

## ALFRED RIECHE und HANS GROSS

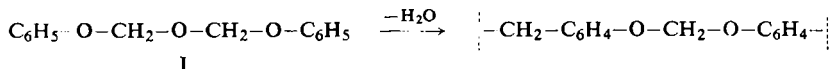
Über  $\alpha$ -Halogenäther, VI<sup>1)</sup> **$\alpha,\alpha'$ -Dialkoxy- und -aryloxy-dimethyläther  
aus symm. Dichlordimethyläther<sup>2)</sup>**

Aus dem Institut für Organische Chemie der  
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 21. September 1959)

$\alpha,\alpha'$ -Dialkoxy- und -aryloxy-dimethyläther können für die Herstellung von Phenol-Formaldehydharzen Verwendung finden. Für die präparative Darstellung dieser Verbindungen werden, ausgehend vom symm. Dichlordimethyläther, mehrere Methoden beschrieben. Durch Spaltung der Dialkoxy-dimethyläther mit Chlorwasserstoffgas kommt man in guten Ausbeuten zu Chlormethyläthern.

Bei Untersuchungen mit  $\alpha,\alpha'$ -Diphenoxy-dimethyläther (I) fanden wir, daß diese Verbindung sich gegenüber verdünnter Säure auch in der Wärme auffallend indifferent verhält, jedoch beim Erwärmen mit einer Spur Toluolsulfonsäure bei Temperaturen unter 100° in ein festes Polykondensat übergeht. Diese Reaktion ist ohne weiteres erklärlich, da der Diphenoxy-dimethyläther die Komponenten der Phenol-Formaldehyd-Kondensation im Molekül enthält.



Phenol-Formaldehyd-Polykondensate erhält man auch, wenn man Dialkoxy-dimethyläther (II) mit Phenol bei Gegenwart einer Spur Toluolsulfonsäure erwärmt. Hier wird Methanol bzw. Methylal abgespalten. Die Polykondensate sind meist durchsichtig und zeigen je nach Art des eingesetzten Phenols bzw. Dialkoxy-dimethyläthers sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Diaryloxy-dimethyläther mit Substituenten zweiter Ordnung lassen sich nur unter energischeren Bedingungen in Polykondensate überführen<sup>3)</sup>. Im Hinblick auf eine nähere Bearbeitung dieser Reaktionen erhob sich die Frage nach der Darstellbarkeit der Dialkoxy- bzw. -aryloxy-dimethyläther.

M. DESCUDÉ<sup>4)</sup> konnte durch Umsetzung von Natriummethylat oder -äthylat mit Dichlordimethyläther den entsprechenden Dimethoxy- bzw. -äthoxy-dimethyläther in Ausbeuten bis zu 25% gewinnen. Die Darstellung der höheren Homologen gelang DESCUDÉ nicht. Es fand zwar Reaktion statt, die Verbindungen zersetzten sich jedoch bei der Aufarbeitung. J. LÖBERING und A. FLEISCHMANN<sup>5)</sup> berichteten über die Darstellung des Dimethoxy-dimethyläthers auf gleichem Wege, weisen aber auf besondere Schwierigkeiten hin. I. G. ALI-SADE und Mit-

1) V. Mitteil.: H. GROSS und I. FARKAS, Chem. Ber. 93, 95 [1960].

2) Siehe auch Dissertat. H. GROSS, Univ. Jena 1956.

3) Über diese Arbeiten soll an anderer Stelle berichtet werden.

4) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 138, 1705 [1904].

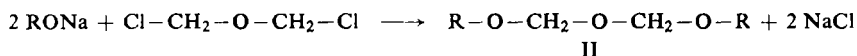
5) Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1680 [1937].

arbb.<sup>6)</sup> beschreiben die Darstellung einiger höherer Dialkoxy-dimethyläther aus Dibromdimethyläther, Natriumhydroxyd und dem entsprechenden Alkohol; die Ausbeuten liegen, soweit überhaupt angegeben, zwischen 30 und 43 %. M. R. KULIBEKOW<sup>7)</sup> setzte Dibromäther mit Halogenmagnesiumalkoholaten von  $\alpha$ -Alkylfurfurylalkoholen um und erhielt die entsprechenden Furfurylderivate in Ausbeuten bis zu 36 %, während F. W. GRESHAM und Mitarbeiter<sup>8)</sup> durch Reaktion von Formaldehyd mit Formaldehydacetallen neben verschiedenen Dialkoxy-polyoxymethylenen u. a. den Diäthoxy-dimethyläther in 43-proz. Ausbeute erhielten.

Diaryloxy-dimethyläther sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

#### A. DARSTELLUNG VON DI-ALKOXY- BZW. -ARYLOXY-DIMETHYLÄTERN

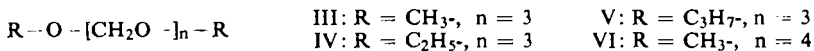
Bei unseren Untersuchungen gingen wir stets vom symm. Dichlordimethyläther aus. Als allgemein anwendbares Verfahren für die Gewinnung der Di-alkoxy-dimethyläther erwies sich im Gegensatz zu den Angaben von L. R. EVANS und R. E. MARTIN<sup>9)</sup> die Umsetzung von symm. Dichlordimethyläther mit Kristallalkohol-freien Natriumalkoholaten (Methode I).



Diese Alkoholate entstehen bei der Umsetzung von Natriumstaub mit der berechneten Menge des Alkohols in Äther oder Benzol als Suspensionsmittel. Wir haben das Verfahren an einer Reihe von primären, sekundären, tertiären, cycloaliphatischen und aromatisch-aliphatischen Alkoholen untersucht; die Ausbeuten sind in der Tab. 1 verzeichnet. Wendet man zur Darstellung besonders der Natriumsalze höherer Alkohole den Alkohol im Überschuß an, so erhält man bei Umsetzung mit Dichloräther nur geringe Ausbeuten an Dialkoxy-dimethyläther. Infolge Spaltung durch den überschüssigen Alkohol entstehen u. a. die entsprechenden Formale:



Bei den Derivaten niederer Alkohole kamen wir im Gegensatz zu den Erfahrungen früherer Autoren<sup>4,5)</sup> auch zu guten Ausbeuten an Dialkoxy-dimethyläthern, wenn wir den Dichloräther mit einer Mischung von überschüssigem Kaliumhydroxyd und Alkohol umsetzten (Methode II; siehe Tab. 1). Obwohl wir stets von reinem symm. Dichloräther ausgingen, erhielten wir als Nebenprodukt bei diesem Verfahren auch etwa 10 % Dialkoxy-trioxymethylene (III–V), bei der Umsetzung von Dichloräther mit Methanol/Kaliumhydroxyd daneben auch etwa 1.2 % Dimethoxy-tetraoxymethylen (VI)<sup>8)</sup>.



Die Daten der so gewonnenen Dialkoxy-polyoxymethylene finden sich in Tab. 2.

Zur Herstellung von Di-aryloxy-dimethyläther kann man den Dichloräther mit einer Lösung des Phenols in überschüssiger Kalilauge umsetzen (Methode III) oder


<sup>6)</sup> J. allg. Chem. (russ.) 19, (81) 1475 [1949].

<sup>7)</sup> J. angew. Chem. (russ.) 26, 1051 [1953], siehe auch l. c.<sup>10)</sup>.

<sup>8)</sup> Amer. Pat. 2449469 [1948]; C. A. 1949, 1051.

<sup>9)</sup> J. org. Chemistry 23, 744 [1958]. Die Autoren berichten, daß aus Alkoholaten und Dichlordimethyläther im inerten Medium die Darstellung von Dialkoxy-dimethyläthern nicht möglich sei.

Tab. 1. Dialkoxy- und -aryloxy-dimethyläther,  $R-O-CH_2-O-CH_2-O-R$ 

R =	Meth.	Ausb. %	Sdp./Torr (Schmp.)	$n_D^{19.5-20}$	Analyse		
					C	H	
CH <sub>3</sub> -	I	64	105–109°	1.3800	(Lit. <sup>4</sup> ): Sdp. 106–108°)		
	II	53	(–65°)				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	I	59	140–142°	1.3941	(Lit. <sup>4</sup> ): Sdp. 140°)		
	II	37					
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	I	58	68–69°/12	1.4021	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 59.23	11.18
	II	53			162.2	Gef. 59.46	10.98
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	I	57	102–103°/13	1.4123	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 63.12	11.65
	II	41			190.3	Gef. 63.27	11.69
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	I	57	58–59.5°/0.15	1.4199	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 66.01	12.00
					218.3	Gef. 65.88	11.90
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> -	I	57	137.5–141°/0.3	1.5390	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 74.40	7.03
					258.3	Gef. 74.61	7.20
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	I	56	56°/12	1.3952	(Lit. <sup>6</sup> ): Sdp. 30–35°/15)		
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	I	61	100–103°/0.1	1.4670	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 69.38	10.81
					242.4	Gef. 69.33	10.57
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	I	48	74–76°/12.5	1.4083	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 63.12	11.65
					190.3	Gef. 62.89	11.59
tert.-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	I	46	105–106°/11.5	1.4224	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 66.01	12.00
					218.3	Gef. 66.17	12.21
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	III	45	(82.5°)		C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 73.03	6.13
	IV	87			230.3	Gef. 73.08	6.41
$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	IV	58	(96–96.5°)		C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 79.98	5.49
					330.4	Gef. 80.11	5.38
$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	IV	57	(123–125.5°)		C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 79.98	5.49
					330.4	Gef. 79.86	5.43
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	III	55	(51.5–52°)		C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ber. 56.21	4.04
	IV	82			299.2	Gef. 56.16	3.96
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	IV	73	(59–60°)		C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	Ber. 64.16	5.92
					374.4	Gef. 63.89	5.99
p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	IV	59	(184–186°)		C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ber. 52.50	3.78
					320.3	Gef. 52.68	3.89
OHC-  -	III	39	(126–127.5°)			N ber. 8.75; gef. 8.62	
					C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	Ber. 62.42	5.71
					346.3	Gef. 62.74	5.07

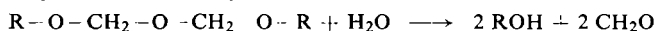
Tab. 2. Dialkoxy-polyoxymethylene,  $R-O-[CH_2O]_n-R$ 

R	n	Sdp./Torr (Schmp.)	$n_D^{19.5}$	Daten Lit. <sup>8)</sup>	Analyse		
					C	H	
CH <sub>3</sub> -	3	45–47°/16 (–42 bis –40.5°)	1.3914	76.3°/51; $n_D^{25} = 1.3915$	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 44.11	8.88
					136.2	Gef. 44.38	8.74
CH <sub>3</sub> -	4	80–82°/16 (–8 bis –6.5°)	1.4042	76.5°/10.5; $n_D^{25} = 1.4018$	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Ber. 43.37	8.49
					166.2	Gef. 43.12	8.51
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	3	70°/11	1.3984	71°/13; $n_D^{25} = 1.3961$	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 51.20	9.82
					164.2	Gef. 51.28	9.59
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	3	98°/11	1.4082		C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 56.22	10.49
					192.3	Gef. 56.16	10.22

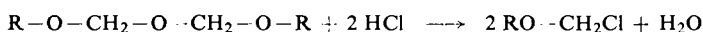
aber das Kaliumphenolat nach Trocknung im Vakuum mit Dichloräther zur Reaktion bringen. Als Verdünnungsmittel dient hier Äther oder Benzol (Methode IV). Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

#### B. SPALTUNG DER DIALKOXY-DIMETHYLÄTHER ZU CHLORMETHYLÄTHERN

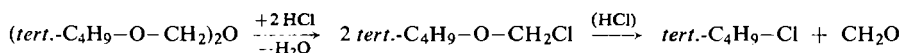
Die Dialkoxy-dimethyläther sind in reinem Zustand gut haltbare Flüssigkeiten. Gegen Alkalien sind sie resistent, während beim Erwärmen mit verdünnten wäßrigen Säuren Hydrolyse zu Formaldehyd und Alkohol eintritt.



Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in Dialkoxy-dimethyläther, so tritt nach wenigen Minuten Trübung bzw. Abscheidung einer wäßrigen Phase ein. Aus der organischen Phase kann man in guter Ausbeute den Chlormethyläther des entsprechenden Alkohols isolieren<sup>10)</sup>:



Diese Methode hat gegenüber dem üblichen Darstellungsverfahren von Chlormethyläthern aus Alkohol, Formaldehyd und Chlorwasserstoff in bestimmten Fällen Vorteile. Aus Dibenzyl-oxy-dimethyläther z. B. erhielten wir durch Spaltung mit Chlorwasserstoff in 80-proz. Ausbeute reinen Chlormethyl-benzyl-äther, während wir aus Benzylalkohol, Formaldehyd und Chlorwasserstoff<sup>11)</sup> stets nur uneinheitliche, undestillierbare Produkte isolierten (siehe hierzu<sup>11)</sup>). Zur Darstellung der bisher unbekannten Chlormethyläther tertiärer Alkohole ist auch unser Verfahren nicht geeignet: Bei einem Versuch der Spaltung von Di-tert.-butyl-oxy-dimethyläther wurden 65% d. Th. tert.-Butylchlorid (Sdp. 50–51.5°) isoliert. Hier tritt wahrscheinlich sofort Spaltung des zunächst gebildeten Chloräthers ein:



Diphenoxy-dimethyläther wird in ätherischer Lösung von Chlorwasserstoff ebenfalls angegriffen. Bei der Aufarbeitung tritt jedoch weitgehend Zersetzung unter Harzbildung ein.

Die Ergebnisse der Spaltung mit Chlorwasserstoff sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Chlormethyläther, R-O-CH<sub>2</sub>Cl, aus Dialkoxy-dimethyläther

R	Ausb. %	Sdp./Torr	
CH <sub>3</sub> -	73	58–60°	Lit. <sup>11)</sup> : 59.5°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	70.5	80°	Lit. <sup>11)</sup> : 80°
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	74.5	108–110°	Lit. <sup>11)</sup> : 112.5°
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	85	133.5°	Lit. <sup>11)</sup> : 134°
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	84.5	47–49°/11	Cl ber. 25.95 gef. 25.70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> -	80.5	96–98°/9.5	Lit. <sup>11)</sup> : 125°/40
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	63.5	100–103°	Lit. <sup>12)</sup> : 97–98°
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	76.2	72°/11	Lit. <sup>12)</sup> : 183–185°

<sup>10)</sup> Über eine Spaltung von Diäthoxy-dimethyläther mit Chlorwasserstoff berichteten vor kurzem SCH. MAMEDOW und M. R. KULIBEKOW, J. allg. Chem. (russ.) **27**, (89) 1206 [1957]. Die Ausbeuten an Chlormethyläthyläther lagen dort jedoch bei 15%.

<sup>11)</sup> A. J. HILL und DE W. T. KEACH, J. Amer. chem. Soc. **48**, 257 [1926].

<sup>12)</sup> J. W. FARREN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **47**, 2419 [1925].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung von Dialkoxy-dimethyläthern*

*Methode I:* Man läßt zu einer Suspension von 11.5 g Natriumstaub in 250 ccm *absol. Äther* langsam unter Rühren und Kühlung 0.5 Mol Alkohol zutropfen, rührt nach beendeter Zugabe noch 1 Stde. ohne Kühlung und kocht schließlich 2–4 Stdn. unter Rückfluß. Dann werden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz innerhalb 1 Stde. 0.23 bis 0.235 Mol symm. Dichlordimethyläther, mit 50 ccm Äther verdünnt, tropfenweise zugegeben. Der Ansatz wird dann ca. 2 Stdn. mit Eisbad und 1 Stde. ohne Kühlung gerührt. Schließlich kocht man 1–2 Stdn. unter Rückfluß, kühlt ab, und trägt soviel fein zerstoßenes Eis ein, daß sich das ausgeschiedene Natriumchlorid gerade löst. Man trennt möglichst schnell von der wäßrigen Phase ab, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert über eine kleine Raschig-Kolonne.

Bei tert.-Butanol und tert.-Amylöl verwendet man an Stelle von Äther besser Benzol als Reaktionsmedium. Sdpp. in Tab. 1.

*Methode II:* In ca. 3 Mol Alkohol suspendiert bzw. löst man vorsichtig unter Umschütteln 2 Mol Ätzkali und läßt dann innerhalb von 2 Stdn. 0.5 Mol symm. Dichlordimethyläther eintropfen, wobei man lebhaft rührt und von außen mit Eiswasser kühlt. Man setzt das Rühren noch 2 Stdn. fort und läßt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Kaliumchlorid wird dann abgesaugt und mit Äther nachgewaschen, worauf sich das Filtrat sofort oder auf Zusatz von etwas Ätzkali in 2 Phasen scheidet. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die alkalische, wäßrig-alkoholische Phase einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen werden vereinigt und mit festem Ätzkali versetzt. Die organische Phase wird dann nach Abdampfen des Äthers zunächst einmal ohne Kolonne i. Vak. von restlichen anorganischen Beimengungen abdestilliert, wobei sich im Falle des Dimethoxy- und Diäthoxy-dimethyläthers empfiehlt, eine auf  $-30^\circ$  gekühlte Vorlage vorzuschalten. Die Trennung von Dialkoxy-polyoxymethylenen erfolgt durch Fraktionierung über eine Kolonne bei gutem Rücklauf. Sdpp. der Dialkoxy-dimethyläther in Tab. 1, der Dialkoxy-polyoxymethylene in Tab. 2.

*Darstellung von Diaryloxy-dimethyläthern*

*Methode III:* Man löst 0.13 Mol Natriumhydroxyd in ca. 30 ccm Wasser und fügt 0.1 Mol des Phenols zu. Dann läßt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 0.047 Mol symm. Dichlordimethyläther langsam zutropfen, wobei sich meist sofort der Diaryloxy-dimethyläther kristallin ausscheidet. Er kann nach wenigen Minuten abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Nach Trocknung wird aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert. Vanillin (0.1 Mol) suspendiert man zur Umsetzung mit Dichloräther in einer Lösung von 0.13 Mol Ätznatron in 30 ccm Wasser und 60 ccm Dioxan. Nach Ende der Reaktion verdünnt man mit 100 ccm Wasser und verfährt dann weiter wie oben. Schmpp. in Tab. 1.

*Methode IV:* Aus äquimolaren Mengen von Kali- bzw. Natronlauge und dem Phenol stellt man sich durch Eindampfen i. Vak. Alkaliphenolat her. 0.5 Mol trockenes Phenolat suspendiert man dann in 250 ccm Benzol, das Na-Salz des *p*-Nitrophenols besser in Dioxan, erwärmt die Mischung auf  $80^\circ$  und gibt unter Rühren 0.225 Mol symm. Dichloräther ohne weitere Wärmezufuhr innerhalb von 20 Min. tropfenweise zu. Man erwärmt nach beendeter Zugabe noch 40 Min. auf  $80^\circ$ , kühlt dann ab und schüttelt die Reaktionsmischung in einem Scheidetrichter mit 5-proz. Kalilauge zweimal gut durch. Dann wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft, zuletzt i. Vak. Der Rückstand kristallisiert beim Abkühlen aus und kann zur Reinigung unter Zusatz von etwas Kohle aus Methanol oder Äthanol (im Falle des Bis-*p*-nitrophenoxy-dimethyläthers aus Chlorbenzol) umkristallisiert werden. Schmpp. in Tab. 1.

Zur Darstellung von Di- $\alpha$ -naphthoxy- bzw. Di- $\beta$ -naphthoxy-dimethyläther suspendiert man das getrocknete Naphtholat in Äther, setzt wie bei Methode I mit Dichloräther um und destilliert die mit Wasser und Kalilauge gut durchgeschüttelte Reaktionsmischung i. Vak. (Säbelkolben). Das bei 220–225°/0.1–0.2 Torr übergehende Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Natriumsalze empfindlicher Phenole kann man auch bequem herstellen, wenn man äquimolare Mischungen von Phenol und Natriummethylat i. Vak. eindampft.

#### *Chlormethyläther aus Dialkoxy-dimethyläther*

Man leitet unter Kühlung mit Eis einen trockenen Chlorwasserstoffstrom in Dialkoxy-dimethyläther. Nach 2 bis 5 Min. beginnt die Ausscheidung einer wäßrigen Phase. Man setzt das Chlorwasserstoffeinleiten bis zur Sättigung fort, trennt die wäßrige Phase ab, trocknet den Chlormethyläther mit Calciumchlorid und destilliert über eine kleine Kolonne. Sdpp. in Tab. 3.

BERND EISTERT und FRITZ HAUPTER<sup>\*)</sup>

### Cyclische Dianilsalze von Malondialdehyden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 24. September 1959)

Durch Umsetzen von Trioseredukton sowie anderen Abkömmlingen des Malondialdehyds mit 1.2-Dianilino-äthan und Perchlorsäure wurden 1.4-Diphenyl-2.3-dihydro-1.4-diazepinium-perchlorate erhalten. Die Herstellung der „aromatischen“ 1.4-Diphenyl-1.4-diazepiniumsalze gelang nicht. Umsetzung der Malondialdehyde mit Dianilinomethan ergab unter Hydrolyse des letzteren die bereits bekannten *strepto*-Dianilsalze. — Die Absorptionsmaxima der einen Siebenring enthaltenden „*cis*-fixierten“ Farbstoffe haben erheblich niedrigere Extinktion als ihre *strepto*-Analoge.

Im Hinblick auf das große Interesse, das seit einiger Zeit 7-gliedrigen Ringen entgegengebracht wird, berichten wir im folgenden über die Synthese einiger Farbstoffe der 2.3-Dihydro-1.4-diazepinium-Reihe, die wir im Rahmen einer noch nicht abgeschlossenen größeren Untersuchung über Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe ausgeführt haben.

Die enolisierten Malondialdehyde I und ihre Enoläther und Acetale, wie z. B. das  $\beta$ -Äthoxy-acroleinacetal oder das 1.1.3.3-Tetraäthoxy-propan, liefern bei der Umsetzung mit 2 Moll. Anilin und 1 Mol. Mineralsäure intensiv gelbe „Malondialdehyd-Dianilsalze“ vom Typus der *strepto*-Cyaninfarbstoffe<sup>1)</sup>. Für diese erscheint bis zum Nachweis des Gegenteils

<sup>\*)</sup> Aus der Dissertat. F. HAUPTER, Techn. Hochschule Darmstadt 1957, erweitert durch in Saarbrücken ausgeführte Versuche.

<sup>1)</sup> Dianilsalze des unsubstit. Malondialdehyds: L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3667 [1903]; des Chlor- und Brommalondialdehyds: W. DIECKMANN und L. PLATZ, ebenda 37, 4638 [1904]; des Methylmalondialdehyds: P. PINO, Gazz. chim. ital. 80, 768 [1950]; des Triosereduktons: B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 939 [1955]; dort weitere vorgängige Literatur. — Zur Bezeichnung „*strepto*-Cyaninfarbstoffe“ s. W. KÖNIG, J. prakt. Chem. [2] 109, 330 [1925]; 112, 1 [1926]; Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1274, 2112 [1934].