

- HAFTORN, S., 1957a: Grenseforskyvninger i den nordnorske fuglefauna og andre resultater fra en reise i 1955. — Det Kgl. Norske Videns. Selsk. Museet Årbok 1956—57, 15—47.
- „ 1957b: Kjøttmeisas (*Parus m. major* L.) innvandring og nåvaerende utbredelse i Nord-Norge. — Det Kgl. Norske Videns. Selsk. Forhandl. 30, 14—21.
- „ 1958: Populasjonsendringer, spesielt geografiske forskyvninger, i den norske avifauna de siste 100 år. — *Sterna* 3, 105—137.
- HAGEMANN, A., 1899: Bemaerkninger om de i Alten forekommende Vertebrater. — Tromsø Museums Aarsh. 20, 113—140.
- HESSELBERG, TH. & BIRKELAND, B., 1940: Säkulare Schwankungen des Klimas von Norwegen. Die Lufttemperatur. — *Geofys. publ.* 14: 4, 1—106.
- HILDÉN, O. & LINKOLA, P., 1962: Suuri lintukirja. — Helsinki.
- KALELA, O., 1949: Changes in geographic ranges in the avifauna of Northern and Central Europe in relation to recent changes in climate. — *Bird-Banding* 20, 77—103.
- KOMONEN, A., 1962: Muuttolintujen saapuminen Rovaniemelle vv. 1947—1961. — *Ornis Fenn.* 39, 102—112.
- LÅTUN, O., 1960: Noen nord-norske funn av hettemåke og horndykker. — *Sterna* 4, 74—75.
- LØVENSKIOLD, H., 1947: Handbok över Norges fugler. — Oslo.
- MERIKALLIO, E., 1958: Finnish Birds. Their distribution and numbers. — *Fauna Fenn.* 5.
- MUSTAKALLIO, P., 1960: Lintuhavaintoja Inarista ja Utsjoelta. — *Ornis Fenn.* 37, 94.
- MYRBERGET, S., 1961: Fuglenotater fra Nordland. — *Sterna* 4, 258—259.
- PETERSON, R., MOUNTFORT, G. & HOLLOM, P., 1955: Europas fåglar. (Edited by C.F. LUNDEVALLE.) — Stockholm.
- WAGNER, G., 1958: Die Brutvögel von Röst (Lofoten). — *Sterna* 3, 59—72.
- WESSEL, A., 1906: Ornithologiske meddelelser fra Sydvaranger. — *Tromsø Mus. Aarsh.* 27, 20—126.
- VOIPIO, P., 1954: Ruskohaikara (*Ardea purpurea* L.) tavattu Suomessa. — *Ornis Fenn.* 31, 18—21.
- VOOUS, K., 1960: Atlas of European Birds. — Amsterdam.

ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DES ÄTHERISCHEN  
ÖLES VON THYMUS SERPYLLUM SSP.  
TANAËNSIS (HYL.) JALAS

MAX V. SCHANTZ und LEIF IVARS

Abteilung für Pharmakognosie, Universität in Helsinki,  
Helsinki, Finnland

*Thymus serpyllum* L. ist in Fennoskandien weit verbreitet. Nach JALAS 1947 ist diese Kollektivart aber in viele Untereinheiten aufzuteilen. Von diesen ist *Thymus serpyllum* ssp. *angustifolius* (Hyl.) Jalas die in Fennoskandien häufigst vorkommende Art, deren Verbreitung Süd-Schweden von der Gegend von Göteborg im Westen bis zur Gegend von Gävle im Osten umfasst und weiter dem Botnischen Meerbusen entlang bis nach Örnköldsvik vorkommt. In Finnland kommt diese Unterart in Süd- und Mittel-Finnland auf Sandboden häufig vor, wird aber nördlich des 62.° Breitenkreises seltener. Entlang des Tana-Flusses in Nordfinnland (und Norwegen) sowie in Kuusamo kommt eine andere Unterart, *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis* (Hyl.) Jalas vor. Die Verbreitung ist in Abb. 1 veranschaulicht. Es gibt in Fennoskandien noch eine dritte Unterart, *Thymus serpyllum* ssp. *arcticus* (Hyl.) Jalas, die in Norwegen in der Gegend von Trondheim vorkommt.

Die erstgenannte Unterart, *Thymus serpyllum* ssp. *angustifolius* lässt sich noch nach pflanzenorganologischen und anatomischen Merkmalen in viele verschiedene Sippen einteilen. JALAS nennt folgende: var. *linneanus* Gren. & Godr., die als Hauptform zu betrachten ist, f. *medelpadensis* Lyka und f. *empetroides* Wimm. & Grab., die nur aus Schweden (Gtl. Upl. Med.) bekannt sind; f. *silvicola* Wimm. & Grab., var. *lineatus* Endl., var. *ericoides* Wimm. & Grab., var. *rigidus* Wimm. & Grab. und f. *linearifolius* Wimm. & Grab., die sowohl in Schweden als auch in Ostfennoskandien vorkommen.

Alle diese Sippen sind jedoch wegen der mannigfaltigen Form und der grossen Variationsbreite der verschiedenen organologischen Merkmale sehr schwierig von einander zu unterscheiden.

Vom pharmakognostischen Standpunkt aus bildet die Gattung *Thymus* sehr interessante Objekte für Studien über Vorkommen und Bildung der Terpene im Pflanzenreich. Es ist schon seit jeher bekannt, dass die ätherischen Öle von *Thymus*-arten antiseptische Wirkung haben, und *Thymus*-Drogen wurden schon im Altertum als Hustenmittel in der Pharmazie verwendet. Früher wurden auch Drogen von *Thymus capitatus* L. und *Satureja acinos* L.

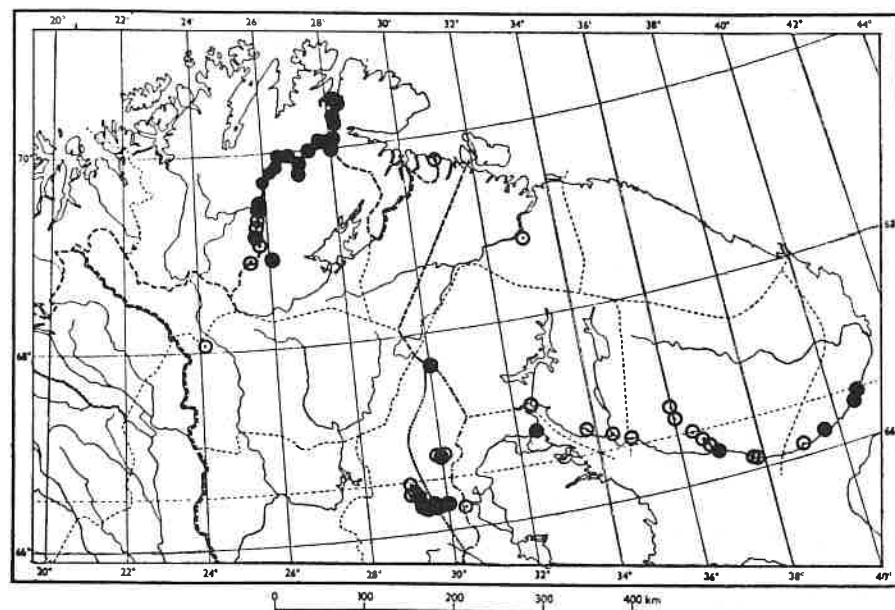


Abb. 1. Verbreitung von *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis* in Fennoskandien (nach JALAS 1947). ● Fundorte der Unterart (von Jalas kontrollierte Proben). ○ Fundorte von *Thymus serpyllum*, wahrscheinlich auch ssp. *tanaënsis*, aber unkontrolliert.

(TSCHIRCH 1912) verwendet, später aber hat in erster Linie *Thymus vulgaris* L. als Quelle der officinellen Droge gedient.

Der Hauptbestandteil des officinellen Thymianöles ist das stark antiseptisch wirkende Thymol. Neben Thymol kommen im Thymianöl auch andere aromatische Verbindungen vor, wie z.B. Carvacrol. Der Anteil der Terpenkohlenwasserstoffe ist im allgemeinen gering, während die Terpenalkohole Linalool, Geraniol und Borneol in verschiedenen Thymianölen in verschiedenen Mengen vorkommen. Über die Zusammensetzung der Thymianöle sind auch einige neuere Arbeiten erschienen (NAVES 1959, RUNTI & BRUNI 1960, GRANGER, PASSET & VERDIER 1963). Im allgemeinen sind hierbei wie auch früher Öle untersucht worden, die nicht von einer einheitlichen Sippe stammen. Zur Gewinnung der handelsüblichen Öle wird systematisch ganz verschiedenes Ausgangsmaterial der Kollektivart *Thymus vulgaris* L. verwendet. Auch einige andere Arten wie z.B. *Thymus zygis* L. werden zur Gewinnung von Thymianöl verwendet.

Auch die Droge von *Thymus serpyllum* L. hat in der Pharmazie Anwendung gefunden und das ätherische Öl kommt besonders in der Parfümerie unter dem Namen Quendelöl zur Anwendung. Seiner Zusammensetzung nach weicht das Quendelöl aber beträchtlich von dem Thymianöl ab. Auch die

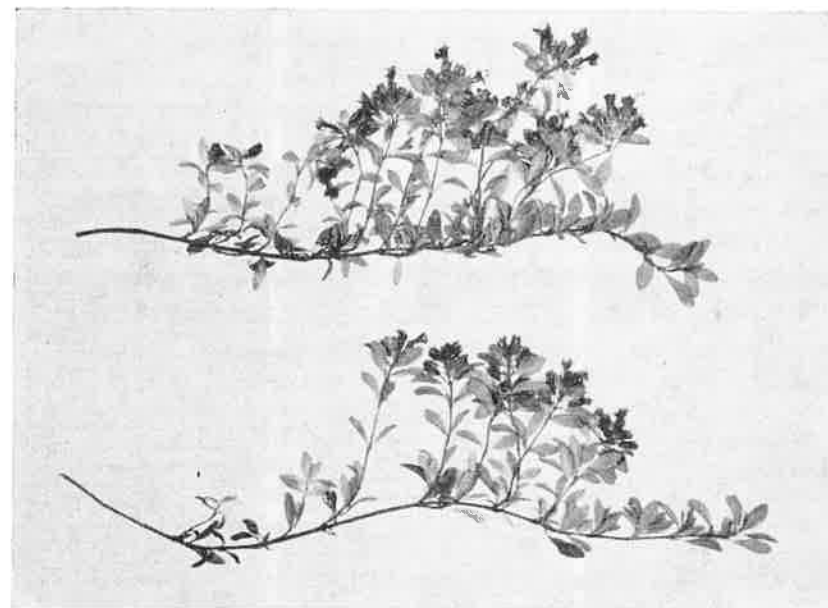


Abb. 2. *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis* (Hyl.) Jalas.

verschiedenen Quendelöle sind verschieden zusammengesetzt, was sich dadurch erklärt, dass als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der aus verschiedenen Gegenden der Welt stammenden Öle verschiedene schwer von einander zu unterscheidende Unterarten und Rassen verwendet werden.

Seit jeher wird im Quendelöl p-Cymol als Hauptbestandteil angegeben, während der Phenolanteil öfters sehr klein ist (GILDEMEISTER & HOFFMAN 1961 und GUENTHER 1949).

Quendelöl indischer Herkunft enthält nach HANDA u. Mitarbeiter 1957, 51,2 % Phenole, aber kein Thymol. Auch SINGH & RAO 1932 finden im indischen Öl etwa die gleiche Menge Phenole (hauptsächlich Carvacrol). Weiter finden sich im Öl p-Cymol (17 %), Terpene, Terpenalkohole und Sesquiterpene. Auch in Ölen italienischer Herkunft finden sich viel Phenole (LA BRUTO & CALVARANO 1959).

In Quendelölen japanischer Herkunft haben SHIMANO & NOMURA 1926 etwa 35 % Thymol gefunden, mit p-Cymol,  $\alpha$ -Pinen, Linalool und Borneol als Nebenbestandteilen.

Auf der Abteilung für Pharmakognosie der Universität Helsinki sind wir mit Forschungen beschäftigt, deren Ziel ein chemotaxonomisches Studium der Ostfennoskandischen Sippen von *Thymus serpyllum* (coll.) ist. Für diese Untersuchung ist *Thymus serpyllum*-Material aus verschiedenen Teilen Finn-

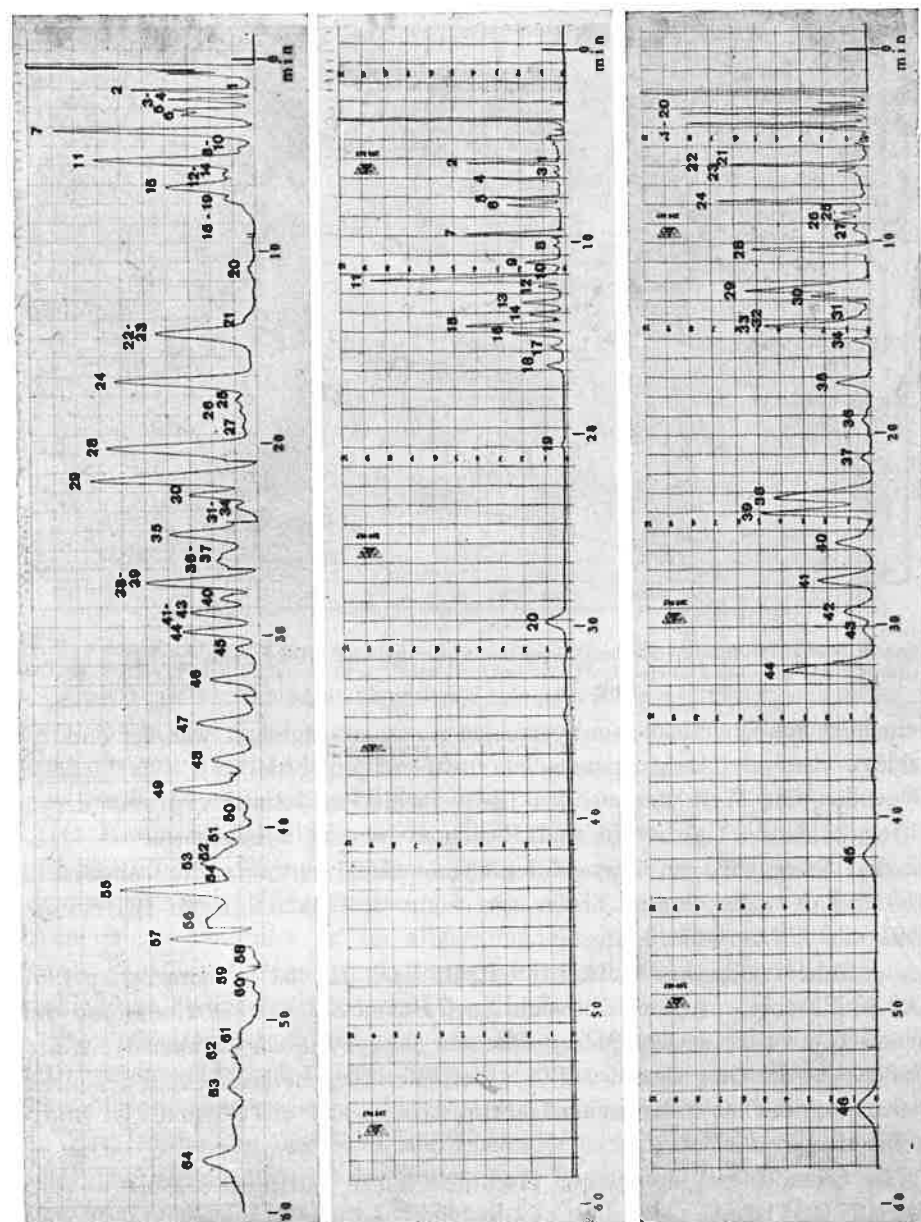


Abb. 3.

Abb. 4.

Abb. 5.

Abb. 3. Gaschromatogramm des flüchtigen Öles aus *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis*. Perkin Elmer 800 Gaschromatograph mit Flammen-Ionisationsdetektor. Säulenfüllung: 15 Teile Carbowax 1540 auf 85 Teile Chromosorb W, 80–100 Maschen. Säulenlänge 6 ft. Äusserer Durchmesser 1/8 in. Säulentemperatur: 65°C bis 9 min. Danach erhöht mit 3.3°C/min. bis 190°C. N<sub>2</sub>-Strömungsgeschwindigkeit 29 ml/min. Probemenge 0.3 µl.

lands eingesammelt worden. Bisher sind nur wenige Proben genauer untersucht worden, aber es scheint, dass die Quendelöle finnischer Herkunft ihrer Zusammensetzung nach von den vorher erwähnten beträchtlich abweichen. Vorläufig wird hier einiges über die Bestandteile der nördlich verbreiteten Sippe berichtet.

Das ätherische Öl von *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis* wurde aus frischem Pflanzenmaterial abdestilliert, das einige Kilometer nördlich von der Forschungsstation Kevo eingesammelt wurde. Die Destillation wurde an der genannten Forschungsstation ausgeführt wobei in folgender Weise verfahren wurde.

Das frische Pflanzenmaterial (etwa 25 g.), das die oberirdischen Teile der Pflanze umfasste, wurde in einem Becherglas mit Wasser unter Verwendung eines Ultra-Turrax Homogenisators zu einem dünnen Brei verrührt. Aus dem Brei wurde das Öl in üblicher Weise mit einem Karlsruher-Destillationsgerät während zwei Stunden abdestilliert und in 0,5 ml Pentan aufgenommen. Nach beendeter Destillation wurde die Pentanschicht abgeschieden, die Vorlage gut mit 1 ml Pentan durchgewaschen, das Pentan-Ölgemisch mit Natriumsulfat getrocknet und in einer zugeschmolzenen Glasampulle unter Stickstoff zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Zur gaschromatographischen Analyse wurde die Probe auf 50 µl eingeeengt, und davon wurden 0,3 µl in die Verdampfungskammer des Gaschromatographen eingespritzt. Zur Untersuchung wurde ein Gaschromatograph Perkin-Elmer Modell 800 benutzt, der mit einem Flammen-Ionisationsdetektor versehen war.

Die qualitativen Untersuchungen wurden auf Säulen mit verschiedenen stationären Phasen (Reoplex 400, Phenylsilikonöl DC 550, Silikongummi SE 30, Carbowax 1540) ausgeführt. Als Trägermaterial dienten Celite 545, 60–100 Maschen und Chromosorb W, 80–100 Maschen. Auch wurde eine Gelay-Säule mit Carbowax 1540 als stationäre Phase verwendet. Die Identifizierung der Komponenten wurde durch Einmischen von Reinsubstanzen in das Öl ausgeführt. Abb. 3 zeigt ein Chromatogramm des Öles auf Carbowax 1540 als stationäre Phase (15%) und Chromosorb W, 60–100 Maschen als Trägermaterial (85%). Das Öl ist zuerst bis 9 min. linear und danach mit Programmierung chromatographiert.

Die Verwendung der Gelay-Säule (Abb. 4 und 5) ermöglichte bei 66°C eine gute Trennung der ersten 20 Komponenten. Beim Berechnen der relativen Retentionsvolumina wurde hier Limonen als Vergleichssubstanz verwendet, während beim Chromatographieren bei 100°C Campher geeigneter war. Da der Flammen-Ionisationsdetektor keinen Luftgipfel gibt, wurden die Retentionsvolumina aus einem vorher bestimmten Methangipfel berechnet. Die Komponenten, deren Retentionsvolumina in Tabelle 1 nicht angegeben sind, erfordern höhere Temperatur, und schnellere Gasströmung, in mässiger Zeit eluiert zu werden, was aber ungünstig für die Gelay-Säule ist, weil die stationäre Phase hierbei ausfliesst.

Abb. 4. Gaschromatogramm des flüchtigen Öles aus *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis*. Perkin-Elmer 800 Gaschromatograph mit Flammen-Ionisationsdetektor. Säule: Gelay 150 ft × 0.02 in. Stationäre Phase: Carbowax 1540. Säulentemperatur 66°C. N<sub>2</sub>-Strömungsgeschwindigkeit 3 ml/min.

Abb. 5. Gaschromatogramm des flüchtigen Öles aus *Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis*. Perkin-Elmer 800 Gaschromatograph mit Flammen-Ionisationsdetektor. Säule: Gelay 150 ft × 0.02 in. Stationäre Phase: Carbowax 1540. Säulentemperatur 100°C. N<sub>2</sub>-Strömungsgeschwindigkeit 5 ml/min.

Die quantitative Zusammensetzung des Öles wurde durch Auswertung des Chromatogrammes (Abb. 3) berechnet. Da einige Komponenten in diesem jedoch nicht voneinander gut getrennt waren, wurden die Mengenverhältnisse dieser Komponenten aus den Kapillarchromatogrammen berechnet.

Tabelle 1

	%	Rv × 1000		%	Rv × 1000
1. Trieyelen .....	0.01	289	33. β-Caryophyllen .....	3.02	1475
2. α-Pinen .....	0.64	316	34. Terpinen-4-ol .....	0.26	1569
3. Fenchon .....	0.04	382	35. Kohlenwasserstoff ..	0.56	1840
4. Camphen .....	0.51	428	36. „ ..	0.16	2036
5. β-Pinen .....	0.66	560	37. Sauerstoffverbindung	0.21	2304
6. Sabinen .....	0.55	608	38. Kohlenwasserstoff ..	5.26	2545
7. Myrcen .....	5.82	802	39. Borneol u. α-Terpineol	4.34	2659
8. α-Terpinen .....	0.07	886	40. Kohlenwasserstoff ..	0.74	2840
9. Dipenten .....	0.47	1000	41. „ ..	1.23	3078
10. β-Phellandren .....	0.05	1064	42. „ ..	0.79	3282
11. Cineol .....	5.84	1119	43. „ ..	0.20	3395
12. Amylalkohol .....	0.29	1170	44. „ ..	2.42	3632
13. Ocimen .....	0.53	1231	45. Nerol .....	0.74	4817
14. γ-Terpinen .....	0.49	1355	46. Geraniol .....	1.83	6365
15. Kohlenwasserstoff ..	2.81	1434	47. Sauerstoffverbindung	0.61	
16. Sauerstoffverbindung	0.78	1495	48. „ ..	0.42	
17. p-Cymol .....	0.12	1592	49. „ ..	0.72	
18. Terpinolen .....	0.30	1719	50. „ ..	0.08	
19. Unbekannt .....	0.01	2270	51. „ ..	0.29	
20. „ .....	0.06	3489	52. Thymol .....	0.26	
21. „ .....	0.07	444	53. Eugenol .....	0.46	
22. „ .....	0.90	465	54. Carvacrol .....	0.25	
23. „ .....	0.05	504	55. Sauerstoffverbindung	1.16	
24. Sauerstoffverbindung	1.26	695	56. „ ..	0.25	
25. Kohlenwasserstoff ..	0.09	769	57. „ ..	3.83	
26. „ ..	0.08	815	58. „ ..	0.28	
27. „ ..	0.07	866	59. „ ..	0.21	
28. Campher .....	1.16	1000	60. „ ..	0.07	
29. Linalool .....	33.82	1229	61. „ ..	0.10	
30. Linalylacetat .....	10.35	1276	62. „ ..	0.18	
31. Bornylacetat .....	0.09	1396	63. „ ..	0.16	
32. Kohlenwasserstoff ..	0.29	1438	64. „ ..	0.42	

Von den erhaltenen Bestandteilen liessen sich bisher nur ein Teil identifizieren. Die Bestandteile sind in Tabelle 1 mit Nummern versehen, die auf die entsprechenden Gipfel der Chromatogramme hinweisen.

Aus der Tabelle ist zu sehen, dass Linalool den Hauptbestandteil des Öles bildet. Drei Viertel liegen frei vor, der Rest ist als Acetat gebunden. Der Kohlenwasserstoffanteil des Öles beträgt etwa 28 %. Hiervon kommen etwa 13 % auf Monoterpene, während Sesquiterpene u.a. höhere Kohlen-

wasserstoffe zu etwa 15 % vorliegen. Hauptbestandteil der Monoterpene ist das Myrcen. Von Phenolen liessen sich bisher Thymol, Eugenol und Carvacrol identifizieren, die aber alle nur in kleinen Mengen im Öl vorhanden sind. Weiter wurden im Öl Cineol (5,84 %), Borneol u. α-Terpineol (4,34 %) und Geraniol (1,83 %) gefunden.

Man sieht also, dass dieses Öl einen neuen Typus der Quendelöle darstellt, der weder zur Gruppe der thymol- bzw. carvacrolreichen noch zu der der p-cymolreichen gehört. Dieses Öl weicht auch wesentlich von dem der in Finnland häufig vorkommenden Unterart, *Thymus serpyllum* ssp. *angustifolius* ab. Im letztgenannten findet sich nämlich Mono- und Sesquiterpene als Hauptbestandteile.

*Thymus serpyllum* ssp. *tanaënsis* bildet ein schönes Beispiel einer Einheit, die morphologisch sehr schwierig von den nahestehenden Einheiten der Pflanze zu unterscheiden ist, von diesen aber im Chemismus ihrer flüchtigen Bestandteile durchaus verschieden ist.

## LITERATUR

- GILDEMEISTER, E. & HOFFMAN, F., 1961: Die ätherischen Öle, Bd. VII, Berlin.
- GRANGER, R., PASSET, J. & VERDIER, R., 1963: Diversité des essences de *Thymus vulgaris* L. — *La France et ses Parfums* 34, 225—230.
- GUENTHER, E., 1949: The essential oils. Bd. III, New York.
- HANDA, K. L., CHOPRA, I. C. & SOBTI, S. N., 1957: Aromatic Plant Resources of Jammu & Kashmir. — *Journ. Sci. Industr. Res.* 16 A, Suppl. 1—28.
- JALAS, J., 1947: Zur Systematik und Verbreitung der fennoskandischen Formen der Kollektivart *Thymus serpyllum* L., em. Fr. — *Acta Bot. Fenn.* 39, 1—92.
- LA BRUTO, G. & CALVARANO, M., 1959: Su alcune essenze da piante aromatiche siciliane. — *Ess. Deriv. Agrum.* 29, 182—194.
- NAVES, Y.-R., 1959: Analyse d'essences de thym par la chromatographie de partition vapeurs-liquide. — *La France et ses Parfums* 2, 23—27.
- RUNTI, C. & BRUNI, G., 1960: Applicazioni della cromatografia gassosa all'analisi di olii di timo. — *Boll. Chim. Farm.* 99, 435—447.
- SHIMANO, T. & NOMURA, S., 1952: Constituents of *Thymus serpyllum*. I. Constituents of the essential oil. — *Journ. Pharm. Soc. Japan.* 72, 1648—1649.
- SINGH, J. & RAO, B. S., 1932: Essential oil from leaves of *Thymus serpyllum*, Linn. — *Journ. Indian Inst. Sci.* 15, A: 78—83.
- TSCHIRCH, A., 1912: Handbuch der Pharmakognosie. Bd. 2, p. 1167, Leipzig.