Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Nukleophile Acylierung über Glycidnitrile *

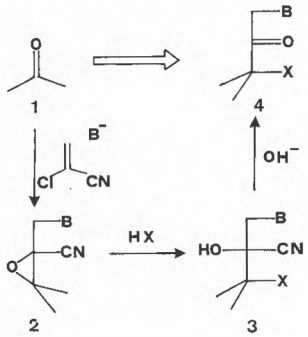
Summary

Carbonylcompounds **1**, 2-chloroacrylonitrile and alkoxides react in a three-component-condensation with formation of glycidonitriles **2**. 2-Clyclohexylidenexpoxi-3-methoxy-propionitrile **5** e.g. is obtained in 85% yield from cyclohexanone, 2-chloroacrylonitrile and sodium-methoxide. Glycidonitriles are useful intermediates for the synthesis of α,α'-difunctionalised ketones. **5** e. g. is easily transformed into the corresponding α-methoxy-α'-hydroxyketone **8**, the α-methoxy-α',β'-unsaturated ketone **9**, the α-methoxy-α'-chloroketone **10**, the α-methoxyketone **11** as well as the butenolide **12**.

Einleitung

White[1] veröffentlichte kürzlich eine interessante Arbeit über Darzens-Kondensationen, die durch Anionen ausgelöst werden, welche in einer vorgelagerten Michael-Addition gebildet worden sind. In zwei Vorträgen berichteten wir[2] bereits vor einiger Zeit über eine ähnliche Reaktion, nämlich die Dreikomponenten-Kondensation von 2-Halogen-acrylsäurederivaten, Basen B^- und Carbonylverbindungen zu Glycidsäurederivaten **2**.

Als Synthesemethode schien uns vor allem die entsprechende Kondensation unter Einsatz von 2-Chloracrylnitril von Interesse, da Glycidnitrile **2** nach Öffnung des Epoxydrings über die Cyanhydrine **3** leicht in α,α'-difunktionalisierte Ketone **4** überführbar sein sollten. Die in der Reaktionssequenz **1** → **4** (X=OH) bewirkte Kettenverlängerung entspricht dabei formal der Addition des hypothetischen Acylanions $B{-}CH_2{-}\bar{C}{=}O$ an die Carbonylverbindung **1**[3].



Synthese von 2-Alkylidenepoxy-3-alkoxy-proprionitrilen (Glycidnitrile 2 mit B=OR)

Der erste Schritt der von **1** nach **2** führenden Umsetzung ist die Michael-Addition der Base B^- an 2-Chloracrylnitril; diese Reaktion ist bekannt[4], insbesondere die baseninduzierte Addition von Alkoholen[5], Mercaptanen[6], Aminen[7] oder C—H-aciden Verbindungen[1,8]. In der Folge greift das Nukleophil am Kohlenstoff der Carbonyl-

* Eingegangen am 15. September 1975. Eine ausführliche Mitteilung soll in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

gruppe von **1** an, wonach sich der Epoxydring unter Ausstoßung des Chlor-Anions schließt. Diese Darzens-Kondensation zu **2** kann jedoch nur dann erfolgreich verlaufen, wenn konkurrenzierende Zerfalls- und Nebenreaktionen des Michael-Addukt-Anions reversibel (β-Elimination) oder vergleichsweise langsam sind (α-Elimination, Zyklisation, Umlagerung, Polymerisation). Wir fanden, daß sich als Basen für die Dreikomponenten-Kondensation vor allem Alkoholate oder Anionen C–H-acider Verbindungen[9] von pK_a etwa 10 bis 15 mit nur einem aciden H eignen. Zur Synthese der 2-Alkylidenexpoxy-3-alkoxypropionitrile bzw. deren Iminoester haben sich zwei Verfahren bewährt:

A) Zur Lösung von 1,0 Mol 2-Chloracrylnitril in 500 ml Methanol werden 1,5 Mol Natriummethanolat in 500 ml Methanol, dann 0,7 Mol der Carbonylkomponente **1** zugegeben, über Nacht stehen gelassen und aufgearbeitet. Dieses Verfahren liefert die Iminoester, aus welchen anschließend die Glycidnitrile **2** durch basenkatalysierte Abspaltung von Methanol bei der Destillation hergestellt werden.

B) Das Gemisch von 1 Mol der Carbonylkomponente **1** und 1 Mol 2-Chloracrylnitril wird in eine Lösung von 1 bis 2 Mol Alkohol (z.B. Allylalkohol), 1 Mol Kalium-tert. Butanolat in etwa 1 l tert. Butanol bei 40° eingetropft und anschließend aufgearbeitet. Dieses Verfahren liefert direkt die Glycidnitrile **2** und eignet sich speziell zur Umsetzung von Aldehyden **1**.

Wie eine Auswahl von Beispielen zeigt (Tabelle 1), ist diese Art der Glycidnitril-Kondensation vor allem auf Aldehyde und normal reaktive Ketone anwendbar; sie scheint jedoch ungeeignet zur Umsetzung von Ketonen mit sterisch abgeschirmter oder durch π-Delokalisation stark desaktivierter Carbonylgruppe.

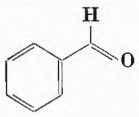
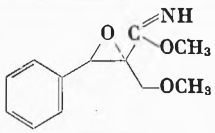
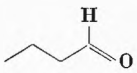
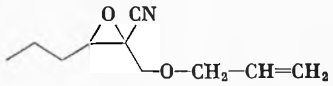
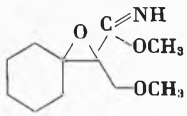
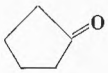
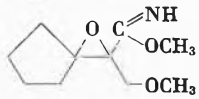
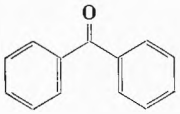
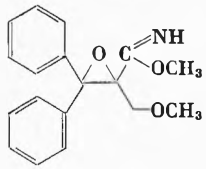
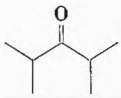
Reaktionen von 2-Alkylidenepoxy-3-alkoxy-propionitrilen

Die Glycidnitrile **2** sind als Synthesezwischenprodukte von Interesse, da sie sich in meist sehr einfachen Reaktionen in eine Vielzahl polyfunktioneller Carbonylderivate umwandeln lassen. Einige Umsetzungen, ausgehend von 2-Cyclohexylidenepoxy-3-methoxy-propionitril **5** seien als Beispiele angeführt.

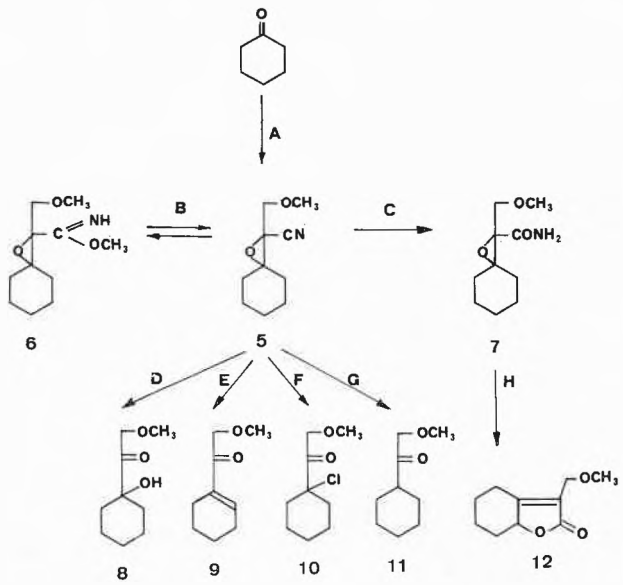
Das in Methanol gelöste Nitril **5** bildet in Gegenwart von etwas Base innert weniger Stunden schon bei Raumtemperatur quantitativ den Iminoester **6**. Bei erhöhter Temperatur (etwa 80°) und mit einer katalytischen Menge Natriumalkolat läßt sich der Iminoester **6** quantitativ wieder in das Nitril **5** umwandeln. Die basen-induzierte Hydrolyse von **5** oder **6** zum Amid **7** in Methanol–Wasser bei Raumtemperatur ist in wenigen Stunden abgeschlossen.

Die säureinduzierte Hydrolyse des Epoxyds **5** mit anschließender basischer Aufarbeitung zur Spaltung des Cyanhydrins führt je nach den gewählten Reaktionsbedingungen bevorzugt zum α-Hydroxyketon **8** (Hydro-

Tabelle 1. Beispiele von Glycidnitrilkondensationen

Carbonyl-verbindung	Base	Verfahren	Produkt	Ausbeute %
	$NaOCH_3$	A		80[a]
	$KOCH_2{-}CH{=}CH_2$	B		70[a]
	$NaOCH_3$	A		85
	$NaOCH_3$	A		32
	$NaOCH_3$	A		7
	$NaOCH_3$	A	–	–

[a] Gemisch beider Diastereomeren



lyse mit 5 N $HClO_4$ bei 0°) oder zum α,β-ungesättigten Keton **9** (Hydrolyse mit 2 N H_2SO_4 bei 80°). Wird das Nitril **5** in Äther mit wasserfreiem Eisen-III-chlorid bei Raumtemperatur umgesetzt und erst unter sauren, dann basischen Bedingungen aufgearbeitet, wird in guter Ausbeute das α-Chlorketon **10** erhalten[10].

Es ist bekannt[11], daß Grignard-Reagentien sowohl am Kohlenstoff der Nitrilgruppe als auch am Kohlenstoff des Epoxydrings angreifen. Wir fanden, daß das Nitril **5** mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bevorzugt das Keton **11** liefert, als Nebenprodukte wurden Benzonitril und Benzophenon nachgewiesen.

Es ist überraschend und für präparative Zwecke von Interesse, daß sich Glycidamide, z. B. das Amid **7**, durch Kochen in 2 N Schwefelsäure in guter Ausbeute direkt in Butenolide, z. B. **12**, überführen lassen.

Die Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2.0410.73 unterstützt.

Literaturverzeichnis

1 D. R. White, *J. Chem. Soc. Chem. Comm. 95* (1975).
2 R. Scheffold, "Three Component Condensations with 2-Chloroacrylnitrile", Vorträge an Forschungsseminarien der Ciba-Geigy Research Laboratories, Summit, N. J. (18. 6. 1974), und Hoffmann-La Roche Research Laboratories, Nutley, N. J. (20. 6. 1974).
3 Literatur über «Nukleophile Acylierung» vgl. J. E. Baldwin, G. A. Höfle und O. W. Lever Jr., *J. Amer. Chem. Soc. 96* (1974) 7125.
4 Vgl. z. B. «2-Chlor-acrylnitril», *Technisches Merkblatt der Firma Münzing & Co.*, Heilbronn 1972.
Heilbronn 1972.
5 K.-D. Gundermann und H.-J. Rose, *Chem. Ber. 92* (1959) 1081; A. E. Kalaijan und G. A. Chukaijan, *Arm. Khim. Zh. 25* (1972) 663.
6 K.-D. Gundermann und R. Thomas, *Chem. Ber. 88* (1955) 1432; V. N. Mikahilowa und I. K. Feldmann, *Zh. Org. Khim. 3* (1967) 1599.
7 A. E. Kalaijan und G. A. Chukhaijan, *Arm. Khim. Zh. 25* (1972) 663; K.-D. Gundermann, K. Burzin, F.-J. Sprenger und H. Schulze, *Chem. Ber. 105* (1972) 312.
8 R. Madsen, F. J. Preston und S. O. Lawesson, *Ark. Kemi 28* (1968) 395.
9 Vgl. R. Scheffold, P. Bissig, B. Granwehr, K. L. Ghatak und B. Patwardhan, *Chimia 29* (1975) 462.
10 Vgl. in diesem Zusammenhang die durch Eisen-III-chlorid katalysierte Ätherspaltung in Essigsäureanhydrid zu Acetaten, B. Ganem und V. R. Small Jr., *J. Org. Chem. 39* (1974) 3728.
11 J. Cantacuzène, D. Ricard und M. Thézé, *Tetrahedron Letters 1967*, 1365; J.-M. Normant, *ibid. 1973*, 4253; J. Cantacuzène und A. Keramat, *Bull. Soc. Chim. France 1968*, 4540.

R. Scheffold, P. Geisser und R. Boss

Institut für Organische Chemie
der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

Studien zur Bildung von Cyclopropan- und Oxiran-Derivaten in der Dreikomponentenreaktion von Basen, α-Halogen-acrylsäure-derivaten und Carbonylverbindungen *

Summary

The competitive formation of oxiranes **1** and cyclopropanes **2** in the reaction of 2-halogeno-acrylic acid-derivatives, carbonyl-compounds and bases is discussed. The product ratio **1** : **2** depends strongly upon the acidity of the carbonyl-compound as well as the structure of the acrylic acid-derivative. Cyclopropanes **2** are predominantly formed in the base-induced reaction of 2-halogeno-acrylic acid-derivates and CH-acids bearing two geminal acidic H. Oxiranes **1** on the other hand are produced in a three-component-condensation of 2-halogeno-acrylic acid-derivatives, carbonyl-compounds and carbanions of CH-acids of a pK_a 8 to 15, bearing only one acidic H. The utility of glycidonitriles **1b** as intermediates is demonstrated by the conversion of **1b** into the γ-keto-δ-spirolactone **4**.

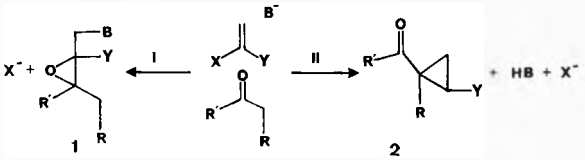
* Eingegangen am 15. September 1975.

In der vorangehenden Studie[1] wurde gezeigt, daß bei der Umsetzung von Alkoholaten, 2-Chloracrylnitril und Carbonylverbindungen vorzugsweise Glycidnitrile **1a** (Y=CN, B=OR) gebildet werden. Die auf dem Weg I zu Oxiranen **1** führenden konsekutiven Reaktionsschritte sind:

1. Addition der Base B^- an das Michael-System (X = Austrittsgruppe, Y = π-Akzeptorgruppe).
2. Addition des Michael-Anions an die Carbonyl-komponente.
3. Zyklisation unter Ausstoßung von X^-.

Ein alternativer, zu Cyclopropanderivaten **2** führender Reaktionsweg II enthält folgende Schritte:

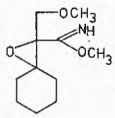
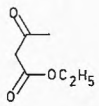
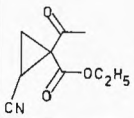
1. Deprotonierung der mindestens zwei α-H enthaltenden Carbonylkomponente durch die Base B^-.
2. Addition des Enolatanions an das Michael-System.
3. Protontransfer unter erneuter Bildung eines Enolatanions.
4. Zyklisation unter Ausstoßung von X^-.



Unter den Faktoren, die über den Reaktionsablauf zu Oxiranen **1** bzw. Cyclopropanen **2** entscheiden, kommen sowohl der Acidität der Carbonylkomponente als auch der Struktur des Acrylsäurederivats entscheidendes Gewicht zu. Beispiele aus Versuchsreihen mit variabler Carbonyl- bzw. Michael-Komponente mögen dies illustrieren (vgl. Tabellen 1 und 2).

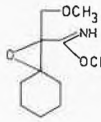
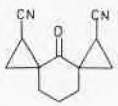
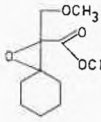
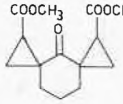
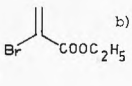
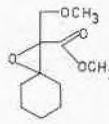
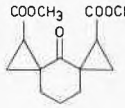
Aus Tabelle 1 sowie Untersuchungen von Madsen, Preston und Lawesson[5] geht hervor, daß bei der basisch induzierten Reaktion von 2-Chloracrylnitril mit Verbindungen, die mindestens eine CH-acide Methylengruppe von pK_a von etwa 8 bis 15 enthalten, bevorzugt Cyclopropanderivate entstehen. Diese Reaktion verläuft über Zwischenprodukte, wie sie analog auch bei der bekannten Cyclopropan-Synthese[6] aus α-Halogencarbonyl-derivaten mit Michael-Systemen auftreten. Die in Tabelle 2 gezeigte starke Abhängigkeit der Produktverteilung bei Variation der Abgangsgruppe (Cl und Br) ist erstaunlich und zur Zeit nicht befriedigend verstanden.

Tabelle 1. Dreikomponentenkondensation von 2-Chloracrylnitril, Natriummethanolat und variabler Carbonylverbindung in Methanol

Carbonyl-verbindung	pK_a	Produkte: Oxiran-derivat	Ausb.	Produkte: Cyclopropan-derivat	Ausb.
	~ 20 a)		85 %	Spuren	5 % d)
	10,7 b)	nicht festgestellt c)			75 % e)

a) Geschätzter Wert, vgl. Ebel[2].
b) pK_a-Wert[2].
c) Als hauptsächliches Nebenprodukt wird 2-Chlor-3-methoxypropionsäureiminomethylester gebildet.
d) Nicht näher untersuchtes Gemisch diastereomerer 1,6-Dicyanodispiro [2,1,2,3] decan-4-one.
e) Gemisch beider Diastereomeren im Verhältnis 1 : 3.

Tabelle 2. Dreikomponentenkondensation von Cyclohexanon, Natriummethanolat und variablem 2-Halogenacrylsäurederivat in Methanol.

2-Halogen-acrylsäure-derivat	Produkte: Oxiran-derivat	Ausb.	Produkte: Cyclopropan-derivat	Ausb.
		85 %		<5 % c)
a)		5 %		56 % d)
b) 		55 %		1 %

a) In situ hergestellt aus 2,3-Dichlorpropionsäure-methylester[3] und Natriummethanolat.
b) Dargestellt aus 2,3-Dibrompropionsäure-äthylester mit N,N-Dimethylanilin[4].
c) Nicht näher untersuchtes Gemisch diastereomerer 1,6-Dicyanodispiro [2,1,2,3] decan-4-one.
d) Von den sechs möglichen Diastereomeren werden nur deren zwei gebildet. Es handelt sich um die beiden 1,6-Dimethoxycarbonyldispiro [2,1,2,3] decan-4-one, in welchen die Estergruppen bezüglich der Carbonylfunktion anti-Stellungen besetzen*.

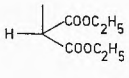
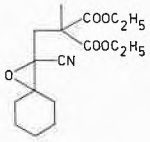
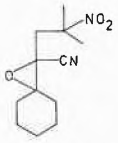
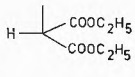
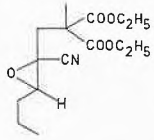
* Über die Konfigurationsaufklärung soll in einer Mitteilung in *Helv. Chim. Acta* berichtet werden.

Synthese von Glycidnitrilen 1b (B = Kohlenstoff-Substituent)

Entsprechend der Synthese von Glycidnitrilen **1a** (B=OR)[1] können in einer Dreikomponenten-Kondensation von Carbanionen, 2-Chloracrylnitril und Carbonylverbindungen auch Glycidnitrile **1b** (B = Kohlenstoff-Substituent) hergestellt werden. Für diesen Reaktionstyp kommen als Basen B^- jedoch nur Carbanionen von Verbindungen mit pK_a von etwa 8 bis 15 in Betracht, die ein einziges acides H enthalten, wie z. B. Anionen von Alkyl-malonestern, Alkyl-malondinitrilen, 2-Nitroalkanen, usw.

Für präparative Ansätze wird die CH-Säure durch Kalium-tert.-butanolat oder Natriumhydrid deprotoniert, das Salz in tert.-Butanol bzw. Benzol gelöst oder suspendiert und dazu langsam ein äquimolares Gemisch der

Tabelle 3. Synthese von Glycidnitrilen durch basische Dreikomponenten-Kondensation von CH-Säuren, Carbonyl-verbindungen und 2-Chloracrylnitril

Carbonyl-verbindung	CH-Säure	Produkt	Ausbeute
			85 %
			59 %
			65 % a)

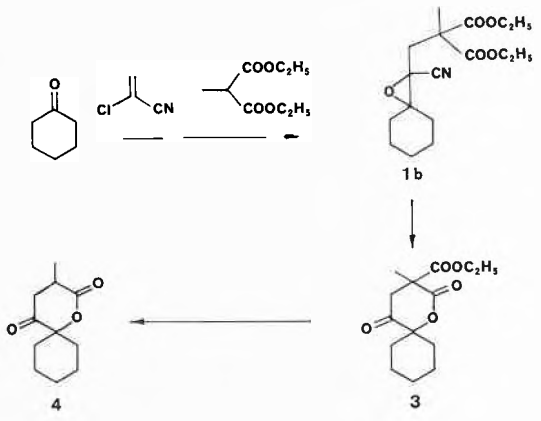
a) Diastereomerengemisch etwa 1:1.

Carbonylkomponente und 2-Chloracrylnitril bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsdauer variiert je nach Carbonylkomponente von 0,5 bis 2 Std. bei 20 bis 80°, wonach wie üblich aufgearbeitet wird.

Trägt die CH-Säure intramolekular eine Keton- oder Aldehyd-Funktion, so findet die Glycidnitril-Kondensation ausschließlich intramolekular statt[7]. Aus diesem Grund kommen Anionen von 2-Alkylacetessigestern oder von 2-Alkyl-1,3-diketonen als Basen B^- für die intermolekulare Dreikomponenten-Kondensation nicht in Betracht.

Synthese von γ-Keto-δ-lactonen

Glycidnitrile **1b**, die durch basische Kondensation von Alkylmalonestern, 2-Chloracrylnitril und Aldehyden bzw. Ketonen leicht zugänglich sind, lassen sich in einfachen Folgereaktionen in Lactone überführen. Die säureinduzierte Öffnung des Epoxidrings führt direkt zu Lacton-cyanhydrinen, welche bei der basischen Aufarbeitung γ-Keto-δ-lactone **3** liefern. Als Beispiel diene die dreistufige Synthese des Spirolactons **4** aus Cyclohexanon:



Das in einer Stufe zugängliche Glycidnitril **1b** ergibt nach Hydrolyse in wenig 70prozentiger Perchlorsäure bei 20°, Extraktion mit Methylenchlorid und Waschen des Extraktes mit Natronlauge den Ester **3**. Basische Esterhydrolyse, gefolgt von thermischer Decarboxylierung der Säure, liefert das Spiroketolacton **4** in etwa 50% Gesamtausbeute, bezogen auf Cyclohexanon.

Die Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt 2.0410.73 unterstützt.

Literaturverzeichnis

1 R. Scheffold, P. Geisser und R. Boss, *Chimia 29* (1975) 493.
2 H. F. Ebel, *Die Acidität der CH-Säuren*, Verlag Thieme, Stuttgart 1969.
3 C. Herschmann, British Pat. 794360 (1958), *Chem. Abstr. 53* (1959) 225c.
4 C. S. Marvel, J. Dec, H. G. Cooke und J. Cowan, *J. Amer. Chem. Soc. 62* (1940) 3495.
5 P. Madsen, F. Preston und S. O. Lawesson, *Ark. Kemi 28* (1968) 395.
6 O. Widman, *Ber. dtsch. chem. Ges. 51* (1918) 533, *ibid. 907*; L. Mc Coy, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6568, *ibid. 82* (1960) 6416. *ibid. 84* (1962) 2246; L. Mc Coy, *J. Org. Chem. 25* (1960) 2078, *ibid. 29* (1964) 240; L. Mc Coy und G. W. Nachtigall, *J. Org. Chem. 27* (1962) 4312; R. Fraisse und R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France 1957*, 986; R. Fraisse, *ibid. 1959*, 1102; R. Fraisse und M. Guitard, *ibid. 1960*, 788; *ibid. 1961*, 200; M. Mousseron und R. Fraisse, *C. R. Acad. Sci. 248* (1959) 887, M. Mousseron, R. Fraisse, R. Jacquier und G. Bonavent, *ibid. 248* (1959) 1465, *ibid.* 2840.
7 Vgl. Beispiele bei D. R. White, *J. Chem. Soc. Chem. Comm. 95* (1975).

R. Scheffold, P. Bissig, K. L. Ghatak, B. Granwehr und B. Patwardhan

Institut für organische Chemie der Universität Bern
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9

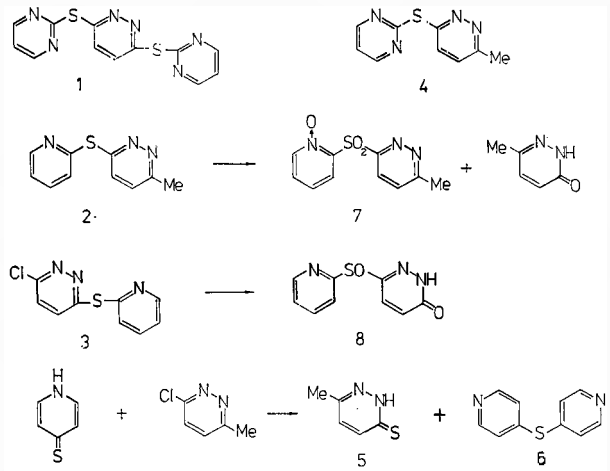
Oxidative Transformations of Some Azinyl Sulfides*

Summary

Some mixed azinyl sulfides were prepared as multidentate model compounds in order to study their oxidative transformations. It could be observed that hydrogen peroxide attacked the sulfide bond or caused N-oxidation of the pyridine ring, but the predominant process was hydrolytic cleavage of the sulfide bond.

Recently we have described the conversion of methylthiopyridazines or their N-oxides into the corresponding methylsulfinyl or methylsulfonyl derivatives[1]. In order to get some insight in the different susceptibility of an azine ring nitrogen and/or the sulfide bond towards oxidation we have prepared some mixed azinyl sulfides and they were treated with hydrogen peroxide.

Compounds **1**, **2** and **3** were prepared from 3,6-dichloropyridazine or 6-chloro-3-methylpyridazine and pyrimidine-2(1H)thione or pyridine-2(1H)thione. Compound **1** was obtained from the sodium salt of pyrimidine-2(1H)thione and 3,6-dichloropyridazine in N, N-dimethylformamide after 6.5 h at room temperature and 30 min at 80°, m.p. 215 to 217°. Compound **2** was obtained from pyridine-2(1H)thione and 6-chloro-3-methylpyridazine in 1,2-dimethoxyethane after 30 min at room temperature, m.p. 68°. In a similar manner compound **3** was obtained, but using 3,6-dichloropyridazine, after 24h, m.p. 128°. Compound **4** was prepared from the sodium salt of pyrimidine-2(1H)thione and 6-chloro-3-methylpyridazine in N, N-dimethylformamide after 5 h at 80° and 4 days at room temperature, m.p. 96 to 97°. However, when in a similar experiment 6-chloro-3-methylpyridazine was attempted to react with pyridine-4(1H)thione in 1,2-dimethoxyethane under reflux for 1.5h, a mixture of the thione **5** (m.p. 204° lit.[2] gives m.p. 205°) and the sulfide **6** (m.p. 60° lit.[3] gives m.p. 67 to 68°) was obtained. This transformation is explainable in terms of an intermediate pyridinium salt formation with subsequent reaction with the thione, as observed in the case of other pyridylpyridinium salts[3,6].



Reactions of these multidentate compounds with hydrogen peroxide revealed that oxidation is not as straightforward as observed earlier with methylthiopyridazines[1]. Three types of transformations could be observed, i.e. oxidation of the sulfide bond, N-oxidation and hydrolytic cleavage. The later reaction may be predominant under certain conditions, i.e. in particular at elevated temperatures or in the presence of a catalyst. Some typical examples are presented here.

When a solution of compound **3** in glacial acetic acid was treated with 85% hydrogen peroxide at room temperature and the progress of the reaction was followed by thin layer chromatography until the starting material was no more present, the workup of the reaction mixture afforded the sulfoxide **8**, m.p. 185°. As evident, in addition to the oxidation of the sulfide bond also hydrolysis of the chlorine atom at the pyridazine ring took place. However, if the same reaction was conducted at 50° for 6.5h, 6-chloropyridazin-3(2H)one (m.p. 138°, lit.[4] gives m.p. 138 to 140°) was isolated, indicating the hydrolytic cleavage of the sulfide bond.

In a similar manner compound **2** afforded with 85% hydrogen peroxide at 50° a mixture of compound **7** (m.p. 210 to 214°) and 6-methylpyridazin-3(2H)one (m.p. 138°, lit.[5] gives m.p. 138°). In this case, S- and N-oxidation took place, indicating that the pyridine ring is attacked preferentially. If the same reaction was conducted at room temperature, but in the presence of sodium tungstate as catalyst, 6-methylpyridazin-3(2H) one and a small amount of an unidentified compound could be isolated.

Structural assignments have been made on hand of spectroscopic and analytical data as described previously[1] or by comparison with authentic specimens.

* Received 16 September, 1975.

1 T. Šega, A. Pollak, B. Stanovnik and M. Tišler, *J. Org. Chem. 38* (1973) 3307.
2 B. Stanovnik and M. Tišler, *Croat. Chem. Acta 36* (1964) 81.
3 D. Jerchel, H. Fischer and K. Thomas, *Chem. Ber. 89* (1956) 2921.
4 J. Druey, K. Meier and K. Eichenberger, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 121.
5 W. G. Overend and L. F. Wiggins, *J. Chem. Soc. 1947* 239.
6 T. Zincke and G. Weispfenning, *J. prakt. Chem. 85* (1912) 211.

A. Petrič, B. Stanovnik and M. Tišler

Departement of Chemistry, University of Ljubljana
61000 Ljubljana, Yugoslavia