

Katritzky⁷⁾ previously reported that 2-ethoxycarbonylaminopyridine 1-oxide was cyclized by heating to [1,2,4]oxadiazolo[2,3-*a*]pyridazine-2-one (VII), with fission of one mole of ethanol. When 3-ethoxycarbonylaminopyridazine 1-oxide (IIe), m.p. 84~85°, was heated at 115°±2° for 18 hours, [1,2,4]oxadiazolo[2,3-*b*]pyridazine-2-one (VI), m.p. 139.5~140°, was produced. This structure was established from the analytical data and the fact that the infrared absorption bands for C=O in (IIe) and in (VI) shifted in the same manner as that in the reaction of pyridine derivatives. These shifts are shown in Table II.

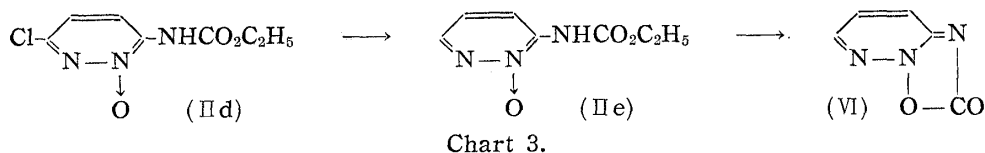


TABLE II. Absorption Bands of Carbonyl Groups (cm⁻¹) (KBr)

2-Ethoxycarbonylaminopyridine 1-oxide	(VII)	(IIe)	(VI)
1735	1770	1735	1763 1784 } doublet

The authors express their hearty gratitude to Dr. E. Ochiai, Emeritus Professor of University of Tokyo, for his kind advices, and to Dr. T. Kariyone, Director of this Institute, for his encouragement. They are also indebted to Dr. I. Suzuki for his collaboration in a part of this experiment, to Dr. T. Ōba for infrared spectrometry, and to members of the Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, and of Research Laboratories of Kowa Chemical Co., Ltd., for elemental analyses.

National Institute of Hygienic Sciences,
203-Tamagawa, Yoga 2-chome
Setagaya-ku, Tokyo.

Takanobu Itai (板井孝信)
Toshiaki Nakashima (中島利章)

March 2, 1962.

[Added in Proof] Original paper of this work was accepted on the 26th of July, 1961.

Commun.

UDC 547.831.6.07

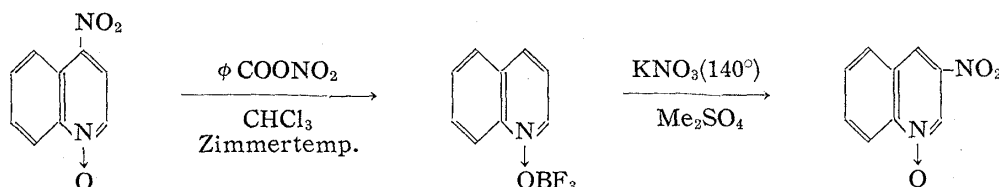
Über eine neue Nitrierung des Chinolin-1-oxides mittels Metallnitrates

In der Fortsetzung der Versuche über die Nitrierung des Chinolin-1-oxides (I) mittels Acylnitrates¹⁾ haben wir nun bemerkt, dass man 3-Nitrochinolin 1-oxyd (II) mit einer maximalen Ausbeute von ca. 50% erhalten kann, wenn man das Methosulfat von (I) in einer Lösung von Dimethylsulfoxyd mit 2 Molen irgendeines Metallnitrates, wie Kalium-, Barium- oder Bleinitrat u.s.w., auf 140° erhitzt. 6- bzw. 7-Methylchinolin 1-oxyd ergab das entsprechende 3-Nitroderivat von Schmp. 229~231° bzw. 214~217° (6-Methyl-3-nitrochinolin-1-oxyd: C₁₀H₈O₃N₂—Ber.: C, 58.82; H, 3.95; N, 13.72. Gef.: C, 58.78; H, 3.96; N, 13.65. 7-Methyl-3-nitrochinolin-1-oxyd: C₁₀H₈O₃N₂—Ber.: C, 58.82; H, 3.95; N, 13.72. Gef.: C, 58.93; H, 3.84; N, 13.66) wenn sein Methosulfat mit Kaliumnitrat ganz analog in Einwirkung gebracht wurde.

1) E. Ochiai, C. Kaneko: Diese Bulletin, 8, 284 (1960).

Bei dieser Reaktion ist die Anwendung von Dimethylsulfoxyd nicht unentbehrlich, weil die Bildung von (II) trotz der schlechten Ausbeute nachweisbar war, wenn man die Reaktion mit dem Methosulfat von (I) in siedendem Dioxan analogerweise ausführte oder (I) mit Kaliumnitrat direkt im geschmolzenen Zustand auf $140\sim 150^\circ$ erhitzte.

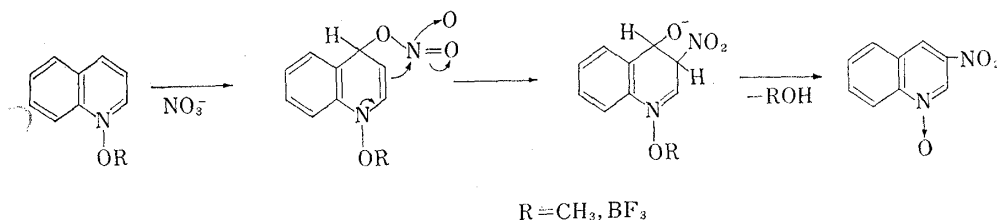
Ferner wurde gezeigt, dass das Bortrifluorid-Addukt von (I) ebenfalls (II) in einer Ausbeute von ca. 33% ergibt, wenn man dasselbe in einer Lösung von Dimethylsulfoxyd



mit Kaliumnitrat auf 140° erhitzte. Diese Reaktion ist sehr merkwürdig, weil, wie Tanida²⁾ schon gezeigt hat, das Bortrifluorid-Addukt von (I) bei der Nitrierung mit Benzoylnitrat in einer Chloroform-Lösung kein 3- sondern nur 4-Nitroderivat ergibt.

Bei allen oben erwähnten Reaktionen war der Ersatz von Metallnitrat mit Methylnitrat erfolglos und ergab nur bei gleichzeitigem Zusatz von Bortrifluorid-Ätherat als Katalysator eine geringe Menge von (II).

Die oben erwähnte Nitrierung mit Metallnitrat in neutralem Medium ist sehr auffallend und der Reaktionsmechanismus ist mit demjenigen früher angegebenen Nitrierung mittels Acylnitrates¹⁾, der das Dazwischenliegen einer elektrophilen Substitution mittels Acylnitrates annahm, nicht vereinbar, weil das Nitrat-Ion keine elektrophile sondern nukleophile Reagenz ist und die Zwischenbildung des Nitronium-Ions scheinbar auch nichtmöglich ist.³⁾ Für die Erklärung dieser Nitrierung mit diesem nukleophil-aktiven Nitrat-Ion wollten wir daher einen nachfolgenden Mechanismus als scheinbar vorgeschlagen.



Organisch-synthetisches Laboratorium des
Forschungsinstituts für physikalische und
chemische Forschungen,
Kamifujimae-cho, Komagome,
Bunkyo-ku, Tokyo.

Eiji Ochiai (落合英二)
Akihiro Ohta (太田明広)

den 22. Januar 1962

2) H. Tanida: Yakugaku Zasshi, 78, 1079 (1958).

3) Bei Gegenwart von BF₃ ist jedoch die Bildung des Nitronium-Ions nach folgender Reaktion nicht ausgeschlossen.

