

CHEMISCHE BERICHTE

80. Jahrg. Nr. 6

S. 479—558

Dezember

73. Georg Lockemann und Hermann Kügler^{*)}: Über Nitrobenzoylverbindungen und Vorgänge bei ihrer Reduktion, III. Mitteil.: Reduktionsvorgänge bei Nitrobenzoylverbindungen der Tolylhyclazine und Toluidine.

[Aus der Chemischen Abteilung des Robert-Koch-Instituts, Berlin.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1946.)

Aus dem Äthyliden-*p*-tolyl-hydrazin ließen sich in gleicher Weise wie aus der entsprechenden Phenyl-Verbindung das α -Benzoyl- und das α -[4-Nitro-benzoyl]-Derivat darstellen. Bei der Reduktion des letztgenannten boten sich zunächst erhebliche Schwierigkeiten, die sich erst nach Darstellung der drei isomeren 4-Nitro-benztoluidide und deren weiteren Behandlung überwinden ließen. Es gelang schließlich, bei der Reduktion von β -Äthyliden- α -[4-nitro-benzoyl]-*p*-tolyl-hydrazin die Bildung von 4-Äthylamino-benz-*p*-toluidid in geringen Mengen nachzuweisen.

Die durch die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Amine sich bildenden Schiffschen Basen wurden im Entstehungszustande durch Cyanwasserstoff in die beständigen Cyanalkylamine (Nitrile) übergeführt, andererseits in der früher beschriebenen Weise (tropfenweiser Zusatz von Aldehyd unter dauernder lebhafter Wasserstoffentwicklung) in sekundäre Amine verwandelt.

Beide Verfahren konnten auch auf die freien Nitro- bzw. Amino-benzoësäuren übertragen werden. Von den drei isomeren Äthylamino-benzoësäuren ließ sich das Meta-Derivat nur als Nitrosoverbindung abscheiden, während die Darstellung der 4-Äthylamino-benzoësäure ohne Schwierigkeit gelang.

Die bei der Reduktion von α -Nitro-benzoyl-Derivaten des Äthyliden-phenylhydrazins gemachten Beobachtungen¹⁾ legten den Gedanken nahe, entsprechende Versuche mit den Nitrobenzoylverbindungen des Tolylhyclazines auszuführen.

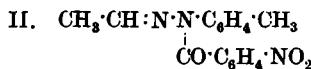
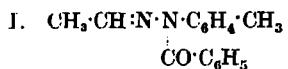
Das Äthyliden-*p*-tolyl-hydrazin ($\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$) soll nach E. C. Laws und N. V. Sidgwick²⁾ in zwei isomeren Formen von den Schmelzpunkten 98° und 56° vorkommen, die sich unter der Wirkung von schwachen Säuren (Schwefeliger Säure) und von schwachen Basen (Ammoniak) wechselseitig ineinander umwandeln lassen, in derselben Weise, wie das zuerst bei den beiden isomeren Äthyliden-phenylhydrazinen von G. Lockemann und O. Liesche³⁾ gefunden worden ist. Bei der Nachprüfung der Angaben von Laws und Sidgwick zeigte sich, daß die Äthyliden-tolylhydrazine noch leichter zersetzblich sind als die Äthyliden-phenylhydrazine; die Schmelzpunkte der umgewandelten Isomeren liegen immer tiefer als die der frischen Präparate. Da die genannten Forscher über die Darstellungsweise und Eigenschaften des Äthyliden-tolylhydrazins keine weiteren Angaben machen, wurden sie noch durch besondere Versuche ermittelt.

^{*)} Dissertation, Berlin 1923.

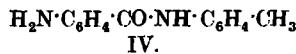
¹⁾ G. Lockemann u. O. Liesche, A. 342, 14 [1905]; G. Lockemann, Angew. Chem. 36, 349 [1923]; B. 75, 1911 [1942]; G. Lockemann u. W. Neumann, B. 80, 810 [1947].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 99, 2093 [1911].

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid und von 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von möglichst trockenem Pyridin wurde nach dem Verfahren von G. Lockemann und O. Liesche das β -Äthyliden- α -benzoyl-*p*-tolyl-hydrazin (I) und das β -Äthyliden- α -[4-nitro-benzoyl]-*p*-tolyl-hydrazin (II) ohne Schwierigkeit gewonnen.

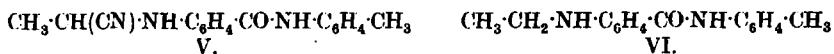


Bei der Reduktion der Nitrobenzoylverbindung II mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure wurde zunächst nur eine graue, schmierige, nicht krystallisierende Masse erhalten. Es wurde daher das bei der Reduktion zu erwartende [4-Athylamino-benzoësäure]-*p*-toluidid (VI) synthetisch dargestellt. Hierbei zeigte sich, daß das [4-Nitro-benzoësäure]-*p*-toluidid (III) nicht nur nach dem von L. Gattermann und C. Neuberg³⁾ angewendeten Verfahren durch Einwirkung von 4-Nitro-benzoylchlorid auf *p*-Toluidin in ätherischer, sondern mit befriedigender Ausbeute auch in wäßriger Lösung gewonnen werden kann. Auf diese Weise wurden auch die bisher noch unbekannten 4-Nitro-benzoyl-Derivate von *o*- und *m*-Toluidin dargestellt.



Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig konnten aus diesen Nitroverbindungen die entsprechenden bisher unbekannten 4-Amino-benztoluidide (IV) gewonnen werden.

Das von W. v. Miller und J. Plöchl¹⁴⁾ angegebene Verfahren, die in freiem Zustande unbeständigen Schiffsschen Basen durch Anlagerung von Cyanwasserstoff in beständige Cyanalkylamine (Nitrile) überzuführen, wurde auch von uns benutzt, um durch Einwirkung von Acetaldehyd auf die 4-Aminobenztoluidide in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Blausäure die α -Cyanäthylamino-benztoluidide (V) darzustellen.



Während die durch Einwirkung von Acetaldehyd auf primäre Amine entstehenden tertiären Äthylidenamine als Schiffsche Basen nachträglich auf keine Weise durch nascierenden Wasserstoff in die sekundären Äthylamine übergeführt werden können, weil sie sich sogleich aldolartig polymerisieren, war es auch hier möglich, aus den Nitrobenztoluididen bei dauernder lebhafter Wasserstoffentwicklung durch allmählichen Zusatz von Acetaldehyd die bisher noch unbekannten gut krystallisierenden Äthylaminobenztoluidide (VI) zu gewinnen. Allerdings verläuft die Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung der Äthylidenamine nicht so glatt wie die von Cyanwasserstoff.

Nachdem so die Eigenschaften der Äthylaminobenztoluidide erforscht waren, gelang es auch, bei der Reduktion von β -Äthyliden- α -[4-nitro-benzoyl]- p -tolyl-hydrazin (II) die Bildung von 4-Äthylamino-benztoluidid (VI) nachzuweisen, das bei

³⁾ B. 25, 1082 [1892].

⁴⁾ B. 25, 2023 [1892].

den früheren Versuchen seiner großen Löslichkeit wegen der Beobachtung entgangen war.

Das Verfahren zur Überführung der Nitrobenzoyltoluidide in Cyanäthylaminobenztoluidide wurde auch auf die freien Nitrobenzoësäuren übertragen und führte hier zur Gewinnung der Cyanäthylamino-benzoësäuren, von denen bisher nur die Cyanäthyl-antranilsäure bekannt war.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich auch, aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduktion unter allmählichem Zusatz von Acetaldehyd die Äthylamino-benzoësäuren darzustellen. Für die Darstellung der Orthoverbindung wurde wegen der schweren Zugänglichkeit der 2-Nitro-benzoësäure die Anthranilsäure benutzt, und dadurch zugleich bewiesen, daß auch an die fertige Aminogruppe bei genügender Wasserstoffentwicklung sich ein Aldehyd unter Entstehung der grundlegenden Schiffschen Base als Äthyl anlagern läßt. Die 3-Äthylamino-benzoësäure ließ sich nur als Nitrosoverbindung aus dem Reduktionsgemisch abscheiden, während die Darstellung der 4-Äthylamino-benzoësäure von der Nitroverbindung aus ohne Schwierigkeit gelang.

Beschreibung der Versuche.⁵⁾

1) Darstellung von Äthyliden-*p*-tolyl-hydrazin und von dessen α -Benzoyl- und α -[4-Nitro-benzoyl]-Derivaten.

3.6 g *p*-Tolyl-hydrazin wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und allmählich unter Wasserkühlung mit 1.5 g Acetaldehyd versetzt. Bei Abkühlung in einer Kältemischung schieden sich allmählich Krystalle ab. Ausb. 1.05 g vom Schmp. 102—103.5°. Aus dem Filtrat wurden durch Eindunsten weitere 1.3 g von demselben Schmp. und 0.9 g vom Schmp. 97—98° gewonnen; Gesamt-Rohausb. 3.25 g (etwa 75% d. Th.). Die Krystalle waren fast farblos bis gelb und gingen beim Aufbewahren in eine braune Schmelze über.

An dem frisch hergestellten Äthyliden-*p*-tolyl-hydrazin wurden die Beobachtungen von Laws und Sidgwick bestätigt: Der Schmelzpunkt sank von 102—103.5° nach Übergießen der Probe mit Schwefeliger Säure und Trocknen auf Ton auf 72—73°; die Schmelze war gelb. Durch Übergießen mit verd. Ammoniaklösung und Trocknen konnte jedoch nur eine Erhöhung auf 87° erreicht werden bei roter Färbung der Schmelze.

Wegen der großen Zersetzungsfähigkeit des freien Äthylidentolylhydrazins wurde das α -Benzoyl-Derivat nach dem früher für das Äthylidenphenylhydrazin angegebenen Verfahren¹⁾ dargestellt.

β -Äthyliden- α -benzoyl-*p*-tolyl-hydrazin (I): Aus währ. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 96—97°.

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252.2) Ber. N 11.10 Gef. N 11.54.

Ebenso wurde durch Einwirkung einer äther. Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid auf frisch dargestelltes Äthyliden-*p*-tolyl-hydrazin in trockenem Pyridin das β -Äthyliden- α -[4-nitro-benzoyl]-*p*-tolyl-hydrazin (II) in guter Ausbeute erhalten. Aus Alkohol derbe, gelbliche Krystalle vom Schmp. 149—150°.

$C_{16}H_{16}O_3N_3$ (297.2) Ber. C 64.62 H 5.09 N 14.14 Gef. C 64.92 H 5.17 N 14.29.

II) Darstellung der 4-Nitro-benztoluidide und deren weitere Behandlung.

1) Darstellung: Zu 25 g Toluidin in 300 ccm heißem Wasser wurden unter Rühren und Erhitzen nach und nach 18 g 4-Nitro-benzoylchlorid gegeben. Zur Beendigung der Umsetzung wurde gekocht und zur Bindung von überschüss. Toluidin etwas Salzsäure zugesetzt. Die ausgeschiedenen Nitrobenztoluidide wurden abfiltriert und durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Ausbeuten 35—40% d. Theorie.

Für das 4-Nitro-benz-*p*-toluidid (gelbe Nadeln vom Schmp. 203°) konnten die Angaben von Gattermann und Neuberg³⁾ bestätigt werden.

4-Nitro-benz-*n*-toluidid: Olivgrüne Nadeln vom Schmp. 157—158°.

⁵⁾ Die Schmelzpunkte sind, wenn nicht anders angegeben, korrigiert.

4-Nitro-benz-m-toluidid: Bläßgelbliche Nadeln aus heißem Alkohol vom Schmp 151.5°.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256.2) Ber. C 65.60 H 4.72 N 10.94 Gef. C 65.80 H 4.74 N 10.99.

2) Reduktion der Nitrobenztoluidide zu Aminobenztoluididen: a) 18 g 4-Nitro-benz-o-toluidid wurden in 60 ccm Eisessig heiß gelöst und binnen $\frac{1}{2}$ Stde. nach und nach mit 70 g Zinkstaub versetzt. Nach Verdünnen mit 120 ccm heißen Wasser wurde abgesaugt, das zurückgebliebene Zink mit 90 ccm verd. Eisessig (1 : 2) ausgekocht und wieder abfiltriert. Beide Filtrate wurden vereinigt und mit Eiswasser auf 2 l aufgefüllt. Das 4-Amino-benz-o-toluidid schied sich krystallinisch ab. Ausb. 10.4 g (65% d. Th.). Schmp. nach mehrmaligem Umlöschen aus verd. Alkohol 152 bis 153°.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226.2) Ber. C 74.30 H 6.24 N 12.39 Gef. C 74.18 H 6.35 N 12.34.

b) Die Reduktion von 4-Nitro-benz-m-toluidid gestaltete sich ungünstiger. Beim Verdünnen mit Eiswasser schied sich das 4-Amino-benz-m-toluidid nur als trübe Masse ab, nach dem Trocknen 6.25 g (40% d. Th.) vom Schmp. 85°. Aus verd. Alkohol farblose, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 87—88°; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, in Wasser merklich löslich.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226.2) Ber. N 12.39 Gef. N 12.15.

c) Die Reduktion von 18 g 4-Nitro-benz-p-toluidid verlief am günstigsten und lieferte eine Rohausbeute von 11.3 g (72% d. Th.) 4-Amino-benz-p-toluidid. Schmp. aus wässr. Alkohol 167—168°; farblose unregelmäßige Blättchen oder schmale Prismen.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226.2) Ber. N 12.39 Gef. N 12.39.

3) Darstellung der 4-Cyanäthylamino-benztoluidide: 2.3 g des betreffenden 4-Amino-benztoluidids wurden in 60 ccm Alkohol gelöst, in Eiswasser abgekühlt und mit 2 ccm 40-proz. Blausäure versetzt. Unter dauerndem Schütteln und Kühlen wurden tropfenweise 0.6 ccm Acetaldehyd in 10 ccm Äther binnen 10 Min. zugefügt. Das gebildete Nitril schied sich als Krystallbrei farbloser Nadelchen ab. Beim Umlöschen der in reinem Zustand ausgeschiedenen Verbindungen tritt eine gewisse Zersetzung ein, wobei der Schmelzpunkt etwas sinkt. Die drei isomeren 4-Cyanäthylamino-benztoluidide sind leicht löslich in Aceton und in Eisessig, ferner in heißem Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol. Ihre Verbrennung bereitet einige Schwierigkeiten.

4-Cyanäthylamino-benz-o-toluidid: Ausb. 84% d. Theorie; Schmp. 184—185°.

$C_{15}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. N 15.05 Gef. N 15.26.

4-Cyanäthylamino-benz-m-toluidid: Etwas geringere Ausbeute (74% d. Th.); Schmp. 172—173°.

$C_{15}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. N 15.05 Gef. N 14.96.

4-Cyanäthylamino-benz-p-toluidid: 83% der theoret. Ausbeute; Schmp. 216 bis 217.5°. Aus Aceton bei raschem Verdunsten eigenartig gebogene Krystalle, bei denen zwischen gekreuzten Nicols die Auseinschaltung längs der Tangente wandert.

$C_{15}H_{17}ON_3$ (279.3) Ber. C 73.08 H 6.14 N 15.05 Gef. C 73.37 H 6.17 N 14.86.

4) Darstellung der 4-Äthylamino-benztoluidide: Während die Anlagerung von Cyanwasserstoff an die im Entstehen begriffene Äthylidenaminoverbindung sehr glatt verläuft, gestaltet sich die Aufnahme von Wasserstoff allein viel schwieriger. Leidliche Ausbeuten an Äthylaminobenztoluididen wurden folgendermaßen erhalten:

2.56 g des betreffenden 4-Nitro-benztoluidids wurden in 60 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit 120 ccm Wasser verdünnt, wobei sie sich wieder trübt, und nach Zusatz von 15 g Zinkstaub unter Rückfluß erhitzt. Nach mehreren Min. lebhaften Siedens wurden 0.9 g Acetaldehydammoniak in 25 ccm Wasser zugetropft. Je langsamer dieses geschieht, umso besser ist der Erfolg; 40 Min. sind für eine gute Ausbeute erforderlich. Nach weiterem Erhitzen wurde von dem ungelösten Zink abgesaugt und das Filtrat unter Röhren in 1 l Eiswasser gegeben. Die krystallinische Abscheidung wurde abgesaugt, in das Filtrat Ammoniak im Überschuß eingeleitet und die ausgeschiedenen Flocken mit dem zuerst gewonnenen Niederschlag vereinigt. Durch Auskochen des Zinks mit verd.

Eisessig (1 : 2) wurde die Ausbeute vervollständigt. Gesamtausbeute an reinen Äthylaminobenztoluididen aus verd. Alkohol 7 bis 17% d. Theorie.

4-Äthylamino-benz-o-toluidid: Farblose Sternchen vom Schmp. 154—155.5°.
 $C_{16}H_{18}ON_2$ (254.2) Ber. N 11.02 Gef. N 10.93.

4-Äthylamino-benz-m-toluidid: Farblose Tafeln vom Schmp. 138—139°.
 $C_{16}H_{18}ON_2$ (254.2) Ber. N 11.02 Gef. N 11.13.

4-Äthylamino-benz-p-toluidid: Feine Nadeln oder hemimorpho Krystalle von Schmp. 152—153°. In den gebrauchlichen organischen Lösungsmitteln etwas weniger löslich als die beiden anderen Isomeren.

$C_{16}H_{18}ON_2$ (254.2) Ber. C 75.55 H 7.14 N 10.02 Gef. C 75.57 H 6.89 N 11.05.

III) Reduktion des β -Äthyliden- α .[4-nitro-benzoyl]-p-tolylhydrazins.

1.0 g der Verbindung wurde in 20 ccm Alkohol mit 5 g Zinkstaub und 50 ccm verd. Schwefelsäure (10%) unter Rückfluß gekocht. Bei zu langem Kochen (2 Stdn.) werden nur Schmieren erhalten. Schließlich gelang es nach einer Reduktionsdauer von 1½ Stdn. aus dem Filtrat vom unverbrauchten Zink nach dem Abblasen des Alkohols durch Einleiten von Ammoniak im Überschuß Flocken abzuscheiden, die aus sehr wenig Alkohol die charakteristischen hemimorphen Krystalle des 4-Äthylamino-benz-p-toluidids ergaben; Ausbeute gering. Schmp. 145—147°, nach nochmaligem Umkrystallisieren 147 bis 148°; Misch-Schmp. mit synthetisch dargestelltem 4-Äthylamino-benz-p-toluidid vom Schmp. 152° ebenfalls 147—148°, während ein Gemisch mit 4-Amino-benz-p-toluidid vom Schmp. 167—168° eine Schmp.-Erniedrigung bis auf 120—130° ergab.

IV) Überführung von Amino- und Nitrobenzoësäuren in Cyanäthylamino- und Äthylaminobenzoësäuren.

1) Anlagerung von Cyanwasserstoff an die im Entstehen begriffenen Äthylidenaminobenzoësäuren (Schiffschen Basen).

Aufschwemmungen von 5 g Aminobenzoësäure in 50 ccm Alkohol wurden unter Eiskühlung mit 9 ccm 40-proz. Blausäure versetzt, wodurch völlige Lösung eintrat. Unter Eiskühlung und Schütteln wurden 2.7 ccm Acetaldehyd zugetropft. Allmählich schieden sich Krystalle von reiner Cyanäthylaminobenzoësäure ab. Ausb. 54—80% d. Theorie. Wie die Toluidido dieser Säuren schmelzen sie unter Zersetzung und sind sehr schwer verbrennbar.

2-Cyanäthylamino-benzoësäure: Farblose Blättchen vom Schmp. 185° (Zors.).
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.2) Ber. C 63.13 H 5.30 N 14.74 Gef. C 63.39 H 5.63 N 14.66.

3-Cyanäthylamino-benzoësäure: Blaßgelbliche, derbe, würzelförmige Krystalle vom Schmp. 192—193.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.2) Ber. N 14.74 Gef. N 14.69.

4-Cyanäthylamino-benzoësäure: Derbe pyramidale Prismen vom Schmp. 208 bis 210°. Besonders schwer verbrennlich.

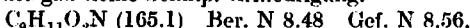
$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.2) Ber. N 14.74 Gef. N 14.34, 14.45.

2) Anlagerung von Wasserstoff an die entstehenden Schiffsschen Basen der Aminobenzoësäuren.

Für die Darstellung der Äthylaminobenzoësäuren aus den Nitro- oder Aminobenzoësäuren durch Wasserstoffbehandlung unter Zusatz von Acetaldehyd mußte eine große Zahl von Vorversuchen angestellt werden. Folgende Arbeitsweisen führten schließlich zum Ziel.

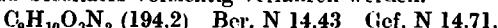
2-Äthylamino-benzoësäure (*N*-Äthyl-antranilsäure): 5.5 g Anthranilsäure in 50 ccm Alkohol wurden mit 150 ccm verd. Schwefelsäure (10%) unter Zusatz von 2 ccm einer 5-proz. Kupfersulfatlösung und 25 g Zinkstaub unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurden 2.5 g Acetaldehydammoniak in 75 ccm Wasser binnnen 1½ Stdn. zugetropft und gleichzeitig noch 100 ccm verd. Schwefelsäure und 8 ccm Kupfersulfatlösung zugegeben.

Nach dem Abfiltrieren des unverbrauchten Zinks und Abblasen des Alkohols schied sich an der Glaswandung ein geringer gelber Niederschlag ab, der sich beim Schütteln zu einem Klumpen zusammenballte und leicht von der Lösung trennen ließ. Es gelang nicht, daraus Krystalle zu gewinnen. Beim Vermischen der heißen Lösung mit gesättigter Natriumacetatlösung schieden sich gelbbraune Flocken ab, die mit Chloroform ausgeschüttelt werden konnten. Nach dem Eindunsten der Chloroformlösung, die starke blaue Fluorescenz zeigte, blieben 2.6 g einer graubraunen Masse, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 0.78 g blaßgelblicher Nadeln vom Schmp. 152—153° ergab. Die zuerst von H. Meyer⁶⁾ beschriebene Äthylantranilsäure wurde nach dem von ihm⁷⁾ angegebenen Verfahren aus Anthranilsäure und Äthylbromid dargestellt. Ein Gemisch beider Präparate gab keine Schmp.-Erniedrigung.



3-Äthylamino-benzoësäure: 5 g 3-Nitro-benzoësäure wurden in der gleichen Weise wie soeben beschrieben behandelt. Aus der Reduktionslösung schied sich jedoch auf Zusatz von Natriumacetat kein fester Stoff ab; auch durch Ausschütteln mit Chloroform und mit Äther konnte die gewünschte Säure nicht gewonnen werden. Wir versuchten, sie als Nitrosoverbindung aus der Reduktionslösung abzuscheiden.

Zu der eisgekühlten schwefelsauren Reduktionslösung wurde eine gesättigte Natriumnitritlösung solange allmählich zugesetzt, als sich noch ein Niederschlag bildete. Nach einiger Zeit wurde die gelbbraune Masse abgesaugt (2.75 g) und zweimal mit Tierkohle in Wasser gekocht. Aus heißem Wasser krystallisierte die 3-Äthylamino-5-nitroso-benzoësäure vom Schmp. 133—135°. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmte sie mit den von P. Griess⁸⁾ für diese Säure gemachten Angaben überein. Bei der Stickstoffbestimmung muß besonders vorsichtig verfahren werden.



4-Äthylamino-benzoësäure: 5 g 4-Nitro-benzoësäure in 50 ccm Alkohol wurden mit 60 ccm konz. Salzsäure und 25 g gekörntem Zinn unter Rückfluß erhitzt. Nach Beginn des Siedens wurde eine Lösung von 2.5 g Aldehydarmmoniak in 50 ccm Wasser binnen 1 Stde. zugetropft. Nach dem Abgießen vom ungelösten Zinn schieden sich aus der klaren gelben Lösung beim Abkühlen Krystalle von Zinn(II)-chlorid aus. Die Lösung wurde mit Wasser auf 2 l verdünnt und das darin enthaltene Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Natriumacetat die freie 4-Äthylamino-benzoësäure aus. Schmp. (aus Alkohol) 176—177°; der Misch-Schmp. mit dem früher⁹⁾ aus 4-Amino-benzoësäure und Äthyljodid nach H. Meyer⁷⁾ gewonnenen Präparat zeigte keine Erniedrigung.



⁶⁾ B. 39, 3236 [1906].

⁷⁾ Monatsh. 21, 931 [1910].

⁸⁾ B. 5, 1038 [1872].

⁹⁾ G. Lockemann, B. 75, 1916 [1942].