

93. Azokupplungen an 3,4-Dimethoxyfuran

von Peter Xaver Iten¹⁾ und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(9.1.77)

Diazo coupling of 3,4-dimethoxyfuran with aryl diazonium ions

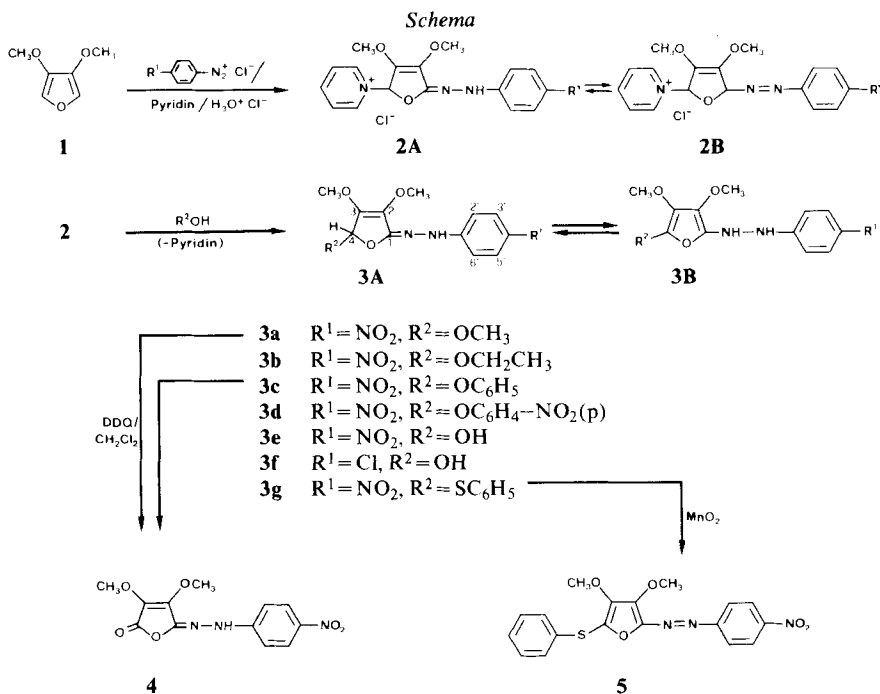
Summary

3,4-Dimethoxyfuran (**1**) easily reacts with aryl diazonium chloride in aqueous pyridine in an expected 1,4-addition reaction. From the isolable primary addition product pyridine is displaced by alcohols, phenols or thiols to yield 4-alkoxy- or 4-phenoxy- or 4-thiophenoxy-derivatives of 2,3-dimethoxy-2-buten-4-olide (**3**). Attempts to convert them into azo compounds by a base catalysed 1,6-elimination reaction failed. Oxidation of **3a** and **3c** with DDQ results in the formation of the mono *p*-nitrophenylhydrazone of 3,4-dimethoxymaleic acid anhydride. On the other hand, the thiophenoxy compound **3g** is smoothly converted by MnO₂ into the authentic furan-2-azobenzene derivative **5**.

In der vorausgegangenen Arbeit [1] konnten wir zeigen, dass 3,4-Dimethoxyfuran eine gegenüber Furan stark erhöhte negative Partialladung an C(2) und C(5) aufweist und demzufolge sehr leicht elektrophile Substitutionsreaktionen eingeht. Es lag deshalb nahe, auch Umsetzungen mit Aryldiazoniumsalzen zu untersuchen, insbesondere auch deshalb, weil solche mit Furan selbst noch nicht bekannt geworden sind²⁾. Tatsächlich trat mit **1** und Aryldiazoniumsalzen in Pyridin/wässriger Salzsäure eine Kupplung leicht ein. Das entstandene Produkt konnte isoliert, aber nicht kristallisiert werden und stellt ein pyridinhaltiges Salz dar. Bei 0° ist es über längere Zeit beständig. Wir schreiben ihm Struktur **2** zu. Mit geeigneten Nucleophilen reagiert es sehr rasch unter Abspaltung von Pyridin. So bildeten sich mit Alkoholen und Phenolen die gelben, kristallinen Lactonhydrazone **3a-3d**. Als Nebenprodukt wurde die Hydroxyverbindung **3e** gefasst. Beim Umsatz mit *p*-Chlorphenyldiazoniumchlorid konnte nur das farblose Hydrazone **3f** kristallisiert werden²⁾. Mit Thiophenol und **2** bildete sich das braungelbe Sulfid **3g**.

1) Neue Adresse: Kriminaltechnische Abteilung der Kantonspolizei Zürich, Postfach 370, CH-8021 Zürich.

2) Die in *J.D. Roberts & M.C. Caserio*, 'Basic Principles of Organic Chemistry', W.A. Benjamin N.Y. 1964, S. 989, angegebene Kupplung von Furan mit *p*-Chlorphenyldiazoniumchlorid zu 2-*p*-Chlorphenylazofuran beruht auf einem Irrtum. Wir danken Herrn Prof. *J.D. Roberts* und Frau Dr. *M. Caserio* für nähere Angaben.

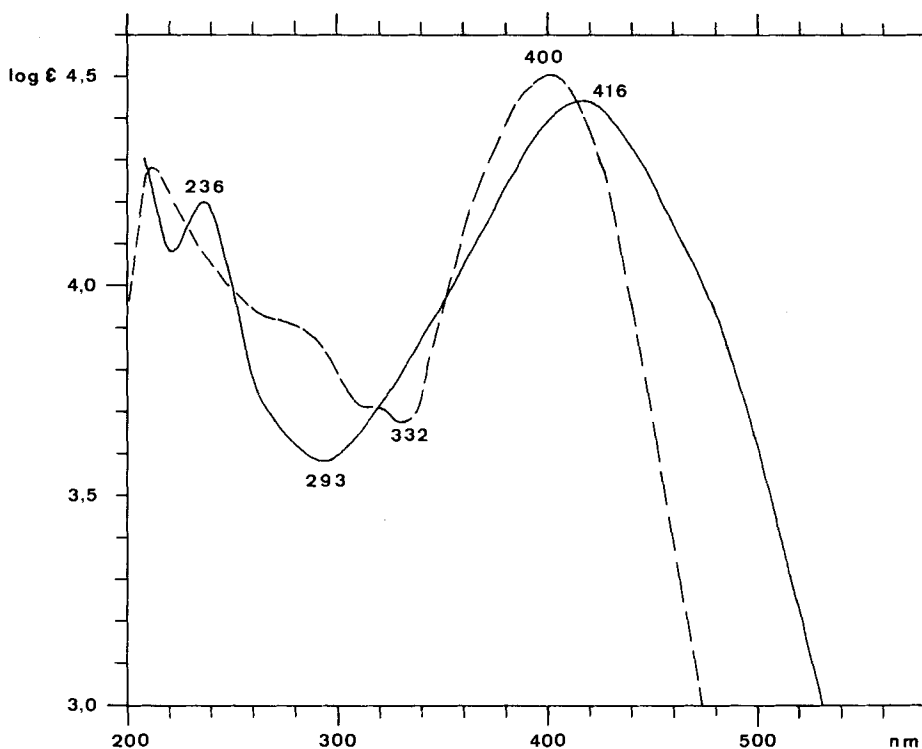


Alle neuen Verbindungen sind nach spektroskopischen Kriterien einheitlich; die Existenz verschiedener tautomerer Formen konnte NMR.-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Alle Stoffe liegen in der Lacton-hydrazone-Form **3A** vor, wofür vor allem folgende Argumente sprechen: a) mit D_2O wird jeweils nur *ein* H-Atom ausgetauscht; b) im NMR.-Spektrum von **3f** tritt ein *AB*-System auf mit $^3J_{\text{H,OH}} = 8 \text{ Hz}$, welches nach D-Austausch zu einem scharfen *s* bei 5,27 ppm reduziert wird. Damit ist die $\text{HO-C}(4)\text{-H}$ -Gruppierung nachgewiesen; c) im ^{13}C -NMR.-Spektrum erscheint C(4) als *d* bei 80,19 ppm; d) der $\text{p}K_a$ von **3a** beträgt 11,7.

Damit sind tautomere Strukturen **3B** (Arylhydrazone-Form und eine auch noch denkbare Ketenacetal-Form) auszuschliessen³⁾.

Zahlreiche Versuche, aus den Hydrazonen **3** durch basenkatalysierte Eliminierung von Alkoholen oder Phenolen Azoverbindungen herzustellen, misslingen. Wurden die Verbindungen **3a** und **3c** mit Dichloro-dicyano-1,4-benzoquinon (DDQ) oxydiert, so liess sich das ockergelbe, kristalline Phenylhydrazone **4** (2,3-Dimethoxymaleinsäureanhydrid-*mono-p*-nitrophenylhydrazone) isolieren. Andere Oxydationsmethoden gaben keine einheitlichen Produkte mit Ausnahme von **3g**, welches durch MnO_2 -Oxydation leicht in die in dunkelroten Nadeln kristallisierende Azoverbindung **5** übergeführt wird (für UV./VIS.-Spektren, siehe Figur).

³⁾ In früheren Arbeiten wurden zur Lösung des Problems der Azo-hydrazone-Tautomerie vor allem UV./VIS.- und IR.-Daten verwendet; vergleiche die Zusammenfassung in [2]. Neuere spektroskopische Möglichkeiten siehe [2b].



Figur. ---- Hydrazon **3g**, $c = 2,76 \cdot 10^{-5}$ (Dioxan); λ_{\max} 400 nm, ϵ 31680
 — Azoverbindung **5**, $c = 2,34 \cdot 10^{-5}$ (Dioxan); λ_{\max} 416 nm, ϵ 27830

Es handelt sich unseres Wissens um das erste Benzol-2-azo-furan-Derivat⁴⁾. Beim Übergang von **3g** in **5** verschwindet im ¹³C-NMR.-Spektrum das *d* von C(4) bei 86,12 ppm; gleichzeitig erfahren die *d* von C(2')/C(6') bei 110,72 eine kräftige Tieffeldverschiebung.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuche Nr. 4176 und 2.515-0.76) für finanzielle Unterstützung, den analytischen Abteilungen unseres Hauses für Spektren und Elementaranalysen sowie Herrn P. Kunz für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

1. *Vorbemerkungen.* Angaben über Arbeitstechniken, Geräte und Spektraldaten siehe [1].
 2. *2,3,4-Trimethoxy-2-buten-4-olid-p-nitrophenylhydrazon (3a).* Die Suspension von 1,4 g *p*-Nitroanilin in 6 ml 6N HCl wurde bei 0° mit einer Lösung von 700 mg NaNO₂ in 4 ml Wasser wie üblich diazotiert. Nach 15 Min. wurden 20 mg Harnstoff zugegeben. Hierauf wurde die Diazonium-
- ⁴⁾ Furan-3-azoverbindungen (2-*N*-Morpholinyl-5-phenylfuran-3-azobenzolderivate siehe [3]). Laut einer Privatmitteilung von Dr. M.G. Bartle & Lord Tedder, University of St. Andrews, Fife, Scotland (7.6.72) konnten diese Autoren aus 2,5-Dimethylfuran und 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat in Essigsäure (2,4-Dinitrobenzol)-3-azo-2,5-dimethylfuran in 27% Ausbeute herstellen.

salzlösung langsam und unter gutem Rühren bei 0° zu 1,30 g **1** in 5 ml Pyridin getropft. Nach 15 Min. wurden 20 ml Methanol zugegossen und der Ansatz während 10 Min. auf 45° erwärmt. Hierauf wurde auf 5° gekühlt, mit 300 ml Chloroform extrahiert, der Extrakt 3mal mit je 50 ml Eiswasser gewaschen und dann mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde das Rohprodukt an Kieselgel *Merck* (5,5 × 30 cm) mit Äther/Methanol 19:1 chromatographiert. Aus der rasch laufenden, dunkelgelben Hauptfraktion erhielten wir **3a**, das, aus Methanol umkristallisiert, 870 mg (28%) orangerote Nadeln, Smp. 144°, ergab; pK_a = 11,7 ± 0,1 (Neutramolekel/Anion), photometrisch bestimmt in 10% methanol-haltigen wässrigen Pufferlösungen nach [4]. - UV./VIS. (Dioxan): 394 (4,47), 275 (4,01), Min. 323 (3,60), 250 (3,92). - IR. (KBr): 3318m (NH), 2945w, 2850w (OCH₃), 1696m, 1677s, 1605s, 1540w, 1505w, 1471m, 1377m, 1348m, 1316s, 1299s, 1279s, 1261s, 1225s, 1170m, 1131w, 1108s, 1065s, 1008m, 992s, 962m, 839m, 751m. - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 9,24 (s, NH); 8,06 (d, J = 9, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 7,16 (d, J = 9, 2 H, H-C(2') und H-C(6')); 5,84 (s, H-C(4)); 4,00 und 3,94 (je 1 s, je 3 H, CH₃O); 3,43 (s, 3 H, CH₃-O-C(4)). - ¹³C-NMR. (Aceton-d₆): 151,7 (s), 147,4 (s), 143,8 (s), 139,2 (s), 127,2 (s), 126,4 (d, C(3') und C(5')), 111,5 (d, C(2') und C(6')), 101,5 (d, C(4)), 60,7/59,1/54,0 (je qa, OCH₃). - MS.: 309 (M⁺, 40), 278 (M⁺ - OCH₃, 100), 262 (M⁺ - OCH₃ - O, 52), 232 (M⁺ - OCH₃ - NO₂, 60), 127 (33), 122 (17), 115 (29), 99 (62).

C₁₃H₁₅N₃O₆ (309,28) Ber. C 50,49 H 4,89 N 13,59% Gef. C 50,75 H 4,87 N 13,77%

3. 4-Äthoxy-2,3-dimethoxy-2-buten-4-olid-p-nitrophenylhydrazon (**3b**). Wurde wie **3a** hergestellt (Äthanol anstelle von Methanol). Ausbeute 652 mg (22%), orangerote Kristalle. Smp. 130°. - UV./VIS. (Dioxan): 397 (4,46), 276 (4,03), Min. 325 (3,66), 248 (3,91). - IR. (KBr): 3309m (NH), 2980w, 2850w, 1694m, 1676s, 1603s, 1593s, 1532w, 1503m, 1466m, 1422w, 1382m, 1361m, 1315s, 1300s, 1277s, 1248s, 1224m, 1179m, 1110s, 1095s, 1047m, 1033m, 997m, 944m, 841m, 754m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,09 (d, J = 9, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 7,80 (s, HN); 6,95 (d, J = 9, 2 H, H-C(2') und H-C(6')); 5,73 (s, H-C(4)); 4,02 und 3,95 (je 1 s, je 3 H, CH₃O); 3,4-3,9 (m, CH₂-O-C(4)); 1,25 (t, 3 H, H₃C). - MS.: 323 (M⁺, 27), 277 (M⁺ - NO₂, 100), 261 (64), 232 (M⁺ - NO₂ - C₂H₅O, 33), 127 (64), 122 (36), 99 (86).

C₁₄H₁₇N₃O₆ (323,30) Ber. C 52,01 H 5,30 N 13,00% Gef. C 52,12 H 5,01 N 12,90%

4. 2,3-Dimethoxy-4-phenoxy-2-buten-4-olid-p-nitrophenylhydrazon (**3c**) wurde analog zu **3a** hergestellt: 5 g Phenol anstelle von Methanol und Rühren bei RT. während 1 Std. Dabei ging der gelbe Festkörper in Lösung. Ausbeute: 1,45 g (38%) orangerote Kristalle, Smp. 149°. - UV./VIS. (Dioxan): 394 (4,37), 273 (3,93), Min. 324 (3,56), 247 (3,81). - IR. (KBr): 3305m (NH), 2996w, 2950w, 2850w, 1697m, 1680m, 1609s, 1595s, 1534m, 1500s, 1475m, 1379m, 1328s, 1303m, 1279m, 1250m, 1216m, 1180w, 1152w, 1132w, 1114s, 1049s, 1010m, 1000m, 951m, 861w, 840m, 750m, 690w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,13 (d, J = 9, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 7,82 (s, 1 H, NH, austauschbar mit D₂O); 7,0-7,6 (m, 5 H, Phenoxy-rest); 7,0 (d, J = 9, H-C(2') und H-C(6')); 6,28 (s, 1 H, H-C(4)); 4,10 und 4,02 (je 1 s, je 3 H, H₃CO). - MS.: 371 (M⁺, 8), 278 (M⁺ - Phenoxy, 100), 262 (M⁺ - Phenoxy - O, 5), 232 (M⁺ - Phenoxy - NO₂, 6), 151 (8), 141 (16), 122 (8), 99 (19), 94 (40).

C₁₈H₁₇N₃O₆ (371,34) Ber. C 58,22 H 4,61 N 11,32% Gef. C 58,04 H 4,61 N 11,11%

5. 2,3-Dimethoxy-4-p-nitrophenoxy-2-buten-4-olid-p-nitrophenylhydrazon (**3d**) wurde analog **3a**, mit 2 g p-Nitrophenol anstelle von Methanol, hergestellt. Ausbeute 122 mg (3%) hellgelbe, feine Kristalle aus Chloroform/Äther, Smp. 187°. - UV./VIS. (Dioxan): 387 (4,48), 282 (4,26), Min. 324 (3,82), 243 (4,04). - IR. (KBr): 3330w (NH), 2956w, 2930w, 2855w, 1685m, 1615s, 1600s, 1505s, 1355m, 1330s, 1308w, 1282w, 1260m, 1246m, 1227m, 1137m, 1119s, 1064m, 1036s, 1015s, 958m, 878m, 840m, 754m. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 10,20 (s, NH, mit D₂O austauschbar); 8,31 (d, J = 9,3, 2 H, H-Ar); 8,08 (d, J = 9,3, 2 H, 2 H-Ar); 7,46 (d, J = 9,3, 2 H, 2 H-Ar); 7,15 (d, J = 9,3, 2 H, 2 H-Ar); 6,97 (s, 1 H, H-C(4)); 4,02 und 3,96 (je 1 s, je 3 H, CH₃O). - MS.: 416 (M⁺, 4), 278 (M⁺ - p-Nitrophenoxy, 11), 277 (M⁺ - p-Nitrophenol, 44), 262 (11), 230 (M⁺ - p-Nitrophenoxy - NO₂, 5), 216 (9), 202 (6), 151 (100), 139 (56), 104 (50), 99 (68).

C₁₈H₁₆N₄O₈ (416,35) Ber. C 51,93 H 3,87 N 13,46% Gef. C 52,08 H 3,98 N 13,36%

6. *2,3-Dimethoxy-4-hydroxy-2-buten-4-olid-p-nitrophenylhydrazon (3e)*. Die Substanz fiel als Nebenprodukt bei der Herstellung von **3a** bis **3d** an und liess sich aus jener Zone des Säulenchromatogramms isolieren, die unmittelbar über der «Hauptzone» lag. 760 mg bei 5. (27%), beigefarbene Kristalle aus Aceton/Wasser 19:1, Smp. 187°/Wiedererstarren mit Smp. > 300°; Rf (Kieselgel, Aceton/Chloroform 1:3) 0,52 (hellgelb) (**3d**=0,62 (gelb)). - UV./VIS. (Dioxan): 337 (4,18), 232 (4,01), Min. 275 (3,56); (0,1N NaOH): 469 (3,93), 369 (4,09), Min. 426 (3,86), 291 (3,50). - IR. (KBr): 3340m (OH), 3280m (NH), 2960w, 2930m, 2858w, 1716m, 1678s, 1662s, 1603s, 1508m, 1490w, 1470w, 1332s, 1308m, 1277m, 1240w, 1164w, 1135w, 1112m, 1067s, 1031s, 960m, 893m, 750m. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 9,06 (s, NH, mit D₂O austauschbar); 8,05 (d, *J*=9 Hz, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 7,02 (d, *J*=8, 1H, HO-C(4)); 6,83 (d, *J*=9, 2 H, H-C(2') und H-C(6')); 5,28 (d, *J*=8, H-C(4), mit D₂O zu *s* vereinfacht); 4,01 und 3,76 (je 1 *s*, je 3 H, CH₃O). - MS.: 295 (*M*⁺, 92), 278 (*M*⁺-OH, 87), 262 (*M*⁺-OH-O, 28), 232 (*M*⁺-OH-NO₂, 17), 158 (15), 152 (25), 144 (100), 115 (22), 101 (17), 99 (12).

C₁₂H₁₁N₃O₅ · H₂O (295,25) Ber. C 48,82 H 4,44 N 14,23% Gef. C 48,74 H 4,50 N 13,97%

7. *2,3-Dimethoxy-4-hydroxy-2-buten-4-olid-p-chlorphenylhydrazon (3f)* wurde aus 635 mg *p*-Chloranilin, 350 mg NaNO₂ und 650 mg **1** analog **3a** hergestellt. In der Kieselgelsäule gingen dem gesuchten Produkt 2 gelbe Zonen voraus (Lsgm. Äther/Dichlormethan 9:1). 160 mg farblose Nadeln aus Chloroform/Äther (11%), Smp. 166°. - UV./VIS. (Dioxan): 242 (4,27), Schulter 290 (3,32), Min. 223 (3,99). - IR. (KBr): 3340m (OH), 3301m (NH), 2962w, 2945w, 2864w, 1711m, 1700m, 1682s, 1675s, 1602w, 1500m, 1472m, 1437w, 1345s, 1320m, 1268w, 1240w, 1163w, 1137w, 1070s, 1034s, 967m, 950w, 843m, 800m. - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 7,12 (d, *J*=9, 2 H, 2 H-Ar); 7,05 (s, NH, mit D₂O austauschbar); 7,34 (d, *J*=9, 2 H, 2 H-Ar); 5,82 (d, *J*=8, 1H, HO-C(4), mit D₂O austauschbar); 5,30 (d, *J*=8, 1H, H-C(4), mit D₂O zu *s* vereinfacht); 4,06 und 3,82 (je 1 *s*, je 3 H, CH₃O). - ¹³C-NMR. (Aceton-d₆): 167,21 (*s*), 151,07 (*s*), 148,59 (*s*), 129,19 (d, C(3')+C(5')), 124,24 (*s*), 115,83 (*s*, C(2') und C(6')), 80,19 (d, C(4)), 60,22 (*qa*, OCH₃), 59,21 (*qa*, OCH₃). - MS.: 286/284 (*M*⁺, 18/59), 269/267 (*M*⁺-OH, 29/84), 253/251 (*M*⁺-Cl, 18/48), 143 (35), 141 (100), 127 (61), 111 (27), 101 (19), 99 (29).

C₁₂H₁₃ClN₂O₄ (284,71) Ber. C 50,62 H 4,60 N 9,84% Gef. C 50,82 H 4,85 N 10,10%

8. *2,3-Dimethoxy-4-thiophenoxy-2-buten-4-olid-p-nitrophenylhydrazon (3g)* wurde aus 1,4 g *p*-Nitranilin, 700 mg NaNO₂ und 1,3 g **1** analog **3a** hergestellt. Anstelle von Methanol wurden 1,5 g Thiophenol zugegeben. Aus der orangefarbenen Hauptzone des Kieselgel-Säulenchromatogramms (Lsgm. Äther) wurden aus Aceton/Äther 1,71 g (44%) gelbbraune rhombisch aussehende Kristalle, Smp. 150-152°, erhalten. - UV./VIS. (Dioxan): 400 (4,50), Schulter 287 (3,88), 211 (4,28), Min. 332 (3,67). - IR. (KBr): 3350m, 2998w, 2950w, 2850w, 1778w, 1689m, 1665s, 1605s, 1593s, 1528m, 1500s, 1477s, 1375w, 1350m, 1314s, 1301s, 1278s, 1225m, 1211m, 1180m, 1150m, 1117s, 1041s, 1014s, 989m, 951s, 885w, 850m, 840s, 804w, 758m, 750m, 742s, 696m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,15 (d, *J*=9, 2 H, H-C(3') und H-C(5')); 7,88 (s, br. 1H, NH, tauscht mit D₂O aus); 7,2-7,7 (*m*, 5 H, SC₆H₅), 6,96 (d, *J*=9, 2 H, H-C(2') und H-C(6')); 6,04 (s, 1H, H-C(4)); 4,04 und 3,65 (je 1 *s*, je 3 H, CH₃O). - ¹³C-NMR. (Aceton-d₆): 110,72 (d, C(2') und C(6')), 86,12 (d, C(2)), 60,47 (*qa*, OCH₃), 58,68 (*qa*, OCH₃). - MS.: 387 (*M*⁺, 6), 293 (7), 278 (*M*⁺-C₆H₅S, 100), 262 (7), 246 (4), 232 (5), 151 (32), 127 (6), 122 (9), 110 (60).

C₁₈H₁₇O₅S (387,42) Ber. C 55,81 H 4,42% Gef. C 55,53 H 4,13%

9. *3,4-Dimethoxy-maleinsäureanhydrid-mono-p-nitrophenylhydrazon (4)*. 750 mg **3a**, suspendiert in 250 ml Toluol, wurden mit 750 mg DDQ versetzt und während 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurden nochmals 400 mg DDQ zugegeben und weitere 3 Std. erhitzt. Nach Eindampfen i.V. wurde der Rückstand in sehr wenig Aceton gelöst und an Kieselgel (45×4,5 cm) mit Äther/Dichlormethan 19:1 chromatographiert. Aus der untersten, langgezogenen, hellgelben Zone wurden nach Kristallisation aus Aceton 261 mg (37%) ockergelbe, feine Nadeln, Smp. 212-214°, erhalten. -

UV./VIS. (Dioxan): 392 (4,61), 297 (3,63), 220 (4,05), Min. 310 (3,60), 270 (3,49). - IR. (KBr): 3275_m (NH), 3070_w, 3025_w, 2977_w, 2860_w, 1795_s, 1780_s, 1664_s, 1598_s, 1547_m, 1506_m, 1480_m, 1445_w, 1375_w, 1336_s, 1265_s, 1209_m, 1177_w, 1151_w, 1112_s, 1090_s, 974_m, 855_s, 754_m, 698_w. - ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 11,11 (s, 1H, NH); 8,12 (d, J=9, 2H, H-C(3') und H-C(5')); 7,29 (d, J=9, 2H, H-C(2') und H-C(6')); 4,20 und 3,93 (je 1 s, je 3H, CH₃O). - MS.: 293 (M⁺, 100), 278 (M⁺ - H₃C, 14), 263 (4), 250 (4), 247 (6), 232 (M⁺ - H₃C - NO₂, 8), 179 (7), 143 (15), 122 (11), 115 (13), 99 (5). Dasselbe Produkt wurde durch Oxydation von **3c** gewonnen.

C₁₂H₁₁N₃O₆ (293,24) Ber. C 49,15 H 3,78 N 14,33% Gef. C 49,00 H 3,76 N 14,58%

10. 3,4-Dimethoxy-5-thiophenoxy-furan-2-azo-4'-nitrobenzol (**5**). 200 mg **3g** in 20 ml Dichlormethan wurden mit 2 g MnO₂⁵⁾ während 3 Std. bei RT. gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde der Rückstand aus Äther/Petroläther umkristallisiert: 190 mg (95%) dunkelrote Nadeln, Smp. 146°. - UV./VIS. (Dioxan): 416 (4,44), 236 (4,20), Min. 293 (3,58). - IR. (KBr): 2950_w, 1595_w, 1550_s, 1529_m, 1480_w, 1452_m, 1415_m, 1370_m, 1345_s, 1326_s, 1226_m, 1212_m, 1155_m, 1111_m, 1073_s, 1028_w, 1010_w, 989_w, 922_m, 866_m, 845_w, 760_m, 741_m, 693_m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,27 (d, J=9, 2H, H-C(3') und H-C(5')); 7,83 (d, J=9, 2H, H-C(2') und H-C(6')); 7,2-7,4 (m, 5H, SC₆H₅); 4,40 und 4,00 (je 1 s, je 3H, CH₃O). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): oberhalb 122,5 (d) keine weiteren Signale als diejenigen von OCH₃ (61,97 *qa*, 60,54 *qa*). - MS.: 385 (M⁺, 35), 370 (M⁺ - CH₃, 14), 278 (9), 235 (38), 218 (32), 207 (74), 123 (33), 122 (41), 121 (41), 109 (C₆H₅S, 100).

C₁₈H₁₅N₃O₅S Ber. C 56,09 H 3,92 N 10,91 S 8,32%
(385,39) Gef. „ 56,38 „ 4,09 „ 11,14 „ 8,13%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. X. Iten, A. A. Hofmann & C. H. Eugster, *Helv. 61*, 430 (1978); s.a. *Helv. 60*, 410 (1977).
 [2] a) R. A. Cox & E. Bunce, in 'The chemistry of the hydrazo, azo und azoxy group' in S. Patai (Ed.), S. 838ff (1975) und darin zitierte Literatur; b) A. Kettrup, M. Grote & J. Hartmann, *Mh. Chem. 107*, 1391 (1971); c) H. Zollinger, «Chemie der Azofarbstoffe», S. 211ff, Birkhäuser, Basel 1958.
 [3] G. V. Boyd & K. Heatherington, *J. chem. Soc. 1973*, 2523.
 [4] H. H. Perkampus & T. Rössel, *Z. Elektrochem. 60*, 1102 (1956).
 [5] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, *J. chem. Soc. 1952*, 1094.

⁵⁾ Hochaktiv, «alkalisch» nach [5].