

GEWINNUNG UND EIGENSCHAFTEN EINIGER TITANORGANISCHER VERBINDUNGEN

G. A. RASUWAJEV, L. M. BOBINOWA und V. S. ETLIS

Gorki Stadtuniversit, U.S.S.R.

(Received 25 November 1958)

Zusammenfassung—Durch die Zusammenwirkung des Titan-tetrachlorids mit den Alkonolen wurde eine Reihe von titanorganischen Verbindungen wie TiCl_3OR gewonnen,

(wo $\text{R} = \text{isoC}_3\text{H}_7^-$; *sec* C_4H_9^- ; *cyclo* C_6H_{11} ; *tert* C_4H_9)

Es ist dabei festgestellt worden, das die Verbindungen wo R das *secund.* oder *tert.* Radikal ist, im Gegensatz zu denen mit *primären* Radikalen, sich als unstabilen erweisen Während der Aufbewahrung bei Zimmertemperatur unterliegen sie einer schnelleren, bei 0° etwas längerer Zersetzung unter Bildung HCl , des Olefines und Halogen-alkylen. Den festen Rückstand bildet Titan-chloroxyd, das einen wirksamen Katalysator für Propylen, *iso*Butylen und Styrol-Polymerisation darstellt, wobei den Polymerisationsprozess Bildung der niedermolekularen Produkte begleitet. Das erwähnte Titanchloroxyd gilt als ebenso aktiver katalysator beim Olefin-Hydrochlorieren.

Abstract—The action of TiCl_4 on alcohols gives compounds of the type $\text{Ti}(\text{OR})\text{Cl}_3$ where $\text{R} = \text{isoC}_3\text{H}_7^-$, *sec.* C_4H_9^- , *tert.* C_4H_9^- and *cyclo* C_6H_{11} . Compounds where R is a *secondary* or *tertiary* group as distinct from a *primary* group are unstable, decomposing on keeping at room temperature and slowly at 0° yielding HCl , an olefine and alkyl halide and a residue of titanium oxychloride. The latter is a very active catalyst for the polymerisation of propylene *isobutylene* and styrene forming polymers of low molecular weight. Titanium oxychloride is also an active catalyst in the addition of HCl to olefines.

NACH den hervorragenden Entdeckungen von Ziegler und Natta über die Olefine-Polymerisation erwecken titanorganische Verbindungen grosses Interesse als eventuelle Zwischenprodukte im Reaktionsablauf zwischen Trialkylaluminium und TiCl_4 . Die chemische Literatur verfügt über die Angaben von der Gewinnung etlicher wirksamer katalytischer Systeme für die Olefine-Polymerisation, die titanorganische Verbindungen enthalten.^{1,2}

Von besonderem Interesse war auch eine nähere Bekanntschaft mit den titanorganischen Verbindungen, vom Standpunkte ihrer Aktivität in der Olefine-Polymerisation betrachtet. Die Untersuchung verschiedener titanorganische Verbindungen enthaltender katalytischer Systeme hat ergeben, dass das System $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}})_4 + \text{TiCl}_4$ ein aktiver Katalysator der Propylen-Polymerisation mit Entstehung eines flüssigen Polymers ist. Die Ausbeute an Polymer war von dem Molarverhältnis zwischen Komponenten des Katalysators stark beeinflusst. (Abb. 1). Da beim Molarverhältnis $\text{TiCl}_4 : \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}})_4 = 1 : 2.5$ gar keine Polymerisation stattgefunden hat, beim Verhältnis $3 : 6$ aber die Polymerausbeute 93–96% betrug, war es anzunehmen, dass in diesem Falle als Polymerisationskatalysator eine Verbindung der TiCl_3OR -Art auftritt, die durch Radikaleumsetzung nach Gleichung $3 \text{TiCl}_4 + \text{Ti}(\text{OR})_4 = 4 \text{TiCl}_3\text{OR}$ gewonnen wird, was sonst beim Überschuss an TiCl_4 erfolgt.³

¹ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti und P. Longi, *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 570 (1957).

² G. Natta und P. Pino, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2957 (1957).

³ A. N. Nesmeyanov, E. M. Brainina und R. H. Freidlina, *Ber. Akad. Wiss., U.S.S.R.*, **94**, 249 (1954).

Die Verbindungen $\text{TiCl}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ (Schmp $81-82^\circ$), $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{iso}}$ (Schmp $82-83^\circ$) und $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^n$ (Schmp $66-67^\circ$), synthetisiert nach dem in der literatur angegebenen Verfahren⁴ ohne und mit TiCl_4 -Zusatz haben praktisch keine Propylen-Polymerisation hervorgerufen.

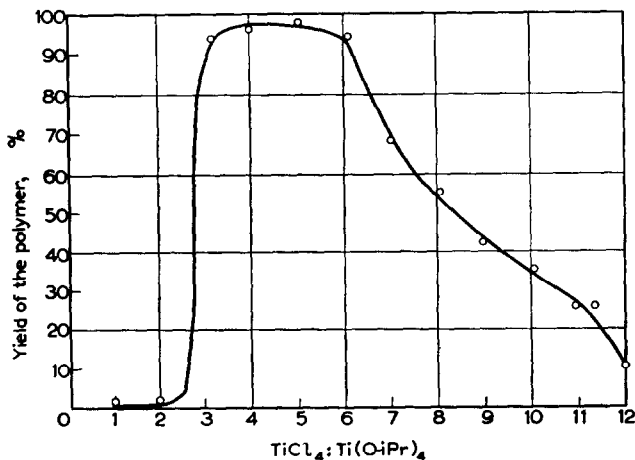


ABB. 1.

Das durch die Reaktion zwischen TiCl_4 und $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}})_4$ ⁵ ausgeschiedene Trichlor-Titanisopropylat polymerisierte intensiv das Propylen bis zum flüssigen Polymer.

Laut der Analyse war diese Verbindung keine absolut reine und enthielt geringere Mengen der unschmelzbaren, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Beimischung.

Unser Versuch,—das reine Präparat durch Vakuum-Sublimation oder Umkristallisation zu erhalten—blieb erfolglos wegen unvermeidlicher Produktzersetzung.

Die etwas geänderte Methodik für die Synthese der TiCl_3OR -Verbindungen aus entsprechendem Alkohol und TiCl_4 Überschuss⁴ erlaubte, das Trichlor-Titanisopropylat als Reinprodukt zu erhalten. Das frisch präparierte, zusatzfreie $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}}$ zeichnete sich in der Propylen-Polymerisation durch ungenügende Aktivität aus, die jedoch bei Verwendung einer geschlossenen Ampulle bedeutend erhöht wurde.

Es wurde konstatiert, dass $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}}$ im Gegensatz zu den Verbindungen mit primären Radikalen keine stabile Verbindung ist; Bei Aufbewahren zerfällt unter Ausscheidung gasförmiger Produkte und Bildung einer unschmelzbaren Verbindung.

Um den Mechanismus dieses Prozesses zu fassen, wurde das frisch präparierte, reine Produkt bei $45-50^\circ$ im Laufe von 15–20 Std zersetzt und die Zersetzungsprodukte quantitativer sowie qualitativer Analyse unterworfen. Identifiziert waren folgende Verbindungen: Chlorwasserstoff, *iso*Propylchlorid, Titanchloroxyd und das an der Produktoberfläche gut absorbierte Propylen-Polymer. Das Polymerauscheiden erfolgte durch Zersetzung des Titanchloroxydes mit Wasser.

Das ähnliche Verfahren wurde auch für die Herstellung sonstiger titanorganischer

⁴ A. N. Nesmeyanov, R. H. Freidlina und O. W. Nogina, *Akad. Wiss., U.S.S.R. (Abt. Chem. Wiss.)* 1037 (1952).

⁵ D. Bradley, H. Hancock und W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* 2273 (1952).

Verbindungen benutzt und zwar: Derivaten der *secund* Alkohole— $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{sec}}$, $\text{TiCl}_3\text{C}_6\text{H}_{11}^{\text{cyclo}}$ —die Literatur verfügt hier noch über keine Angaben. Diese Verbindungen waren noch weniger beständig als $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}}$ und neigten zu rasherer Zersetzung bei der Aufbewahrung.

Es ist gezeigt, dass Zerfall der Produkte, durchgeführt in ähnlichen Bedingungen mit ausschliessender Destillation der flüssigen Abscheidungsprodukte, denselben Reaktionsmechanismus besitzt. Bei $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{sec}}$ -Zersetzung gewinnt man: HCl , *sec*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, Titanchloroxyd, Butylen-Polymer. In dem Falle mit $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{\text{cyclo}}$ dementsprechend: HCl , *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, Titanchloroxyd und Spuren des *cyclo*-Hexankondensationsproduktes.

Die Zersetzungsbilanz für alle oben erwähnten titanorganischen Verbindungen ist in der Tabelle I niedergelegt. Der etwas zu niedrige Chlor—Gehalt in Titanchloroxyd und unvollkommenes Gleichgewicht in Cl und Ti beim $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OTiCl}_3$ -Zerfall lassen sich durch partielle Titanchloroxyd-Zersetzung erklären, die beim Entfernen flüssiger Produkte unter Vakuum stattfand; das dabei abgetrennte TiCl_4 wurde mit *cyclo*-Hexylchlorid fortgetragen. Der Cl und Ti Gehalt, bestimmt im Wasser nach dem Abwaschen von *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, entsprach den in der Bilanz fehlenden Mengen. Partielle Zersetzung dieser Verbindungen wurde von gleichzeitiger.

TABELLE I. BILANZTABELLE FÜR ZERSETZUNG VON TiCl_3OR (wo $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7^{\text{iso}}$, $\text{C}_4\text{H}_9^{\text{sec}}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}^{\text{cyclo}}$).

Gewog. Substanz g	Zersetzungsprodukte							
	Titanchloroxyd		HCl		RCl		Polymerisations- produkt	
	g	%	g	%	g	%	g	%
1. 29,54	19,78	67,00	1,85	6,27	6,14	20,80	1,40	4,75
22,13	14,98	67,69	0,96	4,33	5,36	24,24	0,81	3,66
24,55	16,25	66,30	1,75	7,14	4,98	20,35	1,15	4,68
2. 14,10	9,68	68,65	0,84	5,96	1,87	13,35	1,47	10,44
15,20	8,76	57,65	1,13	7,44	3,83	25,20	1,39	9,15
3. 11,82	4,88	41,32	0,84	7,10	4,17	35,27	0,22	1,87
23,60	10,00	42,45	0,64	2,71	11,24	47,66	0,13	0,56
24,13	12,45	51,65	1,70	7,05	9,40	38,80	0,20	0,83

1. $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{\text{iso}}$; 2. $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{sec}}$; 3. $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{\text{cyclo}}$

Synthese derselben begleitet unter Entwicklung geringerer Titanchloroxyd-Mengen. Beim Versuch, $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{tert}}$ ähnlich zu synthetisieren, erfolgte unverzügliche Zersetzung des Stoffes zusammen mit seiner Bildung. In Ergebnis war nur Titanchloroxyd ausgeschieden mit *iso*Butylen-Polymer, adsorbiert auf seiner Oberfläche. Nach dem Abstreifen des festen Produktes waren in der Lösung *tert* Butylchlorid und zusätzliche Menge vom *iso*Butylen-Polymer.

Titanchloroxyd,* erhalten durch Zersetzung der Verbindungen wie TiCl_3OR wo R—das *secund* oder *tert* Radikal, liess sich als wirksamer Katalysator der Propylen-Polymerisation erklären. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle II angeführt.

Die Polymerisation mit genannten Titanverbindungen als Katalysatoren verlief unter ziemlich milderen Bedingungen: Temp. $90\text{--}100^\circ$, Reaktionsdauer 3–4 Std.

TABELLE 2. PROPYLEN-POLYMERISATION MIT KATALYSATOREN TiCl_3OR (WO OR—DER REST EINES *secund* ODER *tert.* ALKOHOLS IST) UND IHREN ZERSETZUNGSPRODUKTEN. POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN: $t = 90\text{--}100^\circ$ DAUER 3–4 STD

(No.)	Katalysator	Aufbewahrungszeit Tagen	Menge, g	C_3H_6 g	Polymer-Ausbeute	
					g	%
1	2	3	4	5	6	7
1.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100a}$	frisch präpar	0,30	2,47	2,34	95,0
2.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100a}$	frisch präpar	0,25	2,71	2,33	86,0
3.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	frisch präpar	0,25	2,55	0,35	13,5
4.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	frisch präpar	0,27	2,66	0,72	27,0
5.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	1	0,25	2,54	1,58	62,2
6.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	2	0,23	2,22	1,54	69,5
7.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	3	0,25	2,30	1,93	84,0
8.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	4	0,23	2,41	2,26	94,0
9.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100b}$	6	0,24	2,48	2,39	96,4
10.	Titanchloroxyd		0,29	2,21	2,21	96,7
11.	Titanchloroxyd		0,25	2,08	1,96	94,3
12.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$	frisch präpar	0,31	2,87	1,66	57,8
13.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$	frisch präpar	0,28	2,90	0,69	23,8
14.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$	2	0,28	2,86	2,51	87,8
15.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$	3	0,27	2,65	2,52	96,2
16.	Titanchloroxyd		0,25	2,14	1,76	82,4
17.	Titanchloroxyd		0,26	2,75	2,70	98,2
18.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}$	frisch präpar	0,27	2,91	1,14	39,2
19.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}$	frisch präpar	0,30	2,14	1,13	62,2
20.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}$	1	0,26	2,54	1,05	41,4
21.	$\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}$	2	0,27	2,62	1,06	40,5
22.	Titanchloroxyd		0,27	2,53	2,03	80,2
23.	Titanchloroxyd		0,25	2,20	1,88	85,5
24.	Titanchloroxyd		0,25	2,35	2,26	96,1
25.	Titanchloroxyd		0,26	2,55	2,48	96,8

^a erhalten durch Radikalen-Umtauschreaktion aus TiCl_4 und $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^{100})_4$.

^b Rein, ohne Beimischungen

^c erhalten durch Zersetzung $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100}$

^d ausgeschieden bei Synthese $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{100}$

^e erhalten durch Zersetzung $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$

^f ausgeschieden bei Synthese $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$

^g erhalten durch Zersetzung $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{100}$

^h ausgeschieden bei Synthese $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{100}$

ⁱ ausgeschieden bei Synthese $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{100c}$

* Titanchloroxyd, erhalten durch partielle Hydrolyse mit Wasser von TiCl_4 , erwies sich als wenigktiv für die Propylen-Polymerisation.

Das dabei gewonnene Polypropylen war eine farblose, ölartige Flüssigkeit, aus dem Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe bestehend. Die Ergebnisse vom Abdestillieren und von der Analyse je nach Fraktion sind in der Tabelle III angeführt.

Diese Katalysatoren bedingen auch intensive Polymerisation des *iso*Butylens und Styrols, die bei niedrigeren Temperaturen unter Entwicklung flüssiger und halbfester Polymere erfolgt. Die anderen von den untersuchten Monomere Vinylchlorid,

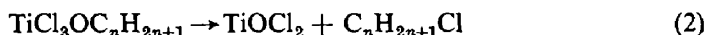
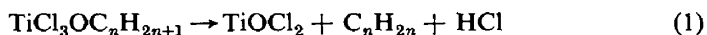
TABELLE 3. ABDESTILLIEREN UND ANALYSE DER POLYPROPYLEN-FRAKTIONEN

Fr. No.	Siedepunkt °C/mm Hg	g	%	n_d^{20}	d_4^{20}	M	Brom- zahl	Abspaltungs- zahl*
							$\frac{g Br_2}{100g}$	$\frac{g Br_2}{100g Prod}$
1.	37–49/760	13,05	8,66	1,3758		86,0	19,4	0
2.	67–85/760	9,52	6,32	1,3978	0,7003	107,0	87,8	40,1
3.	96–127/760	12,40	8,24	1,4104	0,7432	121,1	115,3	36,5
4.	128–136/760	15,37	10,20	1,4195	0,7651	130,5	127,0	62,2
5.	137–145/760	3,34	2,22	1,4220	0,7903	133,4	125,6	64,8
6.	62–100/30	40,50	26,90	1,4450	0,7949	175,0	98,5	62,0
7.	74–90/10	20,34	13,50	1,4550	0,8110	191,5	90,3	52,1
8.	110–150/13	25,60	17,00	1,4703	0,8501	220,3	60,8	44,3
9.	Rückstand	10,50	6,96	1,4770	0,9219	428,0	17,0	10,5
10.	Ges.	150,62	100					

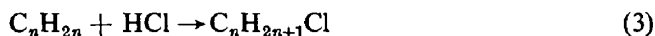
* Die Abspaltungszahl bezeichnet den Verzweigungsgrad eines Kohlenwasserstoffes, wurde nach Galpern-Verfahren berechnet.*

Methylmetakrylat, Butylmetakrylat und Nitrylakrylsäure erwiesen keine Tendenz zur Polymerisation.

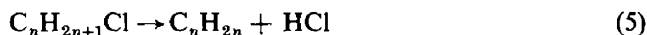
An Hand der Produkte, erhalten bei der Zersetzung der Verbindungen $TiCl_3OR$, wo R—das *secund* oder *tert* Radikal ist, darf angenommen werden, dass die primären Prozesse sind:



Im Falle (1) sollen als *secund* Reaktionen erscheinen:



Im Falle (2)—die Zersetzungsreaktion für das entstehende Alkylchlorid:



mit ausschliessender Olefine-Polymerisation nach (4).

Für die genauere Bestimmung des Zerfallmechanismus in den Reaktionen: Olefine-Hydrochlorieren und Alkylchloride-Dehydrochlorieren wurde die Aktivität des bei der Zersetzung entstandenen Titanchloroxydes untersucht. Es hat sich

* G. D. Galpern, Vorträge des Erdölforschungsinstitutes Akad. der Wissensch. der UrSSR. B. 5, 1954, s. 141.

herausgestellt, dass Titanchloroxyd ein wirksamer Katalysator im Olefine-Hydrochlorieren ist. Beim Durchlassen von Propylen, *iso*Butylen, *cyclo*Hexen. gemischt mit Chlorwasserstoff bei der Temperatur 60–65° durch die Katalysator-Schicht wurden entsprechende Alkylchloride mit guter Ausbeute gewonnen.

Es trat keine Zersetzung der Alkylchloride in Olefin und Chlorwasserstoff mit dem genannten Katalysator ein. Es wird also angenommen, dass die Zersetzung der TiCl_3OR -Verbindungen, wo R—ein Rest des *secund* oder *tert* Alkohols ist, nach Gleichung (1) mit nachfolgenden, parallel ablaufenden Reaktionen (3), (4) verläuft. Die Ausbeute an Polymer und Alkylchlorid ist dabei von der Natur des zu erhaltenden Olefin abhängig (siehe Tabelle 1).

Das beschriebene Titanchloroxyd wirkt auch in Anwesenheit vom $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als aktiver Katalysator der Propylen-Polymerisation unter Entwicklung einer hochmolekularen Polymerverbindungen und zwar des Polypropylen,

EXPERIMENTALER TEIL

$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{iso}$ —Gewinnung. In einen Kolben (Kolben mit Doppelhals; versehen mit Rückkühler und Tropftrichter; die letzten von der Luftfeuchtigkeit durch CaCl_2 -Röhre geschützt.) wurde 71,3 g (0,37 Mol) TiCl_4 in 150 cc absol Petroläther (Sdp 60–70°) eingesetzt und während 1 Std die Lösung von 15 g (0,25 Mol) des sorgfältig getrockneten *iso*Propyl-Alkohols in 100 cc Petroläther unter Eiskühlung zugetropft. Nach dem Stehenlassen bei der Raumtemperatur (1 Std) wurde das Reaktionsgemisch bis zum leichten Sieden des Lösungsmittels (3 Std) erhitzt; über Nacht bei Raumtemperatur hinterlassen. Der bei Synthese ausgefallene Rückstand wurde filtriert, ca 2/3 der ganzen Petrol-äther-Menge aus dem Filtrat abgetrennt. Aus der restlichen Lösung fielen unter Eiskühlung hellgelbe Kristalle in Tablettenform.

$\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{iso}$ Ausbeute 70–75%; Schmp 78–79°; (Ber. für $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{iso}$: Ti, 22, 45; Cl, 49,9; $\text{OC}_3\text{H}_7^{iso}$, 27, 65. Gef. Ti, 22,5; Cl, 49,8; $\text{OC}_3\text{H}_7^{iso}$, 27,5%).

$\text{TiClOC}_6\text{H}_{11}^{cyclo}$ und $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}$ (*cyclo*Hexyl) wurden nach ähnlicher Methode erhalten, mit Ausnahme davon, dass der Petroläther hier unter Vakuum bei 25–30° abgetrennt wurde zwecks Herabsetzung des Produktzerfalls.

$\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{sec}$ hellgelbe Tabl; Ausbeute 52–56%; Schmp 54–56° (Ber. für $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{sec}$: Ti, 21,05, Cl, 46,85; $\text{OC}_4\text{H}_9^{sec}$, 32,0; Gef. Ti, 21,03; Cl, 46,5; $\text{OC}_4\text{H}_9^{sec}$ 32,0%). $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{cyclo}$ kleinere hellgelbe Tabl; Ausbeute 41–43%; Schmp 75–76°; (Ber. für $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{cyclo}$: Ti, 18, 19; Cl, 42°; Gef; Ti, 18,4; Cl, 42,8%).

Zersetzung der frisch präparierten titanorganischen Verbindungen. Eine Ampulle wird mit gewogener Substanzmenge gefüllt und den vorläufig gewogenen Schlangeneempfänger (im Dewar Gefäß unterbracht; Kohlensäure und Azeton als Kuhlmittel) und U-Rohr (Geschützt von Luftfeuchtigkeit durch CaCl_2 -Rohr. Inhalt v. U-Rohr: festes Ätznatron), angeschlossen. Die Ampulle wurde 15–20 Std im Wasserbad auf 45–50° erhitzt bis zum endgültigen Verschwinden des Ausscheidens gasförmiger Produkte. Im Falle $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9^{sec}$ und $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_{11}^{cyclo}$ wurde das Ausscheiden flüssiger Produkte (*sec* $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ und *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$) unter Vakuum 100–150 mm Hg. ausgeführt.

Die bei der Zersetzung erhaltene HCl-Menge wurde nach Gewichtszunahme des U-Rohres mit NaOH ausgerechnet.

Das flüssige Kondensat nach dem Schlangeneempfänger wurde gewogen und fraktioniert, die Fraktionen der Analyse unterworfen. Zur Analyse der frisch präparierten titanorganischen Verbindung und des Titanchloroxydes (als Zerfallproduktes) wurde die gewogene Substanzmenge mit Wasser zersetzt; in der Wasserlösung bestimmte man:

1. Titan-Gehalt durch Gewichtsmethode als TiO_2
2. Chlor-Gehalt—merkurometrisch
3. Alkoxygruppen-Gehalt ($\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O}$ und *sec* $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) durch Oxydation bis auf Keten mit 1 M-Lösung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im H_2SO_4 Medium.⁷

Bei der Zersetzung $\text{TiCl}_3\text{OC}_3\text{H}_7^{iso}$ wurden folgende Verbindungen identifiziert: HCl. *iso*Propyl Chlorid Sdp 34,5–35°; $n_D^{20} = 1,3810$; lit. sdp 34,8°; $n_D^{20} = 1,3811$ (Ber. für *iso* $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$: Cl, 45,2;

⁷ Berl-Lunge, Chemisch—technische untersuchungsmethoden, B. 3, T. 2, 1941, s. 253. russ. Auflage.

Gef: Cl, 44,9% und *Titanchloroxyd*, Ti, 30–31%; Cl, 46,5–47%; *isoC₄H₉O*, 3–5%; Propylen-Polymer, 4–7% mit Angaben: (Gef: C, 85,61; H, 13,80% Ber. für *n* C₃H₆: C, 85,7; H, 14,3%). $n_D^{20} = 1,4562$; M, 208; Brom. ZahP, 114.

Im Falle $TiCl_3OC_4H_9^{sec}$ sind bestimmt worden: *HCl*; *sec*. C₄H₉Cl Sdp 65–68°; $n_D^{20} = 1,3951$. Liter. Sdp 68°; $n_D^{20} = 1,3953$; (Ber. für *sec* C₄H₉Cl: Cl, 38,4; Gef: Cl, 38,6% und *Titanchloroxyd*: Ti, 27–29%; Cl, 42–45% *sec* C₄H₉O, 5–6%). Butylen-Polymer, 11–13%. $n_D^{20} = 1,4690$; M, 269; Bromzahl, 196 (Ber. für *n* C₄H₈: C, 85,7; H, 14,30; Gef: C, 85,8; H, 13,73%). Für $TiCl_3OC_6H_{11}$ wurden entsprechend erhalten: *HCl*, *cycloHexyl*-chlorid Spd 140–141°; $n_D^{18} = 1,4558$; Lit. Sdp 142°; $n_D^{18} = 1,4555$; (Ber. für C₆H₁₁Cl: Cl, 29,9; Gef: Cl, 29,5%; und *Titanchloroxyd* Cl 34–37%; Ti 30–32%; *cycloHexen*-Verdichtungsprodukt 2–3%. $n_D^{19} = 1,4800$; M, 249; Bromzahl, 186, (Ber. für *n* C₆H₁₀: C, 86,80; H, 12,20; Gef. C, 85,54; H, 12,04%). Bei der Synthese $TiCl_3OC_4H_9^{tert}$ als Ergebnis der unverzüglichen Produktzersetzung im Moment seiner Bildung wurde *Titanchloroxyd* mit folgender Zusammensetzung erhalten: Ti, 25,90; Cl, 47,70%. *iso*Butylen-Polymer 9–10%. $n_D^{20} = 1,4800$; M, 224; Bromzahl, 260; (Ber. für *n* C₄H₈: C, 85,70; H, 14,30; Gef. C, 84,30; H, 13,10%). Aus der Lösung sind geschieden *tert* C₄H₉Cl Sdp 50–52°, $n_D^{18} = 1,3872$; Liter. Sdp 51–52°; $n_D^{18} = 1,3869$; (Ber. für *tert*-C₄H₉Cl, Cl, 38,40%; Gef: Cl, 37,80%). und *iso*Butylen-Polymer.

Polymerisation: Polymerisiert wurde in den Ampullen aus Molybdän-Glas, Inhalt ca. 10 cc.

Die Beladung mit Katalysator und Monomer erfolgte in der Atmosphäre des gereinigten Stickstoffes, in spezieller Anlage.⁸ Zum Polymerisieren wurde die Ampullen in den elektr. Ofen hingelegt, der in einer Schüttelvorrichtung montiert war. Nach der Reaktion wurden die Ampullen geöffnet und das nicht umgesetzte Monomer verdampft. Das gewonnene Polymer wurde vom Katalysator durch Filtrieren und Waschen mit destill. Wasser getrennt.

Im Falle der Propylen-Polymerisation in Gegenwart von $Al(C_2H_5)_3$ und $TiOCl_2$ wurde das Polymer mit angesäuertem Methylalkohol abgewaschen und in der Luft bei 60° getrocknet. Die Ausbeute des Polymers beträgt 100%.

Hydrochlorieren: Das Gemisch von sorgfältig getrockneten Olefinen (Propylen, *iso*Butylen) und *HCl* wurde durch ein mit Katalysator gefülltes U-Rohr 3–4 Std lang bei der Temperatur 60–65° durchgelassen. Das Erhitzen—im Wasserbad. Die Reaktionsprodukte wurden in den Empfängern kondensiert; die Kühlung für die letzten: Eis und Kohlensäure, gemischt mit Azeton. Das nicht umgesetzte Olefin und *HCl* wurden aus dem flüssigen Kondensat verdampft der Rest—abdestilliert, die erhaltenen Fraktionen—der Analyse unterworfen.

Das Hydrochlorieren von *cycloHexen* erreichte man durch Sättigung der Katalysator-Suspension im Olefin mit Chlorwasserstoff unter ständigem Rühren. Der Lösungsmittel—Überschuss wurde danach abgetrennt, die restliche Flüssigkeit—abdestilliert und analysiert.

⁸ G. W. Tkatschenko, P. M. Homikowski und S. S. Medwedew, *J. Physik. Chem. UdSSR* 25, No. 7, 823 (1951).