

Notiz über das Monardaöl;  
von *A. E. Arppe* aus Finnland.

---

Aufgefordert von Hrn. Prof. Wöhler, die Zusammensetzung und Eigenschaften des ätherischen Oels von *Monarda punctata* (Horse-Mint) einer zur Familie der Labiaten gehörenden amerikanischen Pflanze, näher zu studiren, habe ich eine Untersuchung darüber vorgenommen, die zwar, wegen unzureichender Menge an Material, unvollendet bleiben mußte, deren Resultate aber doch wohl, als ein Beitrag zur Geschichte der ätherischen Oele, einige Beachtung verdienen mögen. Ich theile sie daher um so mehr mit, als dieses Oel nur selten in Europa vorzukommen scheint und bis jetzt, so viel ich weiß, noch nicht untersucht worden ist \*).

Aus dem Oel, welches ich erhielt, war schon das Stearopten von dem Elaeopten getrennt, so dafs ich nichts über das ursprüngliche rohe Oel anzuführen habe und den flüssigen und festen Bestandtheil nur beide für sich beschreiben kann.

*Elaeopten.* Es bildet eine gelbrothe, nach Thymian riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation mit Wasser hellgelb übergeht. Dieses gereinigte und von Wasser befreite Oel kocht bei 224° und wird dabei etwas dunkler. Da wohl nicht anzunehmen ist, dafs dieses Oel, dessen Kochpunkt dem des Stearoptens so nahe liegt, von letzterem vollkommen frei erhalten worden sey, so kann man auch von den Analysen keinen sicheren Aufschluß über seine Zusammensetzung erwarten.

Bei einer Verbrennung erhielt ich aus 198,5 Milligr. Oel 629 Kohlensäure und 176 Wasser, welches entspricht :

---

\*) Ich verdanke dieses Oel und das daraus abgesetzte Stearopten der Güte des Hrn. Toel in Bremen. W.

C	86,41
H	9,85
O	3,74.

An der Luft, oder mit sauerstoffreichen Körpern in Berührung gebracht, verharzt es sich sehr leicht, indem es braun und dickflüssig wird und bei der Analyse eine bedeutende Abnahme des Kohlenstoffgehalts anzeigt.

*Stearopten.* Sowie ich es erhielt, bildete es grofse, von anhängendem flüssigem Oel gelblich gefärbte Krystallstücke, deren Geruch auffallende Aehnlichkeit mit dem des Thymians hat. Durch Pressen zwischen Fließpapier kann es ganz farblos, und durch Destillation für sich oder mit Wasser vollkommen rein erhalten werden.

Wird es für sich der Destillation unterworfen, so erstarrt der in die Vorlage übergegangene Theil augenblicklich und bildet sehr deutliche, ausgezeichnet glänzende Krystalle, welche den erwähnten Geruch beibehalten haben und brennend scharf schmecken. Bei der Destillation hinterbleibt eine braune harzige, in Alkohol lösliche Masse in unbeträchtlicher Menge zurück.

Destillirt man die erhaltenen Krystalle mit Wasser, so schmelzen sie zu einem Oel, scheinen sich aber zu verändern, indem während des Kochens dieses auf dem Wasser schwimmende Oel etwas bräunlich wird; indess geht dieses vollständig über, und das zurückbleibende ganz geruchlose Wasser hat nur einen schwachen Stich in's Bräunliche. Das Destillat fließt als ein farbloses Oel auf dem Wasser und zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in seinem flüssigen Zustande sehr lange zu erhalten, aber bei Berührung mit einem harten Körper zu erstarren. Das Erstarren fängt an dem Berührungspunkte sogleich an und verbreitet sich rasch über die ganze ölige Fläche. Hierbei bilden sich meistentheils grofse regelmäßige Krystallblätter, während auch einige Tropfen in kleine kugelähnliche Gestalten übergehen. Die so hervorgebrachten Krystalle oder Kugeln zeichnen sich

durch ihre Undurchsichtigkeit und ihr verwittertes Aussehen von den durch Destillation des Stearoptens für sich entstandenen aus, um sie wieder durchsichtig und glänzend zu haben, braucht man sie nur zu schmelzen und erstarren zu lassen. Beim Schmelzen geschieht es aber oft, daß das Stearopten in den nicht krystallisirenden Zustand übergeht, ohne daß ich genauer angeben kann, welche Umstände eigentlich dieses sonderbare Verhalten hervorrufen. Wird dieses flüssige Stearopten mit einem harten Körper berührt, so fängt die Krystallbildung wieder an und die gebildeten Krystalle sind meistens undurchsichtig. Gewöhnlich aber muß es sich in seinem flüssigen Zustande einige Zeit befunden haben, ehe es durch dieses Mittel zum Anschiefen gebracht werden kann.

Diesen Uebergang aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand und von diesem in jenen zurück, beobachtet man am deutlichsten, wenn man nur kleine Mengen schmilzt; bei etwas größeren Quantitäten dagegen pflegt das geschmolzene Stearopten schon beim Erkalten zu krystallisiren.

Die Krystalle, wie sie auch entstanden seyn mögen, bilden dünne rhombische Tafeln, deren Winkel  $82^{\circ}30'$  und  $97^{\circ}30'$  betragen. Wiewohl ich keine andere Combination von Flächen habe beobachten können, so scheint mir doch, daß sie das orthorhombische Octaëder zur Grundform haben, mit dessen Grundkanten auch der sehr deutlich ausgebildete Blätterdurchgang parallel läuft.

Nach den eben erwähnten Verhältnissen zu schließsen scheint es, als könnte dieser Körper, wie so viele andere, in zwei von der Wärme unabhängigen Aggregatzuständen bestehen. Da aber, wie folgende Versuche zeigen, beim Starrwerden desselben immer eine bedeutende Quantität Wärme frei wird, bin ich geneigt zu glauben, daß die zwei Modificationen in irgend einer Beziehung zu der größeren oder geringeren Leichtigkeit, womit die latente Wärme entweichen kann, stehen möchten.

Das Stearopten schmilzt nämlich bei  $48^{\circ}$  und erstarrt bei  $38^{\circ}$ , erhitzt bis zu  $70^{\circ}$ , erstarrt es erst bei  $34^{\circ}$ , worauf das Thermometer wieder bis  $38^{\circ}$  steigt. Erhitzt bis  $105^{\circ}$  erstarrt es bei  $33^{\circ}$  und das Thermometer steigt darauf wieder bis  $37^{\circ}$ ; erhitzt bis  $140^{\circ}$ , erstarrt es bei  $31\frac{1}{3}^{\circ}$  und das Thermometer steigt bis  $35\frac{1}{3}$ ; erhitzt endlich bis  $170^{\circ}$ , erstarrt es erst bei  $27^{\circ}$  und das Thermometer steigt bis  $35^{\circ}$ . Der Kochpunkt, für welchen ich den Erstarrungspunkt nicht beobachtet habe, liegt bei  $220^{\circ}$ . Diese Zahlenzeigen, dafs der Erstarrungspunkt sinkt, wenn der Erhitzungspunkt steigt, und dafs die freiwerdende Wärme bis  $135^{\circ}$  nur  $4^{\circ}$ , bei  $170^{\circ}$  aber schon  $8^{\circ}$  beträgt. Bei dieser Temperatur, wo mehr Wärme frei wird, ist ihre Tension gröfser und ihr Entweichen leichter, welches eine gröfsere Krystallisirbarkeit verursacht und zur Folge haben mufs, dafs das Stearopten, wenn es für sich destillirt, und also bis  $220^{\circ}$  erhitzt wird, sich nicht in der flüssigen Modification erhalten kann, für deren Bildung dagegen bei der Destillation mit Wasser alle Bedingungen gegeben sind. Dafs aber auch dieses Gleichgewicht des Verbindungsbestrebens der Wärme und des flüssigen Körpers durch Berühren mit einem fremden Körper gestört werde, kann man sich wohl vorstellen.

Was die übrigen Eigenschaften dieses Stearoptens betrifft, so habe ich nur zu erwähnen, dafs es in Aether und besonders in Alkohol leicht löslich ist und sich aus beiden Lösungen bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen absetzt.

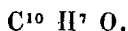
Zu den Elementaranalysen, welche durch Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas ausgeführt wurden, war die Substanz durch zweimaliges Umdestilliren für sich gereinigt:

I.	347	Milligr.	gaben	1015	Kohlensäure	und	289	Wasser
II.	325	„	„	925	„	„	278	„
III.	301	„	„	883	„	„	258	„

Demnach hat man in 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	79,77	79,88	80,00
Wasserstoff	9,25	9,50	9,52
Sauerstoff	10,98	10,62	10,48.

Die einfachste empirische Formel, die sich aus diesen Zahlen entwickeln läßt, ist :



welche in einer großen Reihe flüchtiger Oele ein sehr natürliches Glied bildet, da es nur im Wasserstoffgehalt von den übrigen Gliedern abweicht. Die nach dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung wäre :

Kohlenstoff	80,00
Wasserstoff	9,33
Sauerstoff	10,67.

Betrachtet man dieses Stearopten als ein Oxyd =  $C^{10} H^7 + O$ , so stellt sich zwischen seiner Zusammensetzung und der des Elaeoptens, woraus es sich abgeschieden hat, die Relation heraus, daß man in dem Elaeopten 3 Atom desselben Radicals, verbunden mit 1 At. Sauerstoff, annehmen kann =  $3 C^{10} H^7 + O$ , womit die gefundene procentische Zusammensetzung ziemlich gut übereinstimmt.

Um das Atomgewicht des Stearoptens zu bestimmen, habe ich eine Verbindung mit Salzsäure hervorzubringen gesucht. Leitet man trocknes Salzsäuregas über das feste Stearopten, so wird es sehr rasch braun und nach dem Entfernen der überschüssigen Säure sehr schön purpurfarben. Die Wirkung ist die nämliche, ob man die Masse erwärmt oder bis zum Kochen erhitzt; nach dem Erkalten schießt sie in dunkel purpurfarbenen Krystallen an, die aber zum allergrößten Theil aus unverändertem Stearopten bestehen, wie schon voraus zu erschen ist, daß die ganze Gewichtszunahme nur 2 — 3 pC. ausmacht. Destillirt man in einer kleinen Retorte die gefärbten Krystalle, so geht erst das Stearopten ganz farblos über; aber auch die rothe Verbindung

läßt sich unversehrt verflüchtigen. Von kaustischem Alkali wird die rothe Farbe in Blau, und beim Erwärmen in Smaragdgrün umgewandelt, welche Farben beim Zutritt der Luft allmählig wieder in Roth übergehen.

Mit Baryhydratlösung behandelt, giebt die rothe Masse eine schön blaue Auflösung. Wird in diese Kohlensäure geleitet, so wird die Baryterde niedergeschlagen, indem zugleich die färbende Substanz mitniederfällt und den Niederschlag blau färbt, welche Farbe aber, vorzüglich an der Oberfläche nachher wieder roth wird. Zuletzt ist der ganze Niederschlag hellroth und die Flüssigkeit farblos. Aus der rothen Barytverbindung kann der färbende Stoff mit Alkohol ausgezogen und durch Verdunstung des Alkohols als eine dunkelviolette amorphe Masse in fester Form erhalten werden. Er verflüchtigt sich beim Erhitzen mit rothem Gas, ähnlich wie Indigblau und kann überdestillirt werden. Er enthält Chlor.

Diese Erscheinungen, welche weiter zu verfolgen von Interesse gewesen wäre, konnten bei den geringen Quantitäten des Materials, die mir zu Gebote standen, nicht genügend erörtert werden. Nach einigen Versuchen glaube ich mich aber berechtigt zu schließeln, dafs der Theil des Stearoptens, welcher die gefärbte Verbindung giebt, keine fremde Beimengung ist, sondern dafs vorzugsweise das Stearopten in dem nicht krystallisirten Zustande die Eigenschaft hat, mit Salzsäure eine purpurfarbene Verbindung hervorzubringen, was freilich erst durch genauere Versuche bewiesen werden mufs, sowie es auch von Interesse seyn wird, den Zusammenhang auszumitteln, der zwischen dieser Reaction des Monardaöls und der ähnlichen des ihm nahe verwandten Pfeffermünzöls bestehen mag.

---