cadinol, Cubenol, Spathulenol	4
		$\Sigma$ 58

Um die Unterschiede der Cluster bildlich darzustellen, wurden in Abbildung 47, alle clustercharakterisierenden Komponenten mit ihren prozentualen Mittelwerten innerhalb jedes Clusters vergleichend dargestellt. Die Abbildung läßt die Unterschiede zwischen den Clustern „quantitativ“ erkennen. Neben dem am stärksten clusterdiskriminierenden Palustrol sind also auch noch die Komponenten Ledol,  $\alpha$ -Eudesmol und  $\beta$ -Eudesmol für die Abtrennung des Clusters 1 entscheidend. Für Cluster 2 hat Premnaspriodien die zweitgrößte Trennkraft. Daneben gelten weitere Inhaltsstoffe wie  $\alpha$ -Pinen, Spirolepechinen und Terpinen-4-ol aufgrund ihrer t-Werte als clustercharakterisierend.  $\alpha$ -Pinen hat sogar den höchsten t-Wert, ist damit also die am stärksten trennende Komponente. Cluster 3 wird deutlich durch  $\Delta^3$ -Caren charakterisiert.  $\gamma$ -Cadinen, T-Cadinol, Cubenol und Spathulenol sind weitere charakterisierenden Komponenten für Cluster 3.

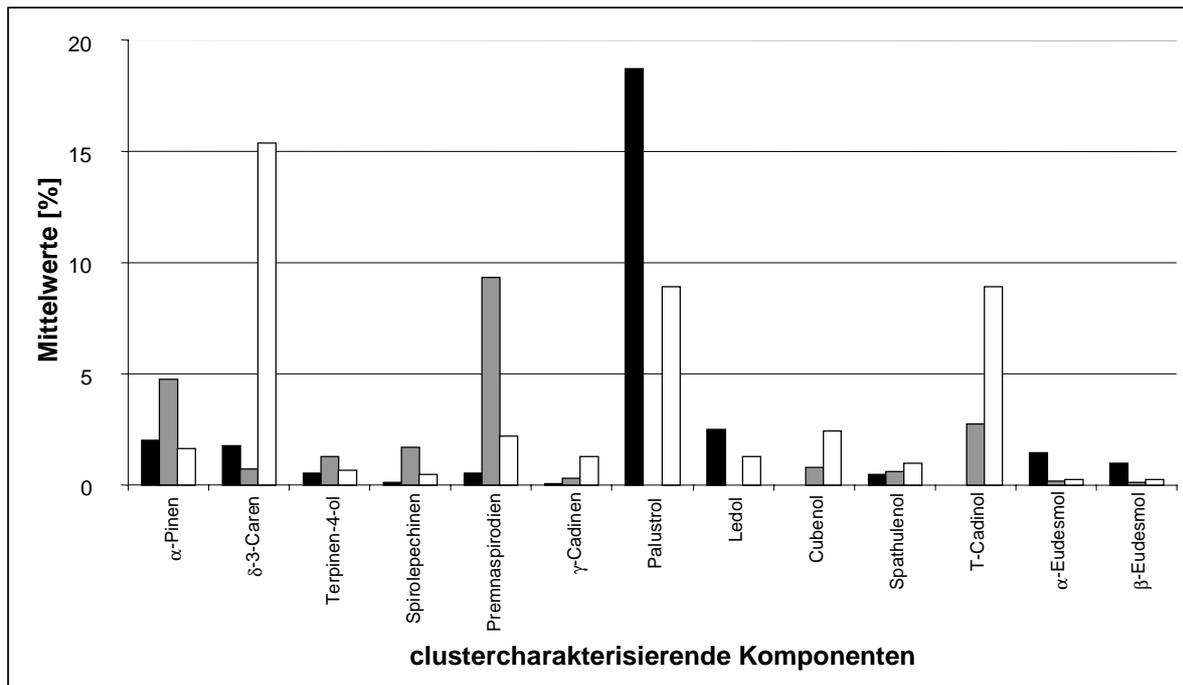


Abbildung 47: Mittelwerte der charakterisierenden Komponenten der Cluster 1 (schwarz), Cluster 2 (grau) und Cluster 3 (weiß), Ward und Average-Linkage Verfahren, *L. salviaefolia*

#### Beurteilung von „Ausreißern“

Das Single-Linkage Verfahren hatte zu Beginn der MSA zwei Ausreißer in der Datenmatrix entdeckt. Diese wurden folgerichtig aus der weiteren Clusteranalyse ausgeschlossen, müssen aber danach logisch in die bestehenden Cluster eingeordnet werden.

Probe 9 lässt sich problemlos in Cluster 2 einordnen. Es enthält alle charakterisierenden Komponenten in ähnlichen Konzentration wie die übrigen Öle des Clusters. Zusätzlich enthält es aber einen beachtlichen Gehalt an Viridiflorol, was es statistisch als Ausreißer erscheinen lässt. Da alle übrigen Öle des Clusters 2 Viridiflorol, wenn auch in geringerer Konzentration enthalten, soll dies nicht zum Ausschluß aus dem Cluster führen.

Einen besonderen Fall stellt Probe VC-5 dar. Aufgrund seines Ölmusters müßte es dem Cluster 3 zugeordnet werden. Es wird als Ausreißer detektiert, weil  $\Delta^3$ -Caren als die am stärksten clustercharakterisierende Komponente des Clusters 3 in wesentlich niedrigerer Konzentration enthalten ist als in den übrigen Proben des Clusters. Dagegen kommt  $\alpha$ -Thujen fast umgekehrt proportional erhöht dazu vor. Mit 7,8% liegt es weit über dem Mittelwert aller übrigen Öle des Clusters 3 (2,2%). Berechnet

man die t-Werte für VC-5 allein, so zeigt sich, daß zwar  $\alpha$ -Thujen und auch Sabinen die Probe charakterisieren, daß jedoch daneben auch alle clustercharakterisierenden Komponenten des Clusters 3 (Ausnahme:  $\Delta^3$ -Caren) hohe t-Werte aufweisen. Wegen dieser Übereinstimmung soll Probe VC-5 dem Cluster 3 zugeordnet werden.

Überprüft man die zuvor diskutierten Ergebnisse, indem man die Clusteranalyse noch einmal inklusive der Ausreißer rechnet, ergibt sich ebenfalls ein Drei-Cluster-Modell, in dem die Ausreißer in der oben beschriebenen Weise zugeordnet werden (Dendrogramm nicht abgebildet).

### 1.5.2.C Definition der Chemotypen von *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL.

Interessanterweise kommt man mit beiden gruppenbildenden Verfahren, also sowohl mit der subjektiven Beurteilung als auch unter Anwendung der MSA, zu der gleichen Anzahl von Gruppen, die im folgenden als **Chemotypen** bezeichnet werden. Im Ergebnis können also bei *L. salviaefolia* drei Chemotypen nach Analyse der ätherischen Öle der Einzelpflanzen definiert werden. Die Komponenten, die zur Definition des Chemotyps geführt haben sind in Tabelle 14 aufgeführt. Hervorgehoben sind solche Komponenten, die sowohl durch ihre t-Werte als clustercharakterisierend gelten als auch gleichzeitig Hauptkomponenten (Mittelwert >9%) der Öle sind. Diese Komponenten sollen aufgrund ihrer „zweifachen Wertigkeit“ für die Chemotypen namensgebend sein. So können wir von einem **Palustrol-Typ**, einem **Premnspiroidien-Typ** und einem  **$\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ** sprechen.

In die drei Chemotypen sind nun alle „Ausreißer“ eingeordnet worden (vgl. B1.5.2.b). Die in Tabelle 14 erfolgte Zuordnung des subjektiv als Ausreißer erkannten Öls der Probe LT-5 zum Palustrol-Typ ist bisher noch nicht kommentiert worden. Erstaunlicherweise hatte das statistische Verfahren diese Probe nicht als Ausreißer erkannt. Im Dendrogramm (Abbildung 44) erkennt man jedoch, daß ihr auch in der Clusteranalyse eine exponierte Stellung eingeräumt wird. Dies erklärt sich durch die Tatsache, daß neben Palustrol auch Premnspiroidien enthalten ist, was letztlich auch für Probe LT-4 gilt (vgl. B1.5.2.a). Ausschlaggebend ist bei Probe LT-5, daß das ätherische Öl nur sehr geringe Konzentrationen Palustrol enthält (0,8%) und so eventuell dem Chemotyp II zugeordnet werden könnte. Da es aber im Gegensatz zu den Ölen des Chemotyps II überhaupt Palustrol enthält und zudem noch die für den Chemotyp II clustercharakterisierenden Komponenten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eudesmol, erkennt die MSA diese Probe nicht als Ausreißer. Dies ist ein weiteres Zeichen dafür, daß nicht so sehr die Konzentration, als eigentlich die Präsenz einer Substanz als solche maßgebend für ihre Trennkraft ist.

Tabelle 14: Chemotypen von *L. salviaefolia*, Venezuela

Chemotyp	charakterisierende Komponenten	Hauptkomponenten >9%	Anzahl der Öle
I	<b>Palustrol</b> , Ledol, $\alpha$ -Eudesmol, $\beta$ -Eudesmol	<b>Palustrol</b> , $\beta$ -Phellandren, Borneol	28 (47%)
II	$\alpha$ -Pinen, <b>Premnaspirodien</b> , Spirolepechinen, Terpinen-4-ol	$\beta$ -Phellandren, Borneol, <b>Premnaspirodien</b>	27 (45%)
III	$\Delta^3$ - <b>Caren</b> , $\gamma$ -Cadinen, <b>T-Cadinol</b> , Cubenol, Spathulenol	$\Delta^3$ - <b>Caren</b> , Palustrol, <b>T-Cadinol</b>	5 (8%)
$\Sigma$			60 (100%)

Beide gruppenbildenden Verfahren führen also letztlich zu einem identischen Ergebnis. Im folgenden sollen Vor- und Nachteile beider Verfahren erläutert werden. Die Multivariate Statistische Analyse wurde hier an zweiter Stelle angewendet. Diesem sehr praktikablen und schnellen Rechenverfahren gingen umfangreiche und zeitlich aufwendige „subjektive“ Betrachtungen der Rohdaten voraus mit denen kaum ein Überblick über alle 5400 Einzeldaten gewonnen werden konnte. Die Betrachtung der Daten beschränkt sich dabei automatisch auf die Hauptkomponenten der ätherischen Öle. Die Vorteile der MSA liegen jedoch in der Möglichkeit, jede Komponente mit jeder in jedem Öl simultan und in Sekundenschnelle zu vergleichen. Außerdem werden dabei sinnvollerweise auch geringer konzentrierte Substanzen in den Vergleich eingeschlossen, da sie ganz offensichtlich auch clustercharakterisierende Eigenschaften haben. Natürlich können auch die aus der MSA gewonnenen Ergebnisse nicht unkritisch hingenommen werden, sondern müssen subjektiv auf ihre Plausibilität geprüft werden. Auch verschiedene Rechenalgorithmen (Ward, Average Linkage) müssen das Ergebnis erhärten. Wird die Anzahl von Fällen, also von Ölproben noch größer wie z.B. bei Bischof-Dechnik (1997) und Schmidt (1998), kann man die Beurteilung der Rohdaten schließlich nicht mehr ohne diese rechnergestützten Auswertemethoden leisten.

### 1.5.2.d Geographische Verteilung der Chemotypen

Die Verbreitung der Chemotypen über das Sammelgebiet A (Staat Mérida, Venezuela) ist in Abbildung 48 wiedergegeben. In Tabelle 15 sind die Standorte von *L. salviaefolia* und die Probenbezeichnungen mit den dazugehörigen Erntezeitpunkten den drei Chemotypen zugeordnet. Auffällig ist, daß die drei Chemotypen isoliert vorkommen, also keine Durchmischung der Chemotypen stattfindet.

Der Premnaspirodien-Typ konnte reproduzierbar in den Jahren 1996, 1997 und 1998 mit insgesamt 27 Proben an Standort A (Paramos de la Culata) gesammelt werden. An zwei Standorten (B und G), die nur einige Kilometer entfernt voneinander liegen, kommt der Palustrol-Typ vor. An Standort B (Las Tapias) wurden an drei Erntezeitpunkten insgesamt 26 Proben gesammelt. Zwei Proben des Palustrol-Typs wurden 1998 an Standort G (Los Frailes) geerntet. Der dritte Chemotyp,  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ, wurde erstmals im Jahr 1998 an Standort F (Valle de la Culata) mit insgesamt 5 Proben gesammelt.

Bei der Interpretation von Abbildung 48 muß die Information mit eingeschlossen werden, daß jeder Standort an einem anderen Höhenzug lokalisiert ist. Nur die Standorte B und G sind in einem Talabschnitt zu finden.

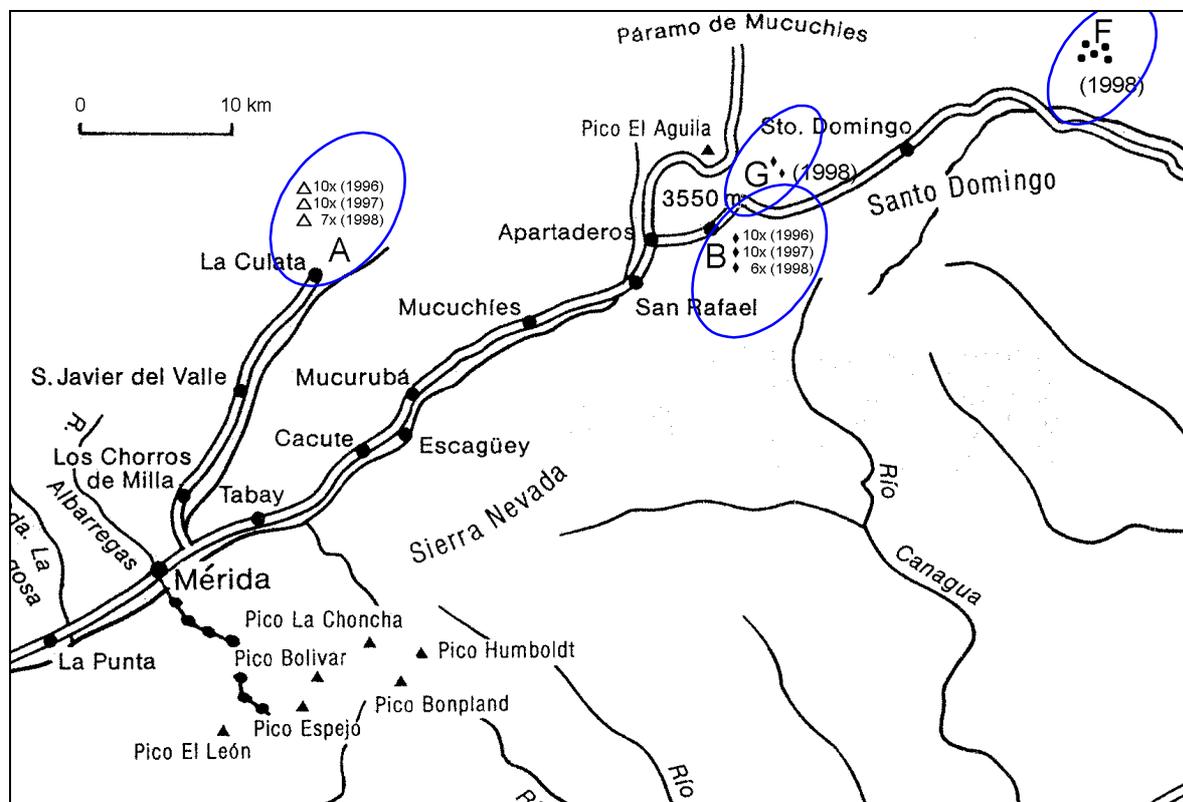


Abbildung 48: Verbreitung der Chemotypen von *L. salviaefolia* in Venezuela ( $\Delta$ = Premnaspirodien-Typ,  $\blacklozenge$ = Palustrol-Typ,  $\bullet$ =  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ)

Tabelle 15: Zuordnung der Standorte und Proben von *L. salviaefolia* zu den Chemotypen

Standort	Höhe [m]	Chemotyp	Probe	Ernte-jahr	Anzahl der Pflanzen
Las Tapias (B)	3000	<b>Palustrol-Typ</b>	11 bis 20	1996	10
			73 bis 82	1997	10
			LT-1 bis LT-6	1998	6
Los Frailes (G)	3000		LF-1 bis LF-2	1998	2
Paramos de la Culata (A)	3100	<b>Premnapirodien-Typ</b>	1 bis 10	1996	10
			42 bis 51	1997	10
			PC-1 bis PC-7	1998	7
Valle de la Culata (F)	3550	<b><math>\Delta^3</math>-Caren/T-Cadinol-Typ</b>	VC-1 bis VC-5	1998	5

### 1.5.3 Physikalische und chemische Charakterisierung der Chemotypen

Um eine physikalische Charakterisierung der ätherischen Öle vornehmen zu können, mußten einige repräsentative Öle von Einzelpflanzen vereinigt werden. So stand letztlich die für solche Untersuchungen notwendige Menge von ca. 1 ml reinen Öls zur Verfügung. Welche Einzelöle für diesen Zweck vereinigt wurden, ist in Kapitel D4.1 beschrieben.

Der chemischen Charakterisierung der Chemotypen liegt das gesamte Datenmaterial der Einzelpflanzen zugrunde (Tabelle 31 im Anhang).

#### 1.5.3.a Palustrol-Typ

##### Kenngrößen

Das ätherische Öl des Palustrol-Typs zeichnet sich durch folgende physikalische Kenngrößen aus:

*Brechungsindex,  $n_D^{20}$ :* 1,485

*Dichte (g/ml):* 0,9567

Der Gehalt der Blätter an ätherischem Öl wurde nach der Methode 2.8.12 des Europäischen Arzneibuchs: „Gehaltsbestimmung des ätherischen Öls in Drogen“ durchgeführt und bezieht sich demnach auf die getrockneten Blätter. Da die Probennahme nur einen Ausschnitt der Pflanze erfaßte und letztlich nicht repräsentativ ist, kann das Ergebnis nur eine Information über die Größenordnung des Ölgehalts darstellen.

*Gehalt an ätherischem Öl:* Wert 1: 2,0 %

Wert 2: 1,1 %

Die getrockneten Blätter des Palustrol-Typs von *L. salviaefolia* enthalten also zwischen 1 – 2% hellgelbes ätherisches Öl.

##### Chemische Charakterisierung

Das ätherische Öl des Palustrol-Typs setzt sich aus 71 Komponenten zusammen, deren Konzentration als Mittelwert von 28 untersuchten Einzelpflanzen dieses Chemotyps in Tabelle 16 angegeben ist. Es enthält im Mittel 37% Monoterpenkohlenwasserstoffe, 26% sauerstoffhaltige Monoterpene, 1% aliphatischen Verbindungen, 10% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und 26% Sesquiterpenalkohole. Das

Verhältnis von Mono- zu Sesquiterpenen beträgt 1,7. Es handelt sich demnach um ein Monoterpenreiches Öl, in dem Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Terpene ungefähr im gleichen Verhältnis vertreten sind.

Tabelle 16: Zusammensetzung des Palustrol-Typs, *Lepechinia salviaefolia*

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
1	1015	Tricyclen	0,27	GC,MS
2	1027	$\alpha$ -Pinen	2,03	GC,MS
3	1030	$\alpha$ -Thujen	1,04	GC,MS
<b>5</b>	<b>1073</b>	<b>Camphen</b>	<b>7,09</b>	<b>GC,MS</b>
6	1113	$\beta$ -Pinen	1,03	GC,MS
7	1124	Sabinen	0,40	GC,MS
10	1148	$\Delta^3$ -Caren	1,76	GC,MS
11	1166	Myrcen	0,93	GC,MS
12	1166	$\alpha$ -Phellandren	1,27	GC,MS
13	1171	p-Mentha-1(7),8-dien	1,24	GC,MS
14	1183	$\alpha$ -Terpinen	0,43	GC,MS
<b>16</b>	<b>1206</b>	<b>Limonen</b>	<b>4,54</b>	<b>GC,MS</b>
<b>17</b>	<b>1216</b>	<b><math>\beta</math>-Phellandren</b>	<b>13,81</b>	<b>GC,MS</b>
18	1217	1,8-Cineol	3,58	GC,MS
22	1252	$\gamma$ -Terpinen	0,61	GC,MS
26	1279	p-Cymen	0,42	GC,MS
28	1288	Terpinolen	0,25	GC,MS
34	1352	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,37	GC,MS
35	1389	1-Octen-3-yl-acetat	0,09	GC,MS
40	1464	1-Octen-3-ol	0,15	GC,MS
43	1477	(E)-Sabinenhydrat	0,45	GC,MS
51	1529	Campher	0,12	GC,MS
52	1532	$\alpha$ -Gurjunen	0,83	GC,MS
58	1563	Linalool	1,42	GC,MS
57	1562	Isopinocamphon	0,15	GC,MS
58	1563	(Z)-Sabinenhydrat	0,31	GC,MS
59	1568	Linalylacetat	0,10	GC,MS
61	1577	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,21	GC,MS
<b>64</b>	<b>1592</b>	<b>Bornylacetat</b>	<b>3,99</b>	<b>GC,MS</b>
67	1599	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,50	GC,MS
68	1603	$\beta$ -Caryophyllen	2,59	GC,MS
69	1607	$\alpha$ -Maalien	0,07	GC,MS
73	1614	Aromadendren	0,38	GC,MS
74	1617	Terpinen-4-ol	0,56	GC,MS
79	1643	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,17	GC,MS
80	1648	Cadina-3,5-dien	0,08	GC,MS
81	1652	Alloaromadendren	0,13	GC,MS
82	1655	Spirolepechinen	0,11	GC,MS
84	1663	(Z)-Verbenol	0,13	GC
85	1671	(E)-Pinocarveol	0,27	GC,MS
88	1680	$\alpha$ -Humulen	0,12	GC,MS

Fortsetzung: Tabelle 16

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
90	1688	δ-Terpineol	0,10	GC,MS
92	1695	(E)-Verbenol	0,79	GC,MS
94	1699	γ-Muurolen	0,03	GC,MS
97	1704	Leden	0,14	GC,MS
99	1712	α-Terpineol	0,37	GC,MS
<b>102</b>	<b>1719</b>	<b>Borneol</b>	<b>11,64</b>	<b>GC,MS</b>
105	1725	Eremophilen	0,07	GC,MS
<b>109</b>	<b>1735</b>	<b>(Z,E)-α-Farnesen</b>	<b>4,13</b>	<b>GC,MS</b>
111	1737	α-Muurolen	0,08	GC,MS
114	1745	Bicylogermacren	0,24	GC,MS
116	1752	Premnaspirodien	0,55	GC,MS
117	1758	(E,E)-a-Farnesen	0,46	GC,MS
119	1767	δ-Cadinen	0,13	GC,MS
120	1771	γ-Cadinen	0,09	GC,MS
124	1786	Camphenol	0,27	GC,MS
128	1810	Myrtenol	0,20	GC,MS
132	1873	Nerylaceton	0,21	GC,MS
<b>138</b>	<b>1953</b>	<b>Palustrol</b>	<b>18,84</b>	<b>GC,MS</b>
139	1959	Cubebol	0,05	GC,MS
143	2010	Caryophyllenoxid	0,70	GC,MS
149	2054	Ledol	2,51	GC,MS
155	2101	Globulol	0,10	GC,MS
164	2149	Spathulenol	0,49	GC,MS
168	2192	γ-Eudesmol	0,42	GC,MS
171	2203	Sesquiterpenalkohol	0,39	GC,MS
173	2213	Sesquiterpenalkohol	0,26	GC,MS
178	2250	α-Eudesmol	1,48	GC,MS
181	2260	β-Eudesmol	0,98	GC,MS
194	2394	(2E,6E)-Farnesol	0,15	GC,MS
195	2403	Sesquiterpenalkohol	0,16	GC,MS
			100,00	

Abbildung 49 zeigt das Gaschromatogramm der Probe 12 (Standort B), die von beiden gruppenbildenden Verfahren dem Chemotyp I (Palustrol-Typ) zugeordnet wurde.

Die Stabilität des Chemotyps, d.h. die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung des ätherischen Öls in der Tochtergeneration, wurde überprüft, indem von Pflanzen vor Ort Saatgut abgenommen wurde. Dies wurde unter kontrollierten Bedingungen im Gewächshaus des Versuchsfeld des Instituts für Angewandte Botanik in Wulfsdorf (Universität Hamburg) gezogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel B1.5.4 beschrieben.

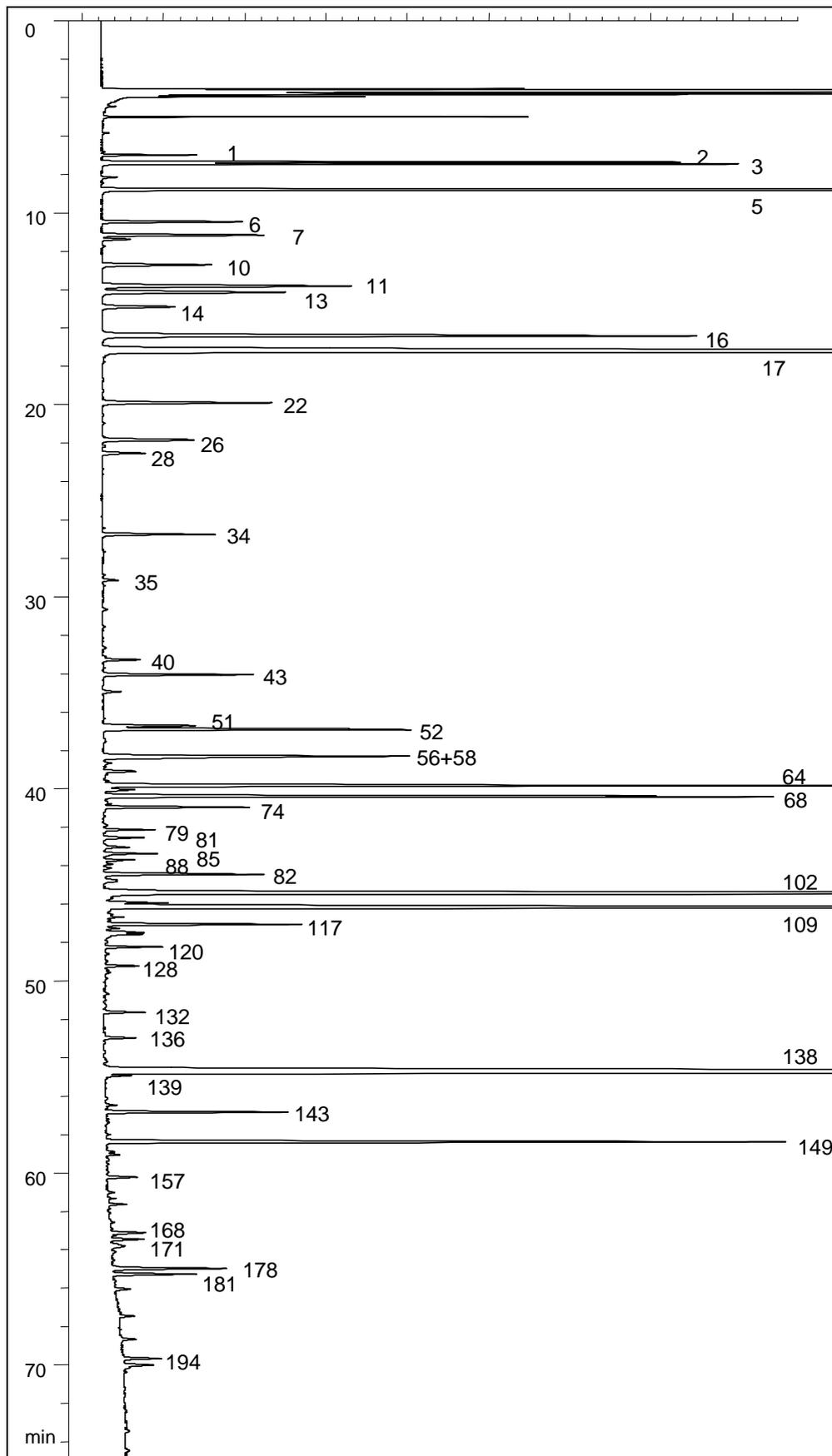


Abbildung 49: Gaschromatogramm von Probe 12 (Palustrol-Typ), *L. salviaefolia*, Supelcowax 10 (Peakzuordnung Tabelle 16)

### 1.5.3.b Premnaspirodien-Typ

#### Kenngrößen

Das ätherische Öl des Premnaspirodien-Typs zeichnet sich durch folgende physikalische Kenngrößen aus.

*Brechungsindex,  $n_b^{20}$* : 1,481

*Dichte (g/ml)*: 0,9385

Der Gehalt der Blätter an ätherischem Öl wurde nach der Methode 2.8.12 des Europäischen Arzneibuchs: „Gehaltsbestimmung des ätherischen Öls in Drogen“ durchgeführt und bezieht sich demnach auf die getrockneten Blätter.

*Gehalt an ätherischem Öl:* Wert 1: 0,6 %  
Wert 2: 0,8

Die getrockneten Blätter des Premnaspirodien-Typs von *L. salviaefolia* enthalten also ca. 0,5 – 1% hellgelbes ätherisches Öl.

#### Chemische Charakterisierung

Das ätherische Öl des Premnaspirodien-Typs setzt sich aus 69 Komponenten zusammen, deren Konzentration als Mittelwert von 27 untersuchten Einzelpflanzen dieses Chemotyps in Tabelle 17 angegeben ist.

Das ätherische Öl enthält also im Mittel 46% Monoterpenkohlenwasserstoffe, 23% sauerstoffhaltige Monoterpene, 1 % aliphatischen Verbindungen, 23 % Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und 7 % Sesquiterpenalkohole. Das Verhältnis von Monoterpenen zu Sesquiterpenen beträgt 2,3, das heißt es handelt sich um ein an Monoterpenen reiches Öl mit deutlich höherem Terpenkohlenwasserstoffgehalt (Kohlenwasserstoffe : sauerstoffhaltige Terpene = 2,3).

Tabelle 17: Zusammensetzung des Premnaspirodien-Typs, *Lepechinia salviaefolia*

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
1	1015	Tricyclen	0,31	GC,MS
<b>2</b>	<b>1027</b>	<b><math>\alpha</math>-Pinen</b>	<b>4,73</b>	<b>GC,MS</b>
3	1030	$\alpha$ -Thujen	1,82	GC,MS
<b>5</b>	<b>1073</b>	<b>Camphen</b>	<b>8,58</b>	<b>GC,MS</b>
6	1113	$\beta$ -Pinen	2,82	GC,MS
7	1124	Sabinen	0,77	GC,MS
10	1148	$\Delta^3$ -Caren	0,76	GC,MS
11	1166	Myrcen	1,16	GC,MS
12	1166	$\alpha$ -Phellandren	1,55	GC,MS
13	1171	p-Mentha-1(7),8-dien	1,30	GC,MS
14	1183	$\alpha$ -Terpinen	0,87	GC,MS
16	1206	Limonen	4,87	GC,MS
<b>17</b>	<b>1216</b>	<b><math>\beta</math>-Phellandren</b>	<b>13,40</b>	<b>GC,MS</b>
22	1252	$\gamma$ -Terpinen	1,63	GC,MS
26	1279	p-Cymen	0,80	GC,MS
28	1288	Terpinolen	0,37	GC,MS
34	1352	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,22	GC,MS
35	1389	1-Octen-3-yl-acetat	0,34	GC,MS
38	1455	Linalooloxid B	0,18	GC,MS
40	1464	1-Octen-3-ol	0,13	GC,MS
43	1477	(E)-Sabinenhydrat	0,77	GC,MS
51	1529	Campher	0,07	GC,MS
52	1532	$\alpha$ -Gurjunen	0,10	GC,MS
54	1545	Italicen	0,03	GC,MS
56	1561	Linalool	1,42	GC,MS
58	1563	(Z)-Sabinenhydrat	0,55	GC,MS
59	1568	Linalylacetat	0,03	GC,MS
61	1577	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,31	GC,MS
<b>64</b>	<b>1592</b>	<b>Bornylacetat</b>	<b>6,03</b>	<b>GC,MS</b>
67	1599	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,14	GC,MS
68	1603	$\beta$ -Caryophyllen	3,46	GC,MS
69	1607	$\alpha$ -Maalien	0,14	GC,MS
73	1614	Aromadendren	1,86	GC,MS
74	1617	Terpinen-4-ol	1,27	GC,MS
75	1622	Selina-5,11-dien	0,27	GC,MS
79	1643	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,22	GC,MS
81	1652	Alloaromadendren	0,18	GC,MS
82	1655	Spirolepechinen	1,70	GC,MS
88	1680	$\alpha$ -Humulen	0,20	GC,MS
92	1695	(E)-Verbenol	0,11	GC,MS
94	1699	$\gamma$ -Muurolen	0,14	GC,MS
97	1704	Leden	0,63	GC,MS
99	1712	$\alpha$ -Terpineol	0,05	GC,MS
<b>102</b>	<b>1719</b>	<b>Borneol</b>	<b>12,38</b>	<b>GC,MS</b>
105	1725	Eremophilen	0,46	GC,MS
107	1729	Valencen	0,14	GC,MS
109	1735	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	3,35	GC,MS

Fortsetzung: Tabelle 17

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
111	1737	$\alpha$ -Muurolen	0,16	GC,MS
112	1737	$\alpha$ -Selinen	0,14	GC,MS
<b>116</b>	<b>1752</b>	<b>Premnaspirodien</b>	<b>9,43</b>	<b>GC,MS</b>
118	1763	(E)-Piperitol	0,08	GC,MS
119	1767	$\delta$ -Cadinen	0,17	GC,MS
120	1771	$\gamma$ -Cadinen	0,31	GC,MS
131	1848	Calamenen	0,07	GC,MS
132	1873	Nerylaceton	0,23	GC,MS
143	2010	Caryophyllenoxid	0,63	GC,MS
147	2022	Maaliol	0,17	GC,MS
148	2033	Sesquiterpenalkohol	0,13	GC,MS
153	2077	Cubenol	0,77	GC,MS
155	2101	Globulol	0,36	GC,MS
157	2108	Viridiflorol	0,36	GC,MS
159	2115	Sesquiterpenalkohol	0,10	GC,MS
160	2130	Rosifoliol	0,17	GC,MS
164	2149	Spathulenol	0,62	GC,MS
169	2194	T-Cadinol	2,70	GC,MS
178	2250	$\alpha$ -Eudesmol	0,19	GC,MS
181	2260	$\beta$ -Eudesmol	0,14	GC,MS
194	2394	(2E,6E)-Farnesol	0,28	GC,MS
195	2403	Sesquiterpenalkohol	0,14	GC,MS
			100,00	

Abbildung 50 zeigt das Gaschromatogramm der Probe 48 (Standort A), die von beiden gruppenbildenden Verfahren dem Chemotyp II (Premnaspirodien-Typ) zugeordnet wurde.

Die Stabilität des Chemotyps, d.h. die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung des ätherischen Öls in der Tochtergeneration, wurde überprüft, indem von Pflanzen vor Ort Saatgut abgenommen wurde. Dies wurde unter kontrollierten Bedingungen im Gewächshaus des Versuchsfeld des Instituts für Angewandte Botanik in Wulfsdorf (Universität Hamburg) gezogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel B1.5.4 beschrieben.

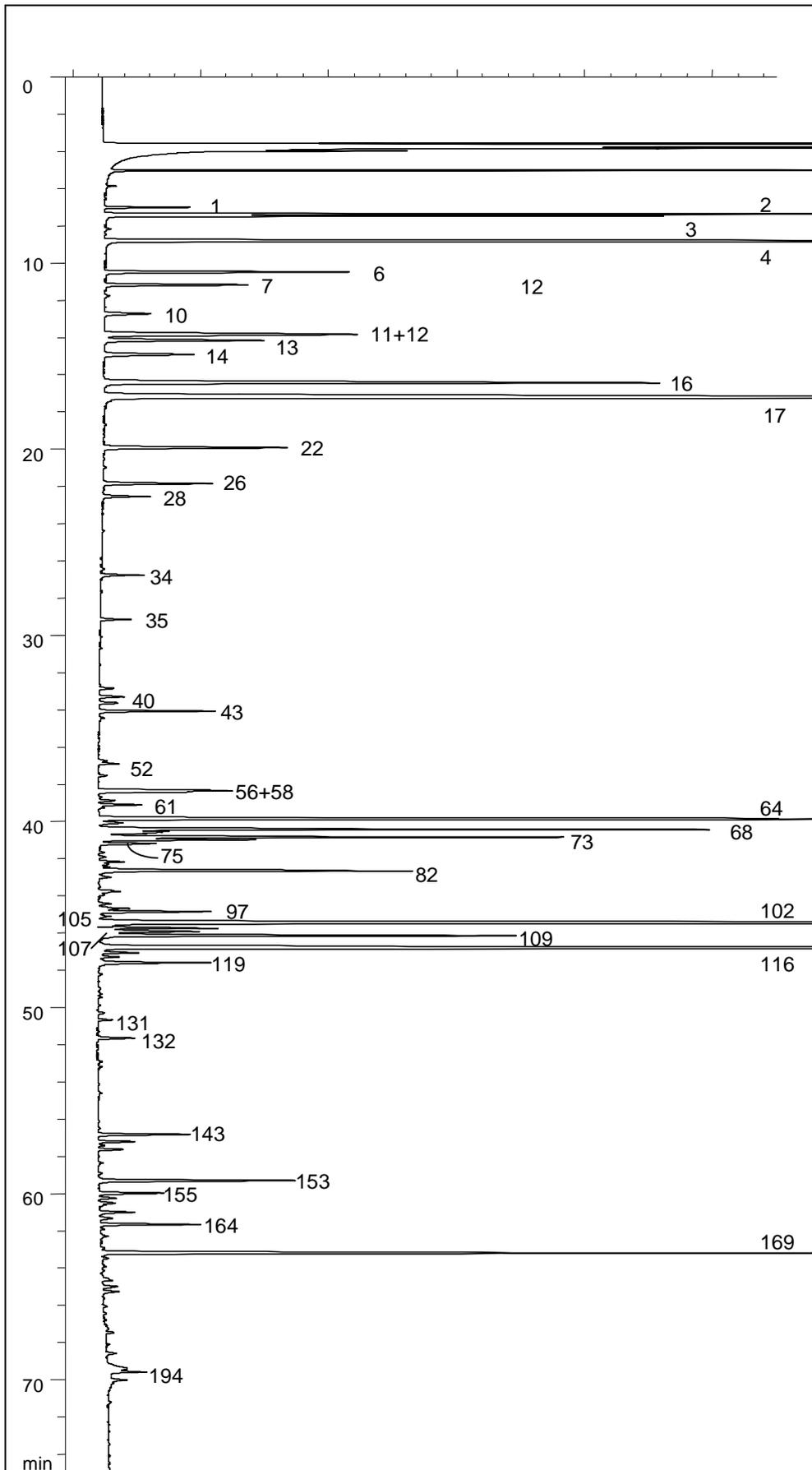


Abbildung 50: Gaschromatogramm von Probe 48 (Premnaspirodien-Typ), *L. salviaefolia*, Supelcowax 10 (Peakzuordnung Tabelle 17)

### 1.5.3.c $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ

#### **Kenngößen**

Die physikalischen Kenngößen konnten bei diesem Chemotyp wegen Mangel an Probenmaterial nicht bestimmt werden. Der Gehalt der Blätter an ätherischem Öl wurde nach der Methode 2.8.12 des Europäischen Arzneibuchs: „Gehaltsbestimmung des ätherischen Öls in Drogen“ durchgeführt und bezieht sich demnach auf die getrockneten Blätter. Das erhaltene Öl ist hellgelb.

*Gehalt an ätherischem Öl:*            0,2 %

Auch wenn die Gehaltsangaben für die Chemotypen von *L. salviaefolia* nur Anhaltspunkte sein können, so ist doch der geringe Gehalt an ätherischem Öl beim  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ bemerkenswert.

#### **Chemische Charakterisierung**

Das ätherische Öl des  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typs setzt sich aus 70 Komponenten zusammen, deren Gehalt als Mittelwert von 5 untersuchten Einzelpflanzen dieses Chemotyps in Tabelle 18 angegeben ist.

Das ätherische Öl enthält also im Mittel 38% Monoterpenkohlenwasserstoffe, 19% sauerstoffhaltige Monoterpene, 1% aliphatische Verbindungen, 17% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und 26% Sesquiterpenalkohole. Das Verhältnis von Monoterpenen zu Sesquiterpenen beträgt 1,4, das Verhältnis von Kohlenwasserstoffen zu sauerstoffhaltigen Terpenen 1,2. Der Premnaspirodien-Typ hebt sich mit seinem deutlich höheren Monoterpenanteil und dem ebenfalls deutlich höheren Kohlenwasserstoffanteil von den beiden anderen Chemotypen ab.

Abbildung 51 zeigt das Gaschromatogramm der Probe 48 (Standort A), die von beiden gruppenbildenden Verfahren dem Chemotyp II (Premnaspirodien-Typ) zugeordnet wurde.

Die Stabilität des Chemotyps, d.h. die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung des ätherischen Öls in der Tochtergeneration, wurde überprüft, indem von Pflanzen vor Ort Saatgut abgenommen wurde. Dies wurde unter kontrollierten Bedingungen im Gewächshaus des Versuchsfeld des Instituts für Angewandte Botanik in Wulfsdorf (Universität Hamburg) gezogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel B1.5.4 beschrieben.

Tabelle 18: Zusammensetzung des  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typs, *Lepechinia salviaefolia*

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
1	1015	Tricyclen	0,22	GC,MS
2	1027	$\alpha$ -Pinen	1,60	GC,MS
3	1030	$\alpha$ -Thujen	3,35	GC,MS
<b>5</b>	<b>1073</b>	<b>Camphen</b>	<b>5,75</b>	<b>GC,MS</b>
6	1113	$\beta$ -Pinen	0,99	GC,MS
7	1124	Sabinen	1,16	GC,MS
<b>10</b>	<b>1148</b>	<b><math>\Delta^3</math>-Caren</b>	<b>12,90</b>	<b>GC,MS</b>
11	1166	Myrcen	0,70	GC,MS
12	1166	$\alpha$ -Phellandren	0,76	GC,MS
13	1171	p-Mentha-1(7),8-dien	0,17	GC,MS
14	1183	$\alpha$ -Terpinen	1,08	GC,MS
16	1206	Limonen	1,55	GC,MS
17	1216	$\beta$ -Phellandren	3,42	GC,MS
22	1252	$\gamma$ -Terpinen	1,74	GC,MS
25	1276	o-Cymen	0,15	GC
26	1279	p-Cymen	0,74	GC,MS
27	1283	m-Cymen	0,40	GC
28	1288	Terpinolen	0,91	GC,MS
34	1352	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,28	GC,MS
35	1389	1-Octen-3-yl-acetat	0,17	GC,MS
40	1464	1-Octen-3-ol	0,10	GC,MS
43	1477	(E)-Sabinenhydrat	0,94	GC,MS
51	1529	Campher	0,11	GC,MS
52	1532	$\alpha$ -Gurjunen	0,47	GC,MS
56	1561	Linalool	1,11	GC,MS
58	1563	(Z)-Sabinenhydrat	0,68	GC,MS
61	1577	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,09	GC,MS
<b>64</b>	<b>1592</b>	<b>Bornylacetat</b>	<b>5,38</b>	<b>GC,MS</b>
67	1599	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,17	GC,MS
68	1603	$\beta$ -Caryophyllen	2,25	GC,MS
69	1607	$\alpha$ -Maalien	0,36	GC,MS
71	1609	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,25	GC,MS
73	1614	Aromadendren	2,19	GC,MS
74	1617	Terpinen-4-ol	0,86	GC,MS
75	1622	Selina-5,11-dien	0,29	GC,MS
79	1643	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,15	GC,MS
80	1648	Cadina-3,5-dien	0,16	GC,MS
81	1652	Alloaromadendren	0,16	GC,MS
82	1655	Spirolepechinen	0,75	GC,MS
84	1663	(Z)-Verbenol	0,15	GC,MS
85	1671	(E)-Pinocarveol	0,08	GC
88	1680	$\alpha$ -Humulen	0,24	GC,MS
92	1695	(E)-Verbenol	0,48	GC,MS
94	1699	$\gamma$ -Muurolen	0,21	GC,MS
97	1704	Leden	0,72	GC,MS
<b>102</b>	<b>1719</b>	<b>Borneol</b>	<b>8,43</b>	<b>GC,MS</b>

Fortsetzung: Tabelle 18

## B Ergebnisse

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
105	1725	Eremophilen	0,52	GC,MS
107	1729	Valencen	0,32	GC,MS
109	1735	Z,E-a-Farnesen	2,70	GC,MS
116	1752	Premnaspirodien	3,79	GC,MS
117	1758	E,E-a-Farnesen	0,21	GC,MS
120	1771	$\gamma$ -Cadinen	1,30	GC,MS
124	1786	Camphenol	0,19	GC,MS
128	1810	Myrtenol	0,08	GC,MS
131	1848	Calamenen	0,16	GC,MS
132	1873	Nerylaceton	0,25	GC,MS
<b>138</b>	<b>1953</b>	<b>Palustrol</b>	<b>9,36</b>	<b>GC,MS</b>
143	2010	Caryophyllenoxid	0,45	GC,MS
146	2022	Sesquiterpenalkohol	0,19	GC,MS
147	2022	Maaliol	0,12	GC,MS
149	2054	Ledol	1,33	GC,MS
153	2077	Cubenol	2,53	GC,MS
155	2101	Globulol	0,40	GC,MS
164	2149	Spathulenol	1,16	GC,MS
<b>169</b>	<b>2194</b>	<b>T-Cadinol</b>	<b>9,12</b>	<b>GC,MS</b>
178	2250	$\alpha$ -Eudesmol	0,22	GC,MS
181	2260	$\beta$ -Eudesmol	0,25	GC,MS
194	2394	(2E,6E)-Farnesol	0,20	GC,MS
195	2403	Sesquiterpenalkohol	0,15	GC,MS
			100,00	

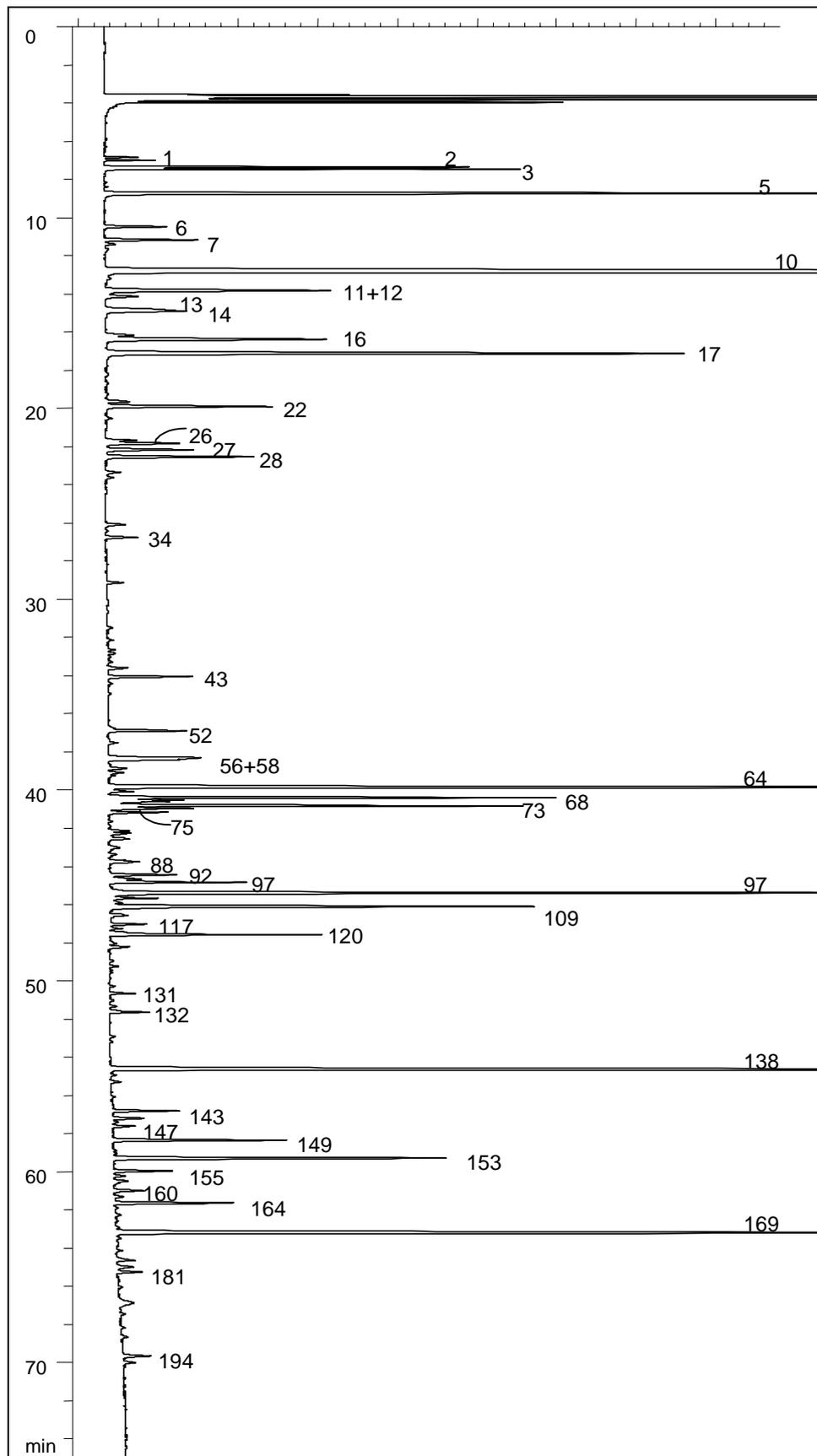


Abbildung 51: Gaschromatogramm von Probe VC-3 ( $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ), *L. salviaefolia*, Supelcowax 10 (Peakzuordnung in Tabelle 18)

### 1.5.4 Stabilität der Chemotypen – Untersuchungen an Tochterpflanzen

Im Zusammenhang mit der Beurteilung des Phänomens der Chemotypen ist es wichtig zu erfahren, ob die Variation der Ölzusammensetzung, also diese „infraspezifische Variabilität“, „über das Maß einer durch unterschiedliche Standortbedingungen (z.B. Kleinklima, Boden) geprägte Reaktionsnorm (Modifikabilität) hinausgeht“ (FROHNE & JENSEN, 1998). Unter diesem Aspekt wurde überprüft, ob Standortbedingungen wie hier besonders Höhenunterschiede, Bodenvariabilität, Temperatur und Wind die chemische Zusammensetzung beeinflussen, oder ob die chemischen Unterschiede genetisch fixiert sind.

Hierzu wurden im Sammeljahr 1998 von Pflanzen aller drei Chemotypen (Palustrol-Typ (LF-1), Premnaspirodien-Typ (PC-1),  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ (VC-2)) Saat abgenommen, genau etikettiert und im Gewächshaus des Instituts für Angewandte Botanik (Versuchsfeld Wulfsdorf) gezogen. Von September 1998 bis März 1999 wuchsen die Pflanzen im Gewächshaus und wurden einmal in Töpfe pikiert. Im März wurde ca. ein Drittel der Pflanzen aufgearbeitet. Zu diesem Zeitpunkt hatten die Pflanzen eine Höhe von 25 – 35 cm erreicht, 5-8 Blattinsertionen gebildet (die unteren bereits entlaubt) und waren mehrfach verzweigt. Insgesamt wurden 20 Tochterpflanzen untersucht.

Die gaschromatographischen Ergebnisse der Untersuchungen des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanzen werden für jeden einzelnen Chemotyp im Folgenden dargestellt.

#### *Palustrol-Typ*

Für den Palustrol-Typ gelang die Anzucht von 10 Tochterpflanzen (LF-1A bis LF-1J), deren prozentuale Ölzusammensetzung in Tabelle 34 im Anhang dargestellt ist. Dabei beschränken sich die Angaben auf die Mittelwerte, da die Ölzusammensetzung nur wenig schwankte. Beispielhaft werden in Abbildung 52 die Prozentgehalte der Komponenten der Mutterpflanze LF-1 denen der Tochterpflanze LF-1C gegenübergestellt. Dabei sind nur Komponenten über 1% berücksichtigt. An diesem Beispiel wird deutlich, daß sich Mutter- und Tochterpflanze in ihrer Ölzusammensetzung sehr ähnlich sind. Vor allem ist die gute Übereinstimmung der clustercharakterisierenden Komponenten Palustrol, Ledol,  $\alpha$ -Eudesmol und  $\beta$ -Eudesmol bemerkenswert. Damit ist die Merkmalsausprägung des ätherischen Öls als unabhängig von Standortbedingungen bewiesen.

Nicht unerwähnt bleiben sollen einige wenige Komponenten, die Abweichungen

zwischen Mutter- und Tochterpflanze aufwiesen. Dies sind zum einen drei Sesquiterpenkohlenwasserstoffe,  $\beta$ -Caryophyllen (68),  $\beta$ -Gurjunen (67),  $\alpha$ -Gurjunen (52), zum anderen das Monoterpen Bornylacetat (64). Die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe sind mit höheren Konzentrationen in den jungen Pflanzen vertreten, während Bornylacetat hier praktisch fehlt. Bei der Beurteilung dieser Unterschiede muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den Tochterpflanzen um sehr junge Pflanzen handelte (1. Jahr), während die Mutterpflanzen durchaus mehrere Jahrzehnte alt sein können. Die Schwankungen liegen also durchaus im Rahmen unterschiedlicher Syntheseleistungen junger und alter Pflanzen.

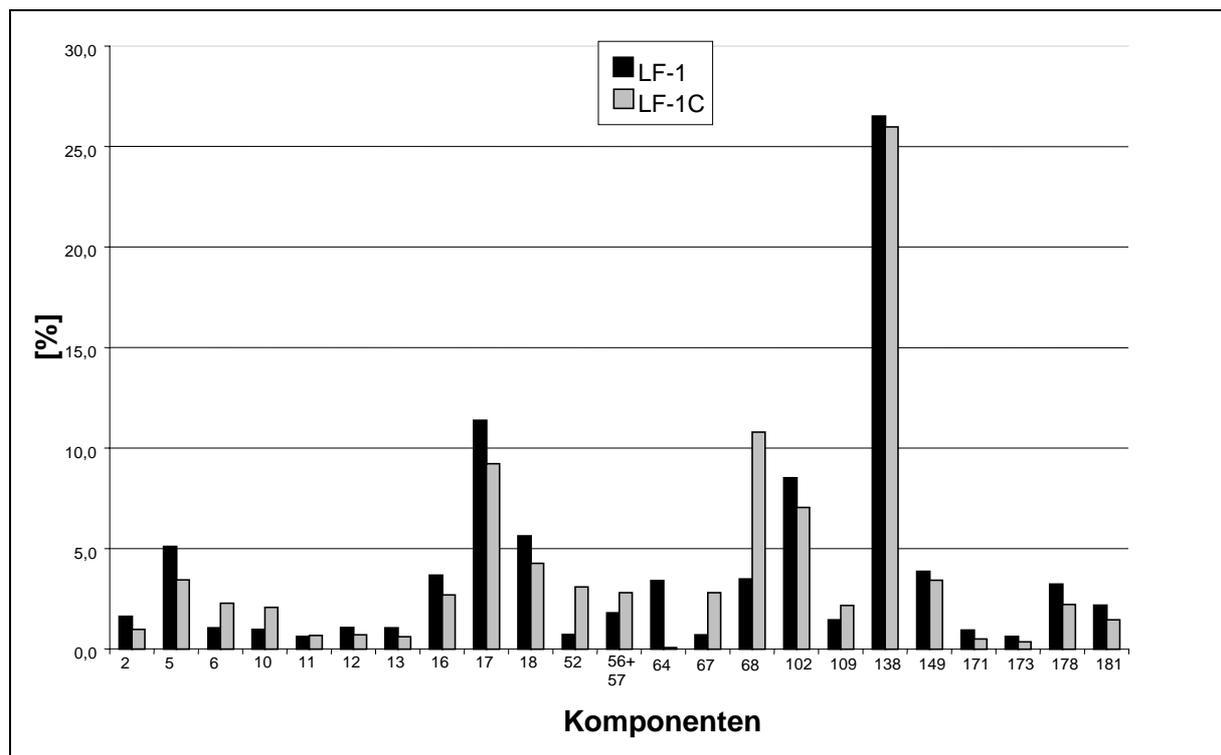


Abbildung 52: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Palustrol-Typ, Probe LF-1 und Tochter LF-1C, *L. salviaefolia*

### *Premnaspirodien-Typ*

Für den Premnaspirodien-Typ konnten insgesamt 5 Tochterpflanzen (PC-2A bis PC-2E) gezogen werden, deren prozentuale Ölzusammensetzung in Tabelle 34 im Anhang dargestellt ist. Beispielhaft werden in Abbildung 53 die Prozentgehalte der Komponenten der Mutterpflanze (PC-2) denen der Tochterpflanze (PC-2A) gegenübergestellt. Bei der Betrachtung von Abbildung 53 werden deutliche Unterschiede zwischen Mutter- und Tochterpflanze offensichtlich, dokumentiert vor allem im Gehalt von Premnaspirodien (116), das in der jungen Pflanze deutlich höher

konzentriert ist. Bei Premnaspirodiolen handelt es sich um eine clustercharakterisierende Komponente, was im vorliegenden Fall letztlich bedeutet, daß die junge Pflanze deutlicher den Chemotyp repräsentiert als die Mutterpflanze. Gleiches gilt auch für Spirolepechinen (82), die zweite clustercharakterisierende Komponente. Dabei muß bedacht werden, daß hier gerade die Anzucht einer Tochterpflanze gelang, deren Mutter (PC-2) den Chemotyp nicht deutlich repräsentiert, und sie, wie das Dendrogramm (Abbildung 44) zeigt, „am Rand“ des Clusters 2 steht. Umso bemerkenswerter ist die Tatsache, daß die Tochterpflanze eine eindeutige Ausprägung des chemischen Merkmals bzw. Chemotyps aufweist.

Die übrigen Schwankungen verhalten sich analog zum Palustrol-Typ und können, wie dort beschrieben, begründet werden.

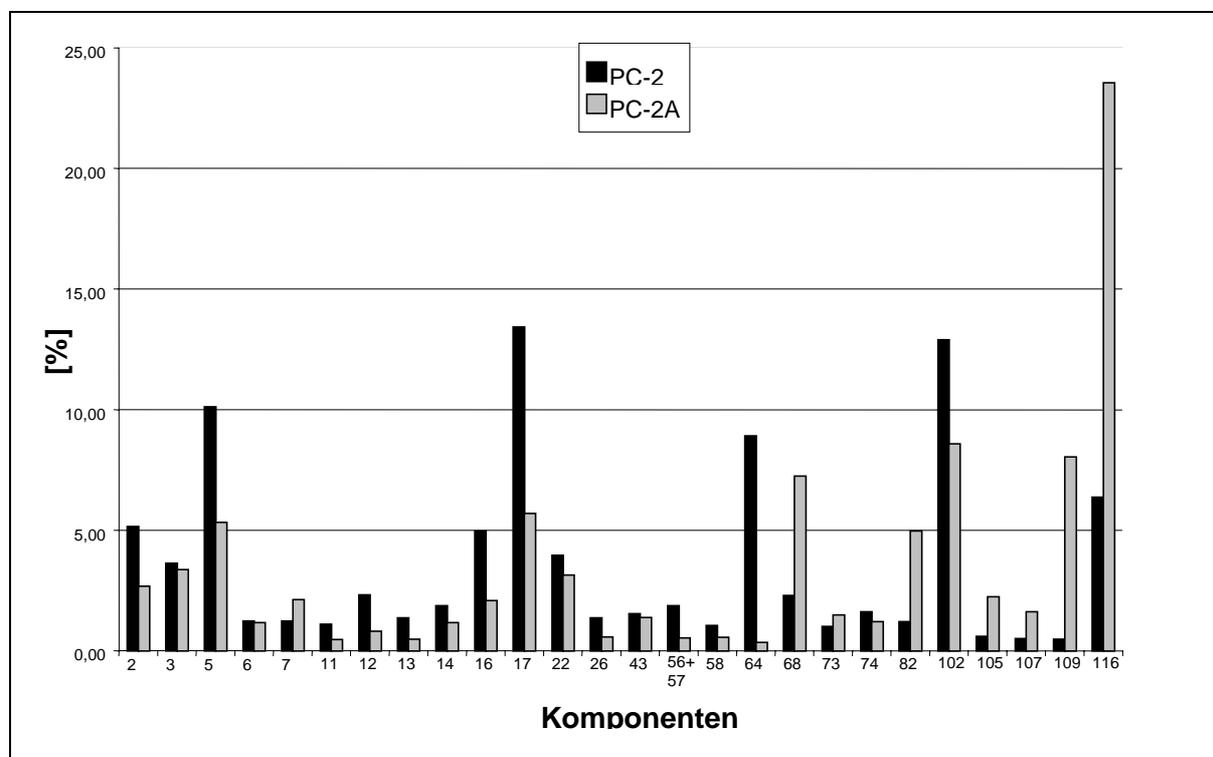


Abbildung 53: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Premnaspirodiolen-Typ, Probe PC-2 und Tochter PC-2A, *L. salviaefolia*

### $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ

Für den  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ konnten insgesamt 5 Tochterpflanzen (VC-3A bis VC-3E) gezogen werden, deren prozentuale Ölzusammensetzung in Tabelle 34 im Anhang dokumentiert ist. In Abbildung 54 ist beispielhaft die Ölzusammensetzung der Tochterpflanze (VC-3A) im Vergleich zur Mutterpflanze (VC-3) dargestellt. Auch in diesem Diagramm ist die Ähnlichkeit im Ätherisch-Öl-Muster von Mutter- und

Tochterpflanze offensichtlich. Die clustercharakterisierenden Komponenten  $\Delta^3$ -Caren (10) und T-Cadinol (169) sind dominierend im ätherischen Öl beider Pflanzen. Die weiteren clustercharakterisierenden Komponenten  $\gamma$ -Cadinen (120) und Cubenol (153) sind sogar stärker präsent im Öl der Tochterpflanze. Unterschiede in den Konzentrationen anderer Komponenten liegen im Rahmen natürlicher Schwankungen und wurden teilweise bei den anderen beiden Chemotypen diskutiert.

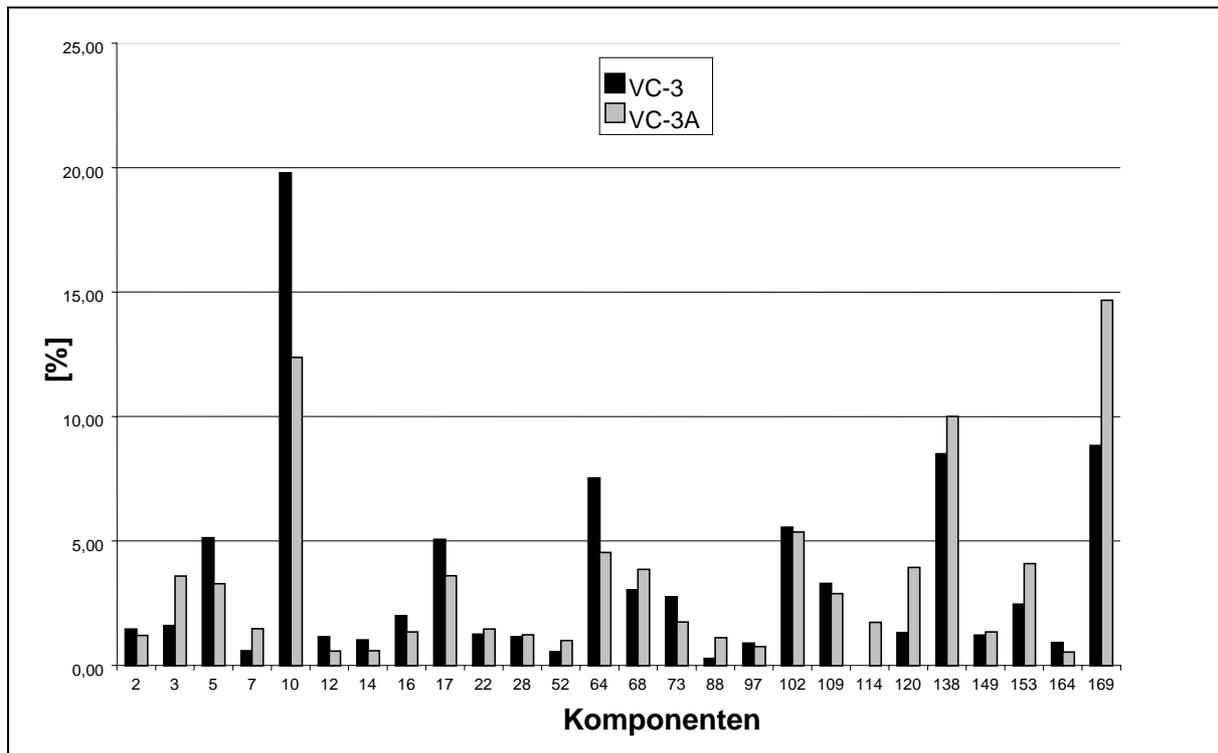


Abbildung 54: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze,  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ, Probe VC-3 und Tochter VC-2A, *L. salviaefolia*

Unter den Tochterpflanzen dieses Chemotyps befindet sich ein außergewöhnliches Öl (VC-3C), das weder Palustrol (138) noch Ledol (149) enthält. Bei den venezolanischen Pflanzen des Chemotyps enthielten drei von fünf Proben neben den clustercharakterisierenden Komponenten  $\Delta^3$ -Caren und T-Cadinol unter anderem noch Palustrol und kein Premnaspirodien, die übrigen zwei Proben sowohl Palustrol als auch Premnaspirodien. Letzteres war insofern bemerkenswert, als bei allen anderen untersuchten Pflanzen von *L. salviaefolia* Palustrol und Premnaspirodien nie gemeinsam vorkamen. Für alle Töchter von VC-3 war nun zu erwarten, daß diese wie die Mutterpflanze Palustrol enthalten jedoch kein Premnaspirodien, was auch für vier Proben zutraf. Für VC-3C war in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß Palustrol gänzlich fehlte. Auch das biosynthetisch verwandte Ledol war in VC-3C nicht zu finden. Dieses Öl der Tochterpflanze führte auch kein

Premnaspirodien. Eine weitere Tochterpflanze (VC-3B) enthielt zusätzlich zu Palustrol auch Premnaspirodien, obwohl sich die Mutterpflanze durch das Fehlen von Premnaspirodien auszeichnete.

Der  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ erweist sich demnach sowohl in der Mutter- als auch in der Tochtergeneration als heterogener als die beiden anderen Typen. Trotzdem stützen die Ergebnisse der Untersuchungen an den Tochterpflanzen die Stabilität des Chemotyps bezüglich der clustercharakterisierenden bzw. chemotypcharakterisierenden Komponenten.

## 1.6 *Lepechinia bullata* (KUNTH) EPL.

### 1.6.1 Übersicht über die Zusammensetzung des ätherischen Öls

Für die Charakterisierung des bisher noch nicht untersuchten ätherischen Öls von *L. bullata* wurden insgesamt Proben von 40 Einzelpflanzen an drei Standorten (C,D, und E) in den venezolanischen Anden gesammelt (vgl. Kapitel B1.2). Dabei wurden sowohl von blühenden (1996) als auch von fruktifizierenden Pflanzen (1997) Blätter abgenommen. Diese wurden vor Ort getrocknet und in Hamburg einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Um einen Überblick über Vorkommen und Verteilung der Ölkomponten zu vermitteln, sind in Tabelle 19 alle Komponenten (Ausnahme: sauerstoffhaltige Diterpene) mit ihren Mittelwerten (MW) und Schwankungsbreiten dargestellt. In die Mittelwerte sind jeweils nur die ätherischen Öle eingerechnet worden, die den entsprechenden Inhaltsstoff in einer Konzentration über 0,0% enthalten. Darüber hinaus ist in Tabelle 19 angegeben, wie häufig diese Komponente in den 40 untersuchten Ölen vorkommt. Der besseren Übersicht halber sind nur solche Komponenten in die Tabelle aufgenommen, die häufiger als in 24% der Pflanzen vorkamen. Insgesamt sind 57 Ölkomponten aufgeführt. Die detaillierte Zusammensetzung des Öls jeder einzelnen Pflanze ist in Tabelle 33 im Anhang dokumentiert. Auf diese Tabelle stützen sich alle Aussagen der Kapitel B1.6.2.a und B1.6.2.b.

Im Verlauf der gaschromatographischen Untersuchungen stellte sich das ätherische Öl als wenig variabel in Bezug auf seine Hauptkomponenten heraus. Der Sesquiterpenkohlenwasserstoff Premnaspriodien (116) erwies sich mit einem Mittelwert von 39,2 % als dominierende Komponente in allen Ölen. Der biosynthetisch verwandte Sesquiterpenkohlenwasserstoff Spirolepechinen (82) (MW=9,9%) kommt ebenfalls als Hauptkomponente vor und zwar in einem relativ konstanten Verhältnis von 1:4 im Vergleich zu Premnaspriodien. Ein weiterer Hauptinhaltsstoff, der in allen Ölen vorkommt, ist das Spathulenol mit einem Mittelwert von 12,8%. Auch Caryophyllenoxid (143), ein oxidiertes Sesquiterpen, ist mit einem Mittelwert von 5,0% ein wichtiger Bestandteil der Öle von *L. bullata*. Auch der entsprechende Sesquiterpenkohlenwasserstoff  $\beta$ -Caryophyllen (68) (MW=4,4%) ist in allen Ölen vertreten. Normalerweise kommt Caryophyllenoxid in ätherischen Ölen immer vor, wenn auch der entsprechende Kohlenwasserstoff  $\beta$ -Caryophyllen enthalten ist. Ungewöhnlich ist hier jedoch, daß beide in einem Verhältnis von ca. 1:1 vorkommen, während sonst ein Verhältnis von 1:10 (143: 68) üblich ist.

Insgesamt ist das ätherische Öl von *L. bullata* reich an Sesquiterpenen, besonders an Kohlenwasserstoffen (> 60%). Eremophilen (105) und Valencen (107) konnten in fast allen Ölen in einem konstanten Verhältnis von ca. 2:1 detektiert werden.

Interessant ist auch die Komponente Hedycaryol, deren Umlagerung („Cope“) zu Elemol im Gaschromatogramm als „Berg“ zu sehen ist (STAHL, 1982). In Tabelle 19 sind sowohl Hedycaryol als Fläche unter dem Umlagerungsberg als auch das daraus entstandene Elemol getrennt prozentual aufgeführt. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß Elemol aufgrund hoher Injektortemperaturen als Artefakt von Hedycaryol entsteht. Das Phänomen dieser Umlagerung ist im Arbeitskreis an Ölen von *Thymus praecox* ssp. *arcticus* ausführlich untersucht worden (BISCHOF-DEICHIK, 1997; SCHMIDT, 1998). Als Fazit der dort angestellten Überlegungen wurde hier für die Untersuchung der Variation die Summe der beiden Komponenten gebildet. In die MSA (B1.6.2.b) ist also der vereinigte Gehalt von Elemol plus Hedycaryol unter der Komponentenbezeichnung Hedycaryol eingegangen.

Monoterpenene sind nur verhältnismäßig wenige im Öl vertreten. Diese machen auch nur einen geringen prozentualen Anteil des Öls aus.  $\beta$ -Pinen und Isopinocamphon sind die einzigen Monoterpene, die in mehr als 60% der Öle vorkommen. Isopinocamphon ist eher als ungewöhnliche Komponente zu bezeichnen, kommt aber z.B. ebenfalls in der Lamiaceae *Hyssopus officinalis* vor (Schulz & Stahl-Biskup, 1991).

Als Besonderheit im Vergleich zum ätherischen Öl von *L. salviaefolia* wurden in allen Ölen von *L. bullata* Diterpene gefunden. In Tabelle 19 ist nur der Diterpenkohlenwasserstoff Abietatrien aufgeführt, da er als einziges Diterpen von der polaren stationären Phase eluiert wird und so in diesem Kapitel als einziges in die prozentuale Berechnung mit eingeht. Alle weiteren GC-Untersuchungen wurden auf einer unpolaren stationären Phase (DB1) durchgeführt. Beispielhaft wird ein solches Chromatogramm in Kapitel B1.6.3 abgebildet. In demselben Kapitel ist zusätzlich auch eine Tabelle über die Ölzusammensetzung unter Einberechnung der Diterpene enthalten.

Tabelle 19: Übersicht über die in *L. bullata* vorkommenden Komponenten

Nr.	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite	Häufigkeit
-----	------------	--------	-------------------	------------

Nr.	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite			Häufigkeit
2	$\alpha$ -Pinen	0,6	0,1	-	1,4	58%
3	$\alpha$ -Thujen	0,1	Sp.	-	0,1	38%
5	Camphen	6,9	5,5	-	8,3	8%
<b>6</b>	<b><math>\beta</math>-Pinen</b>	<b>3,9</b>	<b>0,1</b>	-	<b>15,9</b>	<b>93%</b>
7	Sabinen	0,3	0,1	-	0,7	55%
16	Limonen	0,2	0,1	-	1,1	48%
17	$\beta$ -Phellandren	0,3	Sp.	-	0,6	60%
18	1,8-Cineol	0,7	0,1	-	3,0	25%
54	Italicen	0,2	Sp.	-	0,5	53%
56	Linalool	0,3	0,1	-	0,8	85%
57	Isopinocamphon	1,3	0,1	-	4,6	88%
63	Pinocarvon	0,4	Sp.	-	1,1	53%
64	Bornylacetat	3,7	0,1	-	12,1	20%
66	$\beta$ -Elemen	0,1	Sp.	-	0,2	83%
68	$\beta$ -Caryophyllen	4,4	1,1	-	10,8	98%
<b>82</b>	<b>Spirolepechinen</b>	<b>9,9</b>	<b>5,7</b>	-	<b>14,3</b>	<b>100%</b>
88	$\alpha$ -Humulen	1,1	0,2	-	2,5	98%
92	(E)-Verbenol	0,1	0,1	-	0,2	28%
95	$\gamma$ -Curcumen	0,6	0,1	-	2,1	68%
99	$\alpha$ -Terpineol	0,1	Sp.	-	0,2	13%
100	Selina-3,7-dien	0,6	0,4	-	0,8	93%
102	Borneol	5,3	0,4	-	8,5	10%
105	Eremophilen	4,8	2,7	-	7,1	100%
107	Valencen	2,3	1,4	-	3,2	100%
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,3	0,2	-	0,5	88%
113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,2	0,1	-	0,4	83%
<b>116</b>	<b>Premnaspriodien</b>	<b>39,2</b>	<b>19,6</b>	-	<b>57,5</b>	<b>100%</b>
120	$\gamma$ -Cadinen	0,9	0,1	-	1,7	30%
125	$\alpha$ -Curcumen	0,6	Sp.	-	2,7	80%
131	Calamenen	0,3	Sp.	-	0,7	33%
132	Nerylaceton	0,2	0,1	-	0,5	73%
138	Palustrol	4,4	Sp.	-	12,0	15%
141	Isocaryophyllenoxid	0,5	0,2	-	1,2	100%
<b>143</b>	<b>Caryophyllenoxid</b>	<b>5,0</b>	<b>2,2</b>	-	<b>11,5</b>	<b>100%</b>
149	Ledol	0,4	0,1	-	1,7	40%
150	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,1	-	0,5	73%
152	Humulenepoxid	0,8	0,3	-	2,2	100%
153	Cubenol	1,2	0,1	-	2,8	40%
155	Globulol	0,3	0,1	-	0,9	20%
156	Elemol	1,0	0,2	-	2,8	63%
161	Hedycaryol	2,5	1,8	-	3,4	23%
163	10-Epi- $\gamma$ -Eudesmol	0,2	0,2	-	0,3	8%
<b>164</b>	<b>Spathulenol</b>	<b>12,8</b>	<b>0,1</b>	-	<b>26,3</b>	<b>100%</b>
168	$\gamma$ -Eudesmol	0,3	0,1	-	3,3	43%
169	T-Cadinol	6,3	4,1	-	10,1	25%
171	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,1	-	0,6	90%
173	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,1	-	0,7	50%

Fortsetzung: Tabelle 19

Nr.	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite			Häufigkeit
-----	------------	--------	-------------------	--	--	------------

## B Ergebnisse

Nr.	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite			Häufigkeit
178	$\alpha$ -Eudesmol	0,5	Sp.	-	0,9	43%
179	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,8	0,1	-	1,5	80%
181	$\beta$ -Eudesmol	0,3	0,1	-	0,8	85%
187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,3	0,1	-	0,6	75%
190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,4	0,1	-	0,7	85%
194	(2E,6E)-Farnesol	0,2	0,1	-	0,4	38%
195	Sesquiterpenalkohol	0,5	0,1	-	1,2	93%
198	Sesquiterpenalkohol	0,4	0,1	-	1,0	80%
204	Abietatrien	0,7	Sp.	-	1,3	100%
206	Sesquiterpenalkohol	1,2	0,3	-	4,8	60%

Sp. = Spur = 0,01-0,05 %

## 1.6.2 Variation der Zusammensetzung

### 1.6.2.a Subjektive Beurteilung der Variation

Eine genaue Durchsicht der quantitativen Daten der Öle von 40 Einzelpflanzen ließ keine deutliche Variation der Ölzusammensetzung erkennen. Legt man bei der Interpretation von Tabelle 19 die in Kapitel B1.5.2.a formulierten Kriterien für eine Gruppenbildung zugrunde (hohe Schwankungsbreite, Vorkommen nur in einigen Ölen), so findet sich keine in hohen Konzentrationen vorkommende Komponente, die nur in einem Teil der Pflanzen vorkommt. Eine Einteilung der 40 Öle in Gruppen anhand der Hauptkomponenten hatte also keine Basis. Die Beurteilung der Variation anhand der Nebenkomponten blieb unübersichtlich, weswegen dafür die MSA als Hilfsmittel eingesetzt wurde. So sollten nicht offensichtliche, also subjektiv nicht erfaßbare Strukturen in der Datenmatrix aufgeklärt werden. Daraufhin sollte beurteilt werden, ob im Fall der ätherischen Öle von *L. bullata* eine Einteilung in Gruppen, die aus einer MSA immer resultiert, letztlich sinnvoll ist.

### 1.6.2.b Multivariate statistische Analysemethoden

Analog zum Vorgehen bei *L. salviaefolia* (Kapitel B1.5.2.b) wurde die Anzahl der Variablen von 58 auf 26 reduziert, indem alle Komponenten eliminiert wurden, deren Mittelwert (alle Öle) 0,5% nicht überstieg und deren Schwankungsbreite nicht mehr als 1,2 % (absolut) betrug. Ausgeschlossen wurden auch alle sauerstoffhaltigen Di-terpene, da deren Schwankungsbreite ebenfalls vernachlässigbar gering war. Die für die Clusteranalyse verwendeten 26 Komponenten sind in der Syntax der MSA aufgeführt.

```
-> PROXIMITIES
-> a_humule abietatr ar_curcu b_caryop b_pinen borneol bornylac camphen
-> caryophy cineol cubenol epi_a_eu eremphi g_cadine g_curcum hedycary
-> humulene isopinoc ledol nr206 palustro premnasp spathule spirolep
-> t_cadino valencen
-> /MATRIX OUT ('C:\WINDOWS\TEMP\spssclus.tmp')
-> /VIEW=CASE
-> /MEASURE=SEUCLID
-> /PRINT NONE
-> /ID=komponen
-> /STANDARDIZE=VARIABLE Z .
```

Zunächst wurden die Daten für *L. bullata* dem **Single-Linkage** Verfahren zugeführt, um Ausreißer in der Datenmatrix zu erkennen. Dabei wurden sowohl die Ähnlichkeitsmaße Pearson und Kosinus als auch das Distanzmaß der Quadrierten Euklidischen Distanz angewendet. Nur unter Verwendung des letzteren wurde ein Aus-



auch mit dem Ward Verfahren gerechnet. Als Proximitätsmaß wurde beim **Average-Linkage** Verfahren die Pearson Korrelation verwendet. Das entsprechende Dendrogramm ist in Abbildung 55 wiedergegeben. Das Ward-Verfahren ergab ein Dendrogramm, das sich nur unwesentlich von dem des Average-Linkage Verfahrens unterschied, daher ist es hier nicht abgebildet.

### Bestimmung der Anzahl der Cluster

Rein visuell ist dem **Dendrogramm** nur schwer zu entnehmen, wieviele Cluster die MSA mit diesem Verfahren bildet. Drei bis neun Cluster könnten aus dem Dendrogramm interpretiert werden. Trägt man nun wie in Kapitel B1.5.2.b erläutert die Pearson-Werte aus der Clusteranalyse gegen die Anzahl der Cluster auf, so kann mittels des **Elbow-Kriteriums** die wahrscheinlichste Anzahl der Cluster bestimmt werden. Abbildung 56 zeigen das Elbow-Kriterium für das Average-Linkage Verfahren. Eine Einteilung in drei Cluster ist nach diesem Verfahren sinnvoll, da ein deutlicher Sprung von der Drei- zur Zwei-Cluster-Lösung zu beobachten ist. Im Dendrogramm (Abbildung 55) sind die resultierenden Cluster von 1 bis 3, in der Reihenfolge der Anzahl der darin vereinigten Öle, beziffert.

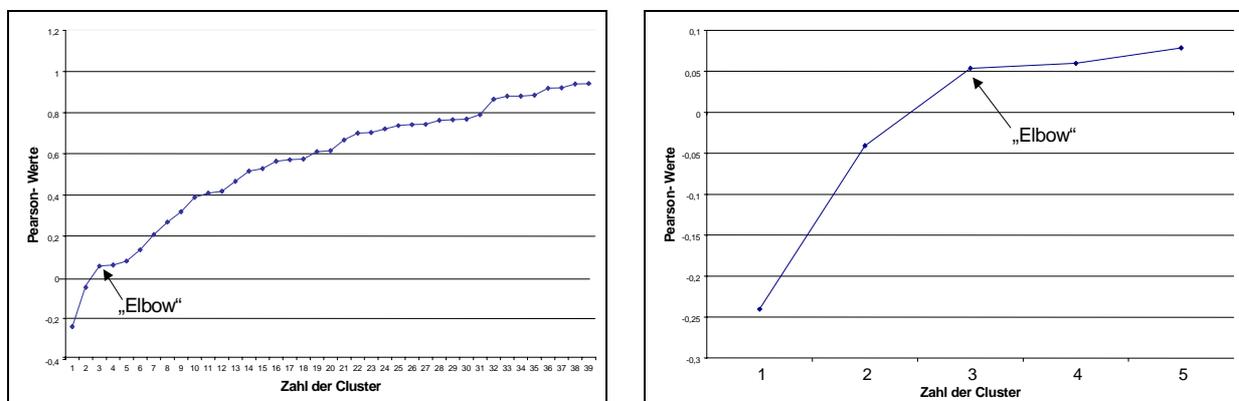


Abbildung 56: Elbow-Kriterium des Average-Linkage Verfahrens, *L. bullata*

Nicht unerwähnt bleiben soll, daß das Ward Verfahren (Dendrogramm nicht abgebildet) bei der graphischen Darstellung des Elbow-Kriteriums (Abbildung 57) gar keinen Sprung in der Fehlerquadratsumme erkennen läßt.

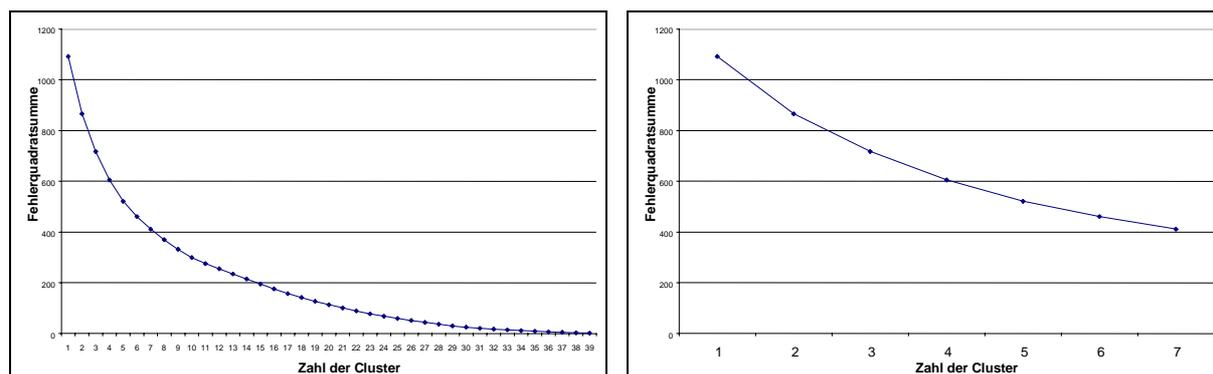


Abbildung 57: Elbow-Kriterium für das Ward Verfahren, *L. bullata*

### Charakterisierung der Cluster

Durch einen Mittelwertvergleich anhand der t-Werte, die für die Komponenten eines jeden Clusters berechnet wurden, sind die clustercharakterisierenden Komponenten bestimmt worden. In Tabelle 20 sind diese jeweils nach Größe der t-Werte aufgelistet.

Tabelle 20: Clustercharakterisierende Komponenten, Average-Linkage Verfahren, *L. bullata*

Cluster	<b>clustercharakterisierende Komponenten</b> Reihenfolge nach der Größe der t-Werte	Anzahl der Öle
1	Hedycaryol, Epi- $\alpha$ -Eudesmol, Spathulenol, $\beta$ -Pinen,	21
2	$\gamma$ -Cadinen, Premnaspriodien, Valencen, Eremophilen, T-Cadinol, Cubenol	14
3	Camphen, Borneol, Bornylacetat, Palustrol	5
		$\Sigma$ 40

Zur weiteren Beurteilung der Variation sind in Abbildung 58 alle für die MSA verwendeten Komponenten und ihre Mittelwerte je Cluster vergleichend dargestellt. Betrachtet man die clustercharakterisierenden Komponenten in der Abbildung, dann wird deutlich, daß bei dieser Grundgesamtheit der Öle vorwiegend Nebenkomponenten zur Abgrenzung der Cluster geführt haben (Hedycaryol, Epi- $\alpha$ -Eudesmol,  $\gamma$ -Cadinen, Valencen, Cubenol). Die Hauptkomponente aller Ölproben, Premnaspriodien, ist nur für Cluster 2 charakterisierend, indem es auch in etwas höherer Konzentration vorkommt. Spathulenol, ebenfalls Hauptkomponente in den Ölen, ist nur für Cluster 1 als charakterisierend bewertet und das erst an vierter

Stelle. Das Cluster 3 ist hauptsächlich durch Komponenten charakterisiert, die nur in diesen Proben, nicht in den Ölen der Cluster 1 und 2 vorkamen. Selbst in den Ölen des Clusters 3 sind sie nur Nebenkomponenten.

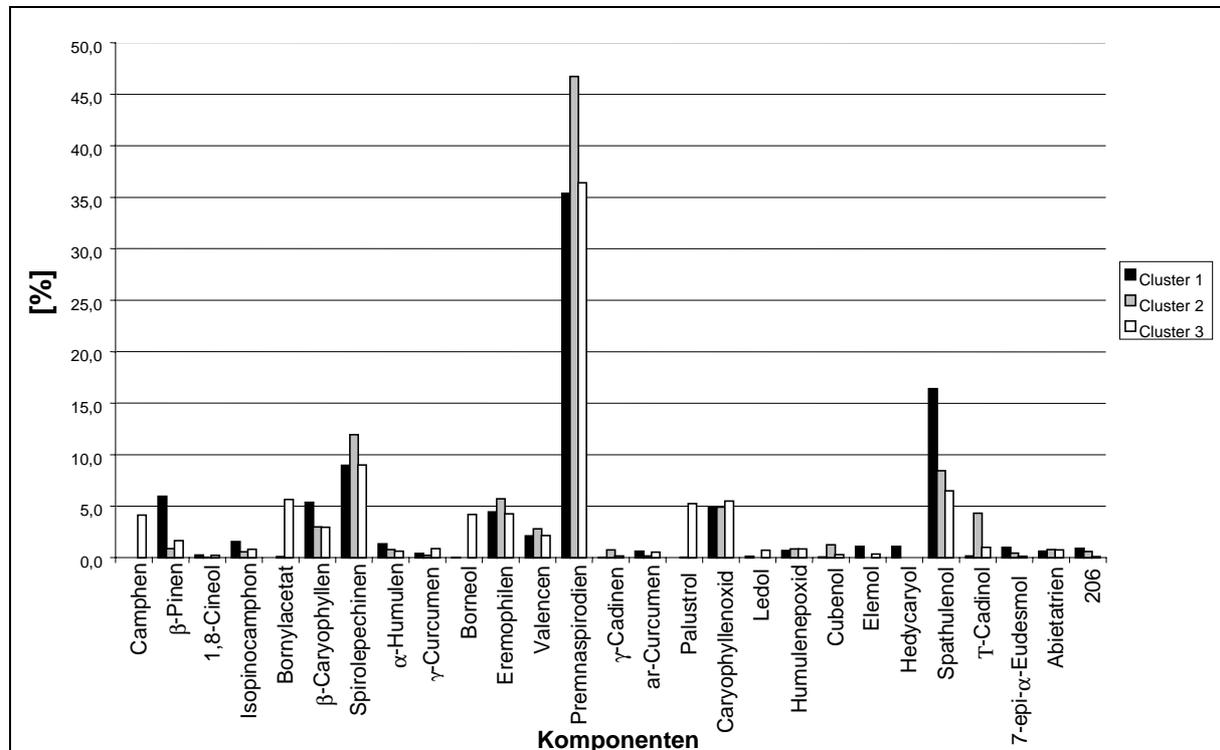


Abbildung 58: Mittelwerte der zur Clusteranalyse herangezogenen Komponenten der Cluster 1 (schwarz), 2 (grau) und 3 (weiß), Average-Linkage Verfahren, *L. bullata*

Versucht man nun aus der Clusteranalyse auf Chemotypen zu schließen, so gelingt dies nicht, da die Ölmuster der Cluster zu ähnlich sind, wie Abbildung 58 deutlich zeigt. Dies wird dadurch verursacht, daß die MSA zwischen Haupt- und Nebenkomponenten in der Wichtung für die Clusterung nicht unterscheidet. Die Tatsache, daß Premnaspriodien in allen Proben Hauptkomponente ist, wird unterbewertet. Zur Definition eines Chemotyps kann letztlich aber nur das Vorhandensein unterschiedlicher Hauptkomponenten herangezogen werden, wie anhand ausführlicher Untersuchungen an *Thymus praecox* ssp. *arcticus* erarbeitet wurde (SCHMIDT, 1998). **Für *L. bullata* kann konsequenterweise kein Chemotyp definiert werden.**

Nichts desto weniger sollen die Ergebnisse der Clusteranalyse dazu genutzt werden, die Zusammensetzung der Einzelöle zu beleuchten. Dazu sollen synchron die Rohdaten (Tabelle 33 im Anhang) betrachtet werden.

### *Betrachtung einzelner Proben unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der MSA*

Im Dendrogramm auf Seite 116 fällt insbesondere eine Gruppe, nämlich das Cluster 3 ins Auge. In ihm sind fünf ätherische Öle vereinigt. Die Probe 55 und 67 sind noch einmal separat auf einer Höhe von 7 der normierten Heterogenität zum Cluster (3a) vereinigt. Das ganze Cluster 3 ist anhand seiner t-Werte durch die Komponenten Camphen, Borneol, Bornylacetat und Palustrol charakterisiert. Betrachtet man nun die Rohdaten, so findet man für Probe 55 (Standort: Cacute) einen Palustrolgehalt von 12,0 % sowie für Probe 67 (Standort: Sto. Domingo) einen Gehalt von 7,5 %. Borneol und die übrigen clustercharakterisierenden Komponenten sind nicht enthalten. Diese findet man dann in den von Cluster (3b) zusammengefaßten Proben 28 (Summe<sub>Camphen,Borneol,Bornylacetat</sub>= 20,6%), 72 (Summe= 23,4) und 71 (Summe= 25,7%). Alle Proben stammen vom Standort Sto. Domingo. Die Probe 71 nimmt hier noch eine Sonderstellung ein, da sie neben den biosynthetisch verwandten Komponenten Camphen, Borneol und Bornylacetat zusätzlich noch 7,5% Palustrol enthält. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, warum das Single-Linkage Verfahren (Proximitätsmaß: Quadrierte Euklidische Distanz) dieses Öl als „Ausreißer“ erkannt hat. Die Probe 72 zeichnet sich ebenfalls durch eine Besonderheit aus. Das ätherische Öl enthält fast kein Spathulenol (0,1%), das sonst in alle Proben von mindestens 2,8 – 26,3 % vertreten ist.

Somit konnten durch die Clusteranalyse die Öle erkannt werden, die am stärksten von der Grundgesamtheit abwichen, und durch die Berechnung der t-Werte auch die für die Abweichung verantwortlichen Komponenten benannt werden. Da die Öle des Clusters 3 außerdem noch über einen beachtlichen Gehalt (29,0 - 40,9%) der Hauptkomponente Premnaspriodien verfügen, wurde diese Variation nicht zur Definition eines Chemotyps herangezogen.

Gleiches gilt auch für die Cluster 1 und 2. Sie sind in erster Linie deshalb voneinander abgetrennt, weil Cluster 1 deutlich mehr Monoterpene enthält (bis zu 20%), wohingegen die Öle des Clusters 2 fast frei von Monoterpenen sind (bis zu 4%). Im ersten Cluster befinden sich alle Öle des Standortes D (Cacute) aus zwei Sammeljahren, mit Ausnahme der Probe 55, die durch ihren Palustrolgehalt in Cluster 3 gefallen ist. Alle Öle des Clusters 1 enthalten viel Spathulenol (11,9 - 26,3%). Ist der Gehalt an Monoterpenen, besonders der von  $\beta$ -Pinen einmal kleiner, wie z.B. bei den Ölen des Clusters (1c), so scheint für die MSA auch ein hoher Gehalt an Spathulenol bzw. die Präsenz von Hedycaryol auszureichen, damit diese Öle in das Cluster (1) fallen. Im Cluster (1a) befinden sich alle Öle mit einem hohen Gehalt an  $\beta$ -Pinen (10,2 - 15,9%) und Spathulenol. Cluster (1b) umfaßt die einzigen Öle des Clusters, die von Standort C (Sto. Domingo) stammen. Sie zeichnen sich

ebenfalls durch einen hohen Spathulenolgehalt und, im Gegensatz zu allen anderen Ölen dieses Standorts, durch die Anwesenheit von 1,8-Cineol aus.  $\beta$ -Pinen und Isopinocampchon fehlen allerdings fast völlig.

Das Cluster (2) beinhaltet nur Öle, die von Standort C (Sto. Domingo) und von Standort E (Mucuchies) stammen. Wie schon erwähnt sind alle Öle arm an Monoterpenen. Im Dendrogramm kann das Cluster 2 in zwei Untercluster unterteilt werden. Innerhalb des Clusters (2a) befinden sich nur ätherische Öle, die neben den übrigen Hauptkomponenten noch T-Cadinol (4,1 – 10,1%) enthalten. Die einzigen Öle, die neben diesen Ölen des Clusters (2) noch T-Cadinol enthalten sind Probe 38 (Cacute) und Probe 71 aus Cluster (3) (Sto. Domingo). Probe 38 ist deshalb in Cluster (1c) auch deutlich abgesetzt. Alle übrigen Öle des Clusters (2) sind in Cluster (2b) zusammengefaßt und enthalten kein T-Cadinol.

Mit diesen Ausführungen sollte deutlich gemacht werden, wie man mithilfe der graphischen Darstellung eines Dendrogramms Variationen in der Ölzusammensetzung von Einzelpflanzen erkennen kann. Die MSA ist bei *L. bullata* also als Hilfsmittel zur Erhellung einer unübersichtlichen Datenmatrix verwendet worden.

### 1.6.3 Physikalische und chemische Charakterisierung des ätherischen Öls

Um eine physikalische Charakterisierung der ätherischen Öle vornehmen zu können, mußten einige repräsentative Öle von Einzelpflanzen vereinigt werden. So stand letztlich die für solche Untersuchungen notwendige Menge von ca. 1 ml reinen Öls zur Verfügung. Welche Einzelöle für diesen Zweck vereinigt wurden, ist in Kapitel D4.1 beschrieben.

#### Kenngößen

Das ätherische Öl des von *L. bullata* zeichnet sich durch folgende physikalische Kenngößen aus.

Brechungsindex,  $n_b^{20}$ : 1,503

Dichte (g/ml): 0,9644

Der Gehalt der Blätter an ätherischem Öl wurde nach der Methode 2.8.12 des Europäischen Arzneibuchs: „Gehaltsbestimmung des ätherischen Öls in Drogen“ durchgeführt und bezieht sich demnach auf die getrockneten Blätter.

Gehalt an ätherischem Öl: Wert 1: 1,0 %

Wert 2: 1,1 %

Die Blätter von *L. bullata* enthalten also ca. 1% dunkelgelbes bis braunes ätherisches Öl.

#### Chemische Charakterisierung

Das ätherische Öl von *L. bullata* setzt sich aus 62 Komponenten zusammen, deren Konzentration als Mittelwert von 40 untersuchten Einzelpflanzen dieser Art in Tabelle 21 angegeben ist. Die wegen der besseren Trennleistung auf der polaren GC-Phase gemessenen Daten sind hier der Vollständigkeit halber um die sauerstoffhaltigen Diterpene ergänzt worden, welche allerdings nur von der unpolaren GC-Phase eluierten.

Das ätherische Öl enthält also im Mittel 4% Monoterpenkohlenwasserstoffe, 3% sauerstoffhaltige Monoterpene, 0,1% aliphatische Verbindungen, 60% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, 25% Sesquiterpenalkohole, 0,7% Diterpenkohlenwasserstoffe und 7,7% sauerstoffhaltige Diterpene. Es handelt sich demnach um ein an Sesquiterpenen reiches Öl mit deutlich höherem Terpenkohlenwasserstoffgehalt (Kohlenwasserstoffe : sauerstoffhaltige Terpene = 1,7).

Tabelle 21: Zusammensetzung des ätherischen Öls von *L. bullata* (KUNTH) EPL.

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
2	1027	$\alpha$ -Pinen	0,30	GC/MS
5	1073	Camphen	0,48	GC/MS
<b>6</b>	<b>1113</b>	<b><math>\beta</math>-Pinen</b>	<b>3,34</b>	<b>GC/MS</b>
7	1124	Sabinen	0,14	GC/MS
16	1206	Limonen	0,11	GC/MS
17	1216	$\beta$ -Phellandren	0,14	GC/MS
18	1217	1,8-Cineol	0,16	GC/MS
40	1464	1-Octen-3-ol	0,05	GC/MS
54	1545	Italicen	0,08	GC/MS
56	1561	Linalool	0,20	GC/MS
57	1562	Isopinocamphon	1,03	GC/MS
63	1584	Pinocarvon	0,17	GC/MS
64	1592	Bornylacetat	0,68	GC/MS
66	1598	$\beta$ -Elemen	0,10	GC/MS
<b>68</b>	<b>1603</b>	<b><math>\beta</math>-Caryophyllen</b>	<b>3,98</b>	<b>GC/MS</b>
<b>82</b>	<b>1655</b>	<b>Spirolepechinen</b>	<b>9,19</b>	<b>GC/MS</b>
88	1680	$\alpha$ -Humulen	0,99	GC/MS
95	1700	$\gamma$ -Curcumen	0,36	GC/MS
100	1712	Selina-3,7-dien	0,49	GC/MS
102	1719	Borneol	0,49	GC/MS
<b>105</b>	<b>1725</b>	<b>Eremophilen</b>	<b>4,46</b>	<b>GC/MS</b>
107	1729	Valencen	2,15	GC/MS
109	1735	Z,E- $\alpha$ -Farnesen	0,28	GC/MS
113	1738	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,19	GC/MS
<b>116</b>	<b>1752</b>	<b>Premnaspirodien</b>	<b>36,26</b>	<b>GC/MS</b>
120	1771	$\gamma$ -Cadinen	0,24	GC/MS
125	1786	$\alpha$ -Curcumen	0,43	GC/MS
131	1848	Calamenen	0,09	GC/MS
132	1873	Nerylaceton	0,14	GC/MS
138	1953	Palustrol	0,62	GC/MS
141	2002	Isocaryophyllenoxid	0,46	GC/MS
<b>143</b>	<b>2010</b>	<b>Caryophyllenoxid</b>	<b>4,61</b>	<b>GC/MS</b>
149	2054	Ledol	0,15	GC/MS
150	2046	Sesquiterpenalkohol	0,12	GC/MS
152	2072	Humulenepoxid	0,70	GC/MS
153	2077	Cubenol	0,44	GC/MS
155	2101	Globulol	0,06	GC/MS
156	2103	Elemol	0,57	GC/MS
161	2131	Hedycaryol	0,52	GC
<b>164</b>	<b>2149</b>	<b>Spathulenol</b>	<b>11,82</b>	<b>GC/MS</b>
168	2192	$\gamma$ -Eudesmol	0,13	GC/MS
169	2194	T-Cadinol	1,46	GC/MS
171	2203	Sesquiterpenalkohol	0,23	GC/MS
173	2213	Sesquiterpenalkohol	0,09	GC/MS
178	2250	$\alpha$ -Eudesmol	0,18	GC/MS
179	2253	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,63	GC/MS
181	2260	$\beta$ -Eudesmol	0,27	GC/MS

Fortsetzung: Tabelle 21

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Ident.
187	2325	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,19	GC/MS
190	2350	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,35	GC/MS
194	2374	(E,E)-Farnesol	0,07	GC/MS
195	2403	Sesquiterpenalkohol	0,39	GC/MS
198	2439	Sesquiterpenalkohol	0,27	GC/MS
204	2525	Abietatrien	0,65	GC/MS
206	2614	Sesquiterpenalkohol	0,66	GC/MS
211-218	2238-2462	Diterpenoide (sauerstoffhaltig)	7,66	GC/MS

In Abbildung 59 und Abbildung 60 ist jeweils ein Gaschromatogramm des ätherischen Öls von *L. bullata* (für die Bestimmung der physikalisch-chemischen Kenngrößen vereinigte Öle, vgl. D4.1) auf der polaren stationären Phase (Supelcowax 10) und der unpolaren Phase (DB 1) gegeben. Tabelle 22 zeigt die prozentuale Zusammensetzung des ätherischen Öls unter Einberechnung der sauerstoffhaltigen Diterpene. Die Konzentrationen für die einzelnen Komponenten wurden berechnet, indem die auf der Supelcowax 10 bestimmten Werte mittels Dreisatz auf einen Gesamtwert von 91,6% heruntergerechnet wurden (8,4% Anteil der sauerstoffhaltigen Diterpene). Die Massenspektren der nicht identifizierten Diterpene sind im Kapitel F2 des Anhangs abgebildet.

Die Stabilität des ätherischen Öls, d.h. die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung des Öls in der Tochtergeneration, wurde überprüft, indem von Pflanzen vor Ort Saatgut abgenommen wurde. Dies wurde unter kontrollierten Bedingungen im Gewächshaus des Versuchsfeld des Instituts für Angewandte Botanik in Wulfsdorf (Universität Hamburg) gezogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel B1.6.4 beschrieben.

Tabelle 22: Zusammensetzung des ätherischen Öls vereinigter Proben von *L. bullata*

Nr.	RI	Komponenten	[%]	Ident.	GC
-----	----	-------------	-----	--------	----

Nr.	RI	Komponenten	[%]	Ident.	GC
2	1027	$\alpha$ -Pinen	0,6	GC/MS	Supelcowax
3	1030	$\alpha$ -Thujen	0,1	GC/MS	
<b>6</b>	<b>1113</b>	<b><math>\beta</math>-Pinen</b>	<b>9,8</b>	GC/MS	
7	1124	Sabinen	0,5	GC/MS	
16	1206	Limonen	0,1	GC/MS	
17	1216	$\beta$ -Phellandren	0,3	GC/MS	
54	1545	Italicen	0,5	GC/MS	
56	1561	Linalool	0,2	GC/MS	
57	1562	Isopinocamphon	2,7	GC/MS	
63	1584	Pinocarvon	0,2	GC/MS	
66	1598	$\beta$ -Elemen	0,1	GC/MS	
<b>68</b>	<b>1603</b>	<b><math>\beta</math>-Caryophyllen</b>	<b>4,4</b>	GC/MS	
<b>82</b>	<b>1655</b>	<b>Spirolepechinen</b>	<b>7,3</b>	GC/MS	
88	1680	$\alpha$ -Humulen	1,3	GC/MS	
95	1700	$\gamma$ -Curcumen	1,9	GC/MS	
100	1712	Selina-3,7-dien	0,5	GC/MS	
<b>105</b>	<b>1725</b>	<b>Eremophilin</b>	<b>3,8</b>	GC/MS	
107	1729	Valencen	1,7	GC/MS	
109	1735	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,3	GC/MS	
113	1738	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,3	GC/MS	
<b>116</b>	<b>1752</b>	<b>Premnaspirodien</b>	<b>30,3</b>	GC/MS	
125	1786	ar-Curcumen	2,5	GC/MS	
132	1873	Nerylaceton	0,3	GC/MS	
141	2002	Isocaryophyllenoxid	0,2	GC/MS	
143	2010	Caryophyllenoxid	2,7	GC/MS	
152	2072	Humulenepoxid	0,3	GC/MS	
156	2103	Elemol	1,2	GC/MS	
161	2131	Hedycaryol	2,1	GC/MS	
<b>164</b>	<b>2149</b>	<b>Spathulenol</b>	<b>11,7</b>	GC/MS	
171	2203	Sesquiterpenalkohol	0,3	GC/MS	
178	2250	$\alpha$ -Eudesmol	0,5	GC/MS	
179	2253	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,7	GC/MS	
181	2260	$\beta$ -Eudesmol	0,5	GC/MS	
190	2350	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,4	GC/MS	
204	2525	Abietatrien	0,6	GC/MS	
206	2614	Sesquiterpenalkohol	0,9	GC/MS	
211	2238	Diterpenalkohol	0,9	GC/MS	DB 1
212	2256	Diterpenalkohol	0,5	GC/MS	
213	2289	Ferruginol	1,0	GC/MS	
214	2333	Diterpenalkohol	0,3	GC/MS	
215	2392	Diterpenalkohol	3,2	GC/MS	
216	2411	Diterpenalkohol	0,5	GC/MS	
217	2452	Diterpenalkohol	1,6	GC/MS	
218	2462	Diterpenalkohol	0,4	GC/MS	
		Summe:	100		

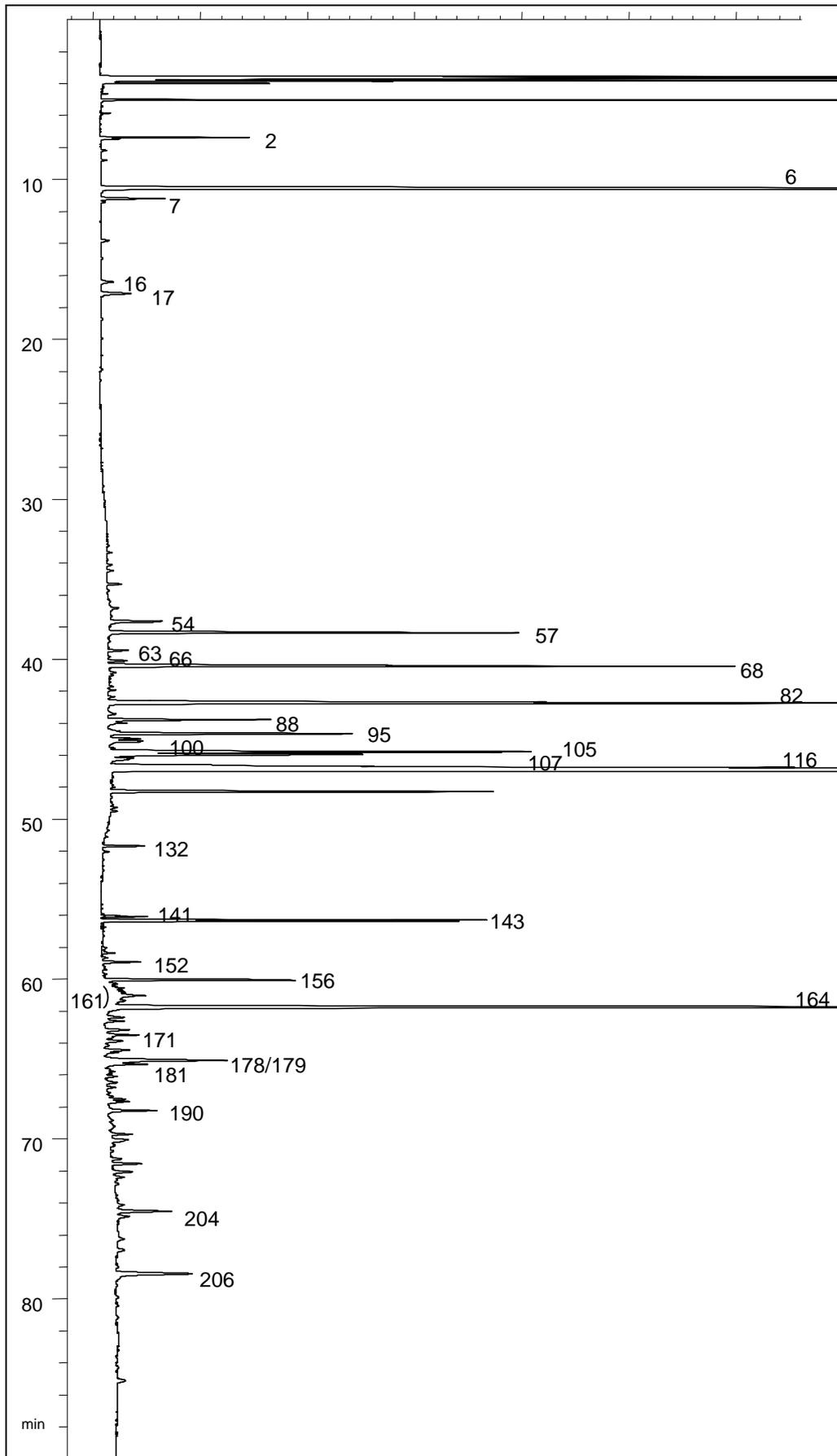


Abbildung 59: Gaschromatogramm vereinigter Öle von *L. bullata*, Supelcowax 10 (Peakzuordnung Tabelle 21)

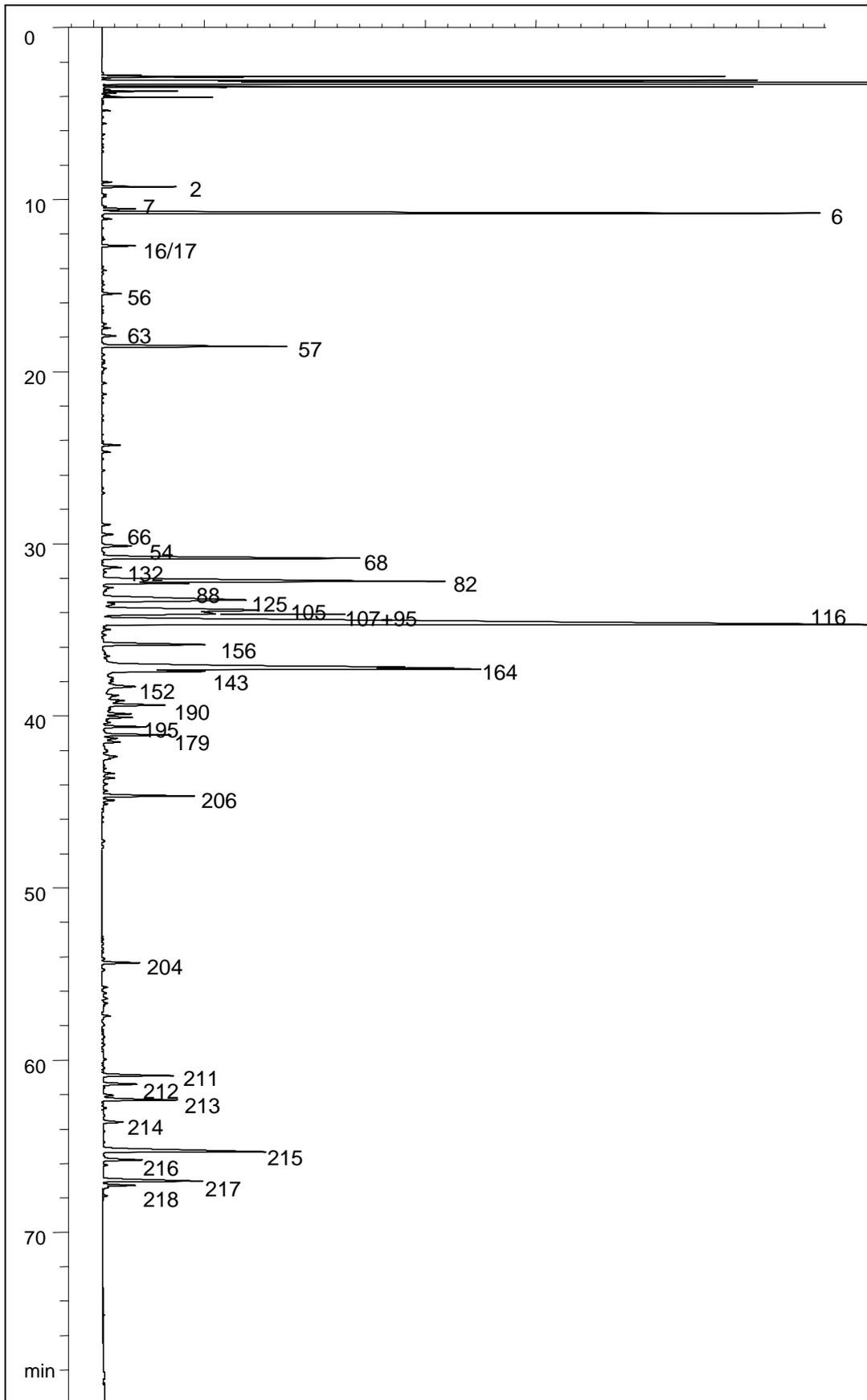


Abbildung 60: Gaschromatogramm vereinigter Öle von *L. bullata*, DB 1 (Peakzuordnung Tabelle 21)

### 1.6.4 Stabilität der Ölzusammensetzung – Untersuchungen an Tochterpflanzen

Unter der Fragestellung, ob die Zusammensetzung des ätherischen Öls von *L. bullata* durch die speziellen Standortbedingungen (Höhe, Boden, Temperatur und Wind (Kapitel A4)) maßgeblich beeinflusst wird, sollten Pflanzen in Hamburg kultiviert und die Zusammensetzung des ätherischen Öls untersucht werden.

Hierzu wurde von verschiedenen Pflanzen (Probe 58, 59, 62, 70) aus dem Sammeljahr 1997 Saat abgenommen, genau etikettiert und im Gewächshaus des Instituts für Angewandte Botanik (Versuchsfeld Wulfsdorf) gezogen. Von September 1998 bis März 1999 wuchsen die Pflanzen im Gewächshaus und wurden einmal in Töpfe pikiert. Im März wurden ca. ein Drittel der Pflanzen aufgearbeitet. Zu diesem Zeitpunkt hatten die Pflanzen eine Höhe von 29 – 39 cm erreicht, 8-12 Blattinsertionen gebildet (die unteren bereits entlaubt) und waren mehrfach verzweigt. Insgesamt wurden 9 Tochterpflanzen untersucht.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen an den Ölen der Tochterpflanzen sind in Abbildung 61 bis Abbildung 63 dargestellt. Alle Komponenten, die einen Gehalt von über 1% im ätherischen Öl mindestens einer Pflanze hatten, sind dabei in die Graphik einbezogen worden. Es ist zu erkennen, daß die Öle der Töchter denen der Mutterpflanze weitgehend ähnlich sind. Dies bezieht sich sowohl auf das Komponentenspektrum als auch auf die quantitative Verteilung der Ölkomponenten. Somit machen sich die Unterschiede in Boden, Klima und Höhe des Standorts nicht bemerkbar. Dies wird besonders deutlich in der Gegenüberstellung der ätherischen Öle von Mutter- und Tochterpflanzen der Probe 70. In Abbildung 61 ist die Mutterpflanze (70, Standort C, Sto. Domingo) ihren drei untersuchten Tochterpflanzen gegenübergestellt. Prennaspriodien und Spirolepechinen sind durchgehend die Hauptkomponenten der Öle. Bemerkenswert ist allerdings die Variation des Monoterpengehalts innerhalb der Tochterpflanzen. Von keiner Tochterpflanze wird der Gehalt an  $\beta$ -Pinen der Mutterpflanze erreicht. Dieses Phänomen stärkt auch die im Kapitel B1.6.2.b getroffene Entscheidung, die Nebenkomponekte  $\beta$ -Pinen nicht als chemotypcharakterisierende Komponente zu akzeptieren. Auch die höheren Konzentrationen von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Curcumen in den Tochterpflanzen ist erwähnenswert. Diese für Lamiaceen eher ungewöhnlichen Komponenten kamen aber in einigen Proben der venezolanischen Pflanzen in ähnlichen Konzentrationen vor.

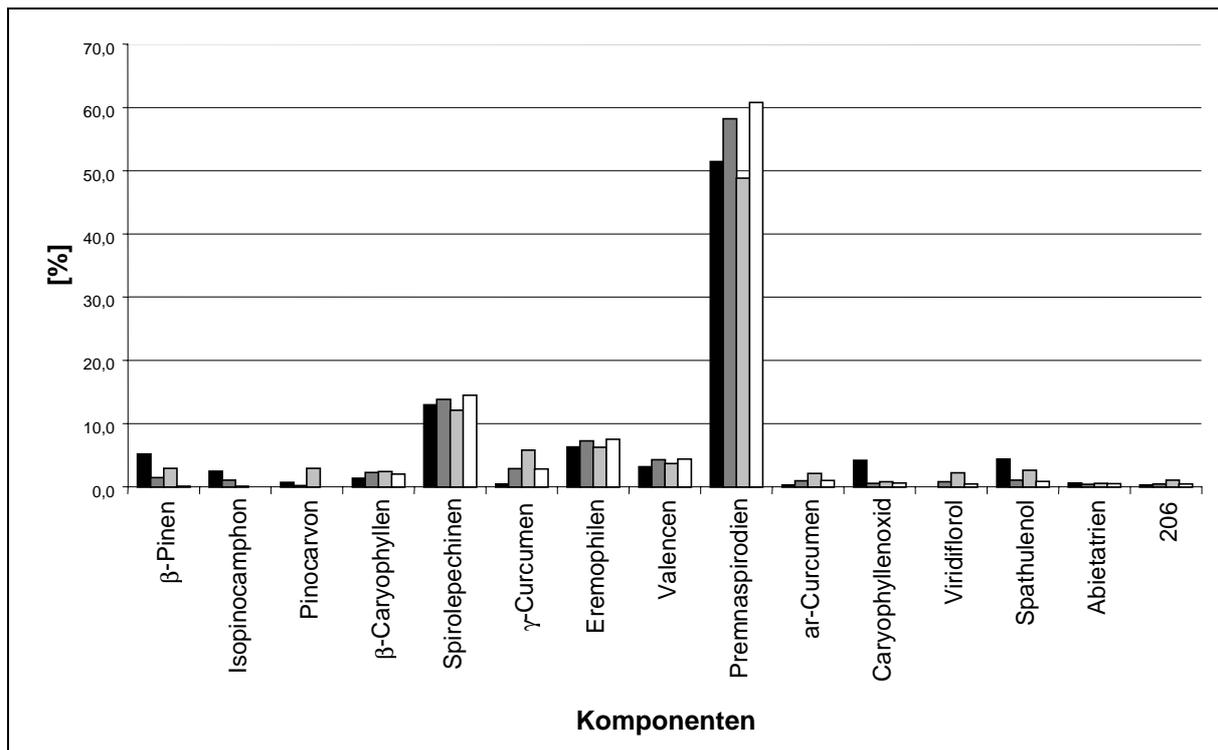


Abbildung 61: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Probe 70 (schwarz), 70a (dunkelgrau), 70b (hellgrau), 70c (weiß), *L. bullata*

Probe 62 (Standort E) und Probe 59 (Standort D) weisen ebenfalls gut Übereinstimmungen zwischen Mutter- und Tochterpflanzen auf. Eine deutliche Diskrepanz zeigen jedoch die sauerstoffhaltigen Komponenten Spathulenol und Caryophyllenoxid. Die niedrigeren Konzentrationen dieser Komponenten in den Tochterpflanzen können dadurch begründet sein, daß diese zum Erntezeitpunkt noch sehr jung waren. Bei beiden Proben ist deutlich der erhöhte Gehalt der Kohlenwasserstoffen  $\beta$ -Caryophyllen und  $\alpha$ -Humulen in den Tochterpflanzen zu erkennen, der sich praktisch reziprok zum Gehalt an Caryophyllenoxid und Humulenepoxid verhält.

Auch für Probe 62 ist der Gehalt an  $\gamma$ - und ar-Curcumen in den Tochterpflanzen höher als in der Mutterpflanze. Die Probe, die auch schon in der Mutterpflanze kaum Monoterpene aufwies, produziert offensichtlich auch in den Tochterpflanzen nur geringe Mengen. Bei Probe 59 sind Elemol und Hedycaryol sogar in zwei Tochterpflanzen stärker vertreten als in der Mutterpflanze. In 59c sind beide Komponenten allerdings gar nicht detektierbar. Elemol und Hedycaryol hatten sich schon in den venezolanischen Proben als Komponenten gezeigt, die nur in einzelnen ätherischen Ölen vorkamen.

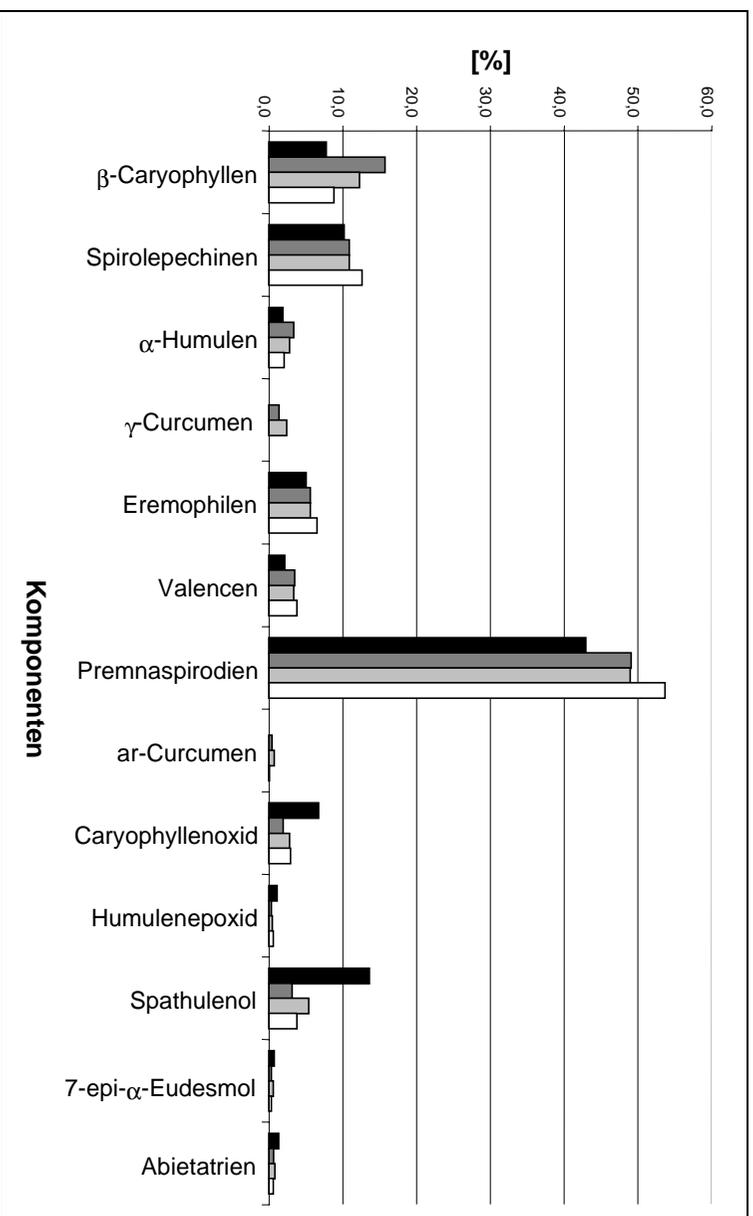


Abbildung 62: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Probe 62 (schwarz), 62a (dunkelgrau), 62b (hellgrau), 62c (weiß), *L. bullata*

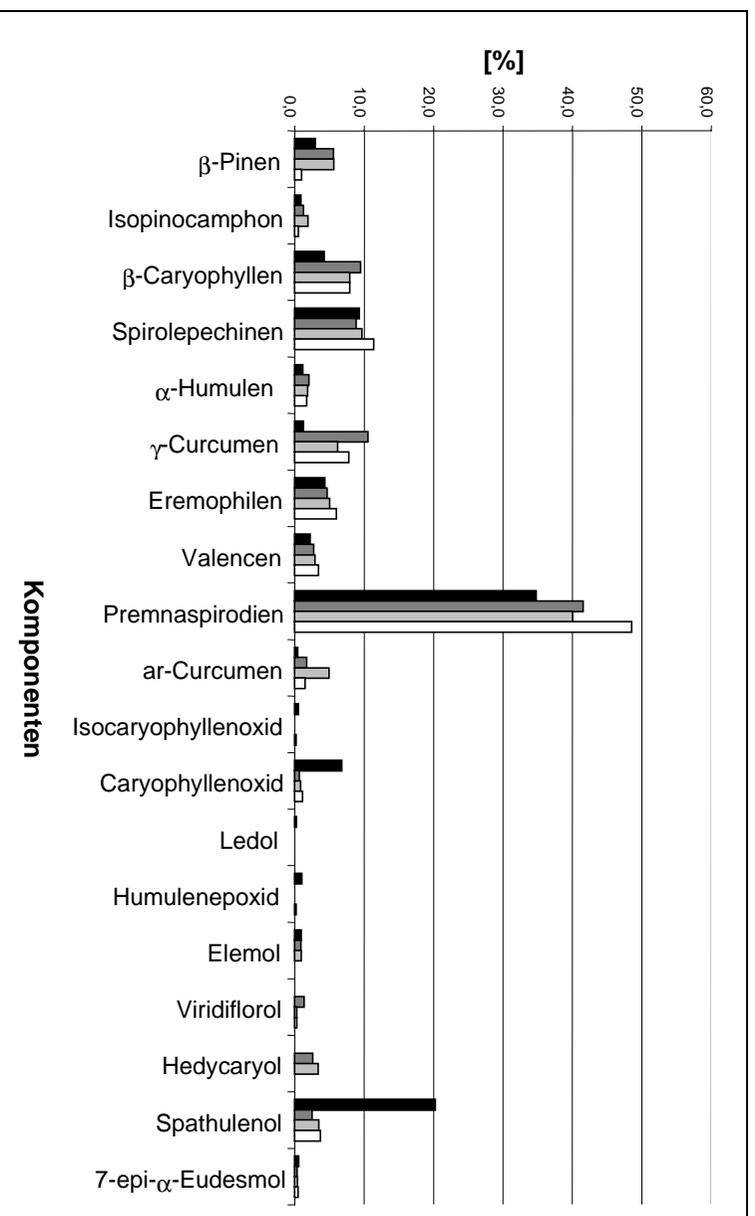


Abbildung 63: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Probe 59 (schwarz), 59a (dunkelgrau), 59b (hellgrau), 59c (weiß), *L. bullata*

Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die Unterschiede in der Ölzusammensetzung von Mutter- und Tochter im Rahmen natürlicher Schwankungen aufgrund von Altersunterschieden liegen. Demnach erweist sich das Öl-muster von *L. bullata* als unbeeinflußt von Boden und Klima.

## 2 Weitere untersuchte Arten aus Venezuela

Neben den beiden in Venezuela vorkommenden *Lepechinia*-Arten wurde auch das ätherische Öl einer Verbenaceen-Art, *Lantana caracasana* TURCZ., untersucht. Das Pflanzenmaterial für *L. caracasana* wurde im Sammelgebiet B (vgl. Abbildung 6, S. 27) in den Küstenkordillern Venezuelas nahe Choroni (Staat Aragua) geerntet. Insgesamt wurden von sieben Sträuchern die nicht verholzten Stengel und Blätter zur Blütezeit gepflückt und an der Luft getrocknet.

Eine weitere Lamiaceen-Art, *Salvia palaefolia* H.B.K., wurde im Sammelgebiet A bestimmt und gesammelt. Vier Pflanzen wurden an einem Standort ca. 2000 m östlich von Sto. Domingo (vgl. Abbildung 7, S. 28) auf 2500 m Höhe geerntet, an der Luft getrocknet und aufgrund der geringen Menge zur Destillation vereinigt.

Alle Proben von *L. caracasana* und *S. palaefolia* wurden 1996 zur Regenzeit geerntet. Dabei befanden sich die Pflanzen im Stadium der Blüte.

### 2.1 *Lantana caracasana* TURCZ. (Verbenaceae)

#### 2.1.1 Pflanzenbeschreibung



*Lantana caracasana* TURCZ. ist ein kleiner 1,5 – 2 m hoher, aromatischer Strauch, der zur Familie der Verbenaceae gehört. Die Verbenaceae sind mit 18 Gattungen in Venezuela vertreten (Tabelle 1, S. 5). Für die Verbenaceen existiert im Gegensatz zu den Lamiaceen eine vollständige Beschreibung der Familie in der Reihe „Flora de Venezuela“ (LOPEZ-PALACIOS, 1977). 17 Arten der Gattung *Lantana* sind darin beschrieben. *Lantana caracasana* ist in den Küstenkordillern der venezolanischen Anden verbreitet. Der auf dem Pflanzenfoto abgebildete

Standort liegt nahe Choroni (Staat Aragua, Sammelgebiet B) im sogenannten Rancho Grande zwischen 80 und 250 m Höhe. Ein Großteil des Hügels war hier neben Kakteen und Agaven mit *Lantana*-Sträuchern bedeckt.

Die Beschreibung der Pflanze aus LOPEZ-PALACIOS (1977) ist nachfolgend aus dem Spanischen übersetzt:

„Strauch von ca. 1,5 – 2 m Höhe, vom Boden an stark verzweigt; ältere Zweige seitlich hohlgerieft, junge Zweige vierkantig, bedeckt mit weißlichen Haaren; Länge der Hauptinternodien 2-9 cm. Blätter gegenständig; Blattstiel von 4-10 mm Länge; Blattform oval oder oval-eiförmig, zur Blattspitze spitz zulaufend, rauhe Blattoberseite aufgrund sehr kurzer Haare, behaart auf der Nervatur der Blattunterseite, schwach flaumhaarig zwischen der Netznervatur, jüngere Blätter mit einer dichteren Behaarung, Blätter von 1-4 cm Länge und 0,5-2 cm Breite; unter der Lupe lassen sich auf der Blattunterseite in der Behaarung reichlich bernsteinfarbene Drüsenhaare sehen. Kelchblätter von 8 bis 12 mm Länge, zur Kugel geformt, etwas abgeflacht im Fruchtzustand. Externe Brakteen kaum kleiner als die Kelchblätter, oval oder oval-eiförmig, 5-nervig, die kleinen internen Brakteen, lanzettlich, 3-nervig. Blütenblätter des Kelchs sehr klein. Blütenkrone als schmale, weiße Röhre mit violetter Saum und weißem oder gelblichem Schlund.“

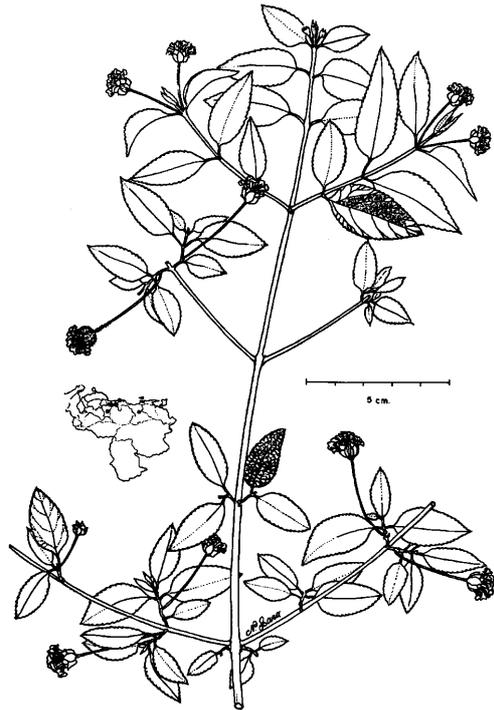


Fig. 88. *Lantana odorata* Turcz.

Einheimische bezeichnen die Pflanze als „Salvia“ und sie wird volksheilkundlich auch ähnlich wie *Salvia officinalis* („Salvia real“) angewendet<sup>2</sup>.

Das ätherische Öl der Pflanze ist bisher noch nicht auf seine Zusammensetzung hin untersucht worden.

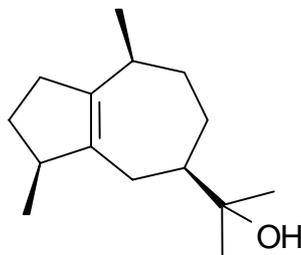
<sup>2</sup> Information von der einheimischen Heilkundigen in Choroní (Gespräch im Juli 1996).

### 2.1.2 Chemie des ätherischen Öls

Im ätherischen Öl der Pflanzen wurden insgesamt 68 Komponenten detektiert. Identifiziert werden konnten davon 59 Komponenten, die insgesamt 95,9% des Öls ausmachten. Das Öl ist, soweit aufgeklärt, ein reines Terpenöl mit im Mittelwert 42% Monoterpenen und 58% Sesquiterpenen.

Obwohl die quantitative Zusammensetzung des ätherischen Öls, wie Untersuchungen der Einzelpflanzen zeigten, schwankte (Tabelle 23), erwies sich doch das Inhaltsstoffspektrum als gleich. So kamen in allen Pflanzen  $\beta$ -Caryophyllen (15,9%) und  $\alpha$ -Humulen (9,6%) als Hauptkomponenten des Öls vor. Der Gehalt von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phellandren variierte dagegen stark von Öl zu Öl. Dies gilt auch für 1,8-Cineol (6,4%), das in einigen Ölen sehr viel konzentrierter auftrat als in anderen Proben. Die Komponenten  $\gamma$ -Terpinen (4,5%) und p-Cymen (3,6%) sowie Guaiol (3,8%) waren ähnlich stark vertreten.

Guaiol ist ein Inhaltsstoff, der nicht sehr häufig in ätherischen Ölen gefunden wird. Es ist die Hauptkomponente von Guajakholzöl (*Bulnesia sarmienti* LORENTZ ex GRISEB., Zygophyllaceae), das in der Parfümindustrie aufgrund seiner sehr guten fixativen Eigenschaften verwendet wird. Guaiol ist für die Pharmazeutische Industrie ein bedeutender Ausgangsstoff, da durch Dehydrierung das antiinflammatorisch wirksame Guaiazulen gewonnen wird.



Guaiol (158)

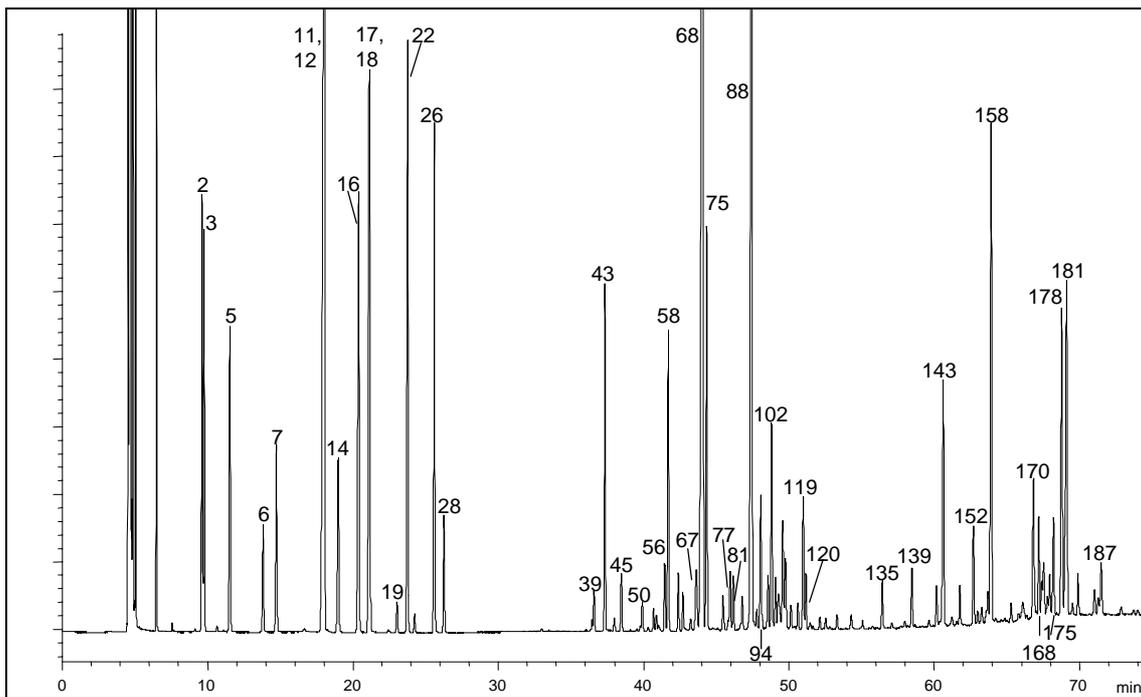


Abbildung 64: GC von dem ätherischen Öl von *Lantana caracasana* TURCZ. (Probe 5a), Supelcowax 10

In Abbildung 64 ist ein Gaschromatogramm der Probe 5a abgebildet. Es gliedert sich deutlich in drei Retentionsbereiche. Zuerst werden die Monoterpenkohlenwasserstoffe von der polaren stationären Phase eluiert (vorderer Bereich des GCs), nachfolgend eluieren die oxidierten Monoterpene zusammen mit den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (mittlerer Bereich des GCs). Die oxidierten Sesquiterpene verweilen am längsten auf der Säule, so daß sie erst im hinteren Teil des Gaschromatogramms zu sehen sind. Die Auflösung der Peaknummerierung im Chromatogramm findet sich in Tabelle 23. In der Tabelle sind sowohl die Mittelwerte (MW) der sieben untersuchten Proben als auch die Schwankungsbreite der Komponenten und Hinweise auf deren Identifizierung gegeben. Die Hauptkomponenten der ätherischen Öle (Mittelwert über 3%) sind in der Tabelle hervorgehoben.

Eine Aufstellung der Zusammensetzung jeder einzelnen Probe von *L. caracasana* ist in Tabelle 31 im Anhang zu finden.

Tabelle 23: Zusammensetzung des ätherischen Öls von *Lantana caracasana* TURCZ.

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite			Ident.
2	1025	$\alpha$ -Pinen	2,1	0,8	-	3,4	GC,MS
3	1028	$\alpha$ -Thujen	2,0	0,2	-	3,5	GC,MS
5	1068	Camphen	1,2	0,7	-	1,9	GC,MS
6	1114	$\beta$ -Pinen	0,9	0,1	-	1,6	GC,MS
7	1127	Sabinen	1,3	0,0	-	3,4	GC,MS
11	1173	Myrcen	0,8	0,3	-	1,3	GC,MS
<b>12</b>	<b>1173</b>	<b><math>\alpha</math>-Phellandren</b>	<b>5,3</b>	0,9	-	16,8	GC,MS
14	1186	$\alpha$ -Terpinen	1,5	0,2	-	2,3	GC,MS
16	1205	Limonen	2,8	1,8	-	4,9	GC,MS
<b>17</b>	<b>1216</b>	<b><math>\beta</math>-Phellandren</b>	<b>4,5</b>	2,1	-	7,6	GC,MS
<b>18</b>	<b>1216</b>	<b>1,8-Cineol</b>	<b>6,4</b>	1,3	-	17,5	GC,MS
19	1244	(Z)- $\beta$ -Ocimen	0,2	0,1	-	0,5	GC,MS
<b>22</b>	<b>1252</b>	<b><math>\gamma</math>-Terpinen</b>	<b>4,5</b>	1,7	-	6,5	GC,MS
<b>26</b>	<b>1279</b>	<b>p-Cymen</b>	<b>3,6</b>	2,2	-	6,2	GC,MS
28	1288	Terpinolen	0,7	0,1	-	1,1	GC,MS
39	1462	$\alpha$ -Cubeben	0,1	0,0	-	0,3	GC,MS
43	1476	(E)-Sabinenhydrat	2,0	0,1	-	3,9	GC,MS
45	1497	$\alpha$ -Copaen	0,2	0,0	-	0,4	GC,MS
50	1525	$\beta$ -Bourbonen	0,1	0,0	-	0,2	GC, MS
53	1540	$\beta$ -Cubeben	0,2	0,0	-	0,6	GC, MS
56	1556	Linalool	0,4	0,2	-	1,1	GC,MS
58	1561	(Z)-Sabinenhydrat	1,8	0,1	-	3,3	GC,MS
61	1575	(E)-Menth-2-en-1-ol	0,4	0,1	-	0,6	GC,MS
64	1592	Bornylacetat	0,1	0,0	-	0,1	GC
67	1600	Calaren	0,4	0,2	-	0,7	GC,MS
<b>68</b>	<b>1610</b>	<b><math>\beta</math>-Caryophyllen</b>	<b>15,9</b>	7,9	-	25,2	GC,MS
75	1616	Terpinen-4-ol	2,9	0,4	-	4,9	GC,MS
76	1640	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,3	0,1	-	0,4	GC
77	1651	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,1	0,0	-	0,5	GC,MS
81	1656	Alloaromadendren	0,2	0,0	-	0,4	GC,MS
86	1675	(E)- $\beta$ -Farnesen	0,2	0,1	-	0,3	GC
<b>88</b>	<b>1684</b>	<b><math>\alpha</math>-Humulen</b>	<b>9,6</b>	4,9	-	15,0	GC,MS
94	1697	$\gamma$ -Muurulen	0,6	0,2	-	1,0	GC,MS
99	1710	$\alpha$ -Terpineol	1,0	0,2	-	2,9	GC,MS
102	1715	Borneol	0,9	0,2	-	1,5	GC,MS
103	1722	Germacren D	0,3	0,2	-	0,5	GC,MS
106	1726	Bicyclosesquiphellandren	0,2	0,1	-	0,4	GC,MS
108	1733	$\alpha$ -Bulnesen	0,6	0,3	-	1,1	GC,MS
111/12	1738	$\alpha$ -Selinen/ $\alpha$ -Muurolen	0,4	0,1	-	1,0	GC,MS
114	1747	Bicyclogermacren	0,2	0,0	-	0,4	GC
118	1758	(E)-Piperitol	0,2	0,0	-	0,2	GC
119	1767	$\delta$ -Cadinen	0,5	0,2	-	0,9	GC,MS
120	1771	$\gamma$ -Cadinen	0,2	0,1	-	0,4	GC,MS
131	1849	Calamenen	0,1	0,0	-	0,2	GC
135	1903	Epi-Cubebol	0,2	0,1	-	0,3	GC
139	1957	Cubebol	0,2	0,0	-	0,4	GC,MS

Fortsetzung: Tabelle 23

Nr.	RI	Komponente	MW [%]	Schwankungsbreite			Ident.
141	2001	Isocaryophyllenoxid	0,2	0,0	-	0,4	GC
143	2013	Caryophyllenoxid	2,9	1,9	-	3,6	GC,MS
149	2045	Ledol	0,3	0,1	-	0,5	GC
152	2071	Humulenepoxid	1,0	0,7	-	1,2	GC,MS
154	2086	epi-Cubenol	0,1	0,0	-	0,2	GC
155	2098	Globulol	0,3	0,0	-	0,8	GC,MS
<b>158</b>	<b>2104</b>	<b>Guaiol</b>	<b>3,8</b>	1,6	-	7,0	GC,MS
164	2144	Spathulenol	0,2	0,0	-	0,4	GC
165	2167	Sesquiterpenalkohol	0,4	0,0	-	1,1	GC
170	2188	Guaiol-Epimer	1,1	0,1	-	2,4	GC,MS
168	2199	$\gamma$ -Eudesmol	0,8	0,2	-	2,1	GC,MS
171	2205	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,0	-	0,5	GC, MS
172	2209	T-Muurool	0,5	0,0	-	1,4	GC,MS
174	2220	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,1	-	0,6	GC
175	2229	Sesquiterpenalkohol	0,8	0,5	-	1,6	GC
178	2244	$\alpha$ -Eudesmol	2,9	1,2	-	6,5	GC,MS
<b>181</b>	<b>2254</b>	<b><math>\beta</math>-Eudesmol</b>	<b>3,7</b>	1,6	-	7,5	GC,MS
185	2309	Sesquiterpenalkohol	0,5	0,2	-	0,6	GC
186	2315	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,2	-	0,4	GC
187	2320	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6- $\alpha$ -ol	0,9	0,5	-	1,2	GC,MS
195	2396	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,2	-	0,4	GC

## 2.2 *Salvia palaefolia* H.B.K. (Lamiaceae)

### 2.2.1 Pflanzenbeschreibung

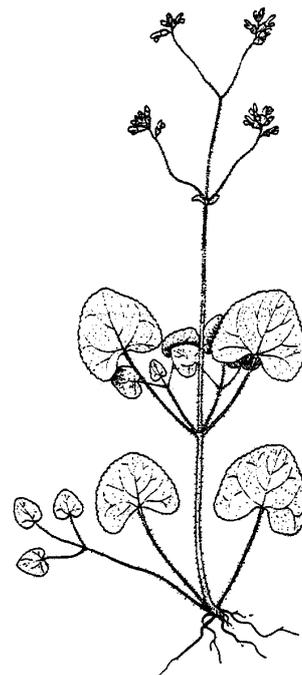


*Salvia palaefolia* H.B.K. ist eine ausdauernde, krautige, bis 50 cm hohe Salbeiart, die in den Anden Venezuelas und Kolumbiens zwischen 2000 bis 4000 m heimisch ist (Epling, 1937). Die Artbezeichnung und der spanische Name „Chulita de Pala“ leiten sich von der Form der Blätter ab, die sich wie eine Schaufel um den Blattstiel schließen (Vareschi, 1970). Der auf dem Pflanzenphoto abgebildete Standort ist nahe Sto. Domingo im Sammelgebiet A. Der Schaufelsalbei wuchs dort vereinzelt auf feuchten Wiesen (2500 m) *S. palaefolia* ist auch in der „Flora medicinal de Colombia“ (Barriga, 1992) beschrieben. Diese

Beschreibung wurde aus dem Spanischen übersetzt und ist nachfolgend abgedruckt:

*„Halbkriechendes Kraut mit Ausläufern, die dichte Polster bilden können; gegenständige, herzförmige, vor allem auf der Unterseite flaumig behaarte Blätter mit abgerundeter Blattspitze, gezählter Blattrand, von tiefer grüner Farbe auf der Blattoberseite und gelblich auf der Blattunterseite; ährenförmiger, endständiger Blütenstand mit blauen Blüten“.*

Als pharmazeutischer Nutzen wird die Wirksamkeit des Tees mit bisher nicht aufgeklärten Alkaloiden gegen Hypertonie hervorgehoben.



## 2.2.2 Chemie des ätherischen Öls

Das Gaschromatogramm der Untersuchungslösung (Abbildung 65) zeigt deutlich, daß es sich bei dem ätherischen Öl von *S. palaefolia* um ein an Inhaltsstoffen armes Öl handelt. Nur 6 Komponenten wurden detektiert und damit 100% des Öls aufgeklärt.

Im vorderen Bereich des Gaschromatogramms ist als einziges Monoterpen Linalool (56) in einem Prozentsatz von 1,3 zu finden. Den Rest des ätherischen Öls bilden Sesquiterpene mit  $\beta$ -Caryophyllen (92,9%) als Hauptkomponente. Außerdem sind noch kleinere Konzentrationen der biosynthetisch verwandten Komponenten  $\alpha$ -Humulen (2,8%) und Caryophyllenoxid (2,8%) zu enthalten. Isocaryophyllenoxid und Germacren D kommen mit 0,3 % in sehr geringen Konzentrationen vor.

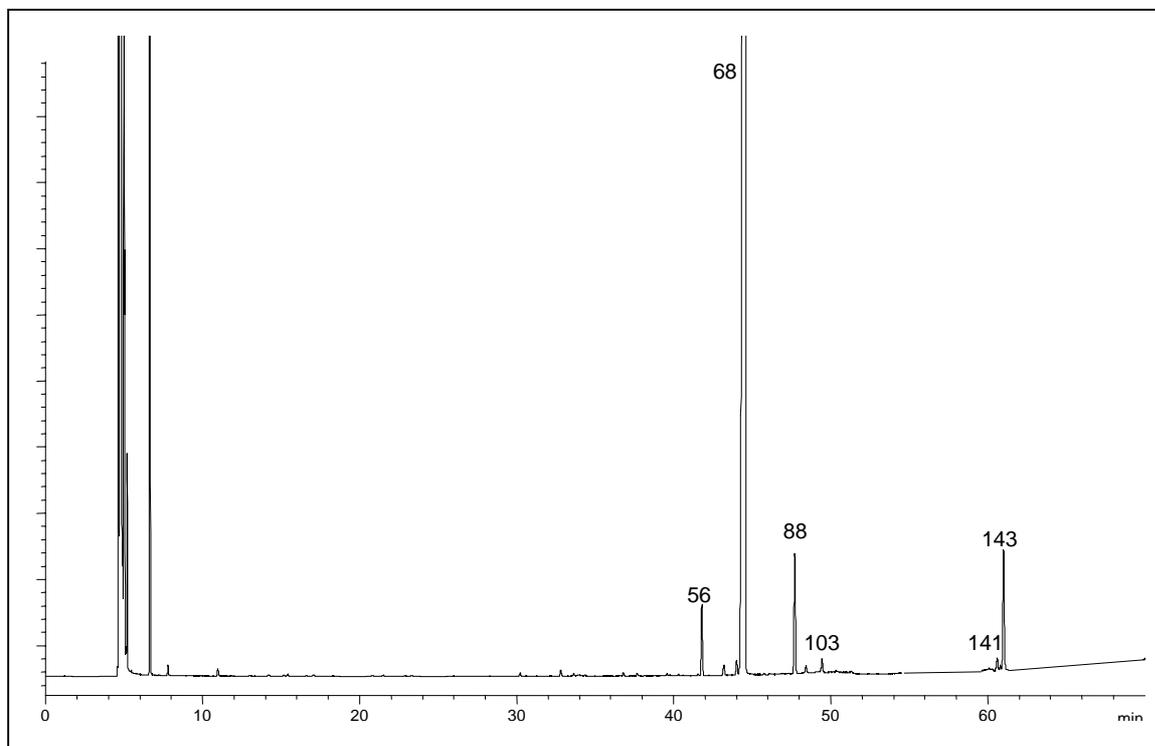


Abbildung 65: GC des ätherischen Öls von *Salvia palaefolia* H.B.K., Supelcowax 10

Die Zusammensetzung des ätherischen Öls ist interessant im Hinblick auf die Tatsache, daß es sich um ein  $\beta$ -Caryophyllen-reiches Öl handelt, indem Caryophyllen fast die Güte einer Reinsubstanz erreicht.

Ein ätherisches Öl, indem ebenfalls  $\beta$ -Caryophyllen (> 50%) als Hauptkomponente vorkommt, ist das Wasserdampfdestillat von Copaiba-Balsam. Das fast nur aus Kohlenwasserstoffen bestehende Öl wird als Fixativ in der Seifenparfümierung genutzt (BAUER, GARBE, SURBURG, 1997).

Tabelle 24: Inhaltsstoffe des ätherischen Öls von *Salvia palaefolia* H.B.K.

Nr.	RI	Komponente	%	Ident.
56	1556	Linalool	1,3	GC,MS
68	1610	$\beta$ -Caryophyllen	92,5	GC,MS
88	1684	$\alpha$ -Humulen	2,8	GC,MS
103	1722	Germacren D	0,3	GC,MS
141	2001	Isocaryophyllenoxid	0,3	GC,MS
143	2013	Caryophyllenoxid	2,8	GC,MS
			$\Sigma$ 100%	

### 3 Handelsware *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL. aus Mexiko

#### 3.1 Pflanzenbeschreibung



Die 30 bis 80 cm hohe, krautige Pflanze *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL. (Lamiaceae) kommt in Mexiko, Guatemala und Nicaragua zwischen 1200 und 3900 m vor. In der Landessprache "Betónica" oder "Bretónica" genannt. Eine Florenbeschreibung findet sich u.a. bei HART, 1983) und ist nachfolgend aus dem Englischen übersetzt.

„Kraut von bis zu 0,5 m Höhe, oft breit auslaufend bis aufrecht. Blätter schmal (bis breit) eiförmig, 6,0-12,0 x 2,0-5,5 cm groß, kahl bis schwach behaart; Blattbasis abgestumpft bis stumpf, manchmal auf den Blattstiel herablaufend. Blütenstände scheinährig, Einzelblüten zusammengedrängt in ährenförmigen Blütenköpfen; Gabelblütenstände jeweils mit vielen Blüten. Blüten zwittrig. Kelche im fruktifizierenden Stadium stark zweilippig, 12-13 mm lang; Kelche glockenförmig, Kelchzähne 3,0-5,5 mm lang, nadelförmig, abaxiale Kelchblätter kürzer als die adaxialen; seitliche Ausbuchtungen zugespitzt. Blütenkrone weiß, von 5,0-8,1 mm Länge; Haarpolster an der Basis und an der Innenseite der röhrigen Blütenkrone.“

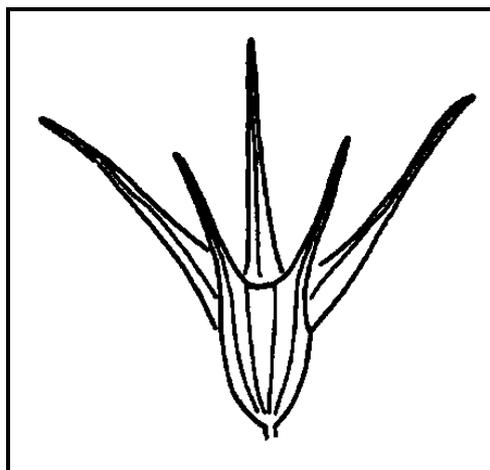


Abbildung 66: Kelch im Fruchtzustand von *L. caulescens* (HART, 1983)

Volkshelkundlich wird *L. caulescens* in Guatemala gegen Magenschmerzen und Niereninfektionen eingesetzt (MORTEN, 1981), wobei ein Tee aus der ganzen Pflanze bereitet wird. In einigen Landstrichen Mexikos wird die Pflanze auch gegen Frauenleiden wie Menstruationsbeschwerden und zur Erleichterung der Geburt angewandt (ARGUETA VILLAMAR et al., 1994). Die schwache, antidiabetische Wirkung des Tees wurde von ROMAN et al. (1992) in einer Studie an Kaninchen nachgewiesen. Er fand eine vergleichbare hypoglykämische Wirkung mit Tolbutamid bei leichter bis mittelschwerer Diabetes.

### 3.2 Pflanzenmaterial

Das Pflanzenmaterial für die Untersuchung des ätherischen Öles wurde von zwei Reisen nach Mexiko (November 1997 und Oktober 1998) mitgebracht<sup>3</sup>. Da *L. caulescens* breite Verwendung als Heilpflanze findet, wird die frische oder getrocknete Pflanzen auf Märkten Mittelamerikas angeboten. Das hier untersuchte Pflanzenmaterial wurde im frischen Zustand auf dem Markt von Sonora (Mexiko D.F.) erworben, botanisch bestimmt, luftgetrocknet und nach Deutschland überführt. Die getrockneten Proben der beiden Jahre unterschieden sich insofern, als daß das Pflanzenmaterial vom November 1997 deutlich mehr Fruchtstände enthielt als das vom Oktober 1998. Ersteres bestand zu ca. 95 % aus den Fruchtständen, während das Material vom Oktober 1998 fast nur aus den Blättern bestand. Die Zusammensetzung des ätherischen Öls dieser beiden Proben ist in Kapitel B3.3 beschrieben.

---

<sup>3</sup> Herrn Prof. Dr. Michael Heinrich (School of Pharmacy, University of London) sei an dieser Stelle herzlich für seine Mühe gedankt.

### 3.3 Chemie des ätherischen Öls

Wie Tabelle 25 zu entnehmen ist, unterschieden sich die beiden Proben in ihrer Ölzusammensetzung erheblich, was auch durch die vergleichende Darstellung der Gaschromatogramme in Abbildung 67 dokumentiert werden soll. Dies warf die Frage auf, ob die Differenzen der Zusammensetzung durch Unterschiede im Verhältnis von Fruchtständen zu Blättern der Drogen begründet war. Zur Prüfung dieses Sachverhalts wurden vom Material des Jahres 1997 einige Blätter separat destilliert und gaschromatographisch untersucht. Im Ergebnis zeigte sich jedoch kaum ein Unterschied zur Gesamtdroge. Die Gegenprobe, also ein Vergleich der Gesamtdroge 1998 mit dem ätherischen Öl des separat destillierten Öls der Fruchtstände dieser Probe, ergab ebenfalls kaum Abweichungen in der Ölzusammensetzung. Lediglich die Komponenten 48 und 55 (beide unbekannt) kamen in dem ätherischen Öl der Fruchtstände (1998) nicht vor.

Diese Untersuchungen bestätigen also, daß die Unterschiede in der Ölzusammensetzung der beiden Drogen bzw. Ernten von *Lepechinia caulescens* aus den Jahren 1997 und 1998 nicht durch unterschiedliche Verhältnisse von Blatt und Fruchtstand bedingt sind. Diskutiert werden müssen demnach andere Gründe, wie z.B. unterschiedliche Standorte oder sogar möglicherweise unterschiedliche Chemotypen der Pflanze. Da aber über die Herkunft der Pflanzen nichts genaueres bekannt ist, können keine weiterreichenden Schlüsse gezogen werden.

Insgesamt konnten 71 Komponenten in dem ätherischen Öl von 1997 und 1998 detektiert werden. Somit wurden 99,3% des Öls der Droge von 1997 aufgeklärt. Ihr ätherisches Öl besteht zu 19% aus sauerstoffhaltigen Monoterpenen, zu 65% aus Monoterpenkohlenwasserstoffen und nur zu 15% aus Sesquiterpenen, wobei 9% auf die Kohlenwasserstoffe und 6% auf die Sesquiterpenalkohole entfallen. Es handelt sich also insgesamt um ein an Monoterpenen reiches Öl mit deutlich höherer Konzentration der Kohlenwasserstoffe. Das ätherische Öl der Droge von 1998 wurde zu 96,2% aufgeklärt. Die Verteilung der Stoffgruppen im Öl der Droge ist ähnlich der von 1997, obwohl teilweise andere Komponenten dafür verantwortlich sind. Lediglich der Anteil an sauerstoffhaltigen Monoterpenen ist niedriger zugunsten der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe. Außerdem enthält das Öl mit Methylchavicol (91) auch 1% Phenylpropane.

Hauptkomponenten der Droge von 1997 sind  $\beta$ -Pinen (25%), Limonen (17,5%), Camphen (9,0%), Campher (7,26%),  $\alpha$ -Pinen (6,3%) und Borneol (4,3%), wohingegen die Hauptinhaltsstoffe der Droge von 1998 Limonen (33,4%), Sabinen (20,0%), Calamenen (6,5%), Cadina-3,5-dien (4,1%) und Spathulenol (3,3%) sind.

Literaturangaben (vgl. Tabelle 5, S. 17) geben leider nur unzureichend Auskunft über die Zusammensetzung des ätherischen Öls. Ohne Prozentangaben werden bei VILLAMAR (1994) die Komponenten Borneol, Campher, p-Cymen,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Camphen als Inhaltsstoffe für das ätherische Öl von *L. caulescens* zitiert. Man kann aber davon ausgehen, daß die dort aufgeführten Komponenten Hauptkomponenten des damals untersuchten Öls darstellen. Damit stimmt das ätherische Öl der Droge aus dem Jahr 1997 noch am besten mit den Literaturangaben überein.

Tabelle 25: Zusammensetzung des ätherischen Öls von *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL., Teedrogen aus 1997 und 1998

Nr.	Komponente	Droge 1997 [%]	Droge 1998 [%]	Identif.
1	Tricyclen	0.35	-	GC/MS
2	$\alpha$ -Pinen	<b>6.33</b>	0.48	GC/MS
3	$\alpha$ -Thujen	0.44	<b>2.13</b>	GC/MS
5	Camphen	<b>8.98</b>	-	GC/MS
6	$\beta$ -Pinen	<b>25.55</b>	0.43	GC/MS
7	Sabinen	<b>2.31</b>	<b>19.95</b>	GC/MS
11	Myrcen	0.73	0.45	GC/MS
12	$\alpha$ -Phellandren	0.32	<b>1.35</b>	GC/MS
14	$\alpha$ -Terpinen	0.16	<b>1.24</b>	GC/MS
16	Limonen	<b>17.49</b>	<b>33.37</b>	GC/MS
17	$\beta$ -Phellandren	<b>1.32</b>	<b>2.10</b>	GC/MS
18	1,8-Cineol	0.28	0.30	GC/MS
22	$\gamma$ -Terpinen	0.29	<b>2.14</b>	GC/MS
26	p-Cymen	0.15	0.42	GC/MS
28	Terpinolen	0.23	0.50	GC/MS
37	Thujon	0.08	0.36	GC/MS
39	$\alpha$ -Cubeben	0.76	0.14	GC/MS
40	1-Octen-3-ol	0.19	0.20	GC/MS
42	Menthon	<b>1.50</b>	-	GC/MS
43	(E)-Sabinenhydrat	0.29	0.75	GC/MS
45	$\alpha$ -Copaen	<b>1.02</b>	0.22	GC/MS
47	Isomenthon	<b>1.58</b>	-	GC/MS
48	unbekannt	-	0.64	GC/MS
50	$\beta$ -Bourbonen	<b>1.12</b>	0.46	GC/MS
51	Campher	<b>7.26</b>	-	GC/MS
53	$\beta$ -Cubeben	0.11	<b>1.16</b>	GC/MS
55	unbekannt	-	0.53	GC/MS
56	Linalool	0.49	<b>1.11</b>	GC/MS
58	(Z)-Sabinenhydrat	0.11	0.31	GC/MS
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0.22	0.28	GC/MS
63	Pinocarvon	0.12	-	GC/MS
64	Bornylacetat	0.62	-	GC/MS
66	$\beta$ -Elemen	0.20	0.13	GC/MS
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0.18	-	GC/MS
68	$\beta$ -Caryophyllen	0.55	0.16	GC/MS
72	Neomenthol	0.48	-	GC/MS
74	Terpinen-4-ol	0.58	<b>2.93</b>	GC/MS
78	Neoisomenthol	0.26	-	GC/MS

Fortsetzung: Tabelle 25

Nr.	Komponente	Droge 1997 [%]	Droge 1998 [%]	Identif.
80	Cadina-3,5-dien	0.17	<b>4.12</b>	GC/MS
85	(E)-Pinocarveol	0.20	-	GC/MS
87	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	-	<b>1.43</b>	GC/MS
91	Methylchavicol	<b>1.19</b>	0.12	GC/MS
93	unbekannt	0.17	-	
94	$\gamma$ -Muurolen	0.19	0.11	GC/MS
99	$\alpha$ -Terpineol	0.18	0.30	GC/MS
102	Borneol	<b>4.32</b>	-	GC/MS
103	Germacren D	<b>2.05</b>	<b>1.57</b>	GC/MS
106	Bicyclosesquiphellandren	0.22	0.12	GC/MS
107	Valencen	0.19	-	GC/MS
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0.26	0.23	GC/MS
114	Bicylogermacren	0.49	<b>1.78</b>	GC/MS
117	(E,E)- $\alpha$ -Farnesen	0.36	0.47	GC/MS
118	(E)-Piperitol	-	0.23	GC/MS
119	$\delta$ -Cadinen	<b>1.00</b>	0.19	GC/MS
120	$\gamma$ -Cadinen	0.12	<b>1.20</b>	GC/MS
123	Cadina-1,4-dien	0.09	-	GC/MS
127	$\alpha$ -Cadinen	-	0.53	GC/MS
128	Myrtenol	0.12	0.10	GC/MS
131	Calamenen	0.10	<b>6.45</b>	GC/MS
135	Epi-Cubebol	0.44	-	GC/MS
139	Cubebol	<b>1.84</b>	-	GC/MS
143	Caryophyllenoxid	0.15	-	GC/MS
145	Sesquiterpenalkohol	0.20	0.10	GC/MS
149	Ledol	0.15	-	GC/MS
151	Germacradienol	0.17	-	GC/MS
153	Cubenol	0.09	0.22	GC/MS
154	Epi-Cubenol	0.14	-	GC/MS
164	Spathulenol	<b>1.56</b>	<b>3.31</b>	GC/MS
172	T-Muurolol	0.11	-	GC/MS
178	$\alpha$ -Eudesmol	0.05	0.22	GC/MS
180	$\alpha$ -Cadinol	0.44	0.42	GC/MS
184	Sesquiterpenalkohol ([M <sup>+</sup> ]=220)	-	<b>1.60</b>	GC/MS
186	Sesquiterpenalkohol ([M <sup>+</sup> ]=220)	0.24	0.15	GC/MS
193	Sesquiterpenalkohol ([M <sup>+</sup> ]=220)	0.24	0.12	GC/MS
196	Sesquiterpenalkohol ([M <sup>+</sup> ]=220)	-	0.67	GC/MS
	<b>Summe:</b>	100.00	100.00	

B Ergebnisse

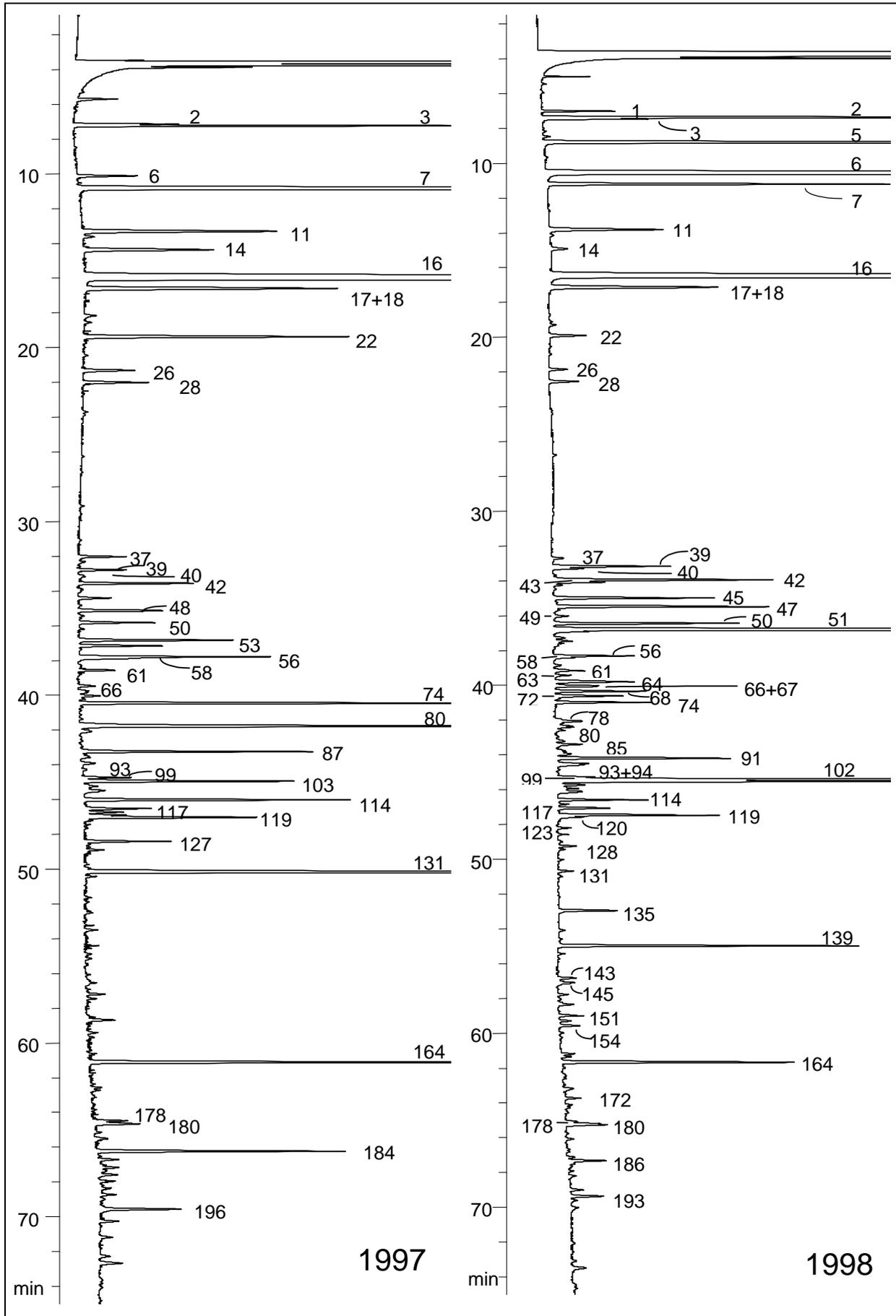


Abbildung 67: GC der ätherischen Öle von *L. caulescens* (Ort.) Epl., Supelcowax 10  
Peakzuordnung in Tabelle 25

## 4 Sensorik

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, neue, sensorisch interessante ätherische Öle zu finden. Dafür wurden die Öle von *Lepechinia salviaefolia*, *L. bullata*, *L. caulescens*, *Lantana caracasana* und *Salvia palaefolia* einer sensorischen Prüfung unterzogen. Die Duftbeschreibungen werden im Kapitel B4.2 dargestellt. Darüber hinaus wurde mit zwei Chemotypen von *L. salviaefolia* eine Dreiecksprüfung durchgeführt deren Ergebnisse im Kapitel B4.1 besprochen werden.

### 4.1 Dreiecksprüfung (Triangel-Test) nach DIN ISO 4120

Mithilfe einer Dreiecksprüfung kann im Rahmen einer sensorischen Prüfung geklärt werden, ob sich zwei Proben signifikant voneinander unterscheiden (FLIEDNER & WILHELM, 1993). Eine solche Fragestellung erhebt sich z.B. bei der Bemusterung von ätherischen Ölen für die Parfümindustrie, in der Qualitätssicherung oder bei dem Vergleich von Produktionschargen. Dabei werden zwei gleiche und eine abweichende Probe zufällig im Dreieck angeordnet und von Prüfpersonen im Hinblick auf Unterschiede sensorisch beurteilt. Im Fall von *L. salviaefolia* wurde dieses Prüfverfahren dazu verwendet, zu klären, ob sich die beiden hauptsächlich vorkommenden Chemotypen (Palustrol- und Premnaspirodien-Typ) auch sensorisch manifestieren lassen. Für diese Prüfung wurden im Rahmen eines Sensorikkurses (Schulung zu Prüfungsleitern) 20 Prüfpersonen gebeten, an einer Dreiecksprüfung teilzunehmen. Sie sollten beurteilen, welche zwei Proben identisch und welche Probe abweichend war. Des Weiteren sollte die bevorzugte Probe (Einzel- oder Doppelprobe) benannt und eine Begründung für die Bevorzugung gegeben werden. Als Doppelprobe wurde das ätherische Öl vom Palustrol-Typ (Probe 15) einmal orange (Methylorange) und einmal rot (Methylrot) eingefärbt und jeweils auf einem Riechstreifen als Geruchsprobe angeboten. Als Einzelprobe wurde das blau (Methylenblau) gefärbte ätherische Öl vom Premnaspirodien-Typ (Probe 5) auf einem Riechstreifen angeboten. Alle Riechstreifen wurden in einem Dreieck zufällig angeordnet. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der 20 Prüfpersonen zusammengefasst.

Tabelle 26: Ergebnisse der Dreiecksprüfung von Chemotyp I und II und statistische Auswertung

## B Ergebnisse

Probendreieck			abweichende Probe „richtig“ erkannt				Bevorzugung			
							Einzelprobe		Doppelprobe	
			Farbe	Anzahl	%	Sign.	Anzahl	Sign.	Anzahl	Sign.
orange	blau	schwarz	blau	18/20	90	sehr hoch	3	-	15	hoch

Die überwiegende Mehrheit der Prüfpersonen entschied sich richtig für die blaue Probe als Einzel- oder abweichende Probe. **Der Geruchsunterschied zwischen dem Premnaspirodien- und dem Palustrol-Typ ist also als signifikant zu bezeichnen.** Die statistische Sicherheit für diese Aussage beträgt 99,9 % (Signifikanzniveau von 0,001 → Einseitiger Test).

Bei der Frage nach der Bevorzugung sprachen sich 15 von den 18 zu berücksichtigenden Prüfpersonen für die Doppelprobe aus. **Die Bevorzugung des Palustrol-Typs ist also signifikant.** (Signifikanzniveau von 0,01 → Zweiseitiger Test). Für die Bevorzugung wurde als häufigste Begründung angegeben, daß die Doppelprobe (Palustrol-Typ) frischer, grüner und aromatischer rieche als die Einzelprobe (Premnaspirodien-Typ), die als dumpfer und fettiger im Geruch beschrieben wurde. Diese Beschreibungen decken sich durchaus mit den Duftbeschreibungen der professionellen Parfümeure, die im Kapitel 4.2 wiedergegeben sind.

## 4.2 Duftbeschreibung der ätherischen Öle

### 4.2.1 *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL.

Von drei Parfümeuren des Henkel Fragrance Center GmbH in Krefeld wurde jeweils ein Duftprofil des ätherischen Öls der zwei hauptsächlich vorkommenden Chemotypen von *Lepechinia salviaefolia* erstellt. Folgende Beschreibungen resultierten.

#### **Palustrol-Typ**

*„Erfrischend, angenehm, Campher, etwas grün (rainfarnähnlich). An Salbeiöl dalmatinisch erinnernd, ein wenig Rosmarinölcharakter, später Fichtennadel- und Lavendelöl.“*

#### **Premnaspirodien-Typ**

*„Riecht fettiger als der Palustrol-Typ, Guajakholzölnote, Teerose, etwas Veilchen, leicht pfeffrig, aldehydisch. An gekochten Weißkohl sowie Kümmel erinnernd.“*

Die Duftbeschreibungen für die beiden Chemotypen von *L. salviaefolia* decken sich verhältnismäßig gut mit der Zusammensetzung des ätherischen Öls:

Der erfrischende, an Campher erinnernde Geruch des Palustrol-Typs ist zum einen auf den hohen Borneolgehalt, zum anderen auf den Ledolgehalt zurückzuführen. Borneol hat in der Tat einen campherähnlichen Geruch, ebenso wie Ledol, das früher auch als „Ledumcampher“ bezeichnet wurde (GILDEMEISTER & HOFFMANN, 1960). Das etwas grüne Aroma kann durch den Gehalt an Nerylaceton (syn.: Z-Geranylaceton, 132) hervorgerufen werden, das ein frisches, grünes, an Rosen erinnerndes Aroma hat. Nicht so offensichtlich ist die Erklärung für den Duft nach dalmatinischem Salbei. Dieser enthält als Hauptkomponenten u.a.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujon, die im Öl von *L. salviaefolia* nicht detektiert werden konnten. Weitere Hauptkomponenten des dalmatinischen Salbeiöls sind Campher und 1,8-Cineol, was die Assoziation mit Salbeiöl erklären könnte. Rosmarinöl enthält als Hauptkomponente 1,8-Cineol, das auch zu ca. 4% in *L. salviaefolia* vorkommt. Die Assoziation mit Fichtennadelöl ist auf den hohen Gehalt des Öls an Bornylacetat zurückzuführen und die reminiscente Note von Lavendel dürfte durch die geringen Gehalte an Linalool und Linalylacetat hervorgerufen werden.

Der insgesamt dumpfere sensorische Gesamteindruck des Premnaspirodien-Typs ist mit Sicherheit auf den hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen zurückzuführen, die meistens einen weniger intensiven Geruch als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Terpene haben (BAUER, GARBE & SURBURG, 1997). Die pfeffrige Note beruht auf

dem Gehalt an Premnaspirodien, das einen würzigen Geruch hat. Dies war bei der Isolierung der Substanz am präparativen Gaschromatographen deutlich feststellbar.

### 4.2.2 *Lepechinia bullata* (KUNTH) EPL.

Auch für das ätherische Öl von *L. bullata* wurde von drei Parfümeuren des Henkel Fragrance Center GmbH in Krefeld ein Duftprofil des ätherischen Öls erstellt. Die folgende Beschreibung resultierte:

*„Aromatisch, würzig, sehr holzig, warm, Campher, sehr deutliche, angenehme Patchouliölnote, sehr lange haftend (länger als die ätherischen Öle von Lepechinia salviaefolia).*

*Sehr interessant.“*

Die Beschreibung des Dufteindrucks des ätherischen Öls von *L. bullata* überrascht nicht, wenn man die Zusammensetzung des Öls mit Blick auf die sensorischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten diskutiert. Viele Komponenten, wie das Monoterpen  $\beta$ -Pinen, aber auch diverse Sesquiterpene wie  $\beta$ -Caryophyllen, sein Epoxid Caryophyllenoxid sowie Spathulenol tragen zum „sehr holzigen“ Gesamteindruck des Öls bei (McANDREW, 1992). Für die würzige Note des Öls kann die Hauptkomponente Premnaspirodien verantwortlich sein, deren würziger Duft bei der Isolierung mittels präparativen Gaschromatographen wahrnehmbar war. Der Geruch nach Campher rührt vermutlich von Isopinocamphon her, das in ansehnlicher Konzentration in den für diese Untersuchung vereinigten Ölen (Kapitel D4.1) vertreten ist. Ebenfalls höher konzentriert in diesen Ölen ist Elemol, das als Hauptkomponente in Amyrisöl (*Amyris balsamifera* L.) vorkommt. Amyrisöl wird aufgrund seiner fixativen Eigenschaften in Parfüms verwendet (BAUER, GARBE & SURBURG, 1997). So kann u.a. Elemol für den länger haftenden Duft des Öls von *L. bullata* verantwortlich sein. Die in *L. bullata* enthaltenen Diterpene können aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht mehr zum Gesamteindruck des Öls beitragen.

#### 4.2.3 *Lantana caracasana* TURCZ

Die Duftbeschreibung für das ätherische Öl von *Lantana caracasana* (Verbenaceae) lautet wie folgt:

*„Frisch angenehm, Eukalyptus, Majoran, krautig-würzig (an Almdudler erinnernd), waldig, interessant.“*

Das ätherische Öl von *L. caracasana* wurde von den Prüfern als angenehm und interessant beschrieben. Die frische, an Eukalyptus erinnernde Note rührt dabei sicher von dem hohen 1,8-Cineol (syn.: Eukalyptol) her. Auch Majoranöl taucht als Duftassoziation in der Beschreibung auf. Dies ist sehr wahrscheinlich auf den relativ hohen Terpinen-4-ol und (Z)-Sabinenhydrat-Gehalt zurückzuführen. Beide Komponenten stellen Hauptkomponenten des Majoranöls (*Origanum maiorana* L.) dar. Die waldig, holzige Note wird vermutlich durch den Gehalt von Caryophyllenoxid hervorgerufen.

#### 4.2.4 *Salvia palaefolia* H.B.K.

Für das ätherische Öl von *S. palaefolia* resultierte folgende Duftbeschreibung:

*„Muffig-warm, relativ flacher Duft, holzig (Zeder), an trockenes Getreide erinnernd, haftend.“*

Der relativ flache, muffige Duft des Öls ist sicherlich auf den geringen Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen zurückzuführen. Der warm holzige Duft nach Zeder ist wohl eher auf den Gehalt an Caryophyllenepoxid als auf die typischen Bestandteile des Zedernholzöls wie Cedrol zurückzuführen, die sich in dem Öl von *S. palaefolia* nicht finden. Der Duft wurde von den Prüfern als nicht besonders angenehm empfunden.

#### 4.2.5 *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL.

Für das ätherische Öl von *L. caulescens* resultierte folgende Duftbeschreibung für die Droge aus dem Jahr 1997:

*„Würzig-aromatisch, mild minzig, Campher, pfeffrig, etwas Wacholderbeere, Helichrysumöl, haftend.“*

*Sehr interessant.“*

Duftprofil des ätherischen Öls der Droge aus dem Jahr 1998:

„Fettiger als das Öl von 1997, würzig-krautig, an Dillöl (Frucht) erinnernd, später Kamille.“

Für beide in ihrer Zusammensetzung sehr unterschiedlichen Öle von *L. caulescens* wurde ein Duftprofil erstellt. Das Öl der Droge von 1997 wurde als würzig, aromatisch beschrieben. Als verantwortlich für diesen aromatischen Duft soll das nur in der Droge von 1997 enthaltene Methylchavicol (syn.: Estragol) herausgegriffen werden, das zwar nur gering konzentriert im Öl vorliegt, aber besonders für die Kopfnote des Duftes verantwortlich ist. Estragol ist Hauptbestandteil von Basilikumöl. Die mild-minzig, pfeffrige Beschreibung rührt von den ebenfalls nur in der 1997er Ware enthaltenen Pfefferminzkomponenten Menthon, Isomenthon, Neomenthol und Neoisomenthol her. Diese liegen nur geringer konzentriert vor, können aber selbst in diesen Konzentrationen schon zu Duftassoziationen führen. Campher liegt in dem Öl von *L. caulescens* mit als Hauptkomponente vor und ist so auch sensorisch deutlich wahrnehmbar. Für die Assoziation mit Wacholderbeer- und Helichrysumöl kann der hohe Pinen-Gehalt der 1997er Ware verantwortlich sein. In seiner Gesamtkomposition hat das Öl haftende Eigenschaften, was es für die Parfümindustrie zusätzlich interessant macht.

Gegenüber dem Öl der Ware von 1997 wurde das Öl der 1998er Ware als fettiger bezeichnet. Dies kann durchaus in dem geringeren Gehalt an sauerstoffhaltigen Komponenten (z.B. Fehlen von Campher) begründet liegen. Vergleiche mit Dillfruchtöl (*Anethum graveolens* L.) ergaben Übereinstimmungen im Limonengehalt. Das in Dillfruchtöl ebenfalls als Hauptkomponente enthaltene (+)-Carvon konnte im Öl von *L. caulescens* allerdings nicht detektiert werden. Insgesamt wurde der Geruch als nicht so interessant beurteilt wie der Duft der 1997er Ware.

## 5 Pharmakologische Wirkung

### 5.1 Volksheilkundliche Verwendung von *Lepechinia*-Arten

Die volksheilkundliche Anwendung von *Lepechinia*-Arten in der traditionellen Medizin Südamerikas ist für neun der 39 Arten dokumentiert. In Tabelle 27 sind diese Arten mit ihrer jeweiligen Anwendung aufgelistet. In diese Zusammenstellung ist auch eine Recherche von HEINRICH (1992) eingeflossen, der sich in einem Übersichtsartikel mit der Verwendung amerikanische Lamiaceen-Arten befaßte. Pharmakologische *in vitro* oder *in vivo* Studien existieren nur für die antidiabetische Wirkung der mexikanischen Art *L. caulescens* (ORT.) EPL. (vgl. Kapitel B2) und für die antibiotische Wirkung von *L. hastata* (A.GRAY) EPL..

Für *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL. sind in der Literatur explizit keine volksheilkundlichen Wirkungen beschrieben. Tatsächlich muß man aber davon ausgehen, daß sie wie *L. bullata* eingesetzt wird, da die Bevölkerung offensichtlich nicht zwischen den beiden im Habitus sehr ähnlichen Arten unterscheidet. Dies wird auch in der Literatur deutlich, denn in der „Flora Medicinal de Colombia“ (BARRIGA, 1992) werden die Anwendungsgebiete von *L. bullata* (KUNTH) EPL beschrieben, daneben jedoch eine Abbildung von *L. salviaefolia* gezeigt. *L. bullata* wird volksheilkundlich ähnlich wie Salbei, also als Wund- oder Schleimhautdesinfizienz eingesetzt. Dem Tee wird eine anregende Wirkung zugesprochen. Außerdem wird er in einigen Regionen gegen Kopfschmerzen, Fieber und Migräne eingesetzt. Da die antimikrobielle Wirksamkeit von ätherischen Ölen aufgrund ihrer typischen Inhaltsstoffklassen ein bekanntes Phänomen ist (TEUSCHER, 1997), schien es interessanter, das Augenmerk auf die postulierte Wirkung gegen Fieber und Schmerzen zu legen. So sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob das ätherische Öl allein für diese Indikation verantwortlich sein kann, oder ob es zumindest zur Wirkung beiträgt (Kapitel B5.2).

Tabelle 27: Volksheilkundliche Anwendungen von *Lepechinia*-Arten

<i>Lepechinia</i> -Art	Anwendung	Literatur
<i>L. bullata</i>	<u>innerlich</u> : stimulierender Tee, gegen Kopfschmerzen und Fieber <u>äußerlich</u> : Wundmittel, Schleimhautdesinfizienz	BARRIGA, 1992 <b>(Kolumbien)</b>
<i>L. caulescens</i>	<u>innerlich</u> : Tee gegen Magenschmerzen und Niereninfektionen;  als antidiabetisch wirksamer Tee;  als Dekokt gegen Menstruationsbeschwerden und zur Erleichterung der Geburt	MORTON, 1981 <b>(Guatemala)</b> ;  ROMAN et al., 1992 <b>(Mexiko)</b> ;  Argueta Vilamar et al., 1994 <b>(Mexiko)</b>
<i>L. chamaedryoides</i>	<u>äußerlich</u> : in Bädern gegen Gicht und topisch bei Hautinfektionen	GUSINDE, 1996 <b>(Chile)</b>
<i>L. conferta</i>	<u>innerlich</u> : Tee gegen Rheumatismus <u>äußerlich</u> : Kompressen gegen Rheuma	JOYAL, 1987  REIS et al., 1982 <b>(Ecuador)</b>
<i>L. hastata</i>	<u>innerlich</u> : Dekokt der Wurzeln gegen uterine Infektionen	ENCARNACIÓN et al., 1987 <b>(Mexiko)</b>
<i>L. meyenii</i>	<u>innerlich</u> : Tee gegen Magenschmerzen und zur Verdauungsförderung; als Genußmittel und gegen Koliken des Magen-Darm-Traktes	GIRAULT, 1984; FRANQUEMONT et al., 1990 <b>(Peru)</b>
<i>L. rufocampi</i>	<u>innerlich</u> : Tee gegen Rheumatismus	JOYAL, 1987  REIS et al., 1982 <b>(Ecuador)</b>
<i>L. salviae</i>	<u>innerlich</u> : als stimulierendes Mittel und bei Gesichtslähmung; bei Paralyseerscheinungen generell	MURILLO, 1889;  MONTES et al., 1974 <b>(Chile)</b>
<i>L. schiedeana</i>	<u>innerlich</u> : Tee gegen Magenschmerzen und Niereninfektionen	MORTON, 1981 <b>(Guatemala)</b>
<i>L. spicata</i> (syn.: <i>L. caulescens</i> )	<u>innerlich</u> : Infus (dreistündige Kochzeit) gegen Verstopfung, die durch uterine Wucherungen (Myome etc.) hervorgerufen sind	FIELD, 1953 <b>(Mexiko)</b>

## 5.2 Cyclooxygenase-Hemmung

Da zumindest für *L. bullata* eine fiebersenkende und schmerzlindernde Wirkung in der Literatur beschrieben ist (BARRIGA, 1992), lag es nahe, das ätherische Öl bei den Arten auf einen potentiellen antipyretischen und analgetischen Effekt zu untersuchen. Für beide Wirkungen ist die Cyclooxygenase (COX) ein wichtiges Angriffsziel, da sie eine entscheidende Rolle in der Prostaglandinsynthese einnimmt. Prostaglandine tragen durch die Erhöhung der Gefäßpermeabilität und die Verstärkung der Wirkung anderer Entzündungsmediatoren (Kinine, Serotonin, Histamin) maßgeblich an Entstehung und Unterhaltung von Entzündungsreaktionen bei. Weiterhin ist z.B. das Prostaglandin E<sub>2</sub> in die Entstehung von Fieber involviert. Im traumatisierten Gewebe wirken Prostaglandine zwar nicht direkt als Schmerzmediatoren, verstärken aber durch Sensibilisierung der Nozizeptoren die Schmerzempfindung.

Die Aufgabe der Cyclooxygenase ist die doppelte Oxidation der Arachidonsäure (ubiquitärer Baustein der Zellmembran) zu Prostaglandin G<sub>2</sub>, das dann in einem nächsten Oxidationsschritt durch eine Peroxydase zum Prostaglandin H<sub>2</sub> umgesetzt wird. Dies gilt wiederum als Ausgangssubstanz für die Umsetzung zu Thromboxanen, Prostacyclinen und biologisch aktiver Prostaglandine.

Nachdem VANE (1971) zum ersten Mal die Cyclooxygenase als Angriffspunkt von sauren antiphlogistischen Analgetika wie Acetylsalicylsäure (ASS) definierte, war es lange das Modell der Analgetikaforschung folgender Jahre. Durch dieses Modell ließen sich sowohl erwünschte als auch unerwünschte Nebenwirkungen von Substanzen erklären, die hemmend auf die Cyclooxygenase wirkten. Da mit Hemmung der COX auch die Thromboxanproduktion vermindert wird, wird auch die Plättchenaggregation im Blut deutlich herabgesetzt. Dieser Effekt wird heute zur Herzinfarktprophylaxe mit täglichen niedrigen Gaben von ASS ausgenutzt. Unerwünscht ist dagegen die Wirkung auf den Magen-Darm-Trakt. Da die Prostaglandine mitverantwortlich für die Bildung der Magenschleimhaut und die Verminderung der Magensäureproduktion sind, kann eine Hemmung ihrer Produktion Magenschleimhautläsionen und so wieder Magenschmerzen hervorrufen.

Erst zu Beginn der 90er Jahre zeichnete sich ab, daß neben der konstitutiv in fast allen Zelltypen (Niere, Magen, Thrombozyten, Gefäßendothel etc.) vorkommenden COX-Form noch eine induzierbare COX-Isoform existierte. Weitere Forschungen zeigten, daß die Expression dieser später COX-2 genannten Form erst im Rahmen einer Gewebeschädigung oder bei Entzündungen induziert wird, also quasi am Wirkort von potentiellen Analgetika und Antiphlogistika. Damit wurde die Hoffnung verknüpft die Hauptwirkung am „Zielort“ zu erzielen und so die systemischen Nebenwirkungen deutlich herabzusetzen. Ziel der aktuellen Arzneistoffforschung ist es also,

Wirkstoffe zu finden, die selektiv die Cyclooxygenase-2 hemmen. In Abbildung 68 ist das Modell der Cyclooxygenase-Wirkung noch einmal schematisch dargestellt.

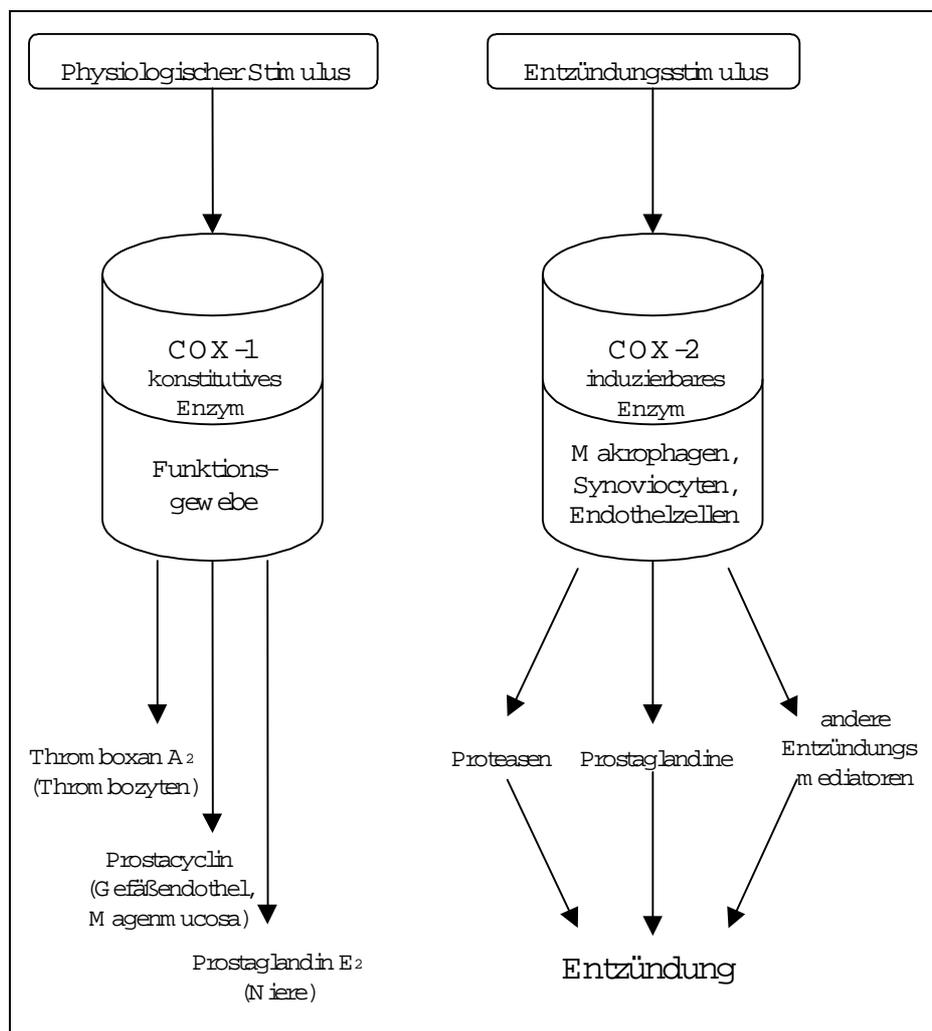


Abbildung 68: Differenzierte Wirkungen der COX-1 und COX-2 nach VANE (1994)

Eine seit längerer Zeit eingesetzte Präparation zur Bestimmung von COX-1-Hemmkonzentrationen besteht aus Mikrosomen der Schafsamenblase. Mit diesem Modell hat die Analgetikaforschung vor 1990 ihre *in vitro* Untersuchungen gemacht. Dies ist eine späte Erklärung dafür, daß *in vivo* immer deutlich höhere Konzentrationen des Arzneistoffs gebraucht wurden als *in vitro*, da dieses Modell zwar die Wirkung auf COX-1 erfaßte aber keine Aussage über die COX-2-Hemmung machte. Die meisten gängigen Arzneistoffe hemmen die COX-2 schlechter als die COX-1, so daß hierin die notwendige Dosiserhöhung *in vivo* begründet liegt. Der Stand der heutigen Technik ist entweder die Nutzung eines „Vollblutassays“ (Mensch) nach PATRIGNANI (1994), oder die getrennte Bestimmung der COX-1-Hemmung mit dem Schafsamenmikrosomen-Assay und der COX-2-Hemmung mit dem Schafplazentenkotyledonen-Assay. Letzteres Verfahren wird vom Arbeitskreis von Prof. Bauer in Düsseldorf im Mikrotitermaßstab durchgeführt (REININGER &

BAUER, 1998). Diese Präparationen haben sich als Standardverfahren für die Untersuchung pflanzlicher Extrakte bewährt. Freundlicherweise hat sich Prof. Bauer bereit erklärt zwei ausgewählte ätherische Öle der Gattung *Lepechinia* zu untersuchen. Die Methode ist im Kapitel D4.8.1 und D4.8.2 beschrieben.

Die COX-Hemmaktivität der ätherischen Öle wurde prozentual über die bei der eingesetzten Konzentration verbleibende Restproduktion von Prostaglandin E<sub>2</sub> im Vergleich zur Kontrollösung bestimmt.

$$\text{Hemmung [\%]} = \left( \frac{[\text{PGE}_2 \text{ (Probe)}] \cdot 100}{[\text{PGE}_2 \text{ (Kontrolle)}]} \right)$$

### 5.2.1 *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL.

Als Probe für die Untersuchung wurde für *L. salviaefolia* der **Palustrol-Typ** des ätherischen Öls von *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL.) ausgewählt, da er am häufigsten vorkam und dem ätherischen Öl von *L. bullata* (KUNTH) EPL., das separat untersucht wurde, am wenigsten ähnlich war. Die Ergebnisse stellen sich wie folgt dar.

#### *COX-1-Hemmung*

Bei einer Konzentration von 50 µg/ml zeigte das ätherische Öl von *L. salviaefolia* (Palustrol-Typ) eine Hemmung der Cyclooxygenase-1 von: **48,4 %**

Dies entspricht einem genäherten IC<sub>50</sub>-Wert von: 50 µg/ml

#### *COX-2-Hemmung*

Bei einer Konzentration von 50 µg/ml zeigte das ätherische Öl von *L. salviaefolia* (Palustrol-Typ) eine Hemmung der Cyclooxygenase-2 von: **35,1 %**

Dies entspricht einer guten Aktivität gegenüber der Cyclooxygenase-1 und einer weniger starken Aktivität gegenüber COX-2. Es zeichnet sich eine leichte Selektivität für COX-1 ab.

Damit erreicht das ätherische Öl vergleichbare Wirksamkeit mit der in der Traditionellen Chinesischen Medizin als Antiphlogistikum verwendeten Arzneidroge *Atractylodes macrocephala* KOIDZ. (Asteraceae), deren Hexanextrakt im gleichen Testsystem untersucht wurde (RESCH, 1998).

### 5.2.2 *L. bullata* (KUNTH) EPL.

Das Öl von *L. bullata* wurde wie das des Palustrol-Typs von *L. salviaefolia* dem Cyclooxygenase-1-Hemmtest mit Mikrosomen aus Schafsamenblasen und dem Cyclooxygenase-2-Hemmtest mit gereinigtem Enzymen aus Kotyledonen von Schafplazenten zugeführt. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse zur prozentualen Hemmung der Enzyme erhalten.

#### *COX-1-Hemmung*

Bei einer Konzentration von 50 µg/ml zeigte das ätherische Öl von *L. bullata* eine Hemmung der Cyclooxygenase-1 von: **4,0 %**

#### *COX-2-Hemmung*

Bei einer Konzentration von 50 µg/ml zeigte das ätherische Öl von *L. bullata* eine Hemmung der Cyclooxygenase-2 von: **5,4 %**

Die Ergebnisse beider Tests lassen auf eine sehr geringe Wirksamkeit im *in vitro* Verfahren schließen. Bei dieser Konzentration ist das ätherische Öl von *L. bullata* als unwirksam in Bezug auf die Cyclooxygenase-Hemmung zu beschreiben.

## C DISKUSSION

### Vorbemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ätherisches Öl führende Arten Venezuelas unter besonderer Berücksichtigung der Gattung *Lepechinia* (Lamiaceae) untersucht. Diesen Untersuchungen gingen ausführliche Recherchen von größtenteils spanischer oder lateinischer Literatur voraus. Die Sichtung des wissenschaftlichen Erkenntnismaterials ergab, daß die Flora Venezuelas bis heute nicht vollständig erfaßt ist und verbreitete, bekannte Arten nur vereinzelt phytochemisch untersucht sind. Während dreier Forschungsreisen nach Venezuela konnten Kontakte mit Wissenschaftlern der „Universidad de los Andes“ in Mérida und später mit der „Universidad Central de Venezuela“ in Caracas aufgenommen bzw. vertieft werden. So wurden die Grundlagen für ein Projekt der Zusammenarbeit der Institute auf botanischer und phytochemischer Ebene geschaffen. Unter Mitarbeit der Botaniker vor Ort, insbesondere von Frau Professorin Giovannina Orsini (Fundación Instituto Botánico de Venezuela, Caracas), konnten die in Venezuela heimischen Arten korrekt bestimmt und Ergebnisse der Untersuchungen der ätherischen Öle gemeinsam veröffentlicht werden (EGGERS, ORSINI & STAHL-BISKUP, im Druck). Herbar-exemplare der gesammelten Proben wurden dem Botanischen Institut der „Universidad de los Andes“ zur Verfügung gestellt (Eggers #1 - #82). Für den im Aufbau befindlichen Botanischen Garten in Mérida (Centro jardín botánico) wurden auf Wunsch kleine Triebe von *L. bullata* (KUNTH) EPL. und *L. salviaefolia* (KUNTH) EPL. jedes Standortes ausgegraben und einem Mitarbeiter des Botanischen Gartens zur Pflanzung übergeben.

### Zusammensetzung der ätherischen Öle

#### *Lepechinia* (Venezuela)

Die ätherischen Öle der in Venezuela heimischen *Lepechinia*-Arten, *L. bullata* und *L. salviaefolia* (Lamiaceae), stellen sich als Terpen-Öle mit nur wenig aliphatischen Verbindungen und ohne Phenylpropanderivate dar. In den ätherischen Ölen der beiden untersuchten Arten sind die Mono-, Sesqui- und Diterpene unterschiedlich stark gewichtet. Dies läßt sich Tabelle 28 entnehmen, in der die Stoffklassen prozentual zusammengestellt sind, die in den drei Chemotypen von *L. salviaefolia* und im Öl von *L. bullata* gefunden wurden. Die ätherischen Öle von *L. salviaefolia* zeichnen sich mit deutlich über 50% durch einen hohen Monoterpengehalt (57-69%) aus, wobei die Monoterpenkohlenwasserstoffe besonders stark vertreten sind. Sesquiterpene bilden jeweils den verbleibenden Ölanteil. Das ätherische Öl von *L. bullata* enthält kaum Monoterpene (<10%), sondern besteht hauptsächlich aus Sesquiterpenen (85%) mit

einem hohen Anteil an Sesquiterpenkohlenwasserstoffen. Besonders beachtenswert ist das Vorkommen von Diterpenen (8%), die sonst in durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Ölen nicht sehr häufig sind (TEUSCHER, 1997). Wie mikroskopische Beobachtungen an den Blättern von *L. bullata* zeigten, sind die Diterpene tatsächlich in den für Lamiaceen typischen Drüenschuppen enthalten. Im Subcuticularraum der Drüenschuppen waren deutlich dunkelbraune Öltröpfchen zu sehen, deren Farbe durch die dunkelgelb bis braunen sauerstoffhaltigen Diterpene hervorgerufen wird.

Tabelle 28: Stoffklassen in den *Lepechinia*-Ölen

Stoffklassen	<i>L. salviaefolia</i>			<i>L. bullata</i>
	Palustrol-Typ	Premnaspirodien-Typ	$\Delta^3$ -Caren/ T-Cadinol-Typ	
Monoterpenkohlenwasserstoffe	<b>37%</b>	<b>46%</b>	<b>38%</b>	4%
sauerstoffhaltige Monoterpene	26%	23%	19%	3%
aliphatische Verbindungen	1%	1%	1%	0,1%
Sesquiterpenkohlenwasserstoffe	10%	23%	17%	<b>60%</b>
sauerstoffhaltige Sesquiterpene	26%	7%	26%	25%
Diterpene	-	-	-	8%

Das ätherische Öl beider *Lepechinia*-Arten zeichnet sich durch strukturell außergewöhnliche Komponenten aus. Das aus *L. bullata* isolierte und auch in zwei Chemotypen von *L. salviaefolia* nachgewiesene **Premnaspirodien** gehört zur Gruppe der Spirovetivane. Diese nach *Vetiveria zizanioides* (L.) NASH (Poaceae) benannte Stoffgruppe kommt außer in Vetiveröl nur in einigen wenigen ätherischen Ölen vor. Premnaspirodien wurde erstmals in *Premna latifolia* ROXB. und *P. integrifolia* L. gefunden und ist seitdem in keinem weiteren ätherischen Öl detektiert worden. Die Autoren RAO et al. (1982; 1984) ordneten die Gattung *Premna*, wie zu diesem Zeitpunkt korrekt, der Familie der Verbenaceae zu. Später wurde die Gattung *Premna* wie alle Gattungen der Unterfamilie der Viticoideae in die Familie der Lamiaceae eingegliedert (CANTINO, HARLEY & WAGSTAFF, 1992). Das Vorkommen von Premnaspirodien sowohl in der Gattung *Lepechinia* als auch in der Gattung *Premna* unterstützt auch aus chemischer Sicht diese Entscheidung der Systematiker.

Diskutiert werden soll an dieser Stelle auch die Tatsache, daß Premnaspirodien ein Zwischenprodukt der Biosynthese von Solavetivon ist (vgl. B1.4.2). Das Phytoalexin Solavetivon wurde u.a. aus pilzinfizierten (*Phytophthora infestans*) Kartoffelknollen isoliert. Es hemmt die Keimung und das Pilzmycelwachstum sowie bestimmte Enzyme von *P. infestans*. Da bei Aufklärung des Biosynthesewegs dieses Phytoalexins

das Enzym für die Bildung von Premnaspirodien (dort syn. Vetispiradien, BACK & CHAPPELL, 1995) isoliert wurde, wäre es eine interessante Fragestellung für die Biosyntheseforschung, ob für die Synthese von Premnaspirodien in den *Lepechinia*-Arten das gleiche Enzym mit derselben Aminosäuresequenz verantwortlich ist. Unwahrscheinlich ist, daß in den *Lepechinia*-Pflanzen Premnaspirodien zum Zwecke der Phytoalexinsynthese produziert wird, da erstens kein Solavetivon im ätherischen Öl bzw. im Extrakt gefunden wurde und zweitens die Sezernierung in den Subcutilarraum der Drüsenschuppe die Komponente für weitere Syntheseschritte unzugänglich macht. Aus systematischer Sicht ist eine enzymatische Verwandtschaft zwischen den Solanaceen und den Lamiaceen wahrscheinlich, da beide Familien zur gleichen Ordnungsgruppe (Kronröhrenblütige/Unterklasse: Asteridae) gehören (FROHNE & JENSEN, 1998). Die „Vetispiradien“-Synthase ist bisher nur in Solanaceen nachgewiesen worden.

Biosynthetisch verwandt mit Premnaspirodien ist vermutlich auch der neue aus *L. bullata* isolierte Naturstoff **Spirolepechinen**. Diese ebenfalls als außergewöhnlich zu bezeichnende Komponente verfügt wie die Spirovetivane über ein zentrales Spiro-C-Atom, gehört aber zu der bisher nur wenige Komponenten umfassenden Gruppe der Spirojatamane (vgl. B1.4.1). Wie in Kapitel B1.4.2 bereits beschrieben, kann bei einem Biosynthesevorschlag für beide Komponenten von dem gleichen Eudesman-Mutterkation ausgegangen werden. Offen bleiben muß die Frage, ob die Synthese von Spirolepechinen wie die von Premnaspirodien enzymatisch katalysiert ist, oder ob Spirolepechinen durch chemische Umlagerung (Wagner-Meerwein) des gemeinsamen Eudesman-Precursors entsteht. Auffällig ist, daß Spirolepechinen und Premnaspirodien in den ätherischen Ölen immer in einem gleichbleibenden Verhältnis von ca. 1:4 vorkommen.

**Palustrol** ist ein weiterer außergewöhnlicher Ölbestandteil und konnte aus *L. salviaefolia* isoliert werden (vgl. B1.4.3). Es wurde bisher nur in wenigen ätherischen Ölen in höheren Konzentrationen gefunden. Erstmals beschrieben wurde es neben Ledol als Hauptkomponente des ätherischen Öls von *Ledum palustre* L. (Ericaceae). In den Standardwerken der Naturstoffanalytik ist die Struktur von Palustrol unterschiedlich dargestellt, daher war es in der vorliegenden Arbeit ein besonderes Anliegen, Palustrol aus dem ätherischen Öl zu isolieren und die Struktur richtig zu stellen. Zweidimensionale NMR-Methoden zeigten, daß die Struktur von Palustrol der im „Dictionary of Terpenoids“ (CONNELLY & HILL, 1991) abgebildeten Formel entspricht, dort also korrekt abgebildet ist. Wie bei *Ledum palustre* konnte auch bei *Lepechinia salviaefolia* ein gemeinsames Vorkommen von Ledol und Palustrol beobachtet werden. Analog zu Premnaspirodien und Spirolepechinen soll dies als Hinweis auf eine biosynthetische Verwandtschaft interpretiert werden. Für die Aromadendrane wie

Palustrol und Ledol wird eine Bildung über Bicyclogermacren postuliert (RÜCKER, 1973). Enzyme für die Biosynthese der Aromadendrane konnten bis heute jedoch nicht aufgeklärt werden.

### *Lepechinia (Mexiko)*

Am Beispiel von *L. caulescens* (ORT.) EPL. wird deutlich, wie schwierig die Interpretation von Daten wird, wenn nicht Einzelpflanzen, sondern Mischproben untersucht werden. Im vorliegenden Fall mußte auf Pflanzenmaterial zurückgegriffen werden, das auf einem mexikanischen Markt angeboten wurde. Im darauffolgenden Jahr wurde dort eine Ware erworben, deren ätherisches Öl andere Hauptkomponenten enthielt. Während im Material von 1997  $\beta$ -Pinen, Limonen, Camphen und Campher die Hauptkomponenten darstellten, zeichnete sich die Droge von 1998 durch die Hauptkomponenten Limonen, Sabinen und Calamenen aus. In letzterem Öl wurden mit Methylchavicol auch 1% Phenylpropane in dem sonst reinen Terpen-Öl nachgewiesen. Verschleiert bleibt der Grund für die Unterschiede in der Ölzusammensetzung. Da es sich um Mischungen von Pflanzenmaterial handelte, konnten Einzelpflanzenuntersuchungen nicht durchgeführt werden. So war nicht ermittelbar, ob *L. caulescens* eventuell verschiedene Chemotypen hervorbringt, was die Unterschiede erklären könnte. Zusätzlich fehlen Informationen über die jeweiligen Sammelstellen bzw. Standorte, so daß auch Einflüsse von Umweltbedingungen auf die Zusammensetzung des Öls in Betracht gezogen werden müssen. Die einzige Literaturangabe über das ätherische Öl von *L. caulescens* bei VILLAMAR (1994) (vgl. Tabelle 5, S. 17) gibt leider nur unzureichend Auskunft über die Ölzusammensetzung dieser Art. Die dort aufgezählten Inhaltsstoffe zeigen die meisten Übereinstimmungen mit den Hauptkomponenten der Droge aus dem Jahr 1998.

### *Weitere untersuchte Arten (Venezuela)*

Das ätherische Öl von *Lantana caracasana* TURCZ. (Verbenaceae), das in der vorliegenden Arbeit erstmals untersucht wurde, ist ein reines Terpenöl mit im Mittelwert 42% Monoterpenen und 58% Sesquiterpenen. Hauptkomponenten des Öls sind die häufig in ätherischen Ölen gefundenen Sesquiterpene  $\beta$ -Caryophyllen und  $\alpha$ -Humulen. Des weiteren kommen die Monoterpene  $\gamma$ -Terpinen, p-Cymen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phellandren sowie 1,8-Cineol vor. Die Konzentrationen der drei letzteren Komponenten schwanken stark in den Ölen der sieben untersuchten Einzelpflanzen. Die geringe Zahl der untersuchten Einzelpflanzen rechtfertigt jedoch noch nicht die Definition von Chemotypen. Als strukturell interessanter Inhaltsstoff wurde Guaiol in allen ätherischen Ölen der Einzelpflanzen gefunden (1,6-7,0%).

$\beta$ -Caryophyllen konnte als Hauptkomponente ebenfalls in dem erstmals untersuchten ätherischen Öl von *Salvia palaefolia* H.B.K. (Lamiaceae) gefunden werden. Mit

einem Gehalt von 93% im Öl erreicht es nahezu die Güte einer Reinsubstanz. Neben  $\beta$ -Caryophyllen kommen noch die biosynthetisch verwandten Stoffe  $\alpha$ -Humulen und Caryophyllenoxid vor. Daß das ätherische Öl einer höheren Pflanze so wenig komplex zusammengesetzt ist, ist zwar in der Natur eher ungewöhnlich, aber gerade bei Ölen verbreitet, die sich im pharmazeutischen Gebrauch und im Handel etabliert haben. So enthält z.B. das ätherische Öl der süßen Orangenschalen mehr als 90% (+)-Limonen und Roh-Minzzöl ca. 70% (-)-Menthol. Weitere Beispiele findet man auch bei den Phenylpropan-Ölen, z.B. bei Anisöl mit der Hauptkomponente Anethol und bei Nelkenöl mit einem Gehalt an Eugenol von über 80%.

### Chemotypen

Die Untersuchungen der ätherischen Öle der Einzelpflanzen von *Lepechinia salviaefolia* ergaben deutliche Variationen in der Zusammensetzung der Öle. Diese Variationen führten zu der Definition von drei Chemotypen für *L. salviaefolia*. Ein Palustrol-, ein Premnaspirodien- und ein  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ konnten unter Zuhilfenahme multivariater statistischer Analyse definiert werden.

Standort	Höhe [m]	Chemotyp	Probe	Erntejahr	Anzahl der Pflanzen
Las Tapias (B)	3000	<b>Palustrol-Typ</b>	11 bis 20	1996	10
			73 bis 82	1997	10
			LT-1 bis LT-6	1998	6
Los Frailes (G)	3000		LF-1 bis LF-2	1998	2
Paramos de la Culata (A)	3100	<b>Premnaspirodien-Typ</b>	1 bis 10	1996	10
			42 bis 51	1997	10
			PC-1 bis PC-7	1998	7
Valle de la Culata (F)	3550	<b><math>\Delta^3</math>-Caren/T-Cadinol-Typ</b>	VC-1 bis VC-5	1998	5

Beachtenswert ist, daß die drei Chemotypen geographisch isoliert, d.h. in unterschiedlichen Tälern der Anden lokalisiert sind (s. Tabelle); Standorte B und G liegen nur einige hundert Meter voneinander entfernt im selben Tal. Dieser Befund veranlaßt zu der Frage, ob es sich bei *L. salviaefolia* nicht um Chemodeme bzw. chemische Rassen im Hegnauerschen Sinn handelt. HEGNAUER (1978) differenziert den Chemotyp-Begriff in Chemodeme und Chemotypen. Er definiert folgendermaßen: „Chemische Rassen (=Chemodeme) sind aber nie Einzelpflanzen, sondern geographisch abgegrenzte, chemisch charakterisierte Populationen einer Art.“ Des weiteren schreibt er: „Man spricht auch von Chemotypen, ich möchte jedoch dem Ausdruck Chemodem den Vorzug geben, weil der Ausdruck Chemotypus ebenfalls für Einzelpflanzen verwendet wird.“ Da Hegnauer für die Definition von chemischen Rassen auch den Beleg für die genetische Fixierung des chemischen Merkmals fordert, wur-

den außer den standortbezogenen Untersuchungen von 60 Einzelpflanzen auch Tochterpflanzen aus Saatgut gezogen (vgl. B1.5.4). Aus den Ergebnissen der gaschromatographischen Untersuchungen dieser Öle konnten folgende Schlüsse gezogen werden. Erstens: Die drei Chemotypen können an einem gemeinsamen Standort, d.h. unter gleichen Umweltbedingungen in den Tochterpflanzen reproduziert werden und erweisen sich so als von klimatischen Bedingungen unbeeinflusst. Zweitens: Die Ausprägung der Chemotypen ist genetisch fixiert. Demnach kann bei *L. salviaefolia* auch von chemischen Rassen (=Chemodemen) im Hegnauerschen Sinn gesprochen werden. Wenn in der vorliegenden Arbeit trotzdem der Begriff Chemotyp verwendet wurde, dann deshalb, weil sich der Ausdruck Chemodem im internationalen Sprachgebrauch nicht durchgesetzt hat.

Mit *L. salviaefolia* wurde ein weiteres Beispiel für chemischen Polymorphismus aufgedeckt, wie er in der Familie der Lamiaceae weit verbreitet ist. Besonders gut ist er in der Gattung *Thymus* untersucht, wo er in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auftritt: zum einen wie bei *Thymus vulgaris* L. in Südfrankreich in Form von 6 chemischen Rassen, zum anderen wie bei *Thymus praecox* OPIZ. ssp. *arcticus* (E. DURAND) JALAS, der im nordatlantischen Europa mit 17 Chemotypen vertreten ist (SCHMIDT 1998). Typisch für letztere Thymian-Art ist, daß die verschiedenen Chemotypen nebeneinander an einem Standort wachsen. Allein die Möglichkeit einer solchen Erscheinungsform macht Untersuchungen an Einzelpflanzen unumgänglich. Hätte man in diesem Fall mit Sammel- bzw. Mischproben des Standorts gearbeitet, wären die Ergebnisse verfälscht und die wahren Chemotypen verschleiert worden. Im Falle von *Lepechinia salviaefolia* und *Thymus vulgaris* hätten zwar Sammelproben zum gleichen Ergebnis geführt, man hätte aber einen Polymorphismus wie bei *Thymus praecox* nicht ausschließen können. Damit soll noch einmal betont werden, wie wichtig aus chemotaxonomischer Sicht Einzelpflanzenuntersuchungen sind.

### **Vergleich der *Lepechinia*-Arten – Chemotaxonomische Betrachtungen**

Stellt man einen Vergleich der in dieser Arbeit für *L. salviaefolia* und *L. bullata* sowie für *L. caulescens* gewonnenen Ergebnisse unter Einbeziehung der Literaturdaten (vgl. A3.4) für *Lepechinia*-Öle an, so bestätigt sich die Erwartung nicht, ein chemisches Gattungsmerkmal für *Lepechinia* definieren zu können. Den Ölen ist lediglich gemeinsam, daß es sich um fast reine Terpen-Öle handelt. Das Vorkommen von  $\Delta^3$ -Caren könnte als Besonderheit für die Gattung gewertet werden, da es sowohl in *L. calycina* als auch in *L. urbanii* und einem Chemotyp von *L. salviaefolia* als Haupt-

komponente vorkommt.  $\Delta^3$ -Caren ist ein typischer Inhaltsstoff von Nadelölen (*Pinus*, *Abies*) und ist bisher selten in so hohen Konzentrationen in ätherischen Ölen anderer Gattungen gefunden worden. Eine Einstufung der Komponente als Gattungsmerkmal läßt sich dadurch aber nicht rechtfertigen. Auch die Literaturdaten (vgl. A3.4.1) über nichtflüchtige Sekundärstoffe von *Lepechinia*-Arten geben wenig Anhaltspunkte für ein mögliches Gattungsmerkmal. Allenfalls könnte das Vorkommen von Diterpenen vom Abietan-Typ als solches gewertet werden.

Aus chemischer Sicht stützen weder die ätherischen Öle noch die Diterpene die Sektionsbildung Eplings bzw. Harts (vgl. A3.2). So läßt sich keine Parallele zur Gattung *Salvia* ziehen, bei der besonders das Vorkommen unterschiedlicher Diterpengrundgerüste die Richtigkeit von Eplings Einteilung in Untergattungen und Sektionen belegt (Honecker, 1997 und darin zitierte Literatur). Deutlich ließen sich diesbezüglich die *Salvia*-Arten der „neuen Welt“ gegenüber denen der „alten Welt“ abgrenzen bzw. phylogenetische Rückschlüsse ziehen. Triterpene wurden bisher nur für *Lepechinia*-Arten der Sektion „Lepechinia“ (Hart) gefunden, was eventuell die Sektionsbildung von Hart stützen würde. Hierfür müssen jedoch weitere Untersuchungen an der bisher noch unvollständig phytochemisch untersuchten Gattung erfolgen.

### COX-Hemmung

Anlaß für die *in vitro* Untersuchung der ätherischen Öle von *L. bullata* und *L. salviaefolia* auf Hemmung der Cyclooxygenaseaktivität war die volksheilkundliche Verwendung der Blätter von *L. bullata* gegen Fieber und Schmerzen. Bei der Prüfung auf Wirksamkeit gegenüber COX-1 und COX-2 erwies sich das ätherische Öl von *L. bullata* als unwirksam (vgl. B5.2). Interessanterweise ergab sich im gleichen Testsystem eine „gute“ Wirksamkeit des ätherischen Öls von *L. salviaefolia* (Palustrol-Typ), wobei sich eine geringe Selektivität für die Cyclooxygenase-1 abzeichnete. So könnte vermutet werden, daß *L. salviaefolia* die eigentlich wirksame Art bezüglich dieser Anwendung ist. Die Nennung von *L. bullata* in diesem Zusammenhang wäre dann darauf zurückzuführen, daß die Bevölkerung zwischen den beiden in Venezuela und Kolumbien heimischen Arten nicht unterscheidet. Möglich ist zudem auch, daß andere in der Teezubereitung verfügbare Inhaltsstoffe für die Wirkung von *L. bullata* gegen Fieber und Schmerzen verantwortlich sind. Das ätherische Öl des Palustrol-Typs von *L. salviaefolia* ist aber erwiesenermaßen wirksam, was sehr wahrscheinlich in der hohen Konzentration von Palustrol begründet liegt. Ob eine Anwendung allerdings aus toxikologischer Sicht ratsam ist, bleibt abzuwägen.

Untersuchungen zur Toxikologie von Palustrol finden sich in Arbeiten über den früher

arzneilich verwendeten Sumpfporst, *Ledum palustre* (Ericaceae). Die Droge wird heute nur noch in der Homöopathie bei Gicht und Gelenkrheumatismus (!) und äußerlich in durchblutungsfördernden Einreibungen genutzt. Der Sumpfporst gilt in der Literatur teilweise als Giftpflanze (SCHÖNFELDER, 1995), was allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die nach Mißbrauch (Abtreibungsversuch, Rauschmittel) aufgetretenen Vergiftungserscheinungen zurückzuführen ist. Die an Mäusen getestete LD<sub>50</sub> des ätherischen Öls liegt bei etwa 3g/kg (McDONALD, 1972), was das ätherische Öl lt. Gefahrstoffverordnung nicht als gesundheitsschädlich (200-2000 mg/kg) oder gar als toxisch (25-200mg) gelten läßt. Das gleiche Testsystem ergab für Palustrol eine „Abnahme der Bewegungsaktivität und Verlängerung der Schlafzeit nach Barbiturat- oder Ethanolgabe“. Eine Teezubereitung von *L. salviaefolia* zur Behandlung von Kopfschmerzen und Fieber ist also - unter dem Aspekt des hohen Palustrolgehalts - nicht generell abzulehnen.

### Sensorik

Ziel der Arbeit war unter anderem, bisher unbekannte, sensorisch interessante ätherische Öle zu finden und der Duftstoffindustrie zur Bewertung zur Verfügung zu stellen. Obwohl auch synthetische Duftstoffe im industriellen Maßstab produziert werden, sind natürliche Ausgangsstoffe aus mehreren Gründen wichtig und für die Duftstoffindustrie unverzichtbar (BAUER, GARBE & SURBURG, 1997): Erstens wird der Gebrauch von natürlichen Ausgangsstoffen von den Verbrauchern gefordert, er ist also zeitgemäß und wirtschaftlich sinnvoll. Zweitens ist die Zusammensetzung und organoleptische Natur von ätherischen Ölen oft zu komplex, um durch eine Komposition von synthetischen Duftstoffen nachgestellt zu werden, und drittens wäre ein solches Vorgehen in den meisten Fällen zu teuer. Die Gesamtproduktion für die 20 Hauptöle des Weltmarkts lag 1990 bei 55.000 t (LAWRENCE, 1993). Eine andere Quelle schätzt die Weltproduktion von ätherischen Ölen für 1999 schon auf ca. 85.000 t (K.-D. PROTZEN, persönliche Mitteilung).

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten ätherischen Öle wurde von Vertretern der Duftstoffindustrie jeweils ein Duftprofil erstellt und die sensorischen Eigenschaften bewertet (vgl. B4.2). Nach der Beurteilung von Parfümeuren des Henkel Fragrance Centers erwies sich das ätherische Öl von *Lepechinia bullata* als „sehr interessant“ und damit als potentieller Ausgangsstoff für die Industrie. Auch das ätherische Öl von *Lepechinia caulescens* wurde von den Prüfern als „sehr interessant“ eingestuft. Bei den beiden untersuchten Qualitäten (vgl. B3) schnitt das ätherische Öl der Droge aus dem Jahr 1997 in der Beurteilung besser ab. Beide *Lepechinia*-Arten sind in Venezuela und besonders in Kolumbien (*L. bullata*) bzw. Mexiko (*L. caulescens*) im Wildwuchs verfügbar. Beide Arten sind aber auch kultivierbar, so daß

die Produktion von für die Duftstoffindustrie ausreichenden Mengen möglich wäre. Das ätherische Öl von *Lantana caracasana* (Verbenaceae) erwies sich nach der Beurteilung der Prüfer ebenfalls als interessant. Da die Art in den Ausläufern der Küstenkordillere weit verbreitet ist, wäre es auch hier möglich, größere Mengen des Öls zu gewinnen und eventuell zu vermarkten. Die Produktion von ätherischen Ölen hat in Venezuela bisher noch keine Bedeutung erlangt. Da das Land aber Alternativen zur Rohölförderung sucht, würde der Anbau von Pflanzen, die ätherisches Öl liefern, in diesem klimatisch geeigneten Land eventuell eine solche Alternative darstellen. Ein Leitfaden hierzu findet sich z.B. bei LAWRENCE (1993). Sicher ist ein solches Vorgehen aber nicht ohne Kooperation mit ausländischen Partnern möglich, da die Verkehrsfähigkeit eines ätherischen Öls in der EU eine Registrierung im EINECS/ ELINCS voraussetzt. Die Kosten für die dafür notwendigen Untersuchungen und Formalitäten liegen in der Größenordnung von 150.000 DM (JAKOBS, 1998). Die Ergebnisse der sensorischen Untersuchungen sollen nach Veröffentlichung der Arbeit jedoch in diesem Sinne den Ansprechpartnern in Venezuela zur Verfügung gestellt werden.

## D MATERIAL UND METHODEN

### 1 Herkunft des Pflanzenmaterials

#### 1.1 Wildsammlung

Das Pflanzenmaterial wurde im Jahr 1996 zur Blütezeit und in den Jahren 1997 und 1998 im fruktifizierenden Zustand in Venezuela gesammelt. Die Sammelstellen sind in Abbildung 6 (S. 27) und Abbildung 7 (S. 28) beschrieben. Dabei wurden von einzelnen Pflanzen ca. 6-10 g (Trockengewicht) der Blätter gesammelt und vor Ort getrocknet. Herbarexemplare wurden gepreßt und im Herbarium (Fundación Botánico) der Universidad de los Andes in Mérida hinterlegt (Eggers #1-#82).

#### 1.2 Anzucht aus Saatgut im Gewächshaus

Hierzu wurde von verschiedenen Pflanzen aus dem Sammeljahr 1997 und 1998 Saat abgenommen, genau etikettiert und im Gewächshaus des Instituts für Angewandte Botanik (Versuchsfeld Wulfsdorf) bei 60-70% Luftfeuchtigkeit und Temperaturen von 16 – 21 °C gezogen. Von September 1998 bis März 1999 wuchsen die Pflanzen im Gewächshaus und wurden einmal in Töpfe pikiert. Im März wurde ungefähr ein Drittel der Pflanzen zur Gewinnung des ätherischen Öls geerntet.

### 2 Gewinnung der Ätherischen Öle

#### 2.1 Ätherisches Öl der Einzelpflanzen

Zur Gewinnung des ätherischen Öls aus den Einzelpflanzen wurden 6 – 10g der getrockneten Blätter einer Probe eingewogen und in einer Apparatur nach SPRECHER (1963) destilliert. Dabei wurden das ätherische Öl in 1 ml n-Hexan (dest.) aufgefangen und bis zur gaschromatographischen Bestimmung bei –20 °C in der Tiefkühltruhe gelagert. Die Destillationsdauer betrug vier Stunden.

#### 2.2 Quantitative Bestimmung des Ölgehalts

Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an ätherischen Ölen kam die Methode 2.8.12 des Europäischen Arzneibuchs: „Gehaltsbestimmung des ätherischen Öls in Drogen“ zur Anwendung. Für die Bestimmung wurden 10,0 g eingesetzt. Vor der Destillation der Droge wurde gemäß Vorschrift der Blindwert bestimmt.

### 3 Trennung des Ätherischen Öles und Isolierung von Einzelkomponenten

#### 3.1 Trockensäulenchromatographie (TSC)

##### 3.1.1 Zweiertrennung

Eine Abtrennung der unpolaren Kohlenwasserstoffe von den sauerstoffhaltigen, polaren Komponenten wurde mittels eines modifizierten Verfahrens nach KUBEZCKA (1971) vorgenommen. Als Säulenmaterial für die „Zweiertrennung“ diente Kieselgel TSC 60A von Merck. 0,5 ml des ätherischen Öls wurden auf die Säule gegeben und mit 40 ml n-Hexan (destilliert) eluiert. Die Hexanphase wurde mit aufgefangen und auf ca. 0,5 - 1 ml eingeeengt (Fraktion 1).

Die trocken gelaufene Säule wurde sodann mit einem Gemisch aus 32 ml Ether und 8 ml Methanol ein zweites mal eluiert. Die aufgefangene Phase wurde zweimal mit je 40 ml destilliertem Wasser ausgeschüttelt, die Etherphase abgetrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 1 ml eingeeengt (Fraktion 2).

Mittels der „Zweiertrennung“ konnten die Ölkomponenten folgendermaßen aufgetrennt werden.

Fraktion 1: Kohlenwasserstoffe

Fraktion 2: sauerstoffhaltige Komponenten

##### 3.1.2 Fünfertrennung

Die „Fünfertrennung“ trennt das ätherische Öl in fünf Fraktionen unterschiedlicher Polarität (Fraktionen 1-5). Sie erfolgte nach einer modifizierten Methode von KUBEZCKA (1973). Für diese Trennung wird eine 25 cm lange Säule mit größerem Durchmesser von ca. 3,5 cm verwendet.

1. Kieselgel TSC 60A (Merck) bis ca. 10 cm Füllhöhe in die Säule geben 1-2 ml einer maximal 10%igen Lsg. des ätherischen Öls in Hexan gleichmäßig aufgeben und mit etwas Kieselgel bedecken. Eluieren mit 150 ml n-Hexan, das vollständig aufgefangen wird. (Fraktion 1)
2. Nach Wechsel der Vorlage wird mit 65 ml einer Mischung von Hexan:Ether (8:2) eluiert. (Fraktion 2)
3. Das Kieselgel der trocken gelaufenen Säule wird im Verhältnis 5 cm (Fraktion 3), 2,5 cm (Fraktion 4) und 2,5 cm (Fraktion 5) von unten her ausgeschabt

und das Kieselgel jeweils in 30 ml einer Mischung von Ether:Hexan (6:2) suspendiert und mehrmals umgeschüttelt.

4. Das Gemisch wird mit Wasser unterschichtet, um das Kieselgel zu binden; die überstehende lipophile Lsg. wird abdekantiert und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wasserfrei) getrocknet. Anschließend werden alle Fraktionen auf ca. 2-3 ml eingeeengt.

Fraktion 1: Kohlenwasserstoffe

Fraktion 2: Ester, Phenol

Fraktion 3: Phenole, Ketone, Oxide

Fraktion 4: Alkohole, Oxide

Fraktion 5: Säuren

### 3.2 Präparative Gaschromatographie

Die Trennung von Komponenten im präparativen Maßstab wurde mit einem umgerüsteten Varian 1700 Gaschromatographen durchgeführt. Dieser verfügt gegenüber dem ursprünglichen Gerät über ein Splitsystem hinter der Trennsäule, so daß ein kleiner Teil der aufgetrennten Probe über einen FID detektiert wird, aber der größere Teil synchron über ein Überleitungssystem in einem Lösungsmittel fraktionsweise aufgefangen werden kann.

Der Gaschromatograph ist ausgerüstet mit einer „stainless steel“ Säule (1,95 m x 0,5 mm) gepackt mit Chromosorb W-HP 80/100 mesh und 20 prozentiger Beschichtung mit Carbowax 20M. Stickstoff mit einer Flußgeschwindigkeit von 190 ml min<sup>-1</sup> diente als Trägergas.

## 4 Analytik

### 4.1 Bestimmung physikalischer Kenngrößen

Zur Bestimmung der physikalischen Kenngrößen mußten mehrere ätherische Öle von Einzelpflanzen vereinigt werden, um über eine Menge von 1 ml reinen Öls verfügen zu können. Für die Ermittlung der Kenngrößen des Palustrol-Typs (*L. salviaefolia*) wurden so die Proben LT1, LT2, LT3, LT4 und 11, 12, 13,14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 79, 80, 81 und 82 vereinigt. Für den Premnaspriodien-Typ (*L. salviaefolia*) wurden gleiche Mengen der Öle 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 und 50 vereinigt. Für die Bestimmungen an dem ätherischen Öl von *L. bullata* wurden die Proben 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 37, 38, 39 und 40 vereinigt.

#### 4.1.1 Refraktometrie

Zur Bestimmung der Brechungsindizes wurde ein Abbé Refraktometer der Firma Zeiss mit Thermometer verwendet. Die Messungen wurden bei 20°C Raumtemperatur durchgeführt. Dies entspricht der Methode 2.2.6. (Brechungsindex) des Europäischen Arzneibuchs.

#### 4.1.2 Polarimetrie

Die polarimetrischen Messungen wurden mit den isolierten Substanzen in  $\text{CHCl}_3$  durchgeführt. Dabei wurde mit einem Perkin Elmer 214 Polarimeter bei einer Raumtemperatur von 20°C gearbeitet. Aus fünf Ablesungen wurde der Mittelwert errechnet und damit der Methode 2.2.7. (Optische Drehung) des Europäischen Arzneibuchs entsprochen.

#### 4.1.3 Dichte

Die Dichtebestimmung der ätherischen Öle erfolgte mit der Pyknometermethode in einem 1 ml Pyknometergefäß bei 20 °C. Über das Gewicht kann dann ohne Umrechnung die Dichte in g/ml bestimmt werden (Methode 2.2.5. Relative Dichte des Europäischen Arzneibuchs).

### 4.2 Dünnschichtchromatographie (DC)

### 4.2.1 Semipräparative DC

Für die präparative DC wurden HPTLC-Fertigplatten 60 F<sub>154</sub> (20 x 10 cm, Merck) mit Fluoreszenzindikator verwendet. Aufgetragen wurden ca. 90 µl (bandförmig). Entwickelt wurde die DC mit n-Hexan (dest.) bei –20°C in der Tiefkühltruhe über eine Strecke von 8,5 cm. Detektiert wurde die Fluoreszenzminderung bei 254 nm. Außerdem wurde ein ca. 1 cm breites Stück vom Ende der DC-Platte abgeschnitten und mit Anisaldehydschwefelsäurereagenz besprüht.

Auf Höhe der detektierten Flecken wurden dann die Kieselgelbanden über die ganze Breite der Platte mit einem Spatel ausgeschabt und das mit Substanz beladene Kieselgel in kurzen Pasteurpipetten (Glas) gefüllt. Auf die „Minisäule“ wurden dann wenige Tropfen n-Hexan gegeben und das Eluat aufgefangen. Die Lösung konnte direkt gaschromatographisch untersucht werden.

### 4.3 Gaschromatographie (GC)

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden auf zwei Varian 3700 Gaschromatographen mit Splitinjektor und Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Es wurden sowohl eine polare als auch eine unpolare Kapillarsäule verwendet. Die Trennparameter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Berechnung der Peakflächenprozentage erfolgte über einen HP3396A Integrator, der die Rohdaten einem Computer zuführte. Hier wurden die Daten mit dem Programm Peak 96 und der HP Chemstation Software ausgewertet. Die Peakflächenprozentage dienten unkorrigiert als Angabe für den Gehalt der Komponente, die diesem Peak zugeordnet ist. Die Zuordnung oder Identifizierung der Komponenten erfolgte über Vergleich mit authentischen Substanzen, Vergleich von Retentionsindizes (bestimmt mittels homologer Alkanreihen) auf unterschiedlich polaren Säulen und massenspektrometrisch.

Tabelle 29: GC-Trennparameter

Gaschromatograph	Varian 3700	Varian 3700
Kapillarsäule	Supelcowax 10	DB 1

Gaschromatograph	Varian 3700	Varian 3700
	30 m, 0.25 mm, 0.25 µm Polyethylenglykol	30 m, 0.25 mm, 0.25 µm Polydimethylsiloxan
Trägergas	1 ml/min N <sub>2</sub>	1 ml/min N <sub>2</sub>
Splitverhältnis	1 : 15	1 : 15
Temperaturprogramm	60°C isotherm, 15 min, 3°C/min, 220°, isotherm	60°C, 3°C/min, 350°C, isotherm
Injektortemperatur	200°C	220°C
Detektortemperatur	250°C	350°C

#### 4.4 Massenspektrometrie (MS)

Zur Aufnahme der Massenspektren konnten zwei Massenspektrometer genutzt werden. Das eine war mit einem Gaschromatographen gekoppelt, der eine polare Kapillarsäule enthielt. Dieser wurde zum Vergleich für die gaschromatographischen Routinemessungen mit der polaren Supelcowax-Säule herangezogen. An dieser Stelle möchte ich auch Herrn PD Dr. Schulze für die Aufnahme dieser Massenspektren danken. Die zweite Kopplung (Institut für organische Chemie) mit einem Gaschromatographen mit unpolarer Kapillarsäule wurde besonders zur Aufklärung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe genutzt, für die eine ausführliche MS-Datenbank existiert (KÖNIG & JOULAIN, 1999). In Tabelle 30 sind Trennsysteme und Trennparameter im Vergleich aufgeführt. Die Identifizierung der Komponenten erfolgte über Vergleich der Massenspektren mit Literaturspektren und eigenen Datenbanken (STAHL-BISKUP, KUBEZCKA) sowie zusätzlich durch Überprüfung der Retentionszeiten auf unterschiedlich polaren Kapillarsäulen.

Tabelle 30: Trennsysteme und Trennparameter der GC-MS-Kopplungen

Gaschromatograph	HP GC 5890A II	HP GC 5890A II
------------------	----------------	----------------

Gaschromatograph	HP GC 5890A II	HP GC 5890A II
Kapillarsäule	DB-Wax, 60 m, 0.25 mm, 0.25 µm Polyethylenglykol	CP Sil 5 B, 25 m, 0.25 mm, 0.25 µm Polydimethylsiloxan
Trägergas	0.9 ml/min Helium	1 ml/min Helium
Splitverhältnis	1:16	1:15
Temperaturprogramm	45°C, 3°C/min, 220°, isotherm	80°C, 10°C/min, 270°C, isotherm
Massenspektrometer	HP MSD 5970 B	VG Analytical 70s
Elektronenstoßionisation	70 eV	70 eV

#### 4.5 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf einem DRX 500-Kernresonanzspektroskop der Fa. Bruker. Als Lösungsmittel für die isolierten Komponenten (10 - 20 mg) dienten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und CDCl<sub>3</sub> (ca. 800 µl). Die Messungen erfolgten gegen TMS als internen Standard bei 500 MHz (<sup>1</sup>H-NMR) und 125 MHz (<sup>13</sup>C-NMR). Die erhaltenen Spektren wurden mit der Win-NMR-Software von Bruker ausgewertet.

*(-)*-Spirolepechinen (**82**) ((-)-(1*R*,5*S*,9*R*)-1-methyl-6-methylene-9-(1-methylene)-spiro[4.5]decan):  $[\alpha]_D^{20}$  -32 (*c* 0.125 CHCl<sub>3</sub>); EIMS 70eV, *m/z* (rel. int.): 204 [M<sup>+</sup>] (28), 161 (40), 133 (56), 119 (42), 107 (76), 105 (90), 93 (91), 91 (100), 81 (48), 79 (75), 67 (50), 55 (45), 41 (72); <sup>13</sup>C-NMR (125.76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.6 (C-15), 21.4 (C-13), 21.4 (C-3), 32.6 (C-2), 33.8 (C-8), 35.5 (C-7), 35.6 (C-10), 37.2 (C-4), 39.7 (C-1), 41.5 (C-9), 50.1 (C-5), 104.6 (C-14), 108.8 (C-12), 150.9 (C-11), 154.7 (C-6); <sup>13</sup>C-NMR (125.76 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 14.6 (C-15), 21.2 (C-13), 21.5 (C-3), 32.7 (C-2), 33.9 (C-8), 35.5 (C-7), 35.8 (C-10), 37.2 (C-4), 39.7 (C-1), 41.7 (C-9), 50.2 (C-5), 105.0 (C-14), 109.2 (C-12), 150.3 (C-11), 154.3 (C-6); <sup>1</sup>H-NMR (500.13 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 4.62 (2H, *br s*, H-12 and H-12'), 4.58 (1H, *s*, H-14), 4.49 (1H, *s*, H-14'), 2.19 (2H, *m*, H-9, H-7), 2.15 (1H, *m*, H-7'), 2.12 (1H, *m*, H-1), 1.93 (1H, *mc*, H-4), 1.80 (1H, *m*, H-2), 1.74 (1H, *m*, H-8), 1.65 (3H, *s*, H-13), 1.54 (1H, *m*, H-3), 1.45 (1H, *m*, H-3'), 1.34 (1H, *m*, H-10), 1.29 (1H, *m*, H-4'), 1.25 (1H, *m*, H-2'), 1.18 (1H, *m*, H-8'), 1.05 (1H, *t*, *J*<sub>10,10'</sub> = 12.65 Hz, *J*<sub>9,10</sub> = 12.65 Hz, H-10'), 0.84 (3H, *d*, *J*<sub>1,15</sub> = 6.3 Hz, H-15).

*(-)*-Premnaspirodien (**116**) ((-)-(2*R*,5*S*,10*R*)-6,10-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-spiro[4.5]dec-6-en):  $[\alpha]_D^{20}$  -88 (*c* 0.5011 CHCl<sub>3</sub>); EIMS 70eV, *m/z* (rel. int.): 204 [M<sup>+</sup>]

(23), 161 (48), 119 (70), 107 (100), 105 (45), 93 (85), 91 (56), 79 (58), 41 (60);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.76 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  14.9 (C-15), 20.3 (C-14), 21.3 (C-13), 22.0 (C-8), 27.3 (C-9), 33.1 (C-3), 34.3 (C-4), 38.0 (C-10), 44.1 (C-1), 47.0 (C-2), 48.7 (C-5), 108.7 (C-12), 121.3 (C-7), 139.1 (C-6), 148.3 (C-11);  $^1\text{H}$ -NMR (500.13 MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.41 (1H, s, H-7), 4.97, 4.91 (jedes 1H, *br s*, H-12), 2.50 (1H, *tt*,  $J_{1,2}= 6.95$  Hz,  $J_{2,3}= 6.95$  Hz,  $J_{1,2}= 11$  Hz,  $J_{2,3}= 11$  Hz, H-2), 2.12 (1H, *m*, H-8), 1.95 (1H, *m*, H-8'), 1.83 (1H, *m*, H-1), 1.80 (3H, *s*, H-13), 1.78 (2H, *m*, H-4 and H-3), 1.76 (3H, *m*, H-14), 1.72 (1H, *m*, H-1'), 1.66 (3H, *m*, H-10, H-3' and H-9), 1.56 (1H, *m*, H-4'), 1.46 (1H, *m*, H-9'), 1.01 (3H, *d*,  $J_{10,15}= 6.95$ , H-15).

## 4.6 Multivariate statistische Analyse

Für die multivariate statistische Analyse wurde das Programm SPSS Version 6.1.3. auf einem Personalcomputer verwendet (Nutzung der Rechenzentrumsversion über die interne Vernetzung). Die Korrelationsmatrix wurde mittels Barlett-Test of sphericity (11743,708, Signifikanz 0,000; *L. salviaefolia*), Kaiser-Meyer-Olkin (msa= 0,72324 →ziemlich gut, *L. salviaefolia*), und Anti-Image-Kovarianzmatrix (0 % →sehr gut, *L. salviaefolia*) auf Eignung zur MSA geprüft.

Die Faktorenanalyse wurde als Hauptkomponentenanalyse gerechnet und die resultierende Faktormatrix mit einer Varimax-Rotation gedreht (BISCHOF-DEICHIK, 1997). Für die Clusteranalyse wurde das Single-Linkage, das Average-Linkage und das Ward Verfahren angewendet. Dabei wurden als Heterogenitätsmaße die Pearson Korrelation, die Kosinus Ähnlichkeit und die Quadrierte Euklidische Distanz genutzt. Die Erkennung von Ausreißern erfolgte mit dem Single-Linkage Verfahren.

### 4.6.1 Faktorenanalyse

Die Faktorenanalyse wurde für *L. salviaefolia* erst mit allen Komponenten gerechnet. Dann wurden nach und nach alle Komponenten aus der MSA ausgeschlossen, deren msa-Werte (entnommen aus der Anti-image-Korrelationsmatrix) unterhalb von 0,5 lagen. Die Syntax der endgültigen Faktorenanalyse ist nachfolgend abgedruckt.

```
-> FACTOR
-> /VARIABLES l_camphe a_eudesm a_gurjun a_humule a_phella a_pinen a_terpin
-> a_thujen aromaden aterpine b_caryop b_eudesm b_gurjun b_phella bicyloge
-> borneol bornylac calamene camphen caryophy cis_ment cis_sabi cubenol
-> eremophi farnesol g_cadine g_eudesm globulol isopinoc leden ledol limonen
-> linalool maaliol methyl_5 myrcen myrtenol nr171 nr173 nr195 nr80
-> p_cymen p_mentha palustro phytol premnasp rosifoli sabinen spirolep
```

```
-> t_cadino t_pinoca t_piperi t_sabine t_verben terpinen terpinol trans_me
-> tricycle valencen /MISSING LISTWISE /ANALYSIS 1_camphe a_eudesm a_gurjun
-> a_humule a_phella a_pinen a_terpin a_thujen aromaden aterpine b_caryop
-> b_eudesm b_gurjun b_phella bicyloge borneol bornylac calamene camphen
-> caryophy cis_ment cis_sabi cubenol eremophi farnesol g_cadine g_eudesm
-> globulol isopinoc leden ledol limonen linalool maaliol methyl_5 myrcen
-> myrtenol nr171 nr173 nr195 nr80 p_cymen p_mentha palustro phytol
-> premnasp rosifoli sabinen spirolep t_cadino t_pinoca t_piperi t_sabine
-> t_verben terpinen terpinol trans_me tricycle valencen
-> /PRINT CORRELATION KMO AIC EXTRACTION ROTATION
-> /FORMAT SORT BLANK(.40)
-> /CRITERIA MINEIGEN(1) ITERATE(25)
-> /EXTRACTION PC
-> /CRITERIA ITERATE(25)
-> /ROTATION VARIMAX .
```

### 4.6.2 Clusteranalyse

Die Syntax einer Clusteranalyse ist beispielhaft für ein Single-Linkage Verfahren (*L. salviaefolia*) unter Nutzung der Quadrierten Euklidischen Distanz abgebildet.

```
-> PROXIMITIES
-> a_eudesm a_gurjun a_phella a_pinen a_terpin a_thujen aromaden b_caryop
-> b_eudesm b_gurjun b_phella b_pinen borneol bornylac camphen caryoxid cineol
-> cubenol d_3_care eremophi g_cadine g_terpin ledol limonen linalool
-> myrcen p_mentha palustro premnasp sabinen spathule spirolep t_cadino
-> terpinen (E)_sa valencen viridifl z_e_a_fa
-> /MATRIX OUT ('C:\WINDOWS\TEMP\spssclus.tmp')
-> /VIEW=CASE
-> /MEASURE=SEUCLID
-> /PRINT NONE
-> /ID=probe
-> /STANDARDIZE=VARIABLE Z .
-> CLUSTER
-> /MATRIX IN ('C:\WINDOWS\TEMP\spssclus.tmp')
-> /METHOD SINGLE
-> /ID=probe
-> /PRINT SCHEDULE
-> /PLOT DENDROGRAM .
```

## 4.7 Sensorik

### 4.7.1 Parfümistische Beschreibung

Die Duftbeschreibungen der ätherischen Öle von *Lepechinia bullata* (Kunth.) Epl. und *Lepechinia salviaefolia* (Kunth.) Epl. erfolgte von drei Parfümeuren der Henkel Fragrance Center GmbH, Krefeld. Für das ätherische Öl von *Lepechinia salviaefolia* (Kunth.) Epl. wurde sowohl für den Premnaspirodien-Typ als auch für den Palustrol-Typ ein Duftprofil erstellt. Alle übrigen Duftbeschreibungen erfolgten von drei sensorisch geschulten und zertifizierten Prüfern (DIN 10950, Teil 2, 5.12). Dank sei hier besonders Herrn Klaus-Dieter Protzen von der Firma Paul Kaders GmbH, Hamburg.

### 4.7.2 Dreiecksprüfung (Triangel-Test) DIN ISO 4120

Die Dreiecksprüfung wurde im Rahmen eines einwöchigen Sensorik-Seminars an der Universität Hamburg im Frühjahr 1997 durchgeführt. Die Prüfer setzten sich aus 20 Teilnehmern des Seminars zusammen. Die zwei zu prüfenden Proben waren typische Öle von Einzelpflanzen der Art *Lepechinia salviaefolia*, sowohl des Premnaspirodien-Typs als auch des Palustrol-Typs.

Neben der Zielfrage, welche der drei Proben die Doppelprobe und welches die abweichende Probe ist, wurde zusätzlich die Frage der Bevorzugung gestellt und um eine kurze Begründung gebeten (siehe Abbildung 69). Die Zielfrage, deren Antwort nur mit richtig oder falsch beurteilt werden konnte, wurde mit einem einseitigen Test auf Signifikanz geprüft. Die hohe Anzahl an richtigen Antworten erlaubte die Wahl eines Signifikanzniveaus von 99.9 % ( $\alpha = 0,001$ ). Die Frage nach der Bevorzugung wurde mit einem zweiseitigen Test geprüft, da die Antwort nicht mit richtig oder falsch beurteilt werden konnte. Bei dem zweiseitigen Test konnte im Ergebnis ein Signifikanzniveau von 99 % ( $\alpha = 0,01$ ) gewählt werden, da die Anzahl der häufigeren Entscheidung hoch war.

Dreiecksprüfung (Triangel-Test) DIN ISO 4120				<i>Einzelprotokoll</i>		
<u>Prüfanleitung:</u>						
In dem vorliegenden Probensatz sind zwei Proben identisch und eine Probe abweichend. Prüfen Sie bitte den Geruch, und notieren Sie die Farbmarkierung der abweichenden Probe.						
<b>Prüffrage:</b> Welches ist die abweichende Probe ? Begründen Sie bitte ihre Bevorzugung !						
Farbmarkierung des Probensatzes			abweichende Probe	Bevorzugung	(x)	Beschreibung/ Begründung der Bevorzugung
				Einzelprobe		
				Doppelprobe		

Abbildung 69: Einzelprotokoll für die Dreiecksprüfung

## 4.8 Biologische Testsysteme

Die Tests zur Cyclooxygenase-Hemmung wurden am Institut für Pharmazeutische Biologie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf vom AK Prof. Dr. Rudolf Bauer durchgeführt. Beide *in vitro* Essays sind nach einer Methode von REININGER & BAUER (1998) im Mikrotitermaßstab durchgeführt worden. Vorher wurde durch eigene Versuche (GC-Untersuchung) bestätigt, daß das ätherische Öl in EtOH p.a. vollständig löslich ist.

### 4.8.1 Cyclooxygenase-1-Hemmtest

Die Bestimmung wurde im Mikrotitermaßstab mit gereinigter Cyclooxygenase-1 aus Mikrosomen von Schafsamenblasen (Cayman Chemical) durchgeführt. Die Inkubationsmischung enthielt 180 µl 0,1 M TRIS (USB)/ HCl –Puffer (pH 8,0), 18 mM Epinephrinhydrogentartrat (Merck) und 5 µl Hematin (Sigma). 10 µl des ätherischen Öls resp. Referenzsubstanz gelöst in Ethanol p.a. und 0,15 Einheiten COX-1 in 1µl 80mM TRIS/ HCl-Puffer (pH 8,0) mit 0,1% Tween 20 (Cayman Chemical) und 300 µM DDC (Fluka) wurden hinzugefügt und 5 Minuten bei Raumtemperatur vorinkubiert. Die Reaktion wurde ausgelöst mit der Zugabe von Arachidonsäure (Cayman Chemical) in Ethanol p.a. Nach einer Inkubationszeit von 20 Minuten bei 37°C wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 µl 10%iger HCOOH gestoppt. Als Referenzsubstanz bzw. zur Überprüfung der Aktivität der Enzyme wurde Indometacin, NS-398 und Nimesulid verwendet.

#### 4.8.2 Cyclooxygenase-2-Hemmtest

Der COX-2-Hemmtest wurde analog zum COX-1-Hemmtest durchgeführt, allerdings mit gereinigter COX-2 aus Kotyledonen von Schafplazenta (Cayman Chemical), 10µM Hematin und zusätzlich 2mM Na<sub>2</sub>EDTA (Merck) in der Inkubationslösung.

Die Konzentration von PG E<sub>2</sub> wurde mit einem PGE<sub>2</sub>-Enzyme-Immuno-Assay-Kit von Cayman Chemical bestimmt. Alle Proben wurden 1:100 in EIA-Puffer verdünnt. Die Bestimmung erfolgte letztlich mit einem kompetitiven Immunoessay mit PGE<sub>2</sub>-Acetylcholinesterase-Konjugat als Tracer, spezifisches Antiserum vom Kaninchen und Ellmans Reagenz (CAYMAN CHEMICAL COMPANY, 1998; PRADELLES et al., 1985).

Die Absorption war dabei umgekehrt proportional zur Konzentration von PGE<sub>2</sub>.

#### 4.9 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge von verwendeten Gefahrstoffen

Die für die vorliegende Arbeit verwendeten Gefahrstoffe sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet und ihre Gefahrenhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze) zugeordnet. Die Daten wurden der GefStoffV vom Oktober 1993 entnommen. Eine Liste mit R- und S-Sätzen muß in jedem Labor aushängen, bzw. verfügbar sein.

Gefahrstoff CAS-Nr.	Gefahrenmerkmal	R-Satz	S-Satz
Aceton 67-64-1	leichtentzündlich	11	(2)-9-16-23-33
Benzol-d <sub>6</sub> 1076-43-3	krebserzeugend Kategorie 1, giftig	45-11-48/23/ 24/25-51/53	53-45-61
Chloroform-d 865-49-6	krebserzeugend Kategorie 3, gesundheitsschädlich, reizend	22-38-40- 48/20/22	(2)-36/37
Diethylether 60-29-7	hochentzündlich	12-19	(2)-9-16-29-33
Ethanol absolut 64-17-5	leichtentzündlich	11	(2)-7-16
n-Hexan 110-54-3	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich	11-48/20	(2)-9-16- 24/25-29-51
Methanol 67-56-1	leichtentzündlich, giftig	11-23/25	(1/2)-7-16-24- 25
Methylenblau 122965-43-9	gesundheitsschädlich	22	22-24/25
Methylorange 547-58-0	giftig	25	36/37/39-45
Schwefelsäure 97% 7664-93-9	ätzend	35	(1/2)-26-30- 45

Auch ätherische Öle können die Haut reizen bzw. sensibilisieren. Der Kontakt mit den Augen und der Haut ist deshalb zu vermeiden.

## E ZUSAMMENFASSUNG/SUMMARY

Ziel der Untersuchungen war die chemische Charakterisierung von bisher unbekanntem ätherischen Ölen volkshilflich verwendeter Arten Venezuelas. Der Schwerpunkt der Arbeit lag dabei auf der Gattung *Lepechinia* (Lamiaceae), die im Páramos der venezolanischen Anden verbreitet ist. Diese Gattung war nur ansatzweise wissenschaftlich untersucht und bot somit die Möglichkeit, neben der Durchführung phytochemischer Untersuchungen auch chemotaxonomische Fragestellungen zu bearbeiten sowie sensorische und pharmakologische Tests durchzuführen. Hauptobjekte der Untersuchungen waren die beiden venezolanischen *Lepechinia*-Arten *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL. und *L. bullata* (KUNTH) EPL. Mit in die Untersuchungen einbezogen wurden außerdem *Lantana caracasana* TURCZ. (Verbenaceae), *Salvia palaefolia* H.B.K. (Lamiaceae) aus Venezuela und eine aus Mexiko stammende Handelsware von *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL.

Alle in der Arbeit untersuchten Öle bestanden fast ausschließlich aus Terpenen mit jedoch jeweils unterschiedlichen Anteilen an Mono-, Sesqui- und Diterpenen. Im ätherischen Öl (Blatt) von *L. salviaefolia* wurden 84 Komponenten gefunden, wobei das Komponentenspektrum einzelner Pflanzen stark variierte. Mit Hilfe multivariater statistischer Analysemethoden konnten drei Chemotypen definiert werden. Der Palustrol-Typ enthielt als Hauptkomponenten Palustrol (19%),  $\beta$ -Phellandren (14%) und Borneol (12%). Der Premnaspirodien-Typ zeichnete sich durch die Hauptkomponenten  $\beta$ -Phellandren (13%), Borneol (12%) und Premnaspirodien (9%) aus. Der dritte Chemotyp wurde als  $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ bezeichnet und enthielt als Hauptkomponenten  $\Delta^3$ -Caren (13%), T-Cadinol (9%) und Palustrol (9%). Insgesamt wurden 60 Einzelpflanzen der Art von vier Standorten in Venezuela untersucht.

Das ätherische Öl (Blatt) von *L. bullata* enthielt 65 Komponenten, davon als Hauptkomponenten die Sesquiterpene Premnaspirodien (36%), Spathulenol (12%) und Spirolepechinen (9%). Es zeichnete sich gegenüber *L. salviaefolia* durch das Vorkommen von Diterpenen (8%) aus. Die Art erwies sich dabei als vergleichsweise gleichförmig in der Ausprägung des Komponentenspektrums ihres ätherischen Öls. Insgesamt wurden 40 Einzelpflanzen von *L. bullata* dreier Standorte in Venezuela untersucht.

Die Reproduzierbarkeit der Chemotypen von *L. salviaefolia* sowie die Reproduzierbarkeit der Ölzusammensetzung von *L. bullata* in der Tochtergeneration konnte durch Nachzucht aus Samen in Hamburg belegt werden. Damit können die Chemotypen von *L. salviaefolia* als chemische Rassen im Hegnauerschen Sinn bezeichnet werden. Diese Untersuchungen zeigten auch, daß die Ausprägung des Ölmusters

weitgehend unabhängig von Umweltbedingungen wie Standort und Klima ist.

Die *in vitro*-Prüfung der ätherischen Öle von *L. bullata* und *L. salviaefolia* auf ihre Hemmaktivität gegenüber der Cyclooxygenase-1 und Cyclooxygenase-2 ergab eine gute Wirksamkeit ( $IC_{50}$  = ca. 50  $\mu$ l/ml, COX-1) des Öls von *L. salviaefolia* (Palustrol-Typ) im Testsystem und eine nur sehr geringe Aktivität des ätherischen Öls von *L. bullata*.

Aus den beiden anderen venezolanischen Arten konnten ätherische Öle mit weniger interessanten Hauptkomponenten gewonnen werden.  $\beta$ -Caryophyllen (93%) erwies sich als Hauptkomponente des Öls von *Salvia palaefolia* (Kraut); ebenfalls  $\beta$ -Caryophyllen (19%) sowie  $\alpha$ -Humulen (10%) charakterisierten das Blattöl von *Lantana caracasana* (Verbenaceae). Als interessanter Naturstoff konnte hier Guaiol (4%) gefunden werden. Weiterhin kam das ätherische Öl zweier Handelswaren von *Lepechinia caulescens* aus Mexiko zur Untersuchung. Sie erwiesen sich als sehr unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung mit  $\beta$ -Pinen (25%), Limonen (18%) und Camphen (9%) bzw. Limonen (33%) und Sabinen (20%) als Hauptkomponenten.

Als neuer Naturstoff konnte (-)-Spirolepechinen aus dem ätherischen Öl von *L. bullata* isoliert und strukturell charakterisiert werden. Es handelt sich bei dem Sesquiterpenkohlenwasserstoff um ein Spiro[4.5]decan, das zur Gruppe der Spirojatamane gehört. Auch der Hauptinhaltsstoff des Öls von *L. bullata*, (-)-Premnapirodien, zählt als Spirovetivan zu den Spirosesquiterpenen. Beide Komponenten sind seltene und außergewöhnliche Strukturen. Ausgehend von einem gemeinsamen biogenetischen „Precursor“ wurde ein Biosyntheseweg für Spirolepechinen und Premnapirodien vorgeschlagen. Der ebenfalls als Hauptinhaltsstoff seltene Sesquiterpenalkohol (-)-Palustrol konnte aus dem ätherischen Öl von *L. salviaefolia* isoliert und die in der Literatur unterschiedlich dokumentierte Struktur mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie klargestellt werden.

Die sensorischen Qualitäten der untersuchten ätherischen Öle wurde durch Vertreter der Duftstoffindustrie beurteilt. Eine sehr gute Note erhielten die ätherischen Öle von *L. bullata* und *L. caulescens*; das ätherische Öl von *Lantana caracasana* erhielt die Note gut. Damit sind sie als Ausgangsstoffe für die Duftstoffindustrie von großem Interesse.

Insgesamt konnte mit der vorliegenden Arbeit ein Beitrag zur Chemie und Taxonomie der Gattung *Lepechinia* auch unter Berücksichtigung angewandter Fragestellungen geleistet werden.

## SUMMARY

The aim of this study was the chemical characterisation of unknown essential oils from Venezuelan plants used in traditional medicine. The genus *Lepechinia* (Lamiaceae) which is widely distributed in the Páramos of the Venezuelan Andes was the main target of the investigations because only a few species have been studied before. Phytochemical analyses and chemotaxonomic investigations were the main tasks. Additionally sensory and pharmacological aspects were considered. *Lepechinia salviaefolia* (KUNTH) EPL. and *L. bullata* (KUNTH) EPL. the only Venezuelan *Lepechinia* species were the objects of this study. *Lantana caracasana* TURCZ. (Verbenaceae), *Salvia palaefolia* H.B.K. (Lamiaceae) from Venezuela and commercial samples of *Lepechinia caulescens* (ORT.) EPL. purchased in Mexico were included.

All the investigated oils almost exclusively consisted of terpenes with differing portions of mono-, sesqui-, and diterpenes. In the essential leaf oil from *L. salviaefolia* 84 compounds could be detected. The pattern of the essential oils within individual plants varied considerably. This phenomenon was investigated in a more detailed way by means of multivariate statistical analysis resulting in the definition of three chemotypes. The palustrol-type contained palustrol (19%),  $\beta$ -phellandrene (14%) and borneol (12%) as the main compounds. In the oil of the premnaspirodien-type  $\beta$ -phellandrene (13%), borneol (12%) and premnaspirodien (9%) dominated. A third chemotype called  $\Delta^3$ -carene/T-cadinol-type showed  $\Delta^3$ -carene (13%), T-cadinol (9%) and palustrol (9%) to be the main components. In total 60 individual plants collected at four different sites in Venezuela were analysed.

In the leaf oil of *L. bullata* 65 compounds could be detected with the sesquiterpenes premnaspirodien (36%), spathulenol (12%), and spirolepechinene (9%) as the main components. The oil differed from that of *L. salviaefolia* by the occurrence of diterpenes (8%). The intraspecific variation of the oil pattern turned out to be comparatively low. In total 40 individual plants of *L. bullata* collected at three different sites were analysed.

The reproducibility of the chemotypes of *L. salviaefolia* and that of the oil composition of *L. bullata* was established by analysing various descendants cultivated from seeds in Hamburg. In consequence the chemotypes of *L. salviaefolia* can be described as "chemical races" according to Hegnauer's definition. Furthermore these investigations showed the oil pattern to be independent of environmental conditions such as habitat and climate.

Concerning the effects on cyclooxygenase-1 and cyclooxygenase-2, an *in vitro*-assay testing the essential oils revealed that *L. salviaefolia* (palustrol-type) was effective (IC<sub>50</sub>= approx. 50 µl/ml, COX-1) whereas *L. bullata* showed only weak effects.

The main components of the essential oils of the other Venezuelan species were of less interest. β-Caryophyllene (93%) turned out to be the main component of the oil of *Salvia palaefolia* (aerial parts); again β-caryophyllene (19%) as well as α-humulene (10%) characterised the leaf oil of *Lantana caracasana* (Verbenaceae). In the latter guaiol (4%) was found to be an interesting compound. Additionally the essential oils of two commercial samples of *Lepechinia caulescens* from Mexico were investigated. Concerning their oil composition they proved to be very different with β-pinene (25%), limonene (18%), camphene (9%) or limonene (33%) and sabinene (20%) as main components respectively.

Spirolepechinene, a new natural compound, could be isolated from the essential oil of *L. bullata* and elucidated by means of spectroscopic methods. This sesquiterpene hydrocarbon turned out to be a spiro[4.5]decane belonging to the spirojatamane group. Also premnaspirodiene, the main component of the oil of *L. bullata*, can be described as spirosesquiterpene. Both compounds have rare and exceptional structures. Assuming an identical biogenetic precursor, a biosynthetic pathway of premnaspirodiene and spirolepechinene was proposed. (-)-Palustrol, a sesquiterpene alcohol also rare as a main component, could be isolated from the essential oil of *L. salviaefolia*. Its divergent structures published in literature were re-examined and corrected by means of two-dimensional NMR-spectroscopy.

The sensory quality of the essential oils was assessed by representatives of the fragrance industry and revealed excellent sensory properties of the essential oils of *L. bullata* and *L. caulescens*, and good sensory properties of the essential oil of *Lantana caracasana*. Consequently all three oils are of outstanding interest as raw materials in the fragrance industry.

With this study a contribution to the chemistry and taxonomy of the genus *Lepechinia* - including applied aspects - was achieved.

## F ANHANG

## 1 Tabellen

Tabelle 31: Zusammensetzung des ätherischen Öls der Einzelpflanzen von *Lantana caracasana* TURCZ.

Nr.	RI	Komponente	unkorrigierte Peakflächenprozentage [%]							Ident.
			1a	1b	2a	3a	4a	4b	5a	
2	1025	$\alpha$ -Pinen	0,8	2,2	1,1	2,2	2,7	3,4	2,3	GC,MS
3	1028	$\alpha$ -Thujen	0,2	3,5	1,6	3,0	3,0	0,7	2,0	GC,MS
5	1068	Camphen	0,8	1,2	1,3	1,2	1,6	0,7	1,9	GC,MS
6	1114	$\beta$ -Pinen	0,1	1,2	0,6	1,2	1,6	0,8	0,8	GC,MS
7	1127	Sabinen	-	2,0	0,6	1,2	3,4	0,3	1,4	GC,MS
11	1173	Myrcen	1,3	0,4	0,3	0,4	0,5	1,0	1,3	GC,MS
12	1173	$\alpha$ -Phellandren	4,4	2,7	0,9	1,2	1,5	16,8	9,9	GC,MS
14	1186	$\alpha$ -Terpinen	0,2	2,2	1,5	2,3	2,3	0,5	1,3	GC,MS
16	1205	Limonen	1,8	1,9	3,6	2,0	2,0	4,9	3,5	GC,MS
17	1216	$\beta$ -Phellandren	2,1	3,9	5,5	7,3	7,6	2,6	2,5	GC,MS
18	1216	1,8-Cineol	1,3	11,0	1,9	3,9	17,5	6,6	2,7	GC,MS
19	1244	(Z)- $\beta$ -Ocimen	0,5	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2	GC
22	1252	$\gamma$ -Terpinen	1,7	6,3	4,4	6,5	5,8	2,8	4,2	GC,MS
26	1279	p-Cymen	3,1	3,7	2,2	4,1	3,1	6,2	3,2	GC,MS
28	1288	Terpinolen	0,1	1,0	0,7	0,9	1,1	0,2	0,8	GC,MS
39	1462	$\alpha$ -Cubeben	-	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	GC,MS
43	1476	(E)-Sabinenhydrat	0,1	3,9	1,2	3,0	3,6	0,2	2,1	GC,MS
45	1497	$\alpha$ -Copaen	-	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,4	GC,MS
50	1525	$\beta$ -Bourbonen	-	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	GC
53	1540	$\beta$ -Cubeben	0,6	-	-	-	0,2	0,2	0,1	GC
56	1556	Linalool	0,2	0,4	0,2	0,2	0,3	1,1	0,5	GC,MS
58	1561	(Z)-Sabinenhydrat	0,1	3,3	1,4	2,8	2,9	0,3	1,9	GC,MS
61	1575	(E)-Menth-2-en-1-ol	0,1	0,5	0,4	0,6	0,6	0,2	0,4	GC,MS
64	1592	Bornylacetat	0,1	-	-	-	0,1	0,1	0,1	GC
67	1600	Calaren	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,7	GC,MS
68	1610	$\beta$ -Caryophyllen	23,4	10,0	25,2	16,4	7,9	12,1	16,2	GC,MS
75	1616	Terpinen-4-ol	0,4	3,9	3,7	4,4	4,9	0,5	2,7	GC,MS
76	1640	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	GC
77	1651	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	-	0,1	-	-	-	0,5	0,4	GC,MS
81	1656	Alloaromadendren	-	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,4	GC,MS
86	1675	(E)- $\beta$ -Farnesen	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	GC
88	1684	$\alpha$ -Humulen	13,8	6,6	15,0	9,7	4,9	7,7	9,6	GC
94	1697	$\gamma$ -Muurulen	0,2	0,6	0,6	0,3	0,5	0,8	1,0	GC,MS
99	1710	$\alpha$ -Terpineol	0,2	1,3	0,6	1,0	2,9	0,5	0,4	GC,MS

Fortsetzung: Tabelle 31

F Anhang

Nr.	RI	Komponente	unkorrigierte Peakflächenprozentage [%]							Ident.
			1a	1b	2a	3a	4a	4b	5a	
102	1715	Borneol	0,2	0,9	1,0	0,9	1,3	0,5	1,5	GC,MS
103	1722	Germacren D	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	GC,MS
106	1726	Bicyclosesquiphellandren	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,4	GC,MS
108	1733	$\alpha$ -Bulnesen	1,1	0,4	0,6	0,3	0,4	0,4	0,8	GC,MS
111/112	1738	$\alpha$ -Selinen/ $\alpha$ -Muurolen	1,0	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,5	GC,MS
114	1747	Bicyclogermacren	0,4	0,1	-	-	0,3	0,2	0,2	GC
118	1758	(E)-Piperitol	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	GC
119	1767	$\delta$ -Cadinen	0,2	0,5	0,6	0,3	0,5	0,7	0,9	GC,MS
120	1771	$\gamma$ -Cadinen	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	GC,MS
131	1849	Calamenen	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,1	GC
135	1903	Epi-Cubebol	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	GC
139	1957	Cubebol	0,0	0,3	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4	GC,MS
141	2001	Isocaryophyllenoxid	0,4	0,2	-	-	0,3	0,4	0,3	GC
143	2013	Caryophyllenepoxid	3,1	2,9	3,2	3,2	2,3	3,6	1,9	GC,MS
149	2045	Ledol	0,5	0,3	0,4	0,2	0,1	0,3	0,3	GC
152	2071	Humulenepoxid	1,2	1,0	1,1	1,1	0,8	1,2	0,7	GC,MS
154	2086	Epi-Cubenol	0,1	0,1	0,2	0,1	-	0,2	0,1	GC
155	2098	Globulol	0,8	0,2	-	-	0,3	0,3	0,3	GC
158	2104	$\alpha$ -Guaiol	7,0	3,6	3,6	3,5	1,6	3,7	3,5	GC,MS
164	2144	Spathulenol	0,4	0,2	0,0	0,1	-	0,2	0,2	GC
165	2167	Oxidiertes Sesquiterpen	0,4	0,3	1,1	-	0,2	0,3	0,2	GC
170	2188	Guaiol-Epimer	2,4	1,3	0,1	1,1	0,6	1,1	1,1	GC,MS
168	2199	$\gamma$ -Eudesmol	2,1	0,8	0,2	0,8	0,3	0,8	0,8	GC,MS
171	2205	Oxidiertes Sesquiterpen	0,0	0,2	0,5	-	0,1	0,3	0,3	GC
172	2209	T-Muurool	1,4	0,5	-	0,6	0,2	0,4	0,4	GC
174	2220	Oxidiertes Sesquiterpen	0,6	0,3	0,3	0,2	0,1	0,4	0,3	GC
175	2229	Oxidiertes Sesquiterpen	1,6	0,6	0,6	0,5	0,6	1,0	0,8	GC
178	2244	$\alpha$ -Eudesmol	6,5	2,7	2,7	2,6	1,2	2,3	2,4	GC,MS
181	2254	$\beta$ -Eudesmol	7,5	3,4	3,5	3,2	1,6	3,4	3,2	GC,MS
185	2309	Oxidiertes Sesquiterpen	0,6	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4	0,2	GC
186	2315	Oxidiertes Sesquiterpen	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	GC
187	2320	Oxidiertes Sesquiterpen	1,1	0,9	1,2	1,2	0,7	0,9	0,5	GC,MS
195	2396	Oxidiertes Sesquiterpen	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2	GC
		Summe:	100	100	100	100	100	100	100	

Tabelle 32: *L.salviaefolia*: Zusammensetzung der ätherischen Öle der Einzelpflanzen

Nr.	Komponente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Tricyclen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3
2	$\alpha$ -Pinen	5,3	7,0	3,9	6,5	4,7	3,4	3,6	3,8	3,3	4,1	1,6	1,7
3	$\alpha$ -Thujen	1,2	1,1	1,1	1,2	0,5	1,9	2,5	2,1	1,7	1,1	1,2	1,9
5	Camphen	7,4	7,4	7,8	7,7	5,8	7,0	7,3	7,8	6,4	6,2	6,2	7,0
6	$\beta$ -Pinen	5,9	11,0	0,8	8,7	5,9	0,9	1,4	1,3	1,8	4,9	0,6	0,6
7	Sabinen	0,7	0,6	0,5	0,6	0,3	0,8	1,2	0,9	0,8	0,6	0,5	0,7
10	$\Delta^3$ -Caren	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,9	1,6	0,3	2,1	0,9	0,6	0,6
11	Myrcen	0,9	1,2	1,1	1,3	1,1	1,0	0,7	0,9	0,9	1,1	0,7	0,9
12	$\alpha$ -Phellandren	1,1	1,4	1,2	1,6	1,5	1,2	0,8	0,9	1,0	1,3	0,6	0,8
13	p-Mentha-1(7),8-dien	0,8	1,1	1,2	1,3	1,2	1,0	0,6	1,1	1,0	1,1	0,8	1,0
14	$\alpha$ -Terpinen	0,8	0,8	0,6	0,9	0,5	0,9	0,9	0,6	0,5	0,7	0,4	0,5
16	Limonen	3,5	4,5	4,5	4,9	4,5	3,8	2,7	4,0	4,0	4,2	2,8	3,6
17	$\beta$ -Phellandren	8,3	11,2	12,4	12,6	12,4	10,6	6,8	11,6	11,8	11,9	10,7	12,2
18	1,8-Cineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	$\gamma$ -Terpinen	1,6	1,5	1,0	1,6	0,7	1,7	1,9	1,2	1,0	1,1	0,6	0,9
25	o-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	p-Cymen	0,7	0,7	0,7	1,0	0,5	0,9	0,8	0,7	0,5	0,7	0,4	0,5
27	m-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Terpinolen	0,4	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
34	6-Methyl-5-hepten-1-on	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
35	1-Octen-3-yl-acetat	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
40	1-Octen-3-ol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
43	(E)-Sabinenhydrat	0,9	0,6	0,7	0,7	0,5	0,8	1,1	0,9	0,9	0,6	0,5	0,6
51	Campher	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3	0,4
52	$\alpha$ -Gurjunen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	1,7	1,4
56	Linalool	1,5	1,3	1,1	1,3	1,3	1,2	1,1	0,9	1,6	1,0	0,9	1,1
57	Isopinocamphon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
58	(Z)-Sabinenhydrat	0,8	0,5	0,6	0,6	0,3	0,5	0,7	0,5	0,6	0,3	0,4	0,4
59	Linalylacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2
64	Bornylacetat	6,3	5,4	5,3	4,6	4,7	2,6	2,9	3,7	2,1	2,3	3,5	3,6
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
68	$\beta$ -Caryophyllen	4,0	4,6	4,3	3,6	4,0	5,9	6,8	4,6	3,4	5,8	3,8	3,3
69	$\alpha$ -Maalien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
73	Aromadendren	2,0	2,0	2,0	1,5	3,3	2,6	2,4	2,0	1,5	2,7	-	-
74	Terpinen-4-ol	1,6	1,4	1,3	1,4	1,4	1,8	1,6	1,3	1,0	1,2	0,5	0,6
75	Selina-5,11-dien	0,4	0,3	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,4	-	-
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
80	Cadina-3,5-dien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1
81	Alloaromadendren	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
82	Spirolepechinen	1,6	1,8	1,2	1,7	2,2	2,9	3,3	2,3	2,0	2,8	-	-
84	(Z)-Verbenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1
85	(E)-Pinocarveol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
88	$\alpha$ -Humulen	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2

Forsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
90	δ-Terpineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
92	(E)-Verbenol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,8	0,7
94	γ-Muurolen	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-
97	Leden	0,8	0,9	0,7	0,8	1,5	0,2	1,0	0,7	0,7	1,1	0,1	0,1
99	α-Terpineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,2
102	Borneol	13,9	11,2	13,4	12,9	10,1	12,0	12,5	12,3	14,7	11,3	11,1	10,6
105	Eremophilen	0,7	0,6	0,7	0,5	1,0	1,2	1,5	0,9	0,6	0,3	-	-
107	Valencen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
109	(Z,E)-α-Farnesen	3,9	3,7	3,6	2,6	5,2	6,7	7,0	5,2	5,8	7,8	6,9	8,2
111	α-Muurolen	0,8	0,6	0,8	0,7	0,7	0,2	-	-	0,6	-	0,4	0,2
114	Bicylogermacren	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,6	0,3
116	Premnaspirodien	8,3	9,3	12,1	9,4	11,9	16,2	17,0	13,3	11,0	16,2	-	-
117	(E,E)-α-Farnesen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	1,0
118	(E)-Piperitol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
119	δ-Cadinen	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2
120	γ-Cadinen	0,6	-	0,7	-	0,5	-	-	0,9	0,4	-	0,2	0,1
124	Camphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3
128	Myrtenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2
131	Calamenen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
132	Nerylaceton	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
138	Palustrol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,1	24,4
139	Cubebol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
143	Caryophyllenoxid	0,6	0,6	1,1	0,9	0,5	0,7	0,5	0,6	0,3	0,5	0,6	0,9
147	Maaliol	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	-	-
148	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
149	Ledol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	3,1
152	Humulenepoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1
153	Cubenol	1,3	-	1,2	-	0,8	0,2	-	1,3	0,5	-	-	-
155	Globulol	0,4	0,3	0,3	0,2	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	-	-
157	Viridiflorol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	7,5	0,1	0,1	0,1
160	Rosifoliol	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
164	Spathulenol	0,5	0,4	0,7	0,4	0,6	0,8	0,5	1,0	1,0	0,6	0,1	0,1
168	γ-Eudesmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2
169	T-Cadinol	4,6	0,1	4,2	0,1	3,0	0,7	0,3	4,5	2,1	0,0	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	0,3	0,1
173	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
178	α-Eudesmol	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,7	0,7	0,1	0,2	0,1	1,0	0,5
181	β-Eudesmol	-	-	0,2	0,0	0,1	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,7	0,4
194	(2E,6E)-Farnesol	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,8	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2
195	Sesquiterpenalkohol	0,1	-	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	-	0,1	0,1	0,2
	Summe:	99,2	99,3	98,5	98,8	99,2	99,4	99,5	99,1	99,4	99,6	99,7	99,6

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	13	14	15	16	17	18	19	20	42	43	44	45
1	Tricyclen	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
2	$\alpha$ -Pinen	1,9	2,3	1,3	1,8	2,3	2,1	1,7	2,4	4,9	4,7	4,8	3,3
3	$\alpha$ -Thujen	1,6	1,7	1,1	2,0	0,3	0,1	0,1	1,5	1,3	2,4	1,9	1,9
5	Camphen	8,1	8,3	5,6	6,2	8,8	8,3	6,9	8,7	8,2	9,2	9,9	10,6
6	$\beta$ -Pinen	0,7	1,1	0,7	1,0	0,8	0,6	0,5	1,1	3,9	1,1	1,1	0,8
7	Sabinen	0,6	0,6	0,5	0,8	0,2	0,1	0,1	0,7	0,7	0,9	0,8	0,8
10	$\Delta^3$ -Caren	1,0	1,5	0,7	2,0	2,1	1,2	0,7	1,3	0,3	1,2	0,7	0,4
11	Myrcen	0,8	1,4	1,1	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	1,2	1,6	1,5	1,5
12	$\alpha$ -Phellandren	0,6	1,0	1,1	0,9	1,3	1,3	1,2	1,2	1,6	1,7	1,8	1,6
13	p-Mentha-1(7),8-dien	0,7	1,4	1,2	1,3	1,4	1,3	1,2	1,4	1,4	1,7	1,8	1,9
14	$\alpha$ -Terpinen	0,5	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,3	0,5	0,7	0,9	0,8	0,8
16	Limonen	3,2	5,2	4,5	4,6	5,1	4,8	4,5	4,8	5,2	6,2	6,3	6,7
17	$\beta$ -Phellandren	11,6	20,6	15,6	18,0	14,8	13,8	13,3	18,2	14,7	18,5	18,1	19,4
18	1,8-Cineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	$\gamma$ -Terpinen	1,0	0,8	0,8	1,0	0,3	0,2	0,2	0,7	1,3	1,8	1,5	1,3
25	o-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	p-Cymen	0,4	0,4	0,3	0,6	0,3	0,3	0,2	0,5	0,6	0,7	0,9	0,8
27	m-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Terpinolen	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
34	6-Methyl-5-hepten-1-on	0,7	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3
35	1-Octen-3-yl-acetat	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	0,6
40	1-Octen-3-ol	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4
43	(E)-Sabinenhydrat	0,6	0,6	0,5	0,7	0,3	0,2	0,2	0,6	0,5	0,8	0,6	0,6
51	Campher	0,2	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,6	0,1	-	0,1	0,1
52	$\alpha$ -Gurjunen	0,6	0,9	1,3	1,3	0,7	1,3	1,1	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1
56	Linalool	1,2	0,6	1,4	1,2	2,0	1,6	2,3	1,4	1,4	1,8	1,5	1,5
57	Isopinocamphon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
58	(Z)-Sabinenhydrat	0,5	0,4	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,4	0,3
59	Linalylacetat	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	-	0,1	0,2
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4	0,3
64	Bornylacetat	3,7	3,0	2,7	2,3	3,4	2,9	3,4	2,7	5,8	5,1	6,9	5,9
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,1	0,2	0,7	0,9	0,3	0,4	0,4	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1
68	$\beta$ -Caryophyllen	2,8	1,8	3,0	0,3	3,4	5,8	5,6	0,8	3,5	2,4	2,7	2,4
69	$\alpha$ -Maalien	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
73	Aromadendren	0,4	0,7	0,4	0,6	-	0,2	0,2	0,2	2,6	1,4	1,6	1,6
74	Terpinen-4-ol	0,8	0,7	0,6	0,7	0,4	-	0,4	0,5	0,9	1,3	1,4	1,2
75	Selina-5,11-dien	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	0,4	0,2	0,2	0,2
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2
80	Cadina-3,5-dien	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	0,1
81	Alloaromadendren	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
82	Spirolepechinen	1,0	-	-	-	-	-	-	-	1,8	1,0	1,4	1,3
84	(Z)-Verbenol	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
85	(E)-Pinocarveol	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-
88	$\alpha$ -Humulen	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	13	14	15	16	17	18	19	20	42	43	44	45
90	$\delta$ -Terpineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
92	(E)-Verbenol	0,9	0,8	0,8	0,7	1,1	0,8	0,9	0,9	0,1	0,1	0,1	0,5
94	$\gamma$ -Muurolen	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1	0,2
97	Leden	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	0,5	0,5	0,4
99	$\alpha$ -Terpineol	0,3	0,6	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
102	Borneol	15,1	12,1	10,8	9,9	15,2	13,3	13,1	11,7	11,5	12,1	10,8	10,8
105	Eremophilen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
107	Valencen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	7,1	6,8	11,8	7,6	4,3	7,6	10,5	5,1	4,0	2,1	2,5	2,8
111	$\alpha$ -Muurolen	-	0,2	-	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	-	-	-	-
114	Bicylogermacren	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2
116	Premnaspirodien	5,3	-	-	-	-	-	-	-	9,5	5,6	7,2	6,6
117	(E,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,7	0,8	1,4	0,9	0,6	0,9	1,1	0,6	-	-	-	-
118	(E)-Piperitol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
119	$\delta$ -Cadinen	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	-
120	$\gamma$ -Cadinen	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,2	0,5
124	Camphenol	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,4	0,3	-	-	-	0,2
128	Myrtenol	-	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
131	Calamenen	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,1	0,0	0,1
132	Nerylaceton	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3
138	Palustrol	14,7	12,7	18,1	18,8	17,1	18,1	17,2	18,0	-	-	-	-
139	Cubebol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
143	Caryophyllenoxid	0,8	0,3	0,5	-	0,7	0,7	0,7	0,2	0,8	0,4	0,6	0,7
147	Maaliol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
148	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1
149	Ledol	1,9	1,6	2,3	2,4	2,2	2,3	2,2	2,3	-	-	-	-
152	Humulenepoxid	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
153	Cubenol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	1,0	0,6	0,9
155	Globulol	-	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	-	0,4	0,4	0,4	0,4
157	Viridiflorol	0,1	0,3	0,2	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
160	Rosifoliol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2
164	Spathulenol	0,8	0,7	0,4	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	0,9
168	$\gamma$ -Eudesmol	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-
169	T-Cadinol	-	-	-	-	-	-	-	-	1,9	3,5	1,9	2,8
171	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	-	-	-	-
173	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
178	$\alpha$ -Eudesmol	0,9	1,0	0,9	1,3	1,2	1,1	0,9	1,3	0,1	0,1	0,1	0,1
181	$\beta$ -Eudesmol	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,7	0,6	0,9	-	0,2	0,1	0,1
194	(2E,6E)-Farnesol	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
195	Sesquiterpenalkohol	0,2	-	0,0	-	0,1	0,1	0,2	-	0,2	0,1	0,1	0,1
	Summe:	99,8	99,7	99,7	99,8	99,8	99,8	99,2	99,9	99,6	99,1	99,3	99,6

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	46	47	48	49	50	51	73	74	75	76	77	78
1	Tricyclen	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
2	$\alpha$ -Pinen	5,1	4,0	4,2	4,1	4,7	4,2	2,2	2,4	1,8	1,9	2,3	2,0
3	$\alpha$ -Thujen	1,6	2,6	2,0	3,1	1,5	1,2	1,2	1,4	0,3	1,1	1,2	2,9
5	Camphen	10,4	8,5	8,7	8,7	10,0	8,4	7,4	8,1	6,6	6,2	7,8	6,6
6	$\beta$ -Pinen	1,2	0,9	1,4	1,3	1,2	2,3	1,2	1,3	1,3	0,8	0,7	1,6
7	Sabinen	0,6	1,0	0,9	1,2	0,6	0,5	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,8
10	$\Delta^3$ -Caren	0,4	0,8	0,3	0,2	0,4	0,2	2,1	1,8	2,2	2,4	2,9	2,0
11	Myrcen	1,4	1,6	1,1	1,1	1,1	1,2	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8
12	$\alpha$ -Phellandren	1,6	0,8	1,2	1,1	1,2	1,1	1,7	1,6	1,3	1,2	1,5	1,1
13	p-Mentha-1(7),8-dien	1,7	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2	1,4	1,3	1,1	1,4	1,1
14	$\alpha$ -Terpinen	0,7	0,9	0,7	0,9	0,6	0,5	0,6	0,6	0,3	0,4	0,5	0,6
16	Limonen	6,2	4,7	4,6	4,7	4,9	5,0	4,7	5,2	5,1	4,3	5,2	4,2
17	$\beta$ -Phellandren	17,5	13,2	12,6	13,4	13,3	14,2	12,4	13,3	14,0	12,5	15,2	13,9
18	1,8-Cineol	-	-	-	-	-	-	7,1	7,3	8,7	0,0	0,0	5,7
22	$\gamma$ -Terpinen	1,2	1,9	1,4	2,0	1,1	0,9	0,9	0,8	0,3	0,6	0,6	1,0
25	o-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	p-Cymen	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7	0,6	0,3	0,4	0,5	0,6
27	m-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Terpinolen	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4
34	6-Methyl-5-hepten-1-on	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,5	0,5
35	1-Octen-3-yl-acetat	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	-
40	1-Octen-3-ol	0,4	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0
43	(E)-Sabinenhydrat	0,7	1,0	0,7	1,0	0,6	0,4	0,6	0,5	0,3	0,5	0,4	0,8
51	Campher	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
52	$\alpha$ -Gurjunen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
56	Linalool	1,1	1,0	0,7	1,2	1,5	1,8	1,5	1,2	1,4	1,7	1,1	1,6
57	Isopinocamphon	-	-	-	-	-	-	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,6
58	(Z)-Sabinenhydrat	0,5	0,7	0,5	0,7	0,4	0,3	0,5	0,4	0,2	0,3	0,3	0,6
59	Linalylacetat	0,0	-	0,0	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1
64	Bornylacetat	6,6	8,4	5,9	7,0	7,1	8,7	4,2	4,1	4,7	4,3	4,3	4,1
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,4	0,5	0,6	0,6
68	$\beta$ -Caryophyllen	1,9	3,2	3,4	2,6	2,6	3,1	1,1	2,3	1,3	3,5	1,7	1,4
69	$\alpha$ -Maalien	-	-	0,6	-	0,4	0,5	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1
73	Aromadendren	1,3	2,5	2,7	1,9	1,8	2,3	0,4	0,4	0,3	0,1	0,3	0,1
74	Terpinen-4-ol	1,2	1,7	1,0	1,6	1,1	0,9	0,7	0,6	0,3	0,7	0,5	0,9
75	Selina-5,11-dien	0,2	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,1	0,1	0,0	-	-	-
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	-	0,1	0,1
80	Cadina-3,5-dien	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	0,2	-	0,1	0,1
81	Alloaromadendren	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
82	Spirolepechinen	1,2	1,6	1,8	1,7	1,6	1,6	-	-	-	-	-	-
84	(Z)-Verbenol	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1	0,3
85	(E)-Pinocarveol	-	0,3	-	-	-	-	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3
88	$\alpha$ -Humulen	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	46	47	48	49	50	51	73	74	75	76	77	78
90	$\delta$ -Terpineol	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,1	-	0,3
92	(E)-Verbenol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7	0,8
94	$\gamma$ -Muurolen	-	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
97	Leden	0,4	0,8	0,8	0,6	0,4	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	-
99	$\alpha$ -Terpineol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,4	0,6	0,1	0,1	0,6
102	Borneol	13,8	10,7	12,1	11,6	14,4	10,3	11,8	11,2	10,1	12,8	12,2	10,6
105	Eremophilen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
107	Valencen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	2,2	3,2	4,0	3,1	3,7	3,9	2,1	1,9	2,6	2,7	3,0	2,5
111	$\alpha$ -Muurolen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	Bicylogermacren	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
116	Premnaspirodien	6,1	9,0	10,2	8,5	8,8	8,7	-	-	-	-	-	-
117	(E,E)- $\alpha$ -Farnesen	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3
118	(E)-Piperitol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-	0,1
119	$\delta$ -Cadinen	0,1	0,1	-	0,6	-	-	0,1	0,2	0,1	0,2	-	0,1
120	$\gamma$ -Cadinen	0,4	0,6	0,7	-	0,6	0,6	0,1	0,1	-	0,1	-	0,1
124	Camphenol	0,1	-	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
128	Myrtenol	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3
131	Calamenen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
132	Nerylaceton	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
138	Palustrol	-	-	-	-	-	-	18,2	16,6	19,7	23,8	21,6	19,3
139	Cubebol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
143	Caryophyllenoxid	0,6	0,5	0,7	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7	0,7	1,5	0,8	0,6
147	Maaliol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
148	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
149	Ledol	-	-	-	-	-	-	2,5	2,2	2,6	3,1	2,8	2,5
152	Humulenepoxid	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	0,1	-	-
153	Cubenol	1,1	1,2	1,4	1,5	1,0	1,3	-	-	-	-	-	-
155	Globulol	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,5	0,2	0,1	-	-	-	-
157	Viridiflorol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-
160	Rosifoliol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
164	Spathulenol	0,9	0,7	0,7	0,9	0,7	1,0	0,7	0,6	0,5	0,2	0,5	0,5
168	$\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
169	T-Cadinol	3,5	4,2	4,7	5,0	3,5	4,8	-	-	-	-	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	-	-	0,3	0,4	0,3	0,5	0,3	0,2
173	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
178	$\alpha$ -Eudesmol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	1,3	1,0	1,8	1,1	0,9
181	$\beta$ -Eudesmol	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,9	0,7	1,2	0,7	0,6
194	(2E,6E)-Farnesol	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
195	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3	-
	Summe:	99,3	99,6	99,3	99,6	99,4	99,3	99,9	99,9	99,9	99,7	99,8	99,9

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	79	80	81	82	VC-1	VC-2	VC-3	VC-4	VC-5	PC-1	PC-2	PC-3
1	Tricyclen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,4	0,4	0,3
2	$\alpha$ -Pinen	2,9	1,9	2,1	2,3	1,5	1,9	1,5	1,8	1,3	5,5	5,1	7,9
3	$\alpha$ -Thujen	0,9	0,2	1,1	1,3	1,6	3,0	1,6	2,7	7,8	0,8	3,6	2,0
5	Camphen	7,8	7,1	7,7	7,7	5,3	8,2	5,1	6,7	3,4	10,9	10,1	9,1
6	$\beta$ -Pinen	0,9	1,0	1,0	0,8	0,4	0,4	0,4	0,7	3,1	1,1	1,2	11,6
7	Sabinen	0,3	0,2	0,4	0,5	0,6	1,0	0,6	1,0	2,6	0,3	1,2	0,7
10	$\Delta^3$ -Caren	1,7	1,5	1,7	1,6	20,0	10,7	19,8	11,0	2,8	2,6	0,6	2,5
11	Myrcen	0,9	1,1	0,8	0,7	0,9	0,6	0,9	0,6	0,4	1,2	1,1	1,1
12	$\alpha$ -Phellandren	2,0	1,2	1,4	1,4	1,0	0,6	1,1	0,7	0,2	2,5	2,3	2,0
13	p-Mentha-1(7),8-dien	1,9	1,3	1,3	1,3	0,3	0,1	0,3	0,1	0,0	1,5	1,4	1,1
14	$\alpha$ -Terpinen	0,4	0,3	0,4	0,4	0,9	1,1	1,0	1,0	1,4	0,9	1,9	1,2
16	Limonen	6,8	4,7	5,0	4,8	2,0	1,5	2,0	1,5	0,7	5,5	5,0	4,6
17	$\beta$ -Phellandren	13,4	12,0	14,0	13,5	5,1	2,9	5,1	3,0	1,0	13,5	13,4	11,3
18	1,8-Cineol	5,9	7,1	5,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
22	$\gamma$ -Terpinen	0,5	0,3	0,6	0,7	1,1	1,6	1,3	1,6	3,1	1,2	4,0	2,2
25	o-Cymen	-	-	-	-	0,3	0,1	0,2	0,1	-	-	-	-
26	p-Cymen	0,6	0,3	0,5	0,5	0,7	0,6	0,6	0,5	1,3	1,0	1,4	1,0
27	m-Cymen	-	-	-	-	0,6	0,4	0,6	0,4	-	-	-	-
28	Terpinolen	0,2	0,2	0,2	0,2	1,1	0,9	1,1	0,9	0,6	0,4	0,7	0,6
34	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,2	0,2	0,1	0,4	0,5	0,0	0,1
35	1-Octen-3-yl-acetat	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2
40	1-Octen-3-ol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
43	(E)-Sabinenhydrat	0,3	0,2	0,5	0,4	0,6	0,9	0,6	0,8	1,7	0,0	1,5	1,0
51	Campher	-	-	-	-	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	-	-	-
52	$\alpha$ -Gurjunen	0,5	0,8	0,7	0,7	0,2	0,4	0,6	0,6	0,5	0,1	0,0	-
56	Linalool	0,8	0,7	0,7	1,2	0,6	0,7	0,8	1,1	2,3	1,9	1,9	1,3
57	Isopinocamphon	0,2	0,3	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
58	(Z)-Sabinenhydrat	0,3	0,2	0,4	0,3	0,4	0,7	0,6	0,7	0,9	0,2	1,1	0,9
59	Linalylacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,4	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,3
64	Bornylacetat	4,9	5,0	4,7	4,8	7,8	5,1	7,5	4,8	1,6	12,9	8,9	6,3
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,3	0,5	0,7	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	-
68	$\beta$ -Caryophyllen	0,8	3,5	1,4	3,6	2,7	1,6	3,0	2,5	1,4	2,6	2,3	1,5
69	$\alpha$ -Maalien	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,8	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1
73	Aromadendren	0,6	0,2	0,4	0,2	2,5	1,6	2,7	1,8	2,3	1,4	1,0	0,6
74	Terpinen-4-ol	0,5	0,7	0,6	0,8	0,5	0,8	0,5	0,7	1,7	0,8	1,6	1,1
75	Selina-5,11-dien	0,1	-	-	-	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
80	Cadina-3,5-dien	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	-	-	-
81	Alloaromadendren	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
82	Spirolepechinen	-	-	-	-	-	0,9	-	1,0	1,9	1,4	1,2	0,7
84	(Z)-Verbenol	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	-	-	-
85	(E)-Pinocarveol	0,1	0,3	0,3	0,2	-	0,1	-	0,1	0,2	-	-	-
88	$\alpha$ -Humulen	-	0,2	-	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	79	80	81	82	VC-1	VC-2	VC-3	VC-4	VC-5	PC-1	PC-2	PC-3
90	δ-Terpineol	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
92	(E)-Verbenol	0,6	0,7	0,9	0,7	0,4	0,8	0,4	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1
94	γ-Muurolen	-	-	-	-	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	-
97	Leden	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	0,5	0,9	0,7	0,7	0,4	0,3	0,2
99	α-Terpineol	0,1	0,4	0,4	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
102	Borneol	11,6	10,3	12,9	11,5	5,6	14,1	5,6	11,2	5,7	11,9	12,9	13,5
105	Eremophilen	-	-	-	-	0,3	0,6	0,3	0,6	0,8	0,6	0,6	0,3
107	Valencen	-	-	-	-	-	0,3	0,1	0,5	0,8	0,5	0,5	0,2
109	(Z,E)-α-Farnesen	1,5	2,8	1,8	2,3	3,5	2,0	3,3	2,2	2,4	1,0	0,5	0,3
111	α-Muurolen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	Bicylogermacren	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
116	Premnaspirodien	-	-	-	-	-	3,8	-	5,1	10,0	7,0	6,4	3,7
117	(E,E)-α-Farnesen	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	-
118	(E)-Piperitol	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1
119	δ-Cadinen	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-	-	0,3
120	γ-Cadinen	0,1	0,1	0,1	-	1,4	1,0	1,3	1,3	1,4	0,1	0,3	0,2
124	Camphenol	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	-	-	-
128	Myrtenol	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-
131	Calamenen	-	-	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,4	0,4
132	Nerylaceton	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	-	0,1	-
138	Palustrol	18,6	22,2	20,3	22,0	7,9	9,1	8,5	10,0	11,1	0,1	0,5	-
139	Cubebol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
143	Caryophyllenoxid	0,5	1,0	0,6	1,2	0,7	0,3	0,5	0,3	0,4	1,0	0,4	0,5
147	Maaliol	-	-	-	-	0,2	0,1	0,2	-	0,2	0,4	0,1	0,4
148	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	0,1
149	Ledol	2,5	2,9	2,7	2,9	1,1	1,3	1,2	1,4	1,5	-	-	-
152	Humulenepoxid	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
153	Cubenol	-	-	-	-	2,6	2,4	2,5	2,4	2,7	-	-	0,9
155	Globulol	0,2	-	0,1	0,1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4	0,2
157	Viridiflorol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
160	Rosifoliol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	-
164	Spathulenol	1,0	0,3	0,7	0,4	1,0	1,1	0,9	0,7	2,0	0,4	0,3	0,3
168	γ-Eudesmol	0,3	0,3	0,2	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
169	T-Cadinol	-	-	-	-	9,3	8,7	8,8	8,9	9,8	-	-	3,3
171	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,3	0,2	0,5	-	-	-	-	-	-	-	0,1
173	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,2	0,1	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
178	α-Eudesmol	1,5	1,0	0,8	1,8	0,1	0,1	0,2	0,6	0,1	0,3	0,3	0,2
181	β-Eudesmol	0,9	0,7	0,5	1,2	0,2	0,1	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,1
194	(2E,6E)-Farnesol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
195	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	-	0,1	-	0,5	0,2	0,1	0,1
	Summe:	99,9	99,9	99,9	99,8	99,0	99,0	99,3	99,2	99,3	98,8	99,6	99,5

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7	LT-1	LT-2	LT-3	LT-4	LT-5	LT-6	LF-1	LF-2
1	Tricyclen	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
2	$\alpha$ -Pinen	5,3	5,3	4,2	4,2	2,3	2,4	1,8	1,5	2,2	2,4	1,6	1,3
3	$\alpha$ -Thujen	1,9	2,7	1,3	2,8	0,2	0,2	0,2	2,0	0,3	0,6	0,2	1,8
5	Camphen	10,5	10,2	8,3	7,9	6,9	8,3	6,4	5,0	6,7	7,2	5,1	4,4
6	$\beta$ -Pinen	1,1	1,3	1,0	1,0	1,5	1,3	1,5	1,5	1,3	1,3	1,1	0,6
7	Sabinen	0,7	1,1	0,7	1,0	0,1	0,1	0,2	0,5	0,2	0,2	0,1	0,6
10	$\Delta^3$ -Caren	0,2	0,8	0,8	0,8	3,8	2,7	1,3	1,1	4,3	2,8	1,0	0,3
11	Myrcen	0,9	1,2	0,9	1,1	1,0	0,8	0,7	0,8	0,9	1,0	0,6	0,6
12	$\alpha$ -Phellandren	2,5	1,4	2,4	2,7	1,7	1,5	1,2	1,2	1,8	1,8	1,1	1,1
13	p-Mentha-1(7),8-dien	1,4	1,2	1,5	1,6	1,3	1,3	1,1	1,1	1,3	1,3	1,1	1,1
14	$\alpha$ -Terpinen	1,1	1,0	0,8	1,6	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	0,6	0,2	0,4
16	Limonen	5,2	4,6	5,5	5,5	4,6	4,7	3,7	3,5	4,6	4,8	3,7	3,7
17	$\beta$ -Phellandren	14,4	12,2	15,5	15,1	12,2	12,9	12,7	13,9	12,8	13,3	11,4	11,9
18	1,8-Cineol	-	-	-	-	6,8	6,1	8,0	8,7	7,9	7,9	5,6	1,7
22	$\gamma$ -Terpinen	2,1	2,0	1,4	3,3	0,3	0,3	0,3	1,0	0,5	0,7	0,2	0,8
25	o-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	p-Cymen	0,7	1,1	0,6	1,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	0,2	0,4
27	m-Cymen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	Terpinolen	0,4	0,4	0,3	0,6	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,1	0,2
34	6-Methyl-5-hepten-2-on	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2	0,3	0,5
35	1-Octen-3-yl-acetat	0,3	0,1	0,4	0,5	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
40	1-Octen-3-ol	0,1	0,1	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
43	(E)-Sabinenhydrat	0,9	1,1	0,5	1,2	0,3	0,3	0,3	0,7	0,3	0,4	0,2	0,4
51	Campher	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
52	$\alpha$ -Gurjunen	0,0	-	0,1	0,0	0,5	0,4	0,5	0,9	0,1	0,3	0,7	1,4
56	Linalool	2,1	1,1	1,7	2,1	2,3	1,6	2,0	2,1	1,2	1,8	1,8	1,0
57	Isopinocamphon	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,4	-	-	-
58	(Z)-Sabinenhydrat	0,5	0,9	0,2	0,7	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2
59	Linalylacetat	0,1	-	0,1	0,0	-	0,0	0,1	0,0	-	0,1	0,0	0,1
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
64	Bornylacetat	8,2	4,9	7,2	6,4	5,8	6,6	3,2	1,6	5,9	5,1	3,4	3,2
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	0,1	0,0	0,1	0,1	0,7	0,5	0,7	1,1	0,1	0,4	0,7	1,3
68	$\beta$ -Caryophyllen	3,0	3,0	3,6	2,3	2,0	1,8	2,7	2,1	1,6	1,9	3,5	5,7
69	$\alpha$ -Maalien	0,1	0,1	0,6	0,2	0,1	-	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	0,2
73	Aromadendren	0,9	1,0	2,3	0,9	0,3	-	0,3	0,4	1,8	0,8	0,4	0,8
74	Terpinen-4-ol	1,0	1,2	0,7	1,4	0,5	0,5	0,4	0,7	0,5	0,6	0,3	0,6
75	Selina-5,11-dien	0,1	0,1	0,3	0,1	-	-	-	-	0,2	0,1	-	0,1
79	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2
80	Cadina-3,5-dien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
81	Alloaromadendren	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
82	Spirolepechinen	1,3	1,5	1,7	1,1	-	-	-	-	1,2	0,7	-	-
84	(Z)-Verbenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1
85	(E)-Pinocarveol	-	-	-	-	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
88	$\alpha$ -Humulen	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2

Fortsetzung: Tabelle 32

Nr.	Komponente	PC-4	PC-5	PC-6	PC-7	LT-1	LT-2	LT-3	LT-4	LT-5	LT-6	LF-1	LF-2
90	δ-Terpineol	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
92	(E)-Verbenol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	1,0	0,9	0,7	0,7	0,7	0,6	0,4
94	γ-Muurolen	0,1	0,1	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	-	0,1	-	-	0,1
97	Leden	0,3	0,3	0,8	0,3	0,1	-	-	0,3	0,6	0,4	0,2	0,3
99	α-Terpineol	-	-	-	-	0,4	0,4	0,5	0,7	0,6	0,6	0,4	0,2
102	Borneol	14,8	16,8	9,6	11,0	11,7	13,9	11,7	10,1	11,1	12,1	8,5	6,9
105	Eremophilen	0,6	0,7	0,7	0,6	0,1	0,1	0,2	0,2	0,6	0,5	0,1	0,1
107	Valencen	0,5	0,7	0,6	0,6	0,1	0,1	-	0,1	0,4	0,4	0,2	0,2
109	(Z,E)-α-Farnesen	1,5	0,7	2,5	0,8	0,6	0,4	1,5	3,1	1,0	0,7	1,5	7,1
111	α-Muurolen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	Bicylogermacren	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4
116	Premnaspirodien	6,9	8,2	9,3	7,3	-	-	-	-	6,2	3,7	-	-
117	(E,E)-α-Farnesen	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	-	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,6
118	(E)-Piperitol	0,1	0,1	0,1	0,2	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
119	δ-Cadinen	0,2	0,7	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,2
120	γ-Cadinen	0,2	-	-	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	-	0,1	0,1
124	Camphenol	-	-	-	-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
128	Myrtenol	-	-	-	-	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
131	Calamenen	-	0,1	0,1	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
132	Nerylaceton	0,3	0,4	0,1	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
138	Palustrol	-	-	-	-	16,6	17,2	19,9	17,9	0,8	8,8	26,5	27,2
139	Cubebol	-	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,8	0,1	0,1
143	Caryophyllenoxid	0,4	0,7	0,5	0,6	0,8	0,8	1,1	0,4	0,5	0,0	1,1	1,3
147	Maaliol	0,5	0,3	0,3	0,5	-	-	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-
148	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,0	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
149	Ledol	-	-	-	-	2,5	2,6	2,8	2,5	0,2	1,3	3,9	3,7
152	Humulenepoxid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
153	Cubenol	0,6	1,0	1,2	1,1	-	-	-	-	0,3	-	-	-
155	Globulol	0,3	0,2	0,5	0,3	0,1	-	0,2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,2
157	Viridiflorol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
160	Rosifoliol	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1
164	Spathulenol	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,1	0,6	0,6	1,2	0,7	0,7	0,8
168	γ-Eudesmol	-	-	-	-	0,6	0,4	0,5	0,5	1,8	0,6	0,8	0,3
169	T-Cadinol	2,3	3,6	4,1	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	-	-	0,1	0,1	0,7	0,4	0,6	0,5	1,1	0,7	0,9	-
173	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	0,4	0,3	0,4	0,4	0,7	0,5	0,6	-
178	α-Eudesmol	0,2	0,3	0,2	0,2	2,4	1,6	2,1	2,0	4,4	2,7	3,2	0,2
181	β-Eudesmol	0,1	0,2	0,1	0,2	1,6	1,1	1,4	1,3	2,8	1,8	2,2	0,1
194	(2E,6E)-Farnesol	0,2	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
195	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
	Summe:	99,7	99,5	99,6	99,4	99,4	99,4	99,1	99,2	99,4	99,6	99,8	99,5

Tabelle 33: *L. bullata*: Zusammensetzung der ätherischen Öle der Einzelpflanzen

Nr.	Komponenten	21	22	23	24	25	26	27	28	29
2	$\alpha$ -Pinen	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-
3	$\alpha$ -Thujen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Camphen	-	-	-	-	-	-	-	5,5	-
6	$\beta$ -Pinen	0,2	0,2	0,1	-	0,1	0,4	0,4	0,3	2,3
7	Sabinen	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	Limonen	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,1
17	$\beta$ -Phellandren	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	1,8-Cineol	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-
54	Italicen	0,2	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-
56	Linalool	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-
57	Isopinocamphon	0,2	0,3	0,1	-	0,1	0,3	0,7	0,4	1,1
63	Pinocarvon	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64	Bornylacetat	0,1	0,1	-	-	-	0,3	0,1	6,6	0,5
66	$\beta$ -Elemen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	-
68	$\beta$ -Caryophyllen	2,5	3,9	3,3	3,4	4,0	4,7	3,7	3,4	1,8
82	Spirolepechinen	12,2	11,5	9,1	12,2	10,2	13,6	11,8	10,0	14,3
88	$\alpha$ -Humulen	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	0,9	0,8	0,4
92	(E)-Verbenol	0,2	0,1	-	-	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
95	$\gamma$ -Curcumen	0,1	0,3	0,2	0,1	-	-	0,1	0,4	-
99	$\alpha$ -Terpineol	-	0,1	0,0	-	-	-	-	0,1	-
100	Selina-3,7-dien	0,6	0,7	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	-	0,8
102	Borneol	-	-	-	-	-	-	-	8,5	-
105	Eremophilen	6,1	5,7	4,7	6,2	5,0	6,2	5,8	5,1	7,1
107	Valencen	2,7	2,6	2,3	2,8	2,4	2,8	2,7	2,2	3,2
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,3	0,3	-	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3
116	Premnaspirodien	45,9	45,7	36,8	48,3	42,4	50,3	45,2	40,9	57,5
120	$\gamma$ -Cadinen	1,2	1,0	1,7	0,9	0,7	0,1	1,0	-	-
125	ar-Curcumen	-	-	0,0	-	-	-	0,1	0,4	-
131	Calamenen	0,7	0,6	0,3	0,1	0,1	0,7	0,2	0,4	-
132	Nerylaceton	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	-	0,2
138	Palustrol	0,0	0,1	-	-	-	0,3	-	-	-
141	Isocaryophyllenoxid	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,8	0,9	0,8	0,6
143	Caryophyllenoxid	2,7	3,0	5,0	3,5	4,1	5,5	6,2	4,9	3,3
149	Ledol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
150	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
152	Humulenepoxid	0,3	0,4	0,6	0,6	0,3	1,0	1,3	1,0	0,6
153	Cubenol	1,6	1,3	2,7	1,3	1,4	-	1,8	-	-
155	Globulol	-	0,2	0,1	-	0,2	-	-	-	-
156	Elemol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
161	Hedycaryol	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fortsetzung: Tabelle 33

## F Anhang

Nr.	Komponenten	21	22	23	24	25	26	27	28	29
163	10-Epi- $\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
164	Spathulenol	10,4	12,1	17,0	8,9	16,6	6,6	4,4	3,3	2,8
168	$\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1	0,3
169	T-Cadinol	5,7	4,1	9,5	4,8	4,8	-	6,4	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2
173	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,2	-	0,1
178	$\alpha$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
179	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,8	1,0	1,0	0,4	1,5	0,5	0,1	0,1	0,2
181	$\beta$ -Eudesmol	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	-
190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,3	0,5	0,5	0,3	0,6	0,2	0,2	0,2	0,1
194	(2E,6E)-Farnesol	0,1	0,2	0,2	0,2	-	0,1	0,1	0,1	0,2
195	Sesquiterpenalkohol	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,6	0,4	0,3
198	Sesquiterpenalkohol	-	0,1	-	0,3	-	0,1	0,5	0,3	0,2
204	Abietatrien	0,8	0,8	0,8	0,6	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6
206	Sesquiterpenalkohol	1,4	0,3	0,4	0,6	0,3	-	1,5	-	-
	Summe:	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fortsetzung: Tabelle 33

Nr.	Komponenten	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
2	$\alpha$ -Pinen	0,7	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	-	0,1	0,2
3	$\alpha$ -Thujen	0,1	0,1	-	-	-	Sp.	-	-	-	-
5	Camphen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	$\beta$ -Pinen	10,2	4,2	3,3	5,1	2,0	4,6	4,1	0,3	1,2	2,9
7	Sabinen	0,5	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	-	0,1	0,1
16	Limonen	0,2	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-
17	$\beta$ -Phellandren	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,2
18	1,8-Cineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	Italicen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56	Linalool	0,3	0,2	0,5	0,3	0,2	0,5	0,3	0,2	0,8	0,7
57	Isopinocamphon	3,1	1,7	1,1	1,5	0,8	1,4	0,4	0,2	0,6	1,0
63	Pinocarvon	0,5	1,1	0,3	0,2	0,1	0,3	-	Sp.	0,1	0,4
64	Bornylacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
66	$\beta$ -Elemen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
68	$\beta$ -Caryophyllen	2,3	8,9	4,5	6,6	5,6	7,2	6,1	10,8	3,3	3,1
82	Spirolepechinen	9,8	8,2	9,7	9,3	10,7	8,3	9,0	9,6	11,7	11,8
88	$\alpha$ -Humulen	0,6	2,2	1,1	1,5	1,4	1,8	1,5	2,5	0,8	0,7
92	(E)-Verbenol	0,2	0,1	-	-	-	0,1	-	-	-	0,1
95	$\gamma$ -Curcumen	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1
99	$\alpha$ -Terpineol	0,2	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
100	Selina-3,7-dien	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
102	Borneol	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105	Eremophilen	4,9	4,1	5,0	4,6	5,4	4,1	4,5	4,9	5,7	5,6
107	Valencen	2,3	1,9	2,3	2,1	2,5	1,8	2,0	2,2	2,6	2,7
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5
113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4
116	Premnaspirodien	38,6	33,6	41,1	38,1	44,0	33,8	35,9	41,4	39,8	39,3
120	$\gamma$ -Cadinen	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
125	$\alpha$ -Curcumen	0,4	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
131	Calamenen	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
132	Nerylaceton	0,3	0,2	0,3	0,2	-	0,2	0,1	0,1	-	-
138	Palustrol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
141	Isocaryophyllenoxid	0,4	0,9	0,5	0,6	0,8	0,8	0,4	0,5	0,2	0,4
143	Caryophyllenoxid	3,9	8,1	4,9	5,6	6,0	8,1	4,5	4,5	3,1	3,9
149	Ledol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
150	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
152	Humulenepoxid	0,5	1,2	0,7	0,8	1,0	1,2	0,6	0,5	0,3	0,6
153	Cubenol	-	-	-	-	0,1	-	1,0	0,1	0,1	0,1
155	Globulol	-	-	-	-	0,1	-	-	0,1	0,9	-
156	Elemol	1,3	1,0	1,2	0,8	0,9	0,2	0,4	1,0	-	0,2
161	Hedycaryol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fortsetzung: Tabelle 33

## F Anhang

Nr.	Komponenten	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
163	10-Epi- $\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
164	Spathulenol	12,3	14,7	15,9	15,7	11,9	19,1	18,2	15,5	18,6	18,0
168	$\gamma$ -Eudesmol	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-	3,3	0,1	0,1	0,1
169	T-Cadinol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,3	0,5	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
173	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	0,1	-	0,1	0,1	0,3	0,3
178	$\alpha$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
179	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	1,1	1,3	1,5	1,2	1,2	0,9	1,0	1,2	1,3	0,8
181	$\beta$ -Eudesmol	0,5	0,4	0,3	0,3	0,7	-	0,3	0,2	0,4	0,1
187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,6	0,2	0,2	-	0,2
190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
194	(2E,6E)-Farnesol	0,3	-	0,4	0,2	-	-	-	0,1	-	-
195	Sesquiterpenalkohol	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,7	0,3	0,3	0,3	0,3
198	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	-	0,2
204	Abietatrien	0,6	0,8	0,8	0,6	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6	0,0
206	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	-	-	0,8	-	4,1	3,3
	Summe:	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	100,0

Fortsetzung: Tabelle 33

Nr.	Komponenten	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
2	$\alpha$ -Pinen	1,1	0,7	0,8	0,5	0,8	0,8	0,7	0,2	0,6	-
3	$\alpha$ -Thujen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-
5	Camphen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	$\beta$ -Pinen	15,9	10,6	11,1	6,8	11,7	12,8	10,7	3,0	10,2	0,5
7	Sabinen	0,7	0,5	0,5	0,3	0,4	0,6	0,5	-	0,5	-
16	Limonen	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	-	0,2	-
17	$\beta$ -Phellandren	0,6	0,5	0,6	0,2	0,5	0,3	0,3	0,1	0,5	-
18	1,8-Cineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	Italicen	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	-	0,5	0,2	0,2	0,1
56	Linalool	0,3	0,4	0,2	0,1	-	0,3	0,2	0,2	0,1	0,5
57	Isopinocamphon	4,6	2,6	2,1	2,9	1,5	3,2	3,0	0,9	3,0	0,3
63	Pinocarvon	0,9	0,6	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,6	-
64	Bornylacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
66	$\beta$ -Elemen	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
68	$\beta$ -Caryophyllen	1,8	4,0	5,7	2,3	4,5	3,8	4,8	4,3	5,6	7,3
82	Spirolepechinen	8,0	7,6	8,0	8,6	5,7	8,6	8,0	9,5	8,3	8,7
88	$\alpha$ -Humulen	0,4	1,2	1,5	0,2	1,1	0,9	1,4	1,2	1,3	1,8
92	(E)-Verbenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95	$\gamma$ -Curcumen	-	0,7	0,5	1,8	0,7	0,6	2,1	1,2	0,9	0,4
99	$\alpha$ -Terpineol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	Selina-3,7-dien	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4
102	Borneol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105	Eremophilen	3,9	3,9	4,0	4,1	2,7	4,6	4,1	4,4	4,0	4,3
107	Valencen	1,9	2,0	1,9	2,0	1,4	2,1	1,9	2,2	2,0	2,0
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3
113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2
116	Premnaspirodien	31,6	31,5	33,2	33,7	19,6	37,2	33,1	35,3	32,8	29,4
120	$\gamma$ -Cadinen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
125	ar-Curcumen	0,6	1,6	1,1	0,7	2,5	0,3	2,7	0,4	0,9	0,6
131	Calamenen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
132	Nerylaceton	0,4	0,4	0,2	-	-	0,1	0,3	-	0,2	-
138	Palustrol	-	-	-	12,0	-	-	-	-	-	-
141	Isocaryophyllenoxid	0,3	0,4	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	0,5	0,6	0,6
143	Caryophyllenoxid	3,8	4,1	4,8	5,4	3,9	2,5	3,0	6,9	4,8	5,5
149	Ledol	-	-	-	1,7	-	-	-	0,2	0,3	-
150	Sesquiterpenalkohol	0,2	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
152	Humulenepoxid	0,6	0,6	0,7	0,4	0,4	0,3	0,3	1,0	0,6	0,9
153	Cubenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
155	Globulol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,5
156	Elemol	1,7	1,8	1,4	0,7	2,8	1,1	1,3	1,0	1,2	1,6
161	Hedycaryol	2,6	3,4	2,2	-	2,8	2,2	2,3	-	1,8	2,4

Fortsetzung: Tabelle 33

## F Anhang

Nr.	Komponenten	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
163	10-Epi- $\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
164	Spathulenol	12,0	12,9	12,6	9,5	26,3	12,1	12,8	20,6	13,7	21,0
168	$\gamma$ -Eudesmol	0,2	0,2	0,1	-	0,3	-	-	-	-	-
169	T-Cadinol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	0,5	0,6	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5
173	Sesquiterpenalkohol	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	0,5
178	$\alpha$ -Eudesmol	0,5	0,6	0,4	0,5	0,7	0,3	0,5	0,4	0,4	0,7
179	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,5	1,1	0,6	-	1,0	0,8	0,8	0,5	0,7	0,7
181	$\beta$ -Eudesmol	0,5	0,6	0,4	0,4	0,7	0,3	0,6	0,4	0,4	0,8
187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	-	-	-	0,2	0,3
190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,4	0,4	0,4	0,3	0,7	0,4	0,4	0,6	-	0,7
194	(2E,6E)-Farnesol	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
195	Sesquiterpenalkohol	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	-	-	0,7	0,3	0,6
198	Sesquiterpenalkohol	0,4	0,2	0,3	0,6	0,2	-	-	0,8	-	0,3
204	Abietatrien	0,7	0,8	0,7	0,7	0,2	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6
206	Sesquiterpenalkohol	-	0,4	0,3	0,4	2,5	0,4	1,0	0,3	0,4	4,8
	Summe:	99,8	99,8	99,8	100	99,6	99,8	100	99,4	99,6	100

Fortsetzung: Tabelle 33

Nr.	Komponenten	62	63	64	65	66	67	68
2	$\alpha$ -Pinen	-	-	-	-	0,1	-	-
3	$\alpha$ -Thujen	-	-	-	-	-	-	-
5	Camphen	-	-	-	-	-	-	-
6	$\beta$ -Pinen	0,2	0,9	0,1	0,3	0,2	-	-
7	Sabinen	-	-	0,1	-	0,1	-	-
16	Limonen	-	-	1,1	-	-	-	-
17	$\beta$ -Phellandren	0,2	0,3	-	0,3	-	-	-
18	1,8-Cineol	-	0,3	1,9	-	3,0	-	-
54	Italicen	0,0	-	0,2	-	-	-	0,2
56	Linalool	0,3	0,2	0,2	-	0,2	0,1	0,2
57	Isopinocamphon	0,2	0,6	-	0,2	-	-	-
63	Pinocarvon	-	-	-	0,3	-	-	-
64	Bornylacetat	-	-	-	-	-	-	-
66	$\beta$ -Elemen	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-
68	$\beta$ -Caryophyllen	7,9	1,5	8,2	-	3,9	1,9	4,4
82	Spirolepechinen	10,4	10,5	7,2	12,1	10,5	11,1	11,6
88	$\alpha$ -Humulen	1,9	0,6	2,0	-	1,1	0,5	1,2
92	(E)-Verbenol	-	-	-	-	-	-	-
95	$\gamma$ -Curcumen	-	0,6	-	0,6	0,6	0,3	0,2
99	$\alpha$ -Terpineol	-	-	-	-	-	-	-
100	Selina-3,7-dien	0,5	0,6	0,4	0,7	0,7	0,6	0,7
102	Borneol	-	-	-	-	-	-	-
105	Eremophilen	5,1	5,0	3,0	5,0	5,2	5,4	5,3
107	Valencen	2,1	2,5	1,9	3,1	2,4	2,4	2,9
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,4	-	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	0,2	0,4	0,2	-	0,3	-	0,2
116	Premnaspirodien	43,6	37,7	31,2	49,3	42,7	44,9	45,7
120	$\gamma$ -Cadinen	-	-	-	1,3	-	-	-
125	$\alpha$ -Curcumen	-	0,9	-	0,5	0,3	0,2	0,7
131	Calamenen	0,0	-	-	0,2	-	-	-
132	Nerylaceton	-	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2
138	Palustrol	-	-	-	-	-	7,5	-
141	Isocaryophyllenoxid	0,7	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	1,2
143	Caryophyllenoxid	6,8	3,6	6,1	2,2	4,8	4,4	11,5
149	Ledol	-	-	-	-	0,2	1,0	-
150	Sesquiterpenalkohol	0,2	-	-	0,5	0,1	0,2	0,3
152	Humulenepoxid	1,1	0,4	0,8	0,5	0,7	0,6	2,2
153	Cubenol	-	1,8	-	2,8	-	-	0,1
155	Globulol	-	-	-	-	-	-	-
156	Elemol	0,2	-	1,7	-	0,2	0,5	-
161	Hedycaryol	-	-	2,9	-	-	-	-

Fortsetzung: Tabelle 33

## F Anhang

Nr.	Komponenten	62	63	64	65	66	67	68
163	10-Epi- $\gamma$ -Eudesmol	-	0,3	-	-	0,2	-	0,3
164	Spathulenol	13,8	19,1	23,3	5,4	17,7	13,2	6,5
168	$\gamma$ -Eudesmol	-	-	0,2	-	-	-	-
169	T-Cadinol	-	6,2	-	10,1	-	-	-
171	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,1	0,4	0,2	-	0,4	-
173	Sesquiterpenalkohol	-	0,3	-	0,3	-	-	0,2
178	$\alpha$ -Eudesmol	-	0,9	0,6	-	-	0,4	0,2
179	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,7	-	1,2	-	0,9	0,5	-
181	$\beta$ -Eudesmol	-	0,4	0,6	0,2	-	0,4	0,2
187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,5	-	0,6	-	0,3	-	0,4
190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	0,4	0,6	0,7	-	0,6	0,4	0,3
194	(2E,6E)-Farnesol	-	-	-	0,3	-	-	-
195	Sesquiterpenalkohol	0,6	-	0,7	0,3	0,5	0,5	1,2
198	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,4	0,4	0,8	0,4	0,2	0,7
204	Abietatrien	1,3	0,6	0,7	0,7	0,9	1,1	0,9
206	Sesquiterpenalkohol	-	2,0	0,3	1,0	0,4	-	-
	Summe:	99,8	99,7	99,7	100	99,8	99,8	100

Fortsetzung: Tabelle 33

Nr.	Komponenten	69	70	71	72
2	$\alpha$ -Pinen	-	0,4	1,4	1,3
3	$\alpha$ -Thujen	0,1	0,1	0,1	0,1
5	Camphen	-	-	8,3	6,8
6	$\beta$ -Pinen	1,2	5,3	0,5	0,5
7	Sabinen	-	0,2	0,1	0,1
16	Limonen	-	0,1	0,7	0,5
17	$\beta$ -Phellandren	-	0,2	0,0	0,0
18	1,8-Cineol	-	-	-	1,0
54	Italicen	0,1	-	0,2	-
56	Linalool	0,1	-	-	0,2
57	Isopinocamphon	1,3	2,5	0,4	0,3
63	Pinocarvon	0,1	0,7	-	-
64	Bornylacetat	-	-	9,5	12,1
66	$\beta$ -Elemen	0,1	-	-	-
68	$\beta$ -Caryophyllen	2,9	1,4	1,1	6,0
82	Spirolepechinen	11,6	13,1	7,0	8,2
88	$\alpha$ -Humulen	0,8	0,3	0,2	1,4
92	(E)-Verbenol	-	-	-	-
95	$\gamma$ -Curcumen	0,5	0,4	1,4	0,4
99	$\alpha$ -Terpineol	-	-	-	-
100	Selina-3,7-dien	0,6	0,8	-	-
102	Borneol	-	-	7,9	4,5
105	Eremophilen	5,3	6,3	3,1	3,5
107	Valencen	2,8	3,2	1,7	2,3
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	-	-	-	-
113	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	-	-	0,2	-
116	Premnaspirodien	41,8	51,8	29,0	33,5
120	$\gamma$ -Cadinen	1,0	0,2	0,8	-
125	$\alpha$ -Curcumen	0,4	0,3	1,2	0,3
131	Calamenen	0,2	-	0,2	-
132	Nerylaceton	-	0,2	0,1	-
138	Palustrol	-	-	6,8	-
141	Isocaryophyllenoxid	0,5	0,4	0,2	0,9
143	Caryophyllenoxid	7,5	4,2	2,5	10,2
149	Ledol	-	-	0,9	-
150	Sesquiterpenalkohol	0,2	0,3	-	0,1
152	Humulenepoxid	1,4	0,8	0,4	2,0
153	Cubenol	1,8	-	1,4	-
155	Globulol	-	-	-	-
156	Elemol	-	-	0,2	0,3
161	Hedycaryol	-	-	-	-

Fortsetzung: Tabelle 33

Nr.	Komponenten	69	70	71	72
163	10-Epi- $\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-
164	Spathulenol	6,3	4,4	6,4	0,1
168	$\gamma$ -Eudesmol	-	-	-	-
169	T-Cadinol	6,4	-	4,9	-
171	Sesquiterpenalkohol	-	0,1	-	0,1
173	Sesquiterpenalkohol	0,3	0,1	-	0,2
178	$\alpha$ -Eudesmol	-	0,1	0,3	0,0
179	7-Epi- $\alpha$ -Eudesmol	0,2	-	-	-
181	$\beta$ -Eudesmol	0,1	-	-	0,2
187	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\alpha$ -ol	0,5	-	-	0,7
190	Caryophylla-3(15),7(14)-dien-6 $\beta$ -ol	-	-	-	-
194	(2E,6E)-Farnesol	-	-	-	-
195	Sesquiterpenalkohol	0,8	0,4	0,3	1,0
198	Sesquiterpenalkohol	1,0	0,5	-	0,5
204	Abietatrien	0,9	0,6	0,7	0,6
206	Sesquiterpenalkohol	1,4	0,3	-	-
	Summe:	99,5	100	100	99,3

Tabelle 34: Mittelwerte der Tochterpflanzen von Probe LF-1, VC-3 und PC-2

Nr.	Komponente	Palustrol-Typ <b>LF-1-Töchter</b> (10 Pflanzen)	Premnaspirodien-Typ <b>PC-3-Töchter</b> (5 Pflanzen)	$\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ <b>VC-2-Töchter</b> (5 Pflanzen)
1	Tricyclen	0,1	0,1	0,1
2	$\alpha$ -Pinen	0,9	<b>1,5</b>	0,7
3	$\alpha$ -Thujen	0,2	2,7	2,5
5	Camphen	3,1	2,9	2,4
6	$\beta$ -Pinen	1,5	0,9	0,7
7	Sabinen	0,2	1,5	1,2
10	$\Delta^3$ -Caren	1,1	0,6	<b>9,5</b>
11	Myrcen	0,6	0,5	0,6
12	$\alpha$ -Phellandren	0,9	0,6	0,5
13	p-Mentha-1(7),8-dien	0,8	0,4	0,1
14	$\alpha$ -Terpinen	0,2	0,7	0,7
16	Limonen	2,9	2,0	1,1
17	$\beta$ -Phellandren	11,5	5,9	3,0
18	1,8-Cineol	0,9	-	-
22	$\gamma$ -Terpinen	0,2	2,0	1,4
26	p-Cymen	-	0,3	0,3
27	m-Cymen	-	-	0,4
28	Terpinolen	0,2	0,4	1,0
35	1-Octen-3-yl-acetat	-	0,2	0,1
36	3-Octanol	-	0,1	-
40	1-Octen-3-ol	0,1	0,3	0,1
43	(E)-Sabinenhydrat	0,2	1,2	1,0
45	$\alpha$ -Copaen	0,1	-	-
52	$\alpha$ -Gurjunen	2,8	0,1	1,1
54	Italicen	0,1	-	0,1
56	Linalool	0,7	-	0,2
57	Isopinocamphon	1,6	0,5	0,7
58	(Z)-Sabinenhydrat	-	0,4	0,4
61	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,2	0,2	0,1
64	Bornylacetat	0,1	0,8	4,0
67	$\beta$ -Gurjunen (=Calaren)	2,5	0,1	0,2
68	$\beta$ -Caryophyllen	10,6	9,2	5,6
69	$\alpha$ -Maalien	0,2	0,2	0,5
71	Sesquiterpenkohlenwasserstoff	-	0,1	0,3
73	Aromadendren	0,7	1,5	2,7
74	Terpinen-4-ol	0,2	<b>0,9</b>	0,5
75	Selina-5,11-dien	0,1	0,2	0,4
80	Cadina-3,5-dien	-	0,1	0,7
81	Alloaromadendren	0,3	0,1	0,2

Fortsetzung: Tabelle 34

## F Anhang

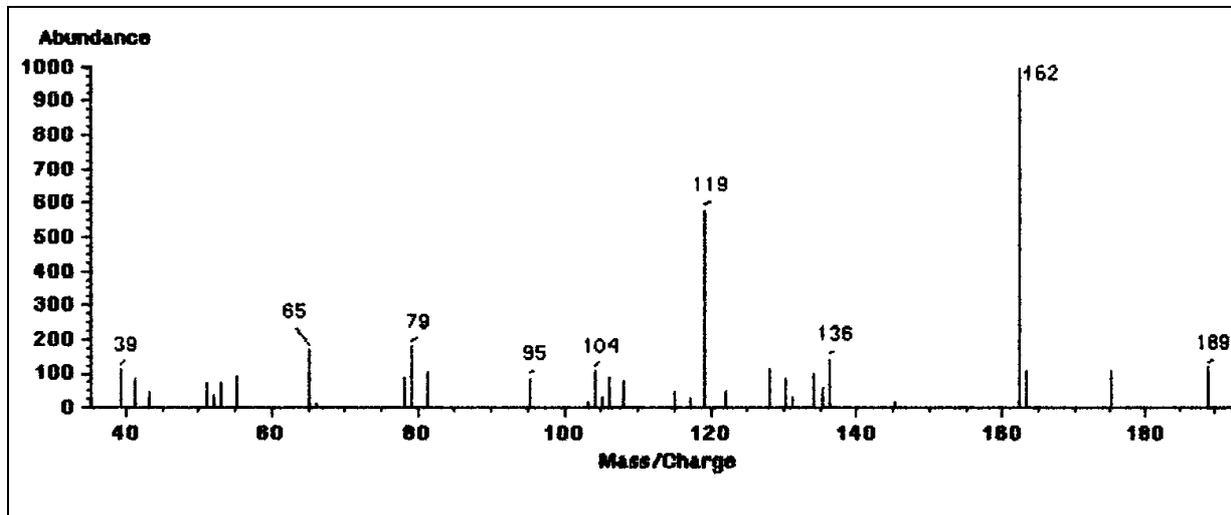
Nr.	Komponente	Palustrol-Typ <b>LF-1-Töchter</b> (10 Pflanzen)	Premnaspirodien-Typ <b>PC-3-Töchter</b> (5 Pflanzen)	$\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ <b>VC-2-Töchter</b> (5 Pflanzen)
82	Spirolepechinen	0,0	<b>5,8</b>	0,4
85	(E)-Pinocarveol	0,2	-	-
88	$\alpha$ -Humulen	0,4	0,3	1,2
92	(E)-Verbenol	0,5	-	0,2
94	$\gamma$ -Muurolen	-	0,1	0,2
97	Leden	0,3	0,6	1,0
98	unbekannt	-	0,3	-
102	Borneol	6,3	7,5	5,1
105	Eremophilen	-	2,3	0,4
107	Valencen	0,4	2,4	0,4
109	(Z,E)- $\alpha$ -Farnesen	5,9	6,6	3,9
114	Bicylogermacren	0,6	-	1,1
116	Premnaspirodien	-	<b>30,3</b>	2,0
117	(E,E)- $\alpha$ -Farnesen	0,4	0,6	0,3
118	(E)-Piperitol	-	-	0,2
119	$\delta$ -Cadinen	0,3	-	-
120	$\gamma$ -Cadinen	0,2	-	<b>4,6</b>
128	Myrtenol	0,1	-	0,1
131	Calamenen	-	-	0,3
132	Nerylaceton	0,2	0,3	0,4
138	Palustrol	<b>25,4</b>	-	8,8
139	Cubebol	0,2	-	-
143	Caryophyllenoxid	0,3	0,3	0,2
147	Maaliol	0,1	0,1	0,1
149	Ledol	<b>3,4</b>	-	1,2
153	Cubenol	-	-	<b>4,2</b>
155	Globulol	0,1	0,1	0,2
164	Spathulenol	0,5	0,2	0,5
168	$\gamma$ -Eudesmol	0,7	-	-
169	T-Cadinol	0,2	-	<b>15,0</b>
171	Sesquiterpenalkohol	0,7	-	-
173	Sesquiterpenalkohol	0,4	-	-
178	$\alpha$ -Eudesmol	<b>2,5</b>	0,1	-
181	$\beta$ -Eudesmol	<b>1,6</b>	-	0,3
194	(2E,6E)-Farnesol	0,3	0,5	0,5
207	Phytol	0,3	0,7	0,3
211	Sesquiterpenalkohol	0,8	0,9	0,7
	Summe:	99,1	99,5	98,8

## 2 Abbildungen

### 2.1 Massenspektren

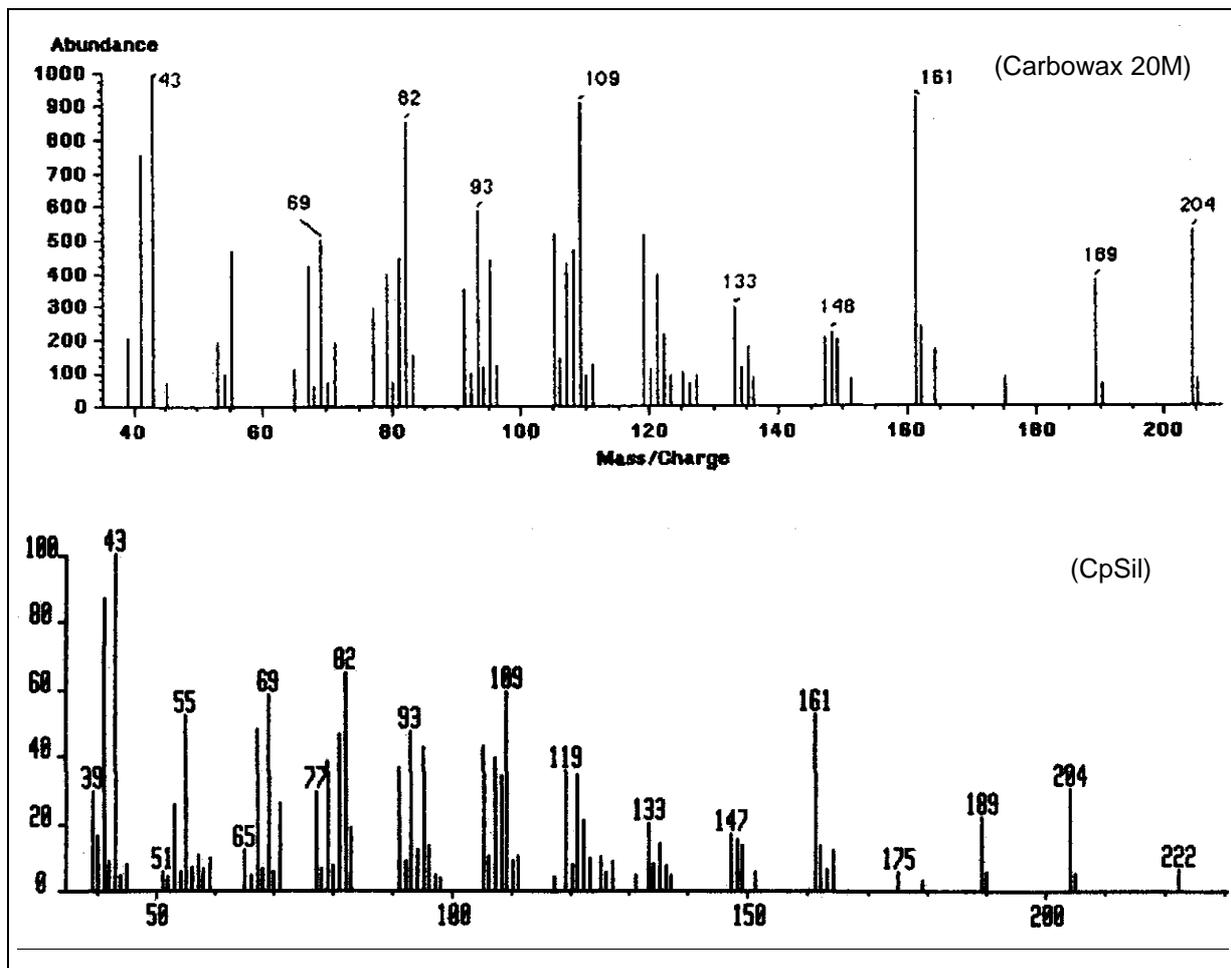
Komponente 113

MG 204



Komponente 148

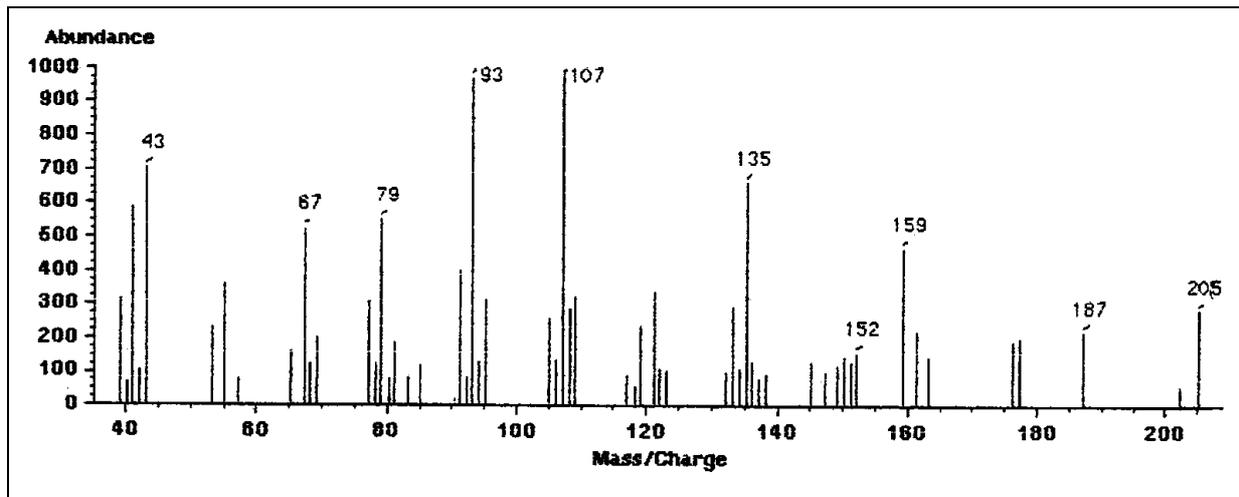
MG 222



Komponente 150

(Eudesmol-Isomer, tertiärer Alkohol)

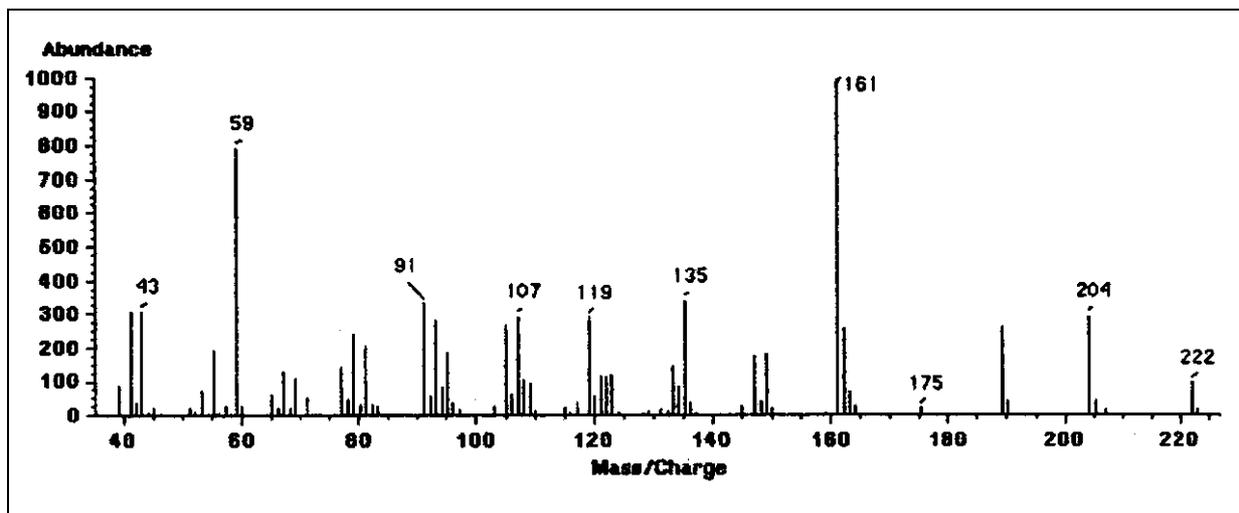
MG 220



Komponente 171

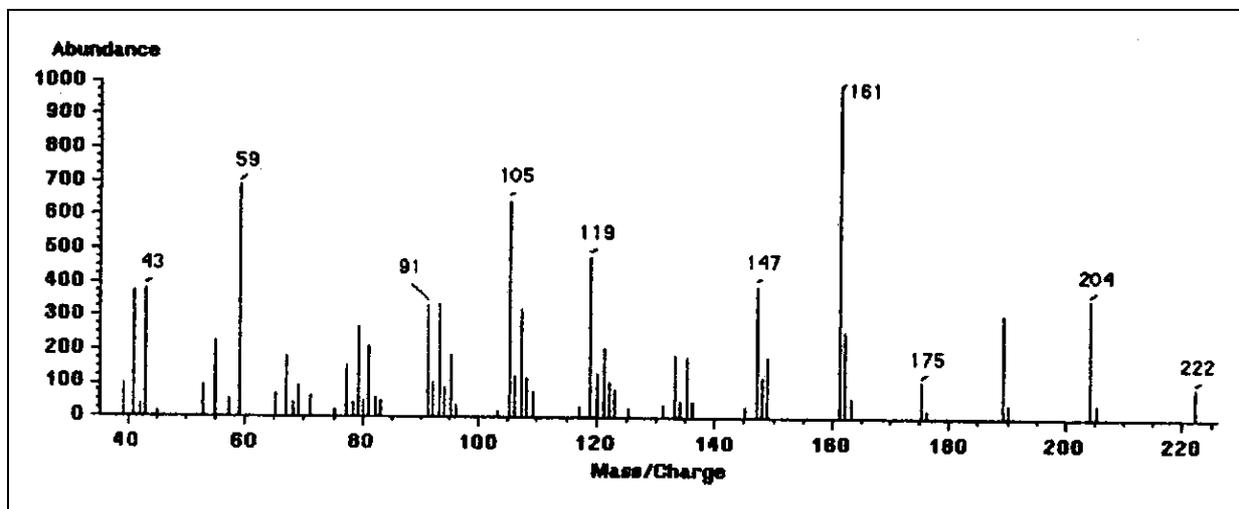
(Eudesmol-Isomer)

MG 222



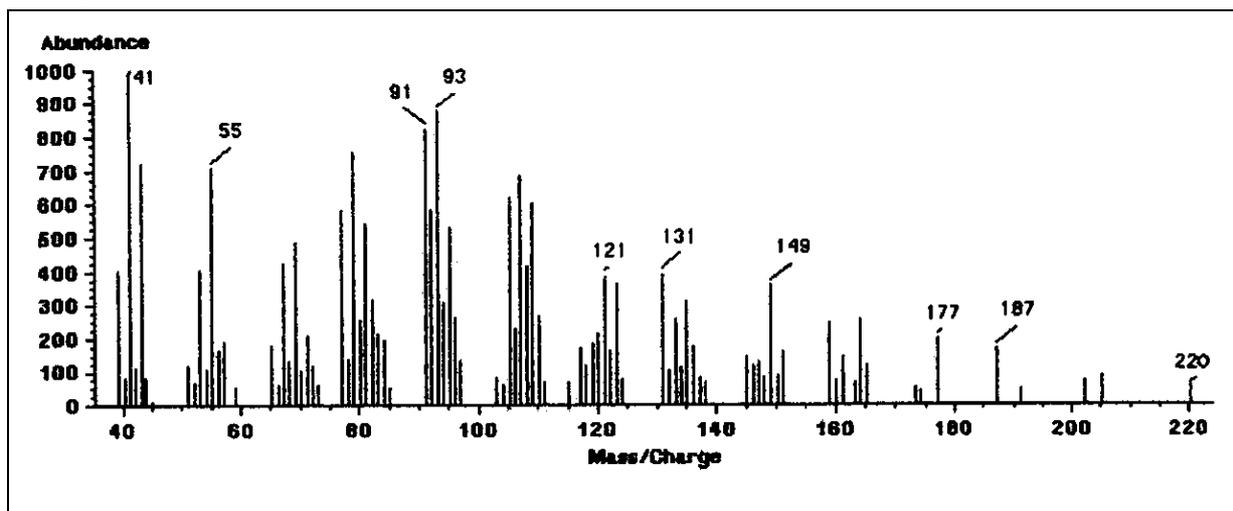
Komponente 173

MG 222



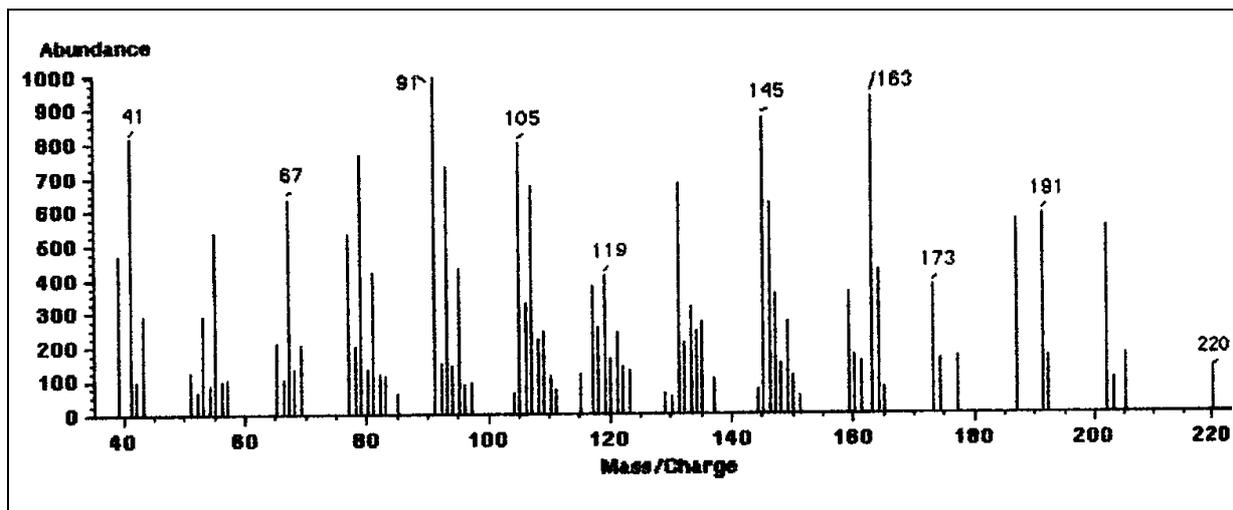
Komponente 195

MG 220



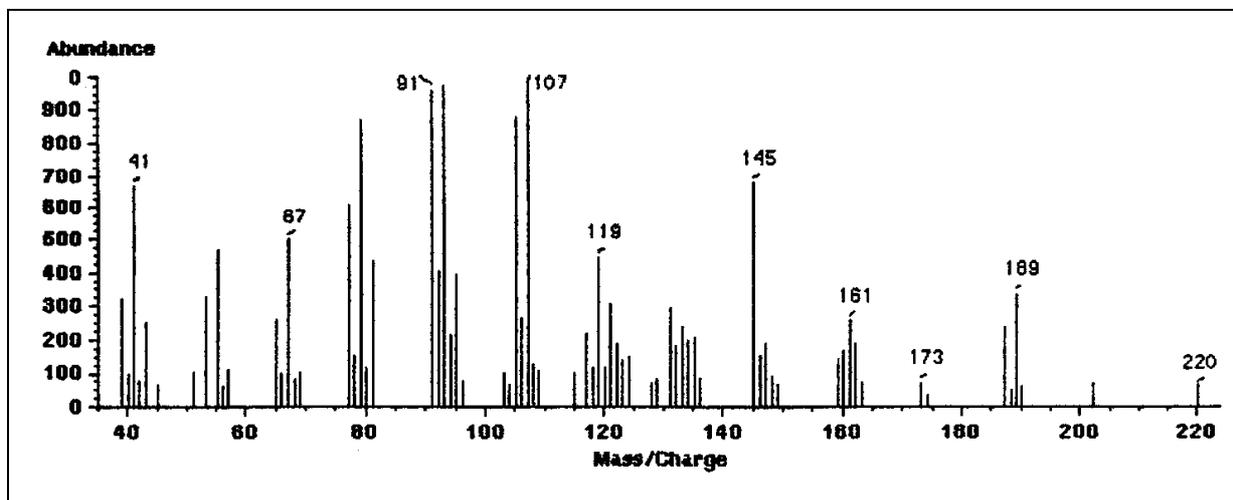
Komponente 198

MG 220

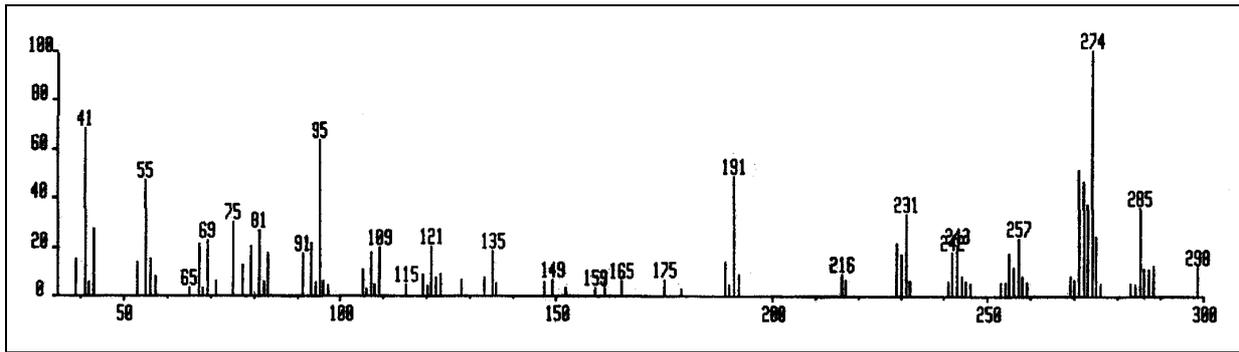


Komponente 206

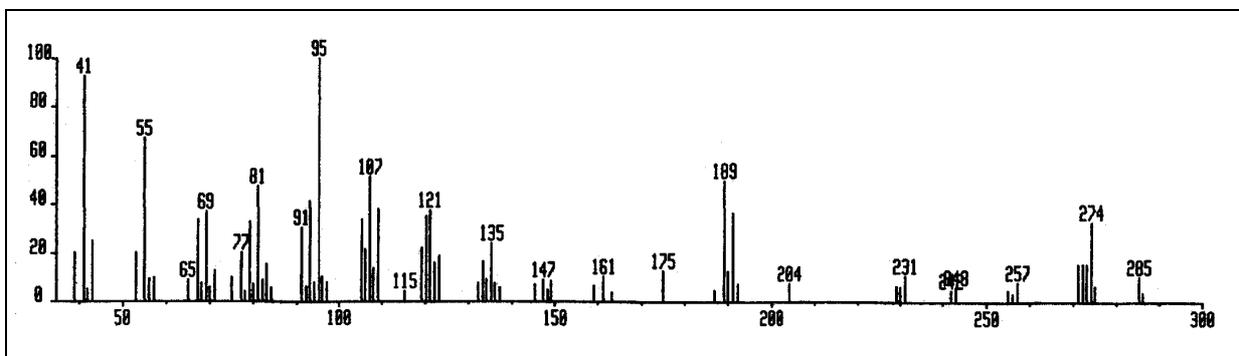
MG 220



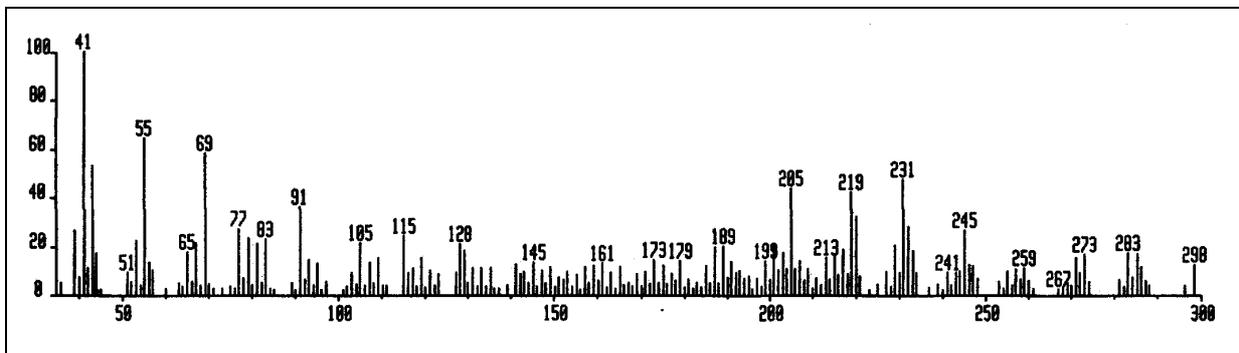
Komponente 211



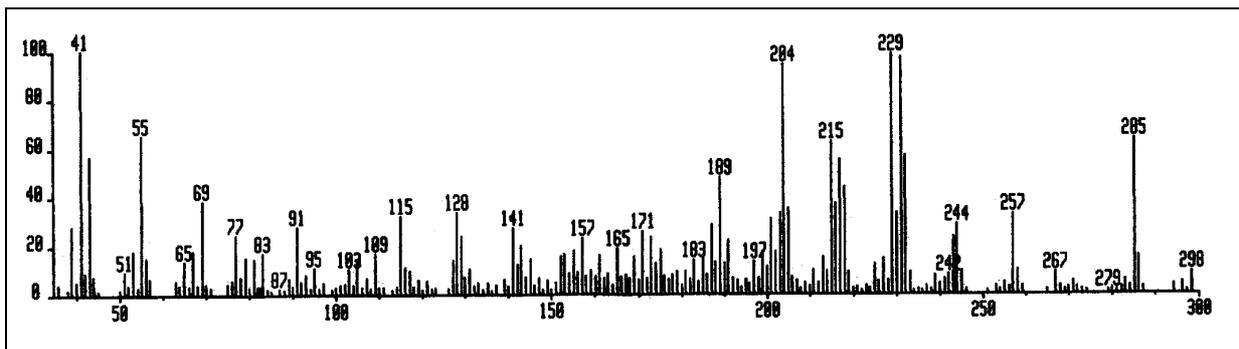
Komponente 212



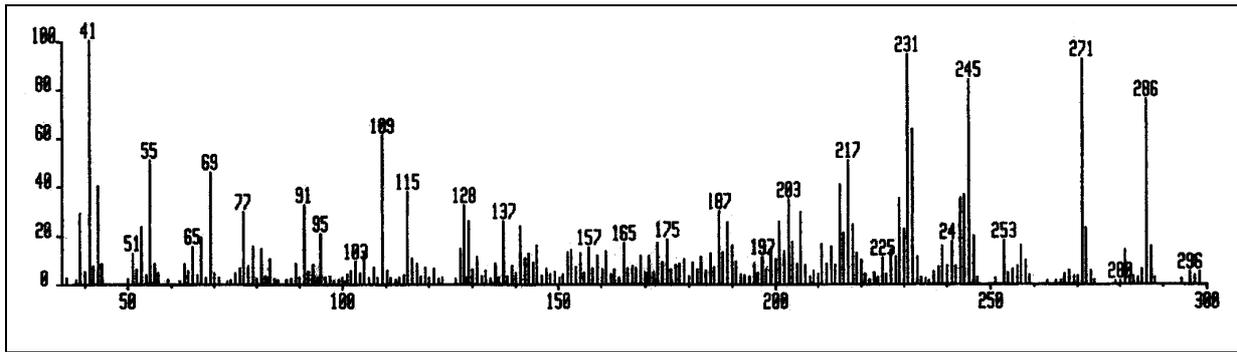
Komponente 214



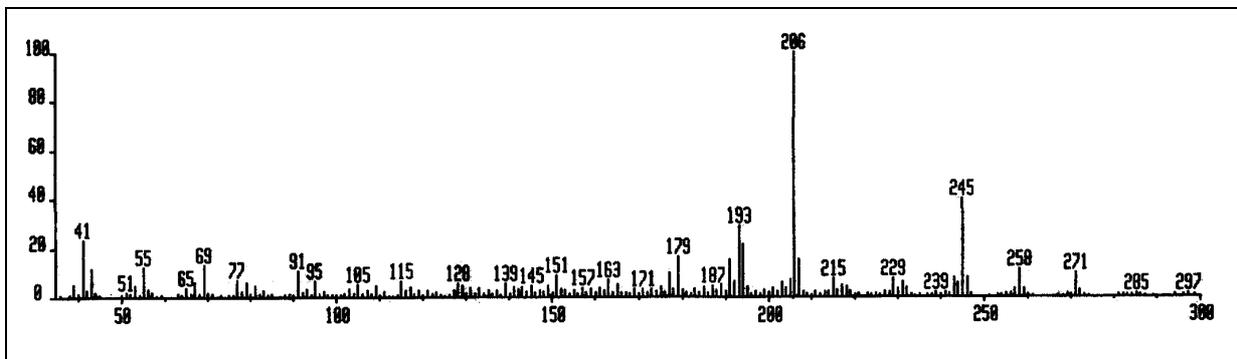
Komponente 215



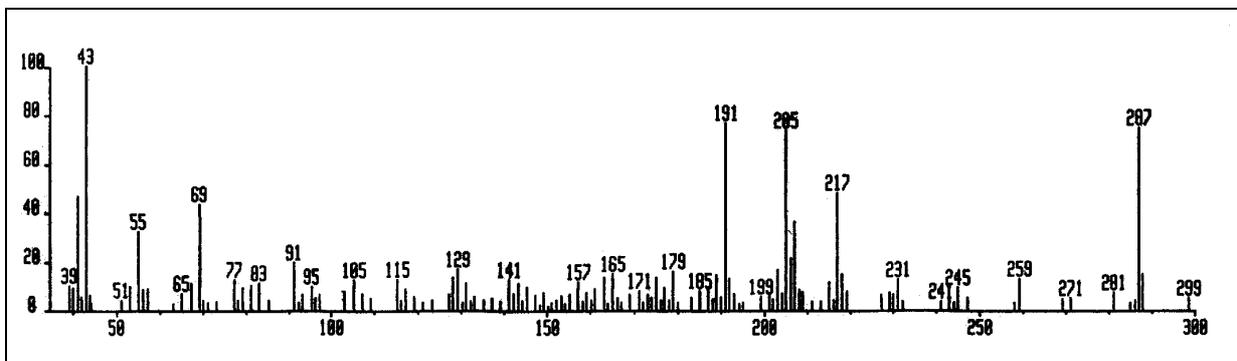
Komponente 216



Komponente 217



Komponente 218



## 3 Verzeichnisse

### 3.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Pollen von <i>L. bullata</i> aus ORSINI, VELAZQUEZ & RINALDI (1996) .....	9
Abbildung 2: Verbreitung der Arten <i>L. bullata</i> und <i>L. salviaefolia</i> (KUNTH) EPL., Legende: ▲= <i>L. bullata</i> ; ●= <i>L. salviaefolia</i> (aus HART, 1983) .....	12
Abbildung 3: Typische Paramosvegetation mit <i>Espeletia schultzei</i> (Asteraceae).....	22
Abbildung 4: Blattform und Kelch im Fruchzustand von <i>L. salviaefolia</i> (HART, 1983) .....	24
Abbildung 5: Blattform und Kelch im Fruchzustand von <i>L. bullata</i> (HART, 1983) .....	26
Abbildung 6: Übersicht von Venezuela mit den Sammelgebieten A und B .....	27
Abbildung 7: Probestellen A bis G von <i>L. salviaefolia</i> und <i>L. bullata</i> .....	28
Abbildung 8: DC der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe auf HPTLC-Platten bei -20°C, <i>L. salviaefolia</i> (Probe 48) und <i>L. bullata</i> (Probe 58) .....	32
Abbildung 9: Faktorenanalyse aller Öle (inkl. Tochterpflanzen) von <i>L. salviaefolia</i> .....	35
Abbildung 10: Acyclische Monoterpene .....	37
Abbildung 11: Monocyclische Monoterpene .....	37
Abbildung 12: Biosyntheseweg von Borneol und Camphen (CHARLWOOD, 1978).....	39
Abbildung 13: Bicyclische Monoterpene .....	40
Abbildung 14: Tricyclische Monoterpene .....	41
Abbildung 15: Acyclische Sesquiterpene .....	42
Abbildung 16: Monocyclische Sesquiterpene .....	43
Abbildung 17: Bicyclische Sesquiterpene .....	45
Abbildung 18: Tricyclische Sesquiterpene .....	47
Abbildung 19: Tricyclische Diterpene.....	49
Abbildung 20: Entstehung der Ionen <b>a</b> bis <b>d</b> bei der Fragmentierung von Abietatrien (nach ENZELL & WAHLBERG, 1969).....	50
Abbildung 21: Massenspektrum von Abietatrien (205) .....	50
Abbildung 22: Massenspektrum von Ferruginol (213) .....	51
Abbildung 23: Flußdiagramm zur Isolierung und Strukturaufklärung von Komponenten .....	52
Abbildung 24: Auftrennung der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe mittels präparativer GC (140° isotherm, Carbowax 20M) .....	53
Abbildung 25: Gaschromatographische Reinheitsprüfung der Fraktionen (Präp. GC).....	54
Abbildung 26: EI-Massenspektrum (70 eV) von Komponente 82 (Spirolepechinen).....	55
Abbildung 27: <sup>13</sup> C-NMR und DEPT von Komponente 82 (Spirolepechinen) in CDCl <sub>3</sub> .....	57
Abbildung 28: <sup>1</sup> H-NMR von Spirolepechinen in CDCl <sub>3</sub> .....	58
Abbildung 29: Wichtige NOE's in Komponente 82 (Spirolepechinen) .....	59
Abbildung 30: Kreuzsignale im NOESY-Spektrum von Komponente 82 (CDCl <sub>3</sub> ).....	60
Abbildung 31: Enantiomere Struktur von Spirojatamol und Erythrodien.....	61
Abbildung 32: Spirojataman-Grundgerüst.....	61
Abbildung 33: Spirodilatanolid A (NAGASHIMA, TAKAOKA & ASAKAWA, 1994).....	62
Abbildung 34: EI-Massenspektrum (70 eV) von Komponente 116 (Premnaspirodien) .....	63

Abbildung 35: $^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT-Spektrum von Komponente 116 (Premnaspirodien) in $\text{CDCl}_3$ .....	64
Abbildung 36: $^1\text{H}$ -NMR von Komponente 116 (Premnaspirodien) in $\text{C}_6\text{D}_6$ (500 MHz) .....	66
Abbildung 37: Kreuzsignale aus der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Korrelation des HMBC-Spektrums von Premnaspirodien ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) .....	67
Abbildung 38: Beziehungen zwischen verwandten Spirovetivanen .....	68
Abbildung 39: Möglicher Biosyntheseweg von Spirolepechinen und Premnaspirodien (EGGERS, SINNWELL & STAHL-BISKUP, 1999) .....	69
Abbildung 40: EI-Massenspektrum (70 eV) von Palustrol .....	71
Abbildung 41: $^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT-Spektrum von Palustrol (138) in $\text{CDCl}_3$ .....	72
Abbildung 42: $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von Palustrol in $\text{CDCl}_3$ .....	73
Abbildung 43: Wichtige NOE's von Palustrol .....	74
Abbildung 44: Dendrogramm der Clusteranalyse, <i>L. salviaefolia</i> , Ward Verfahren .....	85
Abbildung 45: Ausschnitt aus dem Elbow Kriterium des Ward-Verfahrens .....	86
Abbildung 46: Elbow-Kriterium beim Average-Linkage Verfahren .....	87
Abbildung 47: Mittelwerte der charakterisierenden Komponenten der Cluster 1 (schwarz), Cluster 2 (grau) und Cluster 3 (weiß), Ward und Average-Linkage Verfahren, <i>L. salviaefolia</i> .....	89
Abbildung 48: Verbreitung der Chemotypen von <i>L. salviaefolia</i> in Venezuela ( $\Delta$ = Premnaspirodien-Typ, $\blacklozenge$ = Palustrol-Typ, $\bullet$ = $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ) .....	92
Abbildung 49: Gaschromatogramm von Probe 12 (Palustrol-Typ), <i>L. salviaefolia</i> , Supelcowax 10 (Peakzuordnung Tabelle 16) .....	97
Abbildung 50: Gaschromatogramm von Probe 48 (Premnaspirodien-Typ), <i>L. salviaefolia</i> , Supelcowax 10 (Peakzuordnung Tabelle 17) .....	101
Abbildung 51: Gaschromatogramm von Probe VC-3 ( $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ), <i>L. salviaefolia</i> , Supelcowax 10 (Peakzuordnung in Tabelle 18) .....	105
Abbildung 52: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Palustrol-Typ, Probe LF-1 und Tochter LF-1C, <i>L. salviaefolia</i> .....	107
Abbildung 53: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Premnaspirodien-Typ, Probe PC-2 und Tochter PC-2A, <i>L. salviaefolia</i> .....	108
Abbildung 54: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typ, Probe VC-3 und Tochter VC-2A, <i>L. salviaefolia</i> .....	109
Abbildung 55: Dendrogramm der Clusteranalyse, <i>L. bullata</i> , Average-Linkage Verfahren .....	116
Abbildung 56: Elbow-Kriterium des Average-Linkage Verfahrens, <i>L. bullata</i> .....	117
Abbildung 57: Elbow-Kriterium für das Ward Verfahren, <i>L. bullata</i> .....	118
Abbildung 58: Mittelwerte der zur Clusteranalyse herangezogenen Komponenten der Cluster 1 (schwarz), 2 (grau) und 3 (weiß), Average-Linkage Verfahren, <i>L. bullata</i> .....	119
Abbildung 59: Gaschromatogramm vereinigter Öle von <i>L. bullata</i> , Supelcowax 10 (Peakzuordnung Tabelle 21) .....	126
Abbildung 60: Gaschromatogramm vereinigter Öle von <i>L. bullata</i> , DB 1 (Peakzuordnung Tabelle 21) .....	127
Abbildung 61: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Probe 70 (schwarz), 70a (dunkelgrau), 70b (hellgrau), 70c (weiß), <i>L. bullata</i> .....	129
Abbildung 62: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Probe 62 (schwarz), 62a (dunkelgrau), 62b (hellgrau), 62c (weiß), <i>L. bullata</i> .....	130
Abbildung 63: Vergleich des ätherischen Öls von Mutter- und Tochterpflanze, Probe 59 (schwarz), 59a (dunkelgrau), 59b (hellgrau), 59c (weiß), <i>L. bullata</i> .....	130
Abbildung 64: GC von dem ätherischen Öl von <i>Lantana caracasana</i> TURCZ. (Probe 5a), Supelcowax 10 .....	135

## F Anhang

---

Abbildung 65: GC des ätherischen Öls von <i>Salvia palaefolia</i> H.B.K., Supelcowax 10 .....	139
Abbildung 66: Kelch im Fruchtzustand von <i>L. caulescens</i> (HART, 1983) .....	141
Abbildung 67: GC der ätherischen Öle von <i>L. caulescens</i> (Ort.) Epl., Supelcowax 10 Peakzuordnung in Tabelle 25.....	146
Abbildung 68: Differenzierte Wirkungen der COX-1 und COX-2 nach VANE (1994).....	156
Abbildung 69: Einzelprotokoll für die Dreiecksprüfung .....	178

## 3.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verbreitung von Verbenaceen, Lamiaceen und Apiaceen in Venezuela .....	5
Tabelle 2: Vergleich der Gliederung der Lamiaceae nach Bentham (1874), Briquet (1895), Erdtman (1945), Cantino, Harley & Wagstaff (1992)* .....	6
Tabelle 3: Vorkommen der <i>Lepechinia</i> -Arten und Einteilung in Sektionen nach Epling (1948) und Hart (1983).....	10
Tabelle 4: Nichtflüchtige Inhaltsstoffe in <i>Lepechinia</i> -Arten .....	14
Tabelle 5: Literaturübersicht bisher untersuchter <i>Lepechinia</i> -Arten .....	17
Tabelle 6: Standorte der <i>Lepechinia</i> -Arten .....	28
Tabelle 7: Komponentenliste der ätherischen Öle von <i>L. salviaefolia</i> und <i>L. bullata</i> .....	30
Tabelle 8: <sup>13</sup> C- und <sup>1</sup> H-NMR-Daten in CDCl <sub>3</sub> und C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> von Komponente 82 (Spirolepechinen).....	55
Tabelle 9: <sup>13</sup> C- und <sup>1</sup> H-NMR-Daten in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> und CDCl <sub>3</sub> von Komponente 116 (Premnaspriodien) .....	65
Tabelle 10: <sup>13</sup> C- und <sup>1</sup> H-NMR-Daten in CDCl <sub>3</sub> von Palustrol (138).....	75
Tabelle 11: Übersicht über die in <i>L. salviaefolia</i> vorkommenden Komponenten .....	77
Tabelle 12: Chemotypen von <i>L. salviaefolia</i> nach subjektiver Gruppenbildung aufgrund der Hauptkomponenten .....	81
Tabelle 13: Clustercharakterisierende Komponenten, Ward und Average-Linkage Verfahren, <i>L. salviaefolia</i> .....	88
Tabelle 14: Chemotypen von <i>L. salviaefolia</i> , Venezuela .....	91
Tabelle 15: Zuordnung der Standorte und Proben von <i>L. salviaefolia</i> zu den Chemotypen.....	93
Tabelle 16: Zusammensetzung des Palustrol-Typs, <i>Lepechinia salviaefolia</i> .....	95
Tabelle 17: Zusammensetzung des Premnaspriodien-Typs, <i>Lepechinia salviaefolia</i> .....	99
Tabelle 18: Zusammensetzung des $\Delta^3$ -Caren/T-Cadinol-Typs, <i>Lepechinia salviaefolia</i> .....	103
Tabelle 19: Übersicht über die in <i>L. bullata</i> vorkommenden Komponenten .....	112
Tabelle 20: Clustercharakterisierende Komponenten, Average-Linkage Verfahren, <i>L. bullata</i> .....	118
Tabelle 21: Zusammensetzung des ätherischen Öls von <i>L. bullata</i> (KUNTH) EPL.....	123
Tabelle 22: Zusammensetzung des ätherischen Öls vereinigter Proben von <i>L. bullata</i> .....	124
Tabelle 23: Zusammensetzung des ätherischen Öls von <i>Lantana caracasana</i> TURCZ.....	136
Tabelle 24: Inhaltsstoffe des ätherischen Öls von <i>Salvia palaefolia</i> H.B.K.....	140
Tabelle 25: Zusammensetzung des ätherischen Öls von <i>Lepechinia caulescens</i> (ORT.) EPL., Teedrogen aus 1997 und 1998 .....	144
Tabelle 26: Ergebnisse der Dreiecksprüfung von Chemotyp I und II und statistische Auswertung.....	147
Tabelle 27: Volksheilkundliche Anwendungen von <i>Lepechinia</i> -Arten.....	154
Tabelle 28: Stoffklassen in den <i>Lepechinia</i> -Ölen.....	160
Tabelle 29: GC-Trennparameter .....	172
Tabelle 30: Trennsysteme und Trennparameter der GC-MS-Kopplungen.....	173
Tabelle 31: Zusammensetzung des ätherischen Öls der Einzelpflanzen von <i>Lantana caracasana</i> TURCZ. ....	185
Tabelle 32: <i>L.salviaefolia</i> : Zusammensetzung der ätherischen Öle der Einzelpflanzen.....	187
Tabelle 33: <i>L. bullata</i> : Zusammensetzung der ätherischen Öle der Einzelpflanzen .....	197
Tabelle 34: Mittelwerte der Tochterpflanzen von Probe LF-1, VC-3 und PC-2.....	207

## G LITERATUR

**AHMED, A.A.; HUSSEIN, N.S.; ADAMS, A.A. DE; MABRY, T.J.**

Abietane diterpenes from *Lepechinia urbaniana*.

Pharmazie **50**, 279 (1995).

**ALPANDE MORAIS, A.; CORREA MOURAO, J.; GOTTLIEB, O. R.**

Óleos Terpênicos do Estado do Rio de Janeiro.

An. Acad. Bras. Cienc. **44**, 320 (1972).

**ARGUETA VILLAMAR, A.; CANO ASSELEIH, L.M.; RODARTE, M.E.**

Atlas de las plantas de la medicina tradicional mexicana.

1. Auflage, Band 1, Instituto Nacional Indigenista, Mexiko (1994).

**BACK, K; CHAPPELL, J.**

Cloning and bacterial expression of a sesquiterpene cyclase from *Hyoscyamus muticus* and its molecular comparison to related terpene cyclases.

J. Biol. Chem. **270**, 7375-7381 (1995).

**BACKHAUS, K.; ERICHSON, B.; PLINKE, W.; WEIBER, R.**

Multivariate Analysenmethoden.

7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1994).

**BADILLO, V. M.; SCHNEE, L.**

Clave de las familias superiores de Venezuela.

7. Auflage, Espasande Editores, Caracas (1985).

**BAERHEIM SVENDSEN, A.**

Bestandteile ätherischer Öle?

Artefaktbildung bei der Isolierung und Analyse von Pflanzenstoffen.

Dtsch. Apoth. Ztg. **127**, 2458-2460 (1987).

**BARRIGA, H. G.**

Flora Medicinal de Colombia.

2. Auflage, Band III, Tercer Mundo, Bogotá, Kolumbien (1992).

**BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H.**

Common Fragrance and Flavor Materials.

Wiley-VCH, Weinheim (1997).

**BENTHAM, G.**

Labiatarum genera et species.

Ridgway & Son, London (1932-1936).

**BENTHAM, G.**

Labiatae. In: Prodrromus systematis naturalis regni vegetabilis.  
Vol. 12, Edt. A. de Candolle, 27-603, Paris.

**BENTHAM, G.; HOOKER, J.D.**

Labiatae. In: Genera Plantarum.  
Band 2, Reeve & Co., 1160-1223, London (1876).

**BERG, S.**

Optimalität bei Cluster-Analysen. Experimente zur Bewertung numerischer  
Klassifikationsverfahren.  
Dissertation, Münster (1981).

**BISCHOF-DEICHNIK, C.**

Das ätherische Öl der schottischen Population von *Thymus praecox* Opiz ssp.  
*arcticus* ( E. Durand) Jalas (Lamiaceae).  
Dissertation, Hamburg (1997).

**BREAKMAN, J.C.; DALOZE, D.; STOLLER, C.; DECLERCQ, J.-P.**

The configuration of palustrol and related compounds.  
Bull. Soc. Chim. Belg. **98**, 869-875 (1989).

**BRIQUET, J.**

Labiatae. In: Die natürlichen Pflanzenfamilien.  
Teil 4, Abt. 3a, Hrsg. A. Engler und K. Prantl, W. Engelmann,  
183-375, Leipzig (1895).

**BROSIUS, G; BROSIUS, F.**

SPSS, „Base system“ und „Professional statistics“.  
Aufl.; Hrsg.: J. Lammarsch, Universität Heidelberg,  
International Thomson Publishing GmbH, Bonn, Albany (1995).

**BRUNO, M.; SAVONA, G.; PIOZZI, F**

Abietane diterpenes from *Lepechinia meyeri* und *Lepechinia hastata*.  
Phytochemistry **30**, 2339 (1991).

**CANE, D.E.**

Enzymatic formation of sesquiterpenes.  
Chem. Rev. **90**, 1089-1103 (1990).

**CANIGUERAL, S.**

Essential oil of the leaves of *Eucalyptus dealbata*.  
J. Essent. Oil Res. **4**, 543-545 (1992).

**CANTINO, P.D.; HARLEY, R.M.; WAGSTAFF, S.J.**

Genera of Labiatae: Status and classification.

In: Advances in Labiatae Science;

Hrsg.: Harley & Reynolds, Royal Botanic Gardens, Kew, 511-522 (1992).

**CANTINO, P.D.; SANDERS, R.W.**

Subfamilial Classification of Labiatae.

System. Bot. **11**, 163-185 (1986).

**CHALCHAT, J.-C.; GARRY, R.-P.; MICHE, A.; BENJILALI, B.; CHABERT, J. L.**

Essential oils of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.): The chemical composition of oils of various origins (Marocco, Spain, France).

J. Essent. Oil Res. **5**, 613-618 (1993).

**CHARLWOOD, B.V.; BANTHORPE, D.V.**

The biosynthesis of monoterpenes.

In: Progress in phytochemistry 5;

Hrsg.: Reinhold, Harborne & Swain, Acad. Press, London, 65-125 (1978).

**CONNELLY, J.D.; HILL, R.A.**

Dictionary of Terpenoids.

Bände 1-3, Chapman and Hall, London (1991).

**COOLBEAR, T., THRELFALL, D.R.**

The biosynthesis of lubimin from 1,14-isopentyl pyrophosphate by cell-free extracts of potato tissue inoculated with an elicitor preparation from *Phytophthora infestans*.  
Phytochemistry **24**, 1963-1972 (1985).

**COXON, D.T., PRICE, K.R.; HOWARD, B.**

Two new vetispirane derivatives.

Tetrahedr. Lett. **34**, 2921 (1974).

**DELGADO, G.; SANCHEZ, E.; CARDENAS, X.; ALVAREZ, L.; ROMO DE VIVAR, A.; PEREDA-MIRANDA, R.**

New oleanane and isopimarane terpenoids from *Lepechinia glomerata*.

Chem. Res., Synop. **8**, 286-287 (1986).

**DELGADO, G.; SANCHEZ, E.; HERNÁNDEZ, J.; CHÁVEZ, M.I.; ALVAREZ, L.; MARTINEZ, E.**

Abietonoid acid from *Lepechinia caulescens*.

Phytochemistry **31**, 3159-3161 (1992).

**DELGADO, G.; HERNÁNDEZ, J.; CHÁVEZ, M.I.; ALVAREZ, L.; GONZAGA, V.; MARTINEZ, E.**

Abietonoid acid from *Lepechinia caulescens*.

Phytochemistry **37**, 1119-1121 (1994).

**DIMAYUGA, R.E.; GARCIA, S.K.; NIELSEN, P.H.; CHRISTOPHERSEN, C.**

Traditional medicine of Baja California Sur (Mexico) III: Carnosol, an antibiotic from *Lepechinia hastata*.

J. Ethnopharmacol. **31**, 43-48 (1991).

**DOLEJŠ, L.; HEROUT, V.; ŠORM, F.**

Sesquiterpenic compounds of *Baccharis genistelloides* – structure of palustrol.  
Coll. Czech. Chem. Comm. **26**, 811 (1961).

**EGGERS, M.D.; ORSINI, G.; STAHL-BISKUP, E.**

Composition and Chemical Variation of the Essential Oil of *Lepechinia salviaefolia* (Kunth) Epl. from Venezuela.  
J. Essent. Oil Res., im Druck.

**EGGERS, M.D.; SINNWELL, V.; STAHL-BISKUP, E.**

(-)-Spirolepechinene, a sesquiterpene from *Lepechinia bullata* (Lamiaceae).  
Phytochemistry **51**, 987-990 (1999).

**ENCARNACIÓN, D.; FORT, M.R.; PANTOJA, M.L.**

Traditional medicine of Baja California Sur II (Mexico).  
J. Ethnopharm. **20**, 209-222 (1987).

**ENZELL, C.R.; WAHLBERG, I.**

Mass spectrometric studies of diterpenes (6. Aromatic Diterpenes).  
Acta Chem. Scand. **23**, 871-891 (1969).

**EPLING, C.**

Synopsis of South American Labiatae.  
Rep. sp. novarum, Beihefte **85** (1937).

**EPLING, C.**

The Labiatae of Northern South America: Colombia, Ecuador and Venezuela.  
Rep. spec. novarum, Beihefte **95**, 5-144 (1937).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae I.  
Bull. Torrey Bot. Club **67**, 509-534 (1940).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae II.  
Bull. Torrey Bot. Club **68**, 552-568 (1941).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae III.  
Bull. Torrey Bot. Club **71**, 484-497 (1944).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae IV.  
Bull. Torrey Bot. Club **74**, 512-518 (1947).

**EPLING, C.**

A synopsis of the tribe Lepechinieae (Labiatae).  
*Brittonia* **6**, 352-364(1948).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae V.  
*Brittonia* **7**, 129-142 (1951).

**EPLING, C.**

Contributions to the flora of Venezuela IV.  
*Fieldiana Bot.* **28**, 1083-1085 (1957).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae VI.  
*Brittonia* **8**, 297-313 (1957a).

**EPLING, C.**

Supplementary notes on American Labiatae VII.  
*Brittonia* **12**, 140-150 (1960).

**EPLING, C.; JATIVA, C.**

Supplementary notes on American Labiatae VIII.  
*Brittonia* **15**, 366-376 (1963).

**EPLING, C.; JATIVA, C.**

Supplementary notes on American Labiatae IX.  
*Brittonia* **18**, 255-265 (1966).

**EPLING, C.; JATIVA, C.**

Supplementary notes on American Labiatae X.  
*Brittonia* **20**, 295-313 (1968).

**ERDTMAN, W.A.**

Pollen morphology and plant taxonomy IV. Labiatae, Verbenaceae and  
Avicenniaceae.  
*Svensk Bot. Tidskr.* **39**, 279-285 (1945).

**FESTER, G. A.; MARTIUZZI, E. A.; RETAMAR, J. A.; RICCIARDI, Y .A. I. A.**

The essential oils of plants of Cordoba and San Luis, Argentina.  
*Bol. Acad. Nac. Cienc. (Argent)* **39**, 377 (1956).

**FIELD, H.**

Notes on medicinal plants in Tepoztlan, Morelos, Mexico.  
*Amer. Indig.* **13**(4), 291-300 (1953).

**FLIEDNER, I.; WILHELMI, F.**

Grundlagen und Prüfverfahren in der Lebensmittelsensorik.  
Behr's Verlag, Hamburg (1993).

**FRANQUEMONT, C., PLOWMAN, T.; FRANQUEMONT, E.; KING, S.R.; NIEZGODA, CH.; DAVIES, W.; SPERLING, C.R.**

The ethnobotany of Chinchero, an Andean community in southern Peru.  
Fieldiana Bot. **24**, 1-126 (1990).

**FROHNE, D.; JENSEN, U.**

Systematik des Pflanzenreichs.  
5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1998).

**GILDEMEISTER, E.; HOFFMANN, F.**

Die ätherischen Öle.  
Bd. 3a, Akademie Verlag, Berlin (1960).

**GIRAULT, L.**

Kallawaya, guérisseurs itinérant des Andes.  
Orstom, Paris (1984).

**GROSCH, W.; WURZENBERGER, M**

Enzymatic formation of 1-octen-3-ol in mushrooms.  
In: Progress in Flavor Research, Hrsg.: J. Adda, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Weurman Flavour Research Symposium, Dourdan, France, 9-11. May 1984, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Niederlande, 253-259 (1985).

**GUSINDE, M.**

Plantas medicinales que los indios Araucanos recomiendan.  
Anthropos. **31**, 555-571, 850-873 (1936).

**HART, J.A.**

Systematic and evolutionary studies in the genus *Lepechinia* (Lamiaceae).  
Dissertation, Harvard, USA (1983).

**HART, J.A.**

A new species of *Lepechinia* Willd. (Lamiaceae).  
Bot. Museum Leaflett. **30**, 85-87 (1984).

**HART, J.A.**

Peripheral isolation and the origin of diversity in *Lepechinia* sect. Parviflorae.  
Syst. Bot. **10**, 134-146 (1985).

**HART, J.A.**

Evolution of dioecism in *Lepechinia* Willd. sect. Parviflorae (Lamiaceae).

Syst. Bot. **10**, 147-154 (1985a).

**HEINRICH, M.**

Economic botany of American Labiatae.

In: Advances in Labiatae Science. Harley, R.M.; Reynolds, T. (Edt.), 475-488, Royal Botanic Gardens, Kew (1992).

**HOLTHUIJZEN, J.**

Ätherische Öle und glykosidisch gebundene flüchtige Inhaltsstoffe in ausgewählten Arten der Gattung *Thymus* L.

Dissertation, Hamburg (1994).

**HONECKER, F.**

Phytochemische Untersuchungen an der mexikanischen Arzneipflanze *Salvia parryi* (Lamiaceae).

Dissertation, Erlangen (1997).

**HWU, J.R.; WETZEL, J.M.**

Silicon-promoted ring contraction in the formation of carbocyclic spiro compounds. Total synthesis of (-)-solavetivone.

J. Org. Chem., **57**, 922-928 (1992).

**JAKOBS, A.P.**

A case study on the registration procedures in the EU for a new essential oil: New Zealand East Cape Manuka.

Proceedings of 21<sup>st</sup> International Conference on Essential Oils and Aromas, 276-282, London (1998).

**JAKUPOVIC, J.; GRENZ, M.; BOHLMANN, F.; WASSHAUSEN, C.; KING, R.M.**

Sesquiterpene lactones from *Rolandra fruticosa*.

Phytochemistry **28**, 1937-1941 (1989).

**JONATHAN, L.T.; CHE, C.-T.P.J.M.; FONG, H.H.S.; FARNSWORTH, N.R.**

7-O-Methylhorminone and other cytotoxic diterpene quinones from *L. bullata*.

J. Nat. Prod. **52**, 571-575 (1989).

**JOYAL, E.**

Ethnobotanical field notes from Ecuador.

Econ. Bot. **41**, 163-189 (1987).

**KALLEN, J., HEILBRONNER, E.**

Das Gaschromatogramm einer labilen Verbindung (System A-B).

Helv. Chim. Acta **43**, Fasc. 2, 489-500 (1960).

**KIRYALOW, N.P.**

Structure of palustrol.

Z. Obshc. Khim. **24**, 1271 (1954)

**KÖNIG, W.; JOULAIN, D.**

The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons.  
E.B.-Verlag, Hamburg (1998).

**KUBECZKA, K. H.**

Gaschromatographie – Grundlagen und Anwendungen auf dem Naturstoffgebiet.  
Mitteilungen der DPhG **304**, 277-299 (1971).

**KUBECZKA, K. H.**

Vortrennungen ätherischer Öle und ähnlich komplexer Stoffgemische für die  
GC-Analyse durch modifizierte Trockensäulenchromatographie.  
Chromatographia **6**, 106-108 (1973).

**LAWRENCE, B. M.**

The existence of infraspecific differences in specific genera in the Labiatae  
family.

In: Annales techniques, VIIIe Congrès international des huiles essentielles,  
Octobre 1980, Cannes-Grasse, 118-131 (1980).

**LAWRENCE, B. M.**

Labiatae Oils – Mother Nature's Chemical Factory.

In: Essential Oils 1988 – 1991, Allured Publishing Corporation, Carol Stream,  
USA, 188-206 (1992).

**LAWRENCE, B. M.**

A planning scheme to evaluate new aromatic plants for the flavor and fragrance  
industrie. In: New Crops, Hrsg. J. Janick, J.E. Simon, Wiley, New York, 620-627  
(1993).

**LAWRENCE, B. M.; MORTON, J. K.**

Volatile constituents of *Lepechinia calycina*.

Phytochemistry **18**, 1887 (1979).

**LOPEZ-PALACIOS, S.**

Flora de Venezuela: Verbenaceae.

Talleres Graficos Universitarios, Mérida, Venezuela (1977).

**MA, J.-F.; DING, D.-S.; WANG, L.-Q.**

Aroma components of Shanqui oil: *Anaphalis margaritaceae* L..

In: Flavors and Fragrances: A World Perspective.

Hrsg. Lawrence, B.M., Proceedings of the 10<sup>th</sup> Intern. Congress of Ess. Oils  
(1986), Elsevier, Amsterdam (1988).

**MCANDREWS, B.A.**

Sesquiterpenoids: The lost dimension in perfumery.

Perfum. Flavor. **17** (4), 1-12 (1992).

**MCDONALD, J.**

Zur pharmakologischen Wirksamkeit von ätherischem *Ledum palustre*-Öl, Myrcen und Palustrol.

Dtsche Apoth. Ztg. **112**, 1306 (1972).

**MONTES M. A.; VALENZUELA; R., WILKOMIRSKY, F.**

Aceite esencial de salvia (*Lepechinia salviae* (Lindl.) Epl.).

An. Real. Acad. Farm. **49**, 257-262 (1983).

**MONTES, M; WILKOMIRSKY, T.; UBILLA, H.**

Quelques aspects de la médication végétale populaire dans la région de concepción (Chili).

Planta Med. **25** (2), 183-192 (1974).

**MORTON, J.**

Atlas of Medicinal Plants of Middle America, Bahamas to Yucatan.

C. Thomas, Springfield, 111(1981)

**MURILLO, A.**

Plantas Medicinales de Chili.

Exposicion Universelle, Paris (1889).

**NAGASHIMA, F.; TAKAOKA, S.; ASAKAWA, Y.; HUNECK, S.**

New rearranged *ent*-eudesmane- and *ent*-eremophilene-type sesquiterpene lactones from the liverwort *Frullania dilatata* (L.) Dum. var. *anomala* Corb..

Chem. Pharm. Bull. **42**, 1370-1372 (1994).

**NAGASHIMA, F.; TAKAOKA, S.; HUNECK, S.; ASAKAWA, Y.**

Rearranged *ent*-eudesmane- and *ent*-eremophilane-type sesquiterpenoids from the liverwort *Frullania dilatata*.

Phytochemistry **37**, 1317-1321 (1994a).

**ORSINI, G; VELAZQUEZ, D.; RINALDI, M.**

Estudio Palinilógico de la subtribu menthae (Lamiaceae) en el Parque Nacional „El Avila“, Venezuela.

Acta Bot. Venezuel. **19** (2), 47-66 (1996).

**PATRIGNANI, R., PANAR, M.R., GRECO, A. FUSCO, O., NATOLI, C.; IACOBELLI, S.; CIPOLLONE, F.; GANCI, A.; CREMICNON, C.; MACLOUF, J.; PATRONO, C.**

Biochemical and pharmacological characterization of the cyclooxygenase activity of human blood prostaglandin endoperoxide synthase.  
J. Pharmacol. Exp. Ther. **271**, 1705-1712 (1994).

**PIETSCHMANN, P.**

Sesquiterpene aus *Curcuma*-Drogen, Struktur und Stereochemie.  
Dissertation, Marburg (1989).

**RAO, CH.B.; KRISHNA, P.G.; SUSEELA, K.**

Chemical examination of *Premna* species: Part X.  
Indian J. Chem. **24B**, 403-407 (1985).

**RAO, CH.B.; RAJU, G.V.S.; KRISHNA, F.G.**

Chemical examination of *Premna* species.  
Indian J. Chem. **21B**, 267-268 (1982).

**REININGER, E.; BAUER, R.**

A new PGHS-2 microtiter assay for the screening of herbal drugs.  
46<sup>th</sup> Annual Congress, Society of Medicinal Plant Research, Poster J 71, Wien (1998).

**REIS, S. VON; LIPP, F.**

New Plant Sources for Drugs and Foods from the New York Botanical Garden herbarium.  
Harvard Univ. Pr., Cambridge, Mass (1982).

**RESCH, M.**

Zur Inhaltsstoffführung und antiphlogistischer Wirkung der Rhizome von *Atractylodes lancea* und verwandter Arten.  
Dissertation, Düsseldorf (1998).

**RISCALA, E.C.; RETAMAR, J.A.**

Aceites Esenciales de la Provincia de Tucuman: Esencia de *Lepechinia graveolens*.  
Arch. Bioquim. Quim. Farm. **18**, 25 (1973).

**ROMAN, R., LARA, A., ALARCÓN, F.; FLORES, J.L.**

Hypoglycemic activity of some antidiabetic plants.  
Arch. Med. Res. **23** (3), 105-109 (1992).

**SALGUEIRO, L. M. R.**

Essential Oils of Endemic *Thymus* Species from Portugal.  
Flav. Fragr. J. **7**, 159-162 (1992).

**SCHMIDT, A.**

Polychemismus bei den ätherischen Öl führenden Arten *Thymus pulegioides* L. und *Thymus praecox* OPIZ spp. *arcticus* (E.DURAND) JALAS (Lamiaceae) im nordatlantischen Europa.  
Dissertation, Hamburg (1998).

**SCHNELL, R.**

La flore et la végétation tropicale.  
Band 1, 83 pp, Masson, Paris (1987).

**SCHÖNFELDER, P.; SCHÖNFELDER I.**

Der Kosmos-Heilpflanzenführer.  
6. Aufl., Franck-Kosmos, Stuttgart (1995).

**SCHULZ, G.**

Ätherisches Öl und glykosidisch gebundene flüchtige Pflanzeninhaltsstoffe.  
Untersuchungen an ausgewählten Arten der Lamiaceae.  
Dissertation, Hamburg (1989).

**SCHULZ, G.; STAHL-BISKUP, E.**

Essential Oils and glycosidic bound volatiles from leaves, stems, flowers and roots of *Hyssopus officinalis* L. (Lamiaceae).  
Flav. Fragr. J. **6**, 69-73 (1991).

**STAHL, E.**

Polychemismus in der Gattung *Thymus*. Methodenkritische Untersuchung des ätherischen Öls eines in Island isoliert vorkommenden Thymians, *Thymus praecox* OPIZ subsp. *arcticus* (E.DURAND) JALAS.  
Habilitationsschrift, Universität Hamburg (1982).

**STANDLEY, P.C.; WILLIAMS, L.O.**

Flora of Guatemala.  
Fieldiana **24**, 237-317 (1973).

**STENGELE, MICHAEL**

Beitrag zur Rolle glykosidisch gebundener fluechtiger Komponenten in aetherisches Oel fuehrenden Pflanzen : Untersuchungen an ausgewählten Arten der Gattung *Mentha* L.  
Dissertation, Hamburg (1994).

**TÉTÉNYI, P.**

Polychemismus bei ätherischölhaltigen Pflanzenarten.  
Planta Med. **28**, 244-256 (1975).

**TEUSCHER, E.**

Biogene Arzneimittel.  
5. Aufl., Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart (1997)

**TOYOTA, M.; KOYAMA, H.; MIZUTANI, M.; ASAKAWA, Y.**

(-)-Ent-Spathulenol isolated from liverworts is an artefact.  
Phytochemistry **41**, 1347-1350 (1996).

**TUCKER, A. O.; MARCIARELLO, M. J.**

Essential Oils of cultivars of Dalmatian Sage (*Salvia officinalis* L.) (variety Berggarten).  
J. Essent. Oil Res. **2**, 139-144 (1990).

**VALENZUELA, L.; VILA, R.; CANIGUERAL, S.; ADZET, T.**

The Essential Oil of *Sphacele chamaedryoides*.  
Planta Med. **58**, 273-274 (1992).

**VANE, J.**

Towards a better aspirin.  
Nature **367**, 215-215 (1994).

**VARESCHI, V.**

Flora de los Páramos.  
Universidad de los Andes, Ediciones del Rectorado, Mérida, Venezuela (1970).

**VELASCO-NEGHERUELA, A.; PÉREZ-ALONSO, M. J.; ESTEBAN, J. L.; GUZMÁN, C. A., ZYGADLO, J. A.; ARIZA-ESPINAR, L.**

Essential Oil of *Lepechinia floribunda* (Benth.) Epl..  
J. Essent. Oil Res. **6**, 539-540 (1994).

**WAGSTAFF, S.J.; HICKERSON, L.; SPANGELER, R.; REEVES, P.A.; OLMSTEAD, R.G.**

Phylogeny in Labiatae s.l., inferred from cpDNA sequences.  
Pl. Syst. Evol. **209**, 265-274 (1998).

**WAGSTAFF, S.J.; OLMSTEAD, R.G.; CANTINO, P.D.**

Parsimony Analysis of cpDNA restriction site variation in subfamily Nepetoideae (Labiatae).  
American J. Bot. **82**, 886-892 (1995).

**WEYERSTAHL, P**

Isolation and synthesis of compounds from the essential oil of *Helichrysum italicum*.  
In: Progress in essential oil research (Proc. Symp. on Ess. Oils); E.-J- Brunke,

Walter de Gruyter, Berlin (1986).

**WOOD, J.R.I.**

The genus *Lepechinia* (Labiatae) in Colombia.  
Kew Bull. **43**, 291-301 (1988).

**WUNDERLICH, R.**

Ein Vorschlag zu einer natürlichen Gliederung der Labiaten auf Grund der  
Pollenkörner, der Samenentwicklung und des reifen Samens.  
Oesterr. Bot. Z. **114**, 383-483 (1963).

**ZANONI, T. A.; ADAMS, R.P.**

Essential Oils of Plants from Hispaniola: 5. The volatile Leaf Oil of *Lepechinia  
urbanii* (Briq.) Epling (Lamiaceae).  
Flav. Fragr. J. **6**, 75-77 (1991).

**ZOOK, M.N.; CHAPPELL, J.; KÚC, J.A.**

Characterization of elicitor-induction of sesquiterpene cyclase activity in potatoe  
tuber tissue.  
Phytochemistry **31**, 3441-3445 (1992).

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Maren Dorothea Eggers  
 Familienstand: ledig  
 Staatsangehörigkeit: deutsch  
 Geburtsdatum: 25. Mai 1971  
 Geburtsort: Celle

### Ausbildung

- 1977 – 1981 **Grundschule** Garstedt
- 1981 – 1983 **Orientierungsstufe** Salzhausen
- 1983 – 1990 **Gymnasium** Winsen/Luhe  
 Abitur im Mai 1990
- 1990 – 1994 **Universität** Hamburg  
 Studium der Pharmazie; Abschluß mit Bestehen des zweiten Prüfungsabschnitts (Staatsexamen).
- November 1994 - April 1995 **Pharmazeutisches Praktikum**  
 Praktikum bei der Firma Beiersdorf-Lilly GmbH, Abteilung Pharmazeutische Entwicklung, Hamburg.
- Mai 1995 - Oktober 1995 Praktikum in der Vorgeest-Apotheke in Wulfsen, Niedersachsen.
- November 1995 **Approbation** zum Apotheker nach Bestehen des dritten Prüfungsabschnitts (Staatsexamen).
- seit April 1996 **Promotion**  
 Freie Doktorandin am Institut für Pharmazie, Abteilung Pharmazeutische Biologie bei Frau Prof. Dr. E. Stahl-Biskup.
- April 1997- März 1999 **Stipendium**  
 Stipendium nach der HmbNFVO vom 15. Januar 1985.
- seit April 1996 **Weiterbildung**  
 Weiterbildung zum Fachapotheker für Pharmazeutische Analytik.
- ### Berufstätigkeit
- seit Dez. 1995 Teilzeitbeschäftigung in der Vorgeest-Apotheke in Wulfsen, Niedersachsen.