

50.09; H, 2.79; N, 21.60.). For proof of its structure, it was converted into monomethoxycinnoline 1-oxide of m.p. 92.5~93.5° by treatment with sodium methoxide in 95% yield.

M. Ogata and *et al.*¹⁾ reported that 3-chloro-5,6,7,8-tetrahydrocinnoline 1-oxide gave 3-methoxycinnoline 1-oxide (VI), m.p. 94~95°, by treatment with sodium methoxide and oxidation. VI was proved to be identical with the above mentioned monomethoxycinnoline 1-oxide by comparing the infrared spectra of monomethoxy compound with the authentic one which Dr. Ogata sent to us. This fact has shown that cinnoline 1-oxide was nitrated with benzoyl nitrate to 3-position. 3-Nitrocinnoline 1-oxide (V) gave an orange color in methanolic potassium hydroxide solution.

The authors are now studying on by-products in nitration with benzoylnitrate and further details will be reported later.

The authors express their gratitude to Prof. Emeritus E. Ochiai of the University of Tokyo for his helpful advices and to Drs. H. Kano and M. Ogata of Shionogi Research Laboratory, who kindly sent the infrared spectra of VI to us.

National Institute of Hygienic Sciences,
Tamagawa-yoga, Setagaya, Tokyo.

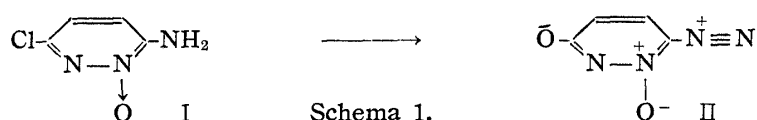
Ikuo Suzuki (鈴木郁生)
Toshiaki Nakashima (中島利章)
Takanobu Itai (板井孝信)

November 2, 1962

UDC 547.852.2.07

Einwirkungen von Essigsäureanhydrid auf Pyridazin-N-oxyden

Neuestens berichteten Itai und Nakajima,¹⁾ da β man bei einer Diazotierung des 3-Amino-6-chlorpyridazin-2-oxydes (I) mit Natriumnitrit in Mineralsäure 3-Diazo-6-chlorpyridazin-2-oxyd (II) erhält.



Während wir bei dieser Nachprüfung kein identisches Resultat erhalten hatten, glückte es uns, durch die Diazotierung des I—durch langsam Hinzufügen des Natriumnitrites zur Lösung vom I in konz. Salzsäure unter Eiskühlung und Umrührung—3,6-Dichlorpyridazin-1-oxyd (III) in ziemlich guter Ausbeute zu erhalten. Diese Substanz wurde durch Mischprobe mit dem durch Oxydierung vom 3,6-Dichlorpyridazin mit Perbenzoesäure hergestellten III²⁾ als identisch erwiesen. Während wir Eisessig und Wasserstoff-hyperoxyd auf 3,6-Dichlorpyridazin einwirken liessen, um III nach dem anderen Verfahren zu erhalten, konnten wir kein Bezwecktes sondern nur ein Hydrolyseprodukt 6-Chlor-3(2H)-pyridazinon gewinnen. Beim Oxydieren vom 3,6-Dichlorpyridazin mit Perameisensäure, die durch Hinzufügen von etwas Schwefelsäure zur Mischung von Ameisensäure und Wasserstoff-hyperoxyd hergestellt wurde, ergaben III teilweise und 6-Chlor-3(2H)-pyridazinon als Hauptprodukt.

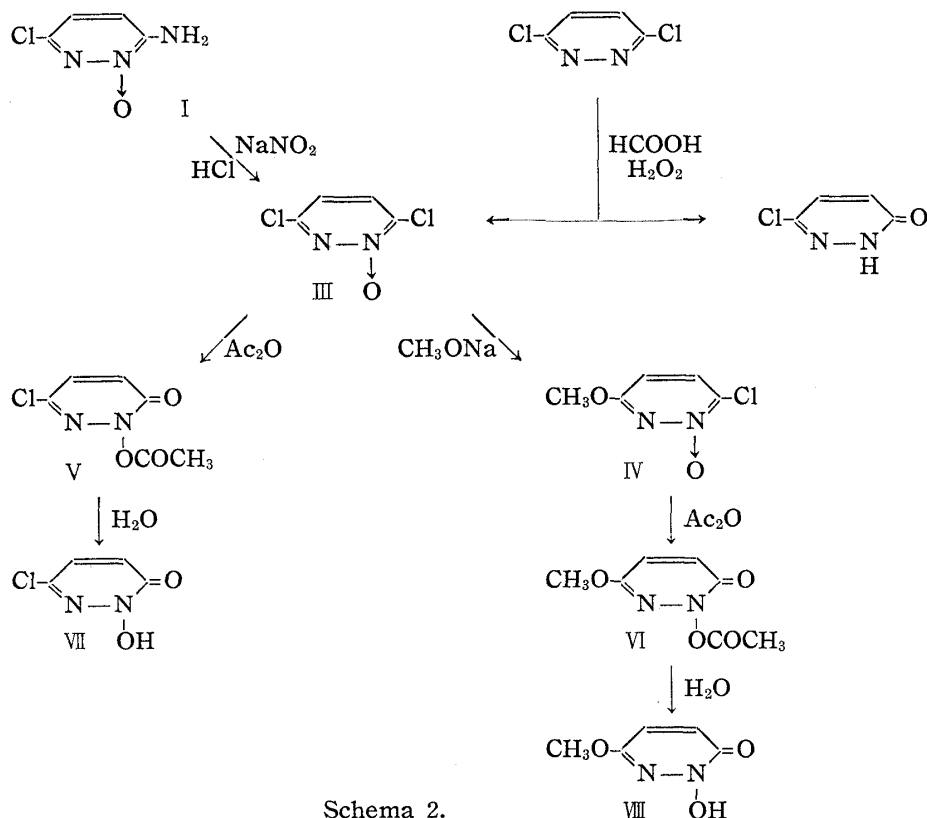
Nächst liessen sich 2-Acetoxy-6-chlor-3(2H)-pyridazinon (V) (Schmp. 126°. C₆H₅O₃-

1) T. Itai, T. Nakajima : Dieses Bulltin, 10, 348 (1962).

2) T. Nakagome : Yakugaku Zasshi, 82, 246 (1962).

N_2Cl -Ber. : C, 38.20; H, 2.65. Gef. : C, 38.22; H, 2.51) und 2-Acetoxy-6-methoxy-3(2*H*)-pyridazinon (VI) (Schmp, 127°. $C_7H_8O_4N_2$ -Ber. : C, 45.65; H, 4.38; N, 15.21. Gef. : C, 45.66; H, 4.29; N, 15.61.) dadurch erhalten, dass man Essigsäureanhydrid auf III und 3-Chlor-6-methoxypyridazin (IV) einwirken liess. V zeigt im IR-Spektrum zwei C=O-Valenzschwingungsbanden bei 1806 und 1688 cm^{-1} sowie auch VI bei 1803 und 1655 cm^{-1} .

Die Absorptionsbanden in höheren Frequenzen sind wahrscheinlich auf die C=O-Valenzschwingungen der $>N-O-COCH_3$ Gruppierung und die in niedrigeren Frequenzen auf die C=O-Valenzschwingungen des Pyridazinonringes zurückzuführen. Ferner lieferten V und VI durch Verseifung mit Wasser 2-Hydroxy-6-chlor-3(2*H*)-pyridazinon (VII) (Schmp. 173~174°. $C_4H_3O_2N_2Cl$ -Ber. : C, 32.75; H, 2.02; N, 19.10. Gef. : C, 32.94; H, 2.13; N, 18.95) und 2-Hydroxy-6-methoxy-3(2*H*)-pyridazinon (VIII) (Schmp. 178°. $C_5H_6O_3N_2$ -Ber. : C, 42.25; H, 4.26. Gef. : C, 42.30; H, 4.30). VII wird durch Eisenchlorid-lösung rot und VIII schwarzviolett gefärbt, und auch VIII schmilzt ebenfalls in Übereinstimmung mit der Beschreibung von Nakagome²⁾ bei 178°.

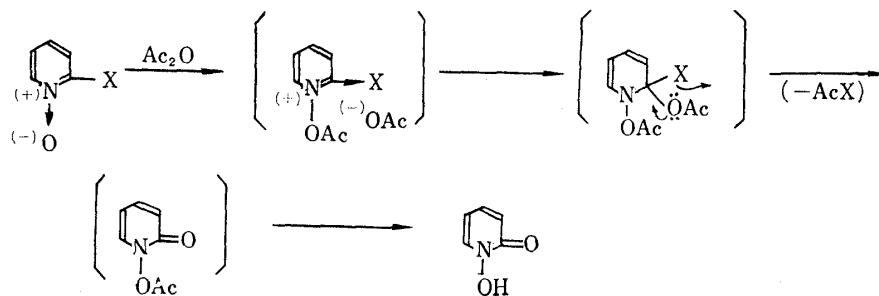


In den IR-Spektren von VII und VIII sind übrigens die zu N-Acetoxygruppen gehörigen C=O-Valenzschwingungsbanden in höheren Frequenzen verschwunden und traten die Banden um 2500 cm^{-1} , die man den chelierten OH-Valenzschwingungen zuordnen müsste, deutlich in Erscheinung.

Diese Tatsachen führten uns zu der Folgerung, dass hier erhaltene V und VI die vorerwähnten Strukturen besitzen.

In Zusammenhang mit diesem Ergebnis ist die Tatsache interessant, dass Hamana und Yamazaki³⁾ vor kurzem klargestellt haben, dass 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridon beim Einwirkenlassen von Essigsäureanhydrid auf 2-substituiertes Pyridin-1-oxyd gewonnen wird. Während sie für die Erklärung dieser Reaktion einen nachfolgenden Mechanismus vorschlagen, erhalten sie keinen Zwischenkörper 1-Acetoxy-2(1*H*)-pyridon.

3) M. Hamana, M. Yamazaki : *Ibid.*, 81, 574 (1961).



Schema 3.

Die von uns ausgeführten Versuche zeigen, dass diese Reaktion auf Pyridazinderivaten anwendbar und überdies ein von Hamana⁸⁾ befürworteter Mechanismus richtig ist.

Forschungslaboratorium, Chugai Pharmaz. A.G.
Takataminami-cho,
Toshima-ku, Tokyo.

Fumio Yoneda (米田文郎)
Yoshihiro Nitta (新田義博)

den 5, November 1962

UDC 547.913.6

Isolation and Structure of New Diterpenes, Dimethylsciadinonate and Sciadinone, from *Sciadopitys verticillata*¹⁾

Recently, M. Sumimoto *et al.*²⁾ have proposed the structure I for furanoid diterpene, sciadin, C₂₀H₂₄O₄, m.p. 160°, $[\alpha]_D +10.3^\circ$, which had been isolated from the heartwood of *Sciadopitys verticillata* ZIEB. et ZUCC.

The authors now wish to report the isolation from the leaves of the same plant two other new furanoid diterpenes for which the names, dimethylsciadinonate and sciadinone are proposed, their structural determination, and correlation of these compounds with sciadin.

From the fraction of the methanol extract indistillable with steam,¹⁾ the following three crystalline compounds were isolated through chromatography on silica gel, dimethylsciadinonate (II), m.p. 122°, $[\alpha]_D -45.0$ (in CHCl₃), UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 203 (4.318), 255 (3.600); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1730 (ester), 1689 (conjugated carbonyl), 1647 (C=C), 1592, 1568, 1508 (furan), 879 (exocyclic methylene), 873 (furan), 822, 766 (*Anal.* Calcd. for C₂₂H₂₈O₆: C, 68.02; H, 7.27; O, 24.71; mol. wt., 388.4. Found: C, 68.03; H, 7.26; O, 24.80; mol. wt., 361); sciadinone (III), m.p. 207°, $[\alpha]_D -59.9^\circ$ (in CHCl₃); UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 201 (4.277), 254 (3.623); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1730 (lactone), 1674 (conjugated carbonyl), 1642 (C=C), 1606, 1563, 1517 (furan), 893 (exocyclic methylene), 872 (furan), 841, 749 (*Anal.* Calcd. for C₂₀H₂₄O₄: C, 73.14; H, 7.37; O, 19.49. Found: C, 73.00; H, 7.32; O, 19.75); sciadin,

- 1) M. Ishikawa, T. Tsuchiya: Gas chromatographic analysis of the steam distillable parts of this fraction was reported in the Repts Res. Inst. Dental Materials, Tokyo Medico-Dental University, 2, 401 (1962).
- 2) M. Sumimoto, Y. Ito, H. Yokoi: Abstract of Papers, Symposium on the Organic Chemistry of Natural Products, Sapporo, Japan (1962).