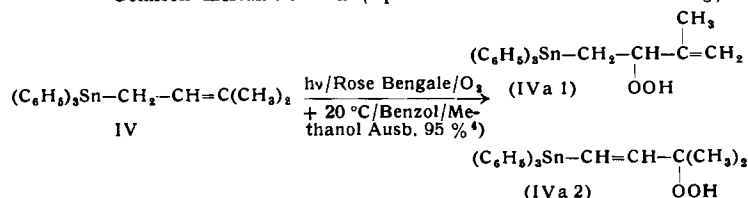


meren Hydroperoxyde IV a1 und IV a2. In einigen Fällen fiel das Gemisch kristallisiert an (Fp 45–86°C unter Gasentwicklung).



Aus dem Triphenyl[2.3-dimethyl-buten-(2)-yl-(1)]-zinn (V, Fp 64–65°C) erhielten wir ebenfalls das Gemisch isomerer Hydroperoxyde (Va), das in seinen chemischen Eigenschaften IVa entsprach. Peroxyde wie IVa und Va können bereits bei Raumtemperatur als Starter von Radikalkettenreaktionen dienen, wobei im Falle der Blockpolymerisation z. B. von Acrylnitril zinnorganische Reste in das Polymerisat eingebaut werden.

Dr. W. Franke und den Chemischen Werken Hüls danken wir für die Überlassung von 2-Methyl-buten-(3)-ol-(2).

Eingegangen am 4. Oktober 1961 [Z 145]

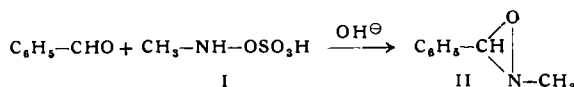
¹⁾ Aus der einzureichenden Dissertation von H. Köller. — ²⁾ G. O. Schenck, Angew. Chem. 69, 579 [1957]. — ³⁾ H. Gilman u. L. A. Gist, J. org. Chemistry 22, 250 [1957]. — ⁴⁾ Mit dem Philips Quecksilberdampf-Brenner HP 125 W werden zur Darstellung von 10 g (0,02 Mol) IVa 10 min benötigt.

Neue Oxaziran-Synthese

Von Doz. Dr. ERNST SCHMITZ, Dipl.-Chem. R. OHME und Dipl.-Chem. D. MURAWSKI

Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften,
Berlin-Adlershof

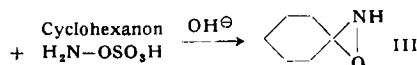
In der Einwirkung von N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure (I) auf Carbonyl-Verbindungen in alkalischer Lösung fanden wir eine neue Synthese des C—O—N-Dreiringes. Beispielsweise erhielten wir aus Benzaldehyd und I in 38-proz. Ausbeute 2-Methyl-3-phenyl-oxaziran (II) vom Kp_{1,5} 66°C.



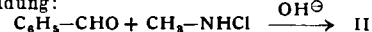
In seinem Oxydationsvermögen gegenüber Jodid und der alkalischen Zersetzung unter Bildung von Formaldehyd und Ammoniak stimmt II mit bekannten Oxaziranen überein¹⁾.

Cyclohexanon gibt mit I in 35-proz. Ausbeute 2-Methyl-3.3-pentamethylen-oxaziran (III, N—CH₃ statt NH), Kp₈ 53°C. Aceton, Butyraldehyd, Acetophenon und m-Nitro-benzaldehyd reagieren analog.

Aus Cyclohexanon und Hydroxylamin-O-sulfonsäure bildet sich ein sehr zersetzliches isomeres Cyclohexanon-oxim (III, Ausb. 20%).



N-Chlor-methylamin reagiert mit Benzaldehyd ebenfalls unter Oxaziran-Bildung:



Eingegangen am 16. Oktober 1961 [Z 149]

¹⁾ H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 [1958]; W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 [1957]; L. Horner u. E. Jürgens, Chem. Ber. 90, 2184 [1957].

Synthese von 2 H-Pyrido-[1.2-a]-pyrazino-[3.4-b]-chinoxalin und Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin

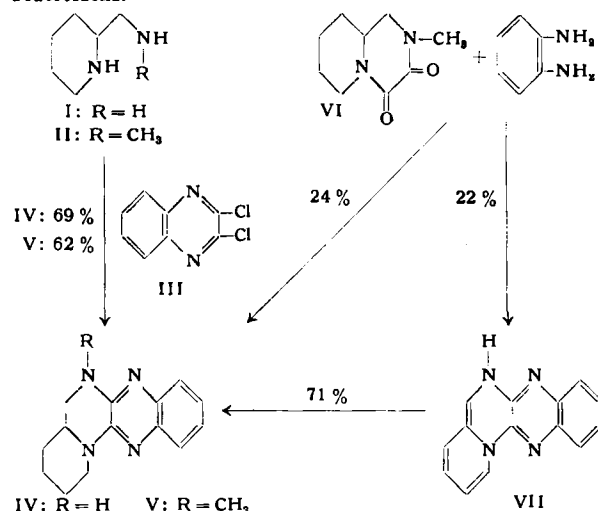
Von Prof. Dr. K. WINTERFELD
und Dipl.-Chem. H. FRANZKE

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

Die Synthese von Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalinen gelang auf zwei Wegen:

1. Durch Kondensation von Pipecolylamin I mit 2.3-Dichlor-chinoxalin III¹⁾ entstand Piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin IV. Farblose Nadeln, Fp 198,5°C (aus Methanol); Ausbeute 69%.

Wurde Pipecolylmethylamin (II) als Ausgangsmaterial gewählt, so bildete sich 2-Methyl-piperido-[1.2-a]-piperazino-[3.4-b]-chinoxalin V. Farblose Nadeln, Fp 108°C (aus Methanol); Ausbeute 62%. Die Lösungen von IV und V in Methanol zeigen blaue Fluoreszenz.



2. Kondensation von 2-Methyl-3.4-dioxo-piperido-[1.2-a]-piperazin VI²⁾ mit o-Phenylendiamin führte zu V; Ausbeute 24%; Misch-Fp mit V (Weg 1) 198,5°C.

Daneben entstand bei dieser Kondensation 2 H-Pyrido-[1.2-a]-pyrazino-[3.4-b]-chinoxalin (VII). Gelbe Nadeln, Fp 414°C (aus Eisessig); Ausbeute 22%. Dieses ließ sich durch katalytische Hydrierung mit Pt/Eisessig unter Normaldruck bei 80°C in IV überführen. Der Misch-Fp mit IV (Weg 1) zeigte keine Depression.

Eingegangen am 5. Oktober 1961 [Z 147]

¹⁾ F. Curd u. D. Davey, J. chem. Soc. [London] 1949, 1276. — ²⁾ K. Lampke, Dissertation Bonn 1960.

Versamlungsberichte

Internationales Symposium über microchemische Arbeitsmethoden

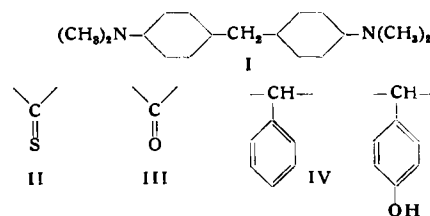
Pennsylvania State University, 13. bis 18. August 1961

An den Vorträgen:

K. L. CHENG, Princeton, N.J., und P. F. LOTT, Jamaica, N.Y., USA: 4.4'-Methylen-bis-(N,N'-dimethylanilin) und verwandte Verbindungen als empfindliche Reagentien auf Gold.

4.4'-Methylen-bis-(N,N'-Dimethylanilin) (I) und verwandte Verbindungen, bei denen die Methylen-Gruppe durch andere Gruppen (II bis V) ersetzt ist, wurden auf ihre Eignung zur Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Gold untersucht. Als beste Verbindung erwies sich II (Thio-Michlers Keton). V ist besser als IV; III (Michlers Keton) ist unbrauchbar. Mit II bildet Au³⁺ in wäßriger Lösung bei pH = 3 ein rotviolett gefärbtes Produkt. Bei Extraktion mit Isoamylalkohol entsteht eine tiefrot gefärbte orga-

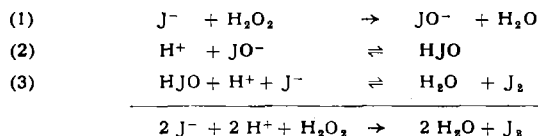
nische Phase, in der wäßrigen Phase bleibt eine violette Verbindung zurück. Die Färbungen in beiden Phasen sind dem Gehalt an Gold proportional. Das Gold befindet sich aber nur in der organi-



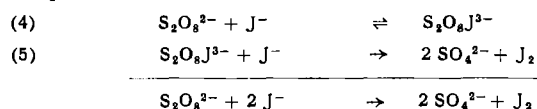
schen Phase. Aus Vergleichen mit dem II-Cu^+ -Komplex wird geschlossen, daß Au^{3+} den gelben Leukofarbstoff II zunächst zu einer violetten, wasserlöslichen Form oxydiert und daß Au^+ dann mit weiterem II einen extrahierbaren 1:2-Komplex bildet. Die Bestimmung mit II ist die empfindlichste bisher bekannte Reaktion auf Gold. Der Extinktionskoeffizient der roten Verbindung in Isoamylalkohol beträgt 125 000 bei 545 m μ . Das entspricht einer Nachweisgrenze von 0,0013 $\mu\text{g Au/ml}$. Bei den anderen Reagentien handelt es sich nur um eine Redoxreaktion mit Au^{3+} (bei $p_{\text{H}} = 3-4,5$), wobei grüne Oxydationsprodukte gebildet werden. Eine Komplexbildung mit Gold wurde nicht festgestellt. Die grünen Verbindungen mit Absorptionsmaxima bei 610–620 m μ sind ebenfalls extrahierbar und können zur indirekten Goldbestimmung dienen. Sehr empfindlich ist die Reaktion mit V; sie ist aber weniger gut reproduzierbar ($\pm 10\%$); möglicherweise handelt es sich hier um eine katalytische Reaktion. Bei den anderen Reagentien ist die Reaktion weniger empfindlich; die Nachweisgrenze beträgt z. B. 0,012 $\mu\text{g Au/ml}$ mit I. Außer Gold geben auch Ag, Pd und andere Platinmetalle gefärbte Verbindungen und können bei Änderung der Bedingungen bestimmt werden.

L. ERDEY und G. SVEHLA, Budapest: *Chronometrisch-katalytische Analyse*.

Langsame, durch Metallionen katalysierte Reaktionen können ähnlich einer *Landoil*-Reaktion ausgeführt werden. Mißt man die Zeit vom Mischen der Lösungen bis zum Erscheinen des *Landoil*-Effektes, so kann die Menge des vorhandenen Katalysators berechnet werden, da das Verhältnis der Reaktionszeiten der Probelösung zu der des Blindwertes, t_0/t , der Konzentration des katalysierenden Metallions proportional ist. Als Beispiele dienen folgende Reaktionen:



Teilreaktion (1) ist geschwindigkeitsbestimmend. Ein weiteres Beispiel ist:



Hier ist Teilgleichung (4) geschwindigkeitsbestimmend. Als Indikator für freies Jod dient Variamin-Blau, das empfindlicher ist als Stärke. Folgende Elemente wirken (nach abnehmender Aktivität geordnet) als Katalysatoren: Mo^{6+} , V^{5+} , U^{6+} , Cr^{6+} , W^{6+} , La^{3+} . Cer und andere Elemente katalysieren die Reaktionen nur in hohen Konzentrationen. Eisen kann z. B. durch ÄDTA getarnt werden. Die Reaktionen eignen sich zur Mikrobestimmung von Molybdän (und Wolfram). Für Mo beträgt z. B. das Verhältnis t_0/t ca. 17 für 0,1 m und 1,12 für 10^{-5} m Lösungen. Damit können noch 0,1 $\mu\text{g Mo}$ auf $\pm 1\%$ genau bestimmt werden.

G. GRABAR, Chicago, Ill.: *Bestimmung der Schmelzpunkte von verunreinigten Substanzen im Mikromaßstab*.

In einer teilweise geschmolzenen Substanzmischung, die zu mindestens 80 % aus einer Hauptkomponente und im übrigen aus nicht isomorphen Verunreinigungen besteht, wurde die Größe S eines beliebigen Kristalles als Funktion der Temperatur T bis zum vollständigen Schmelzpunkt T_m gemessen. Man benutzt dazu ein Heizmikroskop mit Stufenheizung. Trägt man $1/T_m - T$ gegen $1/S$ auf, so erhält man eine Gerade:

$$1/T_m - T = K/S - 1/a$$

Die Schmelzpunktsdepression a ergibt sich aus dem Koordinatenabschnitt der Geraden. Damit kann der wahre Schmelzpunkt T_0 der Hauptkomponenten der Mischung nach

$$T_0 = T_m + a$$

berechnet werden.

Die Messungen können bequem an Tropfen von 200 bis 400 μ Durchmesser und 20 μ Dicke zwischen Objektträger und Deckglas ausgeführt werden. Legt man eine mittlere spezifische Dichte von 1,5 der Mischung zugrunde, so entspricht ein solcher Tropfen einer Gewichtsmenge von 1 bis $4 \cdot 10^{-6}$ g. Die Genauigkeit der Messung hängt von der Reinheit der Probe ab, sie beträgt $\pm 1^\circ\text{C}$ oder weniger für relativ reine und bis zu $\pm 3^\circ\text{C}$ für stark verunreinigte Substanzen.

H. FLASCHKA und P. O. SAWYER, Atlanta, Georgia, USA: *Photometrische Endpunktsbestimmungen bei komplexometrischen Titrationen im Ultramikrobereich*.

Photometrische Titrationen sind besonders vorteilhaft bei sehr kleinen Konzentrationen und selektiver als visuelle Titrationen, da geringere Differenzen in der Stabilität der Komplexe zweier Metalle mit dem Titrationsmittel erfaßt werden können, insbesondere dann, wenn bei unterschiedlichen Spektren der beiden Komplexe bei zwei Wellenlängen gemessen wird. Drei Typen von Endpunktsindizierungen werden unterschieden: 1. Indikator, 2. selbstindizierendes System und 3. „Slope“-Indikator, auch „photometrischer“ Indikator genannt. Sind zwei Metalle anwesend, so verschiebt ein komplexbildender Indikator das Gleichgewicht, und es sind sehr große Differenzen in der Stabilität der Metallkomplexe erforderlich, um die Titration eines Metalles zu ermöglichen. Beim „Slope“-Indikator dagegen wird das Gleichgewicht nicht verschoben, und kleinere Differenzen der Stabilität können erfaßt werden. Ein Beispiel ist der Kupfer(II)-Komplex des ÄDTA bei der ÄDTA-Titration des Wismuts.

Eine weitere brauchbare Methode ist die Verwendung eines gefärbte Chelate bildenden Titrationsmittels als selbstindizierendes System oder als „Slope“-Indikator. Die Methode ist im Ultramikromaßstab anwendbar: So wird bei Anwesenheit von Cu und Zn in einer ÄDTA-Titration mit PAN als Indikator der Endpunkt erst erreicht, wenn auch alles Zn verbraucht ist, da ein Teil des Cu durch PAN blockiert wird. Dieser Fehler wird beseitigt, wenn PAN selbst als Titrationsmittel benutzt wird. Es können so 0,05 $\mu\text{g Cu}$ in Gegenwart vieler anderer Schwermetalle bestimmt werden, die bei der ÄDTA-Titration mit PAN als Indikator stören. Cu und Ni können wegen der unterschiedlichen Spektren auch nacheinander titriert werden. Der Fehler beträgt weniger als $\pm 2\%$. Weitere Beispiele sind die Bestimmung von Calcium und Magnesium nacheinander unter Verwendung von Eriochrom-Schwarz T und Calcon als Titrationsmittel.

J. ZÝKA und A. BERKA, Prag: *Verwendung von Bleitetraacetat als oxydierendes Titrationsmittel in der Mikroanalyse*.

Eine Lösung von Bleitetraacetat (durch Lösen von Pb_3O_4 in Eisessig hergestellt) ist in verschlossenen Gefäßen lange Zeit haltbar, sogar in Verdünnungen, wie sie für die Mikrotitrimetrie benötigt werden. Ihr Titer kann durch potentiometrische Titration mit Hydrazinsulfat, Hydrochinon, Arsen(III)-oxyd oder Oxalsäure bestimmt werden. Die Oxydation ist außer in Eisessig auch in wäßrigen Lösungen möglich, wenn diese eine ausreichende Menge Mineralsäure (meist HCl) enthalten. As(III) kann in 0,8 bis 8 n H_2SO_4 titriert werden. Weitere Beispiele für direkte potentiometrische Titrationen in 10 μg -Mengen sind: Antimon(III), Zinn(II), Titan(III), Chrom(II), Eisen(II), Thallium(I) und Hydrazinderivate. Durch Rücktitration mit Hydrochinon können organische Substanzen bestimmt werden. Neue Methoden wurden beschrieben für die Mikrotitration von Molybdän(III), Uran(IV), Jodid, Bromid, einige schwefelhaltige organische Substanzen und für die Bestimmung von Polyhydroxy-Verbindungen und α -Hydroxy-carbonsäuren. Die letzteren werden durch einen Überschuß an Bleitetraacetat in Eisessig/Natriumacetat quantitativ zu CO_2 oxydiert. Diese Oxydation verläuft langsam, z. B. werden für die quantitative Oxydation von Äthylenglykol in 50-proz. und von Glycerin und Mannitol in 80-proz. Essigsäure etwa 30 min benötigt.

L. WIESNER und W.-J. SCHMIDT-KÜSTER, Hannover: *Eigenschaften des Zählrohrdetektors für die Gaschromatographie*.

Das Prinzip des Zählrohr-Detektors basiert auf dem Penning-Effekt, d. h. der Erniedrigung der Einsatzspannung von Zählrohren bei Gegenwart kleiner Fremdgas-Mengen. Für die Anwendung in der Gaschromatographie besteht der Detektor aus einem Durchfluß-Proportional-Zählrohr, das an ein Strahlungsmeßgerät angeschlossen ist. Vor dem Zählrohrfenster oder innerhalb des Zählrohrs befindet sich eine Quelle ionisierender Strahlung, z. B. ^{90}Sr oder Po. Als Trägergas dient Argon. Das Zählrohr wird bei einer Spannung betrieben, die einige 10 Volt unterhalb der Einsatzspannung bei reiner Edelgasfüllung liegt. Sobald aus der chromatographischen Säule eine Fraktion in das Zählrohr gespült wird, sinkt dessen Einsatzspannung, so daß die von der Strahlung ausgelösten elektrischen Impulse registriert werden können. Die Zählrate ist um so größer, je größer die Dampfkonzentration im Trägergasstrom ist. Auf diese Weise ergibt sich eine primäre Integration über die Peakfläche. Die Anordnung ist sehr vielseitig. So können z. B. mit Stickstoff als Trägergas geringe Spuren Wasserstoff bestimmt werden.

L. WIESNER, Hannover: *Elementaranalyse durch radiometrische Absorptionsmessung; einige Fortschritte und zukünftige Möglichkeiten.*

In der radiometrischen Elementaranalyse können nur bei Meßanordnungen, die mit konstanter Flächendichte arbeiten, auch für Substanzen mit sehr verschiedenen Dichte immer dieselben Eichkurven verwendet werden. Wegen seiner geringen Totzeit und der besseren Konstanz der Betriebsbedingungen ist der Methan-Durchflußzähler dem Geiger-Müller-Zählrohr überlegen. Bei Verwendung verschiedener Strahlenquellen ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^3H , ^{109}Cd) können wenigstens drei Elemente sehr verschiedenen Atomgewichtes, wie H, S, Pb, in einer Probe bestimmt werden. Es können z. B. H, S und Blei nebeneinander in organischen Substanzen bestimmt werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten der radiometrischen Absorptionsanalyse lassen sich durch Verwendung eines Proportionalzählers in Verbindung mit Impulshöhenanalysatoren noch wesentlich erweitern. Das wird am Beispiel von Eichkurven für die Bestimmung von Chlor und Brom in der gleichen Probe gezeigt. Die Bestimmung von mehr als fünf Elementen gleichzeitig dürfte wegen der bei der Auswertung auftretenden Schwierigkeiten nicht möglich sein.

H. GAMSJAEGER und E. SCHWARZ-BERGMANN, Leoben, Österreich: *Mikronachweis von Fluorid in schwerlöslichen Verbindungen durch Verflüchtigung als Chromylfluorid oder Siliciumtetrafluorid.*

In wasserunlöslichen Proben, wie Calciumfluorid und Natriumaluminiumfluorid, wird das Fluorid durch Verflüchtigung als Chromylfluorid aus einem Mikroplattintiegel durch Einwirkung von Schwefelsäure und Chromsäure nachgewiesen. Auf dem Mikroplattintiegel befindet sich ein Stück Filtrierpapier, das mit NaOH getränkt ist. Das Chromylfluorid wird durch NaOH zu Chromat hydrolysiert, das nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch die blaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazid nachgewiesen wird. Dieser Test ist zum Nachweis von Milligramm-Mengen Fluorid geeignet.

Einen sehr viel empfindlicheren Nachweis ermöglicht die Verflüchtigung als Siliciumtetrafluorid. Der Mikrotiiegel wird mit Papier bedeckt, das mit einer FeSO_4 -Lösung befeuchtet ist. Das SiF_4 wird zu HF hydrolysiert, das durch eine Farbreaktion mit Kaketelin und Fe(II) — Farbänderung von Gelb nach Violett — nachgewiesen wird. Noch $5\text{ }\mu\text{g F}^-$ können in einer 10 mg-Probe nachgewiesen werden.

[VB 524]

IUPAC-Symposium über Makromolekulare Chemie

Montreal/Canada, 27. Juli bis 1. August 1961

Aus den Vorträgen:

P. E. BLATZ, Dallas, Texas (USA): *Neue Polyelektrolyte: Synthese und vorläufige Charakterisierung.*

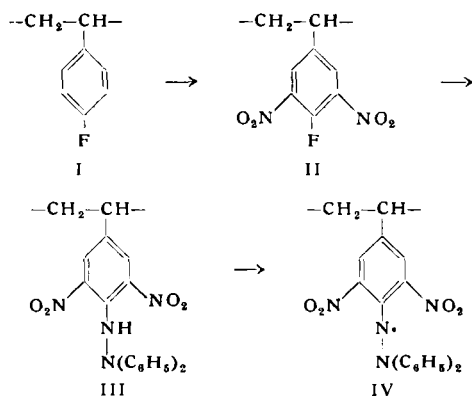
Methacrylsäurechlorid wurde in einem Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan und Benzol unter strengem Wasserausschluß polymerisiert, wobei Azobisisobutyronitril zur Auslösung der Reaktion diente. Die ganze Reaktion verlief in einer trockenen Stickstoff-Atmosphäre. Feste Aminosäuren wurden zum Polymethacrylsäurechlorid hinzugegeben. Die unlöslichen Polyelektrolyte, die dabei entstanden, wurden abgetrennt und in ausgesuchten Lösungsmitteln gereinigt. Auf diese Weise wurden Derivate des β -Alanins, des Glycins, der p-Aminobenzoesäure und der Sulfanilsäure hergestellt. Die Isolierung des Sulfanilsäure-Polymeren geschah als Natriumsalz.

Die Einhaltung der Reaktionsbedingungen unter striktem Feuchtigkeitsausschluß ist von besonderer Bedeutung, da Anwesenheit von Wasser zur Ausbildung von Anhydrid-Gruppen führt (diese entstehen leichter als freie Carboxyl-Gruppen). Die Anhydrid-Gruppen zeigen einen hohen Grad an Stabilität und sind wenig reaktionsfähig.

Die hergestellten Polyelektrolyte wurden im sauren und basischen Medium hydrolysiert. Sie zeigten große Beständigkeit, die in der Reihenfolge Glycin, p-Aminobenzoesäure, Sulfanilsäure zunimmt. Elementaranalyse, Verseifbarkeit, Infrarotanalyse und Titration führten zu einer vorläufigen qualitativen Beschreibung ihrer Struktur.

DIETRICH BRAUN, I. LOFLUND und HANNS FISCHER, Darmstadt: *Stabile makromolekulare Stickstoffradikale.*

Das durch Nitrierung von 4-fluorstyrol (I) erhaltene Poly-3,5-dinitro-4-fluorstyrol (II) reagiert glatt mit Diphenylhydrazin zu III, welches durch Oxydation in das dunkelviolette, stabile Stickstoffradikal (Hydrazyl) (IV) übergeht.



Die Struktur von IV wurde durch Vergleich der Absorptions- und der EPR-Spektren von IV mit denen geeigneter Modells-substanzen bewiesen. Chemisch gleicht IV niedrigmolekularen Stick-

stoffradikalen wie Diphenylpicrylhydrazyl: Es oxydiert sehr schnell Hydrochinon oder Ascorbinsäure zu Chinon bzw. Dehydroascorbinsäure und wirkt als typischer Inhibitor der Styrol-Polymerisation. III ist dagegen nicht in der Lage, die Styrol-Polymerisation zu inhibieren.

J. W. BREITENBACH und Ch. SRNA, Wien: *Elektrochemische Initiierung der Polymerisation.*

Nach einer Übersicht über bekannte Untersuchungen der Polymerisation — initiiert durch Elektrolyse — wurde die Möglichkeit der Initiierung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen durch Entladung entspr. Ionen an indifferenten Elektroden besprochen. Ganz allgemein wird bei diesen Vorgängen ein freier Radikalmechanismus angenommen. Gegenstand der Arbeit war das Studium der Copolymerisationsmethode. Es konnte gezeigt werden, daß der Reaktionsmechanismus von der Art der Ionen bei der elektrolitischen Entladung und von dem Monomeren abhängig ist.

Bei der Entladung von Tetraalkylammonium-Ionen an der Kathode in Gegenwart von Acrylnitril gibt es eine anionische Polymerisation des Monomeren. Kationische Prozesse werden initiiert in einer Lösung von Styrol und Nitrobenzol durch die anodische Entladung von ClO_4^- und BF_4^- -Ionen. Freie Radikalcopolymerisation des Acrylnitrils und des Methylmethacrylats wird initiiert bei der Entladung von Acetat-Ionen in Acetanhydrid-Lösung.

Unter entspr. Bedingungen verlaufen die drei Mechanismen gleichzeitig im selben System. Dies konnte in einem System Acrylnitril-Styrol durch Aufteilung der Elektrolytzelle in durch Diaphragmen abgetrennte Kammern gezeigt werden.

R. D. BURKHART und N. L. ZUTTY, Charleston, W. Virginia (USA): *Mischpolymerisationsstudien. II. Die Wirkung hoher Drücke auf die Reaktionsparameter r_1 , r_2 usw.*

Die durch Radikale in Lösung (Toluol) ausgelösten Mischpolymerisationen der beiden Systeme Styrol-Acrylnitril und Methylmethacrylat-Acrylnitril wurden zwischen 1 und 1000 atm untersucht und die Reaktionsparameter r bestimmt. Die nach

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1-e_2)} \text{ bzw. } r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2(e_2-e_1)}$$

zu ermittelnden relativen Q - und e -Werte wurden, unter der Annahme berechnet, daß Q und e für Styrol druckunabhängig sind. Während die Q -Werte für Acrylnitril und Methylmethacrylat über das gesamte Druckgebiet praktisch konstant blieben, ändern sich die e -Werte beider Verbindungen in charakteristischer Weise: mit steigendem Druck nähern sich die e -Werte der beiden Verbindungen untereinander und gleichzeitig dem e -Wert des Styrols.

L. C. CASE und C. C. TODD, Lafayette, Ind. (USA): *Poly(perfluoralkyl)-oxetane, eine neue Klasse stabiler Polymerer.*

Die Darstellung und Polymerisation zweier Perfluoralkyl-oxetane wird beschrieben. Das 2-Heptafluor-propyloxetan wird durch Ringschluß aus Heptafluor-1,3-hexandiol gebildet, das 3-Äthyl-3-nonafluorbutyloxetan entsteht in einer Reihe von Reaktionsschritten aus Diäthyl-äthylmalonat und Perfluor-butyrylchlorid.