

УДК 547.258.2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТИТАНА*

И. Сиихара, В. Т. Шварц м.л. и Х. В. Пост

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	44
II. Катализаторы полимеризации типа Циглера—Натта	44
III. Алкокси- и арилоксипроизводные титана	51
IV. Алкокси- и арилоксипроизводные титана высокого молекулярного веса и титансодержащие полимеры	62
V. Титановые соли органических кислот	64
VI. Соединения титана, содержащие азот	66
VII. Соединения титана, содержащие кремний	67
VIII. Соединения со связями титан—углерод	71

I. Введение

В 1955 и 1956 гг. были опубликованы два кратких обзора об органических соединениях титана^{1,2}; в 1958 г.— обзор Уордло и Брэдди³. Пфейфер⁴ в своей книге о молекулярных соединениях, а также Джонс и Гилман⁵ в более позднем обзоре о металлоорганических соединениях дают дополнительные сведения об органической химии титана. Пилчер и Скиннер⁶ тщательно рассмотрели вопрос о валентных состояниях титана и ванадия с физико-химической точки зрения. Опубликован список соединений, ИК спектры которых известны; среди них имеются многие органические соединения титана⁷.

Монография Поста⁸, посвященная алифатическим ортоэфирам, содержит небольшой раздел об алкилортотитанатах. Коттон⁹ включил титанорганические соединения в свой обзор по металлоорганической химии. В отчете о конференции по кремнийорганической химии, состоявшейся в 1959 г., также упоминаются некоторые соединения титана¹⁰. Исино и Минами¹¹ опубликовали обзор органических соединений титана. Теоретическое рассмотрение устойчивости органических соединений титана было предпринято Джаффе и Доком¹². Среди других обзоров по алкилортотитанатам следует упомянуть обзоры Иосида¹³ и Исино и Минами¹⁴, а также книгу «Металлоорганические соединения»¹⁵, изданную Американским химическим обществом.

II. Катализаторы полимеризации типа Циглера—Натта

Нет сомнения в том, что действию катализатора Циглера—Натта предшествует образование координационного или, другими словами, «двойного» соединения, включающего галогенид титана. Вёлер¹⁶ в 1850 г. выделил $(\text{TiCl}_4)(\text{ClCN})$ и $(\text{TiCl}_4)(\text{HCN})_2$, а Оберхаузер в 1927 г.¹⁷ выделил $(\text{TiCl}_4)(\text{BrCN})_2$; Хенке¹⁸ в 1858 г. получил (TiCl_4)

* Сокращенный перев. с англ. Э. И. Кан под ред. В. А. Дубовицкого из Chemical Rev., 61, 1—30 (1961).

(CH_3CN) и $(\text{TiCl}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$ (см. также¹⁹). В 1873 г. Демаркай²⁰ синтезировал $(\text{TiCl}_4)(\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5)$ и его аналог (в отношении 1:2), а Бертран²¹⁻²³ в 1880 г. получил $(\text{TiCl}_4)(\text{CH}_3\text{COCl})$. Бейльштейн²⁴ описал получение $(\text{TiCl}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$.

Гамильтон, Мак-Бет, Бекебрете и Сислер²⁵ получили шесть соединений: $\text{TiCl}_4 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$. Все эти соединения, приготовленные в растворе четыреххлористого углерода, — твердые желтые вещества. Кроме того, было найдено, что четыреххлористый титан реагирует с триоксаном, давая формальдегид и полимер формальдегида. Ролстон и Сислер²⁶ получили $(\text{TiBr}_4)[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$; $(\text{TiBr}_4)[(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}]$ и $(\text{TiBr}_4)[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$. Четырехиодистый титан не дает двойных соединений. По-видимому, это титановое соединение расщепляет эфиры.

Лысенко и Осипов²⁷ получили двойные молярные соединения четыреххлористого титана и трихлоруксусной, бензойной кислот и изопропилформиата в отношении 1:1. Последнее соединение подвергали пиролизу при 70°, получая четыреххлористый титан, двуокись титана, хлористый водород, окись углерода и хлористый изопропил. Описано, кроме того, молярное соединение четыреххлористого титана и диметилового эфира в соотношении 1:1^{28, 29}.

Эмелеус и Рао³⁰ получили ряд координационных соединений галогенидов четырехвалентного титана: $(\text{TiF}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2)$, $(\text{TiF}_4)\text{CH}_3\text{CN}$ и др. Из них наименее устойчивыми оказались координационные соединения четырехиодистого титана. Давление, приводящее к диссоциации при 80—130° в сравнимых условиях наибольшие для фторидов, меньшие для иодидов и наименьшие для бромидов и хлоридов. Шмиц-Дюмон и Моккус³¹ получили двойное соединение четыреххлористого титана и индола в отношении 1:2. Четыреххлористый титан образует двойное соединение (1:1) с винилацетатом³³, которое при стоянии полимеризуется в хрупкое пенообразное вещество, отщепляя хлористый водород. Этот комплекс реагирует с метиловым спиртом с образованием светлой вязкой жидкости.

Сумарокова и Невская³³ получили координационное соединение четыреххлористого титана и цинеола (1:2).

Лысенко³⁴ сообщил о получении следующих комплексов: $(\text{TiCl}_4) \cdot (\text{HCOOC}_4\text{H}_9)$; $(\text{TiCl}_4)(\text{HCOOC}_4\text{H}_9)_2$; $(\text{TiCl}_4)(\text{HCOOC}_5\text{H}_{11})$ и $(\text{TiCl}_4) \cdot (\text{HCOOSH}_2\text{C}_4\text{H}_9-i)_2$. Комплексы TiCl_4 с ацетатами в соотношении 1:2 оказались более устойчивыми, чем их аналоги 1:1.

Брэдди, Ханкок и Уордло³⁵ сообщили, что $(\text{TiCl}_4)(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$ может быть перегнан без разложения и диспропорционирования.

Скаглиарини и Тартарини³⁶ получили несколько координационных соединений, содержащих четыреххлористый титан: $(\text{TiCl}_4)[o\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COONH}_3)_2]$; (TiCl_4) (гелиотропин); $[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}-o)_2]^{2+} (\text{TiCl}_6)^{2-}$; $[\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5-o)_2]^{2+} (\text{TiCl}_6)^{2-}$. Кроме того, опубликован ряд статей, посвященных получению аналогичных соединений, обычно используемых для идентификации титана³⁷⁻⁴⁰.

Пресад и Трипатхи⁴¹ получили двойные соединения, содержащие четырехбромистый титан и амины.

Маджундар и Банаджи⁴² сообщили об определении четырехвалентного титана путем его осаждения 5,6-бензохинальдиновой кислотой при рН 3,0 или выше. Догани и Бхаттачария⁴³ применили для той же цели 1-(*p*-хлорфенил)-3-окси-3-фенилтриазин. Элвинг и Олсон⁴⁴ опубликовали работу о хелатах четырехвалентного титана (в частности, о соединениях с купференом). Осипов⁴⁵ определил дипольные моменты пяти

двойных соединений четыреххлористого титана с этиловым эфиром масляной кислоты (1:1 и 1:2), с бутиловым эфиром той же кислоты (1:1 и 1:2) и с ее амиловым эфиром (1:1). В двух патентах^{46, 47} недавно заявлено о получении титановых комплексных солей.

Натта, Коррадини и Басси⁴⁸ провели рентгеноструктурный анализ одиночных кристаллов катализатора $[(C_5H_5)_2TiCl_2][Al(C_2H_5)_2]$ и нашли следующие расстояния в элементарной ячейке: $a=15,77\pm 0,08$ Å, $b=14,24\pm 0,07$ Å и $c=7,54\pm 0,04$ Å. В элементарной ячейке содержатся четыре молекулы, и титан связан непосредственно с алюминием. Маккей⁴⁹ и Циглер⁵⁰ получили отличающиеся друг от друга аналитические данные. Натта⁵¹ считает, что некоторые соединения изменяют свой состав. По мере того, как соотношение алюминий : титан увеличивается, соотношение хлор : титан уменьшается.

Снихара⁵², Мосевичкий⁵³, Мурахаси⁵⁴, Фурукава и Цурута⁵⁵, а также Аггарвал и Суитинг⁵⁶ дали исчерпывающий обзор функций катализатора типа хлористый титан — алюминий.

Солтман, Гибс и Лал⁵⁷ предполагают, что в комплексе $(TiCl_4)[(Al \cdot (i-C_4H_9))_3]$ титан фактически находится в восстановленном состоянии. С увеличением содержания алюминия в коричневом четыреххлористом титане становится возможным замещение хлора изобутилом. Скорость полимеризации изопропена пропорциональна соотношению Al : Ti в катализаторе. При соотношении 1 : 1 образуется эластомер, а при соотношении 1 : 3 — смола. Реакция соответствует первому порядку; энергия активации равна 14 400 кал/моль при постоянном отношении алюминия к титану.

Фелдман, Арнолд и Мак-Доналд⁵⁸ изучили кинетику каталитического действия смеси четыреххлористого титана и триизобутилалюминия, которое включает в себя быстрое восстановление титана до трехвалентного состояния.

Натта⁵⁹ опубликовал обзор о стереоспецифической полимеризации, а Вербер и Хог⁶⁰ описали изотактический и другие типы полимеризации.

В 1957 г. появился обзор, посвященный катализаторам типа Циглера — Натта и привлекающий внимание к более высокой степени стереоспецифичности для этилена, чем для высших олефинов⁶¹. Натта⁶³ высказал предположение, что каталитические комплексы являются комплексами с электронной недостаточностью, содержащими мостиковые связи между электроположительными переходными металлами с валентностью меньшей, чем максимальная, и электроположительными металлами с очень небольшим диаметром иона, с которыми координируются электроотрицательные атомы углерода⁶².

При низких давлениях в процессе полимеризации олефинов выделены в кристаллическом виде следующие продукты:

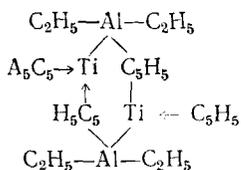
$[(C_5H_5)_2TiCl_2](AlCl_2)$, т. пл. 155—160°; $[(C_5H_5)_2TiCl_2][Al(C_6H_5)_2]$, т. пл. 125—130°; $[(C_5H_5)_2TiCl_2](C_2H_5AlCl)$, т. пл. 88—92°.

Появляющиеся в свободном состоянии радикалы имеют тенденцию к диспропорционированию в углеводороды⁶³.

Купер и Роуз⁶⁴ считают, что контакт между четыреххлористым титаном и алкилалюминием приводит сначала к образованию комплекса более низковалентного хлористого титана. Это восстановление сопровождается образованием углеводородов, происходящим, вероятно, вследствие диспропорционирования свободных радикалов. Предполагается, что образование углеводородов из свободных метильных групп вызвано отрывом водорода от растворителя.

Тепеницына и Фарберов⁶⁵ считают, что триалкилалюминий восста-

навливает четырехвалентный титан, причем степень восстановления изменяется обратно пропорционально соотношению титан — алюминий. Титан становится двухвалентным, если это соотношение меньше, чем единица. Натта⁵¹ заметил, что увеличение содержания хлора ведет к уменьшению анионной активности катализатора. Натта и Коррадини⁶⁶ предположили следующую структуру для катализатора Циглера, включающего *бис*-(циклопентаденил) титан:



Малатеста⁶⁷ нашел, что скорость полимеризации, катализируемой смесью четыреххлористого титана и двуххлористого этилалюминия, не зависит от соотношения реагентов. Гроневерге⁶⁸ изучил ИК спектры компонентов катализатора Циглера, полученных из четыреххлористого титана и хлористого диметилалюминия и представил доказательство существования равновесия между четыреххлористым титаном, треххлористым метилтитаном, двуххлористым тетраметилдиалюминием и четыреххлористым диметилдиалюминием; приведены также соответствующие данные об их спектрах комбинационного рассеяния. Ульцман^{69, 70} теоретически рассмотрел механизм полимеризации на катализаторах Циглера — Натта и сделал предположение, что активными частицами являются $(\text{TiCl}_3)^+(\text{R}_3\text{AlCl})^-$, $(\text{TiCl}_2)^+(\text{R}_3\text{AlCl})^-$ и т. д.

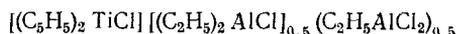
Механизм полимеризации, таким образом, заключается в присоединении олефина к каталитическому катиону и возможном сдвиге к $(\text{TiCl}_2)^+(\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{AlR}_2\text{Cl})^-$. Полимеризация замедляется из-за образования $\text{MCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ с отрывом радикалов от алюминия. Стереоспецифическая полимеризация пропилена объясняется образованием водородных связей между метилом и хлором. МакГоуэн и Форд⁷¹ полимеризовали этилен, применяя смесь четыреххлористого титана и бутиллития или дибутилцинка. Скорость полимеризации пропорциональна квадрату давления этилена. Фридлендер и Отта⁷² приписывают реакцию между четыреххлористым титаном, этиллитием и этиленом поверхностно связаным ионнопарным радикалам.

Неницеску, Хух и Хух⁷³⁻⁷⁵ полимеризовали этилен, применяя четыреххлористый титан и изоамилнатрий (см. также⁷⁶). Соединения диалкилцинка также пригодны для этой цели. Натта, Пино, Мадзанти, Джианнини, Мантика и Перолдо⁷⁷ получили устойчивое, растворимое и перекристаллизуемое соединение, содержащее циклопентаденилтитан и алюминий, которое оказалось пригодным для полимеризации этилена⁷⁸⁻⁸⁸.

Лудлим, Андерсон и Ашби⁸⁹ показали, что этилен полимеризуется при атмосферном давлении в высокомолекулярный линейный полимер благодаря каталитической активности четыреххлористого титана и алкильных производных металлов, таких, как гексиллитий, литийалюминийтетрафенил, тризобутилалюминий, триэтилалюминий и тригексилалюминий. Выход полимера прямо пропорционален концентрации четыреххлористого титана и этилена. Авторами предложены механизмы действия полученных катализаторов. Натта, Валвассори, Мадзанти и Сартори⁹⁰ представили дополнительные данные о полимеризации этилена. Этилен полимеризуется под влиянием четырехвалентного ти-

тана и дибутилцинка со скоростью, пропорциональной квадрату концентрации этилена⁹¹. Орцеховский⁹² нашел, что наиболее подходящее для катализа соотношение четыреххлористого титана и изобутилалюминия находится между 1,4 и 2,8 (алюминий : титан). Кроме того, Кочешковым, Каргиным, Палеевым, Талалаевой и Соголовой⁹³ выполнена работа с применением катализатора типа Циглера, содержащего алкильные производные лития, магния, натрия, кадмия и цинка. Бон и Симкокс⁹⁴ с успехом применили $Ti[OCH(CH_3)CH_2CH_3]_4$ и триэтилалюминий в качестве растворимого катализатора Циглера. Максимальная скорость полимеризации была достигнута при соотношении алюминия к титану 2 : 4. Франкель, Рабани и Цика⁹⁵ применили смесь бутиллития и изоамиллития с четыреххлористым титаном для полимеризации этилена.

Кристаллические металлоорганические комплексы, содержащие титан и алюминий, были получены Натта и сотрудниками⁹⁶. Они нашли, что при добавлении триэтилалюминия к суспензии двуххлористого бис-(циклопентадиенил)титана в гексане, образуется синяя смесь, из которой может быть выделено синее кристаллическое вещество. Анализ показал, что это соединение является $[(C_5H_5)_2TiCl_2][Al(C_2H_5)_2]$. Из раствора этилена в гептане в присутствии титан-алюминиевого комплекса выделено 8,4 г кристаллического полимера (20 час., 40 ат, 95°). В этих условиях двуххлористый бис-(циклопентадиенил)титан, взятый отдельно, неактивен, в то время как один триэтилалюминий дал маслянистые полимеры с низким молекулярным весом. Комплексы двуххлористого бис-(циклопентадиенил)титана с алкильными соединениями алюминия применяли Бреслоу и Ньюберг⁹⁷ в качестве катализаторов полимеризации этилена. Хлористый диэтилалюминий реагирует с двуххлористым бис-(циклопентадиенил)титаном в толуоле с выделением этилена. Из полученного синего раствора было выделено кристаллическое синее вещество с т. пл. 80—90°. Анализ показал, что это комплекс хлористого бис-(циклопентадиенил)титана с сесквихлоридом алюминия:



Установлено, что он является плохим агентом полимеризации. Рентгеноструктурный анализ кристаллов небесно-голубого цвета был выполнен Коррадини, Басси и Натта⁹⁸; определены константы элементарной ячейки.

Было найдено, однако, что свежеприготовленный раствор бис-(циклопентадиенил)титандихлорида и хлористого диэтилалюминия является высокоактивным катализатором в том случае, если этилен содержит следы кислорода. Считали, что кислород снова образует четырехвалентное соединение титана.

В присутствии 0,003% кислорода при пропускании этилена в раствор бис-(циклопентадиенил)титандихлорида и хлористого диэтилалюминия раствор превращается в зеленый, что указывает на присутствие соединений трехвалентного титана. 13 г полиэтилена образовалось за 1 час. В этих же условиях в присутствии 0,025% кислорода в этилене за 1 час образовалось 174 г полимера. Раствор превратился в красный из-за образования соединений титана (IV). Этот продукт отличается от полиэтилена Циглера тем, что полученные полимеры более линейны и более высокоплавки.

Бэдин^{99, 100} нашел, что при полимеризации этилена при атмосферном давлении и 10—70° с четыреххлористым титаном и триизобутилалюминием продукты являются более линейными с молекулярными весами

между 3500 и 940 000. При возрастании температуры молекулярный вес уменьшается. Увеличение соотношения титана к алюминию и увеличение количества катализатора оказывают то же действие. При соотношении 2 : 1 энергия активации данной реакции — 10 ккал/моль. Гексен-1 при употреблении тех же катализаторов при атмосферном давлении и 10—50° дал продукты низкого молекулярного веса. Найдено, что скорость полимеризации имеет первый порядок по отношению к концентрации олефина. Энергия активации 9,5 ккал/моль при соотношении титана к алюминию, равного 2. Триэтиламин останавливает реакцию, однако она может быть начата снова при добавлении большего количества катализатора.

Циглер и Мартин¹⁰¹ описали полученные $(\text{TiCl}_4)\{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}$ и $(\text{TiCl}_4)[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]$ для полимеризации этилена при низких давлениях.

Кристаллические полимеры получены из этилена, пропилена и изопрена¹⁰² с применением четыреххлористого титана. Полимер изопрена имел на 100% *транс*-конфигурацию.

Кристаллические вещества высокого молекулярного веса были получены из этилена в гептане при 90° и 2,1 атм при применении цинка или алюминия и TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i)_4$ или $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_4$, или смесь стеарата титана и хлористого алюминия. Пропилен также может быть заполимеризован этим путем¹⁰³. Бреслоу и Ньюберг¹⁰⁴ сообщили о получении жидкого циглеровского катализатора и выделили кристаллический $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}][(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_{0,5}$ — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{TiCl}_2)_{0,5}$. Полиэтилен, полученный при применении этого катализатора, является линейным полимером. Тот факт, что полимеризация катализировалась жидкостью, приводится как довод против взгляда о необходимости твердого катализатора.

Комплексы хлористого алюминия и двуххлористого метилалюминия с *бис*-(циклопентадиенил)титандихлоридом являются хорошими катализаторами полимеризации этилена¹⁰⁵.

Кочешков, Каргин, Талалаева, Соголова и Палеев¹⁰⁶ применили для полимеризации этилена смесь литийорганических соединений и четыреххлористого титана. Катализаторы были взяты в молярном соотношении 1 : 1 в гексане при температурах от —20 до 60°. Полимеры были кристаллическими веществами с очень небольшим разветвлением и имели молекулярные веса порядка 300 000. Наблюдалась хорошая прочность на разрыв, изменяющаяся в зависимости от характера радикала, присоединенного к литию. Были использованы двенадцать литийорганических соединений.

В бельгийском патенте¹⁰⁷ описано получение хорошего катализатора полимеризации для работы с этиленом и пропиленом путем добавления четыреххлористого титана к порошкообразному алюминию в керосине при 200°. Высказано предположение, что полученные таким образом черные кристаллы являются «хлортитанатами алюминия». Фурукава, Цурута, Фуэно, Саката и Ито¹⁰⁸ изучили каталитическую активность смеси диэтилкадмия и четыреххлористого титана в применении к различным олефиновым мономерам.

Под влиянием четыреххлористого титана и хлористого алюминия¹⁰⁹ этилен дает твердые полимеры.

Натта, Паскуон и Джачетти^{110, 111} изучили кинетику полимеризации пропилена на смесях треххлористого титана с триэтилалюминием и сообщили, что скорость зависит от концентрации титанового соединения и не зависит от соотношения титана и алюминия. Однако изменения в выходах полипропилена могут зависеть от величины соотношения титана и алюминия и от характера алкильного радикала, присоединенного к

алюминием^{112, 113}. Стереоспецифичность убывает с возрастанием размера радикала. Оптимальное соотношение титана и алюминия 0,5. Было изучено также применение лития, цинка и бериллия вместо алюминия. С увеличением температуры реакции уменьшается ее стереоспецифичность¹¹⁴. Дополнительные данные о полимеризации пропилена были представлены Натта, Пино, Мадзанти и Лонджи¹¹⁵. Попытка заполимеризовать 3,3,3-трифторпропилен оказалась безуспешной¹¹⁶.

Изотактически заполимеризованный бутен-1 был получен при каталитическом действии на мономер смеси четыреххлористого титана и триэтилалюминия¹¹⁷. Этот продукт может быть получен в кристаллическом состоянии. Элементарная ячейка является ромбоэдрической, а общая структура аналогична структуре полипропилена и полистирола. Неопределенные результаты были получены с четырехбромистым и четырехиодистым титаном^{61, 118, 119} и вовсе ничего не получено с четырехфтористым титаном. Алкилортотитанаты сами по себе не активны, однако, по мере замещения алкоксильных групп атомами хлора, образуется твердая фаза, и катализатор становится более активным. Бутен-1 может быть заполимеризован в сухом гептане в токе азота при помощи 5% $(\text{TiCl}_4)[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}]$ ¹²⁰. Наибольшая вязкость достигается при соотношении титана и алюминия 1 : 8,3, а наилучшие выходы при 25°. Кристаллы (выход 80%) появляются при соотношении титана и алюминия 3,1 : 13.

Скорость полимеризации изопрена пропорциональна соотношению алюминия к титану⁵⁷. В тех случаях, когда соотношение равно единице, продукт является эластомером. В изучении этого соединения приняли участие Адамс, Стернс, Смит и Байндер¹²¹, а также Натта, Порри и Мадзанти¹²². Раствор вальцованного каучука в бензине, обработанный смесью четыреххлористого титана и трибутилалюминия или *бис*-(2-фенилбутил)этилалюминия показал возрастание количества *транс*-формы и понижение ненасыщенности^{123, 124}. Был также испытан двуххлористый этилалюминий.

При применении в качестве катализаторов четыреххлористого титана и триизобутилалюминия тексен-1 при атмосферном давлении и 10—50° дал продукты низкого молекулярного веса. Было установлено, что скорость полимеризации первого порядка по отношению к концентрации олефина, а энергия активации 9,5 ккал/моль при соотношении титана к алюминию 2 : 1. Триэтиламин останавливает реакцию, однако она снова начинается при добавлении большего количества катализатора.

Овербергер¹¹⁶ с успехом применил смесь четыреххлористого титана и триизопропилалюминия в качестве катализатора полимеризации 3-метил-1-винилциклогексана в кристаллический продукт. Кислород и вода оказывают влияние на эту реакцию. Винилциклопентан также дает кристаллический полимер, а из метиленициклогексана или из метиленициклопентана индивидуальных продуктов получено не было. Метиленициклобутан полимеризуется, вероятно, с раскрытием кольца.

Сополимеры этилена и бицикло[2,2,1]гептен-2 синтезированы при каталитическом действии на мономеры четыреххлористого титана и $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ ¹²⁵. Этил- β -феноксипропилкарбонат и аналогичные соединения полимеризуются под влиянием титановых катализаторов, таких, как $\text{Na}[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$ ¹²⁶⁻¹²⁹. Эфиры ортотитановой кислоты применяются так же как катализаторы полимеризации¹³⁰.

Некоторые полифункциональные изоцианаты и органические соединения титана нашли применение в качестве агентов для сшивания производных целлюлозы¹³¹. Триизопропоксибензилтитан применяется для полимеризации стирола¹³².

Дануссо, Сианесси и Кальканьо^{133, 134} нашли, что изотактическая полимеризация стирола в бензоле при применении смеси четыреххлористого титана и триэтилалюминия является реакцией первого порядка по стирулу и катализатору с явным разрушением последнего. Соотношение титана и алюминия изменяется от 1 : 2,75 до 1 : 4. Было также изучено влияние температуры. Эту работу продолжили Натта, Дануссо и Сианесси¹³⁵ и позднее Дануссо и Сианесси¹³⁶, которые, в частности, рассмотрели влияние на эту реакцию отношения титана к алюминию.

Смесь одного моля четыреххлористого титана и 1,5 моля триизопропилалюминия — хороший катализатор полимеризации дифенилацетилен, диметилацетилен и диэтилацетилен¹³⁷.

Натта, Мадзанте, Лонджи и Бернардини¹³⁸ применили смесь четыреххлористого титана с триэтилалюминием для полимеризации аллилтриметилсилана и триметил- γ -винилпропилсилана. Были получены линейные полимеры с высоким молекулярным весом, которые могли быть расфракционированы на аморфные и кристаллические вещества (последние с высокими точками плавления — выше 350°). Этот же катализатор применили Топчиев, Наметкин, Даргарьян и Дьяков¹³⁹ для осуществления полимеризации диаллилдиметилсилана в различные типы жидких и твердых, маслянистых и вязких тримеров, тетрамеров и пентамеров. Применяя тот же катализатор, Мурахаша, Нодзакура и Тадокоро¹⁴⁰ полимеризовали *p*-метилстирол, *m*-метилстирол и *p*-триметилсиллилстирол с выходами 43, 21 и 13% соответственно. Кремниевое соединение дало аморфное вещество при экстракции полимером ацетоном, частично кристаллическое — при экстракции эфиром и высоко кристаллическое (т. пл. 124°) — при экстракции бензолом.

Имеется сообщение о том, что алкилирование толуола хлористым изопропилом, хлористым изобутилом, третичным хлористым бутилом и соответствующими спиртами приводит к смеси изомеров так же, как и в случае обычных катализаторов Фриделя — Крафтса¹⁴¹.

Полимеризация триметилвинилсилана смесью четыреххлористого титана и триэтилалюминия дает после экстракции толуолом незначительное количество полимера с т. пл. 340°¹⁴². Несколько большие выходы были получены из аллилтриметилсилана и 3-бутенилтриметилсилана. Это кристаллические полимеры, плавящиеся при 258 и 206° соответственно. Натта¹⁴³ использовал α -, β - и γ -формы треххлористого титана. β -форма дает 1,4-*цис*-полимеры с диолефинами, в то время как α - и γ -формы дают *транс*-полимеры.

Используя катализатор Циглера, Лал¹⁴⁴ успешно заподимеризовал изобутилвиниловый эфир в продукты высокого молекулярного веса. Аллилвиниловый эфир дал растворимый полимер с низким молекулярным весом, ИК спектр которого указывал на то, что полимеризация прошла за счет винильных, но не аллильных групп. Натта, Мадзанте, Лонджи и Бернардини¹⁴⁵ получили изотактические полимеры аллилсилана и аллилтриметилсилана, применяя $(\text{TiCl}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$. Некоторые из высококристаллических фракций плавилась между 350 и 360°.

III. Алкокси- и арилоксипроизводные титана

Так как четыреххлористый титан по существу является хлорангидридом кислоты, то нельзя считать неожиданным, что он реагирует с водой, спиртами и т. д.

Разуваев, Бобинова и Этлис¹⁴⁶ получили треххлористые изопропоксититан, изобутоксититан и втор.-бутоксититан взаимодействием соответствующих спиртов с четыреххлористым титаном с выходами 75,

56 и 43% соответственно. Четыреххлористый титан реагирует с изопропиловым эфиром, давая треххлористый изопропоксититан²⁵.

Относительно соединений типа $ROTiCl_3$ Разуваев, Бобинова и Этлис¹⁴⁷ показали, что если радикал является вторичным или третичным, то распад этих соединений происходит мгновенно даже при низкой температуре с образованием хлористого водорода, олефинов, хлористых алкилов и полимерных оксидов титана. Последние являются хорошими катализаторами полимеризации. Были описаны также треххлористые изопропоксититан, вторичный бутоксититан, циклогексилроксититан, этоксититан, изобутоксититан и пропоксититан. Треххлористый феноксититан получен действием фенола на четыреххлористый титан¹⁴⁸.

При взаимодействии четыреххлористого титана с ацетилацетоном образуется треххлористый ацетилацетонититан¹⁴⁹.

Минами и Исино¹⁵⁰ сообщили об образовании и выделении треххлористого бутоксититана, двуххлористого дибутоксититана и хлористого трибутоксититана в результате действия бутилового спирта на четыреххлористый титан в различных молярных соотношениях. Были вычислены теплоты парообразования полученных веществ.

Функ, Шлегель и Циммерман¹⁵¹ при взаимодействии четыреххлористого титана с *o*-хлорфенолом, получили двуххлористый *бис*-(*o*-хлорфенокси)титан в виде темно-красных пластинок, легко гидролизующихся и разлагающихся вблизи температуры точки плавления. С избытком фенола образуется $Ti(OC_6H_4Cl-o)_4$, который может быть также получен действием *o*-хлорфенола на первый продукт. Эта реакция, по-видимому, обратима, так как *тетракис*-(*o*-хлорфенокси)титан превращается в четыреххлористый титан при действии сухого хлористого водорода в растворе четыреххлористого углерода. Имеет место обмен радикалами между хлоридом и орто-эфиром с образованием $(o-ClC_6H_4O)_2TiCl_2$. При применении мета-изомера было выделено двойное соединение $(m-ClC_6H_4O)_2TiCl(m-ClC_6H_4OH)$, в то время как пара-соединение давало $[Ti(OC_6H_4Cl-p)_4]$ $(p-ClC_6H_4OH) - (C_6H_{12})$. Из бензольного раствора были выделены следующие соединения: $[(o-CH_3C_6H_4O)_2TiCl_2] \cdot (o-CH_3C_6H_4OH)$; $[(m-CH_3C_6H_4O)TiCl_3](m-CH_3C_6H_4OH)_{0,5}$; $[(p-CH_3C_6H_4O)_2TiCl_2](p-CH_3C_6H_4OH)_2$; $[1,3,5-C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)OTiCl_3]$; $1,3,5-C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)OH$.

В бензоле пирокатехин реагирует с четыреххлористым титаном, давая с 90%-ным выходом продукт, которому приписано строение $H_2[Ti(O_2C_6H_4)_3]$. Были описаны диаммониевые, динатриевые, бариевые, магниевые, цинковые, никелевые, дигуанидиновые, дипиридиновые, дипиперидиновые и дианилиновые соли этой кислоты. Свободные двухосновные кислоты при 170—180° выделяли пирокатехин, давая $Ti(O_2C_6H_4)_2$. Взаимодействие четыреххлористого титана с резорцином не привело к индивидуальному продукту. Гидрохинон восстанавливает четыреххлористый титан до треххлористого титана, а сам окисляется в хинон.

Герман¹⁵² сообщил о получении кристаллического соединения, содержащего триизопропоксифенилтитан, изопропоксилитий, бромистый литий и диэтиловый эфир.

Двуххлористый дибутоксититан был получен Лоу¹⁵² при действии бутилового спирта на четыреххлористый титан. Брэдли, Ханкок и Уордло³⁵ этим же методом получили двуххлористые диэтоксититан и дибутоксититан. Теми же авторами были выделены треххлористый этоксититан, хлористый триизоамилоксититан и треххлористый бутоксититан. Метилортотитанат реагировал с четыреххлористым титаном, давая треххлористый метоксититан.

Несмеянов, Брайшна и Фрейдлина^{153, 154} сообщили о получении аналогичным путем хлористого трибутоксититана при нагревании гексабутоксидхлортрититаноксида с хлористым тригексоксититаном. Диспропорционирование при нагревании смеси этилортотитаната и четырехбромистого титана дало смесь двубромистого диэтоксититана и трехбромистого этоксититана. Исино, Минами и Асада¹⁵⁵ провели реакцию хлористого ацетила с амилортотитанатом с образованием хлористого триамлоксититана, двухлористого диамлоксититана и двойного соединения, состоящего из треххлористого амлоксититана и амлового спирта в молярном отношении 1:1.

Хлористоводородная кислота реагирует с этилортотитанатом и с изопропилортотитанатом, давая двухлористый диэтоксититан и двухлористый диизопропоксититан¹⁵⁶.

Несмеянов, Брайшна и Фрейдлина¹⁵⁷ нашли, что двухлористый дипропоксититан, полученный из спирта и четыреххлористого титана, может быть легко перегнан, однако продукт, полученный из хлористого ацетила и $Ti(OR)_4$, может быть выделен только в виде двойной соли с пиперидином, кристаллизующейся из смеси петролейного эфира с бензолом и весьма гигроскопичной. Эта работа вытекает из прежнего сообщения этих же авторов¹⁵⁸, в котором сообщалось, что хлористый триэтоксититан и пиперидин дают продукт присоединения 1:1; он может быть также получен при взаимодействии этилортотитаната с четыреххлористым титаном.

Аналогичные реакции были описаны для хлористого трипропоксититана, пропилоортотитаната, бутилоортотитаната, хлористого трибутоксититана и аллилортотитаната с образованием следующих соединений: $(C_2H_5O)_3TiCl(C_5H_{11}N)$; $(C_3H_7O)_2TiCl_2(C_5H_{11}N)$; $(C_2H_5O)_2TiCl_2(C_4H_{11}N)$; $(C_4H_9OTiCl_3)(C_5H_{11}N)$; $(C_3H_7O)_3TiCl(C_5H_{11}N)$; $(C_3H_7OTiCl_3)(C_5H_{11}N)$; $(C_4H_9O)_2TiCl_2(C_5H_{11}N)$; $(CH_2=CHCH_2OTiCl_3)(C_5H_{11}N)$.

Эти же авторы^{153, 154} сообщили об образовании $[(C_2H_5O)_2TiBr_2] \cdot (C_6H_5N)$ и $(C_2H_5OTiBr_3)(C_5H_5N)$.

Применяя в синтезах хлористый ацетил, Исино, Минами и Асада¹⁵⁵ выделили $(C_5H_{11}OTiCl_3)(C_5H_{11}OH)$.

Хлористый ацетил реагирует с тетраэтилтитанатом с образованием хлористого триэтоксититана¹⁵⁹. Когда применялся хлористый бензоил, выход был значительно меньше. Аналогичным образом были получены хлористые трипропоксититан, трибутоксититан, триизобутоксититан, триамлоксититан и тригексоксититан. Как правило, эти соединения легко подвергаются гидролизу. Было найдено, что четыреххлористый титан реагирует с пропиловым спиртом в условиях, исключающих влагу, с образованием двухлористого дипропоксититана, а с бутиловым спиртом — с образованием двухлористого дибутоксититана. Было найдено, что хлористый ацетил реагирует с хлористым трипропоксититаном, давая соответствующие дихлориды, однако с небольшими выходами. Было также получено двойное соединение $[(C_2H_5O)_2TiCl_2] \cdot (C_3H_7OH)$.

Дженингс, Уордло и Уэй¹⁶⁰ синтезировали хлористый триэтоксититан действием хлористого ацетила на тетраэтилтитанат, что привело также к образованию двухлористого диэтоксититана, и непосредственно действием этилового спирта на четыреххлористый титан или двухлористый диизобутоксититан.

Нолина, Фрейдлина и Несмеянов¹⁶¹ действием спиртов с $C > 2$ на хлористый триэтоксититан получили следующие соединения: хлористый три(трет.-амлокси)титан, хлористый три(β-хлорэтокси)титан, хлористый трибутоксититан, хлористый триизобутоксититан, хлористый тригексоксититан и хлористый три(β-этоксиэтокси)титан.

Брэдли, Гэз и Уордло¹⁶²⁻¹⁶⁴ при изучении гидролиза алкилортотитанатов сделали вывод, что шестивалентный титан является безусловно промежуточным в образовании соединений, содержащих титаноксано-вые связи $Ti-O-Ti$, которые являются конечными продуктами. В водном спирте степень полимеризации была незначительна.

Хлористый триэтоксититан может быть получен действием солянокислого пиридина на этилортотитанат¹⁶⁵, а хлористый трипропоксититан — на пропилортотитанат¹⁶⁶. Хлорирование бутилортотитаната дает двуххлористый дибутоксититан¹⁶⁶. Так же могут быть получены двуххлористый диэтоксититан и дибромистый дипропоксититан. Действие брома дает дибромистый диэтоксититан, дипропоксититан и дибутоксититан.

Несмеянов, Фрейдлина и Ногина¹⁶⁶ получили $ROTiCl_3$ при действии спирта на четыреххлористый титан, где R=этил, пропил, изобутил, изоамил, гексил и β -метоксиэтил.

Андреевым и Никольским¹⁶⁷ подробно было описано получение этилортотитаната с хорошими выходами при взаимодействии спирта и четыреххлористого титана с натрием или при пропускании через систему газообразного аммиака.

Каллинан, Шард, Прайс и Миллуорд¹⁶⁸ сообщили о невозможности использовать этот метод¹⁶⁷ даже при применении алкоголята натрия для получения продуктов с третичными радикалами, которые можно получить, используя смесь бензола и пиридина с последующей обработкой аммиаком. Этим способом авторы¹⁶⁸ получили $Ti(OR)_4$, где R=этил, пропил, бутил, изобутил, третичный бутил, амил, гексил и аллил.

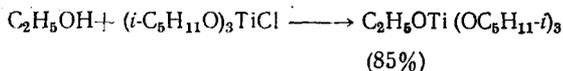
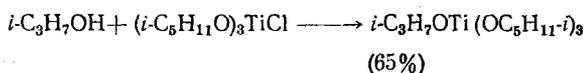
Дженнингс, Уордло и Уэй¹⁶⁰ получили аналогичные и идентичные соединения, в которых R=метил и этил, действием четыреххлористого титана на алкогольат натрия. Этой же реакцией, используя аммиак как акцептор протона, Герман¹⁶⁹ получил $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti\{OCH(CH_3) \cdot CH_2CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9\}_4$ и $Ti\{OCH_2CH[CH(CH_3)CH_2C_4H_9-трет.]\} \cdot CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2C_4H_9-трет.\}_4$.

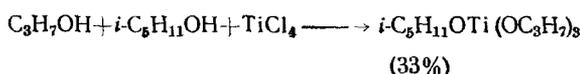
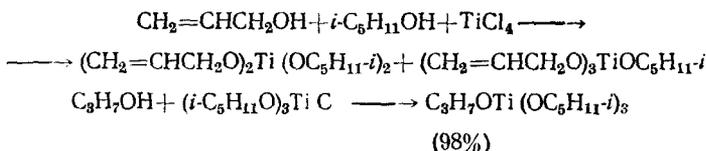
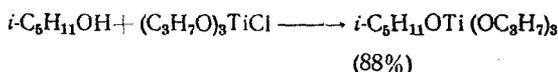
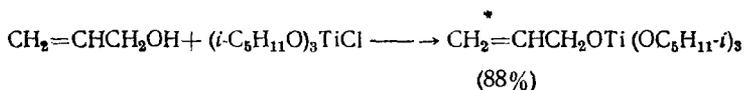
Брэдли, Ханкок и Уордло³⁵ получили продукты присоединения формулы $Ti(OR)_4$, где R=этил, изопропил, бутил и третичный амил³⁵. Метилловый спирт реагирует с изопропилортотитанатом с образованием метилортотитаната³⁵.

В патенте, полученном Хиллом¹⁷⁰, рассматривается получение ортоэфиров титана при обычном действии спирта на четыреххлористый титан, но с большими выходами, чем обычно, при добавлении к реакционной смеси сплава натрия с кальцием. Были использованы изопропиловый и втор.-бутиловый спирты (см. также¹⁷¹).

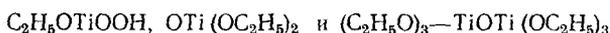
Герман¹⁷² получил (2-этилбутил)ортотитанат при взаимодействии 2-этилбутанола с четыреххлористым титаном. Система охлаждалась льдом, а хлористый водород удалялся из смеси продуванием воздуха. Аналогичные реакции привели к образованию бутил- и октадецилтитанатов. В других реакциях для получения изопропилортотитаната и октилортотитаната были использованы различные акцепторы протонов, такие, как диметилформамид, аммиак и нитрилы адипиновой, иминодипропионовой и оксидипропионовой кислот.

Несмеянов и Ногина¹⁷³ описали следующие реакции, проведенные в присутствии аммиака и третичных аминов:





Бишофф и Адкинс¹⁷⁴ получили несколько алкилортотитанатов и нашли, что метиловый спирт реагирует с алкилортотитанатами с образованием метилортотитаната. Исходя из этилортотитаната, авторы выделили три побочных продукта, а именно:

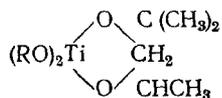


Мейервейн и Берсин¹⁷¹ получили этилортотитанат. В патентах^{175, 176} описано применение аммиака в качестве акцептора протона. Плец¹⁷⁷ сообщил о неспособности хлористого триэтоксититана и двуххлористого диэтоксититана образовать алкилтитановые соединения с алкилгалогенидом и аклиллитием. Мейервейн, Брокк, Киршник, Ленц и Мидж¹⁷⁸ применили этилортотитанат для восстановления альдегидов в спирты, в то время как Мак-Коркуодэл и Адкинс¹⁷⁹ получили триэтоксититан при действии натрия на этилортотитанат.

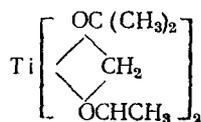
В 1940 г. Неллес¹⁸⁰ описал получение ортотитанатов. Было найдено, что четыреххлористый титан легко реагирует с этиловым, бутиловым спиртами и фенолом в присутствии аммиака. В случае фенола вместо аммиака может быть взят бутиламин или анилин. Легко вступает в реакцию и фенилпропилкарбинол. Тетрафенилортотитанат был также получен при нагревании тетраэтилортотитаната с фенолом.

Каллинан, Шард, Прайс, Миллуорд и Ланглуа¹⁸¹ получили тетраэтил-, тетрааллил-, тетрапропил-, тетрабутил-, тетраизобутил-, тетра(*трет.*бутил)-, тетраамил-, тетрагексил- и тетраизооктилтитанаты действием соответствующих спиртов на алкилортотитанат, а также на четыреххлористый титан.

Ямамото и Камбара¹⁸² провели реакции 2-метил-2,4-пентандиола с тетраэтил-, тетрапропил-, тетрабутил- и тетраамилтитанатами и получили соединения типа



Эти продукты могут при дальнейшем нагревании присоединять вторую молекулу диола

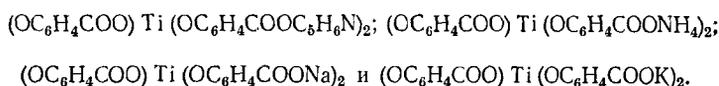


и третью, давая клешнеобразное соединение, в котором три диольных радикала присоединены к титану, причем две связи являются координационными.

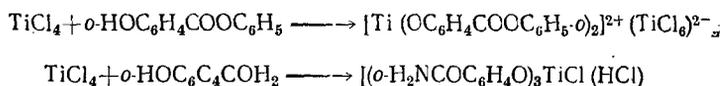
Розенхейм и Зорге¹⁸³ осуществили реакцию



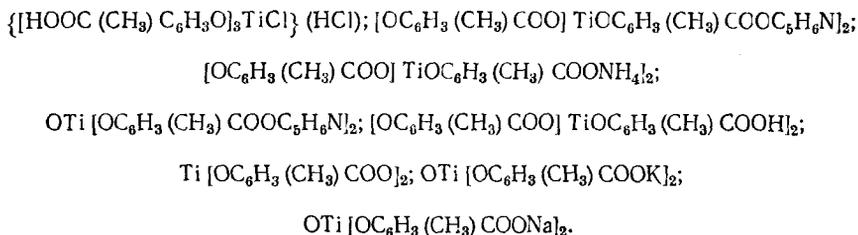
Полученный продукт реагирует с основаниями, давая



Двуокись углерода, пропущенная через хлоргидраты вышеописанных двойных соединений, дает $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$; последний с соответствующими основаниями дает $\text{OTi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_5\text{H}_6\text{N})_2$, $\text{OTi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4)_2$ и $\text{OTi}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Hg}$. Кроме того, были проведены следующие реакции:



Аналогичным образом получены нижеперечисленные соединения:



Розенхейм, Райбманн и Шендель¹⁸⁴ получили из пирокатехина $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{ONH}_4)_2(\text{ОН})$.

Герман¹⁸⁵ описал получение тетра(2-метилбутил)-, тетрабутил-, тетраизопропил- и тетраоктилтитанатов действием соответствующих спиртов на четыреххлористый титан. Хлористый водород удаляли пропуском инертного газа или он поглощался аммиаком.

Изопропилортотитанат реагирует с бутилацетатом, давая бутилортотитанат^{186, 187} и дибутилдиизопропилортотитанат. Аналогичным образом изопропилортотитанат реагирует с *о*-метоксифенилацетатом и фенилбензоатом, давая соответственно *о*-метилфенилортотитанат и фенилортотитанат. Кроме того, Мехротра¹⁸⁸ описал взаимодействие алкилортотитаната с эфиром карбоновой кислоты, приводящее к переэтерификации алкильных групп. При применении во всех случаях соответствующих ацетатов тетраэтилтитанат был превращен в тетрапропильный и тетрабутильный гомологи, а тетрапропилтитанат в тетрабутильное, тетра(втор.-бутильное) и тетра(трет.-бутильное) соединения. Выходы лежат между 90 и 94%.

Описано получение тетрабутилтитаната, тетракис-(5-этил-2-нонил)-титаната и тетракис-[2-(1,3,3-триметилбутил)-5,7,7-триметилоктил]титаната действием соответствующих спиртов на четыреххлористый титан¹⁸⁹.

Ортоэфиры титановой кислоты получают в промышленном масштабе действием этанола (выход 95%), 2-этилгексанола (выход 80%), фенола (выход 80%) и многих других спиртов на TiS_2 ¹⁹⁰. Эти эфиры применяют в качестве протрав и водоотталкивающих средств для текстильных изделий.

Смешанные ортоэфиры были получены Гошем и др.¹⁹¹ при применении алкоголятов натрия. Авторы получили трипропилбутилтитанат, трибутилпропилтитанат, дибутилметилпропилтитанат и изопропилтрипропилтитанат.

Действие ацетальдегида на изопропилортотитанат приводит к образованию диизопропилдивинилтитаната¹⁹². Фенилацетальдегид при аналогичной обработке дает стирлортотитанат, а гентальдегид — *тетра*-кис-(β -амилавинил)титанат. При нагревании аналогичного продукта, полученного из окиси мезитила, образовались полимеры. Реакцию этого же типа претерпевают и некоторые другие кетоны при взаимодействии с алкилортотитанами.

Йосино, Кадзима, Охи, Сампи и Сей¹⁹³ сообщили о том, что бутилортотитанат реагирует с фенилацетатом, давая фенилортотитанат. Аналогичным образом эти же авторы из тетрабутилтитаната получили *тетра*(*o*-толил), *тетра*(*p*-толил), *тетра*(*o*-хлорфенил), *тетра*(*p*-хлорфенил), *тетра*(*o*-нитрофенил) и *тетра*(*p*-нитрофенил)титанаты. В патенте¹⁹⁴ указано, что горючесть топлива увеличивается при добавке 0,1% двухлористого дициклопентадиенилтитана или хлористого дибутоксициклопентадиенилтитана¹⁹⁴.

Коглан, Смит, Кац, Ходжсон и Кроу¹⁹⁵ сообщили о том, что тетраэтил-, тетрапропил- и тетрабутилтитанаты ассоциированы в бензольном растворе (так же как и хлористый триэтоксититан) в димеры и тримеры. Это становится возможным благодаря увеличению ковалентности атома титана.

Брэдди, Мехротра и Уордло¹⁹⁶ получили ряд алкоксильных производных титана, главным образом с целью определить — имеет ли место молекулярная ассоциация. На основании эбулиоскопических измерений было сделано следующее заключение: *тетра*(третичнобутил)-, *тетра*(третичноамил)-, *тетра*(3-метиламил)- и *тетра*(1,1-диметилбутил)ортотитанаты мономерны. Энтропия парообразования показала незначительное изменение при изменении величины молекулы, однако точки кипения и скрытые теплоты парообразования при этом возросли. Считают, что вообще стерические эффекты оказывают значительное влияние на физические свойства тетраизопропил-, *тетра*(диэтилметил)-, *тетра*(дипропилметил)-, *тетра*(ди-1-метилбутил)-, *тетра*(1,2-диметилпропил)-, *тетра*(диизопропилметил)-, *тетра*(дибутилметил)-, *тетра*(вторичнобутил)- и *тетра*(1-метилгептил)титанатов.

Брэдди, Мехротра, Суэнуйк и Уордло¹⁹⁷ изучали ассоциацию тетраэтил-, тетрапропил-, тетрабутил-, тетраамил-, тетрагексил-, тетрагептил- и тетраоктилтитанатов и установили, что степень ассоциации практически не зависит от длины цепи. Энтропия парообразования, однако, с удлинением цепи увеличивается.

Брэдди, Сириша и Уордло¹⁹⁸ получили следующие соединения: $\{Ti[OC(CH_3)_2CCl_3]_4\}(C_5H_5N)$; $\{ClTi[OC(CH_3)_2CCl_3]_3\}(CH_3COCH_3)$; $\{C_2H_5OTi[OC(CH_3)_2CCl_3]_3\}(CH_3COCH_3)$; $\{i-C_3H_7OTi[OC(CH_3)_2CCl_3]_3\} \cdot (CH_3COCH_3)$; $[Ti(OCCH_2CCl_3)_4](CH_3COCH_3)$.

Бойд¹⁹⁹ получил бутилортотитанат и этилортотитанат действием соответствующего спирта на четыреххлористый титан. Было показано, что первый из них может гидролизиться до гексабуксидтитанокса-

на и затем реагировать со стеариновой кислотой с замещением нескольких буюксильных групп.

Несмеянов, Ногина и Фрейдлина²⁰⁰ восстановили пропилортотитанат до трипропоксититана действием металлического калия в пропиловом спирте. Бутилортотитанат претерпевает ту же реакцию. Оба продукта могут быть окислены кислородом воздуха до диалкоксититаноксидов.

Арбузов и Исаева²⁰¹ действием соответствующего спирта на этилортотитанат получили тетрабутил-, тетрагексил-, тетраоктил- и тетранонититанаты. Несмеянов, Фрейдлина и Ногина¹⁶⁶ аналогичным образом получили (β -хлорэтил), (β -метоксиэтил) и (β -этоксиэтил)-ортотитанаты из этилортотитаната и бензилортотитанат — из бутилортотитаната.

Спиир²⁰² получил *трет.*-бутилортотитанат действием *трет.*-бутилового спирта на этилортотитанат. Аналогично тетраэтил-, тетрабутил- и тетраизоамилтитанаты были получены Крайтцером, Таггардом и Уинтером²⁰³. В присутствии аммиака были получены тетраэтил-, тетрабутил-, тетрафенил- и тетра(1-фенилбутил)титанаты²⁰⁴.

Ватанабэ, Сиодзава и Янокура²⁰⁵ получили 30 органических ортотитанатов, сообщив, что эфиры вторичных спиртов гидролизуются быстрее, чем эфиры первичных. Такатани²⁰⁶ получил тетрапропил-, тетраизопропил-, тетра(втор.-бутил) и тетрабутилтитанаты при действии соответствующих спиртов на тетраэтилтитанат.

Иде²⁰⁷ описал получение новых органических ортотитанатов действием резорцина и пирокатехина на тетраалкилтитанаты. Аналогичным образом при взаимодействии этилортотитаната с эфирами в уксусной кислоте были получены тетрафенил-, тетра(о-нитрофенил)-, тетрааллил- и тетрабутилтитанаты²⁰⁸.

Хлористый триэтоксититан и этилортотитанат были получены действием этилового спирта на четыреххлористый титан в присутствии пиридина^{165, 209}. Аналогично были получены тетрааллил-, тетраэтил-, тетрабутил- и тетрациклогексилтитанаты (при применении аммиака)¹⁶⁵.

Спиир²⁰² сообщил о получении тетра(втор.-бутил)-, тетраэтил-, тетрапропил-, тетрабутил-, тетраизобутил- и тетраоктилтитанатов при действии чистых спиртов на четыреххлористый титан.

Бистан и Гёмери²¹² изучили относительные скорости гидролиза $(RO)_4Ti$, где R=бутил, гептил, цетил, бензил, фенил и *m*-толил. Устойчивость в отношении гидролиза изменяется так же, как длина алифатической цепи; значительно большая устойчивость была обнаружена у соединений, содержащих ароматические радикалы. Гидролиз тетранеопентилтитаната дает неопентиловый спирт²¹³. Это привело авторов к выводу, что гидролиз протекает «в направлении координационных осей титана с последующим расщеплением связи TiO». По-видимому, расщепление углерод-кислородной связи может привести путем перегруппировки к образованию изоамилового спирта.

Брэдли и Суэнуик²¹⁴ изучили давление пара *тетра*(третичнобутил)титаната и *тетра*(третичноамил)титаната между 0,05 и 50 мм.

ИК спектры алкилортотитанатов и продуктов их гидролиза опубликовали Такатани, Йосимото и Масука²¹⁵. Кригсма и Лихт²¹⁶ сняли ИК, а также раман-спектры тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил-, тетраизопропил- и тетрабутилтитанатов, а также и *тетракис*-(триметилсил)титаната. Добавление бутилортотитаната к некоторым масляным краскам описано в патенте²¹⁷. Дипольные моменты хлористого триэтоксититана, треххлористого феноксититана, этилортотитаната, пропилортотитаната и бутилортотитаната были определены Кроуе и Коглэном²¹⁸ и Коглэном, Кацем и Ходжсоном²¹⁹.

Такатани²⁰⁶ установил величины рефракций для титан-кислородной связи и их применение к некоторым алкилортотитанатам. Данная их величина равна 4,08. Молекулярные рефракции тетрапропил-, тетраизопропил-, тетра(вторичнобутил)-, тетра(третичнобутил)-, тетраамил-, тетра(третичноамил), тетрациклогексил и тетрагептилтитанатов были вычислены при помощи этой величины и совпали с экспериментальными данными.

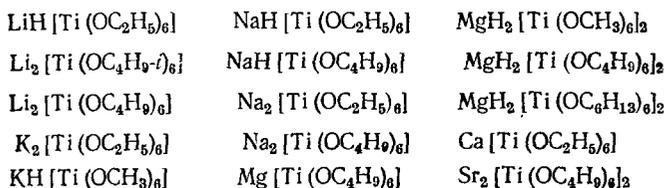
Исино и Минами²²⁰ изучили гидролиз бутилортотитаната. Франклин²²¹ определил дипольные моменты этилортотитаната, хлористого триэтоксититана и треххлористого феноксититана. Такатани, Йосимото и Масука²¹⁵ изучили ИК спектры алкилортотитанатов.

Ацетилацетон реагирует с охлажденным изопропилортотитанатом в гептане, давая $(i-C_3H_7O)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$ ²²² и полимер $[OTi(C_5H_7O_2)_2]_x$. В аналогичных условиях вступал в реакцию метилортотитанат, однако этот эксперимент не убедителен. Тетрабутил-, тетра(вторичнобутил)-, тетракис-(2-этилбутил)- и тетракис-(2-этилгексил)титанаты образовали соединения с общей формулой $(RO)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$. Тетраацетилэтан реагировал с бутилортотитанатом, давая продукты общей формулы $C_{12}H_{17-18}TiO_6$ и $C_{12}H_{17}TiO_{4,5}$. Тетраацетилэтан реагировал с $(i-C_3H_7O)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$, образуя $C_{16}H_{26}TiO_6$ и $C_{11}H_{17-18}TiO_{6,4}$ (см. также работу Брида²²³).

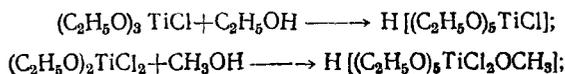
Рид, Биш и Бреннер²²⁴ изучили электролиз неводных растворов соединений титана.

Ортотитанаты с хлором в алкильном радикале могут быть получены действием соединения, содержащего связь Ti—Cl на окись этилена или ее производные²²⁵. Этим путем были получены $Ti(OCH_2CH_2Cl)_4$, $Ti(OCH_2CHClCH_3)_4$ и $Ti(OCH_2CHClC_2H_5)_4$. Положение атома хлора в последних двух продуктах не определено. Пехукас²²⁶ тем же способом получил $Cl_3TiOCH_2CH_2Cl$. Этот продукт реагирует далее с окисью винилэтилена, давая $CH_2=CHCHClCH_2OTiCl_2(OCH_2CH_2Cl)$, а при 5° это соединение, взаимодействуя с двуокисью бутадиена-1,3 и первым продуктом, образует твердую смолу. Эфир, содержащий винильную группу, при действии перекисного катализатора может быть сополимеризован с другими винильными мономерами.

Исино и Минами²²⁰ провели реакцию этилортотитаната с этилацетоацетатом с образованием $CH_3COCH(COOC_2H_5)Ti(OC_2H_5)_3$ и $[CH_3COCH(COOC_2H_5)]_2 \cdot Ti(OC_2H_5)_2$ и с возможным образованием также три- и тетразамещенных соединений. Возможно также, что первые два продукта существуют в виде хелатов енольной формы этилацетоацетата, что подтверждается данными УФ и ИК спектров. Два патента^{227,228} сообщают о получении из ортотитановых эфиров, спиртов и алкоксидов металлов ряда соединений:

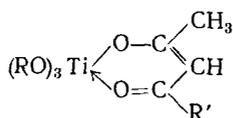


Эти соединения применяются как катализаторы при конденсации эфиров дикарбоновых кислот и полиоксисоединений. Дженнингс, Уордло и Уэй¹⁶¹ осуществили следующие реакции:

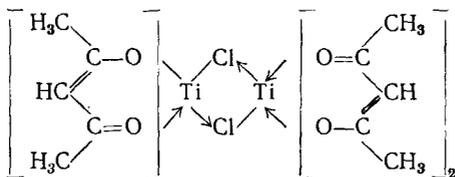


спирте, этиленгликоле, октаметиленгликоле или тетраметиленгликоле образует соединения с соотношением титана к гликолю 2 : 3, возможно даже 4 : 6 и с очевидным предпочтением соотношения 2 : 2, 2 : 4 и 3 : 6. С этилацетоацетатом ортотитанат образует двойные соединения в соотношении 1 : 1 и 1 : 2. Авторы предполагают, что в этих двойных соединениях титан образует координационные связи.

При взаимодействии эквимолекулярных частей ацетилацетона или этилацетоацетата с алкилортотитанатом получено пентакоординационное соединение ²³³:

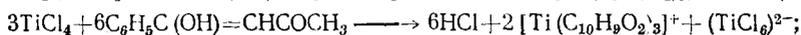
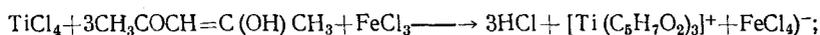
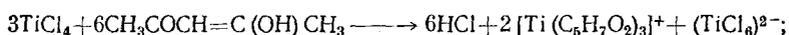


где R=C₂H₅, C₃H₇ или C₄H₉; R'=CH₃ или C₂H₅O, а с двумя эквивалентами дикетона получены гексакоординационные продукты. Эти соединения мономерны в бензоле. Гидролиз диалкоксититан-бис-ацетилацетоната дает «новый тип титанового комплекса» {OTi [CH (COCH₃)₂]₂}₂. Треххлористый титан реагирует с ацетилацетоном, образуя соединение с молекулярным весом 490—540 ²³⁴, которому придается следующая структура:



Минами, Талано и Исино ²³⁵ сообщили о том, что этилортотитанат реагирует с этилацетоацетатом с образованием соединений: (C₂H₅O)₃·TiCH (COCH₃)COOC₂H₅ и (C₂H₅O)₂Ti [CH (COCH₃)—COOC₂H₅]₂.

Дилти ²³⁶ сообщил о следующих интересных синтезах:



Считают, что эти дикетоны енолизируются и что полученные соединения содержат шестикоординационный титан.

Бис-(ацетилацетонат)титандихлорид образуется при действии четыреххлористого титана на ацетилацетон; в кипящем бензоле он мономерен ²³⁷. В изопропиловом спирте атомы хлора замещаются изопропоксильными группами. С хлорным железом образуется двойное соединение (TiCl₄) [Fe(C₅H₇O₂)₂].

Чакраварти ²³⁸ сообщил о синтезе соединения Ti(C₅H₇O₂)₃, образующегося при действии треххлористого титана на ацетилацетон в присутствии сухого аммиака в бензольном растворе.

Формулы, приведенные выше, подтверждаются работой Брэдли, Ханкока и Уордло ³⁵, которые получили (C₂H₅OTiCl₃)(CH₃COOC₂H₅) и (i-C₃H₇OTiCl₃)(CH₃COOC₂H₅). Эти соединения могут перегоняться без разложения или диспропорционирования, что говорит о прочности координационных связей (см. также работу Бурна, Пери и Уэйгеля ²³⁹).

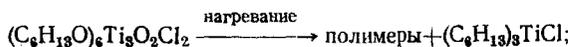
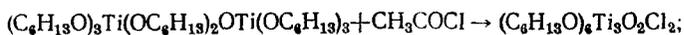
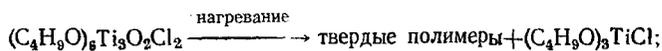
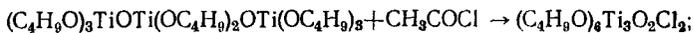
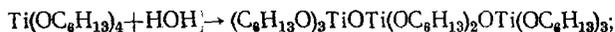
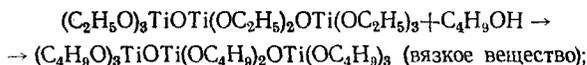
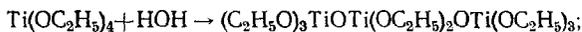
IV. Алкокси- и арилоксипроизводные титана высокого молекулярного веса и титансодержащие полимеры

Лоу¹⁵² описал взаимодействие двухлористого дибутоксититана, 2-этил-1,3-гександиола и пиридина с образованием очень вязких, клейких продуктов, нерастворимых в воде, но растворимых в этиловом спирте и углеводородах; применялись синтетические нафтеновые катализаторы и другие гликоли.

Несмеянов, Брайнина и Фрейдлина²⁴⁰ провели гидролиз этилортотитаната в водном этиловом спирте и получили октаэтокситрититаноксид с 70—75% выходом. Это соединение очень легко претерпевает дальнейший гидролиз и мономерно только в очень разбавленном бензольном растворе. При нагревании в вакууме оно полимеризуется дальше до вещества с молекулярным весом 750—770, вероятно «пентамерного». В других условиях получено «октамерное вещество» и аморфный полимер, плавящийся при 185—190°.

Двухлористый дибутоксититан реагирует с водным бутиловым спиртом в толуоле ниже 10°, давая бледно-желтый жидкий полимер. Через систему пропускают газообразный аммиак²⁴¹. Этот полимер перегоняется без разложения. В этом случае также применяют двухлористый диэтоксититан и двухлористый дистеароксититан, а хлористый трибутоксититан может быть использован для отрыва цепей. В качестве акцептора протона пригоден диэтиламин.

Несмеянов, Брайнина и Фрейдлина^{153, 154} описали следующие реакции:



При взаимодействии четыреххлористого титана с гликолем образуются смолы²⁴². При гидролизе мономеров TiOM образуются полимерные соединения титана, где М — металл²⁴³.

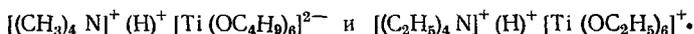
Бутилортотитанат в растворе бутилового спирта может гидролизироваться при добавлении воды при 30° до полититаната с вязкостью от 5 до 25 сантипуаз²⁴⁴. Тетрафенил- и тетра(2-этилгексил)ортотитанаты гидролизуются так же.

В японском патенте²⁴⁵ описано получение лаков из $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ и $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Пластиковые волокна образуются из октилортотитаната и кокосового масла или «Syntex 120»¹⁸⁶. Там же сообщается, что изопротилортотитанат гидролизует до гексаизопропоксидтитаноксидана, который, в свою очередь, реагирует с бензилацетатом, образуя 1,2-ди-

бензилокситетраизопропокситетратитаноксан. Андрианов и Жданов²⁴⁶ получили полимерные вещества при гидролизе *тетракис*-(триметилсилил)ортотитаната и *тетракис*-(триэтилсилил)ортотитаната.

Тетраоксидецил-, тетрадодецил- и тетрабутилтитанаты применяют для придания водонепроницаемости тканям, вероятно, благодаря их способности к гидролизу^{247, 248}. Применяли также и бутилортотитанат, окись титана, тетра(*p*-толил)титанат.

Эфиры ортотитановой кислоты применяют как катализаторы полимеризации¹³⁰. Так, тетрабутил-, тетраэтил-, тетрапропил- и тетраамилтитанаты катализируют полимеризацию таких соединений, как дибутил-, *p,p'*-сульфонилдипбензоат наравне с девятнадцатью другими перечисленными веществами. В числе прочих соединений титана катализаторами аналогичного типа являются



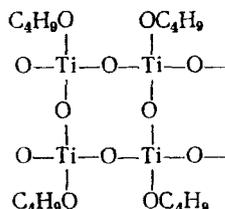
Натуральные и искусственные волокна, включая стеклянное волокно, покрывались окисью титана в результате обработки алкилортотитанатами или эфирами органических кислот, вероятно, благодаря медленному гидролизу²⁴⁹. Сидлоу²⁵⁰ подробно описал применение ортотитанатов в производстве красок.

Частичный гидролиз $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i)_4$ и $\text{Ti}[(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ в кислом растворе дает вещества, легко переходящие в гели^{251, 252}.

Этилортотитанат был рекомендован в качестве ингредиента для придания водонепроницаемости бумаге²⁵³. При добавлении ортотитанатов к окисленным глицеридам получались желатинированные составы²⁵⁴.

Для ускорения сушки масел (после окисления) добавляют от 0,1 до 0,5 части алкилортотитанатов²⁵⁵. Обработка, приводящая к образованию клешнеобразного соединения титана, делает хлопок и вискозу невоспламеняемыми²⁵⁶.

Минами, Акияма и Исино²⁵⁷ гидролизовали бутилортотитанат водным бутиловым спиртом и получили полибутилтитанаты, которые были жидкими при отношении воды к титану 0,5, желатинообразными при отношении 1,0 и твердыми при отношении 1,5. Авторы нашли также²⁵⁸, что вязкость получающегося продукта повышается с увеличением соотношения воды к титану. Позднее Минами и Исино²⁵⁹ доказали образование циклического тетрамера:



Такатани, Иосимото и Масука²¹⁵ изучили ИК спектры комплексных полититанатов.

Спир и Кармоди²⁶⁰ сообщили о синтезе водонепроницаемых агентов, полученных путем гидролиза алкилортотитанатов и применяемых для пропитки хлопка, шерсти, древесины и замшевой кожи. Такие спирты, как 2-этил-1,3-диоксигексан, 1,3-диокси-2-метилпентан и 2-бутил-1,3-диоксидбутан перетерифицируют некоторые алкилортотитанаты. Полученные ортотитанаты затем гидролизуются, переходя в полимеры²⁶¹. Полимерные титановые эфиры получают также при дей-

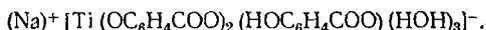
ствии органических кислот на некоторые полимерные ортотитанаты²⁶². Иде²⁶³ запатентовал способ получения титанорганических смол путем обработки четыреххлористого титана гликолями при температурах ниже 10° и при молярном соотношении 1:1. Были получены желатинообразные продукты, растворы которых в этиловом спирте пригодны в качестве клея для стекла, дерева и полистирола.

Из трипропоксититана и винилацетата также были получены полимеры²⁶⁴. Частичный гидролиз бутилортотитаната дает бутоксититановые полимеры с высоким молекулярным весом²⁶⁵. Некоторые бут-оксильные группы могут быть замещены циннамоильными, а полученная смола сополимеризуется со стиролом и перекисью бензоила. Тетра-β-аминоэтилтитанат при обработке сорбитом или другим аналогичным реагентом дает продукты с высоким молекулярным весом²⁶⁶. TiCl₄ реагирует с триацетиллевоглюкозаном с образованием 1-хлорпроизводного²⁶⁷.

V. Титановые соли органических кислот

Панде и Мехротра²⁶⁸ получили диацетат дихлортитана при действии смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида на четыреххлористый титан. При перегонке этот продукт диспропорционируется и теряет уксусный ангидрид, образуя гексаацетоксидтитаноксан и 1,3-дихлортетраацетоксидтитаноксан. Фихтер и Райхерт²⁶⁹ получили также диацетат дихлортитана при действии уксусной кислоты на четыреххлористый титан.

Судариков и Смирнов²⁷⁰ получили из салицилата натрия координационную натрийтитановую соль строения



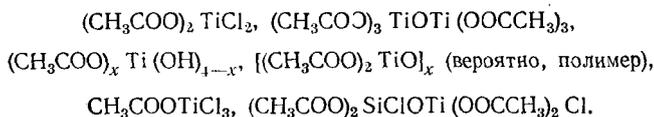
Пятницкий²⁷¹ сообщил о получении некоторых координационных тарترات титана.

Суббанна, Рао и Бхаттачария²⁷² описали комплексный оксалат титана.

Дибензоат диэтоксититана и 1:1 двойное соединение между трибензоатом этоксититана были получены при действии бензойной кислоты на тетраэтилортотитанат²⁷³.

Сульфид титана реагирует с уксусной кислотой, образуя, по-видимому, ацетат титана. При нагревании этого соединения в водном бутиловом спирте образуется белый воскообразный полимерный титанат²⁴⁴. Реакция со фталевой кислотой протекает аналогично.

Четыреххлористый титан реагирует с органическими кислотами с образованием следующих продуктов²⁷⁴:



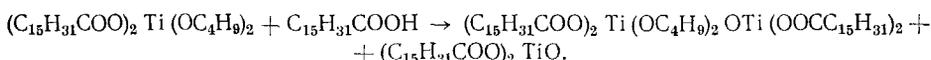
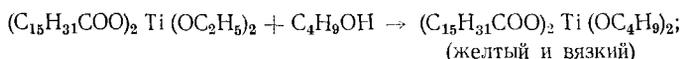
Обработка алкилортотитанатов органической кислотой дает $(\text{RCOO})_x \text{Ti} (\text{OR}')_{4-x}$ из линолевой, олеиновой, метакриловой, акриловой и пропионовой кислот ($\text{R}' = \text{бутил или изоамил}$ ²⁷⁵). Аналогично реагирует двуокись титана^{276, 277}.

Обмен хлора на ацилоксигруппу был распространен на область углеводов. Паксу²⁷³ при обработке пентаацетилглюкозы четыреххлористым титаном получил α-ацетилхлорглюкозу. Эта реакция была

распространена на получение α -ацетохлорманнозы, гептаацетил- α -хлор-лактозы, гептаацетил- α -хлоргентиобиозы и хлористого тетраацетил- β -салицина. Было установлено, что четыреххлористый титан превращает тетраацетил- β -метилглюкозид в его α -изомер. Земплен и Чурёш²⁶⁷ при действии четыреххлористого титана на триацетиллевоглюкозан получили 2,3,4-триацетил-1-хлорглюкозу.

Джуа и Монат²⁷⁹ изучили реакцию муравьиной, уксусной и изовалериановой кислот с четыреххлористым титаном. Смесь уксусной кислоты и уксусного ангидрида дала $[\text{Ti}(\text{OOCCH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$.

Панде и Мехротра²⁸⁰ описали следующие реакции:



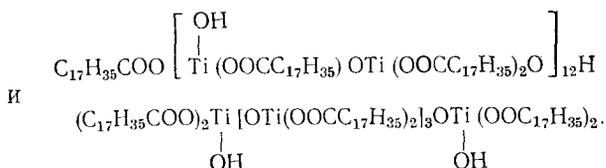
Применялись также стеариновая кислота и изопропиловый спирт.

Киселев и Ермолаева^{281, 282} получили полимерные продукты, содержащие ацильные радикалы, при взаимодействии бутилортотитаната с жирными кислотами, такими, как олеиновая, пропуская их через систему сухой углекислоты. Таким образом были получены тетраолеат титана, триолеат бутоксититана и *бис*-(триолеил)титаноксид. Эти полимеры могут образовывать пленки.

Триизопропоксититан реагирует с масляной кислотой с образованием гексабутироксидтитаноксана²⁸³; аналогичное соединение образуется при действии валериановой кислоты. Пальмитиновая кислота образует двойное соединение гексальмитоксидтитаноксана и титанилдипальмитата. Описаны аналогичные реакции с применением этилортотитаната²⁸³, причем два выделенные продукта оказались ацетатом триэтоксититана и диацетатом диэтоксититана.

Этилортотитанат реагирует с уксусной кислотой с образованием твердого продукта. Бутилортотитанат и стеариновая кислота образуют координационное соединение, содержащее 3 моля дистеарата оксититана и 1 моль гидроокиси трибутоксититана, так же, как и другое, состоящее из стеарата бутоксиоксититана и *бис*-(трибутоксид)титаноксид в молярном соотношении 1:1. Из этих ортотитанатов и их изопропильных гомологов могут быть получены полимеры также и с олеиновой кислотой^{284, 285}.

В гептановом растворе и в присутствии триэтиламина стеариновая кислота реагирует с четыреххлористым титаном, давая продукт, который с водой образует следующие соединения:



Аналогичным образом лауриновая кислота дает полимер с формулой $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOTiOON})_x$ ²⁸⁶.

При действии 10%-ного толуольного или ксилольного раствора полимерного стеарата изопропоксититана на блоки из древесины была получена пропитанная полимерным эфиром древесина²⁸⁷. Также пригодны и другие алкокси- и ацилоксигруппы. Испытания показали значительное увеличение водоотталкивания в результате такой обработки.

В английском патенте²⁸⁸ и патентах Рассела^{266, 289} описана стабилизация титановых солей некоторых органических оксикислот при добавлении полиолов.

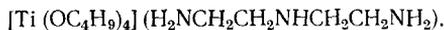
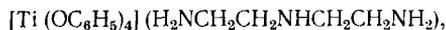
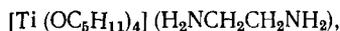
Мыла, содержащие титан, применяемые для придания водонепроницаемости, получены при взаимодействии четыреххлористого титана с кальциевой солью соответствующей кислоты²⁹⁰. Эфир, который образуется при взаимодействии молочной кислоты с изопропилортотитанатом, применяется в качестве желатинизирующей смеси²⁹¹.

Титановые мыла получены также действием четыреххлористого титана на стеарат натрия²⁹². Тетрастеарат титана, полученный таким образом, реагирует с 2-метилпентандиолом-2,4, давая твердое воскообразное вещество. Применение бутилортотитаната вместо $TiCl_4$ дает продукт того же типа. Другие соединения, реагирующие с титаном, следующие: 2-метилпентандиол-2,4, 2-этилгексанол, бутандиол-1,4, олеиновая кислота, пропандиол-1,2, бутанол-1, 3,6-диметилгександиол-3,6-ен-4, бензойная кислота, уксусная кислота, 4-этилгексанол-3, миристиновая кислота, 2,2,4-триметилпентанол-2, 2,5-диметилгександиол-2,4 и гексен-3-диол-2,5.

Оксалатные комплексы титана были описаны Бабко и Дубовенко²⁹³. Варма и Мехротра²⁹⁴ получили бензоат треххлористого титана и дибензоат двуххлористого титана из бензойной кислоты и четыреххлористого титана.

VI. Соединения титана, содержащие азот

Координационными соединениями, в которых азот может быть связан с титаном вторичной валентностью, являются $(TiCl_4) [(CH_2)_6N_4]_{12} \cdot (CHCl_3)_3$ и $(TiH_4) [(CH_2)_6N_4]_4 (CHBr_3)_5$ ²⁹⁵. Бичем и Мерц²⁹⁶ описали синтез следующих соединений:



Бутилортотитанат реагирует с триэтаноломином, давая коричневатокрасное твердое вещество, размягчающееся при 70°²⁹⁷. Изопропилортотитанат также реагирует с триэтаноломином²⁶⁶; соотношение азота к титану 0,38 : 1,00. Смеси алкилортотитанатов с водными аминспиртами являются эффективными катализаторами желатинизации, например, для льняного масла²⁹⁸. В четыреххлористом углероде, четыреххлористый титан и N,N-диметилформамид соединяются в отношении 1 : 1, образуя вещество, плавящееся при 220—225°. В дихлорметане четыреххлористый титан и формамид соединяются в соотношении 1 : 2, выделяя при нагревании хлористый водород. При 0° соотношение равно 1 : 3²⁹⁹. Взаимодействие изопропилортотитаната с этиламином незначительно³⁰⁰.

В английском патенте³⁰¹ описан продукт, полученный действием алкилортотитаната на нитрат целлюлозы. При применении тетрабу-

тилортотитаната желатинизация происходит мгновенно. Пригодны также другие оксисоединения, такие, как этилацетоацетат и «этиловый эфир полиглюкозы». Смесь бутилортотитаната и этилендиамина в изобутиловом спирте рекомендована в качестве агента вулканизации для некоторых смол³⁰². Применяют также пропилендиамин, этоксиэтилортотитанат, 1,3-диаминопропанол-2, метилортотитанат, диэтилен-триамин и фенилортотитанат.

Одна грамм-молекула TiS_2 реагирует с четырьмя молями анилина в бензоле при 50° , давая через 2 часа $Ti(NHC_6H_5)_4$ ³⁰³. Должно быть обеспечено полное отсутствие влаги. Бутиламин или дибутиламин также могут быть использованы для этой реакции. Ячини³⁰⁴ получил аналогичные соединения, исходя из четыреххлористого титана. Производные анилина, упомянутые выше, гидролизуются в водном бутиловом спирте и четыреххлористом углероде, давая воскообразное твердое вещество²⁴⁴. Аналогичным образом реагирует $Ti(NHC_4H_9)_4$. Были описаны и другие аналогичные соединения, применяемые после полимеризации в качестве антикоррозийных лаков³⁰⁵.

Дернер и Фернелиус³⁰⁶ получили из четыреххлористого титана и $KN(C_6H_5)_2$ и N,N -добензилдитиокарбаминовой кислоты $Ti[N(C_6H_5)_2]_4$ и соответственно $[(C_6H_5CH_2)_2NCSS]_4Ti$. Аналогичным образом были получены и некоторые другие производные.

При обработке N -цетилморфолина четыреххлористым титаном в толуоле образуется продукт аммонийного типа³⁰⁷:



Изопропилортотитанат реагирует с «аквадролем» — N,N,N',N' -тетраakis-(2-оксипропил)этилендиамином — с выделением изопропилового спирта³⁰⁸⁻³¹⁰. Этот продукт, вероятно, полимерен и применяется как диспергирующий агент в водной среде. Авторы приводят и другие примеры.

Опубликован патент³¹¹, в котором предложено применение стабилизированных растворов аминоксилортотитанатов в текстильной и парфюмерной промышленности.

Диэтил-4,4'-метилендикарбанилат реагирует с бутилортотитанатом в бутиловом спирте, давая полимерное вещество, вероятно, с $N=C(O)OTi$ -связями³¹². Этот полимер приобретает высокоэластичные свойства, если его пропускать в расплавленном состоянии через прядильную машину. При прессовании получают прозрачные стойкие пленки. Там же описаны и другие свойства аналогичного характера. Ортотитанаты аминокспиртов были описаны в патентах^{189, 313}.

VII. Соединения титана, содержащие кремний

Орлов, Долгов и Воронков^{314, 315} опубликовали обзор, посвященный реакциям дисилоксанов с четыреххлористым титаном.

Алкилортотитанаты с триалкилсиланами в присутствии металлического натрия дают $Ti(OSiR_3)_4$, тогда как в присутствии хлористого алюминия продукты соответствуют формуле $(R_3SiO)_xTiCl_{4-x}$ ³¹⁶.

Триметилсилолят натрия реагирует с четыреххлористым титаном, давая тетраakis-(триметилсил)титанат, хлористый трис-(триметилсилокси)титан и треххлористый триметилсилоксититан в соотношении 66:53:27³¹⁷. Первое соединение с четыреххлористым титаном образует двуххлористый бис-(триметилсилокси)титан. Бутиловый спирт реа-

гирует с хлористым *трис*-(триметилсилокси)титаном в присутствии пиридина в бензоле с образованием *бутил-трис*-(триметилсилил)орто-титаната. Четыреххлористый титан с триметилсиланолом и аммиаком дает *тетракис*-(триметилсилил)титанат³¹⁸. Триэтилсиланолят натрия реагирует с четыреххлористым титаном, давая *тетракис*-(триэтилсилил)титанат³¹⁹. Триметилсиланол дает с изопропилортотитанатом *тетракис*-(триметилсилил)ортотитанат, триизопропилтриметилсилилтитанат и диизопропил-*бис*-(триметилсилил)титанат³²⁰. Брэдди и Томас³²¹ описали действие изопропилортотитаната на триметилсилацетат с образованием *тетракис*-(триметилсилил)титаната с выходом 95%. Аналогичным путем был получен и *тетракис*-(триэтилсилил)титанат с 93%-ным выходом.

Реакция между триметилсиланолятом и четыреххлористым титаном с образованием *тетракис*-(триметилсилил)титаната в присутствии металлического натрия была описана Андриановым и Ждановым²⁴⁵ и Андриановым, Ждановым, Курашевой и Дуловой³²². Аналогичным образом был получен ими и *тетракис*-(триэтилсилил)титанат. Гидролиз обоих этих продуктов приводит к полимерам.

Диэтилметилсиланол реагирует с четыреххлористым титаном и пиридином, давая *тетракис*-(диэтилметилсилил)титанат³²³. Таким же способом получены *тетракис*-(триэтилсилил) и *тетракис*-(трифенилсилил)титанаты. Андрианов и Делазари³²⁴ синтезировали этим же способом еще несколько ортотитанатов, применяя диметилфенилсиланолят натрия и дифенилметилсиланол (последний с аммиаком). Четыреххлористый титан реагирует с *бис*-(триметилсилокси)свинцом, давая *тетракис*-(триэтилсилил)титанат^{325, 326}. *Тетракис*-(триэтилсилил)титанат образуется также при действии триэтилсилакола на этилортотитанат³²⁷; аналогичным путем может быть получен и *тетракис*-(триметилсилил)титанат^{328, 329}.

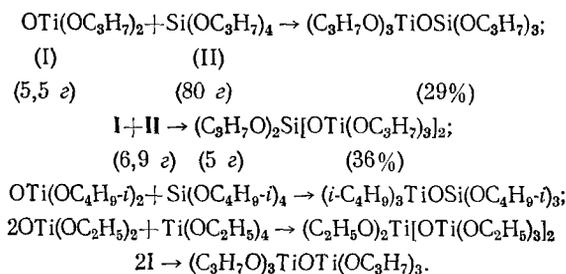
Четыреххлористый титан реагирует с этилтриэтоксисиланом, давая *тетракис*-(этилдиэтоксисилил)титанат³³⁰. Подобным же образом были синтезированы *тетракис*-(гексилдиэтоксисилил), *тетракис*-(диэтоксидецилсилил) и *тетракис*-(триэтоксисилил)титанаты¹⁵.

Цейтлер и Браун^{331, 332} получили *тетракис*-(трифенилсилил)титанат двумя способами. Реакция тетрабутилтитаната с трифенилсиланолом дает количественный выход желаемого продукта. Четыреххлористый титан и трифенилсиланол в присутствии аммиака также дали *тетракис*-(трифенилсилил)титанат. Это соединение незначительно растворимо в органических растворителях при температуре их кипения. Оно плавится с разложением при 460—470°. Четыреххлористый титан реагирует с диметилфенилсиланолом и дифенилметилсиланолятом натрия, давая, соответственно, *тетракис*-(диметилфенилсилил) и *тетракис*-(метилдифенилсилил)титанаты³²⁴.

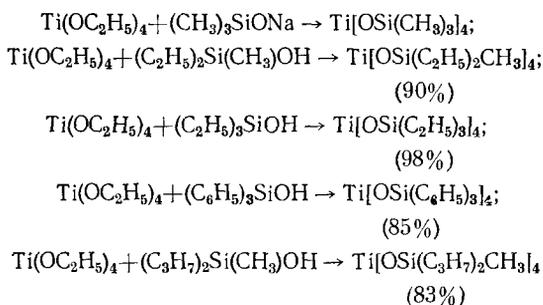
Бутилортотитанат реагирует с триметилсилацетатом с образованием $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{TiO}]_4$ и $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{TiO}]_3 \text{CH}_3\text{COOTi}(\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ³³³, четыреххлористый титан — с образованием триметилхлорсилана.

В присутствии такого акцептора протона, как пиридин, четыреххлористый титан реагирует с силанолами, давая *тетракис*-(трифенилсилил), *тетракис*-(триэтилсилил) и *тетракис*-(диэтилметилсилил)титанаты³²³. Брэдди и Томас³³⁴ получили *тетракис*-(триметилсилил)титанат со 100%-ным выходом из триметилсиланола и тетраизопропилтитаната в бензоле. Изопропиловый спирт удалялся по мере образования азетропной отгонкой. Аналогичным образом из триэтилсиланола и тетраизопропилортотитаната образуется *тетракис*-(триэтилсилил)титанат.

Соединения типа $\text{OTi}(\text{OR})_2$ оказались мономерными в бензоле, когда $\text{R} =$ пропил или бутил³³⁵. Это показано на приведенных реакциях:



Долговым и Орловым³³⁶ были получены кремнийзамещенные ортотитанаты из ряда алкилортотитанатов и замещенных силанолов. Эти реакции проводились в бензоле в присутствии 0,01% натрия.



Уоррик³³⁷ взял патент на получение жидкого полимерного силоксана, содержащего двуокись титана. Ницше и Уик³³⁸ описали аналогичный способ, однако одно из упомянутых авторами соединений содержит вместо TiO_2 окись дибутилолова. Бутилортотитанат и тетра-кис-(β -аминоэтил)титанат были введены в состав лаков, содержащих воск и метилполисилоксан³³⁹. Хорметс³⁴⁰ описал получение влагонепроницаемой кирпичной кладки путем применения смесей, содержащих полисилоксаны и двуокись титана. Совместная титанокремниевая вулканизация может быть применена к бутадиеновым смолам³⁴¹. Модельное «соединение» приведено ниже:

Ингредиент	%
Бутадиеновый полимер	42,50
Минеральная дсбавка	56,63
$\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_4$	0,85
Силикон GE, SF = 03	0,02

Октиленгликольортотитанат и полимерный изопропоксиолеат титана также могут быть использованы для этой цели.

Полимеризуемый диметилкосилан затвердевает при комнатной температуре при добавлении тетраэтил-, тетрапропил- или тетрабутил-титанатов и некоторых солей диалкилолова³⁴². Кинл, Итс и Кук^{343, 344} взяли патент на применение двуокиси титана в полисилоксанах. При изготовлении водонепроницаемых материалов наряду с органическими

галогенидами титана применялись органические полисилоксаны с Si—H-связями³⁴⁵. При обработке фотобумаги с успехом применяются соединения, содержащие органические полисилоксаны и бутилортотитанат³⁴⁶. Двуокись титана — хороший наполнитель для некоторых полисилоксановых эластомеров³⁴⁷.

Маминов и Воронков³⁴⁸ перечислили 13 кремнийорганических соединений, в том числе и некоторые полимеры, которые наряду с этилортотитанатом входят в состав композиций, придающих водонепроницаемые свойства материалам.

Ортортотитанат триэтанолamina и бутилортотитанат вместе с метилполисилоксанами образуют термостойкие смолы³⁴⁹. Применяются кремниевые соединения, в которых отношение кремния к метилу колеблется от 1,0 до 1,3.

Четыреххлористый титан, триизобутилалюминий и диаллилдиметилсилан образуют при взаимодействии полимерные масла или твердые вещества высокого молекулярного веса³⁵⁰. Катализаторы типа Циглера применяются для той же цели¹³⁹. *p*-Триметилсиллстирол полимеризуется смесью четыреххлористого титана и триэтилалюминия¹⁴⁰.

Силиконовые эластомеры могут быть упрочены добавкой 60—70% двуокиси титана³⁵¹. В других случаях силиконовые эластомеры, содержащие винильные группы, соединяются сначала с хлорным железом, а затем с двуокисью титана и перекисью бензоила³⁵².

Согласно другому патенту³⁵³, силиконовые эластомеры вулканизировались путем размалывания (измельчения) 100 частей с 20 частями двуокиси титана и 2,5 частями перекиси бензоила. Пфайфер, Савадж и Уайт³⁵⁴ изучали общую проблему улучшения качества силиконовых каучуков при добавлении двуокиси титана; дополнительные данные об усиливающем действии двуокиси титана были представлены Пфайфером³⁵⁵.

Додэ и Пэнэгресси³⁵⁶ сообщили об увеличении предела прочности на протяжении силиконовых каучуков с примесью двуокиси титана.

В качестве связывающего вещества для прикрепления силиконового каучука к «твердым материалам» может служить раствор бутилортотитаната в лигроине с последующей сушкой на воздухе³⁵⁷. Кил нашел, что вместо бутилового эфира пригодны 2-этилгексил-, изопропил-, метилдодецил- и γ -винилпропилортотитанаты. Он приводит также и другие связывающие материалы.

Бутилортотитанат и дибутилдиэтоксисилан конденсируются в молярных соотношениях 4:1 с бензолом, водой и бутиловым спиртом с образованием вязкого сополимера. Пригодны и такие монометры, как дифталат титана, тетракис-(бутиламино)титан и тетрабутоксисилан³⁵⁸.

Кокетт, Эванс и Ланделс²⁴⁸ взяли патент на обработку тканей для придания им водонепроницаемости составом, в который входят силиконы и бутилортотитанат. При взаимодействии полиметилсилоксана и алкилортотитаната образуются смолы³⁵⁹. Этилортотитанат можно также применять в композиции с полисилоксанами, в которых органическим радикалом является метил, этил или фенил³⁶⁰.

Сополимеры титановых соединений, содержащие связи Ti—O или Ti—N, были получены путем согидролиза с $R_xSi(OR)_{4-x}$ ³⁶¹.

Никисима, Снихара и Ичики³⁶² опубликовали новый метод получения силиконов, содержащих TiO группы. При взаимодействии $(RO)_nTiX_{4-n}$ с $R'_mH_nSi(OM)_{4-m-n}$ образуются смолистые или маслянистые продукты со связями TiOSi (R и R' = алкил или арил, M = водород или щелочной металл, n' находится между 1 и 0, а 3n' больше, чем m, который, в свою очередь, больше, чем 1). Четыреххлористый титан и дифенилдисила-

нол дают твердый смолистый продукт, четыреххлористый титан и триэтилсиланол — маслянистый, а треххлористый этоксититан с дифенилдисиланолатом и триэтилсиланолатом натрия дают твердые смолистые продукты.

Было найдено³⁶³, что клейкие сополимеры SiO_2 и $(\text{R}_2\text{SiO})_x$ с изопропилортотитанатом (до 10%) пригодны для склеивания полимеров из полифторэтилена с металлами, силиконовыми смолами и другими пластиками.

Андрианов, Ганина и Хрусталеv^{364, 365} получили полимерные соединения, содержащие Si—O—Ti связи из диметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана и бутилортотитаната, при этом образовался стекловидный продукт.

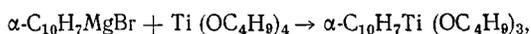
Бутилортотитанат применяют для приклеивания изоляции из силиконового каучука к некоторым авиационным приборам³⁶⁶. На воздухе он превращается в окись титана, которая образует поверхностную пленку перед применением силиконового каучука.

VIII. Соединения со связями титан—углерод

Гилман и Джонс³⁶⁷, Джонс³⁶⁸, Плец¹⁷⁷ и Коттон⁹ впервые описали эти соединения. Соединения типа $\text{R}_x\text{TiCl}_{4-x}$ были запатентованы, кроме того, в качестве вспомогательных покрытий³⁶⁹.

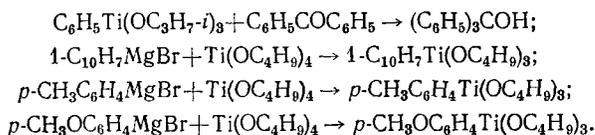
Треххлористый метилтитан был синтезирован Берманом³⁷⁰ из хлористого диметилалюминия и четыреххлористого титана.

В английском патенте³⁷¹ описано получение триизопропоксифенилтитана, устойчивого при 10°. В этом же патенте описано и получение трибутокси- α -нафтилтитана:



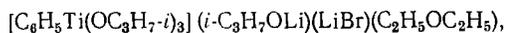
который был применен без дальнейшей очистки для полимеризации стирола. Трибутоксинденититан был получен из соответствующего реактива Гриньяра. Все эти соединения действуют как катализаторы вулканизации и полимеризации.

Герман¹³² сообщил о следующих реакциях:



Уолтер³⁷² описал образование дибутилтитана при взаимодействии дигидазида титана и азобутана.

Было выделено³⁷³ координационное соединение с формулой



которое, однако, мгновенно разлагается. Некоторые фенильные соединения титана при обработке азотистым ангидридом образуют diaзониевые соли³⁷⁴.

Синтезировано несколько циклопентаденильных производных титана^{375, 376}:

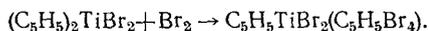
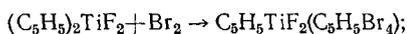
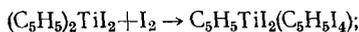
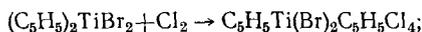
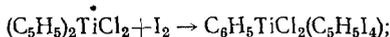
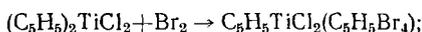
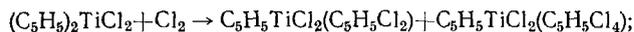


* Ошибка авторов обзора. В патентах описано получение $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Br}$. (Прим. редактора).

Из $TiBr_4$ и, соответственно, $TiCl_4$ были получены дубромистый и двухлористый дициклопентадиенилтитаны. Вышеприведенное буюкисильное соединение при гидролизе легко переходит в полимер.

В английском патенте³⁷⁷ описана реакция между четыреххлористым титаном, тетрабутилортотитанатом и циклопентадиеном в бензоле с образованием хлористого дибуюксициклопентадиенилтитана. Присутствие основания, например пиперидина, предотвращает полимеризацию этого продукта.

Опубликован патент, сообщающий о следующих реакциях³⁷⁸:



Четыреххлористый титан с двухлористым дициклопентадиенилтитаном дает треххлористый циклопентадиенилтитан как в растворителе, так и без него³⁷⁹. Двухлористый дициклопентадиенилтитан при действии хлора распадается на четыреххлористый титан, треххлористый циклопентадиенилтитан и $(CHCl)_5$. Треххлористый циклопентадиенилтитан реагирует с C_5H_5Na , образуя двухлористый дициклопентадиенилтитан.

Слон и Барбер³⁸⁰ получили треххлористый циклопентадиенилтитан в виде оранжевых кристаллов при взаимодействии четыреххлористого титана с дициклопентадиенилмагнием, при этом образуется и двухлористый дициклопентадиенилтитан, который с четыреххлористым титаном дает треххлористый циклопентадиенилтитан. Были получены также соответствующие бромиды и иодиды.

Натта, Пино, Массанти и Джаннини⁶³ выделили следующие соединения: $[(C_5H_5)_2TiCl_2](AlCl_2)$; $[(C_5H_5)_2TiCl_2]Al(C_2H_5)_2$; $[(C_5H_5)_2 \cdot TiCl_2](C_2H_5AlCl)$.

При обработке двухлористого дициклопентадиенилтитана циклопентадиенилнатрием, а затем окисью углерода образуется дициклопентадиенилдикарбонилтитан³⁸¹.

Реакция дубромистого бис-(циклопентадиенил)титана с хлористым литием и хлористым бензилдиметилгексадециламмонием является реакцией первого порядка по отношению к хлориду³⁸².

Холм и Айберс³⁸³ изучили спектры ЯМР $(C_5H_5)_2TiCl_2$.

Бреслоу и Ньюберг¹⁰⁴ нашли, что $(C_5H_5)_2TiCl_2$ пригоден в качестве составной части катализатора Циглера.

Бермингем, Фишер и Уилкинсон³⁸⁴ установили, что двухлористый бис-(циклопентадиенил)титан может быть восстановлен до хлористого бис-(циклопентадиенил)титана при действии цинковой пыли в тетрагидрофуране, диметилцеллозольве, метаноле и ацетоне.

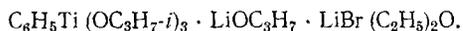
Моффитт³⁸⁵ опубликовал данные, относящиеся к структурам циклопентадиенильных соединений, включая

Бис-(циклопентадиенил)титан был получен Фишером³⁸⁶ из циклопентадиенилнатрия и двухлористого титана в рофуране. При вакуумной возгонке (120—180° при 10⁻³ мм) получен зеленый кристаллический продукт с 40%-ным выходом. Он случайно неустойчив на воздухе и разлагается ниже температуры плавления; с концентрированной соляной кислотой он образует двухлористый *бис*-(циклопентадиенил)титан.

Саммерс, Юлот и Холмс³⁸⁷ получили некоторые из диарильных соединений двухлористого *бис*-(циклопентадиенил)титана, например, дифенил-, ди-(*p*-толил-, ди-*m*-толил- и ди-(*p*-диметиламинофенил)-*бис*-(циклопентадиенил)титаны. Была сделана попытка получить нафтильные и *o*-толильные производные, но продукты эти разлагались до того, как они могли быть выделены.

В работе Германа и Нелсона³⁸⁸ делается попытка определить порядок устойчивости титанорганических соединений. В соединениях типа R_nTiX_{4-n} изменялись R, n и X. С увеличением электроотрицательности R устойчивость соединения возрастает и падает при увеличении n от 1 до 4. Исследование влияния X показало, что бутоксильные группы стабилизируют соединение в большей степени, чем метоксильные. Аналогично этому, хлорсодержащие органические соединения титана обнаруживают большую устойчивость, чем соответствующие фтористые соединения.

Первое органическое соединение титана, содержащее Ti—C связь, получили Герман и Нелсон³⁸⁹ в 1953 г. Они нашли, что при взаимодействии фениллития с триизопропилортотитанатом в молярном соотношении 1 : 1 получается с 76%-ным выходом кристаллический комплекс:



Обработка этого комплекса четыреххлористым титаном дала триизопропоксифенилтитан с выходом 50%.

Реакция между бромистым фенилмагнием и тетраизопропилтитанатом приводит к продукту, который нельзя выделить, однако дальнейшее исследование показало, что реакция с реактивом Гриньяра протекает достаточно полно.

Двубромистый *бис*-(циклопентадиенил)титан был получен Уилкинсоном, Посоном, Бермингемом и Коттоном³⁹⁰ при действии бромистого циклопентадиенилмагния на четыреххлористый титан в толуоле. Это соединение диамагнитно и гидролизуется водой, давая желтый раствор. Двухлористый *бис*-(циклопентадиенил)титан образует кристаллический пикрат (C₂₂H₁₄N₆O₁₄Ti), который взрывает при температуре плавления.

Используя некоторую кислотность метиленовых атомов водорода в циклопентадиене, Бермингем, Сейферт и Уилкинсон³⁹¹ провели реакцию между циклопентадиеном и четыреххлористым титаном в присутствии акцепторов протона, например триэтиламина, пиридина или метилата натрия. Конкурирующие реакции между аминами и четыреххлористым титаном препятствовали достижению хороших выходов, однако в отсутствие акцептора протона никаких продуктов реакции выделить не удавалось. Двухлористый *бис*-(циклопентадиенил)титан был получен с 3%-ным выходом.

кинсон и Бирмингем³⁹² получили двухлористый и двуброми-бис-(циклопентадиенил)титаны, исходя как из бромистого циклопентадиенилмагния и четыреххлористого титана в бензоле, так и из циклопентадиенилнатрия и четыреххлористого титана в тетрагидрофуране. После удаления растворителя остаток экстрагировался хлороформом, насыщенным хлористым водородом для получения хлорида и бромистым водородом для получения бромида. Хлорид плавится при 289°, а бромид — при 314°.

Двубромистый бис-(циклопентадиенил)титан при нагревании с 12 *N* фтористоводородной кислотой дает желтые кристаллы двухфтористого бис-(циклопентадиенил)титана. Аналогично этому, при нагревании в ацетоне с избытком иодистого калия бромид дает пурпурные кристаллы двуиодистого бис-(циклопентадиенил)титана, плавящегося при 319°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anonymous: Chem. Eng. News, **34**, 4226 (1955).
2. Anonymous: Chem. Week, **78**, № 9, 64 (1956).
3. W. Wardlaw, D. C. Bradley, Endeavour, **14**, 140 (1958).
4. P. Pfeiffer, Organomolekülverbindungen, Ferdinand Enke, Stuttgart (1927).
5. R. G. Jones, H. Gilman, Chem. Revs, **54**, 835 (1954).
6. G. Pilcher, H. A. Skinner, J. Inorg. Nuclear Chem., **7**, 8 (1958).
7. H. H. Hershenson, Infrared Absorption Spectra Index for 1945—1957. Academic Press, Inc., New York, 1959.
8. H. W. Post, The Chemistry of the Aliphatic Orthoesters, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943.
9. F. A. Cotton. Chem. Revs, **55**, 501 (1955).
10. М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 370.
11. T. Ishino, S. Minami, Kagaku no Ryōiki, **11**, № 9, 19 (1957); C. A., **53**, 192 (1959).
12. H. H. Jaffe, G. O. Doak, J. Chem. Phys., **21**, 196 (1953).
13. I. Yoshida, Kagaku no Ryōiki, **5**, 414 (1951); C. A., **49**, 161 (1955).
14. T. Ishino, S. Minami, Kagaku no Ryōiki, **11**, 657 (1957); C. A., **53**, 657 (1959).
15. American Chemical Society, Metal-Organic Compounds, 1959.
16. F. Wöhler, Ann., **73**, 220 (1850).
17. F. Oberhauser, Ber., **60**, 1434 (1927).
18. W. Henke, Ann., **106**, 280 (1858).
19. A. Baeyer, V. Willinger, Ber., **34**, 3612 (1901).
20. E. Demarcay, Bull. Soc. chim., [2] **20**, 127, 632 (1873).
21. A. Bertrand, Bull. Soc. chim., [2] **33**, 403 (1880).
22. A. Bertrand, Там же, [2] **34**, 586 (1880).
23. A. Bertrand, Там же, [2] **34**, 631 (1880).
24. F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, III, **2**, p. 1212.
25. P. M. Hamilton, R. McBeth, W. Bekebrede, H. H. Sisler J. Am. Chem. Soc., **75**, 2881 (1953).
26. R. F. Ralston, H. H. Sisler, Там же, **79**, 1068 (1957).
27. Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов, ЖОХ, **28**, 1724 (1958).
28. P. P. Bedson, Ann., **180**, 235 (1876).
29. D. J. Loder, K. E. Walker Am. pat. 2052889 (1936); C. A., **30**, 7255 (1936).
30. H. J. Emeléus, G. S. Rao, J. Chem. Soc., **1958**, 4245.
31. O. Schmitz-Dumont, E. Motzkus, Ber., **62**, 466 (1928).
32. L. C. Carboneau, R. W. Rees, Chem. and Ind. (London), **1958**, 656.
33. Т. Сумарокова, Ю. Невская, ЖОХ, **27**, 3375, 3412 (1957).
34. Ю. А. Лысенко, ЖОХ, **26**, 2963, 3297 (1956).
35. D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1952**, 2773.
36. G. Scagliarini, G. Tartarini, Atti acad. Lincei, [6] **4**, 318 (1926).
37. L. Sommer, Chem. Listy, **50**, 1702 (1956).
38. L. Sommer, Там же, **50**, 1629 (1956).
39. L. Sommer, Collection Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 414 (1957).
40. L. Sommer, Там же, **22**, 453 (1957).
41. S. Prasad, J. B. Tripathi, J. Indian Chem. Soc., **33**, 838 (1956).
42. A. K. Majundar, S. Banajee, Anal. chim. acta, **14**, 427 (1956).

43. N. C. Dogani, S. C. Bhattacharya, *Anal. Chem.*, **28**, 1616 (1956).
44. P. J. Elving, E. C. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4206 (1956).
45. О. А. Осипов, *ЖПХ*, **26**, 322 (1956).
46. Англ. пат. 811425 (1959); *C. A.*, **53**, 16966 (1959).
47. Англ. пат. 811426 (1959); *C. A.*, **53**, 16967 (1959).
48. G. Natta, G. Corradini, I. W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 755 (1958).
49. J. C. Mackey, Akron Polymer Lecture Group, November, 1957.
50. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **68**, 581 (1956).
51. G. Natta, International Meeting on the Chemistry of Coordination Compounds, Rome, Italy, September, 1957.
52. I. Shiihara, Symposium on High Polymers, Japanese Chemical Society, 1958.
53. М. И. Мосевичкий, *Усп. химии*, **28**, 465 (1959).
54. S. Murahashi, *Kagaku (Tokyo)*, **29**, 37 (1959).
55. J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, **36**, 275 (1959).
56. S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting, *Chem. Revs.*, **57**, 665 (1957).
57. W. W. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5615 (1958).
58. C. F. Feldman, L. C. Arnold, D. W. McDonald, Paper Presented at the 131st Meeting of the American Chemical Society, Miami, Florida, April, 1957.
59. G. Natta, «Progress in Five Years of Stereospecific Polymerization»; presented at the XVth Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Stereospecific Polymer Section, New York, January 27-30, 1959.
60. F. X. Werber, D. F. Hoeg, *Chem. Engng News*, **37**, № 12, 58 (March 23, 1959).
61. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. chim. ital.*, **87**, 549 (1957).
62. G. Natta, J. Inorg. a. Nuclear Chem., **8**, 589 (1958).
63. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *Там же*, **8**, 612 (1958).
64. M. L. Cooper, J. B. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 795 (1959).
65. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, *Научные доклады Высшей школы, Химия и химич. технол.*, **1958**, 765.
66. G. Natta, P. Corradini, 17th Congress of Pure and Applied Chemistry, Munich, 1959.
67. A. Malatesta, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1176, (1959).
68. M. P. Groenewege, *Ztschr. phys. Chem.*, **18**, 147 (1958).
69. H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.*, **32**, 457 (1958).
70. H. Uelzmann, *Rubber Chem. and Technol.*, **32**, 597 (1959).
71. J. C. McGowan, B. M. Ford, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1149.
72. H. N. Friedländer, K. Otia, *Ind. Engng. Chem.*, **49**, 1885 (1957).
73. C. D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch, *Angew. Chem.*, **68**, 438 (1956).
74. C. D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch, *Там же*, **68**, 581 (1956).
75. C. D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch, *Rev. chim. (Bucharest)*, **7**, 573 (1956).
76. C. D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch, M. Gavai, *Там же*, **8**, 395 (1957).
77. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peroldo, *Chim. eind. (Milan)*, **39**, 19 (1957).
78. K. Ziegler, *Бельг. пат.* 534792 (1955).
79. K. Ziegler, *Бельг. пат.* 534888 (1955).
80. K. Ziegler, *Бельг. пат.* 533362 (1954).
81. K. Ziegler, *Бельг. пат.* 540459 (1956).
82. K. Ziegler, *Бельг. пат.* 543259 (1955).
83. K. Ziegler, *Vrennstoff-Chem.*, **35**, 321 (1954).
84. K. Ziegler, *Пат. ФРГ* 878560 (1953); *C. A.*, **51**, 9670 (1957).
85. K. Ziegler, *Пат. ФРГ* 889229 (1953); *C. A.*, **52**, 457 (1958).
86. K. Ziegler, *Ам. пат.* 2699457 (1955); *C. A.*, **50**, 1073 (1956).
87. K. Ziegler, H. Holzkamp, H. Briel, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).
88. K. Ziegler, H. Holzkamp, H. Briel, H. Martin, *Chim. e ind. (Milan)*, **37**, 881 (1955).
89. D. B. Ludlim, A. W. Anderson, C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1, 380 (1958).
90. G. Natta, A. Valvassori, G. Mazzanti, G. Sartori, *Chim. e ind. (Milan)*, **40**, 896 (1958).
91. A. Gilchrist, *J. Polymer Sci.*, **34**, 49 (1959).
92. A. Orzechowski, *Там же*, **34**, 65 (1959).
93. К. А. Kocheshkov, V. A. Kargin, O. A. Paleev, T. V. Talalaeva, T. J. Sogolova, *J. Polymer Sci.*, **34**, 121 (1958).
94. C. E. Bawn, R. Symcox, *Там же*, **34**, 139 (1959).
95. M. Frankel, J. Rabani, A. Zihka, *Там же*, **28**, 837 (1958).
96. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
97. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *Там же*, **79**, 5072 (1957).

98. P. Corradini, I. W. Bassi, G. Natta, *Atti accad. nazl. Linzei, Rend. Classe sci. fis. mat. et nat.*, **24**, (1), 45 (1958).
99. E. J. Badiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6445 (1958).
100. E. J. Badiu, Там же, **80**, 6549 (1958).
101. K. Ziegler, H. Martin, *Makromol. Chem.*, **18—19**, 186 (1956).
102. Л. М. Романов, Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, *ДАН*, **112**, 703, (1957).
103. N. H. Shearer, H. J. Hagemeyer, M. B. Edwards, *Англ. пат.* 813798 (1959); *C. A.*, **53**, 17576 (1959).
104. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959).
105. W. P. Long, Там же, **81**, 5312 (1959).
106. К. А. Кочешков, В. А. Каргин, Т. В. Талалаева, Т. И. Соколова, О. А. Палеев. *Высокомолек. соед.*, **1**, 152 (1959).
107. Бельг. пат. 568002 (1958); *C. A.*, **53**, 14584 (1959).
108. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, R. Sakata, K. Ito, *Makromol. Chem.*, **30**, 109 (1959).
109. M. Fischer, *Пат. ФРГ* 874215 (1953); *C. A.*, **51**, 10124 (1957).
110. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Angew. Chem.*, **69**, 213 (1957).
111. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Makromol. Chem.*, **24**, 258 (1957).
112. G. Mazzanti, P. Longi, *Rend. ist. lombardi sci.*, Pt. 1, **91**, 743 (1957).
113. G. Mazzanti, P. Longi, Там же, **1**, **91**, 755 (1957).
114. G. Mazzanti, P. Longi, R. Matteucci, Там же, Pt. 1, **91**, 768 (1957).
115. G. Natta, P. Pino, C. Mazzanti, P. Longi, *Gazz. chim. ital.*, **88**, 210 (1958).
116. C. G. Overberger, WADC Technical Report 58—382, Pt I, 1958.
117. G. Natta, G. Corradini, I. W. Bassi, *Makromol. Chem.*, **21**, 240 (1956).
118. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Gazz. chim. ital.*, **87**, 528 (1957).
119. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Там же, **87**, 459, 570 (1957).
120. А. В. Толчиев, Б. А. Кренцель, Н. А. Показило, Е. Л. Ерасова, *ДАН*, **124**, 1255 (1959).
121. H. E. Adams, R. S. Stearns, W. A. Smith, J. L. Binder, Presented before the Division of Rubber Chemistry of the 132nd Meeting of the American Chemical Society, New York City, September, 1957.
122. G. Natta, L. Porri, G. Mazzanti, Бельг. пат. 545952 (1956).
123. Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, *ДАН*, **23**, 685 (1958).
124. В. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, К. S. Nel'son, *Rubber Chem. and Technol.*, **32**, 1036 (1959).
125. A. W. Anderson, N. G. Merckling, P. H. Settlage, *Ам. пат.* 2799668 (1957); *C. A.*, **51**, 15178 (1958).
126. D. D. Reynolds, K. P. Dunham, *Ам. пат.* 2789971 (1957); *C. A.*, **51**, 14814 (1957).
127. D. D. Reynolds, J. Van den Bergh, *Ам. пат.* 2789964 (1957); *C. A.*, **51**, 14808 (1957).
128. D. D. Reynolds, J. Van den Bergh, *Ам. пат.* 2789965 (1957); *C. A.*, **51**, 14813 (1957).
129. D. D. Reynolds, J. Van den Bergh, *Ам. пат.* 2789970 (1957); *C. A.*, **51**, 14808 (1957).
130. J. R. Caldwell, J. W. Wellman, *Ам. пат.* 2727881 (1955); *C. A.*, **50**, 15126 (1956).
131. R. P. Hirt, G. N. Bruxelles, *Offic. Digest, Federation Paint & Varnish Production Clubs*, **28**, (2), 3 (1956).
132. D. F. Herman, *Ам. пат.* 2886579 (1959); *C. A.*, **53**, 17057 (1959).
133. F. Danusso, B. Calcagno, D. Sianessi, *Chim. e ind. (Milan)*, **41**, 13 (1959).
134. F. Danusso, D. Sianessi, B. Calcagno, Там же, **40**, 628 (1958).
135. G. Natta, F. Danusso, D. Sianessi, *Makromol. Chem.*, **28**, 253 (1958).
136. F. Danusso, D. Sianessi, *Chim. e ind. (Milan)*, **40**, 909 (1958).
137. B. Franzus, P. J. Canterino, P. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1514 (1959).
138. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chim. e ind. (Milan)*, **40**, 813 (1958).
139. А. В. Толчиев, Н. С. Наметкин, С. Г. Даргарьян, С. С. Дьяков, *Химия и практическое применение кремний-органических соединений*; *Тр. конференции*, Л., 1958, № 2, 118.
140. S. Murahashi, S. Nozakura, H. Tadokoro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 534 (1959).
141. R. Pujeau, *C. r.*, **247**, 953 (1958).
142. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Sumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 670 (1959).

143. G. Natta, *J. Polymer Sci.*, **34**, 21 (1959).
144. J. Lal, Там же, **31**, 179 (1958).
145. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, Там же, **31**, 181 (1958).
146. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобина, В. С. Этлис, ДАН **122**, 618 (1958).
147. G. A. Razuvaev, L. M. Bobina, V. S. Etlis, *Tetrahedron*, **6**, 159 (1959).
148. G. P. Tschinskii, E. S. Altman, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **225**, 321 (1935).
149. A. Rosenheim, W. Loewenstamm, L. Singer, *Ber.*, **36**, 1833 (1903).
150. S. Minami, T. Ishino, *Kogyō Kagaku Zasshi*, **61**, 66 (1958); *C. A.*, **15**, 204 (1956).
151. H. Funk, A. Schlegel, K. Zimmerman, *J. prakt. Chem.*, [4], **3**, 5 (1956).
152. W. Lowe, Ам. пат. 2795553 (1957); *C. A.*, **51**, 14255 (1957).
153. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 755.
154. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, Там же, **1955**, 838.
155. T. Ishino, S. Minami, S. Asada, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, **5**, 195 (1955); *C. A.*, **50**, 11940 (1956).
156. R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 731 (1953).
157. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлин, ДАН, **94**, 249 (1954).
158. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 987.
159. N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, *J. Appl. Chem. (London)*, **2**, 250 (1952).
160. J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. J. R. Way, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 637.
161. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 74.
162. D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1957**, 469.
163. D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, Там же, **1955**, 721.
164. D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, Там же, **1955**, 3977.
165. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 327.
166. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Там же, **1951**, 518; **1952**, 1037.
167. Ю. Н. Андреев, В. А. Никольский, Сб. статей по общей химии, **2**, 1428 (1953).
168. N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 538 (1950).
169. D. F. Негман, Ам. пат. 2655523 (1953); *C. A.*, **48**, 12167 (1954).
170. E. F. Hill, Ам. пат. 2663720 (1953); *C. A.*, **49**, 1778 (1955).
171. H. Meerwein, T. Bersin, *Ann.*, **476**, 113 (1929).
172. D. F. Негман, Ам. пат. 2654770 (1953); *C. A.*, **48**, 13710 (1954).
173. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 41.
174. E. Bischoff, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 257 (1924).
175. A. Carmael, Англ. пат. 479470 (1938); *C. A.*, **32**, 5003, (1938).
176. I. G. Farbenindustrie A.—G., Англ. пат. 512452 (1949); *C. A.*, **35**, 463 (1941).
177. В. М. Плец, ЖОХ, **8**, 1298 (1938).
178. H. Meerwein, B. Brock, V. von Kirschnik, W. Lenz, A. Migge, *J. prakt. Chem.*, **147**, 211 (1936).
179. D. W. MacCorquodale, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1938 (1928).
180. J. Nelles, Ам. пат. 2187821 (1940).
181. N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, G. Linglois, *J. Appl. Chem. (London)*, **1**, 400 (1951).
182. A. Yamamoto, S. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2663 (1959).
183. A. Rosenheim, O. Sorge, *Ber.*, **53**, 932 (1920).
184. A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **196**, 160 (1930).
185. D. F. Негман, Пат. ФРГ 934352 (1955); *C. A.*, **52**, 19948 (1958).
186. Англ. пат. 798412 (1958); *C. A.*, **53**, 3150 (1959).
187. J. H. Haslam, Ам. пат. 2880221 (1959); *C. A.*, **53**, 14936 (1959).
188. R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2266 (1954).
189. N. V. Titaan, Нидерл. пат. 85336 (1957); *C. A.*, **53**, 7993 (1959).
190. T. Boyd, Ам. пат. 2779414 (1951).
191. J. C. Ghosh, B. N. Ghosh Mazundar, A. K. Bose, R. Sen Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 683 (1955); *C. A.*, **50**, 1576 (1956).
192. J. H. Haslam, Ам. пат. 2708205 (1955); *C. A.*, **50**, 4211 (1956).

193. T. Yoshino, I. Kajima, M. Ochi, A. Sampei, S. Sei, J. Chem. Soc. Japan, **60**, 1124 (1957); C. A., **53**, 14986 (1959).
194. Норвежск. пат. 90507 (1957); C. A., **53**, 15549 (1959).
195. C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. Hodgson, R. W. Crowe, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5652 (1951).
196. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1952**, 4204, 5020.
197. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, W. Wardlaw, Там же, **1953**, 2025.
198. D. C. Bradley, R. N. Sircha, W. Wardlaw, Там же, **1958**, 51.
199. T. Boyd, J. Polymer Sci., **7**, 591 (1951).
200. А. И. Несмеянов, О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **95**, 813 (1954).
201. Б. А. Арбузов, Ф. Г. Исаева, ЖОХ, **22**, 566 (1952).
202. R. J. Speer, J. Org. Chem., **14**, 655 (1949).
203. R. Kraitzer, K. M. Taggart, G. Winter, J. Council Sci. Ind. Research, **21**, 328 (1948).
204. I. G. Farbenindustrie A.-G. Франц. пат. 818570 (1937); C. A., **32**, 2545 (1938).
205. A. Watanabe, K. Shiozawa, F. Yanokura, Kogyo Kagaku Zasshi, **62**, 1081 (1959).
206. T. Takatani, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 705 (1957); C. A., **52**, 5905 (1958).
207. F. Ide, Японск. пат. 1225 (1958); C. A., **53**, 738 (1959).
208. F. Ide, Японск. пат. 4712 (1957); C. A., **52**, 8183 (1958).
209. О. В. Ногина, Синтезы органических соединений, Изд. АН СССР, Сб. 2, 148 (1952).
210. О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, Там же, стр. 10.
211. О. В. Ногина, А. Б. Белявский, Там же, стр. 164.
212. E. Bistan, L. Götöry, Chem. zvesti, **10**, 91 (1956); C. A., **50**, 14509 (1956).
213. A. F. D'Adamo, R. H. Kienle, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4408 (1955).
214. D. C. Bradley, J. D. Swanwick, J. Chem. Soc., **1958**, 3207.
215. T. Takatani, T. Yoshimoto, I. Masuka, Kogyo Kagaku Zasshi, **60**, 1382 (1957).
216. H. Kriegsmann, K. Licht, Z. Elektrochem., **62**, 1163 (1958).
217. Nippon Telegraph and Telephone Co., Японск. пат. 5549 (1958); C. A., **53**, 1775 (1959).
218. R. W. Crowe, C. N. Caughlan, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1694 (1950).
219. C. N. Caughlan, W. Katz, W. Hodgson, Там же, **73**, 5654 (1951).
220. T. Ishino, S. Minami, Technol. Repts. Osaka Univ., **3**, 357 (1953); **7**, 439 (1957); C. A., **49**, 702 (1955); **53**, 962 (1959).
221. A. D. Franklin, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5312 (1959).
222. W. C. Fernelius, M. Shamma, N. R. Garofano, D. E. Goldberg, D. E. Martin, F. D. Thomas, WADC Technical Report 56-203, Part 2 (1957).
223. L. W. Breed, Там же, № 9 (March, 1959).
224. S. E. Reid, J. M. Bish, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., **104**, 21 (1957).
225. J. B. Rust, L. Spialter, Ам. пат. 2709174 (1955); C. A., **50**, 5730 (1956).
226. А. Речукас, Ам. пат. 2883348 (1959); C. A., **53**, 14583 (1959).
227. J. R. Caldwell, Англ. пат. 777216 (1957); C. A., **51**, 12542 (1957).
228. J. R. Caldwell, Ам. пат. 2720502 (1955); C. A., **50**, 2204 (1956).
229. A. Rosenheim, R. Schnabel, Ber., **38**, 2777 (1905).
230. A. Rosenheim, R. Schnabel, R. Bilecki, Ber., **48**, 447 (1951).
231. L. Levi, Ann. chim. phys., [6], **25**, 477 (1892).
232. R. E. Reeves, L. W. Mazzeno, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2533 (1954).
233. А. Yamamoto, S. Kambara, Там же, **79**, 4344 (1957).
234. A. Pilgmacher, H. J. Carduck, M. Zucketto, Naturwiss., **45**, 490 (1958).
235. S. Minami, H. Talano, T. Ishino, Kogyo Kagaku Zasshi, **60**, 1406 (1957); C. A., **53**, 14811 (1959).
236. W. Dilthey, Ann., **344**, 300 (1906).
237. K. C. Pande, R. C. Mehrotra, Chem. & Ind. (London), **1958**, 1198.
238. B. N. Chakravarti, Naturwiss., **45**, 286 (1958).
239. E. J. Bourne, R. Nery, H. Weigel, Chem. & Ind. (London), **1959**, 998.
240. А. И. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **85**, 571 (1952).
241. T. Boyd, Ам. пат. 2727918 (1955); C. A., **50**, 6834 (1956).
242. М. Э. Захарова, Н. В. Барановская, А. А. Берлин, Пат. СССР 110992 (1957).
243. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Т. Н. Ганина, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Менделеева, **1955**, в. 3, 2.
244. T. Boyd, Ам. пат. 2689858 (1954); C. A., **52**, 667 (1958).
245. Японск. пат. 2286 (1958); C. A., **53**, 3735 (1959).

246. K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, *J. Polymer Sci.*, **30**, 513 (1958).
247. T. Boyd, Ам. пат. 2769732 (1956); *C. A.*, **51**, 3158 (1957).
248. S. R. Cockett, J. G. Evans, G. Landells, Ам. пат. 2774690 (1956); *C. A.*, **51**, 4730 (1957).
249. Франц. пат. 1108075 (1956); *C. A.*, **53**, 14388 (1959).
250. R. Sidlow, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, **41**, 577 (1958).
251. Англ. пат. 757190 (1956); *C. A.*, **51**, 12961 (1957).
252. Пат. ФРГ 964271 (1957); *C. A.*, **53**, 6158 (1959).
253. М. Г. Воронков, В. П. Давыдова, Н. П. Гришанина, *ЖПХ*, **32**, 1106 (1959).
254. H. H. Beacham, Ам. пат. 2736666 (1956); *C. A.*, **50**, 11687 (1946).
255. T. Boyd, R. B. Green, Ам. пат. 2620318 (1952); *C. A.*, **47**, 2508 (1953).
256. H. C. Gullledge, G. R. Seidel, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 440 (1950).
257. S. Minami, T. Akiyama, T. Ishino, *Kogyō Kagaku Zasshi*, **58**, 32 (1955); *C. A.*, **50**, 3218 (1956).
258. S. Minami, T. Akiyama, T. Ishino, *Kogyō Kagaku Zasshi*, **58**, 34 (1955); *C. A.*, **50**, 3218 (1956).
259. S. Minami, T. Ishino, *Kogyō Kagaku Zasshi*, **58**, 46 (1955); *C. A.*, **50**, 15204 (1956).
260. R. J. Speer, D. R. Carmody, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 251 (1950).
261. C. O. Bostwick, Ам. пат. 2643262 (1954); *C. A.*, **48**, 5207 (1954).
262. T. Boyd, Ам. пат. 2666772 (1954); *C. A.*, **48**, 4881 (1954).
263. F. Ide, Японск. пат. 8449 (1957); *C. A.*, **52**, 19260 (1958).
264. H. S. Rothrock, Ам. пат. 2258718 (1942); *C. A.*, **36**, 595 (1942).
265. А. Л. Суворов, С. С. Спасский, ДАН, **127**, 805 (1959).
266. С. А. Russell, Ам. пат. 2894966 (1959); *C. A.*, **53**, 19881 (1959).
267. G. Zemplen, Z. Csürös, *Ber.*, **62**, 993 (1929).
268. K. S. Pande, R. C. Mehrotra, *J. prakt. Chem.*, [4], **5**, 101 (1957).
269. F. Fichter, F. Reichert, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1082 (1925).
270. В. Н. Судариков, Л. М. Смирнов, *Ж. неорг. химии*, **1**, 2327 (1956).
271. И. В. Пятницкий, С. М. Гендлер, *ЖОХ*, **26**, 2137 (1956).
272. V. V. Subbanna, G. S. Rao, A. K. Bhattacharya, *J. Sci. Ind. Research (India)* **18B**, 127 (1959).
273. I. D. Varma, R. C. Mehrotra, *J. prakt. Chem.*, **8**, 235 (1959).
274. R. N. Kapoor, K. S. Pande, R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 157 (1958).
275. Англ. пат. 733224 (1955); *C. A.*, **49**, 16464 (1955).
276. O. Hauser, A. Levite, *Ber.*, **45**, 2480 (1912).
277. O. Hauser, A. Levite, *Ber.*, **48**, 213 (1915).
278. E. Racsu, *Ber.*, **61**, 1508 (1928).
279. M. Giua, E. Monath, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **143**, 383 (1925); **166**, 306 (1927).
280. K. S. Pande, R. C. Mehrotra, Там же, **291**, 97 (1957).
281. В. С. Киселев, Т. А. Ермолаева, *ЖПХ*, **30**, 1810-1879 (1957).
282. В. А. Киселев, Т. А. Ермолаева, *ЖПХ*, **31**, 111 (1958).
283. K. S. Pande, R. C. Mehrotra, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **290**, 87, 95 (1957).
284. J. H. Haslam, Ам. пат. 2621195 (1953); *C. A.*, **47**, 10550 (1953).
285. С. М. Langkammerer, Ам. пат. 2621193 (1953); *C. A.*, **47**, 10549 (1953).
286. J. H. Balthis, Ам. пат. 2621194 (1952); *C. A.*, **47**, 10599 (1953).
287. R. W. LaBerge, Ам. пат. 2750303 (1956); *C. A.*, **51**, 1626 (1957).
288. Англ. пат. 793760 (1958); *C. A.*, **53**, 1148 (1959).
289. С. А. Russell, Ам. пат. 2898356 (1959); *C. A.*, **53**, 17905 (1959).
290. L. W. Ryan, W. W. Pelchner, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 909 (1934).
291. С. D. Schacklett, Ам. пат. 2720468 (1955); *C. A.*, **50**, 2336 (1956).
292. Англ. пат. 797391 (1958); *C. A.*, **53**, 2094 (1959).
293. А. К. Бабко, Л. И. Дубовенко, *Ж. неорг. химии*, **4**, 372 (1959).
294. I. D. Varma, R. D. Mehrotra, *J. prakt. Chem.*, **8**, 64 (1959).
295. G. Scagliarini, *Atti accad. Lincei*, [6], **2**, 269 (1925).
296. H. H. Beacham, K. M. Merz, Ам. пат. 2850512 (1958); *C. A.*, **53**, 4134 (1959).
297. Англ. пат. 1087874 (1955); *C. A.*, **53**, 6078 (1959).
298. D. F. Herman, Пат. ФРГ 941430 (1956); *C. A.*, **53**, 4134 (1959).
299. J. Archambault, R. Rivest, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1461 (1958).
300. С. М. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3828 (1958).
301. Англ. пат. 734114 (1955); *C. A.*, **50**, 7123 (1956).
302. Англ. пат. 779490 (1957); *C. A.*, **51**, 17902 (1957).
303. T. Boyd, Ам. пат. 2579413 (1951).
304. G. Jacini, *Olii minerali grassi e saponi, colori e vernici*, **30**, 193 (1953).
305. M. J. Fugey, Ам. пат. 2891910 (1950); *C. A.*, **53**, 19378 (1959).
306. O. C. Derner, W. C. Fernelius, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **221**, 83 (1934).

307. F. Sowa, Ам. пат. 2580473 (1952); С. А., 46, 4823 (1952).
308. H. H. Veascham, D. F. Hegman, Ам. пат. 2824115 (1958).
309. Англ. пат. 755728 (1957); С. А., 51, 8128 (1957).
310. Англ. пат. 736388 (1955); С. А., 50, 10795 (1956).
311. Норвежск. пат. 90608 (1957); С. А., 52, 6673 (1956).
312. J. R. Caldwell, Ам. пат. 2801231 (1957); С. А., 51, 18704 (1957).
313. Англ. пат. 786388 (1958); С. А., 52, 11893 (1958).
314. Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов, М. Г. Воронков, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Тр. конф. Л., 1958, № 1, 172.
315. Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР 110915 (1958); С. А., 52, 18216 (1958).
316. Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов. Авт. свид. СССР 110979 (1953); С. А., 52, 18216 (1958).
317. К. А. Андрианов, В. Г. Дулова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 644.
318. W. D. English, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 77, 170 (1955).
319. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 779.
320. J. D. Danforth, J. Am. Chem. Soc., 80, 2585 (1958).
321. D. C. Bradley, I. M. Thomas, Chem. & Ind. (London), 1958, 1231.
322. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дулова, ДАН 112, 1050 (1957).
323. Б. Н. Долгов, Н. Ф. Орлов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1395.
324. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, ДАН, 122, 393 (1958).
325. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, ДАН, 126, 1261 (1959).
326. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, ЖПХ, 32, 463 (1959).
327. Б. И. Яковлев, Н. В. Виноградова, ЖОХ, 29, 695 (1959).
328. Пат. ФРГ 962077 (1957); С. А., 53, 13057 (1957).
329. Англ. пат. 771167 (1957); С. А., 53, 1204 (1959).
330. Англ. пат. 766810 (1957); С. А., 51, 10950 (1957).
331. V. A. Zeitler, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., 79, 4616 (1957).
332. V. A. Zeitler, C. A. Brown, Там же, 79, 4618 (1957).
333. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, ЖОХ, 29, 605 (1959).
334. D. C. Bradley, I. M. Thomas, Chem. & Ind. (London), 1958, 17.
335. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, ДАН, 117, 249 (1957).
336. Б. Н. Долгов, Н. Ф. Орлов, ДАН, 117, 617 (1957).
337. E. L. Warrick, Ам. пат. 2560498 (1951); С. А., 45, 9299 (1951).
338. S. Nitzsche, M. H. Wick, Ам. пат. 2842516 (1958); С. А., 52, 15948 (1958).
339. R. H. B. Serey, P. P. Peyrot, Ам. пат. 2807554 (1957); С. А., 52, 2432 (1958).
340. A. I. Normats, Ам. пат. 2757159 (1956); С. А., 50, 15046 (1950).
341. L. A. Henderson, Ам. пат. 2875919 (1959).
342. Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизкин, А. И. Берлин, ДАН, 122, 603 (1958).
343. R. N. Kienle, J. W. Eates, T. F. Cooke, Пат. ФРГ 940484 (1948).
344. R. N. Kiene, J. W. Eates, T. F. Cooke, Ам. пат. 2717246 (1955); С. А., 50, 2188 (1956).
345. Е. Инаба, Японск. пат. 7568 (1955); С. А., 51, 18396 (1957).
346. Англ. пат. 791991 (1958); С. А., 53, 16745 (1958).
347. Англ. пат. 618451 (1949); С. А., 43, 3629 (1949).
348. Е. К. Маминов, М. Г. Воронков, ЖПХ, 30, 974 (1957).
349. P. P. Peyrot, L. J. Dumulin, Пат. ФРГ 959329 (1957); С. А., 54, 16587 (1960).
350. C. S. Marvel, L. F. Audrieth, J. C. Bailar, WADC Tech. Report 58-81, Part 2 (May, 1959).
351. T. Araki, K. Osuga, Gov. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo, 48, 350 (1953); С. А., 49, 16494 (1955).
352. J. Mardsen, Ам. пат. 2445794 (1948); С. А., 42, 7565 (1948).
353. M. Sprung, C. A. Burkhard, Ам. пат. 2448556 (1948); С. А., 42, 9238 (1948).
354. C. A. Pfeiffer, R. M. Savage, B. B. White, India Rubber World, 129, 481 (1954).
355. C. W. Pfeiffer, Ind. Eng. Chem., 46, 2342 (1954).
356. C. M. Docde, A. Panagrossi, Там же, 39, 1372 (1947).
357. J. W. Keil, Ам. пат. 2751314 (1956); С. А., 50, 17517 (1956).
358. T. Boyd, Ам. пат. 2716656 (1955); С. А., 50, 1372 (1956).
359. M. Kim, Ам. пат. 2721855 (1955); С. А., 50, 6090 (1956).
360. H. C. Gullledge, Ам. пат. 2512068 (1950); С. А., 44, 3698 (1950).
361. Англ. пат. 728751 (1955); С. А., 49, 12879 (1955).
362. K. Nishihama, I. Shihara, E. Ichiki, Японск. пат. 3343 (1953).
363. J. F. Dexter, Ам. пат. 2736721 (1956); С. А., 50, 7502 (1956).
364. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 798.

365. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Там же, **1956**, 817.
366. F. T. Parr, Proc. Electronic Components Symposium 8th, Chicago, **1957**, 246; C. A., **52**, 781 (1958).
367. H. Gilman, R. G. Jones, J. Org. Chem., **10**, 505 (1945).
368. A. Jensen, F. Basolo, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3813 (1959).
369. L. E. Martinson, K.-H. Sun, Ам. пат. 2464143 (1949); C. A., **43**, 4520 (1949).
370. C. Beerman, Angew. Chem., **71**, 195 (1959).
371. Англ. пат. 779490 (1957); C. A., **51**, 17902 (1957).
372. H. A. Walter, Ам. пат. 2864842 (1958); C. A., **53**, 7014 (1959).
373. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2693 (1952).
374. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, ЖОХ, **9**, 771 (1939).
375. Англ. пат. 793354 (1958); C. A., **53**, 1148 (1959).
376. Англ. пат. 793355 (1958); C. A., **53**, 1148 (1959).
377. Англ. пат. 798001 (1958); C. A., **53**, 2250 (1959).
378. Англ. пат. 800528 (1958); C. A., **53**, 4134 (1959).
379. R. K. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4744 (1958).
380. C. L. Sloan, W. A. Barber, Там же, **81**, 1364 (1959).
381. J. G. Murray, Там же, **81**, 752 (1959).
382. A. Jensen, F. Basolo, Там же, **81**, 3813 (1959).
383. C. H. Holm, J. A. Ibers, J. Chem. Phys., **30**, 885 (1959).
384. J. M. Birmingham, A. K. Fischer, G. Wilkinson, Naturwiss., **42**, 96 (1955).
385. W. Moffitt, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3386 (1954).
386. A. K. Fischer, G. Wilkinson, J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 149 (1956).
387. L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3604 (1955).
388. D. F. Herman, W. K. Nelson, Там же, **75**, 3882 (1953).
389. D. F. Herman, W. K. Nelson, Там же, **75**, 3877 (1953).
390. G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, Там же, **75**, 1011 (1953).
391. J. M. Birmingham, D. Seyferth, G. Wilkinson, Там же, **76**, 4179 (1954).
392. G. Wilkinson, J. M. Birmingham, Там же, **76**, 4281 (1954).