

УДК 547.256.21

АЛКОГОЛЯТЫ АЛЮМИНИЯ *

Р. Пенкось

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Методы синтеза $Al(RO)_3$	648
2. Физические свойства $Al(RO)_3$. Строение молекул	653
3. Термическая устойчивость	663
4. Применение $Al(RO)_3$ в производстве изоляционных и синтетических материалов	667

Алкоголяты металлов образуют класс соединений, практическое значение которого велико и постоянно возрастает. В этой группе веществ производные алюминия занимают одно из первых мест по количеству работ, посвященных их синтезу и применению. Публикации, касающиеся различных аспектов химии и технологии алкоголятов алюминия, хронологически можно разбить на три этапа. Первый охватывает период 1880—1946 гг. и характеризуется малым количеством статей, эту общую картину не изменяют те несколько лет, когда появились работы по синтезу и использованию алкоголятов алюминия в лабораторной практике, в основном — в реакциях конденсации альдегидов и кетонов, а также восстановления карбонилсодержащих соединений, известных под общим названием реакций Meerweina — Понндорфа — Верлея. На втором этапе (1946—1956 гг.) ежегодное число публикаций — статей и патентов — возрастает до 10—20. Они касаются применения алкоголятов в качестве катализаторов, а также добавок, способствующих гидрофобизации волокон и улучшению свойств красок и лаков. Третий этап (начиная с 1957 г.) характеризуется быстрым увеличением количества публикаций (в среднем — несколько десятков ежегодно), вызванным возросшим интересом технологов к указанным веществам. Этот интерес связан с ценными свойствами алкоголятов алюминия, позволяющими использовать их как добавки к лакам, краскам, искусственным смолам, защитным пленкам, при производстве синтетических и изоляционных материалов, смазок, лекарственных веществ и т. д.

Заслуживает внимания то, что алкоголяты алюминия внедряются в практику более медленно, чем, например, элементоорганические соединения. Одной из причин такого положения является отсутствие обзоров и монографий, популяризирующих эти интересные вещества. Вследствие этого исследования алкоголятов характеризуются некоторой стихийностью, выражющейся в отсутствии фундаментальных исследований, посвященных их применению. Число обзоров ничтожно мало^{1—5}, 252 ** по сравнению с количеством оригинальных работ. Заслу-

* Wiadomości chemiczne, 19, 3 (1965); 20, 145, 301 (1966). Сокращенный перевод с польского Е. Б. Туровой, с дополнениями ред. Н. Я. Туровой.

** Ссылки на литературу, начиная с № 252, относятся к дополнительному списку, составленному редактором.

живают внимания две обширных статьи Брэдли^{6, 7}, посвященные алкоголятам различных металлов. Сводка данных о характере связи $Al-OR$ содержится в работе Григорьева, Орловой и Новоселовой⁸. Введением в химию алкоголятов металлов может служить обзор Туровой и Новоселовой⁹, посвященный производным щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия.

Цель настоящего обзора — обратить внимание химиков и технологов на некоторые аспекты химии и возможности использования алкоголятов алюминия.

1. Методы синтеза $Al(OR)_3$

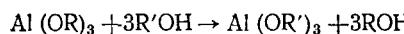
Первые сообщения о получении алкоголятов алюминия сделали в 80-х гг. прошлого столетия Гладстон и Трайб^{10, 11}. Авторы обнаружили, что спирт в присутствии иода энергично реагирует с алюминием с выделением водорода и образованием этилата, которому они приписывали формулу $Al_2(OC_2H_5)_6$. В присутствии больших количеств иода образуется $Al_2I_3(OC_2H_5)_3$, при нагревании которого в вакууме отгоняется этилат.

Применяя этот метод к другим спиртам, Гладстон и Трайб синтезировали и выделили при перегонке в вакууме пропилат, изобутилат и изоамилат алюминия. Попытка получения других алкоголятов — изопропилата, глицерата, цетилата и аллилат алюминия — не увенчалась успехом; метилат, бензилат, фенолят, *o*- и *p*-крезолаты не были выделены в индивидуальном состоянии.

Вислиценус и Кауфман^{12, 13}, изучая восстановительные свойства амальгамы алюминия в органических реакциях, предложили ее как средство для абсолютизирования спиртов. Однако в той же работе авторы указывали, что в присутствии легко восстанавливющихся соединений активированный алюминий начинает реагировать со спиртами после полного удаления воды. В 1897 г. Хиллер и Крукер¹⁴ описали получение $Al(OR)_3$ при действии спиртов на амальгамированный металл в присутствии $AlCl_3$ или хлоридов олова, платины и железа. Алкоголяты, полученные этим методом, по мнению Тищенко¹⁵, загрязнены $AlCl_3$.

Работы Вислиценуса и Кауфмана явились основой для фундаментального исследования Тищенко¹⁵, посвященного действию амальгамы алюминия на алкогоги. Эта работа, охватывающая разнообразные аспекты синтеза и превращений алкоголятов алюминия, сохранила свое значение до настоящего времени. Реакцию амальгамированного алюминия со спиртом Тищенко заметил случайно при проведении абсолютизирования. При нагревании взаимодействие происходит с довольно значительной скоростью. В настоящее время эта реакция является наиболее распространенным методом синтеза $Al(OR)_3$. В той же работе Тищенко описал получение и свойства алкоголятов алюминия — производных первичных, вторичных и третичных спиртов. Активность спиртов по отношению к амальгаме различна и зависит от длины и разветвленности радикала. Измеряя количество водорода, выделяющегося при реакции, Тищенко пришел к выводу, что скорость реакции уменьшается с увеличением молекулярного веса спирта, а при равенстве молекулярных весов первичные спирты реагируют активнее вторичных. Изобутиловый и трет-амиловый спирты являются исключением из этого правила: первый реагирует менее, а второй — гораздо более энергично, чем можно было предполагать. Снижение скорости в первом случае Тищенко объяснил значительной вязкостью спирта, а повышение ее во втором связывал с побочной реакцией — дегидратацией спирта и образованием амиленов.

Тищенко предложил еще один метод синтеза алкоголятов, основанный на реакции переэтерификации *:



Спустя 50 лет Мехротра¹⁶ использовал этот общий метод для синтеза высших алкоголятов алюминия. На основании многочисленных реакций обмена алcoxилов в молекулах $\text{Al}(\text{OR})_3$ Тищенко сформулировал общий вывод: «при нагревании алкоголятов алюминия — производных первичных спиртов — с другими первичными спиртами легче вытесняются спирты с большим молекулярным весом, чем наоборот. При одинаковых M первичные спирты вытесняют вторичные, а вторичные — третичные». Реакции указанного типа происходят ступенчато, и для полного замещения необходим избыток спирта. Тищенко показал также применимость этого метода для синтеза производных спиртов, которые не реагируют с Al/Hg или образуют в этих условиях трудно отделимые побочные продукты.

Вывод Тищенко о вытеснении из алкоголятов высших спиртов низшими представляется неверным в свете последующих работ, в которых описаны синтезы производных ряда высших спиртов, исходя из низшего^{16–19, 253}. Подобный же метод применяется и в синтезе кислых эфиров кремниевой кислоты²⁰. Синтез $\text{Al}(\text{OR})_3$ указанным способом (по методике Мехротры) заключается в кипячении с обратным холодильником изопропилата алюминия в бензольном растворе с высшим спиртом. Выделяющийся изопропиловый спирт удаляется из сферы реакции в виде азеотропа с бензолом. При действии на $\text{Al}(\text{OR})_3$ спиртов или фенолов в количестве, недостаточном для замещения всех алcoxилов, образуются смешанные соединения типа $(\text{RO})_n \text{Al}(\text{OR}')_{3-n}$ ^{21, 22}. Применение избытка спирта при синтезе алкоголятов алюминия нежелательно, так как в некоторых случаях впоследствии его бывает трудно удалить²³.

Следует отметить, что взаимодействие со спиртами металлического алюминия или амальгамы является наиболее удобным препартивным методом синтеза алкоголятов. Выходы колеблются от 20²⁴ до 95% (обычно выше 80%), продолжительность реакции — от 20 мин.²⁵ до 24 час.²³ в зависимости от условий ее проведения и природы спирта. Недостатком метода является трудность полного удаления спирта, загрязнение продуктов катализатором и длительность реакции. Последнюю можно ускорить, используя B_2O_3 , FeCl_3 или их смесь^{26 **}. Для активирования реакции использовались следующие катализаторы: HgCl_2 ^{18, 24, 25, 27–44}, галоидные алкилы²⁷, иод^{24, 25, 27, 28, 30, 31, 45}, ртуть⁴⁶, SnCl_4 ²⁸, AlCl_3 ^{32, 43, 47–49}, втор.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ³⁰, CCl_4 ^{40, 41, 44, 50}, CuCl_2 ^{51, 52}, HCl ^{48, 53, 54}, ацетат ртути⁴⁹ и алкоголяты^{33, 55–57}. Фенолы энергично реагируют с алюминием, поэтому не требуется применения катализаторов^{58–61}; реакцию необходимо проводить в атмосфере азота.

В рассмотренной группе методов синтеза важную роль играет содержание воды в спирте; он должен быть абсолютным, так как даже присутствие следов воды в нем тормозит реакцию. Однако запатентованы и описаны^{37, 41, 49} методы получения алкоголятов из водного или технического спирта и алюминия в присутствии ацетата ртути и AlCl_3 , вероятно, связывающего воду.

В литературе встречаются также указания о синтезе $\text{Al}(\text{OR})_3$ без применения катализаторов^{56, 62, 63, 255}. Согласно⁵⁶, алюминий нагрева-

* В польском тексте реакции этого типа здесь и в дальнейшем названы алкоголяты (Прим. ред.).

** Методика приготовления амальгамы алюминия описана в²⁵⁴.

ют со спиртом в присутствии заранее полученного алкоголята; другой метод⁶³ заключается в последовательном введении алюминия и спирта в реактор с температурой 80—250°; реакция осуществляется под давлением. Непрерывное удаление продуктов реакции облегчает количественное превращение металла. Полученный таким образом алкоголят содержит от 5 до 30% спирта.

Видоизменением описываемого метода (с целью уменьшения до минимума содержания спирта в алкоголяте) является взаимодействие паров спирта (вводимого током азота) с порошкообразным сплавом Al/Cu в присутствии катализатора. Продукт остается в реакторе⁵¹ или выводится из сферы реакции⁵². Запатентован также способ получения Al(OR)₃ при пропускании нагретого спирта через колонну, в которой находятся металлический алюминий и катализатор⁶⁴.

Al(OCH₃)₃ — получают обычно при взаимодействии амальгамы алюминия со спиртом²³ или с помощью обменных реакций LiOCH₃ с AlCl₃ или Li[Al(OCH₃)₄] с HCl⁶⁵. Этот алкоголят не плавится, он медленно сублимируется при 150°/10⁻⁵ и быстро — при 240°/10⁻⁵⁶⁶.

Al(OC₂H₅)₃. В твердом состоянии этилат существует в нескольких формах, сведения о которых не всегда согласуются. Чайлд и Адкинс⁶⁷ впервые указали на существование двух «аллотропных» модификаций — α и β . В процессе перегонки первая из них частично превращается во вторую*.

В дальнейшем свойства этилата изучали Малатеста и Маньини³⁹ и Вилуа с сотрудниками⁷³. Оптимальные условия получения Al(OC₂H₅)₃ — катализатора реакций конденсации ацетальдегида в этилацетат — приводят Meerwein⁶⁹ и японские авторы^{25, 74}. Этилат можно очистить перегонкой в вакууме или даже при нормальном давлении (см. табл. 1).

Производительность Al(OC₂H₅)₃ в США — свыше 1 млн. фунтов в год⁷⁵, его выпускают фирмы: Harshaw Chemical Co., Anderson Chemical Division of Stauffer Chemical Co., Chatten Chemical Co. Во Франции Al(OR)₃ производят Union Chimique Française, SARL, в ФРГ — Rhein Preussen A. G., Riedel de Haen, в Англии — Kaylene chemicals Ltd. Продажный препарат выпускается гранулированным или в сплавленном виде. Цена одного фунта Al(OC₂H₅)₃ около 32 центов, а чистого Al(OC₃H_{7-i})₃ (используемого в качестве восстановителя) — значительно выше — 5 долларов за 1 кг. Изопропилат производит фирма Alfa Inorganics, Inc. в Беверли (Массачусетс), США⁷⁶.

* α -Форма (которую Meerwein^{68, 69} рассматривал как «несольватированный» этилат алюминия) возникает в присутствии избытка алюминия, активированного ртутью, при проведении реакции в ксиличном растворе или сплаве^{28, 29, 39, 67-71}, а также при длительном нагревании под давлением β -формы при 235—245°⁷² (при температуре 275°, первоначально рекомендованной Адкинсом⁷⁰, происходит разложение Al(OC₂H₅)₃ с образованием продукта основного состава и диэтилового эфира^{39, 72}). α -Форма отличается от β значительной склонностью к переохлаждению, более низкой температурой плавления (табл. 1) и растворимостью в ксилиоле (при 20° 45—55 г α - и 0,4—1,5 г β -Al(OC₂H₅)₃ на 100 мл^{62, 64, 71, 73}). В 1962 г. Вилуа с сотрудниками⁷³, подробно изучив условия синтеза Al(OC₂H₅)₃ по методам предыдущих авторов, пришел к выводу о существовании только одной формы этилата — с т. пл. 140° и растворимостью при 20° 0,4—1,5 г в 100 мл ксилиола и 8—12 г в 100 мл C₂H₅OH. Было установлено, что температура плавления и растворимость быстро возрастают при наличии в этилате незначительных количеств продуктов его гидролиза (или термического разложения). Именно с этим фактом авторы связывали имеющиеся в литературе разногласия о свойствах Al(OC₂H₅)₃. Тем не менее вывод Вилуа, по-видимому, не следует считать окончательным: в 1965 г. Григорьев, Орлова и Новоселова⁸ привели новые доказательства индивидуальности α -формы: ее ИК спектр в области C—O и C—C вибраций колебаний отличен от спектров β -формы (совпадающего с «негидролизованным» Al(OC₂H₅)₃ Вилуа) и продукта частичного гидролиза⁷³. (Прим. ред.).

$Al(OCH_3)_3$ ^{3, 34} находит самое широкое применение. Синтез его значительно упрощается вследствие растворимости в избытке спирта⁷⁶. Для изопропилата характерна склонность к переохлаждению — даже до -20° ⁷⁷. Обычно дестиллат остается жидким при комнатной температуре в течение нескольких часов⁷⁸. При длительном хранении препарата его свойства (в частности, т. пл.) заметно изменяются, по-видимому, вследствие возрастания степени ассоциации⁷⁸.

$Al(OCH_3)_3$ получают из амальгамированного металла^{79, 3, 80} или переэтерификацией изопропилата⁸¹.

В 1953 г. фирма Байера в Леверкузене запатентовала метод синтеза алкоголятов алюминия и железа, основанный на реакции хлоридов с аммиаком или аминами в смеси спирта и бензола^{82, 83} (раствор насыщают аммиаком при 60°). Аналогичный способ получения $Al(OR)_3$ в том же году был описан Тейхнером^{84, 85}. Он особенно удобен при синтезе производных спиртов, разлагающихся при длительном нагревании с металлическим алюминием. Таким образом были получены алкоголяты, содержащие перекисную группу⁸⁶. Фенолы при реакции с галогенидами алюминия образуют $Al(OCH_5)_3$ или смешанные феноксигалогениды (без участия NH_3 или аминов)^{87, 88}.

В 1955 г. Циглер, Крупп и Цозель⁸⁹ описали простой метод синтеза $Al(OR)_3$ — производных первичных спиртов — из ненасыщенных углеводородов. Метод основан на присоединении алюминия и водорода по двойной связи с образованием алюминийалкилов, которые при окислении кислородом превращаются в алкоголяты. В результате гидролиза последних наряду с чистой Al_2O_3 , образуется спирт с выходом свыше 99 %. Таким образом, был получен ряд труднодоступных спиртов, например: 2-фенилпропанол-1 из α -метилстирола, «первичный терpineол» из лимонена, «первичный гидрат камфена» из камфена, «первичный гидрат β -пинена» из β -пинена. В последние годы был запатентован ряд методов окисления алюминийорганических соединений^{90—96}. Процесс осуществлялся обычно под давлением, в инертном растворителе (гептан, хлорбензол, CCl_4) при температурах до 100° . Окислителями служили воздух, смесь азота и кислорода, а в конце реакции — чистый кислород. В связи с тем, что процесс является ступенчатым, для ускорения последнего этапа к частично окисленному алюминийалкилу прибавлялся готовый $Al(OR)_3$ ⁹⁴. Разработана также схема непрерывного процесса, который осуществляется в реакторе каскадного типа^{93 *}. Алкоколяты являются промежуточными продуктами окисления алюминийалкилов с целью получения спиртов и обычно они выделяются из сферы реакции в кристаллическом состоянии. Однако описанный способ является, вероятно, слишком дорогим для синтеза самих алкоголятов.

В 1964 г. Островский, Пенкось и Радецкий⁹⁷ предложили новый метод получения алкоголятов, основанный на алкоголизе легко доступной соли — сульфида алюминия. Активность спиртов по отношению к Al_2S_3 изменяется примерно в том же ряду, что и в реакции с металлическим алюминием. Скорость реакции алкоголиза можно легко регулировать за счет степени измельчения сульфида. Главные преимущества этого метода таковы: 1) реакция проводится со стехиометрическим количеством спирта или даже с избытком сульфида, что исключает возможность образования комплексов; 2) тепло, выделяющееся при сгорании сероводорода, используется для нагрева реактора; 3) применение техническо-

* Обзор многочисленных реакций окисления алюминийорганических соединений приводится в монографии Брилкиной и Шушунова²⁵⁶. Механизм и промежуточные продукты изучались в последние годы Разуваевым с сотрудниками^{257—259}, а также Грёблером³³⁰. (Прим. ред.).

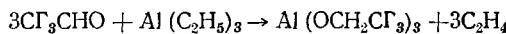
го Al_2S_3 (вместо металла) позволяет избавиться от многих операций, связанных с очисткой и активированием алюминия; 4) не требуется применения катализаторов.

Среди реакций образования $Al(OR)_3$, имеющих чисто теоретическое значение, можно было бы назвать, в частности, взаимодействие галогенидов алюминия с этилатом натрия в эфирной среде^{98, 99}. Предполагается, что эта реакция происходит по ионному механизму. Атомы хлора в молекулах $AlCl_3$ можно частично заменить на алcoxилы при реакции¹⁰⁰:



Интересные результаты были получены Мершаном¹⁰¹ при механохимическом исследовании дробления металлов под слоем жидкости. Оказалось, что этому процессу сопутствуют химические реакции. Так, при измельчении алюминия в CCl_4 найдены $AlCl_3$ и C_2Cl_6 , в хлороформе — $AlCl_3$ и уголь, в нормальных алифатических спиртах — алкоголяты.

Гофман и Торнау¹⁰² при исследовании алкоголяза алюминийалкилов установили, что третичные спирты замещают только одну алкильную группу. Этот же метод использовали Захаркин и Савина¹⁰³ для синтеза несимметричных алюминийорганических алкоголятов — производных непредельных спиртов. Пользуясь большой реакционной способностью AlR_3 , Meerwein с сотрудниками¹⁰⁴ получал алкоголяты при их реакции с хлоралем или бромалем:



При гидролизе этих алкоголятов с высокими выходами получены галоидированные этиловые спирты.

Для полноты обзора методов синтеза алкоголятов алюминия следует упомянуть о получении производных особого типа, важных в практическом отношении. К ним относятся стабилизированные, растворимые в воде, смешанные, основные, активированные алкоголяты, а также аллоксихлориды алюминия. $Al(OR)_3$ или их растворы можно стабилизировать добавками восстановителей, образующих внутрикомплексные соединения¹⁰⁵. Стабилизация предупреждает старение алкоголятов и снижает их реакционную способность. Стабилизаторами чаще всего служат ацетоуксусный эфир или ацетилацетон. По Шленкеру¹⁰⁶, под «стабилизацией» следует понимать образование более долгоживущих соединений (комплексов алкоголятов и связующих веществ) по сравнению с аналогичными смесями, содержащими свободные алкоголяты. Алкоголяты можно сохранять в жидким состоянии в течение более продолжительного времени при введении добавок 5—40% $Al(OCH_2C_6H_5)_3$ ¹⁰⁷. Например, $Al(OCH_2C_6H_5)_3$, содержащий 40% $Al(OCH_2C_6H_5)_3$, остается жидким в течение нескольких месяцев. Добавки меньших количеств стабилизируют на более короткий срок (5% на 6 дней).

Воднорастворимые алкоголяты получаются при действии окиси этилена на гидрофобные соединения, содержащие минимум 4 атома углерода и 1 атом активного водорода¹⁰⁸. Алкоголяты этого типа в водном растворе при комнатной температуре оказываются вполне устойчивыми к гидролизу. Однако при изменении рН или повышении температуры происходит гидролиз с образованием геля. Такие алкоголяты служат эмульгаторами или используются для пропитки тканей.

Меервейн и Берзин⁶² обнаружили, что алкоголяты алюминия легко взаимодействуют с аллоксипроизводными других элементов с образованием так называемых аллоксосолей^{62, 65, 109}. В образующемся ком-

плексе более электроотрицательный элемент становится центральным атомом. Прочность алcoxосолей зависит от разности электроотрицательностей обоих элементов. Алcoxосоли обычно хорошо кристаллизуются, имеют определенную температуру плавления, а в некоторые из них перегоняются в вакууме. Браун и Мак Фарлин¹¹⁰ предложили второй метод синтеза смешанных литийалюминиевых алкоголятов, основанный на реакции алкоголяза LiAlH_4 в эфирной среде*.

Алcoxигалогениды алюминия общей формулы $(\text{RO})_n \text{AlG}_{3-n}$ получают при действии хлористого водорода на спиртовые растворы алкоголятов¹¹¹, при частичном алкоголязе AlG_3 ^{112, 87, 252, 263, 264} или при галоидировании алкоголятов CH_3COG ^{113, 265, 329} **. Синтез чистых хлороалкоголятов представляет трудности вследствие их значительной способности к комплексообразованию. Хлороалкоголяты алюминия применяются в ряде органических синтезов^{114-117, 266-268} и в органическом анализе^{118, 119, 269}.

Гидроксоалкоголяты — $\text{Al}(\text{OH})_n(\text{OR})_{3-n}$ — являются продуктами частичного термического разложения алкоголятов^{39, 62}. Они образуются также при длительном нагревании алкоголята со спиртом^{62, 120}. Гидроксохлороэтилат — $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ — получен¹²¹ при алкоголязе AlCl_3 водным этиловым спиртом.

Наиболее эффективными катализаторами реакций конденсации альдегидов являются активированные алкоголяты алюминия, полученные по методу Хойзермана¹²².

2. Физические свойства $\text{Al}(\text{OR})_3$. Строение молекул

Алкоголяты алюминия, за немногими исключениями, — кристаллические вещества. Производные первичных спиртов нормального строения проявляют слабую склонность к кристаллизации; накопление метильных групп увеличивает эту способность. Алкоголяты вторичных и третичных спиртов выделяются в виде хорошо образованных кристаллов из растворов в бензole или толуоле. $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ выделяются из бензольных растворов в виде некристаллических порошков. В токе инертного газа этилат сублимируется в виде иголок. Производные нормальных спиртов, в отличие от алкоголятов с радикалами изо-строения, не имеют строго определенных температур плавления.

Тищенко¹⁵ отметил интересную закономерность в измерении температур кипения $\text{Al}(\text{OR})_3$: с удлинением радикала на одну метиленовую группу (начиная с этилата) температура кипения возрастает в среднем на 42° при давлениях 4, 10 или 14 мм рт. ст. Это оказывается справедливым и для алкоголятов изо-строения. Производные первичных спиртов кипят около 100°, т. е. выше соответствующих производных вторичных спиртов. $\text{Al}(\text{OR})_3$ — производные третичных спиртов — в большинстве случаев сублимируются.

Количественные данные о растворимости алкоголятов немногочисленны^{32, 123}. Метоксоалюминаты $M[\text{Al}(\text{OCH}_3)_4]$, где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, легко растворимы в метаноле, причем растворимость их увеличивается от Li к K ⁶⁵. Однако они совершенно не растворимы в хлорбензole и ксило-

* Помимо указанных реакций, $\text{LiAl}(\text{OR})_4$ легко образуются при насыщении эфирных растворов LiAlH_4 углекислым газом²⁶⁰. Сводка литературы по методам синтеза и свойствам «алcoxосолей» Meerweина содержится в⁹, а соединений типа $\text{MAIH}(\text{OR})_3$ — в^{261, 262}. (Прим. ред.)

** Помимо перечисленных способов, алcoxигалогениды алюминия получают путем присоединения AlG_3 к алкоголятам^{127, 264}, при галоидировании $\text{Al}(\text{OR})_3$ иодом²⁶⁴, а также с помощью некоторых других обменных реакций AlCl_3 ¹³⁶. (Прим. ред.)

ТАБЛИЦА 1

Физические свойства алкоголятов алюминия (* помечены дополнения ред. пер.)

Формула	Т. пл., °С	Ссылки на литературу	Т. кип., °С (ρ, мм)	Ссылки на литературу	d_0^{20}	Ссылки на литературу	Степень ассоциации в растворе, α*	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$Al(OCH_3)_3$			Субл. 150/10 ⁻⁵	66	1,3500 *	15	—	
$Al(OC_2H_5)_3$	β-форма: 130—40 *	15, 39, 73; 127, 129	175—200/3—14 320/760	15, 16, 23, 38, 128, 129 120	1,1423 1,1545(0°) $\mu = 1,35D$ — в бензole *	15 127 *	β-форма: 4, 4 4, 4 → 2, 6 * (во времени) α-форма: 1 *	16, 77, 127 * 73 72 *
$Al(OC_3H_7-n)_3$	106—7	15, 23, 77	232—50/5—16	15, 16, 23	1,0578 1,0650(0°) $\mu = 1,92D$ — (диоксан) *	15 130	4,0 * 3,42 → 1,0 * (во времени)	16, 77, 127 274
$Al(OC_3H_2-i)_3$	118 145—50 125 → 142 (во времени)*	15, 23, 77, 131 128 78 *	122—42/4—23	15, 23, 76, 78, 84, 85 128, 131	1,0346 1,0533(0°) $n_D^{23} 1,4321$ * $\mu = 1,43D$ — бензол * $\mu = 1,51D$ — диоксан *	15 15 127 130	3,0—4,0 * 2,0 — в газ. фазе * (во времени)	16, 77, 127 19
$Al(OC_4H_9-n)_3$	101—2	15, 132	270—90/5—12	15, 16, 23	1,0251 $\mu = 1,94D$ — диоксан *	15 130	3,9 *	16, 77
$Al(OC_4H_9-i)_3$	212—5	15, 23	239—50/4—12 146—54/0,5	15, 23, 77 18	0,9749	15	4 * 2,48 → 1 * (во времени)	77 274
$Al(OC_4H_9-втор.)_3$	не кристаллизуется		137—81/1—8	15, 16, 133	0,9671 $n_D^{20} 1,4443$ *	15 15	2,4 * 4 *	16 77
$Al(OC_4H_9-трет.)_3$	206,5—7,0	15	115/6 субл. 180 *	15 128	0,9985 $\mu = 0,73D$ — диоксан *	15 130 *	1,95 * 2,4 *	16 73

$\text{Al}[(\text{C}_6\text{H}_{11}-n)_3]$	—	—	255/4	19	—	—	$4,0^*$	19
$\text{Al}[(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_3]$	225—30	15	281/4 195/0,4	15 19	1,0024 1,0417(0°)	15	4,0*	19
$\text{Al}[(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3))_3]$	—	—	~200/0,6	19	—	—	4,1*	19
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3]^*$	—	—	180/8	19	—	—	2,07*	19
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7))_3]^*$	—	—	165/1	19	—	—	2,08*	19
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7))_3]$	—	—	210/8 162/0,5	15 19	—	—	2,06*	19
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_3\text{H}_7))_3]$	—	—	162/0,6	19	—	—	1,98*	19
$\text{Al}[(\text{OC}_6\text{H}_{11}-7\text{-pe}_7)_3]$	199—200 *	15	Субл. 130/0,02	81	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3]$	—	—	Субл. 155/0,02	81	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)(i\text{-C}_4\text{H}_9))_3]^*$	жидкость	—	203/0,7 *	133	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3))(n\text{pem.}-\text{C}_4\text{H}_9))_3]$	—	—	Субл. 280/0,5	133	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	59 80	62 127	283—4/9	62	$\mu = 1,8D^*$	127	3,04 *	127
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3]$	95	134	150/10 ⁻² *	134	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3]$	—	—	249—50/10 ⁻²	18	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_3]$	~140 с разл.	15	—	—	1,4861	15	—	—
$\text{Al}\{(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{I}_2\}_3$	106	43	—	—	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OC}_6\text{H}_5)]^{88}$	183 165 с разл.	87 275	210/15	87	1,23 *	275	—	—
$\text{Al}[(\text{CH}_3\text{CHO})_2\text{Al}(\text{OCHCH}_3)_2]^{276}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Al}[(\text{OCH}_3)(\text{OC}_8\text{H}_{17}i)_2]$	—	—	180/10 ⁻²	135	—	—	—	—

Формула	T, hr., °C	Содержание интерполяции	T, hr., °C интерполяции	Содержание интерполяции	Содержание интерполяции	Содержание интерполяции	Содержание интерполяции	Содержание интерполяции	Содержание интерполяции
Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl ₂	2	3	4	154/0,5	19	127	117 *	1,97	19
Al(O ₂ H ₇ -i)(OC ₆ H ₁₁ -mpem.) ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al(O ₂ H ₇ -i)OC ₆ H ₁₁ -mpem.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ (OC ₆ H ₅) ₂ Cl ₂	38-9	136	277	—	—	—	—	—	—
Al(O ₂ H ₅) ₂ Cl ₂	38-9	136	277	—	—	—	—	—	—
Al ₂ (OC ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ ·16ROH, R = Cl, Br, R = CH ₃ , C ₂ H ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al(O ₂ R) _n Br _{3-n} , R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , i-C ₃ H ₇ , n-mpem-, C ₄ H ₉ ; n = 1,2, 265 *	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ (OC ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ ·CH ₃ COOC ₆ H ₅	45 *	—	277	—	—	—	—	—	—
Al ₂ (OC ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ ·7ROH*	—	—	—	param. 50 *	112	—	—	—	—
Al ₃ (OC ₃ H ₇ -i) ₄ Cl ₅ *	116 *	127	—	—	—	—	—	—	—
Al ₃ (OC ₃ H ₇ -i) ₄ Cl ₅ *	n = 1,2	329	—	—	—	—	—	—	—
Al ₃ (OC ₃ H ₇ -i) _n Cl _{3-n} *	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₃ (OC ₃ H ₇ -i) _n Br _{3-n} *	264	2	* n = 2	264	—	—	—	—	—
Al ₃ (OC ₃ H ₇) ₇ ·5ROH *	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₃ (OC ₄ H ₉) ₇ Cl ₂	50, 5	136	100-3/4	136	—	—	—	—	—
Al(C ₄ C ₄ H ₉ -i)Cl ₃ ⁵²	40-5	136	80/1	136	—	—	—	—	—
Al(OC ₄ H ₉ -i)Cl ₂	—	—	120/1	136	—	—	—	—	—
Al(O ₂ C ₆ H ₅) ₂ Cl ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al(O ₂ C ₆ H ₅) ₂ Cl ₂ ·90/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Al(OC₆H₅)₂Cl, Al₂F₃(OC₆H₅)₃·0,5CS₂, F = Cl, Br ^{88*}

Al(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₂ Cl ₂	483	449-51	87	210/45	136	84-92	136	cy _{6a} , 80/1	136	—	30-3	137, 278	87/10	120	137	280	3 *	2, 9	279, 281	Al(OCH ₃)(CH ₃) ₂
Al(OCH ₃) ₂ Cl ₂	483	449-51	87	210/45	136	84-92	136	cy _{6a} , 80/1	136	—	30-3	137, 278	87/10	120	137	280	3 *	2, 9	279, 281	Al(OCH ₃)(CH ₃) ₂
Al(OCH ₃) ₂ Cl ₂	483	449-51	87	210/45	136	84-92	136	cy _{6a} , 80/1	136	—	30-3	137, 278	87/10	120	137	280	3 *	2, 9	279, 281	Al(OCH ₃)(CH ₃) ₂
Al(OCH ₃) ₂ Cl ₂	483	449-51	87	210/45	136	84-92	136	cy _{6a} , 80/1	136	—	30-3	137, 278	87/10	120	137	280	3 *	2, 9	279, 281	Al(OCH ₃)(CH ₃) ₂
Al(OCH ₃) ₂ Cl ₂	483	449-51	87	210/45	136	84-92	136	cy _{6a} , 80/1	136	—	30-3	137, 278	87/10	120	137	280	3 *	2, 9	279, 281	Al(OCH ₃)(CH ₃) ₂

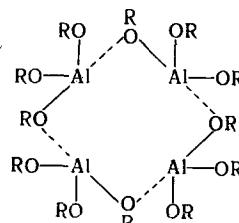
ТАБЛИЦА 1 (упрощённая)

ле⁶⁵ (что противоречит данным Меервейна и Берзина⁶² о возможности перекристаллизации этих солей из обоих растворителей). Среди соединений $M^{II}[Al(OCH_3)_4]_2$, где $M=Ca, Sr, Ba$, производные стронция и бария легко растворимы в метиловом спирте, а растворимость $Ca[Al(OCH_3)_4]_2 \cdot 4CH_3OH$ составляет 0,065 г/100 мл CH_3OH при 20° и 0,642 г при 64°⁶⁵. Давление пара $Al(OR)_3$ было измерено Мехротрай¹⁶ и Вилуа¹²⁴; данные ИК спектроскопии приводятся в работах^{125, 126*}.

Важнейшие физические свойства алкоголятов алюминия сопоставлены в табл. 1.

Физические свойства алкоголятов алюминия, в первую очередь, молекулярное состояние, высокие (по сравнению с соответствующими производными бора или кремния) температуры кипения, а также значительная устойчивость $Al(OCH_3)_3$ к действию физических факторов свидетельствуют о сложном строении молекул алкоголятов **.

Улих и Нешпиталь¹²⁷, основываясь на результатах измерения молекулярных весов и дипольных моментов $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_3H_7-i)_3$ и $Al(OCH_2C_6H_5)_3$ в бензольных растворах (табл. 1), предположили для тетramerов кольцеобразное строение с аллоксильными мостиковыми группами и тетраэдрической координацией алюминия ***:



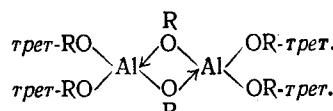
Аналогичное строение тетramerов с тетраэдрической координацией у атома алюминия предложили Робинсон и Пик⁷⁷ — по данным о степени ассоциации $Al(OR)_3$ в нафталине и величине парахора.

В 1955 г. Уордлоу¹⁴⁴ высказал предположение о том, что фактор ассоциации алкоголятов различных металлов зависит от степени разветвленности углеводородных радикалов. Брэдли^{6, 145, 146} обратил вни-

* См. также 8, 60, 72, 134, 270—273, 281. (Прим. ред.)

** Прочность молекулярных ассоциатов $Al(OR)_3$, по-видимому, наиболее велика среди аналогичных производных других многовалентных элементов (изопропилат димеризован даже в газовой фазе¹⁹). О значительной ассоциации $Al(OR)_3$ в газовой и жидкой фазах при температуре кипения свидетельствуют также высокие значения энергии и энтропии испарения^{7, 16, 124}, константа Трутона вдвое превышает нормальную величину³⁰. Значения степени ассоциации алкоголятов, найденные эбулиoscопическим^{16, 19}, тензиметрическим⁷³ методами в бензоле и криоскопически в бензоле¹²⁷ и нафталине⁷⁷, приводятся в табл. (Прим. ред.)

*** Низкие значения дипольных моментов производных первичных спиртов (1,3—1,8 D) позволили Улиху и Нешпиталю¹²⁷ отвергнуть другие полимерные структуры — цепную, аналогичную Al_3 , и искаженный куб с чередующимися атомами металла и кислорода в вершинах (предложенную Сиджвиком¹⁴² для $(TiOR)_4$ и подтвержденную при рентгенографическом исследовании $TiOCH_3$ ¹⁴³). Однако в дальнейшем цепная модель типа



была предложена для димеров $[(i-C_3H_7O)Al(OR-tret.)_2]_2$ ^{16, 19} и $[Al(OC_4H_9-tret.)_3]_2$ ⁸¹. К сожалению, дипольный момент последнего был измерен лишь в диоксане¹³⁰ (в растворах которого $Al(OR)_3$ оказались мономерны) и характеризует, по-видимому, молекулу не алкоголята, а его комплекса с диоксаном. (Прим. ред.)

мание на две характерные особенности алкоголятов: во-первых, они не склонны к образованию комплексов с «посторонними» лигандами — что свидетельствует о большой прочности полимерной цепи алкоголятов. Во-вторых, степень полимеризации алкоголятов относительно мала по сравнению с органическими или кремнийорганическими полимерами. Исходя из развивающихся им общих представлений о строении алкокси-производных металлов, Брэдли предположил, что молекулы алкоголятов алюминия представляют собой димеры (с четырехкоординационным атомом Al) или октамеры (к. ч. Al=6). Экспериментально найденную степень ассоциации 4 Брэдли объяснил образованием смешанной димерно-октамерной структуры с соотношением 3:1 (рис. 1). Возможно также образование гексамиера, состоящего из 66,7% димера и 33,3% октамера (рис. 2). Выдвинутые предположения позволяют объяснить наблюдаемые явления «старения» (т. е. возрастания во времени степени ассоциации)^{19, 78*}, эффекта гистерезиса при измерении давления пара $Al(OR)_3$ ¹²⁴, кинетику возрастания вязкости и изменения температур плавления. Возникновение тетрамера, по Брэдли, является первым решающим этапом в процессе старения. Второй этап заканчивается на образовании гексамиера, а третий — октамера. Разумеется, эти выводы не распространяются на производные вторичных и третичных спиртов. Процесс их старения сильно заторможен или вообще не имеет места (вследствие пространственных факторов).

В последнее время особенно остро ощущается отсутствие прямых структурных исследований $Al(OR)_3$. Такое положение связано с трудностями получения монокристаллов, годных для рентгеновского исследования. В 1963 г. Амма¹⁴⁷ опубликовал результаты определения параметров ячеек $Al(OC_2H_5)_3$ и $Al(OC_3H_7-i)_3$ (табл. 2), что позволило сделать некоторые предположения об их структуре. Принимая во внимание величину параметра c , автор исключал возможность существования бесконечных полимерных цепей вдоль оси 4_1 , в плоскостях ab или наклонной к ней. Вместе с тем, найденная пространственная группа — $P4_12_12$ — согласуется с существованием тетрамеров в решетке.

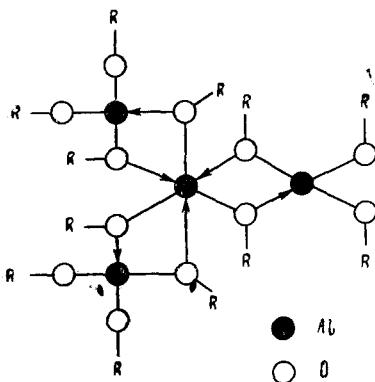


Рис. 1. Строение тетрамерного алкоголята алюминия, по Брэдли⁶

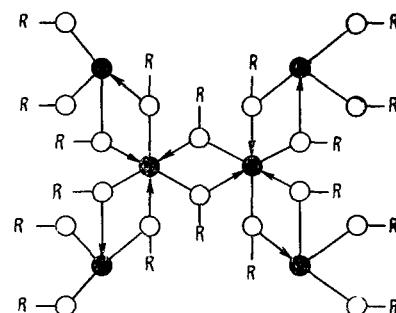


Рис. 2. Строение гексамерного алкоголята алюминия⁶

Ценная информация о строении молекул алкоголятов алюминия была получена при изучении спектров ЯМР. Бейнс¹⁴⁸ установил, что в структуре $Al(OC_4H_9\text{-трет.})_3$ существуют два типа бутоксилов, соотв-

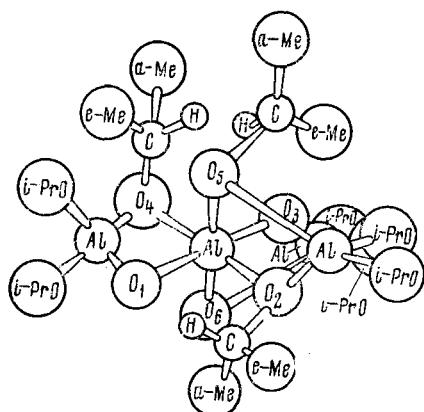
* Вместе с тем, по данным Несмеянова с сотрудниками²⁷⁴ в разбавленных бензольных растворах *n*-пропилата и *i*-бутилата алюминия сразу же после растворения начинается диссоциация молекулярных ассоциатов до мономеров (табл. 1). (Прим. ред.)

ТАБЛИЦА 2

Параметры моноклинной решетки этилата и тетрагональной изопропилата алюминия¹⁴⁷

Алкоголят	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	Простр. группа	<i>Z</i>	Плотность
							эксп. ренг.
$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	12,17	28,70	19,98	93	$P2_1/n$	24	0,95 0,93
$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$	12,59	12,59	32,00	—	$P4_32$	16	1,07 1,07

ствующих, по мнению авторов, концевым и мостиковым группам. Шинер, Уиттэкер и Фернандес¹⁴⁹ показали, что $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-тret.})_3$ при температурах $-14, +74^\circ$ существует в растворах в виде циклического димера, который не диссоциирует в диоксане или *тret.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и при повышении температуры. О'Рейли¹⁵⁰ сделал вывод о тетраэдрической или октаэдрической координации атома алюминия в изобутилате. $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ сразу после растворения обнаружи-



торый не диссоциирует в диоксане или *тret.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и при повышении температуры. О'Рейли¹⁵⁰ сделал вывод о тетраэдрической или октаэдрической координации атома алюминия в изобутилате. $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ сразу после растворения обнаружи-

Рис. 3. Часть структуры изопропилата алюминия¹⁴⁹. Представлены три из шести алcoxильных групп, связанных с мостиковыми атомами кислорода. Отсутствуют шесть групп, связанных с «немостиковыми» кислородами. ($\text{Me} = \text{CH}_3$; $\text{Pr} = \text{C}_3\text{H}_7$)

вал тетрамерное строение, аналогичное предполагаемому Брэдли (рис. 3). В дальнейшем при различных температурах в расплаве и растворах образуется циклический тример, переходящий при кристаллизации в тетramer. Результаты цитированной работы подтверждают предположение Брэдли о том, что медленное увеличение степени ассоциации свежеперегнанного $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_3$ связано с возрастанием к. ч. Al от 4 до 6. Интересно, что внутримолекулярный обмен алcoxильных групп, отсутствующий у $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-тret.})_3$ даже при 74° , у изопропилата происходит с заметной скоростью при -13° (через стадию переходного комплекса с к. ч. Al=5).

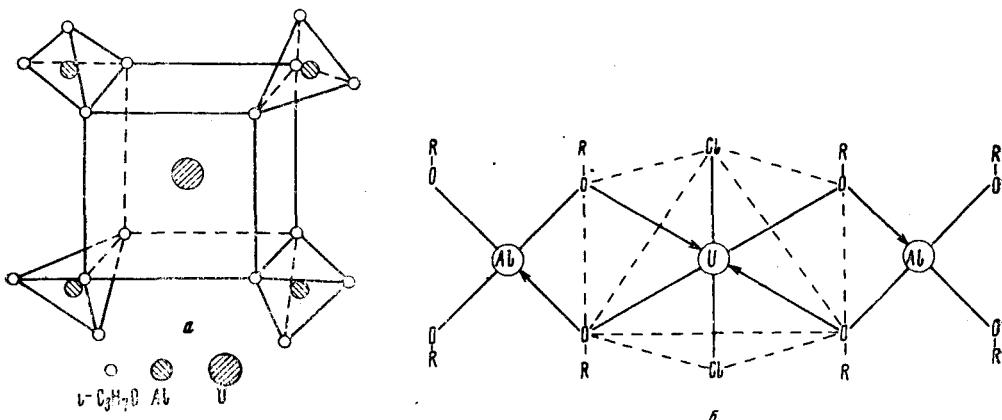


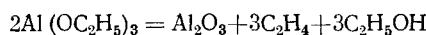
Рис. 4. Предполагаемое строение молекул $\text{U}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_4]_4$ (а) и $\text{UCl}_2[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$ (б)¹⁴⁰

В комплексных алкоголятах $U[Al(OC_3H_7-i)_4]_4$ и $UCl_2[Al(OC_3H_7-i)_4]_2$ Альберс¹⁴⁰ предполагал к. ч. 4 — у Al, а у урана — в первом случае 8, а во втором — 6 — с октаэдрической координацией лигандов (рис. 4).

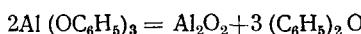
Как следует из приведенного обзора, изучение строения алкоголятов алюминия с применением новейших методов находится пока лишь в начальной стадии. Можно надеяться, что в ближайшем будущем работы в этом направлении будут развиваться.

3. Термическая устойчивость

Сравнительно низкие температуры кипения $Al(OR)_3$, а также гомеополярный характер связи алкоксильных групп с атомом металла¹⁵¹ * позволяют относить рассматриваемые соединения скорее к ортоэфирам, чем к алкоголятам. Поэтому можно предположить значительную устойчивость $Al(OR)_3$. Первые исследования процесса термического разложения были выполнены в 1880 г. Гладстоном и Трайбом^{152, 153}. Авторы обнаружили, что этилат алюминия разлагается вблизи т. кип. по уравнению:

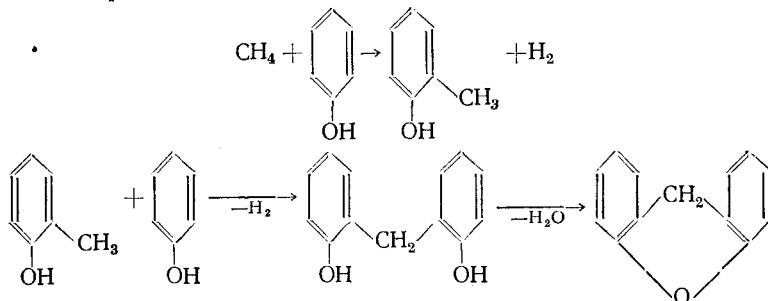


а фенолят — по иной схеме:



Аналогично этилату разлагается и амилат; однако в этом случае образуется еще и диамиловый эфир. Кроме дифенилового эфира при пиролизе фенолята выделяются небольшие количества бензола, фенола, а также соединение состава $C_{13}H_{16}O$, которое Мёлау⁵⁸ идентифицировал как ксантен. *o*- и *p*-Крезоляты разлагаются с образованием крезола, дикрезиловых эфиров и соединений состава $C_{15}H_{14}O$. Тимолят разлагается по-иному — с выделением пропилена, *m*-крезола, ди-*m*-крезилового эфира и $C_{15}H_{14}O$ ^{152, 153}. Последние представляют собой 2,7-, 3,6- и 4,5-диметилксантены⁵⁸. β -Нафтолят давал при разложении в основном ди- β -нафтиловый эфир, нафталин и β -нафтол, а также вязкое вещество, содержащее 89,15% С и 5,3% Н. В то же время при разложении α -нафтолята нафталин не был обнаружен; была получена жидкость, содержащая 900% С и 5,21% Н, также α , α' -динафтил^{152, 153}.

Мёлау⁵⁸ объяснил образование ксантена при пиролизе фенолята следующим образом:



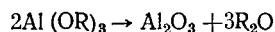
Приведенные результаты исследования пиролиза $Al(OC_6H_5)_3$ были подтверждены впоследствии Фишером и Эрхардом¹⁵⁴.

* Заключение об эфирном характере связей этоксильных групп с атомом алюминия было сделано¹⁵¹ на основании исключительно низкой электропроводности перехлажденных расплавов $Al(OC_2H_5)_3$, близкой к проводимости спирта и резко отличной от солеобразных алкоголятов. (Прим. ред.)

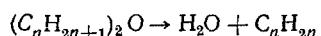
В результате систематического исследования термической устойчивости $Al(OR)_3$ — производных алифатических спиртов — Тищенко¹⁵ пришел к следующим общим выводам.

1. Максимальной термической устойчивостью обладают производные нормальных спиртов.

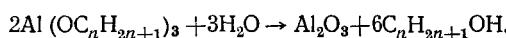
2. Схема реакции разложения всех алкоголятов за исключением $Al(OC_4H_9\text{-трет.})_3$ одинакова. На первой стадии образуются эфиры:



которые при высоких температурах дают воду и непредельный углеводород:



Вода, в свою очередь, гидролизует алкоголят:



Присутствие эфира в продуктах разложения зависит от его термической устойчивости. Особенно большие количества эфира Тищенко обнаружил в продуктах разложения метилата, очень малые при пиролизе изобутилата, следы в случае изопропилата и полное отсутствие у $Al(OC_4H_9\text{-трет.})_3$. Предложенная схема описывает основной процесс пиролиза, но не учитывает побочных реакций, связанных с образованием альдегидов, водорода и парафиновых углеводородов.

3. Разложение всех алкоголятов, за исключением метилата, приводит к образованию спирта, олефина и очень малых количеств водорода и насыщенных углеводородов.

4. Все продукты разложения $Al(OR)_3$ — производных первичных спиртов — содержат малые количества альдегидов.

Началом нового этапа исследований является работа Шульмана¹⁵⁵, посвященная исследованию кинетики разложения этилата, изопропилата, трет.-бутилата и амилатов алюминия с целью установления связи между реакциями катализической дегидратации спиртов над Al_2O_3 и пиролиза алкоголятов [предполагается^{156, 270}, что на первой стадии де-

ТАБЛИЦА 3

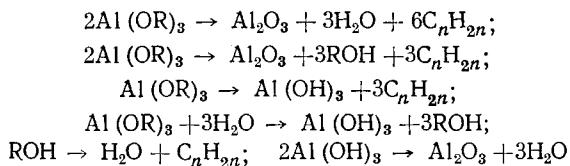
Кинетика пиролиза алкоголятов алюминия *

Алкоголят	•С	Константа скорости $K \cdot 10^3$ (сек ⁻¹)	Энергия активации, ккал	Энтропия активации, энтр. ед.
$Al(OC_2H_5)_3$	200	2,4		
	224	5,1	12,7	-50 ± 5
	250	12,9	18,8	
$Al(OC_3H_7\text{-}i)_3$	200	2,73		
	224	8,08	21,4	-37 ± 1
	250	24,0	22,1	
$Al(OC_4H_9\text{-трет.})_3$	166	23,5		
	185	108,5	25,9	$-32,5 \pm 9$
	203	255	17,3	

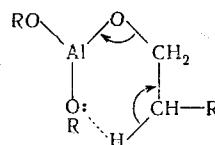
*Значения энергии активации, вычисленные в работе¹⁵⁵, оказались неточными. В табл. 3 приводятся новые данные, исправленные автором (частное сообщение).

гидратации спиртов на поверхности катализатора образуются $\text{Al}(\text{OR})_3$ *. Кинетические исследования разложения проводились при 160—265°. При низких температурах скорость разложения определяется скоростью диффузии водяного пара, приводящего к гидролизу. При более высоких температурах образуются олефины и наблюдается линейная зависимость константы скорости от температуры (в соответствии с уравнением Аррениуса). В табл. 3 представлены результаты исследования кинетики процесса пиролиза $\text{Al}(\text{OR})_3$ — характерных представителей трех различных рядов.

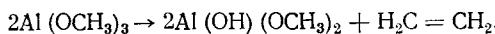
Авторы предполагают, что процесс пиролиза включает ряд реакций:



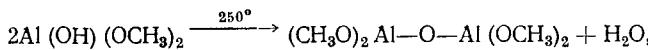
При 160° $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-тетр.})_3$ нацело разлагается за 24 часа, остаток представляет собой чистый $\text{Al}(\text{OH})_3$. В тех же условиях $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ образует преимущественно этилен и только 2,7% спирта. На основе полученного экспериментального материала авторы предложили механизм пиролиза. Большое изменение энтропии активации позволило предположить образование циклического мономолекулярного комплекса (аналогичного образующемуся при пиролизе сложных эфиров¹⁵⁷):



В последние годы группа венгерских химиков проводит систематическое исследование алкоголятов^{158—162, 301}. Термическая устойчивость изучается методом термогравиметрии с помощью дериватографа отечественной конструкции (простые и дифференциальные кривые потери веса — TG и DTG, а также термический анализ — Т и DTA — при линейном возрастании температуры), что позволяет не только определить температурные границы существования отдельных соединений, но и выяснить механизм разложения. Было установлено¹⁵⁹, что $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ разлагается при необычно низкой температуре и по совершенно иной схеме, чем предполагал Тищенко¹⁵. На первой стадии (около 110°) выделяется этилен:



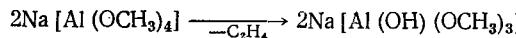
далее основной алкоголят разлагается с образованием симметричного соединения:



которое при 350° дает Al_2O_3 . Дериватограмма приводится на рис. 5.

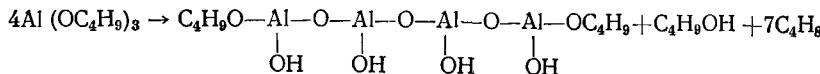
* Нааянан³³¹ отвергает это предположение на основании хроматографического исследования продуктов катализитической дегидратации — с одной стороны — и термического распада $\text{Al}(\text{OR})_3$ — с другой. (Прим. ред.).

Аналогичным путем разлагается и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OCH}_3)_4]$, образуя при 100° основной алкоголят:



с т. пл. 202° . Дальнейшее разложение его происходит при 385° .

Пфейффер и Флора¹⁶¹ установили, что разложение $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ на воздухе начинается при 315° , а в атмосфере азота — при 370° . Авторы допускают, что кислород воздуха катализирует процесс разложения. На основании анализа газообразных продуктов, а также дериватографических данных предложена следующая схема.



Промежуточный конденсированный продукт оказывается очень неустойчивым и разлагается до Al_2O_3 . Состав газообразных продуктов разложения бутилата (1,5% изобутилена, 17,0% бутилена-2 и 81,5% бутилена-1) наводит на мысль использовать этот процесс для получения алканов с двойной связью при первом углеродном атоме. $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_{13-n})_3$ подвергается разложению при 320° в атмосфере азота¹⁶¹ и при 315° на воздухе¹⁶².

$\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OAl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{AlOC}_4\text{H}_9$ — в атмосфере воздуха разлагаются около 300° . Первой стадией разложения является гидролиз, глубина которого возрастает с числом феноксильных групп в молекуле; смешанные производные образуют промежуточный продукт стабилизированный концевыми феноксилами:

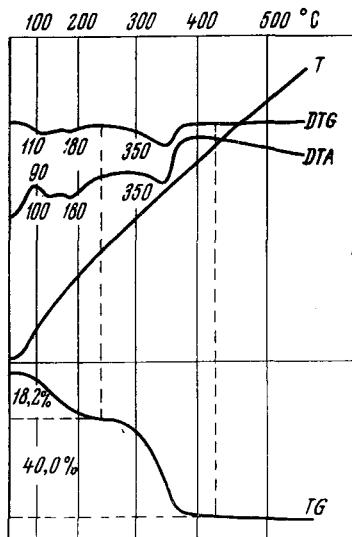
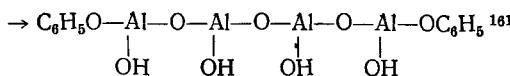


Рис. 5. Дериватограмма термического разложения метилата алюминия¹⁵⁹



В воздушной атмосфере при нормальном давлении и температуре 280° рассматриваемые феноляты начали разлагаться через 48 часов, а под давлением I и II продукты — при 280 и 293° соответственно¹⁶².

Данные о термической устойчивости комплексных алкоголятов приводятся в табл. 1*.

Следует упомянуть о разложении комплексов $\text{AlCl}(\text{OR})_2 \cdot \text{HCl}$ ¹⁶³. Соответствующий пропилат разлагается уже при перегонке с образованием $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Аналогично разлагается изопропилат. В тоже время $\text{CIAI}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-трет.})_2 \cdot \text{HCl}$ дает только трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и спирт. В этих реакциях алкилхлориды образуются с выходами более 80%.

* Подробное исследование термического распада $\text{CIAI}(\text{OR})_2$ провели в 1957 г. Гал и Краснаи³⁰². (Прим. ред.).

4. Применение $Al(OR)_3$ в производстве изоляционных и синтетических материалов

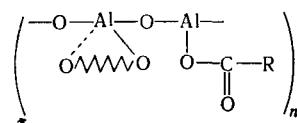
Первые попытки применения алкоголятов алюминия в производстве синтетических материалов были сделаны в 50-х гг. В качестве добавок, улучшающих качество изоляционных пленок, вначале использовались сами алкоголяты¹⁶⁴, но вследствие их малой устойчивости к гидролизу не было получено удовлетворительных результатов. Эйгенбергер¹⁶⁵ впервые использовал $Al(OR)_3$, модифицированные введением кислотных остатков или групп, обладающих кето-енольной таутомерией. Автор обнаружил, что продукты окисления, образующиеся в пленках, «сшиваются» молекулами алкоголята. Вследствие этого оказалось возможным регулировать процесс структурообразования и свойства образующихся пленок (скорость высыхания, твердость и устойчивость к действию химических веществ). Практическое использование этих наблюдений привело к коренным изменениям существующего способа нанесения пленок. В 1950 г. Чатфилд¹⁶⁶ установил, что для получения изоляционных материалов пригодны $Al(OR)_3$ — от бутилата до октилата. Они катализитически ускоряют гелеобразование высыхающих растительных масел.

Помимо использования $Al(OR)_3$ в качестве добавок к маслам, было предложено применять их для получения алюминийсодержащих смол. В 1943—46 гг. был запатентован¹⁶⁷ метод получения смолы при реакции 1 M $Al(OR)_3$ с 2 M канифоли. Однако образующаяся смола гидролизовалась в сыром воздухе. Подобные смолы нерастворимы в ацетоне, спирте, целозольве, растворимы при нагревании в высококипящих нефтяных фракциях, тетралине и ксилоле¹⁶⁸.

Шленкер провел обширные исследования применения алкоголятов алюминия в производстве красок, лаков, смол и синтетических материалов^{166, 169—185}. Он предложил называть алюконами (по аналогии с силиконами) синтетические материалы, в которых полимерная сетка образуется за счет связей атома Al в группировке —O—Al—. Шленкер классифицировал алюконы по четырем основным типам: енольные, диольные или полиольные, кислые и эфирные. Енольные алюконы образуются в результате реакции $Al(OR)_3$ с соединениями, способными к кето-енольной таутомерии. Они представляют собой упомянутые выше стабилизированные алкоголяты. Это желтоватые масла, устойчивые к гидролизу — при условии, что они содержат хотя бы один моль хелатообразующего агента. Даро и Мадрак¹⁸⁶ считают, однако, что эти материалы гидролизуются, хотя скорость процесса уменьшается с ростом содержания комплексообразователя (добавки $\sim 0.4 M$ жирной кислоты на 1 M енольного алюкона значительно снижают скорость гидролиза).

Диоловые или полиоловые алюконы образуются при взаимодействии внутрикомплексных алкоголятов алюминия с диолами или полиолами. Материалы обладают малой клейкостью при большом содержании комплексообразователя и малом — гликоля. К этой же группе относятся и алюконы, полученные из пилогликолей, содержащих серу и азот.

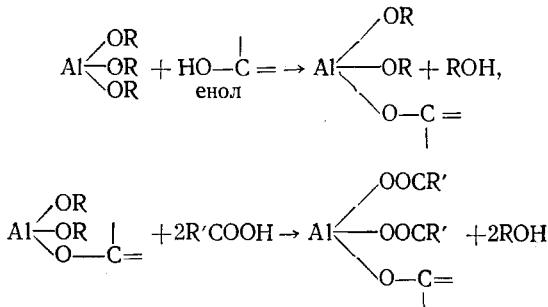
Кислые алюконы образуются при реакции $Al(OR)_3$ (обычных или стабилизированных) с органическими кислотами. Механизм реакции неясен, предполагается следующее строение элементарного звена:



где $\text{O}^{\text{W}\text{W}\text{W}\text{O}}$ — хелатная группа *. Некоторые соединения этой группы обладают высокой поверхностной активностью. Кроме того, они могут реагировать с органическими кислотами и водой.

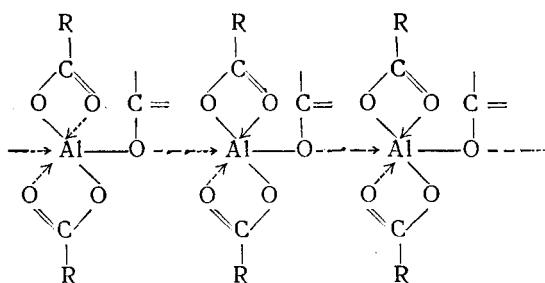
Эфирные алюконы — продукты реакции $\text{Al}(\text{OR})_3$ с полиэфирами, содержащими еще некоторое количество гидроксильных групп, эфирами масел и алкидными смолами. Введение добавок $\text{Al}(\text{OR})_3$ в синтетические материалы привело к снижению температуры затвердевания фенольных^{180, 182}, эпоксидных¹⁷⁴ и силиконовых смол¹⁷⁷. Метод получения их очень прост, например: 309 г $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ растворяют в 130 г ацетоуксусного эфира, постепенно добавляют 1 M параформальдегида, нагревают в течение нескольких часов и отгоняют растворитель в вакууме. Полученная смола затвердевает при температуре $\sim 40^\circ$ (т. е. более низкой, чем смола, полученная в отсутствие $\text{Al}(\text{OR})_3$) и обнаруживает большую химическую устойчивость. Эпоксидная смола, полученная в присутствии $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, образует пленки с хорошим блеском, эластичностью и высокой химической устойчивостью¹⁷⁴. Кроме фенолята и стабилизированных $\text{Al}(\text{OR})_3$, для модификации эпоксидных смол Шленкер рекомендовал также комплексные алкоголяты, например, $\text{Cu}[\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]_2$ ¹⁷². Несколько патентов касаются модификации алкоголятами синтетических или природных материалов, содержащих группы OH . Так, полиэфирные смолы можно модифицировать стабилизованными, обычными или полимеризованными $\text{Al}(\text{OR})_3$, улучшая тем самым их свойства¹⁸⁵. Целлюлозу или ее производные можно модифицировать, получая таким образом продукты большей механической прочности. Так были модифицированы вискозное и ацетатное волокна¹⁷⁸. Важные работы по применению $\text{Al}(\text{OR})_3$ в качестве добавок к маслам были выполнены Вейссом в Швеции^{187, 188} и другими авторами^{189—193}. Вейсс¹⁹⁴ считает, что причиной стабильности продуктов реакции $\text{Al}(\text{OR})_3$ с ацетоуксусным эфиром является присутствие енолятной группировки

>Al—O—C= . Молекула с такой группировкой может связывать жирные кислоты, содержащиеся в натуральных маслах и тем самым способствовать их высыханию:



Характер органической кислоты, с которой реагирует стабилизованный алкоголят, мало влияет на изменение вязкости и время высыхания стабилизированного масла. Автор допускал, что реакция кислоты с алкоголятом достигает равновесия перед нанесением защитной оболочки. С момента испарения растворителя происходит ассоциация молекул с образованием цепей:

* Подробное исследование реакций алкоголятов алюминия с жирными кислотами и их продуктов — так называемых алюминиевых мыл³⁰³ — проводили Грей и Александер³⁰⁴, а затем Мехротра с сотр.³⁰⁵ (Прим. ред.).



Существует, однако, реальная вероятность разрыва цепи в присутствии соединений, связанных с молекулой кислоты. Хелатные соединения алюминия, содержащие два кислотных остатка, Вейсс назвал синтетическими маслами и допускал, что их высыхание происходит в соответствии с вышеприведенной схемой¹⁸⁷. Синтетические масла после загустевания не изменяют вязкости. Пленки из них сохраняют гладкую поверхность независимо от условий образования, не подвергаются вспениванию, не растворяются и не набухают в обычных растворителях лаков. Устойчивость их к действию воды стабилизируется в течение двух дней. Все типы синтетических масел обнаруживают исключительную способность сохранять бесцветность даже при солнечном свете или в сырых темных помещениях. Предполагается, что это последнее свойство обусловливается присутствием стабилизированных алкоголятов. Очень велика устойчивость пленок из синтетических масел к действию биологических факторов.

В дальнейшем Вейсс установил, что при простом смешивании синтетических и натуральных высыхающих масел образуются весьма ценные продукты — так называемые комбинированные масла, свойства которых в общем близки к синтетическим. Синтетические и комбинированные масла смешиваются почти со всеми веществами, применяемыми в производстве лаков, при условии, что $Al(OR)_3$ остался в енольной форме.

По данным Шленкера¹⁷⁰, льняное масло, модифицированное алкоголятами алюминия, высыхает в течение нескольких часов с образованием гладкой поверхности (в то же время обычное льняное масло не высыхает в течение суток и образует сморщеные пленки, а липнет еще в течение недели). Модифицированное соевое масло полностью высыхало в течение 24 часов, а обычное — оставалось липким в течение недели. Алкидные смолы с добавками $Al(OR)_3$ сохнут в более толстых слоях, что позволяет быстро наносить покрытия. «Алюминированные» смолы и масла требуют сиккатива на 30—50% меньше, окрашены в чистые цвета и образуют твердые, блестящие пленки. Они растворимы в обычных растворителях и смешиваются со многими смолами¹⁷⁰. Помимо $Al(OR)_3$, Шленкер¹⁷² использовал комплексные соединения $M[Al(OR)_4]_2$, где $M = Cu, Co$ или Mg .

Шленкер предложил использовать $Al(OR)_3$ в качестве связующих добавок для красок, лаков, пластмасс¹⁸⁴, термостойких алюминиевых красок¹⁷⁹, а также стабилизировать алюминиевые композиции аминами¹⁷⁵. Кроме того, были разработаны методы получения смол, используемых для типографских красок и являющихся одновременно антиоксидантами¹⁸¹.

Помимо перечисленных работ, применению алкоголятов алюминия в производстве лаков и масел посвящены работы^{195—209, 306}. Предложено также использовать $Al(OR)_3$ для придания краскам тиксотропных свойств^{210, 211}, в процессе полимеризации — для получения метакрила-

та с бактерицидными свойствами²¹². Модифицированные алкоголятами смолы, лаки, масла служат для получения покрытий на металлах — железе, олове, в частности, для окраски внутренней стороны консервных банок^{213, 214}. Добавки 5—10% $Al(OR)_3$ к пигменту предотвращают его миграцию в пленках на основе нитроцеллюлозы и синтетических смол²¹⁵.

В 1959 г. Куглер²¹⁶ получил смолы, содержащие алюминий, при гидролизе продукта реакции 1 M $Al(OC_2H_5)_3$ и 1 M ацетоуксусного эфира. Предложен механизм реакции гидролиза.

$Al(OR)_3$ находят все большее применение в текстильной промышленности — для гидрофобизации натуральных и искусственных волокон, волокнистых материалов, бумаги, древесины и кокса^{217—227}. Используются алкоголяты, модифицированные органическими кислотами^{220, 222, 307}, алюминиевыми солями жирных кислот²²⁸ или другими соединениями^{223, 224}. Пропитка волокон композициями, содержащими алкоголяты, увеличивает их механическую прочность²²¹. Описан способ²²⁰ получения искусственного волокна из продукта конденсации $Al(OR)_3$ и жирной кислоты.

Предложено также применять $Al(OR)_3$ для модифицирования целлюлозы и других гидроксилсодержащих соединений²²⁹. Добавки 1% $Al(OR)_3$ к эфирам целлюлозы и низших жирных кислот стабилизируют окраску и вязкость материалов²³⁰. Алкоголяты алюминия успешно используются и для повышения качества силиконовых смол²³¹, хлорированных каучуков²³², поливиниловых смол²³³.

Начиная с 1961 г., публикуется значительное количество работ, посвященных применению $Al(OR)_3$ в качестве катализаторов полимеризации эпоксидов^{234—239, 308}, окисей алкиленов^{240—242}, изоцианатов²⁴³, непредельных соединений^{214, 244, 245, 309}, альдегидов^{246—248}, сложных эфиров²⁴⁹ и CSF_2 ²⁵⁰ *. Описан лабораторный метод получения алкенилфенолов и хроманов при реакции фенолов с диенами, катализируемой $Al(OC_6H_5)_3$ ²⁵¹ **.

ЛИТЕРАТУРА ***

1. O. L. B r a d y, Science Progress, 33, 88 (1938).
2. G. C. W h i t a k e r, Advances in Chem. Ser., 23, 184 (1959).
3. Органические реакции, Сб. 2, ИЛ, 1950, стр. 196.
4. Там же, сб. 6, 1953, стр. 235, 252.
5. V. F r a n z e n, H. K r a u c h, Chem. Ztg., 79, 169, 243 (1955).
6. D. C. B r a d l e y, Advances in Chem. Ser., 23, 10 (1959).

* Эффективными катализаторами полимеризации являются также производные типа $(RO)_2AlOOR'$ ^{258, 259}, комплексы Ge_2AlOR с $(C_5H_5)_2VCl_2$ ³¹⁰ или $VOCl_3$ ³¹¹ и т. д. (Прим. ред.).

** Помимо указанных областей, $Al(OR)_3$ широко применяются в качестве катализаторов реакций восстановления (обзор их приводится в 3, 4, 34, 78, механизм — в работах^{312—314}; в последнее время для этой цели с успехом были применены также $LiAl(OC_4H_9\text{-трет.})_3H$ ^{261, 315, 316}, $3Al(OC_3H_7-i)_3 \cdot AlH_3 \cdot 3BH_3$ ²⁹¹ и $ClAl(OC_3H_7-i)_2$ ²⁶⁶, обладающие более мягким и селективным восстановительным действием, чем $Al(OR)_3$ и $LiAlH_4$. Алкоголяты алюминия катализитически активны и в реакциях алкилирования^{267, 317—319}, изомеризации²⁶⁸.

О синтезе полимеров на основе $Al(OR)_3$, содержащих группы $Si—O—Al$ и $P—O—Al$ в цепи, сообщается в монографии Андрианова³²⁰ и в оригинальных работах^{321—324}. Описаны также смолы, полученные при совместной полимеризации алкоголятов с нитрилами⁶⁰ и винилацетатом³²⁵.

Большое количество патентов³²⁶ посвящено получению катализитически активных форм или пленок Al_2O_3 — при гидролизе или термическом разложении алкоголятов. Кроме того, $Al(OR)_3$ используются для получения эфиров тиофосфиновой кислоты (сырья для инсектицидов)³²⁷, в качестве дезодорирующих средств³²⁸, в синтезе действированных спиртов²⁴ и т. д. (Прим. ред.).

*** Ссылки на реферативные журналы к приведенным патентам, даны редактором перевода.

7. D. C. Bradley, *Progress in Inorg. Chem.*, **2**, 303 (1960).
8. А. И. Григорьев, Т. Ю. Орлова, А. В. Новоселова, *Неорг. материалы*, **1**, 1246 (1965).
9. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, *Усп. химии*, **34**, 385 (1965).
10. J. H. Gladstone, *J. Chem. Soc.*, **29**, 158 (1876).
11. J. H. Gladstone, A. Tribe, *Там же*, **39**, 1 (1881).
12. H. Wislicenus, L. Kaufmann, *J. prakt. Chem.*, **54**, 55 (1896).
13. H. Wislicenus, L. Kaufmann, *Ber.*, **28**, 1983 (1895).
14. H. W. Hillyer, O. E. Crooker, *Am. Chem. J.*, **19**, 37 (1897).
15. В. Е. Тищенко, *ЖРФХО*, **31**, 694, 784 (1899).
16. R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 585 (1953).
17. Англ. пат. 767601 (1957); C. A., **52**, 1203 (1958).
18. L. M. Jackman, A. K. Macbeth, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3252.
19. R. C. Mehrotra, *J. Indian. Chem. Soc.*, **31**, 85 (1954).
20. В. Бажантидр., Силиконы, Госхимиздат, 1960, стр. 116.
21. Ам. пат. 2936317 (1960); C. A., **54**, 19628 (1960).
22. Англ. пат. 829932 (1960); C. A., **55**, 2591 (1961).
23. H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2175 (1922).
24. W. R. Vaughan, M. V. Andersen, H. S. Blanchard, *J. Org. Chem.*, **20**, 819 (1955).
25. K. Sumiya, S. Yamaba, Y. Tajima, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **35**, Spl. 88 (1932).
26. Японск. пат. 91291 (1931).
27. Герм. пат. 286596 (1913); C., **1915**, II, 678.
28. Англ. пат. 245473 (1925); C., **1926**, II, 1333.
29. Герм. пат. 944690 (1929); C., **1932**, I, 2995.
30. J. Doeuve, H. Perrin, *Bull. soc. chim. France*, **2**, 298 (1935).
31. Англ. пат. 454480 (1936); C., **1937**, I, 1546.
32. В. С. Баталин, М. К. Никитина, С. М. Ривкин, Е. В. Секретарева, *ЖПХ*, **9**, 1820 (1936).
33. R. V. Oppenauer, *Rec. trav. chim.*, **56**, 137 (1937).
34. H. Lund, *Ber.*, **70B**, 1520 (1937).
35. A. G. Short, J. H. Read, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1306.
36. H. Fischer, H. Mittenzwei, D. B. Hever, *Ann.*, **544**, 154 (1940).
37. Ам. пат. 2394848 (1946); C. A., **40**, 3461 (1946).
38. Ам. пат. 2440750 (1948); C. A., **42**, 7330 (1948).
39. L. Malatesta, E. Magagni, *Gazz. chim. ital.*, **80**, 113 (1950).
40. P. Hisjärvi, N. J. Toivonen, *Suomen Kemistilehti*, **23B**, 14 (1950).
41. C. F. Brown, *Proc. West. Va. Acad. Sci.*, **21**, 68 (1949).
42. И. Н. Назаров, А. И. Кахишиашвили, *Сб. статей по общей химии*, **2**, 896 (1951).
43. Англ. пат. 783605 (1957); C. A., **52**, 8183 (1958).
44. Chia-Chiang Shen, Bing Wen Zhou, Fu-Peng Pan, Yao Hsueh Pao, **6**, 215 (1958).
45. Ам. пат. 2412469 (1946); C. A., **41**, 1236 (1947).
46. Герм. пат. 293613 (1913).
47. М. Я. Каган, И. А. Соболев, *Ж. хим. пром.*, **1933**, № 2, 35.
48. Пат. СССР 105996 (1957); C. A., **51**, 14786 (1957).
49. Англ. пат. 840499 (1960); C. A., **55**, 2482 (1961).
50. Y. C. Chaturvedi, *J. Vikram*, Univ., **1**, 116 (1957); C. A., **54**, 12981 (1960).
51. Англ. пат. 654408 (1951); C. A., **46**, 1950 (1952).
52. Франц. пат. 979437 (1951); C. A., **48**, 3383 (1954).
53. Англ. пат. 334820 (1929); C., **1930**, II, 3848.
54. Пат. ФРГ 847286 (1952); C. A., **47**, 11220 (1953).
55. C. Bergner, C. r., **157**, 717 (1914).
56. Герм. пат. 602376 (1934); C., **1934**, II, 3435.
57. Польск. пат. 45729 (1962); C. A., **58**, 10304 (1963).
58. R. Möhla, *Ber.*, **49**, 168 (1916).
59. A. J. Kolka, J. P. Napolitano, A. H. Filbey, G. G. Ecke, *J. Org. Chem.*, **22**, 642 (1957).
60. H. W. Johnston, *Там же*, **25**, 454 (1960).
61. Ам. пат. 3051762 (1962); C. A., **58**, 1402 (1963).
62. H. Meerwein, T. Bering, *Ann.*, **476**, 113 (1929).
63. Ам. пат. 2845447 (1958); C. A., **53**, 12177 (1959).
64. Ам. пат. 2965663 (1960); C. A., **55**, 10321 (1961).
65. R. Scholder, H. Protzner, *Ztschr. anorg. Chem.*, **340**, 23 (1965).
66. D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Nature*, **184**, 55 (1959).
67. W. C. Child, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 3013 (1923).
68. Герм. пат. 475557 (1925); Frdl., **16**, 136 (1931).

69. H. Meerwein, R. Schmidt, Ann., **444**, 221 (1925).
70. H. Wislicenus, Ber., **28**, 1323 (1895).
71. G. Hesse, R. Schrödel, Ann., **607**, 24 (1957).
72. O. Schmitz-Du Mont, V. Habernickel, Naturwiss., **39**, 20 (1952); Ber., **90**, 1054 (1957).
73. R. C. Wilhoit, J. R. Burton, Fu-tien Kuo, J. Inorg. Nucl. Nucl. Chem., **24**, 851 (1962).
74. K. Kakutani, S. Yamada, Y. Tajima, Repts. Imp. Ind. Res. Inst., Osaka, Japan, **12**, 40 (1932).
75. Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2 Ed., 1964, 5, 832.
76. W. G. Young, W. H. Hartung, F. S. Crossley, J. Am. Chem. Soc., **58**, 100 (1936).
77. R. A. Robinson, D. A. Peak, J. Phys. Chem., **39**, 1125 (1935).
78. A. K. Macbeth, J. A. Mills, J. Chem. Soc., **1949**, 2646.
79. H. Adkins, F. W. Cox, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1151 (1938).
80. Синтезы органических препаратов, Сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 119.
81. M. S. Bains, Canad. J. Chem., **40**, 381 (1962).
82. Англ. пат. 695421 (1953); С. А., **48**, 10049 (1954).
83. Ам. пат. 2773083 (1956); С. А., **51**, 3656 (1957).
84. S. Teichner, C. r., **237**, 810 (1953).
85. Франц. пат. 1064073 (1954); С. А., **52**, 12895 (1958).
86. Пат. ФРГ 1122525 (1962); С. А., **56**, 14084 (1962).
87. G. Baddeley, J. Chem. Soc., **1943**, 527.
88. H. Funk, E. Rogler, Ztschr. anorg. Chem., **252**, 323 (1944).
89. K. Ziegler, F. Kipp, K. Zosel, Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
90. Ам. пат. 28633895 (1958); С. А., **53**, 7989 (1959).
91. Ам. пат. 2921949 (1960); С. А., **55**, 10744 (1961).
92. Англ. пат. 827901 (1960); С., **1961**, 17004.
93. Пат. СССР 136372 (1961); С. А., **56**, 3356 (1962).
94. Бельг. пат. 611647 (1962); С. А., **57**, 13612 (1962).
95. Ам. пат. 3042696 (1962); С. А., **57**, 16401 (1962).
96. Англ. пат. 911522 (1962); С. А., **58**, 3126 (1963).
97. Заявка на пат. ПНР 103620 (1964).
98. G. Jander, K. Krafaczek, Ztschr. anorg. allg. Chem., **282**, 121 (1955).
99. G. Jander, H. Knaier, Там же, **287**, 138 (1956).
100. Англ. пат. 806182 (1958); С., **1959**, 13316.
101. M. E. Merchant, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Reprints, **3**, No. 4A, 179 (1958).
102. E. G. Hoffmann, W. Тогнац. Angew. Chem., **73**, 578 (1961).
103. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 824.
104. H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, J. prakt. Chem., **147**, 226 (1936).
105. Пат. ГДР 10300 (1955); С. А., **52**, 16195 (1958).
106. F. Schlenker, Kunststoffe, **47**, 7 (1957); Farbe u. Lack, **65**, 271 (1957).
107. Ам. пат. 2687423 (1954); С. А., **49**, 11685 (1955).
108. Пат. ФРГ 1122049 (1962); С. А., **57**, 2075 (1962).
109. Швейц. пат. 126335 (1926); С., **1928**, II, 3081.
110. H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5372 (1958).
111. G. Tokář, I. Simonyi, Magyar Kem. Foly., **63**, 172 (1957); РЖХим., **1958**, 61015.
112. R. K. Mehrotra, R. C. Mehrotra, Ztschr. anorg. allg. Chem., **311**, 198 (1961).
113. R. C. Mehrotra, R. K. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc., **39**, 23 (1962).
114. G. Gál, G. Tokář, I. Simonyi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **7**, 421 (1955).
115. G. Gál, I. Simonyi, G. Tokář, Там же, **8**, 163 (1955).
116. I. Simonyi, G. Tokář, G. Gál, Там же, **10**, 217 (1956).
117. G. Tokář, I. Simonyi, Там же, **19**, 83 (1958).
118. I. Simonyi, G. Tokář, Там же, **25**, 305 (1960).
119. G. Tokář, I. Simonyi, Там же, **25**, 313 (1960).
120. F. Henle, Ber., **53**, 719 (1920).
121. Ам. пат. 2823169 (1958); С. А., **52**, 10148 (1958).
122. M. Häusermann, Helv. Chim. Acta, **34**, 2172 (1954).
123. E. V. Zappi, E. Restelli, An. asoc. quim. Argentina, **32**, 87 (1934); С., **1935**, I, 2802.
124. R. C. Wilhoit, J. Phys. Chem., **61**, 114 (1957).
125. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, Anal. Chem., **25**, 1720 (1953).
126. D. L. Guertin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Goldenson, J. Phys. Chem., **60**, 1018 (1956).
127. H. Ulich, W. Nespoli, Ztschr. physik. Chem., **165**, 294 (1933).
128. S. M. McElvain, W. R. Davie, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1400 (1951).

129. F. J. Villani, F. F. Nord, Там же, **69**, 2605 (1947).
130. Л. А. Май, И. Я. Штраус, Изв. ЛатвССР, сер. хим., **1966**, № 2, 159.
131. R. H. Baker, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2673 (1938).
132. Англ. пат. 718283 (1954); C. A., **49**, 9962 (1955).
133. L. M. Jackman, A. K. Macbeth, J. A. Mills, J. Chem. Soc., **1949**, 2641.
134. B. P. Susz, I. Cooke, Helv. Chim. Acta, **37**, 1273 (1954).
135. Пат. ФРГ 1125926 (1962); C. A., **57**, 11232 (1962).
136. H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, Ber., **97**, 255 (1964).
137. A. V. Grosse, J. M. Mavity, J. Org. Chem., **5**, 106 (1940).
138. M. S. Kulpinsky, F. F. Nord, Там же, **8**, 256 (1943).
139. H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Am. Chem. Soc., **78**, 252 (1956).
140. H. Albers, M. Deutsch, W. Kastinat, H. Osten, Ber., **85**, 267 (1952).
141. S. N. Dubey, R. C. Mehrotra, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1543 (1964).
142. N. V. Sidgwick, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1930**, 1461.
143. L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 357 (1962).
144. W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1955**, 3569.
145. Д. Бредли, в сб. Неорганические полимеры, «Мир», 1965, стр. 320.
146. D. C. Bradley, Nature, **182**, 1211 (1958).
147. E. L. Amma, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 779 (1963).
148. M. S. Bains, D. C. Bradley, J. B. Stothers (Неопубликованные данные); см. M. S. Bains, Can. J. Chem., **40**, 381 (1962).
149. V. J. Shiner, D. Whittaker, V. P. Fernandez, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2318 (1963).
150. D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys., **32**, 1007 (1960).
151. E. Masduriy, F. Gallais, C. r., **225**, 128 (1947).
152. J. H. Gladstone, A. Tribe, Proc. Roy. Soc., **30**, 546 (1880).
153. J. H. Gladstone, A. Tribe, J. Chem. Soc., **40**, 5 (1882).
154. F. Fischer, U. Ehrhardt, Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle, **4**, 237 (1919); C., **1921**, 762.
155. G. P. Shulman, M. Trusty, J. H. Viskers, J. Org. Chem., **28**, 907 (1963).
156. К. В. Топчиева, К. Юн-пин, И. В. Смирнова, Adv. in Katalyse, **9**, 799 (1957).
157. C. H. Depuy, R. W. King, Chem. Revs., **60**, 431 (1960).
158. F. Majdik, F. K. Monostoryne, Magyar Kem. Foly., **69**, 344 (1963).
159. G. Pfeifer, T. Flora, Magyar Kem. Foly., **71**, 343 (1965); РЖХим., **1966**, 155Б63.
160. F. Majdik, G. Pfeifer, Magyar Kem. Foly., **69**, 280 (1963).
161. G. Pfeifer, T. Flora, Magyar Kem. Foly., **70**, 52, 115 (1964); РЖХим., **1965**, ИЖ313.
162. F. Majdik, G. Pfeifer, Magyar Kem. Foly., **70**, 375 (1964); РЖХим., **1965**, 18Ж326.
163. G. Tokárg, I. Simonyi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **15**, 291 (1958).
164. Ам. пат. 2169577 (1940); C. A., **34**, 1203 (1940).
165. E. Eigenberger, Герм. пат. 836981 (1941); Fette und Seifen, **51**, 43 (1944).
166. H. W. Chatfield, Paint Manuf., **20**, 5 (1950); Ам. пат. 263162 (1952); C. A., **47**, 1950 (1953).
167. Ам. пат. 2403767 (1943); C. A., **40**, 7701 (1946).
168. Ам. пат. 2404255 (1946); C. A., **40**, 6272 (1946).
169. F. Schlenker, Farbe und Lack **62**, 9 (1956).
170. F. Schlenker, Там же, **58**, 357 (1952).
171. F. Schlenker, Там же, **64**, 174 (1958).
172. Пат. ФРГ 910335 (1954); C. A., **52**, 9630 (1958).
173. Пат. ФРГ 882739 (1953); C. A., **52**, 8588 (1958).
174. Ам. пат. 2837493 (1958); C. A., **52**, 15131 (1958).
175. Пат. ФРГ 931188 (1955); C. A., **52**, 17750 (1958).
176. Пат. ФРГ 878826 (1953); C. A., **52**, 11442 (1958).
177. Пат. ФРГ 951889 (1956); C. A., **53**, 3767 (1959).
178. Пат. ФРГ 955140 (1956); C. A., **53**, 8626 (1959).
179. Пат. ФРГ 960844 (1957); C. A., **53**, 12701 (1959).
180. Ам. пат. 2886554 (1959); C. A., **53**, 16560 (1959); пат. ФРГ 1021163 (1957); C. A., **54**, 1158 (1960).
181. Пат. ФРГ 1045093 (1958); C. A., **54**, 23423 (1960).
182. Ам. пат. 2742449; C. A., **50**, 14270 (1956).
183. Ам. пат. 2767158 (1956); C. A., **51**, 3187 (1957).
184. Пат. ФРГ 8909253 (1956); C. A., **52**, 12421 (1958).
185. Пат. ФРГ 943380 (1956); C. A., **52**, 16791 (1958).
186. G. D. Duro, A. Mudrak, Am. Paint J., **1959**, 58.
187. J. Weiss, J. Oil Colour Chemists Assoc., **1957**, 863.

188. J. Weiss, Peintures, pigments, vernis, **36**, 7 (1960).
189. J. Rinse, Paint Technol., **18**, 6 (1954); C. A., **48**, 14238 (1954).
190. J. Rinse, Paint Varnish Prod., **44**, 70, 145 (1954).
191. J. Rinse, Chim. Peintures, **17**, 303 (1954).
192. Ch. Korf, Там же, **18**, 109 (1955).
193. J. Rinse, Ind. Eng. Chem., **1964**, 42.
194. J. Weiss, Off. Digest Fed. Paint and Varnish Prod. Clubs, **29**, 995 (1957); Paint. Manuf., **28**, 112, 169, 243, 303 (1958).
195. Англ. пат. 718284; C. A., **49**, 9962 (1955); 718340; C. A., **49**, 9962 (1955); 718359 (1954); C. A., **49**, 9962 (1955); 721938; C. A., **49**, 9292 (1955); 740576 (1955); C. A., **50**, 10448 (1956); 804981; C. A., **53**, 7664 (1959); 804983 (1958); C. A., **53**, 9694 (1959).
196. Ам. пат. 2837546 (1958); C. A., **53**, 1778 (1959).
197. Англ. пат. 798186 (1958); C. A., **53**, 1780 (1959).
198. Ам. пат. 2885297 (1959); C. A., **53**, 20838 (1959).
199. Голланд. пат. 89544 (1958); C. A., **54**, 962 (1960).
200. Пат. ФРГ 100997 (1959); C. A., **54**, 4043 (1960).
201. Англ. пат. 798351 (1958); C. A., **54**, 6154 (1960).
202. Ам. пат. 2916392 (1959); C. A., **54**, 6156 (1960).
203. Англ. пат. 832622 (1960); C. A., **54**, 23364 (1960).
204. Чехосл. пат. 93903 (1960); C. A., **55**, 4005 (1961).
205. Англ. пат. 859695 (1961); C. A., **55**, 12887 (1961).
206. Ам. пат. 3001959 (1957); C. A., **56**, 564 (1962).
207. S. A. Sarmata, J. S. Aggarwal, Paintindia, **12**, 82 (1962).
208. K. Udiari, S. V. Puntambekar, Current Sci. (India), **31**, 331 (1962).
209. Ам. пат. 3071563 (1963); C. A., **58**, 6993 (1963).
210. C. Korf, Verkfroniek, **28**, 137 (1955).
211. Голландск. пат. 87259 (1958); C. A., **53**, 5702 (1959).
212. Ам. пат. 2873263 (1959); C. A., **53**, 8708 (1959).
213. Англ. пат. 879281 (1961); C. A., **56**, 11742 (1962).
214. Ам. пат. 3025258 (1962); C. A., **57**, 987 (1962).
215. Пат. СССР 139756 (1960); C. A., **1965**, 43—2749.
216. V. Kugler, Chem. promysl, **9**, 1959 (1959); Farbe und Lack, **65**, 378 (1959).
217. Ам. пат. 2801190 (1957); C. A., **52**, 1646 (1958).
218. Пат. ФРГ 917866 (1954); C. A., **52**, 12414, (1958).
219. Англ. пат. 790624 (1958); C. A., **53**, 1771 (1959).
220. Пат. ФРГ 966973 (1957); C. A., **53**, 16550 (1959).
221. Пат. ФРГ 1004585 (1957); C. A., **1959**, 344.
222. Пат. ФРГ 1025824 (1958); C. A., **54**, 11507 (1960).
223. Пат. ФРГ 103999 (1958); C. A., **54**, 20236 (1960).
224. Англ. пат. 835797 (1960); C. A., **54**, 25396 (1960).
225. Англ. пат. 850726 (1960); C. A., **55**, 9922 (1961).
226. Ам. пат. 3046241 (1962); C. A., **58**, 688 (1963).
227. Ам. пат. 3067155 (1962); C. A., **58**, 4684 (1963).
228. Англ. пат. 790624 (1958).
229. Шведск. пат. 120451 (1947); C. A., **42**, 7528 (1948).
230. Ам. пат. 2673162 (1954); C. A., **48**, 11788 (1954).
231. Ам. пат. 2460799 (1949); C. A., **43**, 3234 (1949).
232. Ам. пат. 2891595 (1959); C. A., **54**, 7209 (1960).
233. Франц. пат. 958893 (1950); C. A., **46**, 1296 (1952).
234. Англ. пат. 887573, 887988 (1962); C. A., **56**, 11789; **57**, 1069 (1962).
235. Пат. ФРГ 1126607 (1962); C. A., **57**, 1094 (1962).
236. Y. Ishii, S. Sekiguchi, M. Hattori, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 1497 (1961).
237. Англ. пат. 893275 (1962); C. A., **57**, 8710 (1962).
238. Англ. пат. 893274 (1962); C. A., **57**, 8744 (1962).
239. S. Sekiguchi, K. Kawakami, I. Mizutami, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 979 (1962).
240. Ам. пат. 3025282 (1962); C. A., **57**, 2415 (1962).
241. Ам. пат. 3025281 (1962); C. A., **57**, 4884 (1962).
242. Ам. пат. 3048573 (1962); C. A., **57**, 13988 (1962).
243. Англ. пат. 885450 (1961); C. A., **56**, 11797 (1962).
244. J. Furukawa, T. Saigura, N. Mise, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 254 (1962); C. A., **57**, 6116 (1962).
245. Японск. пат. 10 567 (1962); C. A., **58**, 11545 (1963).
246. H. Fujii, T. Saegusa, J. Furukawa, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 695 (1962).
247. Англ. пат. 911819 (1962); C. A., **58**, 5809 (1963).
248. W. W. Moye, мл., D. A. Grev, J. Polymer Sci., **B 1**, 29 (1963).
249. Ам. пат. 3021313 (1962); C. A., **57**, 12720 (1962).
250. Ам. пат. 3032537 (1962); C. A., **57**, 7441 (1962).
251. K. C. Dewhurst, F. F. Rust, J. Org. Chem., **28**, 798 (1963).

Дополнительная литература *

252. А. Н. Несмиянов, Р. А. Соколик, Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий..., «Наука», 1964, стр. 354, 371.
253. Англ. пат. 731216 (1955); С. А., 50, 5720 (1956); 772144 (1957); С., 1959, 15199.
254. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958, стр. 312.
255. Герм. пат. 656034 (1935); Frdl., 24, 42.
256. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», 1966.
257. Г. А. Разуваев и др., ДАН, 152, 114 (1963); Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 162; ЖОХ, 35, 1672 (1965).
258. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1555.
259. Г. А. Разуваев и др., ЖОХ, 32, 1006 (1962); 33, 2423 (1963).
260. Н. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, М., 1959, стр. 38.
261. Г. Браун, в сб. Успехи неорганической и элементоорганической химии, ИЛ, 1963, стр. 174.
262. С. А. Hollingsworth, E. W. Smalley, S. K. Poddar, Inorg. Chem., 3, 227 (1964); РЖХим., 1965, 12Б, 778.
263. H. Funk, J. Schermüller, W. Hensinger, Ztschr. anorg. Chem., 205, 361 (1932).
264. I. Földesi, Acta chim. Acad. Sci. hung., 37, 329 (1963); РЖХим., 1964, 7Ж293.
265. R. C. Mehrotra, R. K. Mehrotra, J. prakt. Chem., 16, 251 (1962).
266. G. Gál, I. Krasznai, Magyar Kem. Foly., 62, 155 (1956); 63, 5, 92, 176 (1957); РЖХим., 1957, 66053; 1958, 39541, 61016.
267. И. П. Цукерваник, Исследования в области алкилирования ядра ароматических соединений, изд. Ереванского ун-та, 1955, стр. 7.
268. Ам. пат. 2404444 (1946); С., 1947, 649.
269. I. Simonyi, G. Tokárg, Acta chim. Acad. Sci. Hung., 26, 495 (1961); С., 1961, 17320.
270. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, Л. А. Игнатьева, Физ. сб. Львовского ун-та, вып. 3 (8), 1957, стр. 161.
271. C. G. Vaggacough, D. C. Bradley, J. Lewis, I. M. Thomas, J. Chem. Soc., 1961, 2601.
272. D. C. Bradley, A. H. Westlake, Proc. Sympos. coordinat. Chem., Budapest, 1965, стр. 309.
273. H. Scherzer, G. Seydel, Angew. Chem., 75, 846 (1963).
274. А. Н. Несмиянов, О. В. Ногина, В. А. Дубовицкий, ДАН, 134, 1363 (1960).
275. A. N. Cook, J. Am. Chem. Soc., 28, 608 (1906); 32, 1285 (1910).
276. R. C. Mehrotra, R. K. Mehrotra, J. Ind. Chem. Soc., 39, 635 (1962).
277. R. C. Paul, K. C. Malhotra, Ztschr. anorg. Chem., 325, 302 (1963).
278. N. Davidson, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 64, 316, (1942).
279. E. G. Hoffmann, Ann., 629, 104 (1960).
280. T. Mole, Austral. J. Chem., 19, 373 (1966).
281. R. Targao, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 725, 2126 (1966).
282. P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi, Chimica e ind., 44, 1220 (1962); РЖХим., 1963, 15Ж235.
283. Л. И. Захаркин, Л. А. Савина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 378.
284. Ам. пат. 3060216 (1962); С. А., 58, 3125 (1963).
285. R. K. Mehrotra, R. C. Mehrotra, Canad. J. Chem., 39, 795 (1961).
286. R. C. Mehrotra, B. C. Pant, Indian J. Appl. Chem., 26, 109 (1963); РЖХим., 1964, 24Ж183.
287. Н. Л. Копнова, В. С. Чугунов, А. Л. Клебанский, ЖОХ, 34, 1355 (1964).
288. J. E. Owen, M. E. Кеппен, Inorg. Chem., 1, 331 (1962); РЖХим., 1963, 8Б36.
289. F. Hein, P. W. Albert, Ztschr. anorg. Chem., 269, 67 (1952).
290. M. S. Bains, D. C. Bradley, Canad. J. Chem., 40, 1350, 2218 (1962).
291. J. Kollonitsch, Nature, 189, 1005 (1961).
292. Л. И. Захаркин, Д. Н. Маслин, В. Б. Гавриленко, ЖОХ, 36, 200 (1966).
293. Н. Meegwein, Герм. пат. 482870 (1925); Frdl., 16, 1, 136 (1931).
294. O. Schmitz-Dumont, G. Bungard, Angew. Chem., 67, 208 (1955); Ber., 92, 2399 (1959).
295. K. Ziegler, H. Hoberg, Angew. Chem., 73, 577 (1961); пат. ФРГ 1127900 (1962); С. А., 57, 11235 (1962).
296. O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., 62, 562 (1950); 63, 489 (1951).

* Составлена редактором перевода.

297. R. G. Jones, E. Bindschadler, D. Blume, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6027 (1956).
298. P. R. Stapp, N. Rabjohn, J. Org. Chem., **24**, 1798 (1959).
299. R. F. Weinland, W. Denzel, Ber., **47**, 737 (1914).
300. R. G. Charles, J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 42 (1958).
301. F. Majdik, G. Pfeifer, Proc. Sympos. coordinat. Chem., Budapest, 1965, p. 317; РЖХим, **1966**, 21B55.
302. G. Gál, I. Krasznai, Magyar Kém. foly., **63**, 183 (1957); РЖХим, **1958**, 61017; Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **16**, 369 (1958); РЖХим, **1959**, 23452.
303. Ам. пат. 2469041, С. А., **43**, 5185 (1949); 2913468 (1959); С., **1961**, 4885.
304. V. R. Gray, A. E. Alexander, J. Phys. Coll. Chem., **53**, 23 (1949).
305. R. C. Mehrotra, Nature, **72**, 74 (1953); J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 60 (1956); **4**, 128 (1957); J. Ind. Chem. Soc., **38**, 509 (1961); J. prakt. Chem., [4], **20**, 105 (1963).
306. Ам. пат. 2347152 (1944); С. А., **38**, 6546 (1944).
307. Англ. пат. 876653 (1961); С. А., **58**, 10420 (1963).
308. Англ. пат. 875161—2, 875954, 876062; С. А., **56**, 13095 (1962).
309. Англ. пат. 593797, С. А., **42**, 2138 (1948); 873225; С. А., **56**, 1601 (1962).
310. Г. А. Абакумов, А. Е. Шилов, С. В. Шулдыгин, Кинетика и катализ, **5**, 228 (1964).
311. Г. Н. Петров, А. А. Коротков, ДАН, **141**, 632 (1961); в сб. Полимеризация изопрена комплексными катализаторами, «Химия», 1964, стр. 101.
312. В. Людер, С. Цуфант, Электронная теория кислот и оснований, ИЛ, М., 1950, стр. 67, 191.
313. B. J. Yager, C. K. Napsack, J. Org. Chem., **30**, 1174 (1965).
314. L. Ottos, L. Gruber, J. Meisel-Agoston, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **43**, 149 (1965); РЖХим, **1966**, 5B881.
315. J. C. Richer, J. Org. Chem., **30**, 324 (1965).
316. S. Sujishi, J. N. Keith, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4138 (1958).
317. W. A. Lazier, A. Adkins, Там же, **46**, 74 (1924).
318. J. E. Campbell, N. G. Hills, J. Chem. Soc., **1947**, 973.
319. Ам. пат. 3057898 (1962); С. А., **58**, 5723 (1963).
320. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, изд. АН СССР, 1962, стр. 294.
321. А. Н. Чивикова, ЖПХ, **30**, 454 (1957).
322. Пат. ФРГ 1050537 (1959); С. А., **55**, 6917 (1961).
323. С. Отани, Я. Накайдо, А. Кодзима, J. Chem. Soc. Japan, **67**, 239 (1964); РЖХим, **1965**, 16Ж284.
324. К. А. Андрианов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 1753; **1963**, 1660.
325. Англ. пат. 907775 (1962); С. А., **58**, 1560 (1963).
326. Франц. пат. 10265568 (1953); РЖХим, **1954**, 45225; 1090773 (1955); С., **1961**, 14047; Австрал. пат. 160696 (1955); С., **1959**, 6597; пат. ФРГ 801154; С. А., **45**, 1739 (1951); 1036238 (1958); С., **1959**, 4935; 1089739 (1960); С., **1961**, 10328; Ам. пат. 2582254 (1952); С. А., **46**, 6777 (1952); 2749216 (1956), С. А., **50**, 17360 (1956); 2754176 (1956), С., **1958**, 2843; Японск. пат. 26262, РЖХим, **1965**, 23Л222.
327. З. М. Баканова, Я. М. Мандельбаум и др., ЖОХ, **26**, 494 (1956).
328. Пат. ФРГ 967053 1957; С., **1958**, 7618.
329. S. Friberg, M. Hansson, Arkiv kemi, **25**, 515 (1966).
330. A. Gröbler, A. Simon, T. Kada, L. Fazakas, J. Organomet. Chem., **7**, NI, Р—3, (1967).
331. K. Nagayanan, C. N. Pallai, E. Haug, Current Sci., **35**, 566 (1966); РЖХим, **1967**, 18Б818.

Кафедра неорганической химии
Медицинской академии, Гданьск,
ПНР