

Für die Porenradien des Silicon-Austauschers ergeben sich folgende Werte:

H⁺-Form, 20–50 mesh: $r = 11,4 \text{ \AA}$
H⁺-Form, 200–400 mesh: $r = 11,5 \text{ \AA}$
Na⁺-Form, 20–50 mesh: $r = 10,5 \text{ \AA}$
K⁺-Form, 20–50 mesh: $r = 11,3 \text{ \AA}$

Sie liegen in dem durch die B.B.M.-Methode (vgl. Tabelle 1) abgegrenzten Bereich, wodurch auch die Zuverlässigkeit des früher¹⁾ erarbeiteten Verfahrens hinreichend bestätigt wird. Die weitgehend homöökapillare Struktur läßt den Silicon-Austauscher als Ionensieb geeignet erscheinen.

Berechnung des Hydratwassers

Die Anzahl der pro Sulfonsäure-Gruppe einschließlich Gegenion angelagerten Wassermoleküle (Hydratationszahl) ist nicht bekannt. Man kann sie in folgender Weise ermitteln: Mit Hilfe der Werte für die maximale Austauschkapazität von 0,56 mval/g Trockensubstanz für den Austauscher 20–50 mesh bzw. von 0,63 mval/g Trockensubstanz für den Austauscher 200–400 mesh und der Loschmidtschen Zahl läßt sich die Anzahl der aktiven Gruppen pro Gramm, $Z_{\text{RSO}_3\text{H}}$ berechnen. Bei einem Platzbedarf von $20,5 \text{ \AA}^2$ für ein oberflächenständiges Si-Atom ergibt sich aus den Oberflächenwerten (Tabelle 3) die Anzahl der Si-Atome. Wird von dieser Zahl Z_{Si} die Anzahl der RSO_3H -Gruppen abgezogen, so verbleibt die Zahl der SiOH -Gruppen, Z_{SiOH} . Unter der Annahme, daß pro SiOH -Gruppe ein Wassermolekül adsorbiert wird⁷⁾, läßt sich die Menge Wasser, die zu ihrer monomolekularen Bedeckung notwendig ist, ermitteln. Dazu ist Z_{SiOH} durch N_L zu dividieren und mit dem Molekulargewicht des Wassers zu multiplizieren.

Die Differenz zur festgestellten Menge Wasser V_m aus der B.E.T.-Auswertung (Tabelle 3) entspricht somit dem Solvat-Wasser der aktiven Gruppe einschließlich Gegenion. Die Anzahl der darin enthaltenen Wassermoleküle dividiert durch die Anzahl der RSO_3H -Gruppen liefert die Hydratationszahl S_{akt} . Die so ermittelten Hydratationszahlen für die Gegenionen stimmen gut mit den an [®]Dowex 50/7,5, das die gleiche aktive Gruppe besitzt, gefundenen Werten¹⁾ überein (Tabelle 4).

Gegenion	Austauscher	S_{akt}
H ⁺	Dowex 50	3,48
	Silicon-Austauscher 20–50	4,35
Na ⁺	Dowex 50	1,48
	Silicon-Austauscher 20–50	1,34
K ⁺	Dowex 50	1,21
	Silicon-Austauscher 20–50	2,39

Tabelle 4. Vergleich der Hydratationszahlen

Die Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin ausgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion, der ERP-Verwaltung und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität für die Bereitstellung von Mitteln und Material. Der VEB-Farbenfabrik Wolfen sind wir für die Überlassung des Austauschers zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 20. April 1961 [A 155]

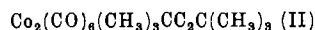
Zuschriften

Über ortho-tertiär-Butylbenzole 1.2-Di-tert.-Butylbenzol

Von Dr. C. HOOGZAND und Dr. W. HÜBEL

European Research Associates, Brüssel

Als erstes Benzol-Derivat mit tert.-Butyl-Gruppen in ortho-Stellung wurde 1.2.4-Tri-tert.-butylbenzol aus dem Kobaltcarboxyl-Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_8[(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4]_3$ durch Zersetzung mit Brom dargestellt¹⁾. Ein zweiter Vertreter ist das 1.2.4.5-Tetra-tert.-butylbenzol, das wir bei der Reaktion von



mit tert.-Butylacetylen isolieren konnten²⁾. Dieser Reaktionstyp wurde nun zur Synthese des 1.2-Di-tert.-butylbenzol (I) benutzt.

In einem 1-l-Autoklaven wurden 32,5 g II in 100 ml Petroläther unter 20 atü Acetylen und 30 atü Stickstoff 16 h auf 120 °C erhitzt. Die filtrierte Reaktionslösung ergab bei der Chromatographie an Al_2O_3 (neutral) 16 g eines Gemisches von I und II. Der rotbraune Komplex II wurde in Petrolätherlösung durch Oxydation mit Luftsauerstoff bei 70 °C zerstört. Die filtrierte, nunmehr fast farblose Lösung enthielt 7,1 g unreines I in Form eines Öles, das bei –15 °C kristallisierte. Dieses Produkt ergab aus Methanol bei –20 °C 5,9 g (31 %) I in farblosen Nadeln mit campher-artigem Geruch; Fp 27,5–28,5 °C, $n_D^{20} = 1,5149$. Es läßt sich im Hochvakuum bei Raumtemperatur gut sublimieren. Das IR-Spektrum von I, das demjenigen von 1.2-Di-iso-propylbenzol³⁾ ähnlich ist, zeigt eine starke Bande bei 13,28 μ , charakteristisch für ortho-Substitution. Das UV-Spektrum in n-Hexan ist vergleichbar mit den UV-Spektren von β,β -Di-hydroxy-ortho-di-tert.-butylbenzol⁴⁾ und ortho-Phenylendi-isobuttersäure-dimethylester⁴⁾. Der niedrigere ϵ -Wert und das Fehlen der Feinstruktur bei ortho-Di-tert.-butylbenzol weisen im Vergleich zu 1.2-Diisopropylbenzol darauf hin, daß ein nicht mehr völlig ebener Benzolring vorliegt, wie bei 1.2.4-Tri-tert.-butylbenzol angenommen wurde⁵⁾. Im NMR-Spektrum findet man zwei Bandengruppen, die den Wasserstoff-Atomen in 3.6- bzw. 4.5-Position am Benzol-Ring zuzuordnen sind. Die

aliphatischen Wasserstoffatome erzeugen nur eine intensive Bande bei $\tau = 8,51$. Dieses Bild ist im Einklang mit der ortho-Stellung der tert.-Butyl-Gruppen⁶⁾.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogrammes der European Research Associates, Brüssel, ausgeführt, welches durch die Union Carbide Corporation, New York, unterstützt wird.

Eingegangen am 14. September 1961 [Z 141]

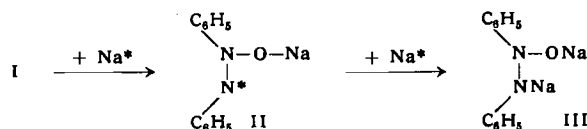
¹⁾ W. Hübel u. C. Hoogzand, Chem. Ber. 93, 103 [1960]; U. Krücker, C. Hoogzand u. W. Hübel, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ C. Hoogzand u. W. Hübel, Tetrahedron Letters, im Druck. — ³⁾ F. W. Melpolder, J. E. Woodbridge u. C. E. Headington, J. Amer. chem. Soc. 70, 935 [1948]. — ⁴⁾ L. R. C. Barclay, N. D. Hall u. J. W. Maclean, Tetrahedron Letters Nr. 7, 243 [1961]. — ⁵⁾ J. Dale, Chem. Ber., im Druck. — ⁶⁾ Für die NMR-Messungen danken wir Dr. J. F. M. Oth.

Bildung eines stabilen Radikals aus Azoxybenzol und Natrium

Von Doz. Dr. T. H. KAUFFMANN
und Dipl.-Ing. S. M. HAGE

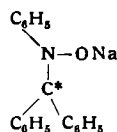
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Azoxybenzol (I) mit Natriumpulver bei Raumtemperatur unter Stickstoff addiert I rasch ein Natrium-Atom unter Bildung einer tiefblauen, äther-löslichen, radikalischen (Elektronenspinresonanz-Spektrum¹⁾)



Verbindung, der wir Konstitution II zuschreiben. Bei längerer Einwirkung von Natrium geht II in die braune, äther-unlösliche Dinatrium-Verbindung III über.

Mit Wasser bildet III Azobenzol, II dagegen ein Gemisch gleicher Teile Azobenzol und Azoxybenzol. Sauerstoff entmetalliert III zu Azoxybenzol, wobei, erkennbar an der blauen Farbe, II als Zwischenstufe auftritt. Mit Benzylchlorid reagiert III nur zur Radikalstufe unter gleichzeitiger Bildung von symm. Diphenyläthan. — Zwischen dem Natriumsalz II des hypothetischen N-Hydroxy-N'-diphenylhydrazyls und dem von St. Goldschmidt²⁾ dargestellten Triphenylhydrazyl besteht die gleiche formale Beziehung wie zwischen den Radikalen Natrium-diphenylketyl³⁾ und Triphenylmethyl⁴⁾. In beiden Fällen leitet sich das metallhaltige Radikal vom metallfreien durch Austausch eines Phenylrestes gegen die NaO-Gruppe ab.



Ein rotes, ätherlösliches Radikal (Elektronenspinresonanz-Spektrum), dem die zu II analoge Struktur IV zukommen dürfte, entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Benzophenonoxim-N-phenyläther mit Natriumpulver.

Wir danken der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein für die Aufnahme von Elektronenspinresonanz-Spektren im Laboratorium von Dr. W. Brügel.

Eingegangen am 22. September 1961 [Z 143]

¹⁾ Vgl. D. J. E. Ingram: Free radicals as studied by electron spin resonance, Butterworth & Co. Ltd. London, 1958. — ²⁾ St. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 44 [1920]. — ³⁾ E. Beckmann u. Th. Paul, Liebigs Ann. Chem. 266, 1 [1891]; W. Schlenk u. T. Weickel, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1182 [1911]. — ⁴⁾ M. Gomberg, ebenda 33, 3150 [1900].

Versamlungsberichte

International Symposium on Inorganic Polymers

Nottingham (England), 18. bis 21. Juli 1961

Es wurden 9 Plenar- und 31 Diskussionsvorträge gehalten. Schon in den ersten Vorträgen und Diskussionen wurde versucht, den Begriff „Anorganische Polymere“ zu definieren. Man einigte sich auf „Polymere, deren Hauptketten keine Kohlenstoff-Atome enthalten“.

Aus den Vorträgen:

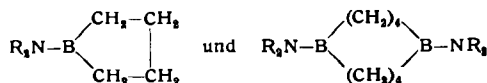
Bor

I. DEWING, Billingham: Hochdruckpolymerisation von Di-alkylaminoborinen.

Verbindungen des Typs X_2N-BH_3 wurden hinsichtlich ihrer Molekülgröße mit folgendem Ergebnis untersucht:

Verbindung	Normalbedingungen	Zustand	3000 atm bei 150 °C
H_2N-BH_3	hochpolymer	fest	Z.
$(CH_3)_2N-BH_3$	monomer und cycl. dimer	flüssig	
$(C_2H_5)_2N-BH_3$	cycl. dimer	fest	polymerisiert
$(n-C_4H_9)_2N-BH_3$	cycl. dimer	fest	unverändert
$(i-C_4H_9)_2N-BH_3$	monomer	flüssig	unverändert

Von den verhältnismäßig hydrolysebeständigen cyclischen Dimeren ist nur das Dimethylaminoborin zu einem amorphen, unschmelzbaren und unlöslichen Produkt polymerisierbar; es ist hydrolyse-, aber nicht temperaturbeständig; bei höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung, bei Zimmertemperatur Depolymerisation zum Dimeren, welche nur teilweise durch Adduktbildung der Kettenenden mit Äther aufgehalten werden kann. In Gegenwart von Butadien werden bei 3000 atm/150 °C hauptsächlich einfache Ringe gebildet:



W. GERRARD und E. F. MOONEY, London: Die sterische Hinderung bei der Bildung von Borazol-Ringen.

Untersucht wurde die Bildung substituierter Borazole aus Bis-alkylamino-phenylborinen:



Im Falle großer R-Gruppen sind schon die Bis-alkylamino-phenylborine stabil. Mittlere R-Gruppen führen zu Polyborazinen. Nur bei kleinen R-Gruppen tritt Ringbildung ein. Im System $[-BCl-NR-]_n$ ergeben nur p-substituierte N-Aryl-Gruppen Trimere; o- und m-substituierte liefern Polymere.

M. F. LAPPERT und H. PYSZORA, Manchester: Borharnstoffe.

Die Umsetzung von Borisocyanaten und Borisothiocyanaten mit sekundären Aminen führt nur dann zu Borharnstoffen, wenn die Gruppierung $>B-NCO$ bzw. $>B-NCS$ sich im Ring einer Borazol-Molekel befindet. Andernfalls tritt Substitution zu $>BNR_2$, nicht Addition zum Borharnstoff, ein. Die weitere Um-

setzung der Borharnstoffe $>B-NH-CO-NR_2$ mit Alkoholen gibt keine Addition zu einem Borurethan, sondern Alkoholyse der B-N-Bindung unter Bildung von Boralkoxyden und Harnstoff.

A. W. LAUBENGAYER, Ithaca, N.Y. (USA): B-N- und Al-N-Polymere.

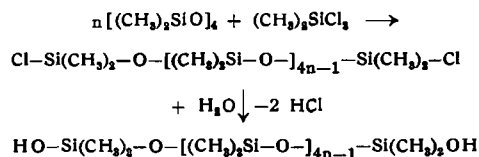
Als Nebenprodukte der Borazol-Synthese nach Stock wurden als neue, feste, flüchtige Verbindungen dargestellt: Diborazinyl $B_2N_4H_{10}$, Borazanaphthalin $B_2N_4H_8$, 2,4-Diaminoborazol $B_2N_4H_8$ sowie Boraza-anthracen, -terphenyl, -phenanthren und Amino-borazanaphthalin. In keinem Falle wurden Monomere des Typs $R-N \rightleftharpoons B-X$ oder Linearpolymere $-N \rightleftharpoons B-$ isoliert. Analoge

Umsetzungen mit Alanen geben niederpolymere Verbindungen des Typs $[X_2N-AlY_2]_n$ mit $n = 2$ bis 4, welche zunächst flüssig sind und allmählich kristallin werden.

Silicium

K. A. ANDRIANOV, Moskau: Synthesen von element-organischen Polymeren.

Bei den bekannten hydrolytischen und anderen Polykondensations- und Polymerisationsverfahren für Polysiloxane werden neben linearen Polysiloxanen stets im Gleichgewicht auch cyclische Polysiloxane gebildet, die der Erreichung hoher Polymerisationsgrade der linearen Derivate im Wege stehen. Zur Erzielung höherer Polymerisationsgrade erweist sich eine Art Telomerisierung von Cyclosiloxanen mit Chlorsilanen am günstigsten, gefolgt von Hydrolyse der gebildeten Chlorpolysiloxane zu Hydroxypolysiloxanen, die schließlich unter Wasserabspaltung zu hochmolekularen Polysiloxanen mit Molekulargewichten bis zu 200 000 kondensiert werden: z. B.:



Die Ringsprengung der Cyclosiloxane, auch spiro-, sphärocyclischer und hochvernetzter Cyclosiloxane, gelingt mit Alkyl- oder Arylhalogensilanen ohne Katalysatoren zwischen 200 und 250 °C.

Bei der Umsetzung von Octamethyl-cyclooctetrasiloxan mit Dimethyl-dichlorsilan im Molverhältnis 2:1 ist die Reaktion bei 250 °C nach 3 h unter Bildung von α,ω -Dichlor-polysiloxanen beendet (davon haben 75 % einen Siedepunkt unter 260 °C). Die oligomeren α,ω -Dichlor-polysiloxane sind gleichfalls zur Ringsprengung der Cyclosiloxane befähigt, so daß hochmolekulare Polysiloxane entstehen. Nach Überführung in die α,ω -Hydroxy-Derivate können diese mit sich selbst zu Isopolysiloxanen oder mit den Alkoxy-Verbindungen von Metallen oder Halbmetallen zu Heterosiloxanen umgesetzt werden. Z. B. werden mit Aluminiumbutylat, Tetrabutyltitanat oder Borsäuretributylester hochpolymere Heterosiloxane mit Molekulargewichten von 100 000 bis 200 000 erhalten, deren Eigenschaften nach der Vulkanisation denen von