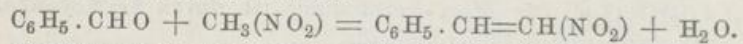


geworden, dass die Verbindung sich wie ein Säurechlorid verhält; daher der Name Pikrylchlorid (Chlorid der Pikrinsäure). S. S. 334.

Nitroxylol, -mesitylen, -pseudocumol etc. (siehe Tabelle) existiren z. Th. in vielen isomeren Modificationen.

o-, *m*- und *p*-**Nitrostyrol**, $C_6H_4(NO_2)(C_2H_3)$, sind auf Umwegen zugänglich; durch Nitriren von Styrol entsteht das

α -**Nitrostyrol**, $C_6H_5CH=CH(NO_2)$, welches die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält, da es auch aus Benzaldehyd und Nitromethan mittelst Chlorzink darstellbar ist:



o-**Nitrophenylacetylen**, $C_6H_4(NO_2)-C \equiv CH$, entsteht durch Kochen der *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Wasser. Farblose Nadeln.

Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die *Nitrosogruppe* NO an Stelle eines Benzol-wasserstoffatoms enthält, ist das

Nitrosobenzol, $C_6H_5(NO)$, welches durch Einwirkung von Nitrosylchlorid, NO . Cl, auf in Benzol gelöstes Quecksilberdiphenyl, sowie aus Diazobenzolsalzen (S. 378) und aus Phenylhydroxylamin (s. d.) durch Oxydation, somit indirect aus Nitrobenzol entsteht. Farblose Tafeln, Sm.-P. 68°. Giebt grüne Lösungen und besitzt einen intensiven, dem der Cyansäure ähnlichen Geruch. Mit Anilin liefert es Azobenzol.

XX. Amido-(Amino-)Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Uebersicht siehe auf nebenstehender Seite.)

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann aufgefasst werden: 1. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Amido-(Amino-)gruppe ersetzt ist („*Amidobenzol*“, „*Aminobenzol*“), oder 2. als Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Phenylgruppe C_6H_5 ausgetauscht ist („*Phenylamin*“). Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab, und zwar sowohl *Monamine* als *Diamine*, *Triamine* etc. — Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe erneut eintreten, unter Bildung von *secundären* oder *tertiären* Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradicalen in die obigen *Monamine*, *Diamine* etc. können *secundäre* und *tertiäre* Amine, und selbst *quaternäre* Ammoniumverbindungen entstehen.

Auch in die Seitenkette kann NH_2 etc. eintreten.

Monamine

Diamine etc.

theor
Dies
hohe

Uebersicht:		
Primäre	Secundäre	Tertiäre
$C_6H_5 \cdot NH_2$ Anilin [—8] (183)	$(C_6H_5)_2NH$ Diphenylamin [54] (202)	$(C_6H_5)_3N$ Triphenylamin (127)
Monamine $C_6H_4(CH_3)NH_2$ Toluidine o-: (199) m-: (200) p-: [45] (198) $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (6) Xylidine, z. B. (217) $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ Pseudocumidin [62] $C_6H_4(NO_2)NH_2$ Nitraniline o-: [71] m-: [114] p-: (285) [147] $C_6H_5(CH_2 \cdot NH_2)$ Benzylamin (183) $C_6H_5(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$ Phenäthylamin (193) etc.	Alkylierte Basen: $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ Methylanilin (192) $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ Aethylanilin (204) Nitrosamine: $(C_6H_5)_2N \cdot NO$ Nitrosodiphenylamin [66]	
	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ Dimethylanilin (192) $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ Diäthylanilin (213) Nitrosoderivate: $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$ (?) Nitrosodimethylanilin [85]	
	Säurederivate: $C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5O)$ Acetanilid [114] $CO(NHC_6H_5)_2$ Carbanilid [235] $CS(NHC_6H_5)(NH_2)$ Phenylsulfoharnstoff [154] etc.	
	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5O)$ Methylacetanilid [99] $CO(N \cdot C_6H_5)$ Phenylcyanat (163) $CS(N \cdot C_6H_5)$ Phenylsenföf (222) etc.	
	$C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ Amidodimethylanilin (p) [41] (257) $C_6H_4(NH_2)(NH \cdot C_6H_5)$ Amidodiphenylamin (p) [66]	
	$NH < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$ p-Diamidodiphenylamin [158]	
	$NH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ p-Tetramethyldiamidodiphenylamin	
$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine o- [102] (252) m- [63] (287) p- [147] (267) $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ Toluylendiamine z. B. 1:2:4 [99] (286)		
$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole		

So ist eine ausserordentlich grosse Zahl aromatischer Basen theoretisch möglich und thatsächlich bekannt (siehe Tabelle). Dieselben sind z. Th. den Stickstoffbasen der Alkoholradicale in hohem Grade ähnlich, bilden mit Säuren (oft unter Wärme-

entwicklung) Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, besitzen basischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren an der Luft weisse Nebel, destilliren meist unzersetzt u. s. f. Im Allgemeinen sind sie aber schwächere Basen als die alkoholischen Amine, indem die Phenylgruppe C_6H_5 nicht, wie die Alkoholradicale, positiven, vielmehr negativen Charakter (s. o.) besitzt; daher werden die Salze des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzt, und Triphenylamin hat keine basischen Eigenschaften mehr, während Dimethylanilin stark ausgeprägten Basencharakter besitzt.

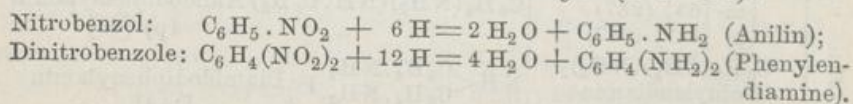
Die Diamine haben wieder stärker basischen Charakter als die Monamine und sind in Wasser leichter löslich.

A. Primäre Monamine.

Isomerien. Die Isomerien der aromatischen Amine entsprechen z. Th. denjenigen der fetten Amine (s. S. 123). Z. B. sind isomer Dimethylanilin, Methyltoluidine und Xylidine. Ferner entstehen Isomeriefälle dadurch, dass die Amidogruppe sich das eine Mal im Benzolkern, das andere Mal in der Seitenkette befindet. Endlich können noch alle die Isomerieverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (der Biderivate etc.) in Betracht kommen.

Constitution. Nach S. 124 und dem Folgenden ist ein Amin sehr leicht als primär oder secundär etc. zu charakterisiren. Ob die Amidogruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, er giebt sich sowohl aus den Bildungsweisen (siehe unten) als aus dem Verhalten (S. 360 ff.).

Bildungsweisen. 1. Die wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Basen (auch der Diamine etc.) ist diejenige durch *Reduction* der *Nitroverbindungen* (s. S. 354):

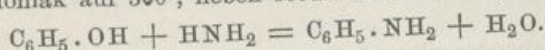


Die Reduction der Nitro- zu Amidverbindungen, „**Amidierung**“, erfolgt besonders in saurer Lösung, z. B. durch Eintragen in ein Gemisch von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, in der Technik durch Eisen und (wenig) Salzsäure (*Béchamp*) oder Essigsäure (Theorie: B. 27, 1437); öfters auch durch Zink (-staub) und Salz- oder Essigsäure, ferner durch Aluminiumamalgam, durch Schwefelammonium (*Zinin*), bei gewissen nitrirten Säuren durch Eisenvitriol und Barytwasser u. s. f.

Schwefelammonium wirkt gemässiger als Zinn und Salzsäure und dient daher besonders zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen (s. Nitranilin). Zu letzterem Zweck kann man sich auch einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung bedienen (B. 19, 2161).

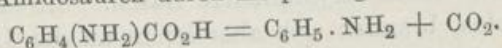
Als Zwischenglieder dieser Reduction erscheinen die Nitrosoverbindungen $R-NO$ und die Hydroxylamine $R-NH.OH$ (s. d.).

2. Aus *Phenolen* durch Erhitzen mit *Chlorzink-* oder *Chlorcalciumammoniak* auf 300° , neben secundären Basen (*Merz*):

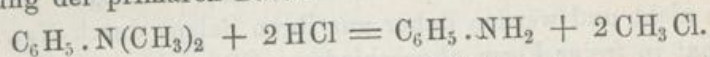


Leichter tritt diese Reaction ein bei Anwesenheit negativer Gruppen, z. B. bei den Nitrophenolen (B. 19, 1749).

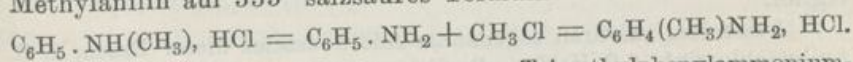
3. Aus *Amidosäuren* durch Abspaltung von Kohlensäure:



4. Aus *secundären* und *tertiären* Basen, welche durch Einführung von Alkoholradicalen in primäre aromatische Basen entstanden sind (wie Mono- und Dimethylanilin), kann man diese Alkoholradicale durch Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf z. B. 180° in Form von Chlormethyl wieder abspalten unter Rückbildung der primären Basen:



Bei noch höherer Temperatur wirkt das abgespaltene Chlormethyl(-alkyl) weiter auf das primäre Amin ein, indem Wasserstoff des Benzolkerns gegen das Alkoholradical ausgetauscht wird und so dem ursprünglichen Amin *homologe* primäre Basen sich bilden; z. B. entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin:

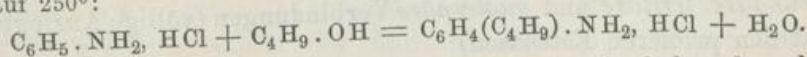


In analoger Weise erhält man aus Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_3J$, schliesslich jodwasserstoffsäures Mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2, HJ$.

Salzsaures Diphenylamin zeigt diese Reaction nicht.

Die in den Kern tretenden Methylgruppen nehmen in diesem die Para- oder Ortho-, nicht aber die Metastellung zum Amid ein.

4^a. Auf gleichem Princip beruht die Bildung von Amidoisobutylbenzol durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 250° :



5. Bildung von Amidverbindungen aus Nitrohalogenbenzolen oder o-Dinitrobenzolen siehe S. 355.

6. Durch Erhitzen der Kaliumsalze von Sulfonsäuren mit Natriumamid, $NaNH_2$ (B. 19, 902).

7. Ein Ersatz der Carboxyl- durch die Aminogruppe ist auf dem Umweg über Hydrazid, Azid und Urethan möglich (B. 27, 781).

8. Durch Erhitzen von Chlorbenzol etc. mit Ammoniak können die aromatischen Amine nicht erhalten werden (s. S. 349).

Das Benzylamin aber und analoge Basen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten, entstehen durchaus nach den zur Darstellung der Amine der Fettreihe gültigen Methoden.

Entsprechendes gilt auch für secundäre und tertiäre Basen dieser Art.

Eigenschaften. Die primären Monamine sind theils flüssige, theils feste und schön krystallisirte Basen. Sie sind in reinem Zustande farblos, bräunen sich aber leicht an der Luft. Sie besitzen einen nicht unangenehmen, schwach basischen Geruch. In Wasser ist Anilin etwas löslich (1:31), die Homologen weniger.

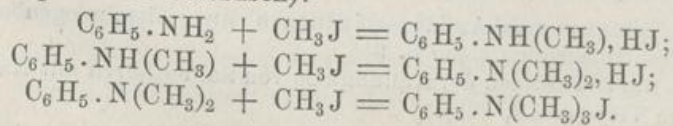
Verhalten. 1. Mit Säuren bilden sie meist gut krystallisirende *Salze*, die gewöhnlich in Wasser leicht löslich sind. Mit sehr schwachen Säuren, z. B. Kohlensäure, vereinigen sie sich indess nicht und werden daher aus ihren Salzen durch Natriumcarbonat in freier Form abgeschieden. Oft wirkt auch Natriumacetat in gleicher Weise (wenn keine Acetate existiren). Mit manchen Metallsalzen entstehen Doppelverbindungen, besonders mit *Platinchlorid* [z. B. $2(C_6H_7N, HCl) + PtCl_4$] und mit Chlorgold; auch mit Zinnchlorür, Chlorzink u. s. f. Die Platindoppelsalze sind oft schwer löslich und daher zur Isolirung der Basen geeignet.

Ausserdem existiren sogenannte Additionssalze dieser Basen, z. B. Anilin-chlorzink, $2C_6H_7N + ZnCl_2$.

2. Beim Erhitzen von Anilin mit Kalium (oder Natrium) wird Wasserstoff durch Metall ersetzt unter Bildung von C_6H_5NHK und $C_6H_5NK_2$. Diese Verbindungen („Anilinkalium“) geben mit Brombenzol Di- und Triphenylamin. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

3. Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und Halogene s. S. 389 und 368.

4. Durch *Methyljodid* etc. (ferner *Benzylchlorid*) entstehen *secundäre*, *tertiäre* und *quaternäre* Verbindungen (völlige Analogie mit den primären Fettbasen):



Erwärmen der Amine mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung wird die Amidogruppe „eliminiert“, d. h. gegen Wasserstoff ersetzt.

9. Die Oxydationsproducte der primären Basen sind sehr mannigfaltig; je nach den Bedingungen entstehen Phenole, Chinone, Azoverbindungen, Anilinschwarz etc. Ein Gemisch von Anilin und Tolidin giebt Fuchsin (s. d.).

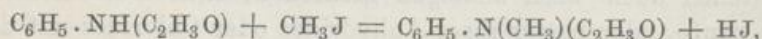
10. Die Basen, welche das Amid in der Seitenkette enthalten, haben im Gegensatz zu den rein aromatischen Aminen ganz den Charakter der Amine der Fettreihe. Sie sind also z. B. nicht in Diazoverbindungen überführbar.

B. Secundäre Monamine.

Man hat zu unterscheiden: „rein aromatische“ secundäre Monamine, wie Diphenylamin, von den „gemischten“ secundären Basen, welche einen aromatischen Rest und ein Radical der Fettreihe enthalten.

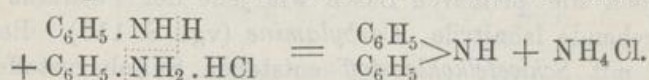
Bildungsweisen. 1. Gemischte secundäre Basen entstehen aus den primären durch Behandeln mit Jodmethyl etc. (Hofmann), s. S. 360.

Die Reaction bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung eines Alkoholradicals stehen, sondern führt gleich weiter zu tertiären Basen. Um letzteres zu vermeiden, kann man das Jodalkyl etc. auf die acetylierten primären Basen (resp. deren Natriumverbindungen, Hepp), z. B. auf Acetanilid, einwirken lassen:



und die zunächst entstandene Acetylverbindung verseifen. Die secundären werden von den tertiären Basen durch Behandlung mit salpêtriger Säure getrennt (s. u. Nitrosamine).

2. Rein aromatische secundäre Amine entstehen durch Erhitzen der primären Basen mit ihren salzsauren Salzen:



Auch „unsymmetrische“ Basen (mit zwei verschiedenen Radicalen) sind so dargestellt worden.

3. Ferner entsteht Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilinchlorzink (s. z. B. B. 17, 2639) und

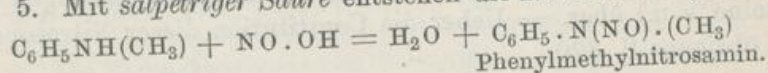
4. durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium (s. S. 360).

Verhalten. 1. Die gemischten secundären Basen haben ausgeprägt basische Eigenschaften, die rein aromatischen hingegen nicht (s. S. 358).

2. Abbau der gemischten Basen durch Salzsäure s. S. 359.
 3. Der *Wasserstoff* der Imidgruppe ist noch durch ein *Alkohol-* oder *Säureradical* (auch gegen K oder Na) ersetzbar, z. B.:
 $(C_6H_5)_2NH + CH_3J = HJ + (C_6H_5)_2N(CH_3)$ (Methyldiphenylamin);
 $(C_6H_5)_2NH + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4O_2 + (C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$ (Acetyldiphenylamin).

4. Die secundären Basen geben weder Isonitril- noch Senföle-*reactionen* (s. S. 124).

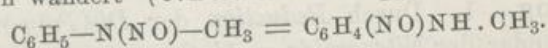
5. Mit *salpetriger Säure* entstehen die *Nitrosamine* (S. 124):



Diese Nitrosamine sind neutrale, in Wasser unlösliche Oele, welche beim Erhitzen mit Zinnchlorür wieder die secundären Basen zurückbilden und durch gelinde Reduktionsmittel Hydrazine (s. S. 128) liefern.

Sie dienen zur Reindarstellung der secundären Basen, da nur sie aus der sauren Lösung eines Gemisches primärer, secundärer und tertiärer Basen durch Natriumnitrit als (nicht basische) Oele ausgefällt werden.

Digerirt man die Nitrosamine mit (alkoholischer) Salzsäure, so entstehen Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe „in den Kern wandert“ (*O. Fischer* und *Hepp*, B. 19, 2991; 20, 1247):

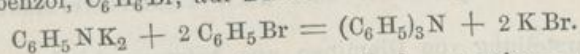


C. Tertiäre Monamine.

Dieselben sind wieder entweder rein aromatische oder gemischte (fett-aromatische) Basen.

Bildungsweisen. 1. Gemischte Basen entstehen durch *Alkylierung* der primären oder secundären Basen (s. S. 360). Statt mit Methylchlorid oder -jodid kann man diese Basen mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzen.

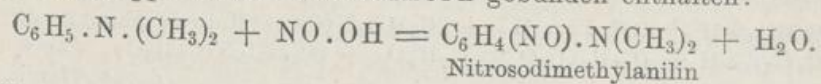
2. Triphenylamin (rein arom. Base) entsteht durch Einwirkung von Brombenzol, C_6H_5Br , auf Dikaliumanilin (vgl. S. 360):



Verhalten. 1. Die rein aromatischen tertiären Amine vermögen im Gegensatz zu den gemischten *keine Salze* zu bilden.

2. Mit Chloroform entstehen keine Isonitrile, mit Schwefelkohlenstoff keine Senföle, mit Säurechloriden keine Säurederivate; Jodmethyl bildet gleich quaternäre Verbindungen.

3. *Salpetrige Säure* wirkt auf die tertiären aromatischen Basen ein unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, welche die Nitrosogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten:



(Unterschied von den tertiären Basen der Fettreihe.)

Solche Nitrosoverbindungen gehen (entgegen den Nitrosaminen, s. vor. S.) durch Reduction in Amidverbindungen (Diamine, s. u.) über. — Ueber die Constitution dieser Nitrosobasen s. übrigens S. 370.

D. Die quaternären Basen

entsprechen vollkommen den quaternären Basen der Fettreihe. Das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, z. B. ist eine farblose, stark alkalische, bitter schmeckende Substanz, welche in der Hitze in Dimethylanilin und Methylalkohol zerfällt. Nicht alle tertiären Amine sind im Stande, Ammoniumverbindungen zu liefern.

E. Diamine, Triamine etc.

Bildung. 1. Durch *Reduction* der *Di-(Poly-)nitrokohlenwasserstoffe* oder der *Nitroamido-*verbindungen. So entstehen aus den Dinitrobenzolen die Phenylendiamine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, siehe Tab. S. 357. Die o- und p-Diamine werden am besten aus den o- und p-Nitroamidoverbindungen (S. 368) gewonnen.

Analog entsteht Tetramidobenzol durch Reduction von zweifach nitrirtem m-Diamidobenzol.

2. Ferner kann man in ein Monamin [zumal ein secundäres oder tertiäres, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$] eine neue Amidogruppe in p-Stellung einführen, indem man jenes zunächst durch Paarung mit salzs. *Diazobenzol* (s. d.) in einen *Azofarbstoff*, z. B. Benzol-azo-dimethylanilin, überführt und diesen durch Reduction *spaltet* (siehe bei den Azoverbindungen).

In ganz analoger Weise sind auch Triamidverbindungen darstellbar.

3. Darstellung von Diaminen aus *Nitrosoverbindungen tertiärer Amine*: siehe Amidodimethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

4. Alkylierte Orthodiamine entstehen durch die sog. Semidin-Umlagerung aus gewissen Hydrazoverbindungen (s. d.).

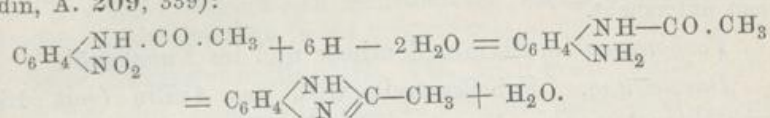
Verhalten. Die Diamine und Polyamine sind meist feste, in Tafeln oder Blättchen krystallisirende, unzersetzt destillirende

Verbindungen. In Wasser sind sie, zumal in der Wärme, leicht löslich. Sie sind farblos, bräunen sich indessen meistens schnell an der Luft. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen. Der leichten Oxydirbarkeit entsprechend, geben sie mit Eisenchlorid oft charakteristische Färbungen, so das o-Phenylendiamin eine dunkelrothe, das 1, 2, 3-Triamidobenzol eine violette, dann braune Farbe.

Die drei isomeren Arten von Diaminen unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten:

a) Orthodiamine. 1. Oxydation mit Eisenchlorid führt zu (roth gefärbten) Diamidophenazinen (siehe o-Phenylendiamin).

2. Die Monoacylverbindungen der o-Diamine gehen durch innere Anhydridbildung unter Ringschliessung in Derivate des Imidazols (A. 273, 269), sog. „Benzimidazole“ oder „Anhydrobasen“, über. So entsteht bei der Reduction von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure Methylbenzimidazol, das auch als Derivat des Aethenylamidins, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ betrachtet werden kann (daher Phenyläthenylamidin, A. 209, 339):



Auch beim directen Erhitzen der o-Diamine mit Säuren entstehen derartige Verbindungen.

3. Zwischen Aldehyden und den salzsauren Diaminen tritt eine ähnliche Reaction ein, es entstehen ebenfalls Benzimidazolderivate, die sog. Aldehydinbasen (Ladenburg, B. 11, 590; 19, 2025; s. ferner 27, 2187) unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.

4. Glyoxal und manche α -Diketone geben mit o-Diaminen Chinoxalin (s. d.) und Derivate, analog ferner α -Ketonalkohole, z. B. Benzoïn, Dihydrochinoxaline. — Mit Sulfocyanwasserstoff entstehen Senföle (A. 221, 1).

5. Salpetrige Säure führt die o-Diamine in die sog. Azimidoverbindungen über, z. B. das o-Phenylendiamin in Azimidobenzol, = Amidoazophenylen, $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{N}$ (B. 9, 219, 1524; 15, 1878, 2195; 19, 1757).

b) Metadiamidobasen. 1. Durch salpetrige Säure (selbst Spuren) entstehen gelbbraune Farbstoffe (siehe Bismarckbraun).

2. Mit Diazobenzolchlorid entstehen Azofarbstoffe (s. Chrysoidin).

3. Mit Nitrosodimethylanilin, oder beim Zusammenoxydiren mit Para-Diaminen entstehen blaue, beim darauf folgenden Kochen rothe Farbstoffe (s. Toluylenroth).

4. Mit CNSH bilden sich Phenylendiharnstoffe (A. 221, 1).

c) **Paradiamidverbindungen.** 1. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht *Chinon*, $C_6H_4O_2$ (s. d.), resp. ein Homologes, am Geruch erkennbar.

2. Die p-Diamine, welche eine primäre Amidogruppe enthalten, geben in verdünnter, saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid *violette* resp. *blaue* schwefelhaltige *Farbstoffe* der Thio-diphenylamingruppe.

3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen, welche eine Amidogruppe enthalten, mit einem Monamin oder einem Meta-Diamin entstehen Indamine (s. d.).

Anilin.

Anilin, Amidobenzol, Phenylamin, $C_6H_5.NH_2$ (s. S. 356).

Wurde zuerst beobachtet 1826 von *Unverdorben* bei der trockenen Destillation des Indigo („Krystallin“), dann von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer („Kyanol“); wurde von *Fritsche* 1841 durch Destillation von Indigo mit Kali („Anilin“), von *Zinin* 1842 durch Reduction von Nitrobenzol („Benzidam“) dargestellt und von *A. W. Hofmann* 1843 genau untersucht.

Vorkommen im Steinkohlentheer und im Knochenöl.

Darstellung. Fabrikmässig wird das Anilin (seit 1864) durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisenspänen und wenig Salzsäure und darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. — Es bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich an der Luft bald gelb bis braun färbt und schliesslich verharzt. S.-P. 183° . Specif. Gew. $(0^{\circ}) = 1,036$. Löst sich in 31 Thln. Wasser. Brennt mit russender Flamme. Giftig. Wirkt nicht auf Lackmus. Ist in der Hitze stärker, in der Kälte schwächer als Ammoniak. Die Salze reagiren sauer. Ist ein gutes Lösungsmittel für manche sonst schwer lösliche Verbindungen (Indigo, Schwefel).

Das *Verhalten* des Anilins ist sehr sorgfältig untersucht worden. Oxydation in alkalischer Lösung (durch Permanganat z. B.) führt zu Azobenzol; durch Wasserstoffsperoxyd oder Permanganat entsteht auch etwas Nitrobenzol. Mit Arsensäure entsteht besonders das Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$ (?) (ein violetter Farbstoff), desgleichen unter dem oxydirenden Einfluss des Nitrobenzols. Eine Lösung von freiem Anilin wird durch Chlorkalklösung vorübergehend violett gefärbt (empfindliche Reaction). Die

Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Bichromat erst roth, dann blau. Kaliumbichromatlösung erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen, dann schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz), dann tritt Bildung von Chinon (s. d.) ein. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin ist oxydirbar zu Fuchsin, Mauvanilin etc.; ein Gemisch von Anilin und p-Diaminen zu Safraninen (s. d.). Vgl. auch bei „Induline“.

Chlor (s. unten) liefert Trichloranilin, Jod Monojodanilin; chlor-saures Kali und Salzsäure Chloranil. Einwirkung von salpetriger Säure: siehe Diazverbindungen; von Salpetersäure: siehe Nitranilin; von Schwefelsäure: siehe Sulfanilsäure. Erhitzen mit Glycerin und conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol führt zum Chinolin. Kochen mit Schwefel bildet Thioanilin, $(C_6H_4.NH_2)_2S$; Erhitzen mit Harnstoff Diphenylharnstoff, $CO(NHC_6H_5)_2$, unter Austritt von Ammoniak. *Zu letzterer Reaction sind viele Analoga bekannt.*

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin entsteht unter gewissen Bedingungen „Anhydro-formaldehydanilin“, $[C_6H_5-N=CH_2]_x$, (weisse Krystalle), welches sich mit weiterem Anilin durch Salzsäure zu Diamidodiphenylmethan (s. d.) condensirt.

Salze. Salzsaures Anilin, $C_6H_5.NH_2, HCl$: grosse weisse Tafeln, sich an der Luft leicht grünlichgrau färbend, unzersetzt destillirbar. — Anilinsulfat, $(C_6H_7N)_2, H_2SO_4$: schöne weisse, in Wasser schwer lösliche Krystallblätter. — Salzsaures Anilin-Platinchlorid, $(C_6H_7N, HCl)_2, PtCl_4$: gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. — Ein Reductionsproduct des Anilins, das

Aminohexahydrobenzol, Hexamethylenamin, $C_6H_5.NH_2.H_6$, eine farblose, stark basische, cominartig riechende Flüssigkeit, S.-P. 134^0 , wurde aus Keto-hexahydrobenzol (s. d.) dargestellt (*Baeyer, A. 278, 103*).

Substitutionsproducte des Anilins.

Anilin wird durch Halogene weit leichter wie Benzol substituirt, so dass durch Chlor oder Brom in wässriger Lösung gleich drei Halogenatome eintreten; Jod bildet Monojodanilin. Zur Darstellung von Monochlor-(brom-)anilin „schützt“ man das Anilin, indem man es in Form der Acetylverbindung (d. i. des Acetanilids) verwendet. Dies wird durch Chlor in wässriger Suspension hauptsächlich in p-Chlor-acetanilid übergeführt, durch dessen Verseifung man leicht p-Chloranilin erhält (weisse Krystalle, Sm.-P. 71^0 , S.-P. 231^0). Die o- und m-Verbindungen (beide flüssig) stellt man indirect dar, z. B. durch Reduction von o- oder m-Chlor-(Brom-)nitrobenzol.

In den Monochlor-(brom-)anilinen ist der *basische* Charakter durch den Eintritt des Halogens *abgeschwächt*, am meisten in den

o-Verbindungen. Das (α -)Trichloranilin, $C_6H_2Cl_3(NH_2)$ (Krystalle, unzersetz flüchtig), verbindet sich mit Säuren nicht mehr. — o- und p-Chloranilin können nur noch zwei Atome Chlor aufnehmen unter Bildung des Trichloranilins: $NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$; m-Chloranilin aber kann auch in Tetra- und Pentachloranilin übergeführt werden.

Die Bromaniline verhalten sich durchweg ähnlich.

Nitraniline.

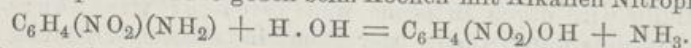
Anilin wird von conc. Salpetersäure gleichfalls weit *energischer* angegriffen wie Benzol. Zur Bildung der Mononitroproducte muss man das Anilin (wie oben) „schützen“, was durch Verwendung seiner Acetyl- oder Oxalylverbindung, oder durch Nitriren bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure erreicht wird. In letzterem Falle entstehen alle drei Nitraniline, am wenigsten die o-Verbindung. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen o- und überwiegend p-Nitracetanilid, $C_6H_4(NO_2)(NH.C_2H_3O)$, welche leicht durch Kali oder Salzsäure verseift werden.

Auch entstehen o- und p-Nitranilin beim Erhitzen des o- und p-Chlor- oder Bromnitrobenzols, oder der Aether der entsprechenden o- und p-Nitrophenole, $C_6H_4(NO_2)(O.C_2H_5)$, oder dieser Nitrophenole selbst (B. 19, 1749) mit Ammoniak auf 180° . o-Nitranilin wird ferner dargestellt durch Nitriren der Acetylsulfanilsäure (B. 19, 985).

Die Nitraniline werden ferner aus den entsprechenden Dinitrobenzolen durch partielle Reduction erhalten (z. B. durch Schwefelammonium).

Die drei Nitraniline (s. Tab. S. 357) bilden gelbe, in Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln oder Prismen. Die o- und m-Verbindung sind mit Wasserdämpfen flüchtig, das p-Nitranilin nicht. Durch Reduction gehen sie in die Phenylendiamine über.

o- und p-Nitraniline geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole:



Auch Di- und Trinitranilin sind bekannt; letzteres, das **Pikramid**, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$ (gelbe Nadeln, Sm.-P. 188°), verhält sich wie ein Amid der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, indem es in letztere sehr leicht durch verseifende Mittel übergeht. Vergl. S. 334.

Sulfosäuren des Anilins siehe bei „Sulfosäuren“.

Alkyirte Aniline.

Methylanilin, $C_6H_5NH.(CH_3)$ (*Hofmann*), aus technischem Methylanilin (aus salzsaurem Anilin + Methylalkohol)

durch Vermittelung seines Nitrosamins oder auch nach S. 362 gewonnen (s. B. 10, 327, 588), ist etwas leichter wie Wasser; riecht anilinähnlich, aber etwas stärker und aromatischer.

Sein Sulfat ist nicht krystallisierbar und ätherlöslich. Chlorkalklösung färbt es violett, dann braun. Uebergang in p-Toluidin: S. 359.

Methylanilin-nitrosamin, $C_6H_5.N(NO)(CH_3)$ (Bildung s. o.; ferner durch Methylierung von Phenylnitrosamin, s. d.), ist ein gelbes, aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen destillierbares Oel ohne basische Eigenschaften. Es zeigt die „*Liebermann'sche (Nitroso-) Reaction*“, indem es, wenn man es mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, eine intensiv blaue Färbung giebt. *Diese Reaction ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigen thümlich* (siehe B. 15, 1529).

Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$ (*Hofmann*), ist ein scharf basisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel. Seine Salze sind nicht krystallisierbar. Es verbindet sich mit Jodmethyl schon in der Kälte zu $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$, welches durch Destillation wieder in die Componenten zerfällt. Zugehörige Ammoniumbase: s. S. 364. Chlorkalk färbt das Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ein Wasserstoffatom [das zu $N(CH_3)_2$ in p-Stellung befindliche] ist in ihm leicht beweglich, z. B. durch salpetrige Säure gegen eine Nitrosogruppe austauschbar (s. S. 363); daher tritt das Dimethylanilin mit Säurechloriden, Aldehyden etc. vielfach zu complicirteren Substanzen zusammen, so mit Formaldehyd zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan; mit Carbonylchlorid, $COCl_2$, zu Tetramethyldiamidobenzophenon (s. d.) resp. zu Methylviolett (s. d.); mit Benzaldehyd zu Leukomalachitgrün (s. d.) u. s. f. Gelinde Oxydationsmittel (z. B. Chloranil) führen es in Methylviolett über.

p-Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ (Constit. s. u.), bildet schöne grüne Blättchen oder Tafeln vom Sm.-P. 85°; sein salzsaures Salz gelbe Nadeln. Dient zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol, Gallocyanin etc.). Wird durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium zu **p-Nitrodimehtylanilin**, $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ (Sm.-P. 162°), oxydirt (welches man auch direct neben der m-Verbindung durch Nitriren von Dimethylanilin gewinnt), und durch nascirenden Wasserstoff in das zu den p-Diaminen (S. 373) gehörende Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$, verwandelt. Kochen mit Natron führt Nitrosodimethylanilin in Nitrosophenol und Dimethylamin über.

Verwandt sind: **p-Nitrosoanilin**, $C_6H_4(NO)(NH_2)$ (Constit. s. u.), blaue Nadeln, welches durch Einwirkung von Ammoniumacetat

auf Nitrosophenol entsteht (B. 20, 2471), und *p*-Nitrosomonomethylanilin, $C_6H_4(NO)(NH.CH_3)$ (Constit. s. u.), grüne Blätter oder stahlblaue Prismen, welches durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure aus Methylanilinnitrosamin durch Umlagerung sich bildet (s. S. 363).

Das Nitrosophenol ist ein Chinonderivat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ N \end{smallmatrix} .OH$; daher enthält Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosogruppe, entsprechend den Formeln (B. 20, 532, 1569): $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N.OH \\ \diagdown \\ N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} Cl$ (salzsaures Salz) und $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N > O \\ \diagdown \\ N(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ (freie Base). Entsprechendes gilt für Nitroso-anilin und -methylanilin.

Di- und Triphenylamin.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ (*Hofmann*), bildet angenehm blumenartig riechende, weisse Blätter von brennendem, aromatischem Geschmack; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich. Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{11}N.HCl$ (s. S. 358), ein weisses Krystallmehl, bläut sich an der Luft. Eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (sehr empfindliche Reaction auf Salpetersäure). Bildet beim Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink Acridin (s. d.). Dient zur Darstellung von Diphenylaminblau und von Aurantia (s. u.).

Das **Diphenylnitrosamin**, $(C_6H_5)_2N.NO$, mittelst Aethylnitrit gewonnen, bildet diamantglänzende, gelbliche Tafeln. Das *o-p*-Dinitrodiphenylamin, $(C_6H_4.NO_2)_2NH$, bildet rothe Nadeln, die analoge *p*-Verbindung gelbe Prismen. **Hexanitrodiphenylamin**, $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, bildet gelbe Prismen und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure (acidificirender Einfluss der Nitrogruppen auf den Imidwasserstoff); sein Ammoniaksalz ist ein gelber Farbstoff, der früher unter dem Namen *Aurantia* verwendet wurde. Ueber **Amido-** (und **Oxy-**)verbindungen des Diphenylamins (Tab. S. 357) und daraus derivirende Farbstoffe siehe bei Chinonen (Indamine etc.) und auch bei Safranin.

Durch Methylierung des Diphenylamins entsteht das (flüssige) **Methyldiphenylamin**, $(C_6H_5)_2N.CH_3$.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS$, $= NH \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix}$, entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel. Gelbliche Blätter. Sm.-P. 180°. Unzersetzt destillirbar.

Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, bildet grosse Tafeln. Siehe S. 358.

Säurederivate des Anilins, Anilide.

Phenylsulfaminsäure, $C_6H_5.NH.(SO_3H)$, ist der Typus der noch wenig bekannten organischen Sulfaminsäuren, $SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ NR_2 \end{smallmatrix}$, welche

aus den Aminen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder -anhydrid in der Kälte entstehen, z. B. in Chloroformlösung. Die freien Säuren sind sehr unbeständig, ähnlich der Aethylschwefelsäure; die Salze, z. B. phenylsulfaminsaurer Baryt, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3]_2\text{Ba}$, beständiger und krystallisirbar. Vgl. B. 23, 1653; 24, 360; 27, 1241.

Formanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CHO})$, aus Anilin und Ameisensäure darstellbar, giebt zweierlei Alkylderivate: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{NCH}_3) \cdot \text{CHO}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CH}(\text{OCH}_3)$, je nachdem man sein Natrium- oder sein Silber-salz mit Alkyljodid behandelt (vgl. die Tautomerie der Säureamide S. 191; ferner B. 23, R. 659; A. 287, 360).

Acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Am bequemsten durch mehrtägiges Sieden von Anilin mit Eisessig oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge (B. 23, 2962) darstellbar.

Schöne weisse Prismen, vom Sm.-P. 115° und S.-P. 304° , in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Leicht verseifbar (s. S. 361). Findet als Fiebermittel, „*Anti-febrin*“, Verwendung. Sein Imidwasserstoffatom ist gegen Natrium ersetzbar unter Bildung des krystallinischen *Natriumacetanilids* (s. S. 189), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, das von Wasser wieder zer- setzt wird.

Diacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, entsteht aus Anilin oder Acet- anilid durch energische Einwirkung von Acetylchlorid oder -anhydrid. Krystalle, Sm.-P. 37° . Zerfällt durch Verseifung leicht in Acetanilid und Essigsäure. — Aus Acetanilid entsteht durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid

Thioacetanilid, $\text{CH}_3\text{—CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ (analog Acetothiamid, S. 192); durch Erhitzen mit Chlorzink der Farbstoff Flavanilin (s. d.)

Methylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$, *Exalgin*, soll als Mittel gegen Kopfschmerz verwendet werden. Weisse Nadeln.

In fast allen Verbindungen der *Fettreihe*, welche *Ammoniak-* abkömmlinge von Alkoholen oder Säuren oder Alkoholsäuren sind und noch unersetzten Ammoniakwasserstoff enthalten, kann man letzteren (meist indirect, z. Th. oder ganz) gegen *Phenyl* ersetzen. Dadurch entsteht eine ausnehmend grosse Zahl phenyl- lirter (auch tolylirter, xylilirter etc.) Verbindungen, z. B.:

Phenylglycocoll, *Phenylglycin* $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$, aus Chlor- essigsäure und Anilin; giebt beim Schmelzen mit Alkali Indigo (s. d.);

Phenylimidobuttersäure, $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$, aus Anilin und Acetessigsäure(ester);

Carbanilid, $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, aus Phosgen und Anilin (s. a. S. 278);

Phenylcyanat, $\text{CO:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Phosgen und salzsaurem Anilin (eine scharf riechende, zu Thränen reizende, den Cyansäureestern ganz analoge Flüssigkeit);

Phenylsenföl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CS}$ (S.-P. 222°), von Senfölcharakter;

Diphenylsulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, aus Anilin durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff darstellbar (glänzende Blätter; Sm.-P. 154°; wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Phenylsenföl und Anilin gespalten);

Mono-, Tri- und Tetraphenylsulfoharnstoff; phenylirte Guanidine u. s. f. Siehe auch Tab. S. 357.

Homologe des Anilins (siehe Tab. S. 357).

1. Die drei *Toluidine*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$, entstehen durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 355). **p-Toluidin** (*Muspratt* und *Hofmann* 1845) ist fest, **o-Toluidin** flüssig. Dieselben sind auch im Steinkohlentheeröl vorhanden.

Das rohe technische Nitrotoluol giebt bei der Reduction ein Gemisch von o- und p- neben wenig m-Toluidin; die ersteren sind z. B. auf Grund der relativen Schwerlöslichkeit des p-Toluidinoxalats von einander zu trennen (s. a. z. B. B. 16, 908).

Das **m-Toluidin** (flüssig) lässt sich aus m-Nitrotoluol oder m-Nitrobenzaldehyd darstellen (s. z. B. B. 15, 2009).

Die Siedepunkte der drei isomeren Toluidine sind fast identisch (198 bis 200°); hingegen sind die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen sehr verschieden (o-: 107°, p-: 147°, m-: 65°), und letztere dadurch für die Charakterisirung der Toluidine von Wichtigkeit.

o-Toluidin wird durch Chlorkalklösung violett, durch Eisenchlorid blau gefärbt, nicht aber das p-Toluidin. Ueberführung durch Oxydation in Fuchsin s. d. — Schützt man bei der Oxydation die Amidogruppe durch Einführung von Acetyl, so kann man das Methyl zu Carboxyl oxydiren und so zu *Amidobenzoësäure* gelangen, während die Amidverbindungen durch Kaliumpermanganat in Azoverbindungen (s. S. 374) übergeführt werden.

Verbindungen, wie **Methyl- und Dimethyl-p-Toluidin**, **Acetoluid**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, **Ditolylamin**, $\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\}_2\text{NH}$, **Tolylphenylamin**, $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$, **Nitrotoluidine**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$, etc. sind in grosser Zahl dargestellt, und den entsprechenden Phenylverbindungen ähnlich.

Tetrahydro-m-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_4$, S.-P. 154°, eine starke Base von ammoniak- und campherartigem Geruch, ist synthetisch aus Methylen-bis-acetessigester erhalten worden (s. d.; A. 281, 101).

2. **Benzylamin**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, das alkoholische Amin des Benzylalkohols, ist isomer den Toluidinen. Entsteht (neben

Di- und Tribenzylamin) durch Erhitzen von Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, mit Ammoniak; besser bei der Reduction des Benzaldehyd-phenylhydrazons (B. 19, 1928). Farblose basische Flüssigkeit, S.-P. 183°. Sein Verhalten (s. S. 360) ist durchaus analog dem des *Methylamins*, als dessen Phenylabkömmling es zu betrachten ist.

3. *Xylidine*, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$, können der Theorie nach in sechs isomeren Modificationen existiren, welche alle bekannt sind. Das **Amido-o-xylol**, $(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4)$, ist fest (Sm.-P. 49°), die fünf anderen sind flüssig. Die Siedepunkte liegen zwischen 212 und 226°. Das technische Xylidin enthält fünf dieser Verbindungen, darunter wesentlich **m-Xylidin**, $(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$, S.-P. 212°, und **Paraxylidin** (1:4:2); es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. *Amidotrimethylbenzole*, $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$. Durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf etwa 300° entsteht salzsaures Amidotrimethylbenzol. Man hat so dargestellt das ψ -(**Pseudo-**)**Cumidin** (*Amidopseudocumol*), $CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5$, Sm.-P. 63°, S.-P. 235°) und das **Mesidin** (*Amidomesitylen*, Constitution 1:3:5:2; fl.; S.-P. 230°). Das ψ -Cumidin dient gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Isomer mit den obigen Basen sind **Amidoäthylbenzol**, $C_6H_4(NH_2).(C_2H_5)$, und **Amidopropylbenzol**, $C_6H_4(NH_2)(C_3H_7)$.

5. Ferner kennt man z. B. **Amidoisobutylbenzol**, $C_6H_4(C_4H_9)(NH_2)$; **Tetramethylamidobenzole**, $C_6H(CH_3)_4.NH_2$ (*Amidodurol*, *Prehnidin*); **m-Isocymidin**, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)NH_2$, und **Pentamethylamidobenzol**, $C_6(CH_3)_5.NH_2$.

Diamine und Polyamine (s. a. S. 364).

1. Unter den **Phenylendiaminen**, $C_6H_4(NH_2)_2$ (s. Tab. S. 357), ist die **Meta**-verbindung (*Zinin* 1844) am leichtesten — durch Reduction von *m*-Dinitrobenzol — zugänglich. Tafeln. Geht durch salpetrige Säure in Bismarckbraun über; schon höchst geringe Mengen von salpetriger Säure können an der mit dem Diamin eintretenden Gelbfärbung erkannt werden (s. B. 14, 1015). Das **Para-Phenylendiamin** (*Hofmann* 1863; Blätter, salzsaures Salz: weisse Tafeln) giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung den violetten schwefelhaltigen Farbstoff Thionin (s. d.). Ein Gemisch der *Para*- mit der *Meta*-verbindung liefert bei der Oxydation schliesslich ein Diamidophenazin (s. d.). Sein unsymmetrisches Dimethylderivat, das **p-Amidodimethylanilin**, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$, nach S. 369 und auch durch Reduction des Azofarbstoffs Helianthin (S. 385) darstellbar (B. 16, 2235), bildet mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das Methyleneblau (empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff). Das **Ortho-Phenylendiamin** (*Griess* 1861) wird durch Erhitzen mit Brenzcatechin in Hydrophenazin

(s. d.), durch Oxydation mit Eisenchlorid in ein Diamidophenazin (s. d.) übergeführt. Vgl. B. 23, 841. Ein p-Diamidohexamethylen ist bekannt (B. 22, 2168).

2. Das o-p-Toluyldiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1:2:4) ist als m-Diamin leicht durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 355) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenroth etc. Das m-p-Toluyldiamin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1:3:4), ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin (aus Acet-p-toluid durch Nitriren, Verseifung und Reduction).

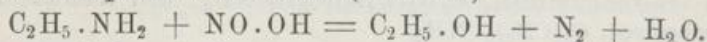
3. Homolog sind die Xylyldiamine, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$.

4. Tetramidobenzole, $C_6H_2(NH_2)_4$, siehe S. 364; B. 20, 328; 22, 1648; 23, 2815; 25, 283, und Pentamidobenzol, $C_6H(NH_2)_5$, siehe B. 26, 2304, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine und Hydroxylamine.

A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne dass ein Zwischenproduct entstände (s. S. 124):



Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 375) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisirte Zwischenproducte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von P. Griess (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. 121, 257; 137, 39).

Bildung. Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether schöne, lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol, $(C_6H_5N_2) \cdot NO_3$, gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu explodiren. Die zugehörige Base, das Diazo-