

19. O. Billeter und A. Strohl: Ueber die Einwirkung
von Thiophosgen auf secundäre Amine. II.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Billeter.)

Die Untersuchung, über welche unter obigem Titel eine erste Mittheilung in diesen Berichten erschienen ist¹⁾, ist noch nicht abgeschlossen. Indess darf ich doch nicht länger zögern, über deren Fortgang zu berichten, da einerseits eine mehr oder weniger abgerundete Reihe von Resultaten vorliegt, andererseits mein Mitarbeiter, Hr. A. Strohl, verhindert ist, sich an der Fortsetzung der Arbeit zu betheiligen.

Zunächst ein Wort über das Thiophosgen. Dieser Körper wird im hiesigen Laboratorium seit mehr als 2 Jahren²⁾ nach der Methode dargestellt, über welche Hr. Klason kürzlich berichtet hat, d. h. durch Reduction von Perchlormethylmercaptan mit Zinnchlorür. Hr. Dr. Kern, Farbenfabrikant in Basel, hatte an deren Ausarbeitung namhaften Antheil, da der Körper in technischer Hinsicht Interesse zu bieten versprach. Infolge dessen war eine Veröffentlichung unterblieben. Erst im Laufe des vergangenen Sommers hatte ich an der Jahresversammlung der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft darüber berichtet, bevor Klason's Mittheilung erschienen war, und ohne von dessen früherer schwedischer Publication Kenntniss zu haben. Ueber die Darstellungsweise ist den von Klason gemachten Angaben nichts Wesentliches beizufügen. Der Siedepunkt des reinen Thiophosgens wurde zu 72.8° ($b = 730$ mm), sein spec. Gewicht bei 15° zu 1.5085 gefunden.

Den früher beschriebenen bisubstituirten Thiocarbaminchloriden hat Hr. Strohl zugefügt das

Propylphenylthiocarbaminchlorid, $\text{CSClNC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

Das zu verwendende Propylanilin wurde nach Hepp aus Natriumacetanilid und Propyljodid gewonnen und durch Umkrystallisiren des Chlorhydrates aus Alkohol gereinigt. Es siedete constant bei 220° (unter einem Druck von 727 mm, Thermometer ganz im Dampf). Das Chlorid krystallisirt aus Petroleumäther in dicken, farblosen Prismen, die gegen feuchte Luft viel beständiger sind, als die Aethyl- und Methylverbindungen³⁾. Schmelzpunkt 36° .

¹⁾ Diese Berichte XX, 1629.

²⁾ Zuerst von A. Steiner und dem Berichterstatter.

³⁾ Das Aethylphenylthiocarbaminchlorid wird am leichtesten vollkommen rein und farblos erhalten durch Umkrystallisiren aus reinem Aether.

Ferner wurden dargestellt:

Dipropylthiocarbanilid, $\text{CS}(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$.

Grosse, tafelförmige, farblose Krystalle, Schmp. 103.5°.

Methylpropylthiocarbanilid, $\text{CS} \begin{cases} \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{cases}$

erhalten, sowohl aus dem Methylchlorid und Propylanilin, wie aus dem Propylchlorid und Methylanilin, in Form von gut ausgebildeten farblosen Prismen. Schmp. 56.5°.

Aethylpropylthiocarbanilid, $\text{CS} \begin{cases} \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{cases}$

aus Aethylchlorid und Propylanilin und umgekehrt. Farblose glänzende Tafeln. Schmp. 66.3°.

Wir haben natürlich auch versucht, den Tetraphenylthioharnstoff von Bernthsen und Friese zu erhalten, den Hr. Bergreen¹⁾ dargestellt zu haben angiebt. Die Reaction zwischen Thiophosgen und Diphenylamin ist indessen weit weniger glatt, als bei den alkylirten Anilinen. Es ist deshalb von einer weiteren Verfolgung derselben vor der Hand Abstand genommen worden.

Was die allgemeinen Eigenschaften dieser Reihe von völlig substituirt normalen Thioharnstoffen angeht, so sei noch erwähnt, dass sie sich leicht und ohne Veränderung in Eisessig, concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auflösen. Auch kochende Salzsäure ist ohne Einwirkung. Dagegen wird bei kurzem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° die secundäre Base in glatter Weise abgespalten.

Mit Alkoholen und Phenolen, sowie mit Thioalkoholen und Thiophenolen resp. geeigneten Metallderivaten dieser Verbindungen setzen sich die beschriebenen Thiocarbaminchloride glatt um; es entstehen die Ester der entsprechenden disubstituirt Thio- und Dithiocarbaminsäuren.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1965. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass ich ebenfalls vorläufige Versuche angestellt hatte über die Einwirkung von Thiophosgen auf Alkohol und Natriumäthylat, dieselben aber aus Mangel an Zeit nicht weiter verfolgen konnte. Eigenthümlich war dabei die Beobachtung, dass die beim Zusammengiessen von Thiophosgen und Alkohol sich entwickelnden Gase (wesentlich COS und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) an der Luft sich spontan entzündeten.

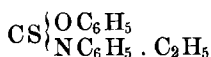
Aethylphenylthiourethan, $\text{CS} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$

wird erhalten durch etwa 20stündiges Digeriren von Aethylphenylthiocarbaminchlorid in ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung destillirt unter einem Druck von 12 mm fast vollkommen constant bei 143.6° und verdichtet sich bei Mitteltemperatur zu einer farblosen und geruchlosen Flüssigkeit von 1.066 spec. Gewicht bei 15° . Bei anhaltendem Abkühlen, rascher nach dem Behandeln mit concentrirter Salzsäure, erstarrt die Verbindung zu einer farblosen spießigen Krystallmasse. Schmp. 18° .

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Schwefel	15.14	15.19	15.44	15.81 pCt.
Stickstoff	7.2	—	—	6.7 »

Von dem isomeren Liebermann'schen Aethylester des sogen. Phenylthiourethans¹⁾ unterscheidet sich der neue Körper auffallend durch seine grosse Beständigkeit. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird er nicht verändert; diese Behandlung bietet sogar ein vorzügliches Mittel ihn vollends zu reinigen. (Schwefelbestimmung [III.] wurde mit dem so gereinigten Product vorgenommen.) Vollständige Zersetzung tritt erst ein bei 9stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° . Beim Oeffnen entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen Aethylanilinchlorhydrat, durch Ueberführen in das bei 57° schmelzende Thiocarbaminchlorid leicht zu charakterisiren. 20 procentige Schwefelsäure blieb auch bei 9stündigem Erhitzen auf 150° ohne Einwirkung.

Aethylphenylthiocarbaminsäurephenylester,

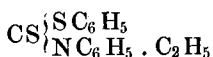


entsteht beim Erwärmen von dem entsprechenden Thiocarbaminchlorid mit Phenol; die Umsetzung beginnt bei 80° unter lebhafter Salzsäureentwicklung und ist beendet, wenn die Temperatur auf 150° gestiegen ist. Durch successive Behandlung mit Aether und Petroleumäther, welche harzige Nebenproducte ungelöst lassen, und schliessliches Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper rein erhalten. Der Ester bildet farblose platte Nadeln, leicht in Aether und Alkohol, viel schwerer in Petroleumäther löslich. Schmelzpunkt 69.2° .

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	12.63	12.45 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 148.

Aethylphenyldithiocarbaminsäurephenylester,



Die Umsetzung zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Thiophenol vollzieht sich leicht und vollständig schon auf dem Wasserbade unter stürmischer Salzsäureentwicklung. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, den Körper zu reinigen. Er bildet derbe farblose Nadeln, die sich am Licht gelb färben; löslich in 9 Theilen siedenden, 200 Theilen kalten absoluten Alkohols, wenig löslich in Aether. Schmelzpunkt 127.8°.

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	28.34	28.44 pCt.

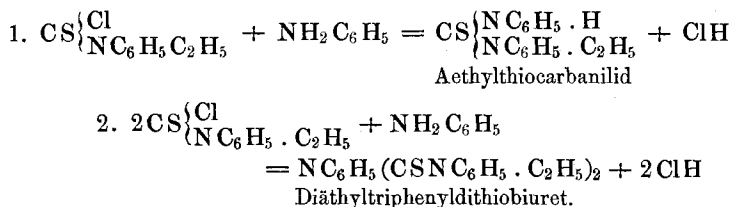
Aethylphenyldithiurethan, $\text{CS} \left\{ \begin{array}{l} \text{S C}_2\text{H}_5 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$

Diese bereits von Bernthsen und Friese ¹⁾ dargestellte Verbindung bildet sich glatt bei mehrstündigem Digeriren der ätherischen Lösung des Thiocarbaminchlorids mit Natriummercaptid in geringem Ueberschuss (weit weniger gut mit Bleimercaptid).

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in sehr gut ausgebildeten, durchsichtigen Prismen ab und wird so am schönsten erhalten. Zur Reinigung ist es allerdings bequemer, wie Bernthsen und Friese empfehlen, die Krystallisation durch Erkaltenlassen der heissgesättigten Lösung zu bewirken. Den Schmelzpunkt fand ich constant zu 66.4° (gegenüber 68.4°, Bernthsen und Friese).

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	28.34	28.44 pCt.

Während die disubstituirten Thiocarbaminchloride mit einem weiteren Moleküle eines secundären Amins quaternäre Harnstoffe liefern, so war zu erwarten, dass sie sich mit primären Aminen in zweifacher Weise umsetzen würden, je nachdem nur eines der verfügbaren Wasserstoffatome der Base oder aber beide in Reaction treten. Im ersten Fall ist die Bildung eines tertiären Harnstoffes, im zweiten diejenige eines pentasubstituirten Dithiobiurets vorauszusehen. Zum Beispiel:



¹⁾ Diese Berichte XV, 568.

Ueber die thatsächlich erzielten Resultate wird Hr. Strohl, welcher diesen Theil der Untersuchung ausgeführt hat, an anderer Stelle eingehender berichten. Im Folgenden das Wesentliche davon.

Die Bildung eines tertiären Thioharnstoffs erfolgt in der That neben derjenigen des Chlorhydrates der angewandten Base nach Gleichung 1 beim Vermischen von 1 Molekül eines Thiocarbaminchlorids mit 2 Molekülen einer primären Base. Doch lässt sich die Reaction nur unter gewissen Bedingungen in annähernd glatter Weise auf die genannte Umsetzung beschränken.

Zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Anilin verläuft z. B. der Process folgendermaassen: Beim Vermischen der Ingredienzien tritt zunächst unter Temperaturerniedrigung Verflüssigung ein; hierauf steigt das eingesenkte Thermometer auf etwa 30° und die Masse erstarrt krystallinisch. Nach einigen Augenblicken aber erfolgt plötzlich erneutes Steigen der Temperatur bis auf 140° , wobei sich das Reactionsproduct, unter Auftreten von deutlichem Senfölgeruch von neuem verflüssigt. Zuletzt, am raschesten wenn noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, erstarrt das Gemisch definitiv und besteht alsdann wesentlich aus Thiocarbanilid und Aethylanilinchlorhydrat.

Wird dagegen die Reaction nach dem ersten Festwerden durch rasches Abkühlen unterbrochen, so enthält das Product, neben Anilinchlorhydrat und etwas Anilin (durch angesäuertes Wasser zu trennen) im Wesentlichen den gesuchten tertiären Harnstoff, der leicht durch Alkohol in Lösung gebracht und daraus durch Krystallisation gereinigt werden kann. Er besitzt die von Gebhardt¹⁾ beschriebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 88° (89° G.). Schwefel gefunden 12.47 und 12.52 pCt. gegenüber den von der Theorie verlangten 12.50 pCt. Sein leichtes Zerfallen in Aethylanilin und Phenylsenföl (Gebhardt loc. cit.) wurde noch durch eine Dampfdichtebestimmung constatirt: gefunden (im Diphenylamindampf durch Luftverdrängung) 4.598 statt 4.432. Dass der Harnstoff sich mit Anilin umsetzt unter Bildung von Thiocarbanilid ist ebenfalls schon von Gebhardt gezeigt worden. Durch einen besonderen Versuch wurde dargethan, dass dieselbe Umsetzung, und zwar schon bei Wasserbadtemperatur, erfolgt, wenn statt des freien Anilins dessen Chlorhydrat zur Verwendung kommt. Man könnte also annehmen, dass der tertiäre Harnstoff, wenn nicht gekühlt wurde, diese Umsetzung gewissermaassen im Entstehungszustand erfahren hätte. Mit diesen Worten ist allerdings nicht viel gesagt und namentlich für die beträchtliche Wärmeentwicklung kaum eine ausreichende Erklärung geschaffen. Das Auftreten von Phenylsenföl ist

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2090.

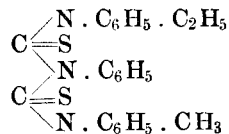
ohne Zweifel einer theilweisen, secundär durch die Temperaturerhöhung bewirkten Dissociation des tertiären Harnstoffs zuzuschreiben.

Bei der besprochenen Reaction hatte sich eine kleine Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers gebildet, der mit dem sogleich zu behandelnden Dithiobiuret identisch ist.

Da Gebhardt bereits eine Reihe tertiärer Thioharnstoffe beschrieben hat und dieselben aus Senföl und Amin weit bequemer zu gewinnen sind, als nach obiger Reaction (1), so wurde die letztere vor der Hand nicht weiter verfolgt.

Vorgang (2) lässt sich als zweite Phase des ganzen Processes auffassen. In der That setzen sich die tertiären Thioharnstoffe mit Thiocarbaminchloriden beim Erwärmen auf dem Wasserbade (zweckmässig unter Zusatz einer tertiären Base zur Fixirung des Chlorwasserstoffs) um unter Bildung von Körpern, deren Zusammensetzung derjenigen der erwarteten Dithiobiurete entspricht. Es sind mehr oder weniger lebhaft gelb gefärbte, meist in kleinen Nadelchen krystallisirende Verbindungen, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich.

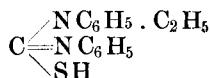
Indessen scheint die Constitutionsformel, zu welcher die durch Gleichung (2) ausgedrückte Auffassung von der Bildungsweise dieser Verbindungen führen musste, ihrem Verhalten nicht zu entsprechen. Wenn nämlich diese Bildung in zwei getrennten Phasen erfolgt und es treten in den beiden Phasen zwei verschiedene Thiocarbaminchloride in Reaction, so muss es, obiger Auffassung gemäss, für die Constitution des Productes vollkommen gleichgültig sein, welches von den beiden zuerst zur Einwirkung gelangt: Aus Anilin, Methyl- und Aethylphenylthiocarbaminchlorid sollte nur ein Körper entstehen können, beziehungsweise die Verbindung, welche aus Methylthiocarbamilid und Aethylphenylthiocarbaminchlorid gebildet wird, sollte identisch sein mit derjenigen, die aus Aethylthiocarbamilid und Methylphenylthiocarbaminchlorid entsteht. Beiden käme die Formel zu:



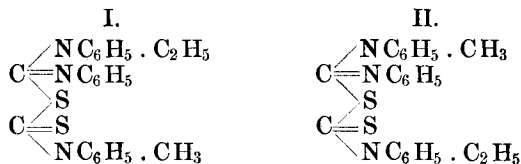
In Wirklichkeit werden aber je zwei verschiedene Verbindungen erhalten. Die Verschiedenheit beschränkt sich zwar je auf eine Schmelzpunktsdifferenz von 1°. Angesichts der glatten Reaction, welcher die Körper ihre Entstehung verdanken, und der Leichtigkeit, mit welcher sie bei ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol gereinigt werden können, so dass bei mehrfacher Darstellung desselben Körpers in der Regel nach der ersten Krystallisation constanter Schmelzpunkt eintrat,

ist nicht daran zu zweifeln, dass der, wenn auch geringe Unterschied in den Schmelzpunkten als Beweis für die Nichtidentität je zweier Verbindungen anzusehen ist.

Die Erklärung für die Isomerie ist übrigens unschwer zu geben, wenn man sich erinnert, dass die unvollständig substituirten Thioharnstoffe und Thiamide überhaupt bei der Bildung von Derivaten sich so verhalten, als ob ein Wasserstoffatom am Schwefel säße. Dem Aethylthiocarbanilid käme demnach, wenigstens in Bezug auf seine Derivate, folgende Constitutionsformel zu:



Daraus folgt für sein Umsetzungsproduct mit Methylphenylthiocarbaminchlorid die Formel I., während sich für die durch Vertauschen der Alkyle entstehende Verbindung die Formel II. ergibt:



Ein directer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wird nicht leicht ohne Weiteres zu erbringen sein, da nicht zu erwarten ist, dass die Zersetzungsproducte einer Verbindung von obiger Constitution z. B. mit concentrirter Salzsäure verschieden sein werden von denjenigen eines Isomeren, das sich vom normalen Biuret ableitet. Doch soll versucht werden das Ziel auf indirectem Wege zu erreichen.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

Dimethyltriphenyldithiobiuret, $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)_2$.

Schwach gelblich gefärbte, glänzende Nadelchen. Schmp. 202.5°. Kaum in kaltem und nur schwierig in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, kaum in Aether löslich. Krystallisirt am besten durch Diffusion der Chloroformlösung in Alkohol. Schwefel, gefunden 16.27 pCt., berechnet 16.37 pCt. Stickstoff, gefunden 10.46 pCt., berechnet 10.74 pCt.

Diäthyltriphenyldithiobiuret, $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Lebhaft citronengelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 158°. Etwas leichter löslich als die Methylverbindung. Schwefel, gefunden 15.25 pCt., berechnet 15.27 pCt. Stickstoff, gefunden 9.76 pCt., berechnet 10.02 pCt.

Methyläthyltriphenyldithiobiuret, $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

a) Aus Methylphenylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid. Kleine derbe, vielfächig schimmernde Nadeln von hellgelber Farbe.

Schmp. 157.5°. Löslichkeit wie die vorigen. Schwefel, gefunden 15.89 pCt., berechnet 15.80 pCt. Stickstoff, gefunden 10.22 pCt., berechnet 10.37 pCt.

b) Aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Methylthiocarbanilid. In Aussehen und Löslichkeit nicht von (a) zu unterscheiden. Schmelzpunkt 156.5°. Schwefel, gefunden 15.85 pCt. Stickstoff, gefunden 10.04 pCt., berechnet s. a).

Dipropyltriphenyldithiobiuret, $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3(C_3H_7)_2$.

Lebhaft gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 153.7°. Schwefel, gefunden 14.28 pCt., berechnet 14.32 pCt.

Methylpropyltriphenyldithiobiuret,
 $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3CH_3 \cdot C_3H_7$.

a) Aus dem Methylchlorid und Propylthiocarbanilid. Kleine schwefelgelbe glänzende Pyramiden. Schmp. 110°. Etwas leichter löslich in Alkohol als die vorhergehenden.

b) Aus dem Propylchlorid und Methylthiocarbanilid. Aeussere Eigenschaften und Löslichkeit wie bei a). Schmp. 111°. Die Umsetzung ist in beiden Fällen weniger glatt als sonst und die Reindarstellung bot einige, wenn auch nicht sehr erhebliche, Schwierigkeiten. Schwefel, gefunden a) 15.31 pCt., b) 15.29 pCt., berechnet 15.27 pCt.

Aethylpropyltriphenyldithiobiuret, $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3C_2H_5 \cdot C_3H_7$.

a) Aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Propylthiocarbanilid. Hellgelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 165.8°. Aeusserst wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol (etwa dem 50 fachen Gewicht) löslich.

b) Aus dem Propylchlorid und dem Aethylharnstoff. Unterscheidet sich von (a) nur durch den Schmelzpunkt von 165°.

Schwefel gef. (a) 14.69 pCt., (b) 14.75 pCt.; ber. 14.78 pCt.

Das zur Darstellung der zuletzt beschriebenen Verbindungen erforderliche

Propylthiocarbanilid, $CSN_2(C_6H_5)_2C_3H_7 \cdot H$, dargestellt durch Vereinigung von Propylanilin und Phenylsenföf auf dem Wasserbade, stellt glänzende farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 104.3°. Leicht löslich in Alkohol. Mit concentrirter Salzsäure wird es schon unter der Siedetemperatur glatt in seine Componenten zerlegt.

Einige jetzt schon im Anschluss an die geschilderten Thatsachen sich aufdrängende Bemerkungen über die Constitution der Thioharnstoffe will ich noch zurückhalten, bis ein eingehenderes Studium derselben mir weiteres Material zu ihrer Begründung an die Hand gegeben haben wird. Doch will ich nicht unterlassen, zum Schluss die Erwartung auszusprechen, dass in dieser so oft ventilirten Frage namentlich die Umsetzung zwischen disubstituirten Thiocarbaminchloriden und primären Aminen vielleicht von einiger Bedeutung sein könnte. Bei dieser Umsetzung muss in der That zunächst ein normal constituirter tertiärer Harnstoff entstehen. Da dieselbe schon in der Kälte, d. h. ohne äussere Wärmezufuhr statt hat, so dürfte demnach, wenn ihr Verlauf ein ganz glatter wäre, daraus wohl mit grösserer Sicherheit auf die Constitution des entstehenden Productes, eines unvollkommen substituirten Thioharnstoffs, geschlossen werden, als aus der Umsetzung zwischen Guanidinen und Schwefelkohlenstoff, welche erst bei höherer Temperatur erfolgt und namentlich bei unvollständig substituirten Körpern nicht eben sehr glatt vor sich zu gehen scheint. Nun verläuft aber obige Reaction ebenfalls nicht vollkommen glatt; sie complicirt sich vielmehr, wie bei der Umsetzung zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Anilin näher ausgeführt wurde, durch secundäre Vorgänge, die von sehr erheblicher Wärmeentwicklung begleitet sind. Da aber die letztere durch eben diese Vorgänge kaum eine genügende Erklärung findet, so muss ihre Ursache anderswo gesucht werden, und es ist nicht ausgeschlossen, dass eine moleculare Umlagerung des zunächst entstehenden normalen Thioharnstoffs dabei im Spiel ist. In wie weit meine Erwartung berechtigt ist, bin ich durch fernere Versuche zu erweisen bestrebt.

Neuchâtel. Chem. Laboratorium der Akademie.

**20. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung der Natriumbisulfid-
verbindung des Glyoxals auf aromatische Monamine.**

(Eingegangen am 10. Januar).

Die Körper, welche beim Zusammentreffen des Glyoxals mit Anilin und ähnlichen aromatischen Basen entstehen, sind bisher wenig untersucht worden. Der einzige Versuch in dieser Richtung wurde meines Wissens von Schiff unternommen. Derselbe erhielt aus Anilin und Glyoxal in alkoholischer Lösung eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}N_4$, über deren Constitution nichts näheres festgestellt wurde.