

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. В. НОГИНА и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

### ТРИАЛКОКСИТИТАНЫ И ДИАЛКОКСИТИТАНОКСИДЫ

Химия органических производных ортотитановой кислоты в последние годы интенсивно изучается. Разработан ряд методов синтеза соединений типа:  $(\text{RO})_4\text{Ti}$  <sup>(1-3)</sup>,  $(\text{RO})_n\text{TiHal}_{4-n}$  <sup>(4-8)</sup>,  $(\text{RO})_n\text{Ti}(\text{OR}')_{4-n}$  <sup>(9)</sup>, сделавших эти вещества сравнительно доступными. Получены первые представители простейших полтитаноксанов <sup>(10, 11)</sup>.

Органические производные трехвалентного титана до сих пор в индивидуальном состоянии получены не были. В литературе имеются лишь два упоминания об органических соединениях, содержащих трехвалентный титан. В 1928 г. была описана <sup>(12)</sup> попытка получения триэтоксититана в индивидуальном виде восстановлением этилортотитаната. По мнению авторов, они получили смесь, состоящую из триэтоксититана и этилортотитаната, разделить которую им не удалось. Недавно появилась статья <sup>(13)</sup>, в которой сообщается, что при самопроизвольном разложении веществ типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti}(\text{OR})_3$  образуются соединения трехвалентного титана, однако последние не были изолированы и никак не охарактеризованы.

Мы получили и описываем здесь первые представители триалкоксититанов.

Три-*n*-пропоксититан и три-*n*-бутоксититан синтезированы нами путем восстановления *n*-пропил- и *n*-бутилортотитанатов калием в спиртовой среде. Эти соединения представляют собой твердые вещества, окрашенные в розовато-сиреневый цвет, трудно растворимые в обычных органических растворителях.

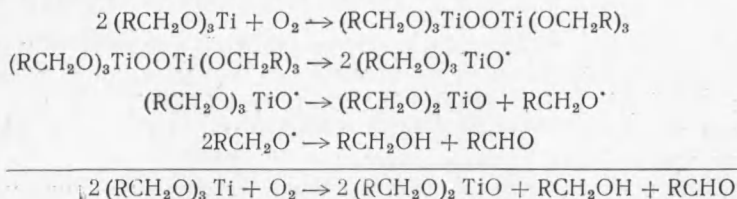
Триалкоксититаны — весьма реакционноспособные вещества; они крайне чувствительны к действию влажного воздуха, устойчивы только в атмосфере сухого инертного газа, восстанавливают сулему и бромную ртуть в спиртовом растворе, присоединяют хлор, окисляются сухим воздухом. Триалкоксититаны, повидимому, образуют двойные соединения со спиртами. Так, при осторожной сушке продуктов, полученных при восстановлении алкилортотитанатов, нам удалось выделить вещества состава:  $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Ti} \cdot 2n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3 \cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , которые представляют собой твердые, трудно растворимые в обычных органических растворителях, окрашенные в коричневый цвет соединения, химическое поведение которых в основном аналогично поведению триалкоксититанов. Двойные соединения теряют координационно связанный спирт при сушке их в вакууме (2—3 мм) в токе азота при комнатной температуре.

Полученные производные трехвалентного титана под действием избытка воды мгновенно гидролизуются с выделением соответствующего спирта и нерастворимого в воде, окрашенного в черный цвет неорганического соединения, повидимому, представляющего собой  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Окисление соединений трехвалентного титана сухим воздухом изучено нами более подробно. Эта реакция идет медленно; 10—12 г вещества окисляются полностью примерно за сутки. Во влажном воздухе триалкоксититаны окисляются мгновенно, что видно по исчезновению окраски, характерной для соединений трехвалентного титана.

При окислении вышеописанных веществ сухим воздухом мы выделили соединения, по составу отвечающие дибутоксититаноксиду ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ )<sub>2</sub>TiO и дипропоксититаноксиду ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>2</sub>TiO (других содержащих титан продуктов при окислении не образовалось). Полученные диалкоксититаноксиды представляют собой бесцветные, твердые, плавкие, не перегоняющиеся в вакууме гигроскопичные и легко гидролизующиеся вещества, очень легко растворимые в обычных органических растворителях. Тот факт, что диалкоксититаноксиды представляют собой твердые не перегоняющиеся в вакууме вещества, дает возможность предполагать, что они являются соединениями полимерными.

Образование диалкоксититаноксидов в результате реакции окисления мы объясняем следующей схемой:



Эта схема была подтверждена получением ди-*n*-бутоксититаноксида, бутилового спирта и масляного альдегида, при окислении три-*n*-бутоксититана; никаких других продуктов реакции при этом обнаружено не было. Следует отметить, что соединения, относящиеся к типу диалкоксититаноксидов до сих пор не были известны.

### Экспериментальная часть

Все нижеописанные опыты проводились с тщательно высушенными реактивами в атмосфере сухого чистого азота.

Получение три-*n*-пропоксититана ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>3</sub>Ti. В колбу помещено 1,7 г металлического калия, затем добавлен раствор 3 г (0,011 моля) *n*-пропилортотитаната в 30 мл *n*-пропилового спирта. Выпавший осадок отсосан, тщательно отмыт от пропилата калия *n*-пропиловым спиртом, а затем 2 раза низкикипящим петролейным эфиром. Продукт реакции высушен в вакууме (2—3 мм) в токе азота при комнатной температуре в течение часа. При этом было получено окрашенное в розовато-сиреневый цвет твердое вещество, трудно растворимое в обычных органических растворителях, устойчивое только в атмосфере тщательно высушенного инертного газа. Навески для анализа помещались в присоединенные к прибору заранее взвешенные кварцевые пробирочки, которые затем отпаивались.

Найдено %: C 47,34; 48,40; H 9,36; 9,14; Ti 21,51; 21,36  
( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>3</sub>Ti. Вычислено %: C 48,02; H 9,4; Ti 21,30

Если сушку продукта восстановления производить осторожно в течение 15—20 мин. в вакууме (около 20 мм), то таким образом полученное вещество представляет собой коричневый порошок, очень легко окисляющийся и гидролизующийся на воздухе, трудно растворимый в обычных органических растворителях.

Образец 1. Найдено %: C 51,71; 51,48; 52,08; H 10,55; 11,30; 10,30  
Образец 2. Найдено %: C 51,39; H 11,34; 10,50  
( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>3</sub>Ti·2C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. Вычислено %: C 52,14; H 10,72

Образцы 1 и 2 были взяты из разных опытов.

Получение три-*n*-бутоксититана. Опыт был проведен подобно предыдущему. В реакцию было взято 3 г (0,088 моля) *n*-бутилортотитаната, 2 г металлического калия и 30 мл *n*-бутилового спирта. Полученное соединение представляет собой твердое вещество, окрашенное

в розовато-сиреневый цвет. Оно трудно растворимо в обычных органических растворителях и устойчиво только в атмосфере тщательно высушенного инертного газа.

Найдено %: C 54,83; 53,68; H 10,51; 10,28  
 $Ti(OC_4H_9)_3$ . Вычислено %: C 53,93; H 10,42

Окисление три-*n*-бутоксититана кислородом воздуха. Продукт, полученный, как описано выше, из 12 г (0,035 моля) *n*-бутилортотитаната, 8,2 г металлического калия и 100 мл *n*-бутилового спирта, промытый и высушенный, был оставлен на воронке со стеклянным фильтром. Через воронку просасывался воздух, который сушился пропусканием его через 4 колонки, наполненные пятиокисью фосфора. При этом продукт постепенно сжижался и жидкость стекала в приемник. Через час продувание воздуха было прекращено. Воронка была оставлена соединенной с воздухом через вышеупомянутые осушители. Через сутки после начала опыта окисление закончилось. В приемник собралось 13,8 г густой вязкой жидкости. От реакционной смеси при 19 мм была отогнана жидкость, оказавшаяся по всем свойствам идентичной с *n*-бутиловым спиртом. Остаток после отгонки спирта сушился при 2—3 мм 25 мин. при 40°, а затем еще 20 мин. при 100°. После этого в колбе остался слегка желтоватый порошок, очень легко растворимый в эфире, петролейном эфире, спирте, диоксане, бензоле, плавящийся в запаянном капилляре при 112—115°. Продукт гигроскопичен и легко гидролизуется.

Найдено %: C 45,23; 45,44; 45,42; H 8,58; 8,44; 8,59; Ti 22,21; 22,62  
 $(C_4H_9O)_2TiO$ . Вычислено %: C 45,73; H 8,64; Ti 22,79

Окисление три-*n*-пропоксититана кислородом воздуха. Продукт, полученный при взаимодействии 12 г (0,042 моля) *n*-пропилортотитаната, 6,8 г металлического калия и 100 мл *n*-пропилового спирта, окислен сухим воздухом на воронке, как описано для три-*n*-бутоксититана. Полученный оксид представляет собой светложелтый порошок, легко растворимый в органических растворителях, плавящийся в запаянном капилляре при 100—113°. Продукт гигроскопичен и легко гидролизуется.

Найдено %: C 39,80; 39,70; H 7,70; 7,77; Ti 26,86; 26,60  
 $(C_3H_7O)_2TiO$ . Вычислено %: C 39,58; H 7,75; Ti 26,30

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Kraitzer, K. McTaggart, G. Winter, J. Council Sci. Ind. Res., **21**, 328 (1948); Chem. Abstr., **43**, 9026 (1949). <sup>2</sup> N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, J. Soc. Chem. Ind. (London), **69**, Suppl. No. 1, S. 38 (1950). <sup>3</sup> О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 327 (1950). <sup>4</sup> J. S. Jennings, W. Wardlaw, W. J. R. Way, J. Chem. Soc., **1936**, 637. <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, **5**, 518, (1951). <sup>6</sup> О. В. Ногина, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Несмеянов, там же, **1**, 74 (1952). <sup>7</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, там же, **6**, 1037 (1952). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **94**, № 2, 249 (1954). <sup>9</sup> А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, **1**, 41 (1954). <sup>10</sup> А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **85**, № 3, 571 (1952). <sup>11</sup> N. M. Cullinane, S. J. Chard, C. F. Price, B. B. Millward, J. Appl. Chem., **1**, 400 (1951). <sup>12</sup> D. W. Corquodale, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1938 (1928). <sup>13</sup> D. F. Herman, W. K. Nelson, *ibid.*, **75**, 3877 (1953). <sup>14</sup> O. L. Brady, G. V. Elsmie, Analyst, **51**, 78 (1926).