

[1/cm] (st = stark, schw = schwach, s = sehr, Sch = Schulter, m = mittel)

(CH₃)₃GeOSO₂OSi(CH₃)₃ (III): 1232 (st), 1196 (st), 1160 (s st), 1048 (st), 942 (m), 870 (Sch), 832 (st), 756 (m).

(CH₃)₃GeOCrO₂OSi(CH₃)₃ (IV): 2976 (m), 2917 (schw), 1954 (s schw), 1825 (s schw), 1487 (s schw), 1408 (m), 1250 (s st), 1051 (m), 983 (s st), 964 (s st), 909 (st), 873 (Sch), 838 (s st), 820 (Sch), 787 (s st), 752 (st), 678 (m).

WILHELM TREIBS und MANFRED WAHREN¹⁾

Über Pikrylierung und analoge elektrophile Substitutionen, II²⁾

Indole und Indolizine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

Ebenso wie Azulene in 1(≡3)-Stellung lassen sich Indole und *N*-Alkyl-indole in 3-Stellung und noch bereitwilliger Indolizine (Pyrrocoline) in 1-Stellung ohne Katalysatoren durch Pikrylhalogenide substituieren. Analog reagieren Indole mit Tritylchlorid. Während die Tritylindole farblos sind, verschiebt Pikrylsubstitution bei Azulenen die Hauptbande im sichtbaren Spektrum hypsochrom, bei Indolen und Indolizinen dagegen infolge der Beteiligung polarer Strukturen an der Mesomerie stark bathochrom. Pikrylindolizine lassen sich nach VILSMEIER in Aldehyde überführen.

Vor kurzem berichteten wir, daß sich Azulene mit unbesetzter 1(≡3)-Stellung ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren durch Pikrylhalogenide substituieren lassen, wobei primär Moladdukte entstehen.

In Fortführung dieser Versuchsreihe übertrugen wir die gleiche elektrophile Substitution zunächst auf Indole und Indolizine.

A. PIKRYLIERUNG VON INDOLEN

Indole bilden in Lösungen mit Pikrylhalogeniden im Molverhältnis 1 : 1 kristallisierte *Addukte*, die sich aber infolge ihrer meist sehr guten, die Reinigung erschwerenden Löslichkeit und ihrer geringen Schmelzpunktsunterschiede zur Charakterisierung wenig eignen. Z. B. kristallisiert das Addukt aus 2-Methyl-indol und Pikrylchlorid in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 114°, dasjenige aus Skatol und Pikrylbromid in gelbroten Nadeln vom Schmp. 106–107°.

¹⁾ Teil der Doktorarb. M. WAHREN, Universität Leipzig 1961.

²⁾ I. Mittel.: W. TREIBS, K.-H. JOST, CHR. KURPJUN und G. SCHROTH-GRUNDKE, Chem. Ber. 94, 1728 [1961]; zugleich „Über bi- und polycyclische Azulene“, XLVI. Mittel.

Bei Charakterisierungsversuchen glaubten A. KORACZYNSKI und L. KIERZEK³⁾ aus Pikrylchlorid und 2-Methyl-indol das entsprechende *N*-Pikryl-indol erhalten zu haben. Die Nacharbeitung ihres Versuches ergab, daß sie das Moladdukt in den Händen, jedoch den Chlorgehalt übersehen hatten. Dagegen erhielten sie neben dem Moladdukt in geringer Menge das Pikrylderivat von 2-Methyl-indol aus den Komponenten, das wir als alleiniges Reaktionsprodukt (II) darstellen konnten. Das rote 2-Methyl-3-[2.4-dinitro-phenyl]-indol wurde von S. S. JOSHI und J. R. GAMBHIR⁴⁾ nach der Fischerschen Indolsynthese erhalten.

Als wir die Additionsverbindungen oder einfacher direkt die verschiedenen Indole mit dem Pikrylhalogenid in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Toluol oder Xylol, erhitzen, erhielten wir in sehr glatter Reaktion unter Entweichen von Chlorwasserstoff die kristallisierten 3-Pikryl-indole: Aus Indol entsteht das ziegelrote 3-Pikryl-indol (I), aus 2-Methyl-indol das violettrote 2-Methyl-3-pikryl-indol (II), aus *N*-Methyl-indol das rote *N*-Methyl-3-pikryl-indol (III).

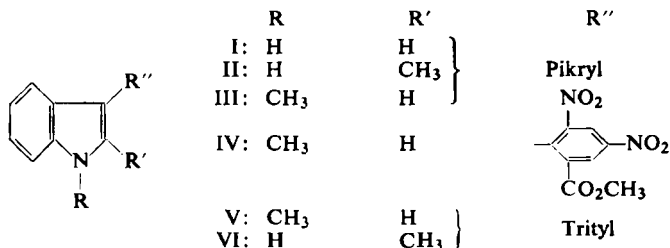
I und II zeigen im IR-Spektrum die NH-Schwingung. Beweisend für den chemischen Bau dieser Pikrylindole ist, daß sich bei 3-Methyl-indol (Skatol) und 1.3-Dimethyl-indol, selbst unter verschärften Bedingungen, keine Pikrylierung erzwingen läßt, die nur in der 3-Stellung stattfindet.

Versuche der direkten Synthese der Pikrylindole I bis III nach E. FISCHER mißlangen bisher.

B. WEITERE ELEKTROPHILE SUBSTITUTIONEN AN INDOLEN

Indole lassen sich unter analogen, wenn auch etwas verschärften Versuchsbedingungen (in siedendem *p*-Kresol-methyläther), wenn auch in schlechter Ausbeute, mittels 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure, wohl ebenfalls an C-Atom 3, substituieren. So wurde aus *N*-Methyl-indol die gelbe 2-[1-Methyl-indolyl-(3)]-3.5-dinitro-benzoesäure erhalten, die als Methylester (IV) charakterisiert wurde.

Tritylchlorid führt Indole mit unbesetzter 3-Stellung in kristallisierte 3-Trityl-indole über, die jedoch, infolge Fehlens polarer mesomerer Strukturen (siehe unten) farblos sind: Aus *N*-Methyl-indol wurde *N*-Methyl-3-trityl-indol (V), aus 2-Methyl-indol 2-Methyl-3-trityl-indol (VI) in guten Ausbeuten erhalten.



1-Chlor-2.4-dinitro-benzol zeigte ebenso wie bei den Azulenen keinerlei substituierende Wirkung bei Indolen.

³⁾ Gazz. chim. ital. **55**, 361 [1925].

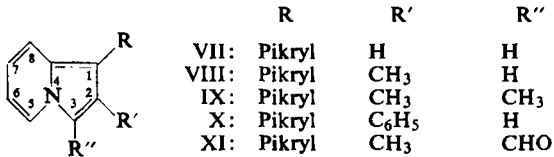
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 2222 [1956].

C. PIKRYLIERUNG DER INDOLIZINE

Bei den Indolizinen, auch Pyrrocoline benannt, führt die Substitution mittels Pikrylhalogeniden zu violetten kristallisierten *Pikrylindolizinen*, und zwar schneller und mit meist besseren Ausbeuten als bei den Indolen. Als Besetzungsstelle des Pikrylrestes dürfte stets das C-Atom 1 in Frage kommen, da auch 2.3-Dimethylindolizin der Reaktion zugänglich ist, wenn auch für die übrigen Pikrylindolizine der direkte Beweis noch fehlt. Aus Indolizin wird 1-Pikryl-indolizin (VII), aus 2-Methylindolizin 1-Pikryl-2-methyl-indolizin (VIII), aus 2.3-Dimethyl-indolizin 1-Pikryl-2.3-dimethyl-indolizin (IX) und aus 2-Phenyl-indolizin 1-Pikryl-2-phenyl-indolizin (X) erhalten.

Die tiefviolettten Pikrylindolizine lösen sich farblos in starken Mineralsäuren. Beim Verdünnen werden die tieffarbigen Ausgangsverbindungen regeneriert (siehe unter D.).

Orientierende Versuche zeigten, daß analog wie Azulene und andere nicht alternierende, basische Aromaten auch die Pikrylindolizine bei unbesetzter C-3-Stellung elektrophilen Reaktionen leicht zugänglich sind. Sie müssen also stark polarisiert sein, wofür bereits die tiefe Farbe spricht. So läßt sich z. B. das 1-Pikryl-2-methylindolizin (VIII) nach VILSMEIER unter Farbaufhellung in den roten 1-Pikryl-2-methylindolizin-aldehyd-(3) (XI) überführen. Wird letzterer in das Oxim verwandelt, so tritt wiederum Farbvertiefung derart ein, daß das ursprüngliche Absorptionsmaximum von VIII im sichtbaren Gebiet annähernd wieder hergestellt wird (siehe unter D.).



D. SPEKTREN IM SICHTBAREN GEBIET

Die Maxima der ungliederten Spektren der beschriebenen Pikrylindole und -indolizine im sichtbaren Gebiet sind gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindungen und ihren einfachen Alkyl- und Arylderivaten sehr stark bathochrom verschoben.

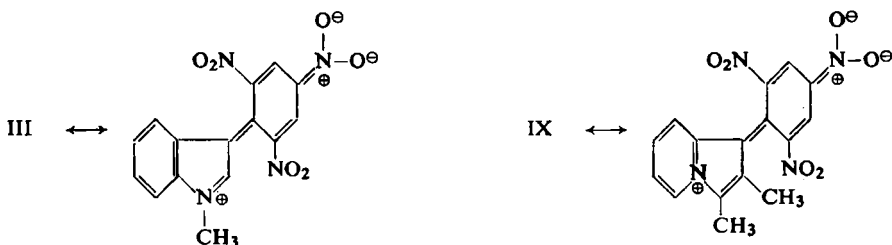
Tab. 1. Absorptionsmaxima im Sichtbaren der Pikrylindole und -indolizine in Äthanol

| Indolderivate | λ_{\max} (m μ) | Pikrylindolizine | λ_{\max} (m μ) |
|---------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| I | 433 | VII | 544 |
| II | 455 | VIII | 554 |
| III | 433 | IX | 537 |
| IV | — | X | 548 |
| V | — | XI | 485 |
| VI | — | Oxim von XI | 566 |

Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial läßt noch nicht übersehen, inwieweit für diese Verbindungsklassen ähnliche Verschiebungsregeln gelten wie für die Azulene. Tab. 1 gibt die Absorptionsmaxima der beschriebenen Pikrylindole und -indolizine für das sichtbare Spektralgebiet wieder.

Die stark bathochrome Verschiebung bei Pikrylsubstitution von Indolen und Indolizinen ist auf die Erhöhung der Mesomerie durch polare Grenzformen zurückzuführen, die bei den Tritelverbindungen V und VI nicht möglich sind. Die Pikrylierung wirkt bei Azulenen²⁾ hypsochrom, da die Nitrogruppen über den Phenylrest hinweg ohne Vermehrung der mesomeren Grenzformen Elektronen aus dem Azulensystem abziehen.

Für das Pikrylindol III und das Pikrylindolizin IX seien z. B. folgende höheren Grenzstrukturen⁵⁾ angeführt:



Im Sinne der älteren Vorstellungen liegt also eine Überlagerung von benzoiden und chinoiden Formen vor.

Nach Protonanlagerung am Stickstoff sind obige chinoide Grenzformen unmöglich, woraus das Verschwinden der intensiven Farben von VII bis XI beim Lösen in konzentrierteren starken Säuren zu erklären ist. Einführung der Aldehydgruppe in VIII zu XI schwächt die Fähigkeit des Indolizinsystems zur Ausbildung mesomere chinoide Strukturen durch Elektronenentzug erheblich, wirkt also stark hypsochrom. Durch Oximierung des Aldehyds XI wird der ursprüngliche Elektronenzustand wieder hergestellt. Das Absorptionsmaximum des Oxims liegt fast an der gleichen Stelle wie beim Ausgangs-Pikrylindolizin VIII.

Die Spektren wurden in unserem Institut von den Diplomchemikern MANFRED SCHOLZ und ROLF BORS DORF mittels des Universal-Spektral-Photometers UR 10 der Firma Zeiss, Jena, ausgeführt.

Die Arbeiten über Pikrylierung und analoge unkatalysierte elektrophile Substitutionen werden von uns fortgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Moladdukte der Indole und 3-Pikryl-indole

Beim Zusammengeben molarer Mengen des Indols und des Pikrylhalogenids in konz. Toluollösungen scheiden sich sehr bald die Addukte ab.

*Addukt aus 2-Methyl-indol und Pikrylchlorid*⁶⁾: Aus Benzol gelborange Nadeln vom Schmp. 114°.



Addukt aus 3-Methyl-indol und Pikrylbromid: Aus Toluol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 106–107°.



⁵⁾ Vgl. analoge Grenzstrukturen: M. L. COENEN, *Angew. Chem.* **61**, 11 [1949]; F. KRÖHNKE und H. SCHMEISS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 740 [1939].

⁶⁾ R. CIUSA und L. VECCHIOTTI, *Gazz. chim. ital.* **43** II, 92 [1913].

3-Pikryl-indol (I): 10 g Pikrylchlorid und 2.5 g Indol wurden in 100 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß und langsamem Durchleiten von Stickstoff gekocht. Die erkaltete Lösung wurde filtriert und an Al_2O_3 chromatographiert. Nach dem Addukt (aus Benzol Schmp. 123°) lief I als breite orange Zone. Es wurde aus Methanol, evtl. unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkristallisiert.

1- und 2-Methyl-3-pikryl-indol (III und II): Pikrylchlorid und das entsprechende Methyl-indol (je 1/20 Mol) wurden getrennt in zusammen 100 ccm Toluol oder Xylol gelöst, vereinigt und unter Durchleiten von Stickstoff 8 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Man kann auch statt der Komponenten die Addukte, gelöst oder in Suspension, einsetzen. Es entwich HCl. Man goß heiß ab und engte die Lösungen auf die Hälfte ein. Die Kristalle wurden aus Toluol oder besser aus viel Alkohol umkristallisiert.

Das schwerer lösliche 1-Methyl-3-pikryl-indol (III) kristallisiert zum großen Teil schon während der Reaktion recht rein aus.

Tab. 2. Pikrylindole

| Substanz | Ausb. (% d. Th.) | Schmp. *) | Formel (Mol.-Gew.) | Analyse **) | | |
|-------------------------------|---------------------|-----------|---|--------------|------------|--------------|
| | | | | C | H | N |
| 3-Pikryl-indol (I) | 20 | 212° (B) | $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ (328.2) | 51.2 51.2 | 2.5 2.7 | 17.1 16.8 |
| 2-Methyl-3-pikryl-indol (II) | 65 | 227° (B) | $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ (342.3) | 52.6 | 3.0 | 16.4 |
| 1-Methyl-3-pikryl-indol (III) | 83 | 243° (B) | $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ (342.3) | 52.6 53.2 | 3.0 2.9 | 16.4 16.4 |

B. Weitere elektrophile Substitutionen an Indolen

2-[1-Methyl-indolyl-(3)]-3,5-dinitro-benzoesäure-methylester (IV): 4 g 2-Chlor-3,5-dinitro-benzoesäure und 3 g 1-Methyl-indol wurden in 35 ccm p-Kresolmethyläther 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Unter HCl-Entwicklung färbte sich die Lösung dunkelviolett. Sie wurde noch warm in 200 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung eingegossen. Nach Zugabe von Benzol wurde die wäßr. Phase abgetrennt, filtriert und die rote klare Lösung noch 2mal mit Benzol ausgeschüttelt. Der Filtrerrückstand und die Lösungsmittel-Schichten wurden verworfen. Die wäßr. Schicht wurde angesäuert und 2 mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Methylenchloridlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und mit einer äther. Lösung von Diazomethan versetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Benzol aufgenommen und an Al_2O_3 (IV) chromatographiert. Der Ester bildete eine gelbe Zone. Er wurde aus Methanol umkristallisiert.

Tab. 3. Tritylindole usw.

| Substanz | Ausb. (% d. Th.) | Schmp. *) | Formel (Mol.-Gew.) | Analyse **) | |
|---|---------------------|-----------|---|--------------|---|
| | | | | C | N |
| 2-[1-Methyl-indolyl-(3)]-3,5-dinitro-benzoesäure-methylester (IV) | 7 | 177° (B) | $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ (355.3) | 11.8 11.3 | |
| 1-Methyl-3-trityl-indol (V) | 80 | 183—185° | $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}$ (373.3) | 3.8 3.6 | |
| 2-Methyl-3-trityl-indol (VI) | 70 | 205° | $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}$ (373.4) | 3.8 3.7 | |

*) Die mit B bezeichneten Schmelzpunkte wurden unter dem Mikroskop nach BOETIUS bestimmt, das korrigierte Werte anzeigt. Die nicht bezeichneten Werte sind unkorrigiert.

**) In dieser und den folgenden Tabellen bedeutet die obere Zeile berechnete, die untere Zeile gefundene Werte.

1- und 2-Methyl-3-trityl-indol (V und VI): 2.6 g *1-* oder *2-Methyl-indol* werden mit 5.6 g *Tritylchlorid* in 60 ccm Toluol oder Xylol 4–6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde über 10 ccm Al_2O_3 (IV) filtriert, mit Benzol nachgewaschen und i. Vak. stark eingeeengt. Die Kristallisation verzögert sich zuweilen. Man gibt etwas Petroläther zu. *V* und *VI* werden aus Ligroin oder Alkohol umkristallisiert.

C. Pikrylierung von Indolizinen

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Pikrylindolizine VII–X: Das *Indolizin* (1/50 Mol) wurde in 50 ccm Toluol gelöst und unter Durchleiten von N_2 auf 80–100° erwärmt. Durch den Kühler wurde die Lösung von 5 g *Pikrylchlorid* (1/50 Mol) in 50 ccm Toluol zugegeben und unter Stickstoff bis zum Nachlassen der starken HCl-Entwicklung 30 Min. bis 2 Stdn. allmählich zum Sieden erhitzt. Bei der Darstellung von X sind insgesamt 300 ccm Toluol notwendig. Die heiß von unlöslichem abgegossene Lösung wurde nach dem Abkühlen über Al_2O_3 (IV) filtriert und mit Benzol oder Toluol nachgewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. möglichst vollständig abdestilliert. Nach Zugabe von etwas Alkohol wurden die rot-violetten Kristalle abgesaugt, aus Äthanol umkristallisiert oder an Al_2O_3 (IV) chromatographiert.

1-Pikryl-2-methyl-indolizin-aldehyd-(3) (XI): 10 g *1-Pikryl-2-methyl-indolizin* wurden in 200 ccm *Dimethylformamid* gelöst und mit 20 ccm POCl_3 versetzt. Durch Kühlen mit Wasser wurde zu starke Erwärmung vermieden. Nach 2stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde die Mischung in 2.5 l 5-proz. Natriumcarbonatlösung gegossen. Man filtrierte den Niederschlag ab, wusch gründlich mit Wasser, trocknete auf Ton, löste in siedendem Essigester und ließ nach Zugabe der gleichen Menge Äthanol erkalten. Nach starkem Kühlen wurde abgesaugt. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Einengen noch etwas XI als braunrote, glänzende Kristalle gewinnen.

Oxim von XI: 3.7 g XI wurden in Pyridin/Alkohol gelöst, unter kurzem Durchleiten von Stickstoff mit 1.2 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ versetzt und verschlossen 24 Stdn. stehengelassen. Nach Eingießen in Wasser und kurzem Rühren wurde abfiltriert, mit sehr verd. Salzsäure und danach mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Blaue, verfilzte Nadeln.

Tab. 4. Pikrylindolizine

| Substanz | Ausb. (% d. Th.) | Schmp. *) | Formel (Mol.-Gew.) | Analyse | | |
|--|---------------------|--------------------|---|---------|-----|---------------|
| | | | | C | H | N |
| 1-Pikryl-indolizin (VII) | 75 | 163° (B) | $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ (328.2) | | | 17.1 16.80 |
| 1-Pikryl-2-methyl-indolizin (VIII) | 65 | 150° (B) | $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ (342.3) | | | 16.4 16.4 |
| 1-Pikryl-2.3-dimethyl-indolizin (IX) | 62 | 226–227° (B) | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ (356.3) | 53.9 | 3.4 | 15.7 15.9 |
| 1-Pikryl-2-phenyl-indolizin (X) | 80 | 148–149° | $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ (404.3) | | | 13.9 14.3 |
| 1-Pikryl-2-methyl-indolizin-aldehyd-(3) (XI) | 90 | ~246° (B) Zers. | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7$ (370.3) | 51.9 | 2.7 | 15.1 14.8 |
| Oxim von XI | 80 | 217° (B) Zers. | $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_7$ (385.3) | | | 18.2 17.6 |

Die Pikrylindolizine VII–X lösen sich farblos in starken Mineralsäuren (35-proz. Salzsäure, 80-proz. Phosphorsäure) und werden beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. Der Aldehyd XI löst sich mit schwach gelber Farbe.

IX und XI sind deutlich basischer als die übrigen Pikrylindole, sie lassen sich mit Wasser schwieriger wieder ausfällen.

Alle Verbindungen, die den Pikrylrest enthalten, verpuffen bei starkem Erhitzen, weshalb gute C- und H-Analysen nur schwierig zu erhalten waren. Die Analysen von I, III und IX wurden nach dem Halbmikroverfahren in der Analytischen Abteilung des VEB Leuna-Werke unter Leitung von Fräulein Doktor KURPJUN, die übrigen Bestimmungen von Herrn R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung unseres Institutes ausgeführt.

GEORG WITTIG und JOHANN EUGEN GROLIG

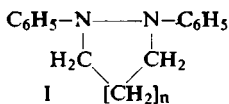
Zur Benzidin-Umlagerung von cyclischen Hydrazobenzol-Derivaten, II¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

In Fortführung der Untersuchungen über die säurekatalysierte Umlagerung von Hydrazobenzol-Derivaten, deren beide N-Atome durch eine Polymethylenkette verbunden sind, wurden Hexamethylen-(VI) und Decamethylen-hydrazobenzol (VII) synthetisiert. Mit Salzsäure ging VI zu 77% in *N,N'*-Hexamethylen-diphenylin über, während VII neben Harzen 4% Decamethylen-*p*-benzidin lieferte. Abschließend werden die bislang erzielten Resultate mit bekannten Anschauungen über den Chemismus der Isomerisation verglichen.

„Das Ziel unserer Bemühungen ist darauf gerichtet, Derivate des Hydrazobenzols vom Typus I umzulagern, um aus den Abwandlungsprodukten Rückschlüsse auf den sterischen Verlauf des Vorganges zu ziehen. Da die „angeketteten“ N-Atome den mit ihnen verbundenen Benzolkernen nur wenig Bewegungsfreiheit lassen, kann die Erwartung ausgesprochen werden, daß die von einer bestimmten Länge der Polymethylenkette an sich vollziehende *para*-Benzidin-Umlagerung räumlich definierbar wird“¹⁾.



Dieses Vorhaben erscheint namentlich im Hinblick auf die Theorie von M. J. S. DEWAR²⁾ wichtig; im Zuge der Umlagerung sollen die beiden Benzolscheiben aufeinander zu liegen kommen und über diese „Drehscheibe“ des π -Komplexes hinweg die beobachteten Benzidin-Derivate gebildet werden.

Ein Polymethylen-hydrazobenzol (I) kann nicht zum Polymethylen-*p*-benzidin durchreagieren, wenn die Polymethylenkette zu kurz ist. In diesem Falle müßten die bei der normalen Benzidin-Umlagerung auftretenden Nebenreaktionen den Vorrang haben; dies konnte bereits in der I. Mitteilung¹⁾ gezeigt werden. Beim *Trimethylen-hydrazobenzol* (I, $n = 1$) ließ sich als isolierbares Umwandlungsprodukt lediglich *1,3-Dianilino-propan* nachweisen, das Produkt einer Disproportionierung, die bei der normalen Benzidin-Umlagerung nur in geringem Maße beobachtet wird. Hingegen lieferte *Tetramethylen-hydrazobenzol* (I, $n = 2$)

¹⁾ I. Mittel.: G. WITTIG, W. JOOS und P. RATHFELDER, Liebigs Ann. Chem. 610, 180 [1957].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1946, 777.