

NaCl. Close inspection of these curves shows that at any RNA contamination, the increase of DNA concentration delays the onset of denaturation and also lowers the maximum denaturation attainable in any case. For the same DNA concentration, the increase of RNA contamination retards denaturation and also lowers the maximum denaturation achieved during any time. With DNA concentrations of 10 and 30  $\mu\text{g}/\text{ml}$  the relative

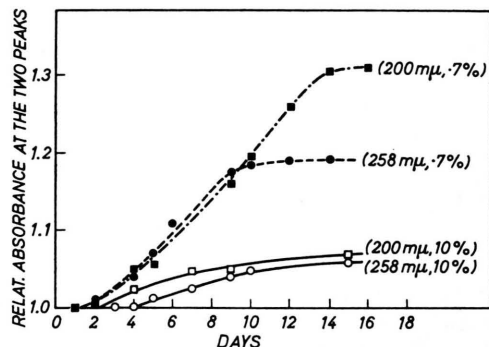


Fig. 2. Variation of relative absorbance ( $A_t/A_0$ ) at 258 and 200  $m\mu$  peaks with storage time in days, in all cases solvent 0.0015  $M$  NaCl, DNA concentration 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . DNA with 10% RNA contamination, 200  $m\mu$  peak ( $\square$ ); 258  $m\mu$  peak ( $\odot$ ) and 0.7% RNA contamination 200  $m\mu$  peak ( $\blacksquare$ ), 258  $m\mu$  peak ( $\bullet$ ).

absorbance reached a saturation value within the observed period of 17 days while with a concentration of 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  it continued to rise even up to the end of the period of observation.

Fig. 2 gives a comparison of the relative absorbance at the two peaks with storage time in days. In all cases the DNA concentration and the solvent were the same viz. 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  and 0.0015  $M$  NaCl. The dotted curves are for samples with the lower RNA contamination (0.7%) and the solid lines are for the higher RNA content (10%). For the 200  $m\mu$  peak the decrease of RNA contamination increased the relative absorption from 7 to 31%, while for the 258  $m\mu$  peak the same decrease in the RNA contamination increased the relative absorbance only from 5 to 19 per cent. Thus the change in relative absorbance was much greater at 200  $m\mu$  peak.

Similar studies were performed on the same DNA having different RNA contaminations (2.5%, 11%, 13% and 17%). The result showed that as the RNA contamination was higher the onset of denaturation was delayed. The cause of greater stability of DNA in the presence more RNA is not clearly understood. However, it is expected that further studies now being carried out in this line will explain the matter.

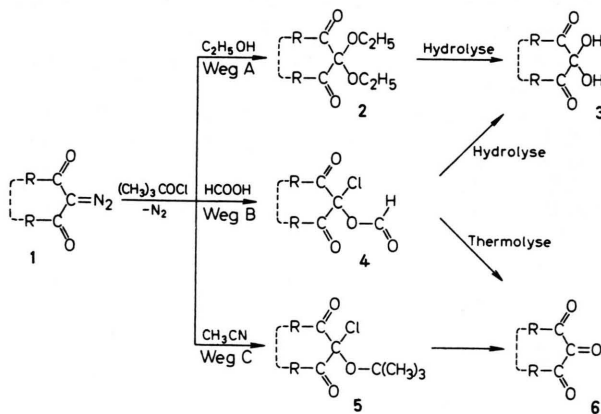
The authors are indebted to the Department of Atomic Energy, Bombay for supporting this work.

## Sauerstoff-Halogen-Insertion — ein Prinzip zur Umwandlung von 2-Diazo-1.3-diketonen in vic. Triketone

M. REGITZ UND H.-G. ADOLPH

Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken  
(Z. Naturforsch. **23 b**, 1269—1270 [1968]; eingegangen am 26. April 1968)

Der einstufige Zugang in die Reihe der 2-Diazo-1.3-diketone (**1**) durch Diazogruppen-Übertragung<sup>1</sup> auf entsprechende 1.3-Diketone bildet die präparative Voraussetzung für deren Umwandlung in vic. Triketone auf einem der drei folgenden Wege:

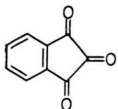
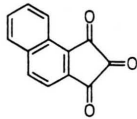
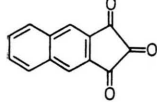
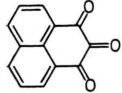
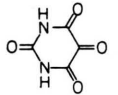
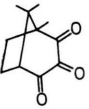


Cyclische 2-Diazo-1.3-diketone reagieren mit tert.-Butylhypochlorit in Äthanol zu den 2.2-Diäthoxy-1.3-diketonen **2**, deren saure Hydrolyse die Triketonhydrate **3** liefert (Weg A; **3 a** 86%, **3 d** 79%, **3 e** 95%). Eine analoge Reaktionsfolge für  $\alpha$ -Keto-aldehyde wurde kürzlich beschrieben<sup>2</sup>.

Die gleiche Umsetzung mit Ameisensäure als Reaktionsmedium (Weg B) verläuft unter formaler Insertion in die O—Cl-Bindung von hypothetischem Ameisensäurehypochlorit unter der Bildung von 2-Chlor-2-formyloxy-1.3-diketonen (**4**)<sup>3</sup>; sie erinnert an die Umsetzung von  $\alpha$ -Diazoketonen mit Sulfensäurechloriden<sup>4</sup>. Die Thermolyse von **4** führt unter Abspaltung von CO und HCl zu den Triketonen **6**, während ihre Hydrate **3** bei der Hydrolyse entstehen. Die folgende Tab. 1 vermittelt einen Eindruck von der Variationsbreite dieses Weges.

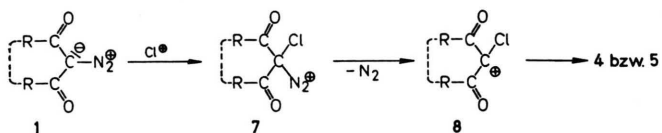
Weg C gestattet die einstufige Synthese des Triketons aus der Diazoverbindung, da deren Insertionsprodukt in die O—Cl-Bindung des tert.-Butylhypochlorits (**5**) so instabil ist, daß es bereits beim Entfernen des Acetonitrils bei 50°/12 Torr unter der Abspaltung von tert.-Butylchlorid in das Triketon (**6**) übergeht (**4 a**, **e** und **g**, Ausb. prakt. quant.).

Der Ablauf der Insertion (Weg B und C) läßt sich als ionische Mehrstufenreaktion deuten, die durch die Addition eines  $\text{Cl}^\ominus$ -Ions (ggf. solvatisiert) an das Diazo-C-Atom zum Diazonium-Ion **7** eingeleitet wird. Dieses geht unter  $\text{N}_2$ -Verlust in das Carbonium-Ion **8** über,

|                                                                                                              | Thermolyse-<br>bedingungen<br>(4 → 6) | Ausb. an 6 bzw. 3<br>(bez. auf 1) [%] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                             | 30 Min.,<br>160–170°/<br>12 Torr      | 99 bzw. 85                            |
|                             | 2 Stdn.,<br>170–180°/<br>50 Torr      | 87    73                              |
|                             | 2 Stdn.,<br>190–195°/<br>50 Torr      | 97    74                              |
|                             | 2 Stdn.,<br>185–190°/<br>50 Torr      | 89    86                              |
|                             | 2 Stdn.,<br>150–160°/<br>12 Torr      | 100    66                             |
|                            | —                                     | —    94                               |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ (6g) | —                                     | —    82                               |

Tab. 1. Darstellung der Variationsbreite des Weges B.

das sich durch Addition eines Nucleophils (bei Weg B  $\text{HCOO}^\ominus$ , bei Weg C  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^\ominus$ ) zu 4 bzw. 5 stabilisiert. Ob 2 nach einem analogen Mechanismus entsteht, bei dem noch ein Chlor-Äthoxy-Austausch folgt, sei dahingestellt.



<sup>1</sup> M. REGITZ, Angew. Chem. **79**, 786 [1967], Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 733 [1967]; dort weitere Literatur.

<sup>2</sup> H. BAGANZ u. H. J. MAY, Chem. Ber. **99**, 3766 und 3771 [1966].

<sup>3</sup> Verwendet man *N*-Brom-acetamid bzw. *N*-Brom-succinimid an Stelle von tert.-Butyl-hypochlorit, so entstehen entsprechende Bromverbindungen, die auf gleichem Wege in die Triketone umgewandelt werden können.

### Präparative Vorschriften

#### 1.2.3-Trioxo-dihydrophenalen-hydrat (3 d, Weg A)

Zur Suspension von 4,4 g 1.3-Dioxo-2-diazo-dihydrophenalen in 15 cm<sup>3</sup> Äthanol tropft man unter Rühren bei 15–20° 2,5 g tert.-Butylhypochlorit. Nach 2 Stdn. kühlt man im Eisbad und erhält 4,8 g (85%) 2 d. Aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 138 bis 139°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (284,3) Ber. C 71,81 H 5,67,  
Gef. C 71,5 H 5,73.

2,0 g 2 d in 10 cm<sup>3</sup> Äthanol/20 cm<sup>3</sup> 33-proz. Schwefelsäure werden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und nach Einengen auf etwa 10 cm<sup>3</sup> mit Wasser (ca. 10 cm<sup>3</sup>) verdünnt. Man erhält 1,5 g (93%) rohes 3 d; aus 2-proz. Essigsäure gelbe Nadeln vom Zers.-P. 270 bis 273° (Lit. <sup>5</sup> 270–273°).

#### 1.2.3-Trioxo-indan-hydrat (Ninhydrin, 3 a, Weg B)

Zu 3,4 g 1.3-Dioxo-2-diazo-indan in 10 cm<sup>3</sup> Ameisensäure tropft man unter Rühren und Kühlen ( $T < 35^\circ$ ) 2,4 g tert.-Butylhypochlorit und saugt nach 30 Min. bei 0° ab. Ausb. 3,5–3,9 g (78–88%) 4 a; aus der Mutterlauge gewinnt man weitere 0,6–1,0 g beim Entfernen der Ameisensäure über KOH i. Vak. Gesamtausb. 99 Prozent. Aus Butanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 157–159° (dabei entsteht rotes 6 a vom Schmp. 254 bis 256°).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClO}_4$  (224,6) Ber. C 53,48 H 2,24,  
Gef. C 53,2 H 2,24.

4,0 g 4 a in 12 cm<sup>3</sup> Wasser werden 20 Min. unter Rückfluß erhitzt und abgekühlt; dabei kristallisieren 2,7 g (86%) Ninhydrin aus.

#### 1.2.3-Trioxo-1.3-diphenyl-propan (Diphenyl-triketon, 6 g, Weg C)

Zu 2,5 g Dibenzoyl-diazomethan in 10 cm<sup>3</sup> absol. Acetonitril tropft man unter Rühren bei 20–25° 1,2 g tert.-Butylhypochlorit. Nach Beendigung der  $\text{N}_2$ -Entwicklung wird das Lösungsmittel bei 50–55°/12 Torr entfernt und das viskose Öl mit wenig Petroläther 100–140° zur Kristallisation gebracht. Ausb. 100 Prozent. Aus dem gleichen Lösungsmittel goldgelbe Nadeln vom Schmp. 69–70° (Lit. <sup>6</sup> 68–70°).

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung.

<sup>4</sup> F. WEYGAND u. H. J. BESTMANN, Z. Naturforschg. **10b**, 296 [1955], Chem. Ber. **88**, 1988 [1955].

<sup>5</sup> G. ERRERA, Gazz. chim. ital. **43**, I, 584 und **44**, II, 18.

<sup>6</sup> A. BIGELOW u. R. S. HANSLICK, Org. Syntheses **13**, 38 [1933].