

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]

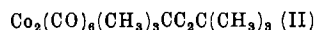
Zuschriften

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⁾)

