

- [4] K. Blegen in P. Popper: Special Ceramics 6. Brit. Ceram. Res. Assoc., Penkhull 1973.
- [5] L. J. Gauckler, H. L. Lukas, G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc. 58, 46 (1975).
- [6] K. H. Jack, J. Mater. Sci. 1976, 1135.
- [7] J. Schlichting, High Temp. High Pressures 1978, 3.
- [8] O. Rubisch, R. Schmitt, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43, 173 (1966).
- [9] J. W. Edington, D. J. Rowcliffe, J. L. Henshall, Powder Metall. Int. 7, 82 (1975).
- [10] J. Schlichting, L. J. Gauckler, Powder Metall. Int. 9, 36 (1977).
- [11] E. Fitzer, K. Reimnuth in F. Benesovsky: Hochtemperaturwerkstoffe. 6. Plansee Seminar, Reutte 1968. Springer, Wien 1969.
- [12] E. Fitzer, R. Ebi in R. C. Marshall, J. W. Faust, C. E. Ryan: Silicon Carbide. University of South Carolina Press, Columbia 1973.
- [13] E. Fitzer, H. Herbst, J. Schlichting, Werkst. Korros. 24, 274 (1973).
- [14] J. Schlichting in P. Popper: Special Ceramics 6. Brit. Ceram. Res. Assoc., Penkhull 1973.
- [15] E. Fitzer, O. Rubisch, Elektrowärme 5, 163 (1958).
- [16] R. A. Alliegra, L. B. Coffin, J. R. Trinklepaugh, J. Am. Ceram. Soc. 39, 386 (1956).
- [17] S. Prochazka, R. J. Charles, Am. Ceram. Soc. Bull. 52, 885 (1973).
- [18] R. F. Coe, R. J. Lumby, J. F. Pawson in P. Popper: Special Ceramics 5. Brit. Ceram. Res. Assoc., Penkhull 1972, S. 361.
- [19] E. Fitzer: International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxides and Non-Oxide Ceramics. Hakone (Japan), Okt. 1978.
- [20] E. Fitzer, W. Fritz, D. Kehr, VDI-Z. 114, 1221 (1972).
- [21] W. V. Kotlensky in P. L. Walker: Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 9. Marcel Dekker, New York 1973, S. 173ff.
- [22] JANAF, Thermochemical Tables of the Elements. Washington 1965.
- [23] G. Fritz, J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. 229, 302 (1959).
- [24] M. Bonnke, Dissertation, Universität Karlsruhe 1965.
- [25] M. Bonnke, E. Fitzer, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41, 180 (1966).
- [26] J. E. Spruiell: Chemical Vapour Deposition. 2nd International Conference. The Electrochemical Society, New York 1970, S. 279.
- [27] E. Fitzer, Chem.-Ing.-Tech. 41, 331 (1969).
- [28] H. J. Bühler, Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
- [29] L. Aggor, W. Fritz, Chem.-Ing.-Tech. 43, 472 (1971).
- [30] E. Fitzer, D. Kehr, M. Sahebkar, Chem.-Ing.-Tech. 45, 1244 (1973).
- [31] M. Sahebkar, Dissertation, Universität Karlsruhe 1973.
- [32] D. Hegen, Dissertation, Universität Karlsruhe, voraussichtlich 1979.
- [33] H. Strohmeier, geplante Dissertation, Universität Karlsruhe.
- [34] F. Thümmeler et al., Sci. Ceram. 8, 133 (1975).
- [35] W. Böcker, H. Hausner, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 55, 233 (1978).
- [36] British Titan Products, Brit. Pat. 1174859 (1967).
- [37] Degussa, Brit. Pat. 960537 (1962).
- [38] E. Enk, J. Nickl, DBP 1047180 (1958).
- [39] E. Neuenschwander, DBP 1250796 (1964).
- [40] W. E. Kuhn, Can. Pat. 695133 (1962).
- [41] A. W. Fyans, Can. Pat. 812157 (1966).
- [42] R. M. Salinger, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 11, 230 (1972).
- [43] S. Prochazka in J. J. Burke, A. E. Gorum, R. N. Katz: Ceramics for High Performance Applications. Brook Hill Publ. Co., Chestnut Hill, Mass. 1974, S. 239.
- [44] K. S. Mazdiyasi, C. M. Cooke, J. Am. Ceram. Soc. 56, 628 (1973).
- [45] P. E. D. Morgan, Final Report NTIS-AD-778-373, Franklin Institute Res. Lab., Philadelphia 1973.
- [46] S. Prochazka, C. D. Greskovich, General Electric Company, Technical Information Series No. 77 CRD 104 (1977).
- [47] K. Kijima: International Symposium of Factors in Densification and Sintering. Hakone (Japan), Okt. 1978.
- [48] F. Thümmeler, E. Porz, G. Gratwohl, persönliche Mitteilung.
- [49] L. G. Davies, J. C. Withers, D. F. Bazarre, Final Report, Contract NOW 64-0176 C, Bureau of Naval Weapons, Washington 1965.
- [50] J. C. Withers, C. L. McCamdless, R. Schwartz in: Advances Fibrous Reinforced Composites. Society of Aerospace and Process Engineers, New York, D 33 (1966).
- [51] J. A. Herzog, Metall 1967, 525.
- [52] R. J. Diefendorff, persönliche Mitteilung.
- [53] H. D. Eichhorn, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1976.
- [54] J. Horn, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1977.
- [55] E. Fitzer, D. Kehr, M. Sahebkar in R. C. Marshall, J. W. Faust, C. E. Ryan: Silicon Carbide. University of South Carolina Press, Columbia 1973, S. 33.
- [56] E. Fitzer, D. Kehr, D. Morin, M. Sahebkar, Chemical Vapour Deposition Conference. London 1975, S. 589.
- [57] H. Debolt, V. Krukonis, Avco Systems Division, Lowell, Mass., AFML-TR-73-140 (1972).
- [58] K. D. McHenry, R. E. Tressler, J. Compos. Mater. 9, 73 (1975).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Eine neuer Weg zu Naphthalinoxiden^[**]

Von Richard R. Schmidt und Rolf Angerbauer^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Arenoxide und Dihydroarendiole sind als Metaboliten aromatischer Kohlenwasserstoffe von großem Interesse^[1]. Die Entdeckung der besonders hohen Carcinogenität der Epoxytetrahydroarendiole^[2] war in jüngster Zeit Anlaß zu neuen Synthesen^[3].

Bei unseren Arbeiten zur de-novo-Synthese von Zuckern über Cycloadditionen^[4] haben wir jetzt eine einfache und ergiebige Synthese für 1,4-Dihydronaphthalin-cis-1,4-diol (2)^[5], für racemisches Epoxytetrahydronaphthalindiol (4)^[6] sowie für syn-Naphthalin-1,2:3,4-dioxid (5)^[7] gefunden, welche auf andere Systeme übertragbar sein sollte.

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. R. Angerbauer
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF AG danken wir für Cyclooctatetraen.

Die Diels-Alder-Reaktion von *trans,trans*-1,4-Butadienylendiacetat mit 1,2-Didehydrobenzol (aus *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat) ergibt (1) (53%, Fp=88°C) (NMR-Daten siehe Tabelle 1). (1) läßt sich mit Na₂CO₃ in Methanol leicht zu (2)^[5] entacetylieren (88%, Fp=105°C). Durch *cis*-Hydroxylierung von (1) mit Wasserstoffperoxid und katalytischen Mengen Osmiumtetroxid erhält man stereospezifisch (3a) (60%, Fp=156°C), das sich mit Tosylchlorid in wasserfreiem Pyridin gut in das racemische Monotosylat (3b) umwandeln läßt (75%, Fp=141°C). (3b) bildet beim Rühren mit Na₂CO₃ in Methanol das racemische Epoxydiol (4)^[6] (90%, zähes Öl) praktisch quantitativ in der Stereochemie, in der Carcinogene dieses Typs^[2] vorliegen. Das aus (3a) ebenfalls leicht erhältliche Dimesylat (3c) (82%, Fp=157°C) ergibt wiederum mit Na₂CO₃ in Methanol spezifisch das *syn*-Dioxid (5)^[7] (90%, Fp=170°C), das im Gegensatz zum *anti*-Dioxid durch Direktoxidation des Naphthalins nicht zugänglich ist^[8].

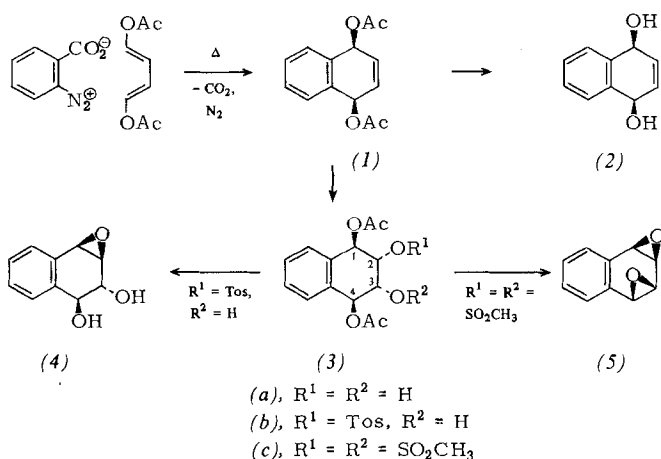


Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten [a] der Verbindungen (1), (3a), (3b) und (3c) [b].

(1):	6.19 (s; 2H, H-1, H-4), 6.08 (s; 2H, H-2, H-3), 2.10 (s; 6H, OAc), 6.22 (s; 4H, arom.)
(3a):	5.99 (d; 2H, H-1, H-4), 4.16 (d; 2H, H-2, H-3), 2.10 (s; 6H, OAc), 7.20 (s; 4H, arom.), 3.45 (br. s; 2H, OH), J _{1,2} =6
(3b):	6.28 (d; 1H, H-1), 6.05 (d; 1H, H-4), 5.08 (dd; 1H, H-2), 4.32 (m; 1H, H-3), 2.70 (d; 1H, OH), 2.20 (s; 3H, CH ₃), 2.12 (s; 3H, OAc), 2.00 (s; 3H, OAc), 7.20–7.90 (m; 8H, arom.), J _{1,2} =7, J _{2,3} =2, J _{3,4} =5, J _{3,OH} =5
(3c):	6.28 (d; 2H, H-1, H-4), 5.32 (d; 2H, H-2, H-3), 3.12 (s; 6H, CH ₃), 2.17 (s; 6H, OAc), 7.37 (m; 4H, arom.), J _{1,2} =5

[a] 80-MHz-Spektren in CDCl₃ mit TMS als internem Standard; δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz.

[b] Die NMR-Spektren von (2) [5], (4) [6] und (5) [7] stimmen mit den Literaturangaben überein. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1): 10 g (58 mmol), 1,3-Butadienylendiacetat und 10 g (67 mmol) *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat werden in 160 ml wasserfreiem CHCl₃ 2 h unter Rühren auf 60°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute 7,7 g (53%), Fp=88°C.

Eingegangen am 18. Dezember 1978 [Z 168]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 69532-84-9 / (2): 51096-10-7 / (3a): 69532-85-0 / (3b): 69532-86-1 / (3c): 69532-87-2 / (4): 58116-21-5 / (5): 58692-14-1 / 1,3-Butadienylendiacetat: 15910-11-9 / *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat: 1608-42-0.

[1] J. W. Daly, D. M. Jerina, B. Witkop, *Experientia* 28, 1129 (1972); D. M. Jerina, J. W. Daly, *Science* 185, 573 (1974); Th. C. Bruice, P. Y.

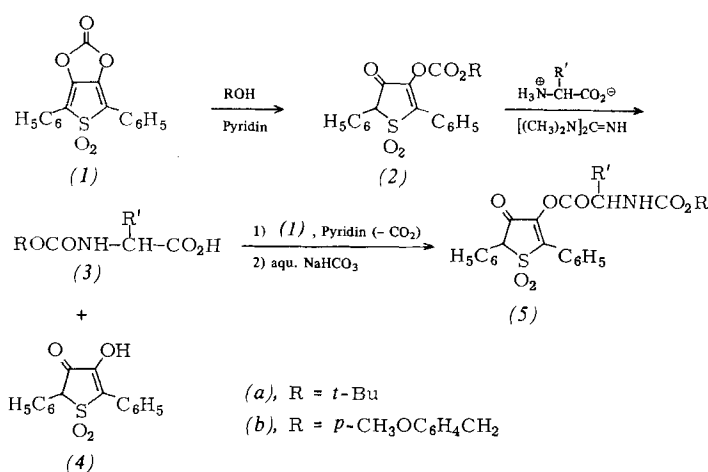
- Bruice, *Acc. Chem. Res.* 9, 378 (1976), zit. Lit.; vgl. M. Schäfer-Ridder, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27, 4 (1979), zit. Lit.
- [2] P. Sims, P. L. Grover, A. Swaisland, K. Pal, A. Hewer, *Nature* 252, 326 (1974); J. Kapitulnik, P. G. Wislocki, M. Levin, H. Yagi, D. M. Jerina, A. H. Conney, *Cancer Res.* 38, 354 (1978), zit. Lit.
- [3] H. Yagi, D. R. Thakker, O. Hernandez, M. Koreda, D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. 99, 1604 (1977); R. E. Lehr, M. Schäfer-Ridder, D. M. Jerina, *Tetrahedron Lett.* 1977, 539; P. P. Fu, R. G. Harvey, *ibid.*, 1977, 2059; P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *ibid.* 1978, 551; R. E. Lehr, C. W. Taylor, S. Kumar, H. D. Mah, D. M. Jerina, J. Org. Chem. 43, 3462 (1978), zit. Lit.
- [4] R. R. Schmidt, R. Angerbauer, *Angew. Chem.* 89, 822 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 783 (1977); R. R. Schmidt, A. Lieberknecht, *ibid.* 90, 821 (1978) bzw. 17, 769 (1978); R. R. Schmidt, R. Angerbauer, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [5] A. M. Jeffrey, H. J. C. Yeh, D. M. Jerina, J. Org. Chem. 39, 1405 (1974); M. Schäfer-Ridder, U. Brocker, E. Vogel, *Angew. Chem.* 88, 262 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 228 (1976).
- [6] H. Yagi, O. Hernandez, D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. 97, 6881 (1975).
- [7] E. Vogel, H.-H. Klug, M. Schäfer-Ridder, *Angew. Chem.* 88, 268 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 229 (1976).
- [8] K. Ishikawa, G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 89, 181 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 171 (1977); S. Krishnan, D. G. Kuhn, G. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 99, 81 (1977).

Ökonomische Synthese von aktivierten *N*-*tert*-Butyl-oxycarbonylamino-säureestern^[1]

Von Gerd Schnorrenberg und Wolfgang Steglich^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie wir fanden, ermöglicht 4,6-Diphenyl-thieno[3,4-*d*] [1,3]dioxol-2-on-5,5-dioxid (1)^[2] eine ökonomische Synthese der aktivierten Boc-Aminosäureester (5a) aus Aminosäuren und *tert*-Butanol. Dazu wird (1) mit dem Alkohol zum aktivierten *tert*-Butylcarbonat (2a)^[1] umgesetzt, das dann mit der Aminosäure und einem Äquivalent 1,1,3,3-Tetramethylguanidin^[3] in Tetrahydrofuran (THF) bis zur Lösung der Aminosäure erhitzt wird (Variante A).



Beischwerlöslichen Aminosäuren werden die Komponenten in Dioxan/Wasser bei Raumtemperatur gerührt (Variante B). Nach Entfernen der Base mit wäßriger Citronensäurelösung wird die Boc-Aminosäure (3a) im Gemisch mit dem Sulfon (4) erneut mit äquimolaren Mengen (1) und Pyridin umgesetzt^[2]. Das Sulfon (4) läßt sich leicht entfernen, und die aktivierten Ester (5a) (Tabelle 1) werden kristallin und meist analysenrein erhalten.

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. G. Schnorrenberg
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn