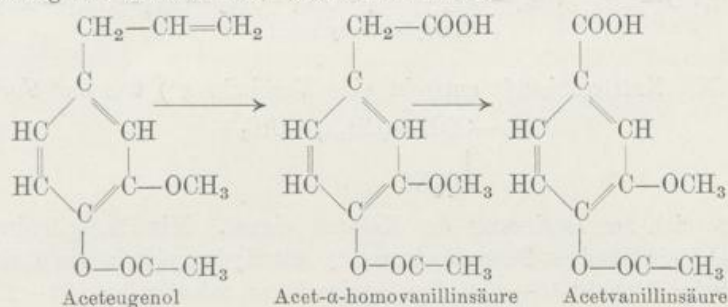


Vanillinsäure entsteht durch Oxydation des Vanillins und des Coniferins, sowie durch Oxydation des Aceteugenols und nachträgliche Spaltung der entstandenen Acetvanillinsäure:



Herba Rutae.

Ruta graveolens L. — Rutaceae — Rutoideae — Ruteae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält¹⁾: Methyl-n-nonylketon, Methyl-n-Heptylketon²⁾, Methylanthranilsäuremethylester, Salicylsäure³⁾], Rutin⁴⁾.

— Methyl-n-Nonylketon⁵⁾, C₁₁H₂₂O, ist ein farbloses, zitronenähnlich riechendes Öl, welches bei 225—226° siedet und bei + 6° erstarrt.

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1901, II 47. Thoms, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 3. Mannich, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 12 (1902) 267; B. 35 (1902) 2144. Houben, B. 35 (1902) 3587.

²⁾ Methyl-n-Heptylketon ist namentlich in algerischem Ruta-Öl gefunden worden. (Soden und Henle, Pharm. Zeitung 46 (1901) 1026. Schimmel & Cie. Ber. 1902, I, 52.)

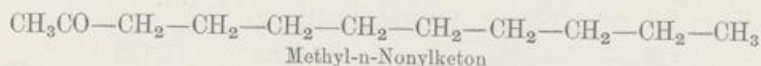
Als Bestandteile eines algerischen Rautenöles fanden Power und Lees (Journ. of the chem. Soc. 81 (1902) 1585) Methyl-n-Heptylketon, Methyl-n-Nonylketon, Methyl-n-Heptylkarbinol (CH₃(CH₂)₆CHOHCH₃), Methyl-n-Nonylkarbinol (CH₃(CH₂)₈CHOHCH₃), ein blaues Öl, Essigsäure, eine basische chinolinartig riechende Substanz, eine Mischung freier Fettsäuren, Salicylsäuremethylester, einen Ester der Valeriansäure, Pinen, l-Limonen, Cineol. Nach Untersuchungen von Williams (A. 107 (1858) 374) soll im Rautenöl eine sehr geringe Menge Laurinaldehyd, C₁₂H₂₄O, enthalten sein.

³⁾ Die Salicylsäure stammt wahrscheinlich aus ursprünglich vorhandenem Methylsalicylat.

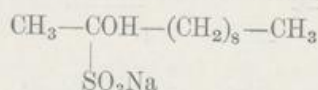
⁴⁾ Außer diesen Bestandteilen wurde von Zwenger und Dronke (Arch. d. Pharm. 1842, 166) eine cumarinähnliche Verbindung beobachtet. Das in der Gartenraute vermutete Alkaloid ist wahrscheinlich Cholin. (Waliaschko, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 225.

⁵⁾ Mährl, Trommsd. Journ. d. Pharm. 20, II (1811) 29. Will, A. 35 (1840) 235. Cahours, Compt. rend. 26 (1848) 262. Houben, B. 35 (1902) 3587.

Das spezifische Gewicht beträgt 0,8295 (17,5°). Die Konstitution entspricht der Formel:

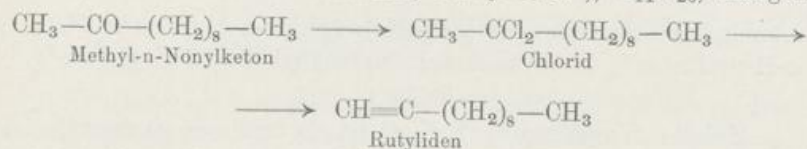


Mit Natriumbisulfit entsteht eine Verbindung¹⁾ von der Formel



welche sich zur Isolierung des Ketones eignet. Mit Phenylhydrazin entsteht ein flüssiges Phenylhydrazon²⁾, mit Hydroxylamin ein Oxim³⁾ vom Schmelzpunkt 46—47°. Das Semicarbazon schmilzt bei 123—124°.

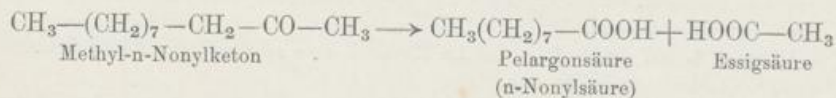
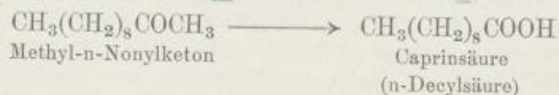
Durch Phosphorpentachlorid wird Methyl-n-Nonylketon in ein Chlorid übergeführt, das, in alkoholischer Lösung mit Kali im Rohre erhitzt, in einen Kohlenwasserstoff, Rutylden⁴⁾, C₁₁H₂₀, übergeht:



Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht n-Undecylalkohol:



Oxydation mit alkalischer Bromlösung liefert Caprinsäure, mit Chromsäure entstehen Pelargonsäure und Essigsäure:



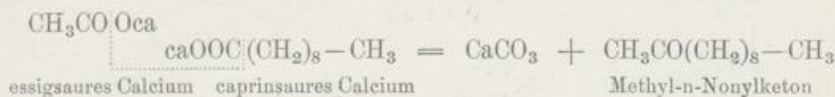
¹⁾ Williams, Gazzetta chimic. italian. 1858, 159; A. 107 (1858) 374, Wagner, Journ. f. prakt. Ch. [1] 46 (1849) 155; [1] 52 (1851) 48.

²⁾ Grimaldi, Gazzetta chim. italian. 20, 96.

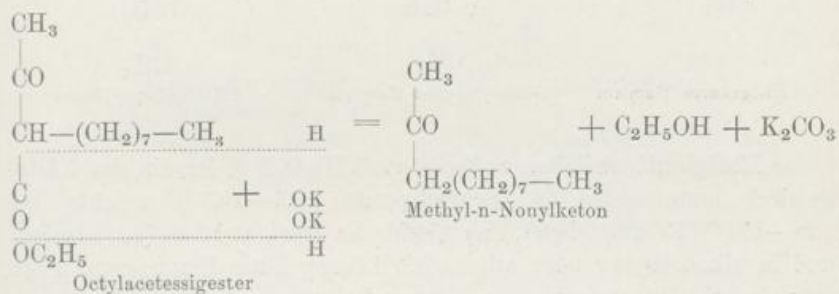
³⁾ Carette, Journ. d. Pharm. et de Chim. [VI] 10, 255; 13, 412, Jahresb. d. Ch. 1901, 825.

⁴⁾ Bruylants, B. 8 (1875) 412. Giesecke, Zeitsch. f. Chem. 1870, 431.

Synthetisch ist Methyl-n-Nonylketon darstellbar durch Destillation von essigsäurem und caprinsäurem Kalk¹⁾,

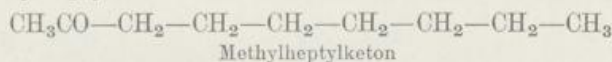


oder durch Spaltung des Octylacetessigesters mit Kalihydrat²⁾:



— *Methyl-n-Heptylketon*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 194—196° siedet und bei —19° erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,831 (20°).

Methylheptylketon



bildet mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung, mit Semicarbazid ein bei 118—119° schmelzendes Semicarbazon, mit Hydroxylamin ein flüssiges Oxim.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Methylheptylkarbinol, durch Oxydation mit alkalischer Bromlösung n-Caprylsäure:



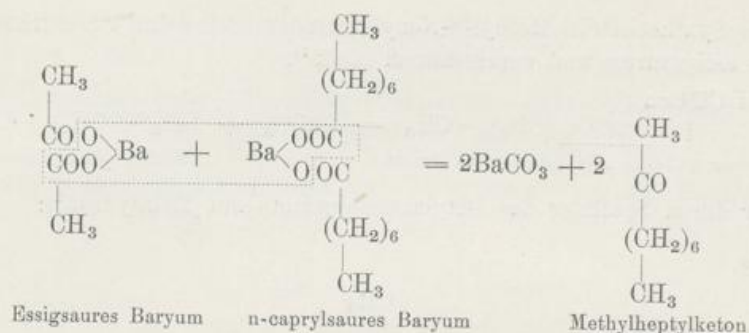
Synthetisch ist Methyl-n-Heptylketon dargestellt worden³⁾ durch Destillation molekularer Mengen von n-caprylsäurem und essigsäurem Baryum:

¹⁾ Gorup-Besanez und Grimm, B. 3 (1870) 518; A. 157 (1871) 275.

²⁾ Guthzeit, A. 204 (1880) 4.

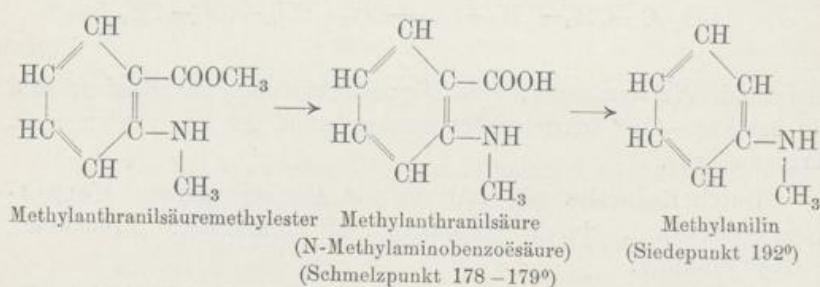
Octylacetessigester entsteht durch Einwirkung von Octyljodid auf Natriumacetessigester.

³⁾ Thoms, Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 18.



Methylantranilsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}^1$, ist ein, im Kältemisch erstarrendes Öl (Schmelzpunkt $18,5-19,5^\circ$) welches bei $130-131^\circ$ (13 mm) siedet, das spezifische Gewicht 1,120 (15°) besitzt und in alkoholischer oder ätherischer Lösung blaue Fluoreszenz zeigt. Der Geruch des unverdünnten Esters ist unangenehm, verdünnt erinnert der Geruch an Orangenblüten.

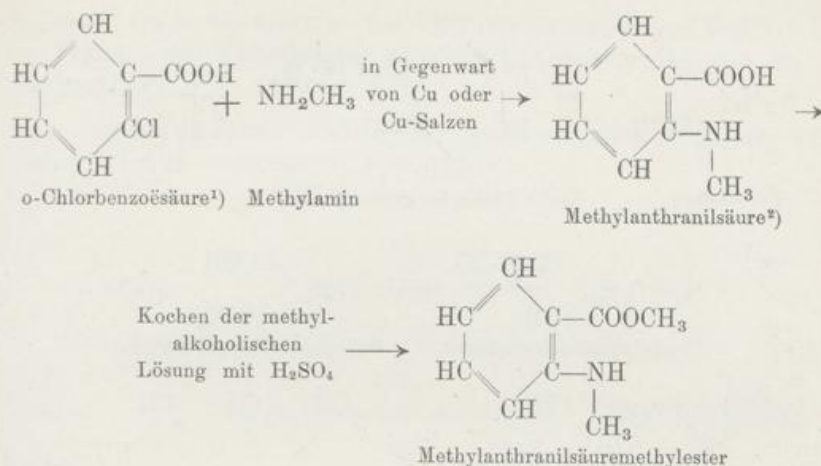
Durch Verseifen des Esters entsteht Methylantranilsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Kohlensäure abspaltet und in Methylanilin übergeht:



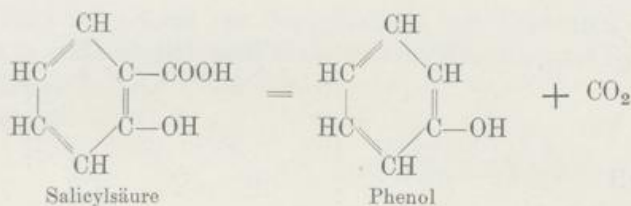
Synthetisch entsteht Methylantranilsäuremethylester nach folgenden Reaktionen²⁾:

¹⁾ Methylantranilsäuremethylester ist in größerer Menge im Mandarinblättröl (*Citrus madurensis*) enthalten. (Charabot, Compt. rend. **135**, 580, **137** (1902) 85. Charabot und Laloue, Compt. rend. **137** (1903) 996. Walbaum, Journ. f. prakt. Ch. [2] **62** (1900) 135. Schimmel & Cie., Ber. **1900**, II, 28; **1903**, I, 125.)

²⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., Chem. Centralbl. **1903**, II, 1099.



— *Salicylsäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ³⁾ (o-Oxybenzoesäure), kristallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche bei 156—157° schmelzen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimierbar und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim raschen Erhitzen zerfällt Salicylsäure zum Teil in Phenol und Kohlensäure ⁴⁾:



Beim längeren Erhitzen auf 200—220° geht sie zum größten Teil in *Salol* über, aus dem beim weiteren Erhitzen *Xanthon* entsteht ⁵⁾:

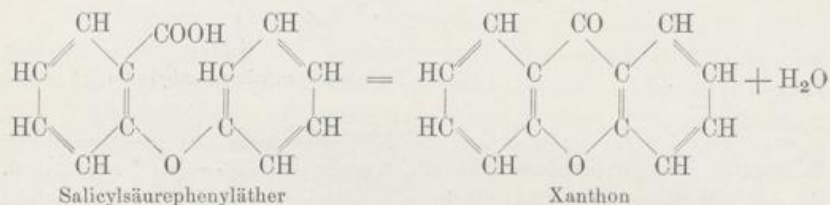
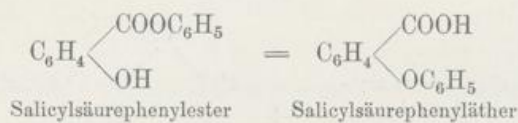
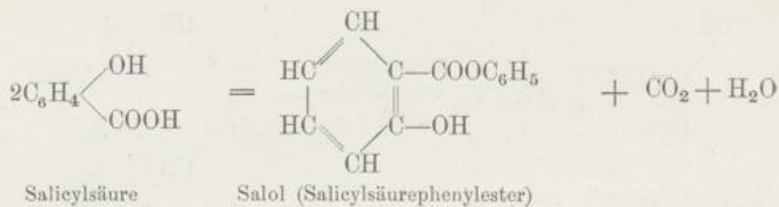
¹⁾ Aus o-Chlortoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Permanganat.

²⁾ Methylantranilsäure läßt sich auch darstellen aus Anthranilsäure (s. b. Indigo) mit Soda und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung.

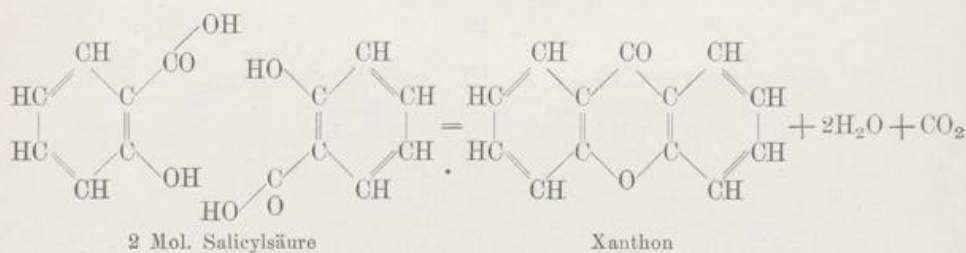
³⁾ Piria, A. 30 (1839) 165. Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 157.

⁴⁾ Klepl, Journ. f. prakt. Chemie [2] 28 (1883) 217.

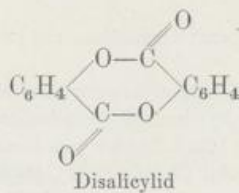
⁵⁾ Seifert, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31 (1885) 472. Gräbe, A. 254 (1889) 265. Gräbe und Feer, B. 19 (1886) 2612. Gräbe und Eichengrün, A. 269 (1892) 323.



Auch durch längeres Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht aus Salicylsäure Xanthon¹⁾:



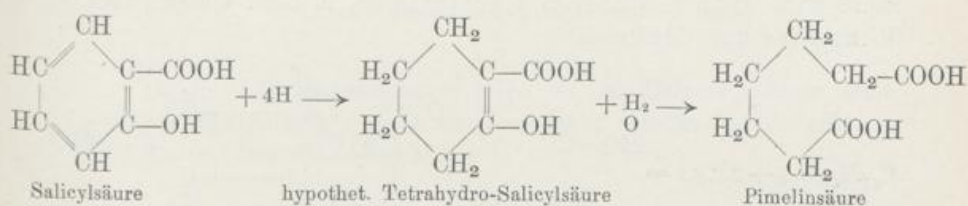
Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Salicylsäure in Pyridinlösung wird Disalicylid



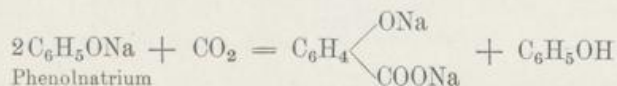
¹⁾ Perkin, B. 16 (1883) 339. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 4 (1883) 123.

gebildet, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure in Toluol- oder Xylol-Lösung entsteht Tetrasalicylid und Polysalicylid¹⁾.

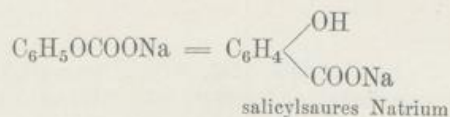
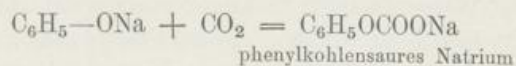
Bei der Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung wird Salicylsäure in Pimelinsäure übergeführt²⁾:



Synthetisch wird Salicylsäure dargestellt durch Überleiten von Kohlensäure über trockenes Phenolnatrium in der Hitze³⁾,



oder durch Behandlung von Phenolnatrium mit Kohlensäure und Erhitzen des entstandenen phenylkohlensauren Natriums mit Kohlensäure unter Druck⁴⁾:



¹⁾ Schiff, A. 163 (1872) 220. Anschütz, A. 273 (1893) 73, 94. Anschütz und Schroeter, A. 273 (1893) 97. Einhorn und Pfeiffer, B. 34 (1901) 2951.

²⁾ Einhorn und Willstätter, B. 26 (1893) 2913; B. 27 (1894) 331.

³⁾ Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 201.

⁴⁾ Schmitt, B. 17 (1884) Ref. 624.

Die Darstellung des Natriumphenolates kann umgangen werden dadurch, daß man Phenol und Kaliumkarbonat mit Kohlensäure im geschlossenen Gefäße erhitzt. (Marasse, B. 28 (1895) Ref. 309.)