

Aceites esenciales de tomillos ibéricos.
**IV. Contribución al estudio quimiotaxonómico
(Terpenoides) del género *Thymus* L. ***

ARTURO VELASCO NEGUERUELA **
y MARIA JOSE PEREZ ALONSO **

RESUMEN

Realizamos en este trabajo —cuarto de una serie dedicada a la composición química de los aceites esenciales del género *Thymus* L. que viven en la Península Ibérica— una revisión quimiotaxonómica de varias secciones de este género, utilizando, además de nuestros datos analíticos, otros bibliográficos.

ABSTRACT

This is the fourth part of a series of papers related with the chemical composition of iberian species of *Thymus* L. Vapor phase chromatographic patterns of several species are given. The taxonomic value of the terpenoids are also discussed.

INTRODUCCION

Los aceites esenciales de tomillos ibéricos han sido objeto de estudios muy diversos, sin embargo, aún reina cierta confusión en lo que a su composición química concierne. Esto es debido, en parte, a que el género *Thymus* L. es uno de los difíciles y complicados en su sistemática.

Por otra parte, toda contribución al conocimiento sistemático de los tomillos es de gran interés, pues contamos en nuestra Península

* Parte III en: *Anales Bromatol.*, XXXVI-2 (1984), 301-308.

** Departamento de Botánica, Facultad de Biología, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

con numerosos taxones endémicos que forman extensos matorrales, «tomillares», típicos del paisaje vegetal.

Por fortuna, con la moderna utilización de la cromatografía de gas líquido (CG) y el apoyo de la espectrofotometría de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nuclear (RMN H y RMN C-13), cada vez son más frecuentes en la bibliografía especializada trabajos más precisos sobre la composición química de los aceites esenciales (GARCÍA VALLEJO & AL., 1984; GARCÍA MARTÍN & GARCÍA VALLEJO, 1984; LAWRENCE, 1978; y VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1985 a, 1985 b y 1983).

Muchas de estas esencias tienen gran interés farmacéutico y bromatológico, mientras que otras son todavía desconocidas desde el punto de vista químico y terapéutico.

En este trabajo presentamos un estudio quimiosistemático, basándonos en la composición química de los aceites esenciales de tomillos que viven en la Península Ibérica, utilizando nuestros datos analíticos sobre diversas especies, además de los existentes en la bibliografía.

Aun cuando somos conscientes de que la revisión de JALAS (1972) no es muy ortodoxa, sobre todo en lo que concierne a tomillos ibéricos, la hemos elegido como base para la separación sistemática de los subgéneros y de las secciones. Para las especies hemos tenido en cuenta los trabajos de PAU (1929), VICIOSO (1974), HUGET DEL VILLAR (1934), WILLKOMM & LANGE (1870), RIVAS-MARTÍNEZ (1978), MORALES (1985) y GREUTER & RAUS (1985).

MATERIALES Y METODOS

Los tomillos estudiados por nosotros con anterioridad fueron diversas muestras de: *Thymus villosus* subsp. *lusitanicus* (PÉREZ-ALONSO & VELASCO NEGUERUELA, 1984), *Thymus lacitae* (VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1985 b), *Thymus orospedanus* (VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1985 b) y *Thymus zygis* subsp. *sylvestris* (VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1984).

En el presente trabajo, nuestros datos analíticos proceden de las siguientes muestras:

Thymus mastichina L.: Sierra de Gredos, Puerto de Mijares. Testigo Herbario de la Facultad de Biología de la Universidad Complutense, al que nos referiremos de ahora en adelante con las siglas MAC. Rendimiento en esencia: 3,65 ml. esencia/100 g. planta seca.

Thymus lotocephalus Ginés López & Morales: Portugal (Tavira), A. Velasco Negueruela.

Thymus antoninae Rouy & Coincy: Albacete, Sierra de Hellín. Testigo, aceite esencial procedente de material de herbario determinado por A. Velasco Negueruela.

Thymus membranaceus Boiss: Murcia, Totana. Testigo MAC.

Thymus funkii Cosson: Murcia, Puerto de Jumilla. Recogido y determinado por A. Molina. Albacete, Elche de la Sierra. MAC. Rendimiento 0,60 %. Albacete, Hellín. MAC. Rendimiento 0,71 %.

Thymus mumbyanus Boiss & Reuter subsp. *mastigophorus* (Lacaita) Greuter & Raus: Palencia, Alar del Rey. MAC. Rendimiento 0,65 %.

Thymus longiflorus Boiss: Sierra de Cázulas. MAC. Rendimiento 0,51 %.

Los métodos de investigación y las técnicas seguidas son las descritas con detalle en nuestros anteriores trabajos (VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, 1983 y 1984).

También hemos utilizado una columna cromatográfica de UCON LB550 X, de 2 m × 1/8 pulgada, a temperatura programada 95-180° C (2°/min.), y volumen de inyección 0,04 microlitros.

A excepción de *Thymus mastichina*, del que disponíamos de material abundante, el resto de las muestras de tomillos estudiados procedían únicamente de uno o dos pliegos de material de herbario.

RESULTADOS

En todos los tomillos que se comentan a continuación hemos tenido en cuenta, a la hora de definir los quimiotipos, las siguientes relaciones biogenéticas (CROTEAU, 1981):

Pirofosfato de prenilo como precursor que se cicla bien al catión *alfa*-terpenilo o al catión terpinen-4-ilo.

El catión terpinen-4-ilo origina el grupo de los tuyánicos.

El catión *alfa*-terpenilo origina los grupos pinánicos, bornánicos y caránicos.

El grupo del bornano puede originarse a partir del grupo pinano.

El grupo fenchano se origina del grupo pinano.

El grupo isocanfano se origina del grupo bornano.

Los p-mentánicos se originan a partir de los dos cationes ya mencionados.

Género *Thymus* L.

Subgénero *Coridothymus* (Reichemb. fil.) Borbás.

Thymus capitatus (L.) Hoffmanns. & Link [= *Thymbra capitata* (L.) Cav.]

El aceite esencial de *T. capitatus* (tomillo aceitunero, tomillo andaluz, tomillo carrasqueño), también conocido con el nombre poco afortunado de «aceite de orégano español», fue primeramente estudiado por DORRONSORO (1919), el cual indicó el elevado porcentaje de fenoles no cristalizables (carvacrol 55-67 %). FERNANDES COSTA & *al.* (1942), ABREU (1952) y FERNANDES COSTA (1975) dieron para este aceite esencial carvacrol (70-75 %), timol (5 %), *alfa*-pineno y *beta*-cariofileno. GUENTHER (1949) citó carvacrol (65-70 %), alcohol amílico y *alfa*-pineno.

SENDRA & CUÑAT (1980) hicieron un estudio de los componentes fenólicos de este aceite esencial. Los resultados más completos son los de MATEO & *al.* (1978) en especímenes de una población de *T. capitatus* procedente de Granada (Lanjarón), con la siguiente composición química:

MONOTERPENOS: tipo *acíclico* (mirceno 5,7 %, linalol 1,2 %, acetato de linalilo 1,2 %); tipo *p-mentano* (*alfa*-terpineol 0,4 %, limoneno 0,2 %, 1-8-cineol 0,3 %, *gamma*-terpineno 7,8 %, *p*-cimeno 9,5 %, carvacrol 61 %); tipo *tuyano* (sabineno trazas); tipo *pinano* (*alfa*-pineno 3,9 %, *beta*-pineno 0,1 %); tipo *isocanfano* (canfeno 0,2 %); tipo *bornano* (trazas).

SESQUITERPENOS: cariofileno (4,5 %) y *allo*-aromadendreno (trazas).

Por lo tanto, y siguiendo como en anteriores trabajos la terminología de TÉTÉNYI (1970), el tipo químico de esta sección está definido en la Península por la quimiovariedad:

gamma-terpineno, *p*-cimeno y carvacrol; quimioforma *gamma*-terpineol (7,8 %), *p*-cimeno (9,5 %) y carvacrol (61 %).

RAVID & PUTIEVSKY (1985) encontraron en especímenes de *T. capitatus* procedentes de Israel la quimiovariedad: *gamma*-terpineno, *p*-cimeno, y timol; quimioforma (19,4 %), (6 %) y (39,3 %)-carvacrol (12,7 %). Y la quimiovariedad *gamma*-terpineno, *p*-cimeno y carvacrol; quimioforma (14,7 %), (13,6 %), (34,8 %) y timol (8,1 %).

VICIOSO (1974) utilizó el carácter químico de acumulación de carvacrol para independizar el subgénero *Coridothymus* de *Thymus*, sin embargo, según los resultados comentados, es posible que se encuentren también en la Península quimiotipos con timol como componente fundamental de la esencia (más del 10 %).

Subgénero *Thymus* L.

Sección *Mastichina* (Miller) Benthams

Esta sección está formada por dos endemismos hispano-portugueses, *Thymus mastichina* L. y *Thymus tomentosus* Willd. (= *T. albicans* Hoffmanns. & Link). MORALES (1985) da una subespecie *doñyanae* que según este autor sería el *T. tomentosus* Willd.

T. mastichina (mejorana silvestre, tomillo blanco, almoraduz) es un tomillo cuyo aceite esencial ha sido objeto de diversos estudios químicos. DORRONSORO (1919) identificó los componentes siguientes: *alfa*-pineno (7-8 %), 1,8-cineol (58 %), linalol (20 %) y terpineol. Y en otras muestras, linalol (63-80 %) y 1,8-cineol (7-18 %). FRAZAO & al. (1971) identifica linalol (50-80 %); REVERTH MOLINA (1975), cineol (69 %); FERNANDES COSTA (1945), 1,8-cineol como fundamental acompañado de alcoholes y fenoles siempre minoritarios.

En una extensa y detallada monografía sobre la «mejorana de España», GARCÍA VALLEJO & al. (1984) definen tres quimiotipos: 1,8-cineol, linalol y 1,8-cineol + linalol.

En la tabla núm. 1 presentamos nuestros datos analíticos procedentes del aceite esencial obtenido a partir de especímenes de una población de *Thymus mastichina* de Avila (Sierra de Gredos, Puerto de Mijares), así como los de GAVIÑA & TORNER (1974), MATEO & al. (1978) y GARCÍA VALLEJO & al. (1984).

También figuran en la misma tabla los resultados de MORALES (1985), para especímenes de una población de *T. mastichina* de Cádiz (Zahara) y de dos poblaciones de *T. albicans* de Cádiz (Chiclana).

De los resultados expuestos, todo parece indicar que existen tres quimiotipos en *T. mastichina* y que *T. tomentosus* se comporta químicamente del mismo modo. La biosíntesis de terpenoides o bien se encamina a los acíclicos —quimiotipo linalol— o hacia los p-mentánicos —quimiotipo 1,8-cineol— o a los dos grupos —quimiotipo mixto, linalol + 1,8-cineol.

Las muestras estudiadas son las siguientes:

a = VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO. Gredos: Puerto de Mijares.

b = GAVIÑA & TORNER (1974). Guadalajara.

c = MATEO & al. (1978). Madrid: Collado Mediano.

d = MORALES (1985). Cádiz: Zahara.

e = MORALES (1985). Cádiz: Chiclana.

f = MORALES (1985). Cádiz: Chiclana.

g = C82GUIL [en GARCÍA VALLEJO & *al.* (1984), muestra colectiva de Guadalajara: Luzaga, 1982].

h = 182CUICW [en GARCÍA VALLEJO & *al.* (1984), muestra individual de Cuenca: Cañizares, 1982).

Si seguimos a TÉTÉNYI (1970), para *T. mastichina* podríamos definir una quimiovariedad linalol + 1,8-cineol (L/C) con diversas quimioformas:

(a): L/C 2,67/74,85; (b): L/C 82,5/5,5; (c): L/C 14,5/60,1;

(d): L/C 6,2/66,5; (g): L/C 1,3/81,3; (h): L/C 82,9/4,0.

Del mismo modo, cualquier muestra de la bibliografía podría referirse por su quimioforma correspondiente, así:

LAWRENCE (1980): L/C 11,4/54,1; 183CRÍA [en GARCÍA VALLEJO & *al.* (1984), muestra individual, Ciudad Real: Alhambra, 1983]; L/C 29,0/47,7; GARCÍA VALLEJO & *al.*, (1984): L/C 3,0/50,4; L/C 2,7/54; L/C 2,6/53.

Para *T. tomentosus*, la quimiovariedad linalol + 1,8-cineol (L/C) quimioformas: (e): L/C 51,5/32,9; (f): L/C 1,2/70,5.

Sección *Piperella* Willk.

Thymus piperella L.

La «pebrella o timó valenciano» es un tomillo endémico del este de España (región levantina). LUNA (1930) indicó un 42 % de fenoles (timol 14 %). ADZET & PASSET (1976) dieron timol, carvacrol y *p*-cimeno. MORALES (1985) estudió una población recogida en Valencia (Mascastre), dando la composición siguiente:

MONOTERPENOS: *acíclicos*, mirceno (0,6 %), linalol (3,3 %) y ac. linalilo (0,1 %); *p-mentánicos*, timol (0,2 %), carvacrol (11,5 %), *alfa*-terpineol (0,4 %), limoneno (0,7 %), 1,8-cineol (3,5 %), *gamma*-terpineno (6,3 %), *p*-cimeno (47,0 %), terpinen-4-ol (0,7 %) y ac. terpenilo (trazas); *isocanfánicos*, canfeno (1,8 %); *pinánicos alfa*-pineno (1,9 %), *beta*-pineno (0,4 %); *tuyánicos* sabineno (0,1 %); *bornánicos* borneol (3,5 %), alcanfor (0,3 %).

SESQUITERPENOS: cariofileno (4,5 %).

En esta sección, todo parece indicar la línea biogenética que conduce a los fenoles timol y carvacrol. Quimiovariedad: *gamma*-terpineol, *p*-cimeno y carvacrol. Quimioforma 6,3 %, 47 %, 11,5 %.

Sección *Micantes Velen*

Thymus caespititius Brot.

Este tomillo, repartido por Portugal, N.W. de España y Azores, fue estudiado por FERNANDES COSTA (1945) y (1975), indicando *alfa*-terpineol (65 %) y trazas de fenoles 60 % de alcoholes y 10 % de ésteres, además de *alfa*-terpineol, *alfa*-pineno y cadineno. SEOANE & al. (1977) citaron los sesquiterpenos *alfa*-cubebeno, *alfa*-muuroleno, *beta*-cubebeno y *delta*-cadineno. MORALES (1985) estudió una población procedente de Pontevedra (Villagarcía de Arosa), dando la composición siguiente:

MONOTERPENOS: *aciclicos* mirceno (0,6 %), linalol (1,7 %), *p*-mentánicos limoneno (0,1 %), *gamma*-terpineno (trazas), *p*-cimeno (24,5 %), terpinen-4-ol (0,7 %), timol (2,6 %), carvacrol (1,5 %) y *alfa*-terpineol (26,2 %); *isocanfánicos* canfeno (3,8 %); *bornánicos* alcanfor (0,6 %), y borneol (1,4 %); *pinánicos* *alfa*-pineno (2,7 %) y *beta*-pineno (0,3 %).

SESQUITERPENOS: cariofileno (0,2 %).

La sección se caracteriza químicamente, en espera de posteriores estudios, por la quimiovariedad *p*-cimeno + *alfa*-terpineol. Quimioforma 24,5 % y 26,2 %.

Sección *Pseudothymbra* Bentham

Los tomillos de esta sección son, además del endemismo portugués meridional (sector algarviense) *T. lotocephalus* Ginés López & Morales, los endemismos hispano portugueses (luso-extremadurenses) *T. villosus* L. subsp. *villosus* y *T. villosus* subsp. *lusitanicus* (Boiss.) Coutinho, y los endemismos hispanos *T. mumbyanus* Boiss. et Reuter subsp. *mastigophorus* (Lacaita) Greuter & Raus (castellano duriense septentrional), *T. longiflorus* Boiss., *T. membranaceus* Boiss., *T. funkii* Cosson y *T. antoninae* Rouy & Coincy (grupo basifilo del S.E. de España).

T. lotocephalus ha sido estudiado químicamente por FERNANDES COSTA (1975), dando cineol como componente mayoritario. Nuestros resul-

tados con una mínima muestra procedente de Portugal (Algarve), dan también como mayoritario al 1,8-cineol. Este tomillo necesita un estudio químico más completo.

- T. villosus* L. subsp. *villosus*, según los datos de FERNANDES COSTA (1975), su esencia contiene un 5 % de fenoles, 37 % de alcoholes y 28 % de ésteres, necesitando como el anterior de un estudio químico más completo.
- T. villosus* subsp. *lusitanicus*, ha sido estudiado con más detalle por VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO (1984) y por MORALES (1985). Los resultados los expresamos en la tabla núm. 2. Se pueden definir dos quimiovariedades:

1. quimiovariedad alcanfor + borneol
quimioformas: 36,97 % + 15,59 % y 30,2 % + 15,5 %.
2. quimiovariedad linalol, alcanfor y 1,8-cineol.
quimioformas: 12,83 %, 25,65 % y 14,74 %; 18,24 %, 14,18 % y 13,81 %.

Thymus longiflorus Boiss. (incl. *T. moroderi* Martínez).

De este tomillo tenemos, por una parte, los estudios de DORRONSORO (1919), (1,8-cineol 60 %, alcoholes 14 %), siguen los de REVERTH MOLINA (1975), (1,8-cineol 14 %, ac. linalilo 12 %) y los de FERNANDES COSTA (1945) y ADZET & al. (1977), que coinciden en el 1,8-cineol como componente fundamental de la esencia, acompañado de borneol y alcanfor. Los resultados más completos son los de VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO para este trabajo y los de MORALES (1985). Los presentamos en la tabla núm. 3.

Los especímenes de la población estudiada por MORALES (1985), procedente de Málaga: Competa, arrojan una composición química no muy usual, terpinen-4-ol como componente fundamental, acompañado de mirceno y *gamma*-terpineno. Nuestras muestras, como las de MORALES (1985) para Granada: Sierra de Cázulas, indican 1,8-cineol como componente fundamental acompañado de mirceno, borneol y alcanfor o de borneol y alcanfor únicamente.

Podríamos definir las siguientes quimiovariedades y quimioformas:

1. quimiovariedad: mirceno, *gamma*-terpineno y terpinen-4-ol.
quimioforma: 8,1 %, 9,6 % y 26,2 %.
2. quimiovariedad: 1,8-cineol, borneol y alcanfor.
quimioformas: 24,8 %, 10,6 %, 9 % y mirceno (9,4 %).
22,56 %, borneol (13 %) y alcanfor (34,6 %).

Thymus funkii, tomillo gipsófilo y endémico de la región murciana, fue estudiado por REVERTH MOLINA (1975), que señaló 1,8-cineol

(50 %). En la tabla núm. 4 presentamos los resultados más completos de VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO para este trabajo y los de MATEO & *al.* (1979) y MORALES (1985). Definimos una quimiovariedad: 1,8-cineol, borneol, alcanfor y canfeno.

Quimioformas (las letras se refieren a las muestras estudiadas y figuran al pie de la tabla núm. 4):

- (a): 46 %, 5 %, 7 % y 4,3 %. (b): 52 %, 7,2 %, 6,5 % y 3,5 %.
 (c): 20 %, 9,6 %, 11 % y 2,5 %. (d): 58 %, 1,9 %, 6,9 % y 3,8 %.
 (e): 48 %, 2,7 %, 11,2 % y 8,8 %. (f): 22,1 %, 11,4 %, 18,8 % y 0,4 %.

Thymus membranaceus Boiss. (Incl. *T. murcicus* Porta, y *T. pallens* Lacaíta).

Los datos que tenemos sobre la composición química del aceite esencial de este tomillo, son por una parte los de VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO para este trabajo, así como los de MORALES (1985) y MATEO & *al.* (1979).

Igual que en los anteriores tomillos de esta sección, el componente fundamental es siempre el 1,8-cineol. Hay, no obstante, un equilibrio entre los derivados del isocanfano, pinano y bornano. Definimos la quimiovariedad 1,8-cineol, borneol y alcanfor con las siguientes quimioformas (las letras se refieren a las muestras estudiadas y figuran al pie de la tabla núm. 5):

- (a): 1,8-cineol (35,9 %), borneol (5,4 %), alcanfor (17,8 %),
alfa-pineno (5 %), *beta*-pineno (5,1 %) y canfeno (9,2 %).
 (b): 1,8-cineol (55,1 %), alcanfor (17,8 %), *alfa*-pineno (3,9 %),
beta-pineno (2,8 %) y canfeno (7,5 %).
 (c): 1,8-cineol (62,4 %), alcanfor (2,8 %), *alfa*-pineno (6,8 %),
beta-pineno (3,9 %) y canfeno (1,7 %).
 (d): 1,8-cineol (27,35 %), borneol (10,37 %) y alcanfor (29,13 %).

Thymus antoninae Rouy & Coincy (incl. *T. portae* Freyn)

Es este tomillo un interesante endemismo de la Sierra de Hellín, descrito por algunos botánicos como híbrido entre *T. funkii* × *T. zygis* (RIVAS-MARTÍNEZ, 1978), y según Rouy establece el tránsito entre las secciones *Zygis* y *Pseudothymbra* y lo incluye en la sección *Anomalae* Rouy.

Los datos químicos apuntan que *T. antoninae* es una buena especie y parece muy improbable su pretendido origen hibridógeno, ya que se comporta como los anteriores tomillos de esta sección endémicos del S.E. de España, que forman como componente fundamental el 1,8-cineol.

Según REVERTH MOLINA (1975), el componente fundamental es el 1,8-cineol (44 %). Nosotros hemos analizado para este trabajo una pequeña muestra procedente de Hellín, encontrando:

MONOTERPENOS: *acíclicos*, *beta*-mirceno (0,06 %), ac. linalilo (0,04 %), *neo-allo*-ocimeno (0,08 %) y nerol (0,3 %); *p-mentánicos*, 1,8-cineol (38,31 %), *p*-cimeno (0,63 %), *gamma*-terpineno (0,06 %), terpinen-4-ol (0,95 %), timol (0,7 %) y carvacrol (1,7 %); *caránicos*, *delta*-3-careno (0,04 %); *bornánicos*, *nor*-borneol (0,03 %), alcanfor (17,5 %) y borneol (11 %); *isocanfánicos*, canfano (1,0 %); *tuyánicos*, *alfa*-tuyeno (0,03 %) y tuyona (0,6 %); *pinánicos*, *alfa*-pineno (0,3 %), *beta*-pineno (0,7 %), mirtenol (0,3 %); *fenchánicos*, fenchol (0,04 %).

SESQUITERPENOS: cedrol (1,6 %), óxido de cariofileno (1,5 %), humuleno (0,4 %), aromadendreno (0,4 %), longifoleno (0,15 %), longipineno (0,1 %). **OTROS:** aldehído isovalérico (0,01 %), 3-octanol (0,15 %) y 1-octen-3-ol (0,03 %).

Definimos la quimiovariedad 1,8-cineol, alcanfor y borneol con la quimioforma: 38,31 %, 17,5 % y 11,0 %.

Thymus mumbyanus subsp. *mastigophorus*, los datos analíticos del aceite esencial de este tomillo son, por una parte, los de VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ ALONSO para este trabajo y, por otra, los de MORALES (1985).

Muestra (a): Palencia, Alar del Rey.

MONOTERPENOS: *acíclicos*, mirceno (25,0 %) y linalol (4,2 %); *pinánicos*, *alfa*-pineno (8 %) y *beta*-pineno (3,5 %); *tuyánicos*, *alfa*-tuyeno (0,45 %); *p-mentánicos*, *p*-cimeno (0,35 %), 1,8-cineol (19,2 %), y *alfa*-terpineol (2,5 %); *bornánicos*, borneol (2,4 %) y alcanfor (3,0 %); *canfánicos*, canfeno (18,5 %).

SESQUITERPENOS: cariofileno (6,2 %), *allo*-aromadendreno (1,2 %), nerolidol (5,5 %).

Muestra (b): Palencia, Aguilar de Campoo.

MONOTERPENOS: *acíclicos*, mirceno (13,8 %), linalol (7,3 %) y ac. linalilo (1,3 %); *pinánicos*, *alfa*-pineno (5,8 %) y *beta*-pineno (1,6 %); *isocanfánicos*, canfeno (8,9 %); *p-mentánicos*, limoneno (0,1 %), 1,8-cineol (2,2 %), *gamma*-terpineno (trazas), *p*-cimeno (0,2 %), terpi-

nen-4-ol (0,5 %), *alfa*-terpineol (0,3 %), timol (1,1 %) y carvacrol (0,3 %); *tuyánicos*, sabineno (0,2 %); *bornánicos*, borneol (0,3 %) y alcanfor (0,5 %).

SESQUITERPENOS: cariofileno (14,2 %) y *allo*-aromadendreno (0,7 %).

De momento, y en espera de posteriores análisis de este tomillo, los resultados apuntarían hacia un quimiotipo mixto:

Quimiovariedad: mirceno, linalol, *alfa*-pineno, canfeno, y 1,8-cineol + cariofileno.

CONCLUSIONES

1. Se han discutido en este trabajo las composiciones químicas porcentuales de los aceites esenciales de diversas especies del género *Thymus* L.

2. Los quimiotipos a nivel infraespecífico se han definido teniendo en cuenta las relaciones biosintéticas entre los distintos compuestos y no únicamente basándose en los componentes fundamentales (más del 10 %).

3. Varios autores coinciden en que las funciones de los terpenoides en los vegetales son poco conocidas, pero sí podemos comentar, a modo de conclusión, la estrategia química de los tomillos ibéricos en las secciones estudiadas:

i) Subgénero *Coridothymus*.

T. capitatus, utiliza exclusivamente la ruta biogenética que conduce a los fenoles: timol y carvacrol. Por esta razón hemos elegido como tipo químico la quimiovariedad *gamma*-terpineno *p*-cimeno, timol o carvacrol, que es precisamente la ruta biosintética demostrada (CROTEAU, 1981), para tomillos de otras secciones como *T. vulgaris* y *T. zygis*, que utilizan la misma estrategia química pero que pueden cambiar ésta a tenor del nicho ecológico que ocupan, pudiendo variar totalmente el tipo químico.

T. capitatus, según los resultados de este trabajo, no parece modificar la ruta biogenética comentada, a excepción de la actividad enzimática de las hidrolasas (*p*-cimeno hidrolasas) que controlan la hidroxilación específica del *p*-cimeno a timol o carvacrol.

ii) Sección *Mastichina*.

En esta sección, *T. mastichina* y *T. tomentosus*, la actividad enzimática puede o no movilizar el «pool» de precursores acíclicos. Todo parece indicar, a partir de nuestros resultados, que las condiciones

ecológicas, según el nicho ecológico de cada tomillo, son las que, en alguna medida, regulan el proceso. VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO (1984) y TÉTÉNYI (1970), coinciden en que la humedad y la precipitación son dos factores que regulan la oxidación del pirofosfato de linalilo a 1,8-cineol. Los tomillos que viven en condiciones más xéricas activan esta oxidación, regulando así la presión osmótica en los estomas, evitando al máximo las pérdidas de agua por evapotranspiración. Cuando hay humedad abundante no necesitan recurrir a esta estrategia química y por lo tanto el linalol no se moviliza. Esto explicaría en parte la variación infraespecífica en la sección.

iii) En las secciones *Piperella* y *Micantes*, *T. piperella* utiliza la vía de los fenoles antes comentada, y *T. caespititius*, de momento, sólo forma *p*-cimeno y *alfa*-terpineol como componentes fundamentales.

iv) En *Pseudothymbra*, la línea biogenética más utilizada es la que conduce al 1,8-cineol. No obstante se observa un equilibrio entre los derivados canfánicos, bornánicos y pinánicos. Parece que la movilización del pirofosfato de linalilo a 1,8-cineol depende de las condiciones vitales impuestas por la xericidad del nicho ecológico particular de los tomillos de la sección.

Sin embargo, *T. mastigophorus* aclimatado a las condiciones duras en extremo del «páramo», produce muy poca esencia y el metabolismo químico en lo que respecta al aceite esencial es mixto.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración prestada por M.^a C. García Vallejo, del Departamento de Celulosa e Industrias de Extracción, en el análisis de una muestra de *T. antoninae* que presentaba algunos problemas de identificación de componentes de su aceite esencial.

BIBLIOGRAFIA

- ABREU, M. A. (1952): «Determinações analíticas na essência portuguesa de *Coridothymus capitatus*, contribuição para o estudo da essência desfenolada», *Not. Farm.*
- ADZET, T. & J. PASSET (1976): «Estudio quimiotaxonómico de *T. piperella* L.», *Colectânea Botánica*, 10 (1): 5-11.
- ADZET, T.; R. GRANGER, J. PASSET & R. SAN MARTÍN (1977): «Le Polymorphisme chimique dans le genre *Thymus*, sa signification taxonomique», *Biochemical Systematics & Ecology*, 5: 269-272.
- (1977 b): «Chimiotypes de *Thymus mastichina* L.», *Pl. méd. et phytothérapie*, 11 (4): 275-280.

- CROTEAU, R. (1981): «Biosynthesis of monoterpenes», In Porter, J. W., y S. L. Spurgeon, *Biosynthesis of isoprenoid compounds*, Nueva York.
- DORRONSORO, B. (1919): «Estudio químico de las esencias naturales españolas», *Mems. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. Madrid*, 29: 135-137.
- FERNANDES COSTA, A. & J. CARDOSO DO VALE (1942): «Essencia de *Coridothymus capitatus*», *Not. Farm.*
- FERNANDES COSTA, A. (1945): *Algumas essencias de Thymus L.*, Disertação de Doutoramento, Coimbra.
- (1975): *Elementos de flora aromática*, Junta de Inv. Cient. Ultramar, Lisboa.
- FRAZAO, S.; A. R. DOMINGUES & V. COSTA (1971): «Contribuição ao estudo do óleo essencial de *Thymus mastichina*», *Anal. Acad. Bras. Cienc.*, 44: 295-296.
- GAVIÑA, M. M. & O. J. TORNER (1974): *Contribución al estudio de los aceites esenciales españoles. II. Provincia de Guadalajara*, INIA, Madrid.
- GARCÍA MARTÍN, D. & M.ª C. GARCÍA VALLEJO (1984): «Evidencia química del origen no hibridógeno de *Thymus lacaitae* Pau (= *T. gypsicola* Riv. Mart.)», *Anal. Inst. Nac. Invest. Agrarias Serie Forestal*, 8: 221-229.
- GARCÍA VALLEJO, M.ª C.; D. GARCÍA MARTÍN & F. MUÑOZ (1984): «Avance de un estudio sobre las esencias de *Thymus mastichina* L. español (Mejorana de España)», *Anal. Inst. Nac. Invest. Agrarias, Serie Forestal*, 8: 202-218.
- GREUTER, W. & TH. RAUS (Eds.) (1985) In *Med-Checklist, Notulae 11. Willdenowia*, 15: 61-84.
- GUENTHER, E. (1949): *The Essential oils*, vol. III, Nueva York.
- HUGUET DEL VILLAR, E. (1934): «Quelques *Thymus* du Sud-Est Ibérique», *Cavanillesia*, 6: 104-125.
- JALAS, L. (1972): *Thymus L.* In T. G. Tutin & al. (Ed.), *Flora Europaea*, 3: 172-182, Cambridge.
- LUNA ARENAS, F. (1930): In R. Morales, *Taxonomía del género Thymus excluida la sección serphyllum (Miller) Bentham en la Península Ibérica*, Tesis Doctoral Inéd., Facultad de Biológicas, Universidad Complutense de Madrid.
- LAWRENCE, B. M. (1978): *A study of the monoterpene interrelationships in the genus Mentha with special reference to the origen of pulegone and menthofuran*, Tesis Doctoral, Universidad de Groningen, Holanda.
- (1980): «The existence of infraspecific differences in specific genera in the Labiatae family», VIII, *Congres International des Huiles Essentielles* (Cannes-Grasse), 118-131.
- MATEO, C.; M. P. MORERA, J. SANZ & A. HERNÁNDEZ (1978): «Estudio analítico de aceites esenciales procedentes de plantas españolas. I. Especies del género *Thymus L.*», *Riv. Ital. E.P.P.O.S.*, 60 (11): 621-627. *Ibidem*, 1979, 61 (3): 135.
- MORALES, R. (1985): *Taxonomía del género Thymus L. excluida la sección Serphyllum (Miller) Bentham en la Península Ibérica*, Tesis Doctoral Inéd., Facultad de Biología, Universidad Complutense de Madrid.
- PAU, C. (1929): «Introducción al estudio de los tomillos españoles», *Mem. Real Soc. Esp. Hist. Nat.*, 15: 65-71.
- PÉREZ-ALONSO, M.ª J. & A. VELASCO NEGUERUELA (1984): «Essential oil analysis of *Thymus villosus* subsp. *lusitanicus*», *Phytochemistry*, 23 (3): 581-582.
- RAVID, U. & E. PUTIEVSKY (1985): «Essential oils of Israeli wild species of Labiatae», In Svendsen, A. B. & J. J. C. Acheffer, *Essential oils and aromatic plants*, La Haya.
- REVERTH MOLINA, A. (1975): *Estudio comparativo de diferentes especies de Thymus L.*, Tesis doctoral, Univ. Granada, Granada.
- RIVAS-MARTÍNEZ, S. (1978): «De plantis hispaniae notulae systematicae, chorologicae et ecologicae», III, *Anal. Inst. Bot. Cavanilles*, 34 (2): 539-552.
- SENDRA, J. M. & CUÑAT, P. (1980): «Volatile phenolic constituent of spanish origanum (*C. capitatus*) essential oil», *Phytochemistry*, 19 (7): 1513-1517.

- SEOANE, E. & al. (1977): «*Thymus caespititius constituens*», *An. Quim.*, 73 (6): 917-919.
- TÉTÉNYI, P. (1970): *Infraspecific Chemical Taxa of Medicinal Plants*, Budapest.
- VELASCO NEGUERUELA, A. & M.^a J. PÉREZ-ALONSO (1983): «Estudio químico del aceite esencial de diversas *Satureja* Ibéricas», *Anales Jard. Bot. Madrid*, 40 (1): 107-118.
- (1985 a): «Aceites esenciales de tomillos ibéricos. I. Contribución al conocimiento del aceite esencial de *Thymus orospedanus* H. del Villar», *Anales Jard. Bot. Madrid*, 41 (2): 337-340.
- (1985 b): «Aceites esenciales de tomillos ibéricos. II. Contribución al conocimiento del aceite esencial de *Thymus lacaitae* Pau.», *Anales Jard. Bot. Madrid*, 42 (1): 159-163.
- (1984): «Aceites esenciales de tomillos ibéricos. III. Contribución al estudio de quimiotipos en el grupo *Thymus zygis* L.», *Anal. Bromatol.*, 36 (2): 301-308.
- VELASCO NEGUERUELA, A.; M. MATA RICO & M.^a J. PÉREZ-ALONSO (1983): «Composición química del aceite esencial de una población relicta de *Myrica gale* L. en España», *Anales Bromatol.*, 34 (2): 231-238.
- VICIOSO, C. (1974): «Contribución al conocimiento de los tomillos españoles», *Anales Inst. Nac. Invest. Agrar. Ser. Recursos Nat.*, 1: 11-63.
- WILLKOMM, H. & J. LANGE (1870): *Prodromus Florae Hispanicae*, 2: 399-408, Stuttgartiae.

TABLA NÚM. I

COMPOSICION QUIMICA PORCENTUAL DE LOS ACEITES ESENCIALES
DE *T. MASTICHINA* L. Y *T. TOMENTOSUS* WILLD.

	a	b	c	d	e	f	g	h
MONOTERPENOS								
<i>acíclicos</i>								
<i>beta</i> -mirreno	—	0,5	0,9	1,3	0,7	1,2	0,3	0,1
geraniol	—	t	—	—	—	—	0,1	—
linalol	2,67	82,5	14,5	6,2	51,5	1,2	1,3	82,9
ac. de geraniol	—	0,8	—	—	—	—	0,1	0,3
ac. de linalilo	—	0,4	1,0	—	0,4	0,4	0,1	0,8
<i>trans</i> -epoxi-linalol	—	0,8	—	—	—	—	0,2	1,1
<i>cis</i> -epoxi-linalol	—	0,8	—	—	—	—	0,1	0,7
<i>p</i> -mentánicos								
<i>p</i> -cimeno	t	0,9	3,4	t	0,1	0,2	0,8	—
timol	—	t	1,9	t	—	0,7	—	0,3
<i>gamma</i> -terpineno	0,33	t	0,6	0,2	0,3	0,7	0,5	1,6
<i>alfa</i> -felandreno	1,26	0,2	—	—	—	0,3	0,1	—
carvacrol	—	t	—	—	—	0,3	—	0,3
limoneno	—	—	2,4	0,1	0,2	0,3	1,2	t
1,8-cineol	—	—	60,1	66,5	32,9	70,5	81,3	4,0
limoneno + 1,8-cineol	74,85	5,5	—	—	—	—	—	—
<i>alfa</i> -terpineol	—	t	2,1	2,6	2,6	5,2	1,5	0,3
ac. de <i>alfa</i> -terpenilo	—	0,1	0,1	—	—	—	—	—
terpinoleno	—	0,1	0,1	—	—	—	0,1	0,1
terpinen-4-ol	—	—	—	0,9	0,6	1,6	0,3	0,2
<i>tuyánicos</i>								
<i>alfa</i> -tuyeno	0,1	t	—	—	—	—	0,2	—
sabineno	—	—	0,8	2,2	0,7	1,9	1,0	0,2
<i>pinánicos</i>								
<i>alfa</i> -pineno	0,51	0,5	2,6	3,3	1,9	3,8	2,0	0,2
<i>beta</i> -pineno	0,85	0,5	2,7	5,3	2,4	4,9	2,5	0,2
<i>caránicos</i>								
<i>delta</i> -3-careno	0,22	t	—	—	—	—	—	—
<i>isocanfánicos</i>								
canfeno	0,66	0,3	1,4	0,1	0,1	0,6	0,4	t
<i>bornánicos</i>								
alcanfor	—	4,2	0,9	—	—	—	0,3	—
borneol + ac. de bornilo	4,1	0,9	t	—	—	—	0,4	3,5
SESQUITERPÉNICOS								
cariofileno	0,25	—	1,3	t	0,6	0,6	—	—
<i>alo</i> -aromadendreno	—	—	0,9	—	—	2,0	—	—

t = trazas

TABLA NÚM. 2

COMPOSICION QUIMICA PORCENTUAL DEL ACEITE ESENCIAL DE *THYMUS VILLOSUS* L. SUBSP. *LUSITANICUS* (BOISS.) COUTINHO

	a	b	c	d
MONOTERPENOS				
<i>acíclicos</i>				
<i>beta</i> -mirceeno	0,18	0,41	2,57	0,1
linalol	1,66	0,74	0,32	—
citronelal	1,66	0,74	0,32	—
ac. de linalilo	—	7,81	0,48	—
<i>p</i> -mentánicos				
<i>alfa</i> -felandreno	0,34	0,03	0,26	—
<i>alfa</i> -terpineno	t	t	t	—
<i>alfa</i> -limoneno	t	t	t	—
1,8-cineol	1,86	14,74	13,81	0,1
<i>gamma</i> -terpineno	0,08	0,12	1,14	—
<i>alfa</i> -terpineol	0,36	2,66	7,11	2,1
terpinen-4-ol	2,24	2,25	1,84	3,3
<i>p</i> -cimeno	1,76	1,41	0,44	—
timol	3,23	0,80	1,94	t
<i>tuyánicos</i>				
<i>alfa</i> -tuyeno	0,21	0,19	0,24	—
<i>pinánicos</i>				
<i>alfa</i> -pineno	1,36	3,48	5,52	3,50
<i>beta</i> -pineno	0,46	1,03	2,32	0,3
<i>isocanfánicos</i>				
canfeno	7,64	4,41	5,75	6,4
<i>bornánicos</i>				
alcanfor	36,97	25,65	14,18	30,3
borneol	15,59	8,78	4,37	15,5
ac. de bornilo	t	t	0,44	t
SESQUITERPENOS				
cariofileno	0,43	t	0,93	1,9
humuleno	0,62	t	0,11	—
cadineno	—	4,36	7,96	—
nerolidol	2,95	—	—	—

(a) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO (1984), Toledo: Los Yébenes, Sierra del Rebollarejo. (b) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO (1984), Cáceres: Hospital del Obispo, Sierra de Guadalupe. (c) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO (1984), Ciudad Real: Piedrabuena, Sierra de Río Frío. (d) MORALES (1985), Toledo: Los Yébenes, Sierra del Rebollarejo.

t = trazas

TABLA NÚM. 3

COMPOSICION QUIMICA PORCENTUAL DEL ACEITE ESENCIAL
DE *THYMUS LONGIFLORUS* BOISS.

	a	b	c
MONOTERPENOS			
<i>acíclicos</i>			
<i>beta</i> -mirreno	8,1	9,4	t
linalol	1,1	0,2	—
ac. de linalilo	—	1,3	—
<i>p-mentánicos</i>			
limoneno	5,3	0,5	—
1,8-cineol	3,0	24,8	22,56
<i>gamma</i> -terpineno	9,6	1,2	0,1
<i>p</i> -cimeno	2,4	1,5	0,1 ²
terpinen-4-ol	26,2	4,8	6,6
<i>alfa</i> -terpineol	1,1	2,6	2,0
timol	—	0,1	0,2
carvacrol	—	—	0,6
<i>tuyánicos</i>			
sabineno	1,2	1,0	—
<i>pinánicos</i>			
<i>alfa</i> -pineno	5,4	5,9	0,12
<i>beta</i> -pineno	1,1	2,5	0,12
<i>isocanfánicos</i>			
canfeno	1,1	6,1	0,13
<i>bornánicos</i>			
borneol	1,8	10,6	13,0
alcanfor	1,6	9,0	34,6
SESQUITERPENOS			
cariofileno	1,0	0,4	0,28
<i>alo</i> -aromadendreno	—	—	—

(a) MORALES (1985), Málaga: Cómputa. (b) MORALES (1985), Granada: Sierra de Cázulas. (c) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, Granada: Sierra de Cázulas.

Nosotros, además de los componentes que se presentan en la tabla núm. 3, encontramos los siguientes: *delta*-3-careno (0,1 %), *alfa*-felandreno (0,19 %); 1-octen-3-ol (0,16 %), *nor*-borneol (0,76 %), tuyona (2,55 %), *neo*-allocimeno (0,14 %), fenchol (0,21 %), longipineno (0,58 %), mirtenol (1,10 %), nerol (1,14 %), longifoleno (0,23 %), ac. de geranilo (0,43 %), óxido de cariofileno (2,66 %) y cedrol (0,23 %).

t = trazas

TABLA NÚM. 4

COMPOSICION QUIMICA PORCENTUAL DEL ACEITE ESENCIAL
DE *THYMUS FUNKII* COSSON

	a	b	c	d	e	f
MONOTERPENOS						
<i>acíclicos</i>						
<i>beta</i> -mirreno	1,6	3,2	1,6	3,2	2,5	1,8
linalol	—	—	—	0,1	—	0,4
ac. de linalilo	—	—	—	0,9	1,4	—
<i>p-mentánicos</i>						
limoneno	—	—	—	0,8	1,0	0,1
1,8-cineol	46,0	52,0	20,0	58,0	48,0	22,1
<i>gamma</i> -terpineno	0,6	0,3	0,25	0,2	t	0,8
<i>p</i> -cimeno	—	—	—	0,1	t	0,8
terpinen-4-ol	0,7	0,4	0,35	—	—	1,7
<i>alfa</i> -terpineol	0,8	0,42	0,4	1,8	1,4	3,4
timol	0,1	0,1	0,1	t	1,4	t
carvacrol	0,1	0,1	0,1	t	3,6	t
<i>tuyánicos</i>						
sabineno	0,1	0,1	0,1	1,0	2,4	0,9
<i>pinánicos</i>						
<i>alfa</i> -pineno	1,8	2,0	1,6	4,1	5,1	0,9
<i>beta</i> -pineno	2,0	1,5	1,5	3,3	4,0	1,1
<i>isocanfánicos</i>						
canfeno	4,2	3,5	2,5	3,8	8,8	0,4
<i>bornánicos</i>						
borneol	5,0	7,2	9,6	1,9	2,7	11,4
alcanfor	7,0	6,5	11,0	6,9	11,2	18,8
SESQUITERPENOS						
cariofileno	—	—	—	1,5	1,2	2,6
<i>ato</i> -aromadendreno	—	—	—	0,2	0,7	0,6

(a) A. MOLINA, Murcia: Puerto de Jumilla. (b) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, Albacete: Hellín. (c) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, Albacete: Elche de la Sierra. (d) MORALES (1985), Albacete: Hellín. (e) MORALES (1985), Albacete: entre Tobarra y Hellín. (f) MORALES (1985), Albacete: Hellín.

t = trazas

TABLA NÚM. 5

COMPOSICION QUIMICA PORCENTUAL DEL ACEITE ESENCIAL
DE *THYMUS MEMBRANACEUS* BOISS.

	a	b	c	d
MONOTERPENOS				
<i>Acíclicos</i>				
<i>beta</i> -mirreno	5,7	0,6	6,4	0,12
linalol	0,6	0,4	0,5	—
ac. de linalilo	1,3	1,5	—	—
<i>p</i> -mentánicos				
limoneno	3	0,3	0,2	—
1,8-cineol	35,9	55,1	62,4	27,35
<i>gamma</i> -terpineno	0,2	t	0,4	t
<i>p</i> -cimeno	0,3	1,0	0,3	0,8
terpinen-4-ol	—	—	1,3	1,6
<i>alfa</i> -terpineol	0,9	—	2,0	2,0
timol	1,4	—	—	1,18
carvacrol	0,2	t	—	1,46
<i>tuyánicos</i>				
sabineno	3,5	2,4	1,5	0,1
<i>pinánicos</i>				
<i>alfa</i> -pineno	5,0	3,9	6,8	0,16
<i>beta</i> -pineno	5,1	2,8	3,9	0,5
<i>isocanfánicos</i>				
canfeno	9,2	7,5	1,7	0,63
<i>bornánicos</i>				
borneol	5,4	t	0,7	10,37
alcanfor	17,8	17,8	2,8	29,13
SESQUITERPENOS				
Cariofileno	0,7	t	0,20	0,24
Alloaromadendreno	0,4	1,6	0,4	—

(a) MORALES (1985), Murcia: Cieza. (b) MORALES (1985), Murcia: Entre Mazarón y Aguilas. (c) MORALES (1985), Almería: Sierra de Gádor. (d) VELASCO NEGUERUELA & PÉREZ-ALONSO, Murcia: Totana.

Nosotros hemos identificado en la muestra (d), además de los que figuran en la tabla núm. 5, los siguientes: isovaleraldehído (0,04 %), *alfa*-tuyeno (0,02 %), *delta*-3-careno (0,04 %), 3-octanol (0,06 %), 1-octen-3-ol (0,04 %), *nor*-borneol (0,12 %), tuyona (0,26 %), fenchol (0,06 %), nerol (0,37 %), mirtanol (0,47 %), humuleno (0,34 %), óxido de cariofileno (2,44 %).

t = trazas