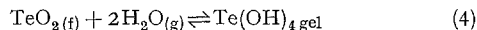


Aggregationszahl r geht aus unseren Messungen nicht hervor. Für die Auswertung wird das am wahrscheinlichsten erscheinende r benutzt.

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

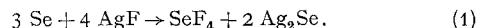
O. GLEMSER, A. MÜLLER und H. SCHWARZKOPF

Eingegangen am 19. November 1964

¹⁾ Vgl. auch GLEMSER, O., A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF: *Rev. Roumain Chimie* (im Druck). — ²⁾ GLEMSER, O., R. V. HAESELER u. A. MÜLLER: *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **329**, 51 (1964). — ³⁾ WENDLANDT, H. G., u. O. GLEMSER: *Angew. Chem.* **75**, 949 (1963); — *Österr. Chemiker-Ztg.* **64**, 301 (1963). — GLEMSER, O., u. H. G. WENDLANDT: *Gaseous Hydroxides*, in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 5 (1963). — ⁴⁾ 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. — ⁵⁾ X_{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 Selentetrafluorid aus Selen und Silbermonofluorid

Die präparative Darstellung von Selentetrafluorid erfolgte bisher entweder durch Fluorierung von grauem Selen mit elementarem Fluor¹⁾ (maximale Ausbeuten bei 0°C) oder Chlortrifluorid²⁾. E. B. R. PRIDEAUX und C. B. COX³⁾ erhielten reines SeF_4 aus Selentetrachlorid und Silbermonofluorid. Wir haben nun gefunden, daß Selentetrafluorid aus AgF und Selen bei 180 bis 200°C in guter Ausbeute entsteht. Die Umsetzung erfolgt nach



Versuchsbeschreibung. 30 g Selen werden mit 65 g AgF und 20 g 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.¹⁾ 106°C.

SeF_4 : Ber. Se = 50,96; F = 49,04%. Gef. Se = 50,4; F = 48,1%. — Auswaage: 13,5 g SeF_4 .

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

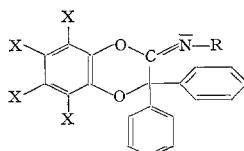
O. GLEMSER, F. MEYER und A. HAAS

Eingegangen am 29. Januar 1965

¹⁾ AYNLEY, E. E., R. D. PEACOCK u. P. L. ROBINSON: *J. chem. Soc.* **1952**, 1231. — ²⁾ HÜCKEL, W.: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.* **1946**, 55. — ³⁾ 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 an¹⁾. Eine analoge Reaktion liegt in der Umsetzung zwischen N-substituierten Diphenylketenimininen²⁾ 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

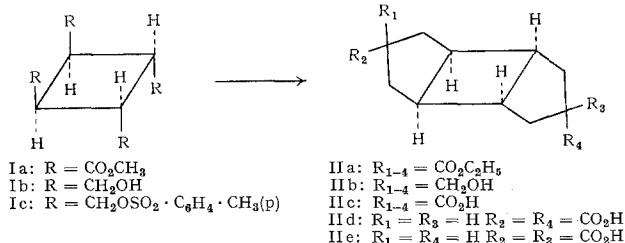
Eingegangen am 29. Oktober 1964

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

Ein neuer Weg in die cis,trans,cis-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]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-diäthylester¹⁾. 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 BILLENSTEIN²⁾ 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^{2,6}]decan-Ringsystem führt. Ausgangsstoff ist der durch Photodimerisierung von Fumarsäure-dimethylester nach GRIFFIN u. Mitarb.³⁾ dargestellte cis,trans,cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester (Ia) vom Fp. 144 bis 145°C. Dar-



aus erhielten wir durch LiAlH_4 -Reduktion in absol. Tetrahydrofuran das Tetrol Ib in farblosen Nadeln vom Fp. 62 bis 64°C. CRIEGEE und HÖVER⁴⁾, 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°C; CRIEGEE und HÖVER⁴⁾ beschrieben 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^{2,6}]decan-tetracarbonsäure-(4.4.9.9)-tetraäthylester (IIa) als zähes Öl vom Sdp._{0,03} 185 bis 187°C, das bei Raumtemperatur erstarrt und aus Petroläther durch Abkühlen auf -10°C farblose Kristalle vom Fp. 66 bis 67,5°C bildet. IIa wurde in 75%iger Ausbeute mit LiAlH_4 in absol. Tetrahydrofuran zum Tetrol IIb vom Fp. 242 bis 244°C reduziert. Außerdem wurde IIa zur Tetracarbonsäure IIc verseift, die als Rohprodukt bei 210 bis 220°C zu einem Gemisch der beiden isomeren Dicarbonsäuren IId und IIe vom Schmelzpunktsintervall 250 bis 270°C (im zugschmolzenen 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

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