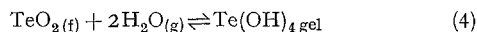


Aggregationszahl  $r$  geht aus unseren Messungen nicht hervor. Für die Auswertung wird das am wahrscheinlichsten erscheinende  $r$  benutzt.

Die Meßergebnisse sind aus der Fig. 1 ersichtlich. Die Parallele zur Abszisse ist aus früheren Messungen bei niederen Drucken extrapoliert, wo das Gleichgewicht (1) vorliegt. Aus der Fig. 1 ergibt sich eindeutig  $m = 2$ , so daß folgendes Reaktionsgleichgewicht als wahrscheinlich angesehen werden kann



(bei einem Dichtebereich von  $0,01 < \rho_{\text{H}_2\text{O}} (\text{g/cm}^3) < 0,6$  bzw.  $50 < P (\text{Atm}) < 450$ ).

Im Übergangsgebiet (in der Figur gestrichelt gezeichnet) liegen die Reaktionsgleichgewichte (1) und (4) vor.  $[\text{Te}(\text{OH})_4]$  wird vermutlich weiter kondensieren. Ein Vergleich mit  $\text{Si}(\text{OH})_4^3$  erscheint naheliegend.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

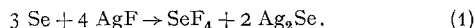
O. GLEMSER, A. MÜLLER und H. SCHWARZKOPF

Eingegangen am 19. November 1964

<sup>1)</sup> Vgl. auch GLEMSER, O., A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF: *Rev. Roumain Chimie* (im Druck). — <sup>2)</sup> GLEMSER, O., R. v. HAESELER u. A. MÜLLER: *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **329**, 51 (1964). — <sup>3)</sup> WENDLANDT, H. G., u. O. GLEMSER: *Angew. Chem.* **75**, 949 (1963); — *Österr. Chemiker-Ztg.* **64**, 304 (1963). — GLEMSER, O., u. H. G. WENDLANDT: *Gaseous Hydroxides*, in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 5 (1963). — <sup>4)</sup> Das Glied  $r \log a_{\text{oxid}}$ , das sich aus der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials ergibt, läßt sich, wie eine Abschätzung zeigt,  $[\ln a \approx \bar{V}_{\text{oxid}} P / (RT)]^5$ , innerhalb des obigen Druckbereiches in erster Näherung vernachlässigen. — <sup>5)</sup>  $X_{\text{verb}}$  = Molenbruch der bei der Reaktion gebildeten Verbindung;  $m$  Assoziationszahl;  $r$  Aggregationszahl;  $a$  Aktivität des Bodenkörpers;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  Dichte des Wassers,  $\bar{V}_{\text{oxid}}$  Molvolumen des Oxids.

#### Darstellung von Selen tetrafluorid aus Selen und Silbermonofluorid

Die präparative Darstellung von Selen tetrafluorid erfolgte bisher entweder durch Fluorierung von grauem Selen mit elementarem Fluor<sup>1)</sup> (maximale Ausbeuten bei 0° C) oder Chlortrifluorid<sup>2)</sup>. E. B. R. PRIDEAUX und C. B. COX<sup>3)</sup> erhielten reines  $\text{SeF}_4$  aus Selen tetrachlorid und Silbermonofluorid. Wir haben nun gefunden, daß Selen tetrafluorid aus  $\text{AgF}$  und Selen bei 180 bis 200° C in guter Ausbeute entsteht. Die Umsetzung erfolgt nach



**Versuchsbeschreibung.** 30 g Selen werden mit 65 g  $\text{AgF}$  und 20 g  $\text{CaF}_2$ , das zur Auflockerung des Reaktionsgemisches dient, im Vakuum scharf getrocknet und anschließend gut vermengt. Das Gemisch wird in einer Nickelfalle auf 180 bis 200° C erhitzt. Die flüchtigen Produkte werden abgesaugt und in einer Teflonfalle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Eine Reinigung des Rohproduktes von mitgerissenem Selen erfolgt in einer Cu-Teflon Vakuumapparatur durch Destillation. Das so erhaltene Produkt ist eine farblose Flüssigkeit, Kp. 105 bis 106° C; Lit.<sup>1)</sup> 106° C.

$\text{SeF}_4$ : Ber. Se = 50,96; F = 49,04%. Gef. Se = 50,4; F = 48,1%. — Auswaage: 13,5 g  $\text{SeF}_4$ .

Dies entspricht einer Ausbeute von 70% der Theorie bezogen auf Selen und berechnet nach Gl. (1).

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

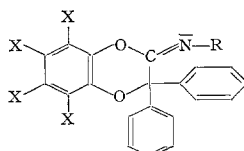
O. GLEMSER, F. MEYER und A. HAAS

Eingegangen am 29. Januar 1965

<sup>1)</sup> AYNLEY, E. E., R. D. PEACOCK u. P. L. ROBINSON: *J. chem. Soc.* **1952**, 1231. — <sup>2)</sup> HÜCKEL, W.: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.* **1946**, 55. — <sup>3)</sup> PRIDEAUX, E. B. R., u. G. B. COX: *J. chem. Soc.* **1927**, 928; **1928**, 1608.

#### Neue Synthese von Derivaten des Benzodioxans

Ketene lagern sich leicht an o-Chinone zu zyklischen Lactonen an<sup>1)</sup>. Eine analoge Reaktion liegt in der Umsetzung zwischen N-substituierten Diphenylketenimininen<sup>2)</sup> und o-Chinonen vor. Dabei werden Benzodioxanderivate gebildet.



Auf diese Weise wurden die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen erhalten.

X	R	F (°C)	Ausbeute (%)
Cl	p-toluyll	170—172	89
Cl	p-anisyl	168—170	76
Cl	phenyl	158—160	73
Cl	o-toluyll	217—219	65
Br	p-toluyll	204—206	96
Br	p-anisyl	190—192	97
Br	phenyl	229—231	69
Br	o-toluyll	253—255	70

Institut für Organische Chemie der Universität, Frankfurt/M.

W. RIED und W. RADT

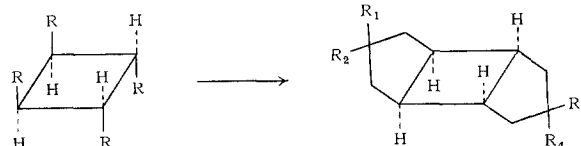
Eingegangen am 29. Oktober 1964

<sup>1)</sup> RIED, W., u. W. RADT: *Liebigs Ann. Chem.* **676**, 110 (1964). — <sup>2)</sup> STEVENS, C., u. G. SINGHAL: *J. Org. Chemistry* **1964**, 34.

#### Ein neuer Weg in die cis,trans,cis-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]decan-Reihe

Der wichtigste Schritt bei unserem Verfahren zum sukzessiven Aufbau von Spiranen, Oligo- und Polyspiranen mit Cyclobutan-Ringen ist der Ringschluß zwischen gem.-Bis-hydroxymethyl-ditosylaten von Cycloalkanen bzw. Spiranen und Na-malonsäure-diäthylester<sup>1)</sup>. Er wird durch Erhitzen der Komponenten in absol. Xylol vollzogen und liefert sehr gute Ausbeuten, wie wir an etwa 100 bisher durchgeführten Beispielen fanden. Kürzlich gelangten BUCHTA und BILLENSTEIN<sup>2)</sup> durch Umsetzung von cis-Cyclohexan-(1.3)- und cis-Cyclopentan-(1.3)-bis-hydroxymethyl-ditosylat und Na-malonsäure-diäthylester in die Bicyclo[3.3.1]nonan- bzw. Bicyclo[3.2.1]octan-Reihe.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über eine ähnliche Kondensation, die zum cis,trans,cis-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]decan-Ringsystem führt. Ausgangsstoff ist der durch Photodimerisierung von Fumarsäure-dimethylester nach GRIFFIN u. Mitarb.<sup>3)</sup> dargestellte cis,trans,cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester (Ia) vom Fp. 144 bis 145°. Dar-



Ia: R =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$   
Ib: R =  $\text{CH}_2\text{OH}$   
Ic: R =  $\text{CH}_2\text{OSO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(\text{p})$

IIa:  $\text{R}_{1-4} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$   
IIb:  $\text{R}_{1-4} = \text{CH}_2\text{OH}$   
IIc:  $\text{R}_{1-4} = \text{CO}_2\text{H}$   
IId:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$   $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{CO}_2\text{H}$   
IIe:  $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}$   $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CO}_2\text{H}$

aus erhielten wir durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion in absol. Tetrahydrofuran das Tetrol Ib in farblosen Nadeln vom Fp. 62 bis 64°. CRIEGEE und HÖVER<sup>4)</sup>, die vor uns die gleiche Reduktion durchführten, erhielten Ib nur als schwach gelben Sirup. Durch Veresterung mit p-Toluolsulfochlorid entsteht aus Ib das Tetratosylat Ic vom Fp. 126,5 bis 127,5°; CRIEGEE und HÖVER<sup>4)</sup> beschrieb Ic als „Kristalle, die nur unter Zers. schmelzen“. Mit Na-malonsäure-diäthylester liefert Ic in sied. Xylol in 82%iger Ausbeute cis,trans,cis-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]decan-tetracarbonsäure-(4.4.9.9)-tetraäthylester (IIa) als zähes Öl vom Sdp.<sub>0,03</sub> 185 bis 187°, das bei Raumtemperatur erstarrt und aus Petroläther durch Abkühlen auf -10° farblose Kristalle vom Fp. 66 bis 67,5° bildet. IIa wurde in 75%iger Ausbeute mit  $\text{LiAlH}_4$  in absol. Tetrahydrofuran zum Tetrol IIb vom Fp. 242 bis 244° reduziert. Außerdem wurde IIa zur Tetracarbonsäure IId verseift, die als Rohprodukt bei 210 bis 220° zu einem Gemisch der beiden isomeren Dicarbonsäuren IId und IIe vom Schmelzpunktsintervall 250 bis 270° (im zuge-schmolzenen Röhrchen unter Zers.) decarboxyliert.

Der eine von uns (W. M.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Institut für Organische Chemie der Universität, Erlangen-Nürnberg

EMIL BUCHTA und WOLFGANG MERK

Eingegangen am 24. Oktober 1964

<sup>1)</sup> BUCHTA, E., u. K. GEIBEL: *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 53 (1964), und frühere Arbeiten. — <sup>2)</sup> BUCHTA, E., u. S. BILLENSTEIN: *Naturwissenschaften* **51**, 383 (1964). — <sup>3)</sup> GRIFFIN, G. W., A. F. VELLTURO u. K. FURUKAWA: *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2725 (1961). — <sup>4)</sup> CRIEGEE, R., u. H. HÖVER: *Chem. Ber.* **93**, 2521 (1960).