

## 259. Helmuth Kainer und Karl H. Hausser: Über Radikalsalze mit temperaturabhängigem magnetischem Moment\*)

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 28. September 1953)

Die aus 4,4'-Dimethoxy-diphenylamin und Antimonpentachlorid von H. Wieland erhaltene Verbindung ist ein Radikalsalz ( $\chi_m = + 510 \cdot 10^{-6}$ ;  $t = 22^\circ \text{C}$ ). Die paramagnetische Suszeptibilität folgt nicht dem Curie-Weisschen Gesetz.

In gleicher Weise wie von den Triarylaminen<sup>1)</sup> kann man auch von sekundären aromatischen Aminen Salze ableiten, die nicht durch Aufnahme eines Säuremoleküls, sondern durch Anlagerung eines „Säureradikals“ (z. B.  $\text{ClO}_4$ ) entstehen und Kationen mit ungerader Elektronenzahl enthalten. Die Bildung eines solchen, jedoch äußerst zersetzlichen Diarylaminiumsalzes wurde von E. Weitz und H. W. Schwechten<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Jod und Silberperchlorat in Äther auf Ditolyldiamin wahrscheinlich gemacht.

Es erhob sich die Frage, ob nicht ein beständiges Radikalsalz dieser Art in der von H. Wieland und E. Wecker<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf 4,4'-Dimethoxy-diphenylamin (I) erhaltenen und chinhydronartig formulierten, tief blaugrünen Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SbCl}_5$  (Schmp. 116 bis 118<sup>o</sup>) vorliegen könnte. Nachdem die Ähnlichkeit von Aminiumsalzen mit den Additionsverbindungen aromatischer Amine schon von E. Weitz hervorgehoben wurde, erscheint eine solche Formulierung mit paramagnetischen Dimethoxy-diphenylaminium-Kationen in unserem Falle besonders naheliegend. Als Anionen kommen – an Stelle negativ geladener  $\text{SbCl}_5$ -Reste –  $\text{SbCl}_4^{\ominus}$  und  $\text{SbCl}_6^{\ominus}$ -Ionen in Betracht ( $2\text{SbCl}_5^{\ominus} = \text{SbCl}_4^{\ominus} + \text{SbCl}_6^{\ominus}$ ). Von beiden sind Salze mit diamagnetischen, organischen Kationen bereits bekannt<sup>4)</sup>.

Wir haben gefunden, daß die Wielandsche Verbindung weniger Chlor enthält, als nach der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SbCl}_5$  zu erwarten wäre. Sämtliche Präparate, die wir nach den Angaben von H. Wieland darstellten und die den richtigen Schmelzpunkt (116–118<sup>o</sup>) aufwiesen, gaben der Bruttoformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{SbCl}_4$  entsprechende Analysenwerte. Das Antimonpentachlorid verliert also bei der Umsetzung mit dem unedlen Dimethoxy-diphenylamin ein Cl-Atom.

Wenn wir es bei der Wielandschen Verbindung mit einem Radikalsalz zu tun haben, so sollte es vermutlich durch Abgabe eines Elektrons von Dimethoxy-diphenylamin entstanden sein und wäre nach der von E. Weitz

\*) Herrn Prof. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

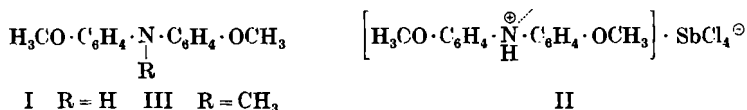
1) E. Weitz u. H. W. Schwechten, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2307 [1926].

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 545 [1927].

3) Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 699 [1910].

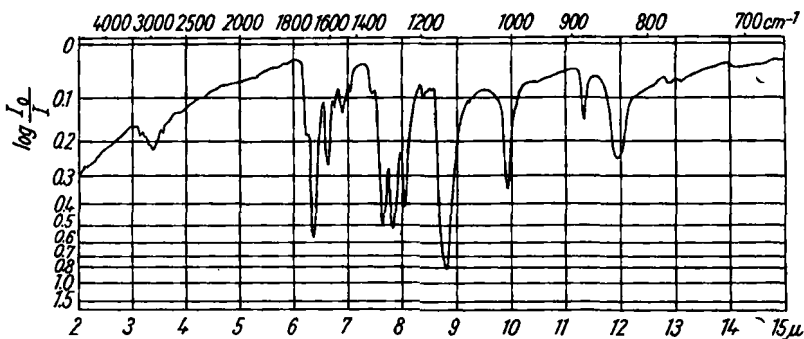
4) Vergl. hierzu Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Bd. 18 B, S. 455, 458 [1949].

angegebenen Nomenklatur als 4.4'-Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloroantimonat<sup>5)</sup> (II) zu bezeichnen.



Dies erscheint wahrscheinlicher als die Annahme einer Verbindung, die kein H-Atom an Stickstoff gebunden enthält und daher ein Elektronensextett aufweisen sollte. Für II spricht das Ergebnis der jodometrischen Bestimmung des Oxydationswertes in Eisessig, wobei wir 70–80 % der zu erwartenden Jodausscheidung erhielten. Ein ähnliches Ergebnis erhielten wir auch, wenn wir in Aceton mit Natriumjodid arbeiteten. Dabei ließ sich in einer Ausbeute von etwa 80 % d.Th. 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin vom Schmp. 85–87° zurückgewinnen (Mischprobe, Ultrarotspektrum). Bei der Einwirkung von Zink und Eisessig hatten schon H. Wieland und E. Wecker Dimethoxy-diphenylamin erhalten.

Für die Formulierung als Radikalsalz (II) spricht auch das von Hrn. Dr. W. Otting aufgenommene Ultrarotspektrum, das deutlich bei 3.15  $\mu$  die für eine NH-Gruppe charakteristische Absorptionsbande aufweist (Abbild. 1).

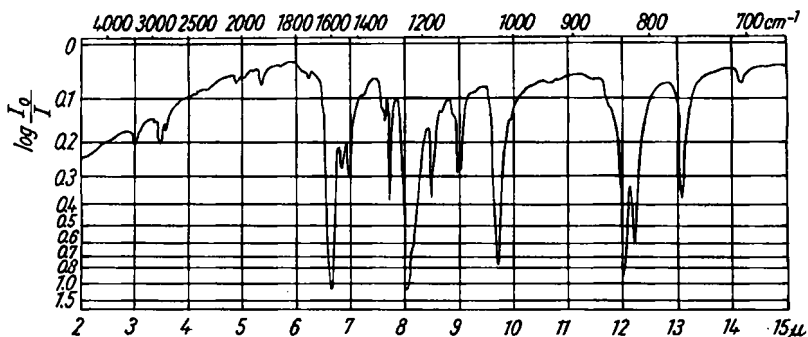


Abbild. 1. UR-Spektrum von 0.8 mg 4.4'-Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloroantimonat, in 550 mg Kaliumbromid gepreßt

Die im Vergleich zur entsprechenden Bande des 4.4-Dimethoxy-diphenylamins (Abbild. 2) auftretende geringe Verschiebung gegen den langwelligen Spektralbereich könnte von einer Assoziation zwischen benachbarten Molekülen herrühren.

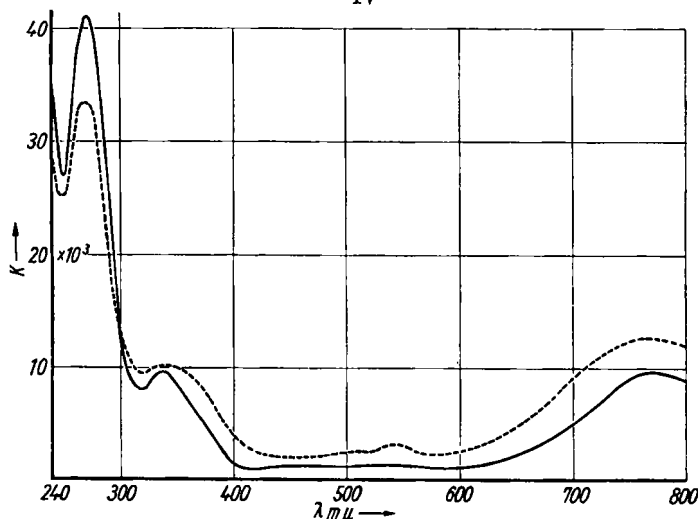
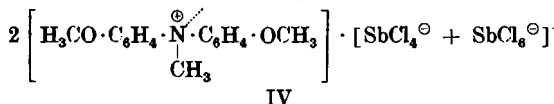
Zum Vergleich haben wir *N*-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylamin (III, Schmp. 89°) dargestellt. Wir erhielten es bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf I (Ausb. 86 % d.Th.). Als tertiäres aromatisches Amin sollte sich III in durchsichtiger Weise zu einem Weitzschen Aminiumsalz oxydieren lassen.

<sup>5)</sup> Zur Nomenklatur der Antimonchlorid-Anionen vergl. H. Remy, Lehrbuch der Anorg. Chemie 1. Band, 5. Aufl. 1950, S. 589.



Abbild. 2. UR-Spektrum von 1.1 mg 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin, in 550 mg Kaliumbromid gepreßt

Erwartungsgemäß konnten wir daraus bei der Umsetzung mit  $\text{SbCl}_5$  eine Verbindung von der Zusammensetzung  $2 \text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}^{\oplus} + \text{SbCl}_4^{\ominus} + \text{SbCl}_6^{\ominus}$  (IV)



Abbild. 3. Lichtabsorption von 4.4'-Dimethoxy-diphenylaminiumsalz (II) (-----) und *N*-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylaminiumsalz (IV) (—), beide in KBr gepreßt<sup>7)</sup>

$$\text{Ordinate: } \kappa = \frac{2.3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} = 2.3 \cdot F \cdot \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Einwaage}} \log \frac{I_0}{I}$$

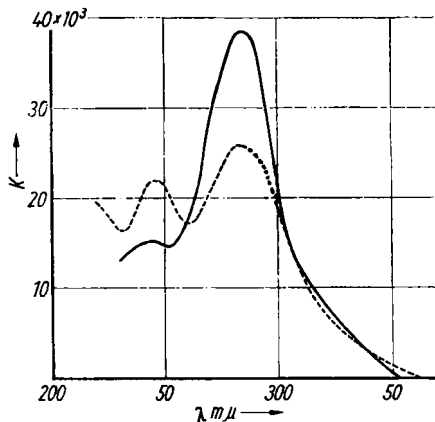
( $F$  in  $\text{cm}^2$ , Einwaage in g), Abszisse: Wellenlänge  $\lambda$  in  $\mu$

<sup>6)</sup> Als Anion kommt wahrscheinlich ein Gemisch von  $\text{SbCl}_4^{\ominus}$  und  $\text{SbCl}_6^{\ominus}$ -Ionen in Betracht.

<sup>7)</sup> Vergleiche die für UR-Spektren von M. M. Stimson, J. Amer. chem. Soc. 74, 1805 [1952], und U. Schiedt, Z. Naturforsch. 7 b, 270 [1952], angewandte Technik. Die Messung von Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV hat bei bekannten Substanzen gegenüber den Lösungsspektren zu Änderungen hinsichtlich Lage und Höhe der Absorptionsbanden geführt, die noch eingehend behandelt werden sollen.

gewinnen, deren Farbe und Kristallform in auffälliger Weise an II erinnert. Beide Salze zeigen übereinstimmend eine breite Absorptionsbande im roten Spektralbereich (Abbild. 3). Die Absorptionsspektren von 4.4'-Dimethoxydiphenylamin (I) und *N*-Methyl-4.4'-dimethoxydiphenylamin (III) zeigt

Abbild. 4.



Abbild. 4. Lichtabsorption von 4.4'-Dimethoxydiphenylamin (I) (—) und *N*-Methyl-4.4'-dimethoxydiphenylamin (III) (-----) in Alkohol

Ordinate:  $x = \frac{2.3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$  ( $c$  in Mol/l;  $d$  in cm),

Abszisse: Wellenlänge  $\lambda$  in  $m\mu$ .

zusammensetzung  $[2C_{14}H_{15}O_2N^{\ominus}] \cdot [SbCl_4^{\ominus} + SbCl_5^{\ominus}]$  (V). Diese Verbindung ähnelt in ihren Eigenschaften der um 1 Cl-Atom ärmeren Verbindung (II) und besitzt nahezu das gleiche Absorptionsspektrum. Bei der Einwirkung des blauen Tritolylaminium-perchlorats auf *N*-Methyl-4.4'-dimethoxydiphenylamin konnte auch die Darstellung eines krist. blaugrünen Perchlorats  $C_{15}H_{16}O_2N^{\ominus} \cdot ClO_4^{\ominus}$  verwirklicht werden.

Um zu prüfen, ob bei der Bildung des Radikalsalzes II, wobei  $SbCl_5$  ein Cl-Atom abgibt, als Zwischenstufe Tetra-anisylhydrazin (VI) auftritt, haben wir auch das Verhalten dieser Verbindung gegen Antimonpentachlorid geprüft. In Verbesserung der von H. Wieland und H. Lecher<sup>10)</sup> angegebenen Vorschrift konnten wir VI in einer Ausbeute bis zu 70 % d. Th. erhalten, wenn wir aktives Bleidioxyd nach R. Kuhn und I. Hammer<sup>11)</sup> verwendeten und i. Ggw. von trockenem Natriumsulfat dehydrierten. Bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf VI in Chloroform entstand eine Verbindung, die sich als mit dem Radikalsalz II identisch erwies (Schmp. und Mischprobe, UR-Spektren und Lichtabsorption im UV- und im sichtbaren Gebiet).

Um den Radikalcharakter der hier besprochenen Verbindungen nachzuweisen, haben wir das magnetische Verhalten untersucht. Dabei erhielten wir die in Tafel I zusammengestellten Suszeptibilitätswerte.

<sup>8)</sup> Chem. Ber. 85, 498 [1952].

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4281 [1907].

<sup>10)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2600 [1912]. <sup>11)</sup> Chem. Ber. 88, 413 [1950].

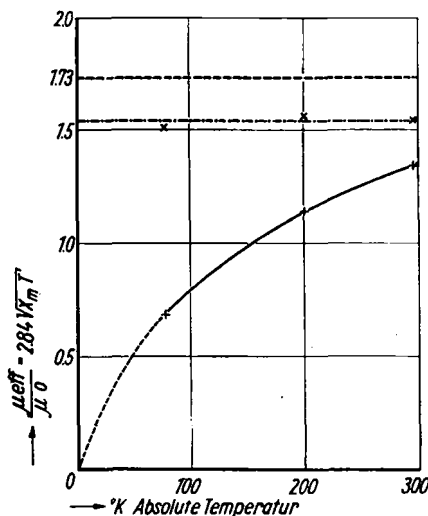
Aus den in Spalte 3 der Tafel I angegebenen Meßresultaten ( $\chi_m$ ) ergeben sich die paramagnetischen Suszeptibilitätswerte ( $\chi_{m, para}$ ) durch Abzug der diamagnetischen Korrekturen. Diese erhielten wir aus der experimentell bestimmten molaren Suszeptibilität des 4,4'-Dimethoxy-diphenylamins ( $\chi_m = -137 \cdot 10^{-6}$ ) und den für  $SbCl_4^\ominus$  ( $\chi_m = 109 \cdot 10^{-6}$ ) und  $SbCl_6^\ominus$  ( $\chi_m = -139 \cdot 10^{-6}$ ) berechneten Werten. In der letzten Spalte sind zum Vergleich die für ein freies Radikal mit einem ungepaarten Elektron nach der Theorie zu erwartenden paramagnetischen Suszeptibilitätswerte angeführt.

Tafel I. Magnetische Suszeptibilitätswerte

Verbindung	Temp. in °K	$\chi_m \cdot 10^6$ gef.	$\chi_{m, para} \cdot 10^6$ gef.	$\chi_{m, para} \cdot 10^6$ theoret.
$C_{14}H_{16}O_2N^\ominus \cdot SbCl_4^\ominus$ ..... (II)	295	510	756	1270
	200	560	806	1860
	77	510	756	4800
$C_{14}H_{15}O_2N^{\ominus \cdot 1/2}(SbCl_4^\ominus + SbCl_6^\ominus)$ (V)	295	365	626	1270
	200	357	618	1860
	77	677	938	4800
$C_{15}H_{17}O_2N^{\ominus \cdot 1/2}(SbCl_4^\ominus + SbCl_6^\ominus)$ (IV)	295	738	1011	1270
	200	1255	1528	1860
	77	3400	3673	4800

Sehr auffällig sind die besonders bei tiefen Temperaturen beträchtlichen Diskrepanzen zwischen gefundenen und theoretischen Suszeptibilitäten bei II und V.

Die vom 4,4'-Dimethoxy-diphenylamin abgeleiteten Antimonhalogenid-Verbindungen II und V folgen nicht dem Curie-Weisschen Gesetz. Dadurch unterscheiden sie sich von sämtlichen bis jetzt untersuchten monomolekular vorliegenden organischen Radikalen und Radikalsalzen mit einem ungepaarten Elektron. Dieses abweichende Verhalten zeigt Abbild. 5, in der das effektive magnetische Moment von II als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen ist.



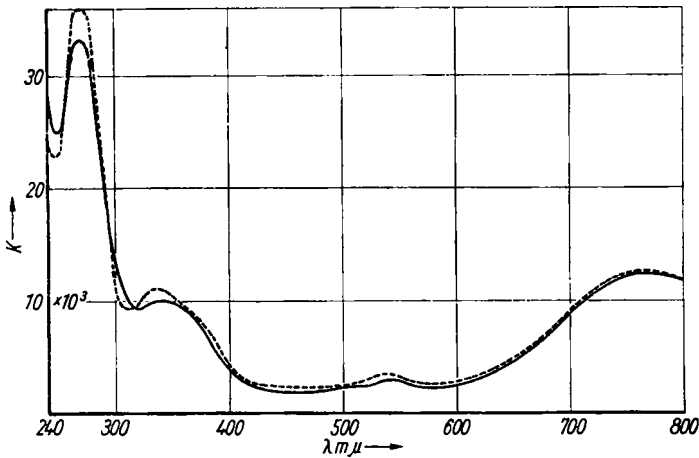
Abbild. 5. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes von Dimethoxy-diphenylaminium-Salz (II) (x---x) und N-Methyl-dimethoxy-diphenylaminium-Salz (IV) (x---.---.---x)

Dagegen folgt die aus N-Methyl-4,4'-dimethoxy-diphenylamin und  $SbCl_5$  erhaltene Verbindung  $C_{15}H_{17}O_2N^{\ominus \cdot 1/2}(SbCl_4^\ominus + SbCl_6^\ominus)$  in dem untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen dem Curieschen Gesetz.

Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des effektiven magne-

Ordinate:  $\mu_{eff}/\mu_0 = 2.84 \sqrt{\chi \cdot T}$ ,  
Abszisse: Temperatur  $T$  in °K

tischen Moments (Abbild. 5) könnte man zunächst an eine Dimerisierung im festen Zustand unter Ausbildung einer *N,N*-Atombindung denken, was dem temperaturabhängigen Gleichgewicht von Diphenyl-stickstoff und Tetraphenyl-hydrazin in Lösung entspräche. Eine solche Dimerisierung sollte sich durch eine deutliche Änderung des Absorptionsspektrums zu erkennen geben [vergl. hierzu Diphenyl-stickstoff (gelb)  $\rightleftharpoons$  Tetraphenyl-hydrazin (farblos)]. Abbild. 6 zeigt, daß die Absorptionsspektren bei  $-190^{\circ}\text{C}$  und bei Zimmertemperatur nach Lage und Intensität innerhalb der Meßgenauigkeit<sup>7)</sup> übereinstimmen. Dieses Verhalten spricht entschieden gegen die erwähnte Änderung des Molekularzustandes bei tiefen Temperaturen. Auch beim *N*-Methyl-4,4'-dimethoxydiphenylaminium-Salz IV, das ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment besitzt, sind – wie zu erwarten – die Absorptionsspektren bei normaler und tiefer Temperatur identisch.



Abbild. 6. Lichtabsorption von Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloroantimonat, in Kaliumbromid gepreßt. (— bei  $23^{\circ}\text{C}$ ; (----) bei  $-190^{\circ}\text{C}$ )

Eine weitere Möglichkeit zur Deutung der magnetischen Temperatur-anomalie wäre die Annahme eines kombinierten Spin-Bahn-Momentes, wie es beim Stickstoffmonoxyd (NO) nachgewiesen wurde<sup>12)</sup>. Bei den bisher magnetisch untersuchten organischen Radikalen konnten Bahn-Momente in keinem Fall experimentell nachgewiesen werden<sup>13)</sup>. Außerdem ist schwer einzusehen, warum nur beim 4,4'-Dimethoxy-diphenylaminiumsals II, nicht aber bei seinem Methylhomologen IV ein meßbares Bahn-Moment vorliegen sollte.

Es erscheint uns möglich, die Abnahme des Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen auch ohne Postulierung eines Bahn-Momentes zu erklären. Wir stellen uns vor, daß mit zunehmender Annäherung der Moleküle

<sup>12)</sup> J. H. van Vleck, Theory of Electric and magnetic Susceptibilities. Oxford University Press, Oxford 1932, S. 264.

<sup>13)</sup> E. Müller, Fortschr. Chem. Forsch. 1, 325 [1949]; daselbst eingehendes Literaturverzeichnis.

bei tiefen Temperaturen die ungepaarten Elektronen miteinander stärker in Wechselwirkung treten – z.B. über Wasserstoffbrücken – und ihre Spins sich gegenseitig absättigen, ohne daß es zur Ausbildung einer Atombindung und einer wesentlichen Änderung des Absorptionsspektrums kommt. Mit dieser Vorstellung steht auch das normale Temperaturverhalten von IV in Einklang, bei dem eine Annäherung der Radikalzentren aus sterischen Gründen nur in viel geringerem Maße erfolgen kann und die Möglichkeit der Ausbildung von H-Brücken wegfällt.

Zur weiteren Prüfung dieser Vorstellung haben wir auch das von R. Kuhn und K. Schön<sup>14)</sup> entdeckte Pyocyaninium-perchlorat und einige andere Phenazinumsalze untersucht, die an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten. Diese Verbindungen zeigen eine ähnliche Temperaturanomalie der magnetischen Suszeptibilität; sie folgen nicht dem Curie-Weisschen Gesetz. Hierüber wird an anderer Stelle von K. H. Hauser u. H. Kainer berichtet werden<sup>15)</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Richard Kuhn für sein Interesse an dieser Arbeit und ihre stete Förderung. Herrn Dr. W. Otting sind wir für die Messungen von UR-Spektren und für die Durchführung zahlreicher Antimonbestimmungen, den Herren A. Überle und F. Leible für ihre Unterstützung bei der Ausführung der magnetischen und optischen Messungen zu großem Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

4.4'-Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloroantimonat:<sup>3)</sup> Zu 1 g 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin in 20 ccm Chloroform fügten wir unter guter Kühlung mit Eiswasser die Lösung von 1 g Antimonpentachlorid in dem gleichen Lösungsmittel. Es trat tief blaugrüne Färbung auf. Die Lösung wurde – wie schon von H. Wieland angegeben – vor Eintritt der Kristallisation durch ein Faltenfilter filtriert. Es erwies sich als wesentlich für das Gelingen des Versuches, einen Überschuß von Antimonpentachlorid zu vermeiden. Die Ausbeute an reinem Radikalsalz betrug ungef. 50% d.Th. Der Schmp. (116–118°) stimmte mit dem von H. Wieland angegebenen überein.

$C_{14}H_{16}O_2N^+ \cdot SbCl_5$  (528.2) Ber. C 31.73 H 2.86 N 2.65 Sb 23.06 Cl 33.57  $OCH_3$  11.74

$C_{14}H_{15}O_2N^{\oplus} \cdot SbCl_4^{\ominus}$  (492.8) Ber. C 34.09 H 3.07 N 2.84 Sb 24.74 Cl 28.78  $OCH_3$  12.58

Gef. C 34.05 H 3.10 N 3.05 Sb 24.86 Cl 29.36  $OCH_3$  12.23

Weitere gleichartig dargestellte Präparate gaben folgende Analysenwerte:

C 34.26 H 3.32 N 2.55 Sb 24.62 Cl 29.51  $OCH_3$  13.54

C 34.27 H 3.03 N 2.71 Sb 23.96 Cl 29.96  $OCH_3$  12.59

*N*-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylamin (III): 2 g 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin erhitzte man mit 2 ccm Dimethylsulfat 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad. Danach wurde mit wäbr. Kalilauge überschüss. Methylierungsmittel zersetzt und das Reaktionsprodukt als fast farblos krist. Niederschlag ausgefällt. Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielten wir 1.8 g (86% d.Th.) farblos Blättchen vom Schmp. 89°.

$C_{15}H_{17}O_2N$  (243.3) Ber. C 74.04 H 7.04 N 5.76  $OCH_3$  25.58

Gef. C 73.84 H 6.97 N 5.84  $OCH_3$  25.73

Erwartungsgemäß besitzt die Substanz keinen aktiven Wasserstoff.

Umsetzung von *N*-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylamin mit  $SbCl_5$ : Zu einer Lösung von 1 g *N*-Methyl-dimethoxy-diphenylamin in 15 ccm Chloroform gab man unter Kühlung die ebenfalls gekühlte Lösung von 1 g Antimonpentachlorid in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels. Dabei trat eine intensiv dunkelgrüne Farbe auf.

<sup>14)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1537 [1935].

<sup>15)</sup> Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

Nach etwa 5 Min. langem Stehenlassen, wobei fortgesetzt mit Eiswasser gekühlt wurde, wurden 50 ccm trockenen Äthers tropfenweise zugefügt. Hierbei schied sich ein dunkelgrünes Öl aus, das nach Anreiben mit einem Glasstab nach einiger Zeit zu blaugrünen Nadeln vom Schmp. 80–81° (Zers.) erstarrte.

$C_{15}H_{17}O_2N^{\oplus \cdot 1/2}(SbCl_4^{\ominus} + SbCl_6^{\ominus})$  (541.3) Ber. C 33.28 H 3.16 N 2.59 Cl 32.76 Sb 22.50  
Gef. C 33.09 H 3.14 N 2.35 Cl 33.15 Sb 22.85

Umsetzung von 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin mit Tritolylaminium-hexachloroantimonat: Die Lösung von 250 mg 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin in 4 ccm Chloroform wurde mit einer Kältemischung gut abgekühlt. Dazu gab man die ebenfalls gekühlte tiefblaue Lösung von 620 mg Tritolylaminium-hexachloroantimonat in möglichst wenig Chloroform. Dabei schlägt die Farbe von Blau nach Grünblau um. Bei Zusatz von 2 ccm Petroläther (70–80°) und Anreiben mit einem Glasstab kristallisiert das Dimethoxy-diphenylaminium-Salz in grünblauen Nadelchen aus; Schmp. unscharf bei 90° (Zers.).

$C_{14}H_{15}O_2N^{\oplus \cdot 1/2}(SbCl_4^{\ominus} + SbCl_6^{\ominus})$  (528.2)  
Ber. C 31.73 H 2.86 N 2.65 Cl 33.57 Sb 23.06  $OCH_3$  11.74  
Gef. C 32.44 H 2.92 N 2.40 Cl 33.71 Sb 21.80  $OCH_3$  11.67

Tetra-anisyl-hydrazin: 4g 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin wurden in 100 ccm trockenem Äther mit 5g aktivem Bleidioxid und 10g frisch geglühtem Natriumsulfat 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Anschließend filtrierten wir von der Hauptmenge des Bleioxydschlammes auf einer Glasnutsche ab und entfernten die letzten Spuren des fein verteilten Oxydes durch nochmaliges Filtrieren durch eine Glasfritte (G4). Beim Abdampfen des Äthers bei einer Badtemperatur von 20° schied sich das krist. Hydrazin ab. Wir erhielten 2.2g fast farbloses Rohprodukt. Zur Analyse kristallisierten wir nach H. Wieland aus Benzol-Benzin um; Schmp. 87° (Lit. 90.5°).

$C_{28}H_{28}O_4N_2$  (456.5) Ber. C 73.67 H 6.18 N 6.14 Gef. C 73.95 H 6.40 N 6.05

Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Tetra-anisyl-hydrazin: Die Umsetzung wurde in offenem Gefäß ohne Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Die Lösung von 1g Tetra-anisyl-hydrazin in Chloroform wurde wie unter 1) angegeben mit 1g Antimon entachlorid umgesetzt. Es trat sofort intensive Blaufärbung auf. Nach einigem Stehenlassen wurde vorsichtig trockener Äther hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt schied sich dabei in blaugrünen Nadeln vom Schmp. 112–116° (Zers.) ab.

Nach UR-Spektrum und Lichtabsorption im UV und sichtbaren Gebiet ist die Substanz mit 4.4'-Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloroantimonat identisch. Auch das magnetische Verhalten stimmt damit überein.

$C_{14}H_{15}O_2N^{\oplus} \cdot SbCl_4^{\ominus}$  (492.8) Ber. C 34.09 N 2.84 Sb 24.74  $OCH_3$  12.58  
Gef. C 33.77 N 2.52 Sb 24.70  $OCH_3$  12.27

Die Sb-Bestimmungen wurden nach der Methode von G. Jander und W. Brüll<sup>6)</sup>, die Cl-Bestimmungen nach G. Kainz und A. Resch<sup>17)</sup> ausgeführt.

<sup>16)</sup> Liebigs Ann. Chem. **453**, 336 [1927].

<sup>17)</sup> Mikrochem. verein. *Microchim. Acta* **39**, 1 [1952].