

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. Н. Мельников

Под редакцией проф. *С. И. Скляренко*

Электрохимические методы получения ряда простых веществ и неорганических соединений занимают видное место в химической промышленности; достаточно напомнить, что такие вещества, как, например, алюминий, магний, едкий натр, хлор, марганцевокислый калий, железосинеродистый калий и ряд других получают или исключительно, или преимущественно электрохимическим путем.

Электротехническая база Советского союза дает богатые возможности широкого развития в ближайшем будущем электрохимических методов получения всевозможных соединений. Уже и сейчас мы имеем такие гиганты промышленности, как алюминиевый комбинат, являющийся образцом передовой техники.

Промышленное же применение электрохимических методов синтеза органических соединений, несмотря на большое число работ и патентов в этой области, не получило достаточного распространения, за исключением очень немногих способов, освоенных промышленностью к настоящему времени; таковыми являются восстановление ароматических нитросоединений с целью получения аминов и диаминов ряда дифенила, получение аминифенолов из нитросоединений, окисление антрацена, получение ванилина и очень небольшого числа электро-синтезов. Вместе с тем в этом направлении имеются богатейшие возможности удобного и дешевого получения различных соединений, и мы считаем весьма своевременным обратить внимание советских химиков на эту интереснейшую, как в теоретическом, так и в практическом отношении проблему.

В настоящем кратком обзоре мы попытаемся дать только сводку важнейшей журнальной литературы и патентов по электрохимии органических соединений, ограничив себя вопросом рассмотрения первичных и вторичных катодных и анодных процессов и оставив в стороне остальные вопросы теоретической электрохимии, так как это далеко вывело бы нас из рамок журнальной статьи. Из тех же соображений

нами не рассмотрены такие вопросы, как электролиз солей замещенного аммония, электролиз металлоорганических соединений и ряд других менее хорошо разработанных вопросов. Мы также не затрагиваем вопросов механизма отдельных электрохимических реакций, ибо это должно составить предмет отдельной статьи.

Первые наблюдения из области электрохимии органических соединений относятся к началу прошлого столетия, когда Reinhold и Erman¹, подвергая электролизу некоторые соединения в спиртовом растворе, обнаружили при этом изменение самого спирта. Несколько позднее Grothus² наблюдал окисление природного индиго при пропускании электрического тока через его растворы. Наконец, Ludenssdorf и Connell³ подвергли электрохимическому окислению этиловый спирт.

Однако интенсивное развитие электрохимии как неорганических, так и органических соединений началось лишь после открытия Фарадеем основных законов электролиза. После этого путем электролиза солей органических кислот Кольбе⁴ осуществил свой знаменитый синтез углеводородов, изучение механизма которого продолжается и до наших дней. Позднее различными исследователями были разработаны методы электрохимического синтеза всевозможных органических соединений, которые и будут рассмотрены нами ниже.

Весь этот материал, естественно, распадается на два основных отдела: 1) реакции на катоде и 2) реакции на аноде, которые в свою очередь разбиваются на ряд подразделов в зависимости от класса соединений.

РЕАКЦИИ НА КАТОДЕ

Из реакций на катоде наиболее хорошо изучены реакции восстановления различных классов органических соединений, в первую очередь нитросоединений и веществ, содержащих карбонильную группу. Сюда же относятся реакции образования металлоорганических соединений, разложения солей четверехзамещенных аммониевых оснований и др.

Не останавливаясь на теории электрохимического восстановления и катодных реакций, которую можно найти в различных руководствах по электрохимии*, отметим лишь некоторые практические важные моменты, связанные с этим вопросом. При электрохимическом восстановлении органических соединений большое влияние как на скорость восстановления, так и на характер получающихся продуктов имеют материал и

* См. например, F. Foerster. Elektrochemie Wässeriger Lösungen (Leipzig).

Изгарышев, Электрохимия и ее техническое применение, ГИЗ, 1931.

Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, Цветметиздат, 1933.

характер поверхности применяемого катода. Так, например, ацетон, восстанавливаясь на различных катодах, может давать пропан, изопропиловый спирт и пинакон, что, повидимому, связано с различным перенапряжением водорода на катоде в зависимости от его материала, что также обуславливается каталитическим влиянием катода на процесс восстановления.

Сказанное можно иллюстрировать следующей таблицей (I)⁵, показывающей, как влияет характер катода и его поверхность на количественное соотношение продуктов восстановления азотной кислоты в присутствии серной, при 0,24 А/см².

ТАБЛИЦА I

Материал катода	Выход гидроксиламина	Выход аммиака
Свинец шероховатый .	26,8%	57,6%
" амальгам . .	69,7%	19,9%
Медь гладкая	11,5%	76,8%
" губчатая . . .	1,5%	93,8%
Цинк	45,8%	38,3%

Анилин, например, можно получить, восстанавливая нитробензол в щелочном растворе на медном катоде, тогда как с катодами из других металлов получаются исключительно азокси-, азо- и гидразобензол⁶. Большое значение имеет и потенциал восстановления, что было показано еще Габером^{7,11}, который при восстановлении нитробензола на одном и том же катоде, с различными, но постоянными потенциалами, получал различные продукты восстановления.

Среда, в которой ведется восстановление, наряду с другими факторами также имеет влияние на характер получающихся продуктов восстановления. Значение среды может быть иллюстрировано на ароматических нитросоединениях, которые в щелочном растворе преимущественно восстанавливаются до азо-, азокси- и гидроазосоединений, тогда как в кислой среде восстановление идет до аминов. Применение различных растворителей с различной полярностью их молекулы может сильно сказаться на результатах реакции. Температурный режим реакции во многих случаях изменяет направление ее. Так, например, ацетон в водном сернокислом растворе со свинцовым или ртутным катодами и при комнатной температуре, дает нормальные продукты восстановления, тогда как при повышенной температуре образуются металлоорганические соединения. Бензойный альдегид при восстановлении также дает различные продукты в зависимости от температурного режима электролиза⁸⁹.

Нижеприведенная таблица (II) показывает изменение продуктов реакции восстановления бензальдегида в зависимости от температуры⁸⁹. В таблице даны количества продуктов, получаемых из 26 г бензальдегида, растворенных в 250 см³ спирта с 5% серной кислоты при плотности тока 5 А/дм².

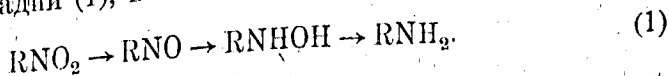
ТАБЛИЦА II

t°	Толуол	Бензиловый спирт	Гидробен- зонн	Стилбен
5°	1 г	9 г	6 г	3—4 г
17°	1 г	5—7 г	8—9 г	3—4 г
34°	1 г	3—4 г	15 г	3—4 г

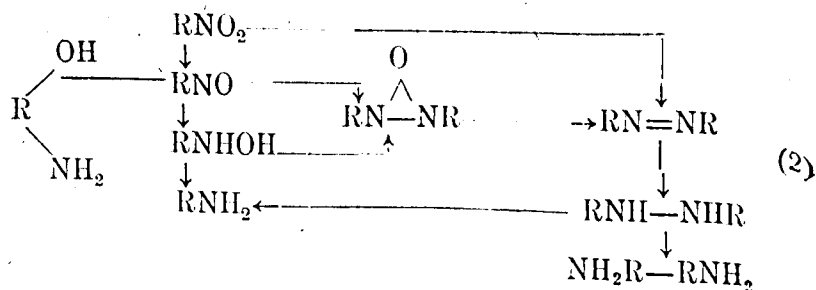
Таким образом, меняя плотность тока, напряжение, температуру, материал катода и растворители, можно создать более благоприятные условия для восстановления данного вещества с преимущественным образованием тех или иных продуктов, что представляет большие удобства для промышленности и лаборатории.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Реакции электрохимического восстановления нитросоединений благодаря большим техническим возможностям и теоретическому интересу привлекали внимание многих исследователей. В конце прошлого и начале текущего столетия ее изучением занимались такие исследователи, как Эльбе⁸, Лёб⁹, Бранд¹⁰, Габер¹¹, Броун¹², Гаттерман¹³ и др. Из работ последнего времени следует упомянуть Шиката¹³, Шима¹⁴, Гарина¹⁵, Келса¹⁶, Бредта¹⁷; из советских электрохимиков над указанной проблемой работали Киргоф и Золотарев, разработавшие ряд методов для промышленного получения аминов. Как известно, восстановление нитросоединений протекает в несколько стадий (1), в конечном итоге образуя амин.



В зависимости от того, в какой среде ведется реакция, промежуточные продукты могут вступать во взаимодействие между собою, образуя целый ряд соединений (2), которые могут быть выделены с хорошими выходами путем ведения электролиза в тех или иных условиях.

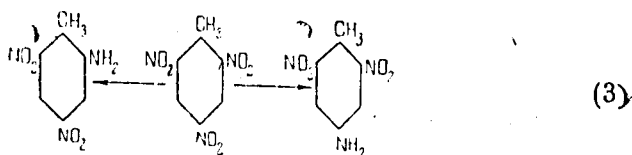


Для получения при восстановлении нитросоединений аминов рекомендуют процесс вести в разбавленной серной или соляной кислоте, с катодами из таких металлов, как свинец, медь, олово, никель и ртуть. Особенно хорошо идет восстановление на губчатых катодах, для чего к катоду прибавляют небольшие количества хлористого олова, которое оседает на катоде в губчатом состоянии и способствует восстановлению. Выделение амина после проведения электролиза не представляет затруднений; он может быть получен в виде почти чистой соли после испарения катодита^{8, 9, 10, 20}.

Таким путем нитробензол может быть восстановлен в анилин, нитротолуол — в толуидин и т. п.

Восстановление нитросоединений может вестись в водно-алкогольном, водноацетоновом растворах²² или же в воде в суспендированном состоянии. Полинитросоединения в этих условиях восстанавливаются до нитроаминов или полиаминов¹⁰.

Тринитротолуол при электрохимическом восстановлении дает аминодинитротолуол (3)



Динитрохлорбензол восстанавливается аналогично. Динитробензол в кислом растворе дает фенилендиамин¹⁰ с выходом 85—95%²³; 2,4-динитротолуол также образует толуилендиамин, наряду с которым получается 2,2-азоксн-4,4-динитротолуол²³.

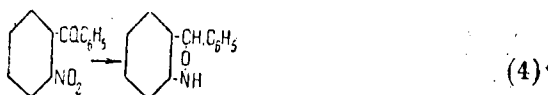
Нитрофенолы при электрохимическом восстановлении дают аминифенолы^{8, 12}; выхода при этом во многих случаях достигают 80—90%¹².

Полинитрофенолы, аналогично нитроуглеродам, образуют нитроаминофенолы и полиаминофенолы. Так, 2,4-динитрофенол при электролизе в серной кислоте уд. веса 1,5¹⁷ дает 2,4-диаминофенол с выходом 94,4%.

Эфиры нитрофенолов и полинитрофенолов восстанавливаются до соответствующих аминов^{10, 24}.

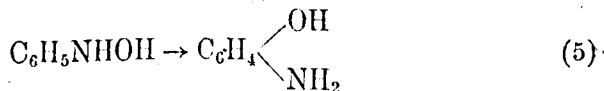
Восстановление нитрофенолов протекает через промежуточное образование хинонмонооксидов, которые в некоторых случаях могут быть выделены в довольно значительных количествах²⁵. *p*-Нитродиметиланилин при электрохимическом восстановлении дает *p*-диметилфенилендиамин²⁶.

Интересно протекает восстановление изомеров нитробензофенона; тогда как мета- и параизомеры дают соответствующий амин, ортонитробензофенол образует продукт внутримолекулярной конденсации (4)²⁷



Нитрокоричная кислота, восстанавливаясь на платиновом катоде, переходит в аминокоричную кислоту²⁸.

Электрохимическое восстановление нитросоединений в растворе концентрированных кислот ведет к образованию аминокфенолов^{18, 19, 29}. Нитробензол переходит в аминокфенол при восстановлении в концентрированной серной кислоте через промежуточное образование гидроксиламина, который под влиянием кислоты перегруппировывается в *p*-аминофенол (5).



Наряду с фенолами в этом случае имеет место образование аминов и замещенных аминов. В концентрированной HCl нитробензол дает хлоранилин.

Получение аминокфенолов электролизом нитросоединений является технически рентабельным при наличии дешевой электроэнергии; оно нашло себе применение в некоторых странах.

Парааминофенол может быть получен из нитробензола электролитическим восстановлением суспензии последнего в серной кислоте (концентрации 30—40%) при 80—90° в присутствии клея, с выходом по току 60—65% и выходом по веществу 65—70%, при плотности тока 6—18 А/дм²¹⁹.

Аминокфенолы получают также при электролизе нитро и нитрозоаминов в концентрированных кислотах²⁶. Электролиз нитросоединений в кислотах в присутствии некоторых альдегидов приводит к образованию продуктов конденсации аминов и аминокфенолов с альдегидами³⁰. К такому типу реакций относится, например, образование из нитробензола 1-фенил-5-метилпириролидина³⁰.

Многоядерные ароматические нитросоединения типа нафта-

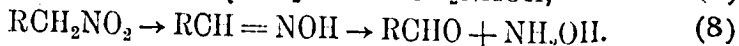
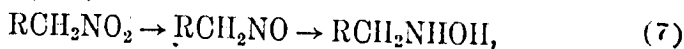
лина, антрацена и антрахинона тоже переходят в амины³¹. Так, динитродиксиантрахинон-дисульфокислота при катодном восстановлении дает диаминодиксиантрахинон-дисульфокислоту.

Динитропроизводные 2,2-дифенилового ряда образуют гетероциклические соединения³², например, динитродифенил дает продукт следующего строения (6)

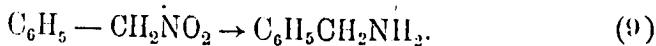


Некоторые гетероциклические соединения в кислом растворе на катоде образуют амины и другие продукты восстановления³³.

Нитросоединения жирного ряда в зависимости от условий реакции переходят в амины, β-гидроксиламины, оксимы альдегидов и кетонов и другие соединения³⁴. Аналогично протекает и электрохимическое восстановление нитросоединений жирного ряда (7, 8).



Хлорпикрин электролизом восстанавливается в метиламин³⁴. Фенилнитрометан в спиртовом растворе HCl переходит в бензиламин³⁵ (9).



Электролиз растворов нитросоединений в органических кислотах приводит к образованию, или нормальных продуктов восстановления нитросоединений, или продуктов реакции органических кислот с образующимися аминами^{9, 36}.

Нитробензол в уксусной кислоте помимо других продуктов восстановления образует бензидин. Аналогичная картина наблюдается и в щавелевой кислоте⁹. Прибавление к уксусной кислоте ацетатов различных металлов изменяет направление реакции в сторону образования гидроксиламинов¹² — продуктов, получающихся в нейтральной среде.

Гидроксиламины, наряду с другими веществами, получают электролизом нейтральных растворов нитросоединений. С выходом 20—30% фенилгидроксиламин получается электрохимическим восстановлением нитробензола в среде солей цинка, на катоде из этого металла³⁶; восстановление нитробензола в среде уксуснокислых солей различных металлов также дает удовлетворительные результаты³⁷. Изменяя условия восстановления в указанных случаях, возможно получить гидразобензол с хорошим выходом³⁸, переводя его далее в бензидин.

Электролиз щелочных растворов нитросоединений в зависимости от плотности тока и применяемых катодов приводит к образованию азоксидов, азо- и гидразосоединений, являющихся, как известно, продуктами реакций и химического восстановления нитросоединений в щелочной среде. Эти вещества образуются в результате реакции фенилгидроксиламина и других промежуточных продуктов восстановления нитросоединений между собой (2). Варьируя условия реакции, можно получить по желанию тот или иной продукт восстановления. Работая с суспензией нитросоединения в водной щелочи, получают почти чистые изоксисоединения, тогда как азо- и гидразосоединения получают в спиртово-щелочном растворе ^{8, 9, 10, 18, 12, 13, 39}.

При восстановлении нитробензола до азоксибензола процесс ведут в 2,5% водном растворе едкого натра при плотности тока 5—7 А/дм². Азобензол получается в спиртовом растворе при 60° в присутствии ацетата натрия и плотности тока 6—9 А/дм², с выходом 80%. Гидразобензол может быть получен в аналогичных условиях с хорошим выходом ³⁹.

Азоксибензол в водном растворе с хорошим выходом получается и при меньших плотностях тока (1,5—2,5 А/дм²) в случае применения железных и свинцовых катодов ^{16, 41}.

Интересно отметить, что восстановление изомерных нитроанилинов в случае пара- и ортоизомеров приводит к образованию фенилендиаминов, повидимому, через промежуточное образование продуктов хиноидного строения; тогда как метאיизомер дает азо- и азоксисоединения ^{8, 10}. Соответствующие ацетильные производные пара- и ортоизомеров также дают азо- и азоксисоединения ^{10, 40}. При электролизе ортонитроацетанилида, кроме того, имеет место образование продукта внутримолекулярной конденсации ¹⁰.

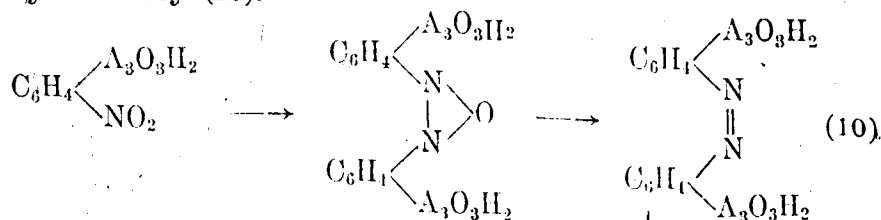
Полинитросоединения по наблюдениям Бранда и Цаллера ¹⁰, восстанавливаясь в щелочной среде на катоде, образуют аминонитросоединения и ряд других аналогичных продуктов. Нитродифениламин, восстанавливаясь током в щелочной среде, дает парааминодифениламин, тогда как его бензоильное производное восстанавливаясь в тех же условиях дает тетраметилметадифениламин ²⁶, что дает указания на механизм восстановления аминонитросоединений, которое, повидимому, протекает для пара- и ортоизомеров через промежуточное образование хинонпимидов, тогда как метасоединения не перегруппировываются в соответствующие хиноидные производные и поэтому дают иные продукты восстановления.

Лёв ⁹ при электрохимическом восстановлении метанитробензальдегида, в щелочной среде, наблюдал образование метазобензильного спирта и азобензойной кислоты. Применяя для реакции смеси нитросоединений, он получил смешанные

азосоединения. Аналогичную реакцию наблюдал и Кауфман⁴². Повидимому, под влиянием щелочи метанитробензальдегид вступает в реакцию Канницзаро и затем продукты реакции подвергаются восстановлению.

Шима¹⁴ удалось получить, с удовлетворительными выходами, метаазоксibenзальдегид электролизом суспензии метанитробензальдегида в воде. Эфиры фенолов восстанавливаются на катоде аналогичные нитроуглеводородам^{8, 10}.

Каррер⁴³ наблюдал интересную реакцию восстановления нитрофениларсеновой кислоты в азо- и азоксифениларсеновую кислоту (10).



ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

Нитрозосоединения так же, как и нитросоединения при восстановлении, в зависимости от условий реакции, образуют различные продукты. Конечной стадией реакции и в данном случае является амин (11).

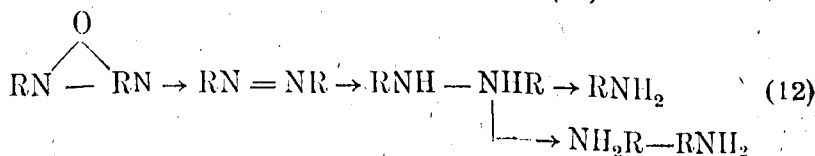


Нитрозосоединения, восстанавливаясь на катоде в сильно кислой среде, при повышенной температуре образуют аминифенолы. В щелочной среде получают те же продукты реакции, что и для нитросоединений.

Нитрозодиметиланилин в кислой среде при комнатной температуре дает диметилфениледиамин, а при более высоких температурах — диметилдиаминофенол⁴⁴. Другие нитрозосоединения в описанных выше условиях дают азо- и гидразосоединения⁴⁵. Нитрозофенолы через промежуточное образование продуктов типа эмеральдина переходят в аминифенолы.

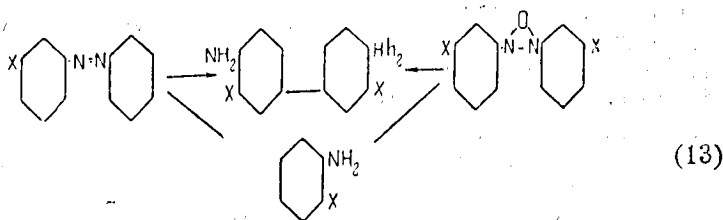
ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗО-, АЗОКСИ- И ГИДРАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Восстановление азо-, азокси- и гидразосоединений можно представить следующей основной схемой (12)

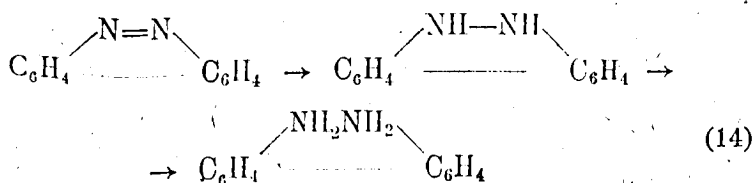


Азокси- и азосоединения при очень небольших плотностях тока в слабощелочном или кислом растворах легко переходят соответственно в азо- и гидразосоединения, а последние при более энергичном восстановлении образуют амин или, в случае ведения реакции в кислой среде, перегруппировываются в диамины ряда дифенила. Особенно хорошо идет восстановление этих соединений в спиртовом или водноспиртовом растворах 47, 8, 9, 10, 48, 49.

Мета-азоацетофенон с хорошим выходом дает аминацетофенон⁸. Азохлорбензол, азоанизол и соответствующие азоксисоединения электрохимически восстанавливаются по нижеследующей схеме (13).

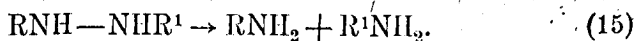


Феназол при таком восстановлении переходит в гидрофеназол⁵⁰ и далее в 2,2-диаминодифенил (14)

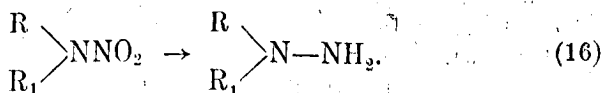


Азоксистилбендисульфокислота в конечную стадию восстановления дает толуидинсульфокислоту⁸, через промежуточное образование диаминостилбендисульфокислоты.

Электрохимическое восстановление гидразинов со смешанными ароматическими, жирными и жирноароматическими радикалами идет по схеме (15)⁵¹



С большой легкостью восстанавливаются на катоде нитроаминны до гидразинов⁵² по нижеследующей схеме (16)



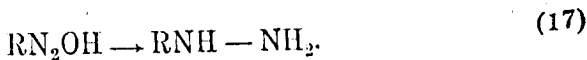
Выхода некоторых гидразинов, получающихся по схеме (16), приведены в табл. III.

ТАБЛИЦА III

Исходный продукт	% выхода гидразина
Диметилнитроамин	69%
N-нитропиперидин	52%
Динитропиперидин	24%
Этиленбисметилнитроамин	67%
Фенилметилнитроамин	54%

Нитроамиды кислот ведут себя аналогично, образуя гидразины кислот, при катодном восстановлении на свинцовых, медных, никелевых и др. катодах. Мочевина в этом случае дает семикарбазид⁵³. Нитробиурет дает аналогичный продукт восстановления⁵³.

Фихтером⁴⁵ недавно разработан метод электрохимического восстановления диазосоединений в щелочной среде по схеме (17).

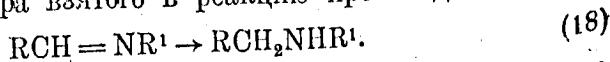


Восстановление вольно при низких температурах со свинцовым, ртутным и кадмиевым катодами. Выхода гидразинов, по наблюдениям названного автора, достигают 90—99%. Таким путем Фихтер получил фенилгидразин, фенилгидразинсульфокислоту, 4-хлорфенилгидразин, 4-бромфенилгидразин и α - и β -нафтилгидразины.

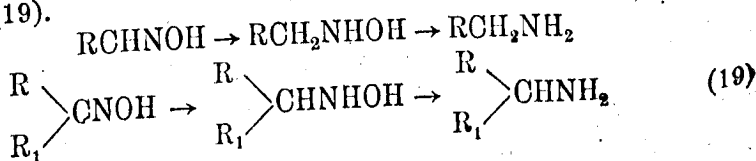
ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТИСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Как известно, большинство азотистых соединений альдегидов и кетонов в конечную стадию реакции восстановления дает амины; аналогичные результаты получаются и при электрохимическом восстановлении этих соединений.

Альдегидамины со свинцовыми, никелевыми и ртутными катодами дают первичные или вторичные амины, в зависимости от характера взятого в реакцию производного⁵⁵ (18).



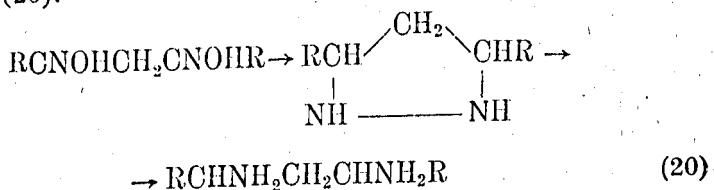
Оксимы альдегидов и кетонов восстанавливаются на катоде в амины, через промежуточное образование гидросиламинов⁵⁶ (19).



Бензофеноноксим при таком восстановлении переходят в дифенилметиламин ⁵⁸.

Оксим камфары переходит в борниламин, при восстановлении со свинцовым, ртутным или никелевым катодом, в органических растворителях ⁵⁸.

Оксимы diketонов, в частности β -diketонов, при электрохимическом восстановлении на свинцовых катодах, при небольших плотностях тока, дают диамины через промежуточное образование гетероциклических азотистых соединений ⁵⁷ по схеме (20).



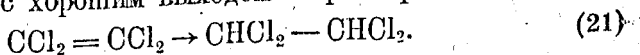
Хинонмонооксимы, как выше указывалось, переходят в аминифенолы, а хинондиоксимы — в диамины.

Нитрилы ароматических и жирных кислот, в водноспиртовом, слабощелочном растворе со свинцовым катодом, дают амины ⁵⁹; так, нитрилфенилуксусной кислоты дает β -фенилэтиламин, бензонитрил — бензиламин, *p*-толуонитрил, *p*-метилбензиламин. Но выхода аминов при этой реакции невелики и достигают всего лишь 10—20%.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

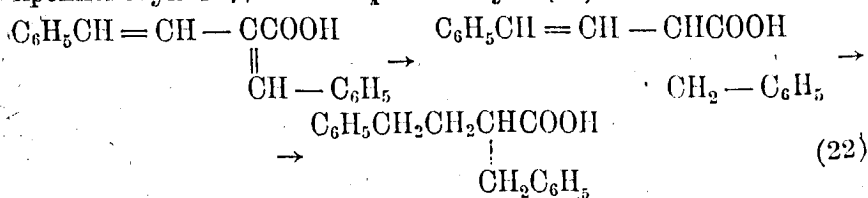
Непределённые соединения в зависимости от их характера, строения и условий реакции с большей или меньшей легкостью присоединяют водород по двойным связям при электровосстановлении на катоде. В этом случае наряду с потенциалом, при котором ведется электролиз, имеют чрезвычайно большое значение материал и характер поверхности катода, ибо здесь особенно сказывается каталитическое действие различных металлов на скорость присоединения водорода. Прибавление мелкоизмельченных металлов типа никеля позволяет гидрировать даже ароматические соединения.

Этилен на катоде с большой легкостью переходит в этан, присоединяя два атома водорода; аналогично ведут себя и другие олефины. Тетрахлорэтилен, восстанавливаясь, при электролизе, дает с хорошим выходом тетрачлорэтан ⁶¹ (21)

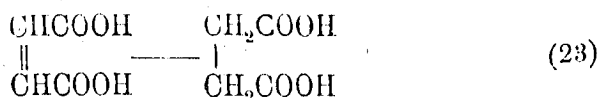


Одноосновные и многоосновные этиленовые кислоты на платиновом, платинированном катоде легко восстанавливаются до соответствующих предельных кислот ⁶². Олеиновая кислота в щелочном растворе переходит в стеариновую, коричная —

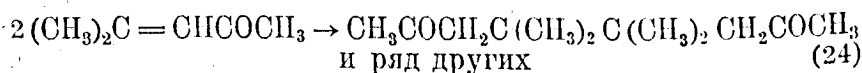
в гидроксигричную, дибензальпропионовая — в бензальбензилпропионовую и дибензилпропионовую (22)



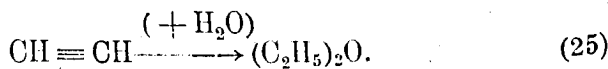
Фуммаровая и малеиновая кислоты дают янтарную кислоту (23)



Окись мезитила при электрохимическом гидрировании дает ряд продуктов восстановления и конденсации⁶³ (24)

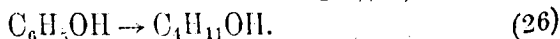


Ацетилен может быть восстановлен на катоде при 100° в 65% серной кислоте с присоединением воды до этилового эфира⁶⁴ (25)



Кислоты с сопряженными двойными связями при гидрировании на катоде дают ряд продуктов присоединения водорода²³⁰.

Ароматические соединения также способны гидрироваться по двойным связям ядра, с образованием гидроароматических соединений. Недавно Банкрофтом⁶⁵ была осуществлена реакция электрохимического гидрирования фенола на платиновом катоде в присутствии никеля как катализатора (26)

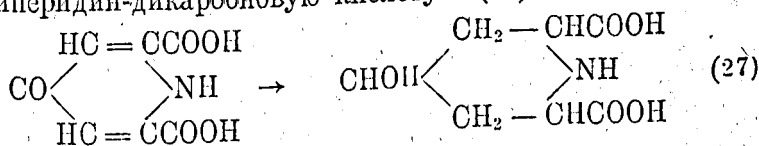


С ртутными и свинцовыми катодами эта реакция не идет; по-видимому, имеет место отравление этими металлами никелевого катализатора. Для проведения такого типа реакций требуется высокая плотность тока. Бензойная кислота в щелочном растворе, а также и в кислом спиртовом растворе способна присоединять водород по двойным связям ядра, проходя в дигидро- и тетрагидропроизводные бензола^{62, 66}. Большинство гетероциклических соединений в кислой среде хорошо гидрируется на катоде.

Пиррол и его гомологи при этом переходят в пирролидины⁶⁷. Пиридин и его гомологи в серной кислоте, при плотности тока 12 А/дм², с хорошим выходом дают пиперидины. Наиболее

хорошие результаты для пиридина получаются на платиновых и свинцовых катодах⁶⁸.

Хинолин и его гомологи гидрируются аналогично пиридину⁶⁸. Кето-дигидро-пиридиндикарбоновая кислота, с хорошим выходом, при электролитическом гидрировании дает оксипиперидин-дикарбоновую кислоту⁶⁸ (27)



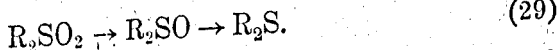
Многие алкалоиды, содержащие пиридиновую и хинолиновую группировки, гидрируются электрохимическим путем⁶⁹.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

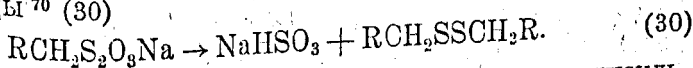
Простейшие сернистые соединения типа дисульфидов, как и при химическом восстановлении, дают на катоде меркаптаны. Электролиз этих соединений можно проводить как в кислом, так и в щелочном растворах (28)



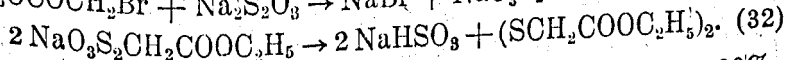
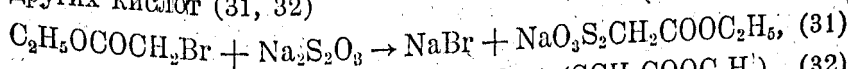
Сульфоксиды и сульфоны, восстанавливаясь на катоде, образуют сульфиды (29)



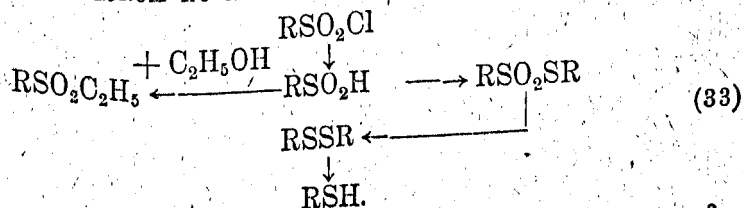
Дисульфоксиды и дисульфоны в кислом растворе в конечную стадию реакции дают меркаптаны. Производные тиосерной кислоты при плотности тока 0,05—0,02 А/см² переходят в дисульфиды⁷⁰ (30)



Таким путем удается получить как простейшие дисульфиды, так и более сложные производные дитиогликолевой и других кислот (31, 32)

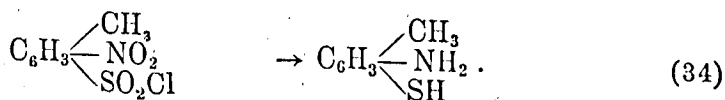


Выхода дисульфидов по этой реакции достигают 35—90%. Хлорангидриды сульфокислот ароматического ряда восстанавливаются током по нижеследующей схеме (33)⁷¹

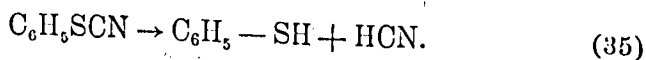


Восстановление ведется с никелевым катодом при плотности тока 0,05—0,1 А/см²; бензосульфохлорид переходит в тиофенол, толуолсульфохлорид — в тиокрезол, аминобензосульфохлорид — в аминотиофенол и т. д.

Нитротолуолсульфохлорид при таком восстановлении даст аминотиокрезол (34)



Простейшие роданиды, как роданбензол при 20° и плотности тока 0,2 А/см², с катодами из свинца, восстанавливаются по следующей схеме (35) ⁷²



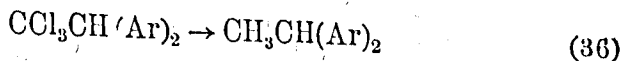
Нитротиюцианаты в условиях осторожного восстановления дают аминотиюцианаты. В некоторых случаях получают продукты внутримолекулярной реакции, особенно при восстановлении в сильно кислой среде.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

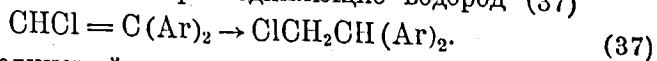
Как уже указывалось выше, простейшие непредельные галоидопроизводные могут быть переведены в галоидопроизводные предельных углеводородов путем катодного восстановления ⁶¹. Восстановление галоидопроизводных может идти и далее до углеводородов, что неоднократно наблюдалось различными авторами.

Бранд ⁷³ исследовал реакцию восстановления трихлордиарилэтанов в кислой и щелочной среде и наблюдал при этом ряд интересных превращений.

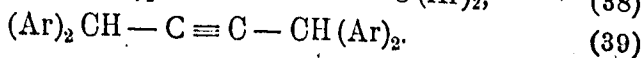
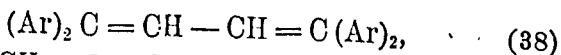
При больших плотностях тока на цинковом, медном и свинцовом катодах реакция протекает в направлении получения диарилэтана (36)



через промежуточное образование соединений, менее богатых галоидами ($\text{CHCl}_2 - \text{CH}(\text{Ar})_2$), от которых в щелочной среде отщепляется галоидоводород и получаются непредельные соединения, в дальнейшем присоединяющие водород (37)



Кроме этих соединений, получают также продукты конденсации двух молекул углеводорода (38, 39)

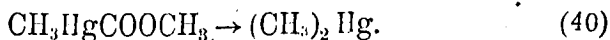


Плотность тока, применявшаяся автором для проведения вышеуказанной реакции, имела величину 3,5—8 А/дм².

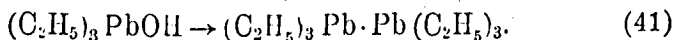
ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции катодного восстановления органических соединений металлов и металлоидов изучены пока еще очень мало. По этому вопросу имеется всего лишь несколько работ, и провести здесь какую-либо систематизацию пока еще очень трудно.

Меркуретилацетат в пиридиновом растворе восстанавливается до диметилртути ⁷⁴ (40)



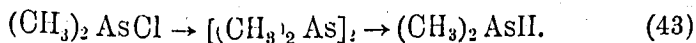
Триэтилсвинецгидроксид в спиртовом растворе на катоде переходит в гексаэтилсвинец ⁷⁵ (41)



Мышьяковые кислоты в кислой среде на катоде переходят в органические водородные соединения мышьяка ⁷⁶ (42)



Парааминофениларсиновая кислота на свинцовом, ртутном или цинковом катоде дает аминофениларсиноксид и аминофениларсин ⁷⁷. Хлористый какодил на платиновых электродах последовательно восстанавливается, в кислом муравьинокислом растворе, в какодил и диметиларсин ⁷⁸ (43)



3-нитро-4-оксифениларсиновая кислота в атмосфере азота, водорода или углекислоты на свинцовом амальгмированном катоде дает, с хорошим выходом и достаточно чистый, сальварсан ⁷⁹; она же при других условиях реакции образует ряд промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы ⁸⁰.

Некоторые органические кислоты фосфора и бора, по наблюдению автора, пишущего эти строки, восстанавливаются на никелевом катоде до соответствующих водородных соединений ⁸¹ (44, 45)



ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды и кетоны как жирного, так и ароматического ряда в условиях, описанных ниже, способны давать ряд про-

толуол, стилбен и дифенилэтан⁹⁶. Другие альдегиды ароматического ряда ведут себя аналогично^{82, 84, 89, 96, 107}.

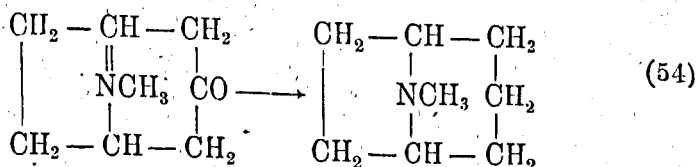
Непредельные жирноароматические альдегиды дают алкоголь⁸⁴. Коричный альдегид переходит при этом в γ -фенилпропиловый спирт. На ртутном катоде в присутствии бикарбоната натрия выход его достигает 60—70%. Салициловый альдегид в NaHCO_3 дает оксигидробензопин; в уксусной кислоте со свинцовым, цинковым и никелевым катодами — оксипропиловый спирт с выходом 90%⁸⁴. Ванилин и пиперональ при электролизе переходят, на катоде, в соответствующие спирты⁸⁴. Метанитробензальдегид при восстановлении на катоде, в конечную стадию реакции, дает метаминобензиловый спирт⁸⁴. Ацетон в кислой среде при 30—70° и плотности тока 5—15 А/дм² на кадмиевом и цинковом катодах почти количественно переходят в пропан, тогда как восстановление его на катодах из ртути и свинца дает пинакон, изопропиловый спирт и металлоорганические соединения^{82, 85, 90, 93, 87}.

Аналогично происходит электрохимическое восстановление гомологов ацетона.

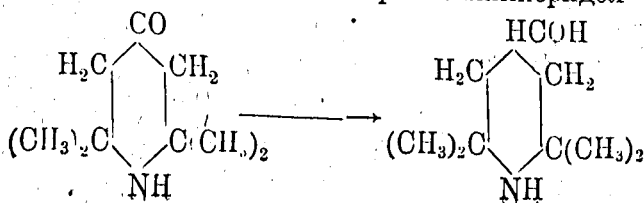
Циклические кетоны в результате электрохимического восстановления дают пинаконы и продукты их перегруппировки¹⁰⁰. Наряду с пинаконами получают и спирты. Ментон на катоде из амальгмированного свинца образует смесь ментола и ментана. Камфара в солянокислой среде восстанавливается, на ртути и свинце, в борнеол, выход которого достигает 45%⁸⁸.

Восстановление ароматических кетонов протекает вполне аналогично представителям жирного ряда, но в большей степени зависит от температурных условий реакции^{84, 85, 86, 93, 98}. Гетероциклические кетоны тоже могут быть восстановлены до спиртов и других соединений^{104, 107}.

Ацетилтетрагидрохинолин дает этилтетрагидрохинолин. Тропанон может быть восстановлен со свинцовым катодом в тропан¹⁰⁵ (54)



Тетраметилпиперидон дает тетраметилпиперидол¹⁰⁷ (55)

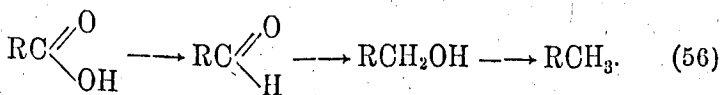


Хиноны восстанавливаются в гидрохиноны ^{89, 90, 99}. Бензохинон последовательно переходит в хингидрон и гидрохинон ⁹⁹, антрахинон — в гидрантрон и антрацен ⁹⁶. При восстановлении последнего в концентрированной серной кислоте наряду с образованием антрацена и гидрантрона происходит сульфирование ⁸⁹.

Интересно электрохимическое восстановление окиси углерода, которое проходит до формальдегида ⁸⁸.

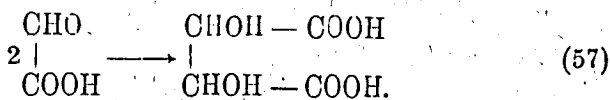
Восстановление кислот и их производных

Электрохимическое восстановление карбоновых кислот и их производных направляется прежде всего на карбонильную группу; последовательно получают альдегиды, спирты и углеводороды, что можно представить следующей основной схемой ^{109, 111} (56)



Наличие в качестве промежуточных продуктов альдегидов указывает на родственный механизм восстановления карбоновых кислот и альдегидов.

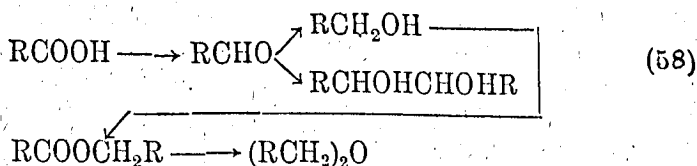
Муравьиная кислота вначале переходит в формальдегид, далее восстанавливающийся до метилового спирта ¹⁰⁹. Щавелевая кислота восстанавливается на различных катодах до гликолевой кислоты, переходящей далее в продукты дальнейшего восстановления ^{109, 110}; кроме того, при этом получается ряд таких продуктов распада щавелевой, глиоксильной и гликолевой кислот, как формальдегид, окись углерода, муравьиная кислота и др. В продуктах восстановления щавелевой кислоты и ее солей обнаружена винная кислота, получающаяся, повидимому, за счет пинаковой конденсации двух молекул гликолевой кислоты ¹⁰⁹ (57)



Восстановление малоновой и винной кислот протекает очень плохо ¹⁰⁹. Угольная кислота под давлением до 50 ат дает муравьиную кислоту и продукты ее дальнейших реакций ¹¹². Алициклические кислоты типа камфарной кислоты восстанавливаются аналогично кислотам жирного ряда ¹¹³.

Ароматические кислоты при электрохимическом восстановлении в качестве основных продуктов реакции дают альдегиды и спирты ¹¹⁶, в небольшом количестве получают гидро-

бензойны и продукты гидрирования ароматического ядра ^{115, 116}. В общем виде реакцию можно представить схемой (58)



Восстановление их хорошо проходит на свинцовых, ртутных и никелевых катодах как в кислом, так и в щелочном растворах, при довольно значительных плотностях тока, порядка 0,12—0,15 А/см².

При восстановлении бензойной кислоты в 60% H₂SO₄ выхода по току продуктов ее восстановления достигают 90%; с качественной стороны состав получаемых продуктов может быть иллюстрирован следующей таблицей ¹¹⁸ (IV).

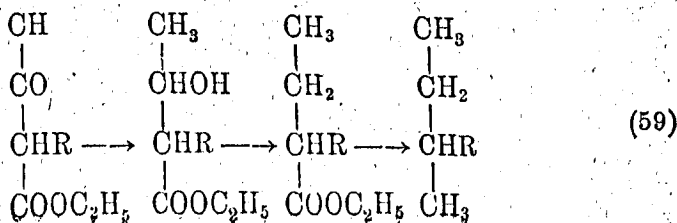
Восстановление замещенных бензойных кислот даст значительно меньше выхода алкоголя и альдегида ¹¹⁶. Фенилуксусная и коричная кислоты с небольшим выходом образуют соответствующие спирты ¹¹⁴. Фталевая кислота и ее ангидрид дают фталид ¹¹⁷.

ТАБЛИЦА IV.

Выхода различных продуктов, получаемых при электрохимическом восстановлении бензойной кислоты в 60% H₂SO₄, при плотности тока 0,12—0,13 А/см².

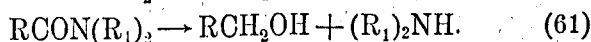
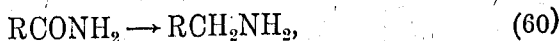
Бензиловый спирт	75—80%
Бензиловый эфир	16—20%
Гидробензон	1—2%
Смолистые вещества	3%

Эфиры жирных и ароматических кислот так же, как и сами кислоты, восстанавливаются до альдегидов, спиртов, углеводов и простых эфиров ^{119, 120}. Интересна реакция восстановления алкил- и ариладетоксусных эфиров на свинцовом катоде, при плотности тока 0,12—0,15 А/см², протекающая по нижеследующей схеме (59):

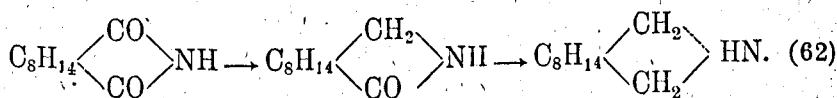


Таким путем Тафель ¹²¹ получил ряд углеводов определенных строения.

Азотистые производные кислот типа амидов восстанавливаются по следующим схемам: ^{103, 119} (60 и 61).



Имиды янтарной кислоты и ее гомологов дают производные пиррола ¹⁰³. Фталымид переходит в дигидроизоиндол ^{103, 122, 125, 124}. Имид камфарной кислоты восстанавливается по следующей схеме (62) ¹²⁶:



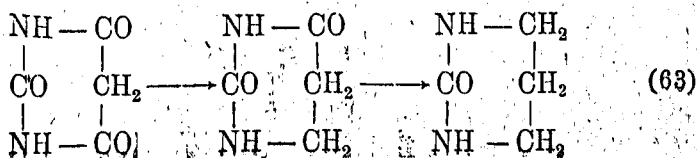
Выхода некоторых продуктов восстановления циклических имидов приведены в таблице V. ¹⁰³

ТАБЛИЦА V

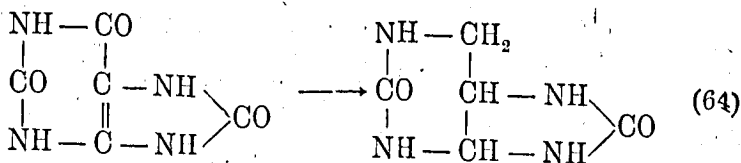
Исходные продукты	Получаемые продукты	выход
3-метилсукцинимид	3-метилпирролидин . .	32%
3-фенил	3-фенил	40%
3,4-дифенил "	3,4 дифенил "	1,2%
фталымид	дигидроизоиндол	32%
гомофталымид	тетрагидрохинолин . .	15%

Сахарин восстанавливается в циклический сульфамид ¹²³. Дикетопиперазиды, наоборот, переходят в аминокальдегиды ¹⁰³. Многие гетероциклические производные могут быть восстановлены на платиновых и свинцовых катодах с хорошими выходами ¹⁰⁸.

Тафель ¹¹⁴ с сотрудниками изучили реакцию электрохимического восстановления мочевины, мочевой, барбитуровой, парабановой кислот и ряда алколоидов группы пурина. Для характеристики хода реакции приведем схемы восстановления барбитуровой и мочевой кислот (63, 64):



и



далее восстановление протекает с разрушением одного из колец.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Интересным случаем катодного восстановления является образование металлорганических соединений из металла катода и продуктов восстановления некоторых органических соединений. Из этих реакций наиболее хорошо изучено получение органических соединений свинца и ртути при восстановлении кетонов и галондопроизводных на катодах из указанных металлов^{127—131, 89}.

Особенно хорошо реакция протекает при повышенной температуре в кислой или щелочной среде. Аналогичной реакцией могут быть получены и некоторые таллийорганические соединения.

Метилэтилкетон и ацетон при 60—70° и плотности тока 2,8—5,5 А/дм² в серной кислоте дают на Hg катоде диизопропил- и диизобутилртуть^{129—131}. В аналогичных условиях со свинцовым катодом получается тетраизопропил- и тетраизобутилсвинец, с хорошим выходом¹²⁸.

Недавно взят патент на получение тетраэтилсвинец катодным восстановлением галондопроизводных в спиртовых растворах, в щелочной среде при температуре кипения взятого галондопроизводного¹²⁷.

Автору этих строк недавно удалось получить восстановление галондопроизводных на ртутном и таллиевом катодах соответственно ртуть- и таллийорганические соединения.

РЕАКЦИИ НА АНОДЕ

Общие соображения, высказанные в начале настоящей статьи при разборе реакций на катоде; почти целиком могут быть перенесены и на анодные процессы; необходимо только отметить еще большее влияние на реакции материала анода¹³².

Материал анода должен быть достаточно стоек по отношению к окислению; даже графит и уголь в условиях электролитического окисления способны довольно быстро разрушаться, переходя в уголекислоту и окись углерода, а частично и в органические кислородные соединения, как, например,

меллитовую кислоту¹³⁴. Большое влияние на реакцию анодного окисления органических соединений имеет применение различных катализаторов. Наиболее часто применяемыми для этой цели катализаторами являются соли церия, марганца, ванадия и железа¹³⁵.

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Электрохимическое окисление предельных углеводородов пока изучено еще очень мало; в этом направлении имеется всего лишь несколько работ. Наибольший интерес в данном случае представляет окисление парафина и нефтяных масел, которое протекает при повышенной температуре в серной кислоте, в присутствии сернокислого церия, с образованием сложной смеси альдегидов и кислот. Повидимому, процесс окисления, при электролизе, протекает аналогично окислению кислородом или воздухом при повышенных температурах¹³⁵.

Непредельные углеводороды типа этилена в присутствии солей Ce , Cu , Mn и других металлов, окисляясь, дают гликоли¹³⁶. Ацетилен в присутствии ртути и 30% серной кислоты на платиновом аноде дает уксусную кислоту¹³⁷. Гидроароматические углеводороды, окисляясь при электролизе, дают кетоны¹³⁸. Окисление ароматических углеводородов при электролизе в зависимости от условий реакции может быть направлено на боковую цепь или ядра. Во многих случаях эти реакции не удается полностью разграничить, и окисление идет одновременно по двум направлениям.

Бензол в конечную стадию окисления дает окись углерода и угольную кислоту. При менее энергичном окислении удается выделить значительное количество малеиновой кислоты¹³⁹. Малеиновая кислота наряду с другими продуктами может быть выделена и при электрохимическом окислении нитробензола и других ароматических соединений¹³⁹.

Окисление бензола протекает последовательно в несколько стадий. В первую очередь образуется фенол, который недавно Арчибальду¹³⁹ удалось выделить, правда, в незначительном количестве. Затем идет окисление противоположащего углеродного атома, и получается гидрохинон, превращающийся далее в хинон. Хинон же при дальнейшем окислении, по наблюдениям Кемпфа¹⁴⁰, переходит в угольную кислоту, окись углерода и малеиновую кислоту.

Ведя окисление бензола при 20—25° в уксусной кислоте или сернокислом натрии, удается выделить бензохинон; с удовлетворительным выходом (65—81%), что может представлять технический интерес для получения гидрохинона¹³⁹.

Толуол при электрохимическом окислении дает длинный ряд продуктов замещения как боковой цепи, так и ароматического ядра. Среди продуктов окисления толуола обнару-

Фенантрен в первую стадию реакции дает хинон, переходящий далее в дифенилдикарбоновую и бензойную кислоты¹⁴². Антрацен наряду с антрахиноном дает продукты более глубокого окисления, как диокси- и триоксиантрахиноны и ряд других. Аналогично ведут себя и его нитро- и сульфозамещенные¹⁴¹.

Электрохимическое окисление нитросоединений ароматического ряда приводит к образованию аналогичных продуктов окисления, что и окисление углеводов. Так, например, нитротолуолы дают соответствующие спирты, альдегиды и кислоты¹⁵⁰. Анодное окисление галоидозамещенных ароматических углеводов протекает аналогично; хлорбензол образует хинон и янтарную кислоту; хлортолуолы окисляются до альдегидов и кислот, которые при дальнейшем окислении образуют оксикислоты, распадающиеся затем на более простые соединения жирного ряда¹⁵¹. Окисление на аноде сульфокислот бензола и его гомологов приводит к сульфокислотам фенолов и продуктам более глубокого окисления ароматического ядра¹⁵².

Интересна реакция образования сахара при электрохимическом окислении толуолсульфохлорида¹⁵³.

ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

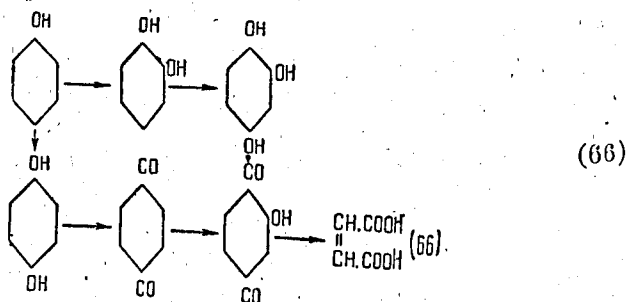
- Электрохимическое окисление спиртов протекает в том же направлении, что и окисление этих соединений различными химическими окислителями. В первую стадию реакции получаются альдегиды, далее переходящие в кислоты. В некоторых случаях при высокомолекулярных спиртах получают продукты уплотнения альдегидов, особенно при проведении реакции в щелочной среде, что связано со свойствами получающихся альдегидов. Кроме того, в некоторых случаях анодного окисления спиртов имеет место образование углеводов^{154—159}.

Метилловый спирт при окислении в различных средах дает CO , CO_2 , CH_2O и муравьиную кислоту¹⁵⁴. Главным продуктом окисления этилового спирта является уксусная кислота, выход которой при электролизе в кислой водной среде, с платиновым анодом, может быть доведен до 80%¹⁵⁵. Пропиловый спирт помимо альдегида и кислоты образует также этан, этилен и CO ¹⁵⁶. Более высокомолекулярные спирты окисляются аналогично¹⁵⁸. Бензиловый спирт при электролизе дает на аноде бензальдегид с выходом 26% теории¹⁵⁸. Борнеол, также с хорошим выходом, может быть переведен в камфару¹⁵⁷.

Многоатомные спирты и сахара электролизом легко могут быть переведены в соответствующие кислоты¹⁵⁹.

Анодное окисление фенолов проходит через стадию многоатомных фенолов, переходящих далее в хиноны и двухосновные кислоты жирного ряда¹⁶⁰.

Окисление простейшего фенола по Фихтеру¹⁶⁶ может быть представлено следующей схемой (66):



Кроме того, в первую стадию реакции имеет место образование производных дифенила, которые затем переходят в хиноны¹⁶⁰.

Электрохимическим окислением ортокрезола, в щелочной среде, может быть с довольно хорошим выходом получена салициловая кислота¹⁶¹. Окисление α -нафтола идет аналогично фенолу; в конечную стадию процесса образуется фталевая кислота¹⁶².

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Электрохимическое окисление альдегидов и кетонов к настоящему времени изучено очень мало: имеется всего лишь несколько работ, не дающих полной картины этого процесса.

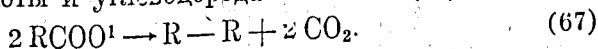
Реакция окисления альдегидов протекает до образования кислот и в некоторых случаях углеводородов с меньшим числом углеродных атомов, чем взятый альдегид; так, например, при окислении ацетальдегида обнаружена муравьиная кислота¹⁶³. Кроме того, имеет место образование уксусной кислоты и эфира¹¹⁰. Окисление кетонов протекает аналогично; ацетон в водном сернокислом растворе дает CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , HCOOH , CH_3COOH и другие продукты¹⁶⁴.

Простые эфиры жирного ряда окисляются с образованием альдегидов: так, диэтиловый эфир дает на платиновом аноде 50% выход ацетальдегида¹⁶⁵.

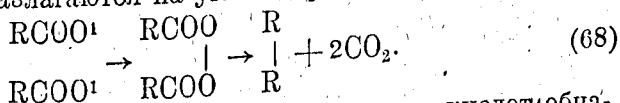
ЭЛЕКТРОЛИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Одним из первых исследований по электрохимии органических соединений был опыт Кольбе⁴ по электролизу уксусной кислоты и ее солей. Позднее эта область получила широкое развитие для синтеза различных органических соединений.

При электролизе солей уксусной кислоты и других карбоновых кислот Кольбе заметил, что на аноде происходит образование углекислоты и углеводорода по схеме (67).



Первоначально предполагалось, что здесь имеет место образование свободных радикалов, которые, соединяясь между собой, дают углеводород. Позднее было доказано, и в настоящее время большинство химиков стоит на этой точке зрения, что при электролизе кислот происходит их окисление до перекисей, которые, как это выяснено рядом авторов, на чистых перекисях¹⁶⁶, разлагаются на углеводород и углекислоту (68).

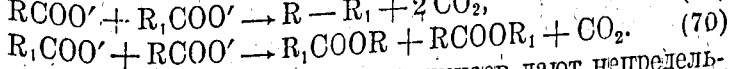
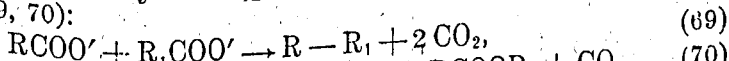


Кроме того, при электролизе уксусной и других кислот обнаружены ряд продуктов окисления и образование менее сложных углеводородов. Так, например, при электролизе уксуснокислых солей в концентрированных растворах, при малых плотностях тока обнаружено выделение метана^{166, 167} и ряда других продуктов, как метилацетат, окись углерода, кислород, формальдегид и др.¹⁶⁸.

Расплавленный ацетат натрия и калия при электролизе дает метан и другие продукты¹⁶⁹. Электролиз солей гомологов уксусной кислоты протекает аналогично, с образованием в качестве основных продуктов реакции соответствующих углеводородов и сложных эфиров по вышеприведенным схемам¹²⁰. Выхода некоторых углеводородов и эфиров, получающихся при электролизе соответствующих кислот, приведены в таблице VI. Кроме приведенных в таблице продуктов при электролизе солей предельных одноосновных кислот, имеет место образование довольно значительных количеств непредельных углеводородов¹⁷⁰.

Электролиз муравьиной кислоты дает CO , CO_2 , O_2 и щавелевую кислоту; в некоторых случаях получается и мезоксалева кислота¹⁷¹.

При электролизе смесей солей карбоновых кислот происходит образование углеводородов и эфиров по следующим схемам (69, 70):



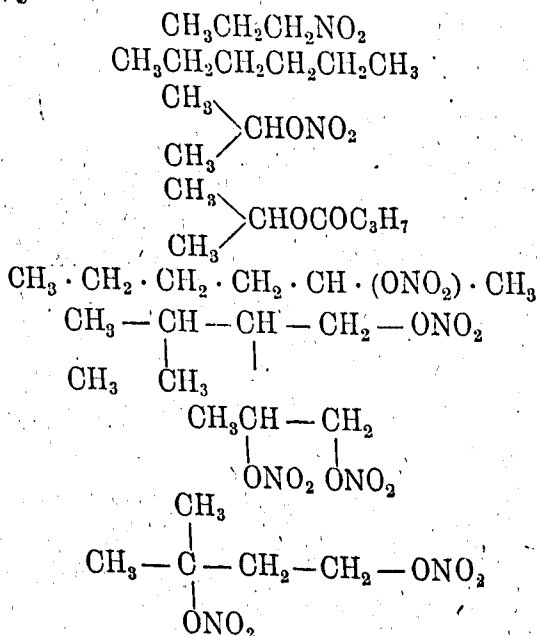
Двухосновные кислоты в большинстве случаев дают непредельные углеводороды, в некоторых случаях — полиметиленовые углеводороды циклического строения¹⁷². Кислые эфиры двухосновных кислот дают эфиры более высокомолекулярных двухосновных кислот¹⁷².

Интересна реакция электролиза смеси неорганических со-

ТАБЛИЦА VI

Название	Выход. углевод. %	Выход эфиров
Уксусная кислота	85	2
Пропионовая кислота :	8	66
Масляная "	14,5	53
Изомасляная "		
Валериановая "	50	62
Изовалериановая кислота . . .	43	18
Метилэтилуксусная "	10	42
Триметилуксусная "	13	42
Капроновая "	75	52
Лауриновая "	45	7
Пальмитиновая "	33,7	
Стеариновая "	30	

лей с солями органических кислот. В случае хлоридов и других галоидных солей главным продуктом реакции является галоидопроизводное. Более пестрая картина наблюдается при электролизе смеси нитратов с солями органических кислот: в этом случае получают алкилнитраты, нитросоединения, углеводороды и другие продукты. Так, например, при электролизе смеси NaNO_3 с маслянокислым натрием получают следующие продукты:

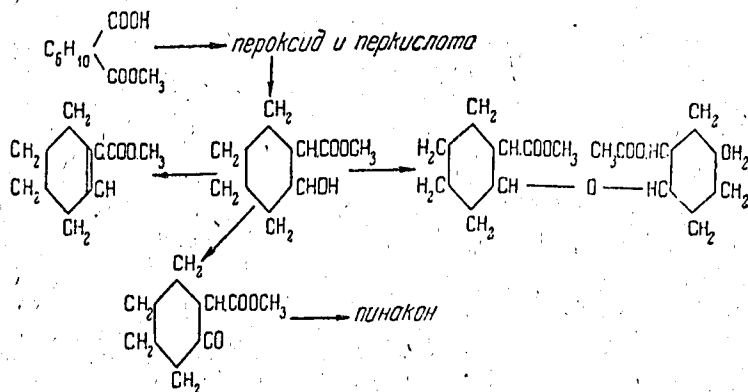


и некоторые другие вещества.

При электролизе циклических полиметиленовых кислот и кислых эфиров соответствующих двухосновных кислот происходит образование циклических углеводородов (алкоголей и углеводородов), содержащих кратные связи. Так, циклогексанкарбоновая кислота дает циклогексан и циклогексен и т. д.¹⁷⁶

Интересен случай электролиза кислого эфира гексагидрофталевой кислоты, который протекает с образованием ряда продуктов с меньшим числом углеродных атомов.

По мнению Фихтера¹²⁷, исследовавшего эту реакцию, электролиз протекает через стадию промежуточного образования пероксидных соединений. Реакции, протекающие при электролизе указанной кислоты, можно представить следующей схемой (71):



В отличие от кислот жирного ряда электролиз ароматических кислот и их солей редко протекает в направлении образования продуктов синтеза Кольбе. В большинстве случаев при электролизе ароматических кислот получаются продукты их окисления с расщеплением бензольного ядра¹⁸⁰.

Фихтер полагает, что продуктов синтеза Кольбе не получается в связи с непрочностью бензольного ядра к анодному окислению; поэтому им были поставлены опыты по электролизу замещенных ароматических кислот, в которых орто- и паразамещения заняты различными заместителями, но получить продуктов синтеза Кольбе в этом случае не удастся. Он подвергал электролизу 2,4-диметил-4-изобутилбензойную кислоту и получил при этом на аноде CO₂, CO, O₂ ряд высокомолекулярных продуктов, содержащих кратные связи, 1,3-диметил-5-бутилбензол и 6-метил-4-бутилфталевый эфир¹⁷⁹, что указывает на наличие реакции окисления и отщепления углекислоты, аналогичной реакции образования метана при электролизе уксусной кислоты.

В некоторых случаях при электролизе ароматических кис-

лот все же удается, в небольших количествах, выделить продукты синтеза Кольбе; так, *p*-аминобензойная кислота дает бензидин; нитробензойная кислота в некоторых случаях дает динитродифенил и нитробензол^{178, 180}.

Жирноароматические кислоты типа фенилуксусной кислоты также в основном дают продукты окисления и частично сложные эфиры¹⁸³. Дифенилуксусная кислота при электролизе на аноде дает эфир и дифенилкарбинол¹⁸². Миндальная кислота на аноде разлагается, образуя бензальдегид, CO_2 и ряд других продуктов окисления¹⁸¹.

Недавно Родионов, Белов и Левченко¹⁸⁴ провели электролиз опиановой кислоты и наблюдали при этом образование димеконила.

Большой интерес представляет также электролитическое разложение на аноде различных замещенных карбоновых кислот. Так, галондозамещенные кислоты при электролизе в большинстве случаев дают продукты синтеза Кольбе и сложные эфиры¹⁹⁰.

При электролизе солей монохлоруксусной кислоты образуются такие продукты как CO , CO_2 , Cl_2 , CH_2O , CH_2Cl_2 и $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ — CH_2Cl — Cl ¹⁹⁰; $\alpha\kappa\beta$ трихлормасляная кислота, одним из преобладающих продуктов реакции дает гексахлоргексан и тетрахлоргександиол (2,4)¹⁹⁰.

Трифтор- и трихлоруксусная кислоты наряду с большим количеством продуктов синтеза Кольбе дают сложные эфиры¹⁹⁰. С образованием же продуктов синтеза Кольбе происходит распад аминокислот; так, например, этилендиамин, с хорошим выходом, может быть получен при электролизе гликокола¹⁸⁸.

Оксикислоты, содержащие гидроксил в β - и γ -положении к карбоксилу, распадаются аналогично соответствующим предельным кислотам и их замещенным, т. е. дают продукты синтеза Кольбе^{192—197}; несколько иначе ведут себя α -оксикислоты, которые распадаются на аноде с образованием альдегидов^{192—197}.

Альдегидо- и кетоникислоты и их ацетали также в некоторых случаях могут давать, с хорошим выходом, продукты синтеза Кольбе^{193, 194}. Нитрилы кислот с натрий- и калийамидом, а также кислоты при электролизе в жидком аммиаке тоже способны давать продукты синтеза Кольбе^{189, 198}, но в других растворителях, кроме этого, получается ряд продуктов с меньшим и неизменным числом углеродных атомов, так, например, из нитрила фенилуксусной кислоты удается получить бензальдегид, бензойную кислоту и другие продукты¹⁸⁸.

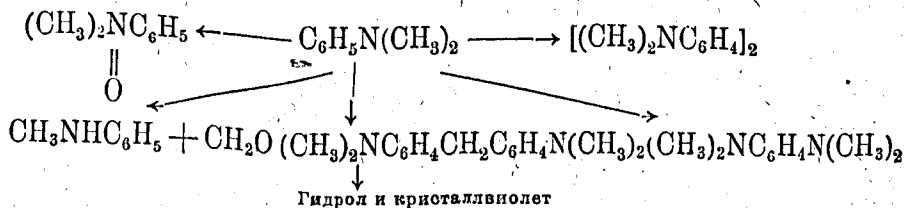
Интересно отметить, что некоторые тиокислоты при электролизе их солей в основном образуют продукты их окисления^{185, 186}, тогда как сульфокарбоновые кислоты способны давать продукты синтеза Кольбе¹⁸⁷.

ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Анодное окисление меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и других аналогичных соединений в большинстве случаев протекает по тому же пути, что и окисление этих соединений химическими окислителями; так, меркаптаны дают дисульфиды, сульфиды, через промежуточное образование сульфоксидов, окисляются до сульфонов и далее — до сульфокислот; аналогично протекает окисление и других сернистых соединений ¹⁹⁹.

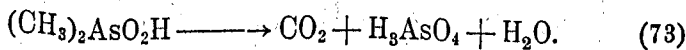
ОКИСЛЕНИЕ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Окисление азотистых соединений ароматического ряда на аноде в большинстве случаев, так же, как в случае сернистых соединений, приводит к образованию тех же продуктов реакции, что и окисление их химическими окислителями; так, из анилина может быть, с хорошим выходом, получен хинон ²⁰²; аналогично происходит окисление и других первичных ароматических аминов. Окисление третичных аминов, в частности диметиланилина, проходит несколько иначе. Эта реакция может быть представлена следующей схемой ²⁰³ (72):



Изучено также окисление ряда других соединений, в частности представляет интерес окисление азобензола ²⁰⁴.

Окисление органических соединений мышьяка во многих случаях приводит к полному отщеплению органических радикалов от мышьяка и образованию мышьяковой кислоты²⁰⁰; так, например, окисление кадоциловой кислоты на аноде может быть представлено следующей схемой (73):



ГАЛОДИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие органические соединения при электролизе галоидоводородных кислот и их солей, будучи прибавлены к анолиту, дают ряд галоидозамещенных продуктов: так, например, эти-

лен при пропускании его через анолит, при электролизе хлористого натрия или других хлоридов, с хорошим выходом, дает этиленхлорид²⁰⁶ и при изменении условий — этиленхлоргидрин^{228, 229}.

Хлороформ, бромформ и иодоформ могут быть получены при электролизе хлоридов различных металлов в присутствии избытка щелочи в спиртовом или ацетоновом растворах^{207, 209, 224, 228}. Эта реакция может быть с успехом применена для промышленного получения вышеперечисленных соединений. Ароматические углеводороды также могут быть переведены в соответствующие хлориды и бромиды; из бензола могут быть получены как монохлорбензол, так и гексахлорбензол^{201, 221, 226, 227, 228}.

Толуол в первую очередь при электролизе хлорируется в пара-положении, образуя парахлортолуол²²¹; нафталин в первую стадию реакции дает дихлорнафталин. Фенолы, аналогично углеводородам, и даже еще более легко подвергают хлорированию, бромированию и иодированию, образуя соответствующие галоидозамещенные^{215, 216}.

Анилин и другие ароматические амины наряду с продуктами типа анилинового черного дают продукты хлорирования, как трихлоранилин, и более глубокого охлорения, как хлоранил^{213, 217, 218, 223}.

Ацетофенон дает, с 50% выходом, хлорацетофенон²¹⁴. Некоторые красители также способны галоидироваться в анодном пространстве, при электролизе галоидных солей, таким путем могут быть получены броминдиго, диброминдиго, бром и иодоэозины^{210, 219, 220}.

Представляет интерес также реакция роданирования, протекающая легко для аминов и фенолов; для роданирования о-толуидина электрохимическим путем в 1929 г. даже был взят патент.

Автору, пишущему эти строки, удалось получить и ряд других более сложных роданидов при электролизе роданистого калия в присутствии фенолов и ароматических аминов в анодном пространстве.

Из вышеизложенного видно, что область электрохимического синтеза органических соединений представляет большой технический и теоретический интерес и может быть использована для получения целого ряда интереснейших соединений, синтез которых чисто химическим путем является малодоступным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reinhold, *Gilb. Ann.* **7**, 97 (1801); *Ermann, Ann.* **8**, 206 (1801). 2. Grotthaus, *Ann. Chim.* (1), **63**, 18 (1804). 3. Ludensdorf, *Pog. Ann.* **19**, 77 (1830); *Connell, J. pr. Chem.* (1) **5**, 167, (1835). 4. Kolbe, *Ann.* **69**, 279 (1849); *J. pr. Chem.* (2) **4**, 46 (1871); *Bourgoin Ann. Chim.* (4), **14**, 151 (1862); *Broun, Walker Ann.* **261**, 107 (1891); *Kaufler, Herzog Ber.* **42**, 3838 (1909); **43**, 266 (1910). 5. Tafel, *Z. anorg. Chem.* **31**, 289 (1902). 6. Elbs, *Brand. Z. Elektrochem.*, **8**, 788 (1902). 7. Haber, *Z. Elektrochem.*, **4**, 506 (1898); *Z. physik. Chem.* **32**, 193 (1900). 8. Elbs, *Ch. Ztg.*, **17**, 209 (1893); *Z. Elektrochem.*, **2**, 472 (1896); **5**, 113, 108 (1898); **7**, 144, 145, 589 (1901); **9**, 431 (1903); **10**, 579 (1904); *J. pr. Chem.* (2) **43**, 38 (1891). 9. Löb, *Z. Elektrochem.*, **5**, 459 (1898); **3**, 471 (1896); **7**, 117, 336 (1901) **10**, 756 (1904); *Ber.* **29**, 1894 (1896); **31**, 220 (1898). *Z. physik. Chem.*, **39**, 64 (1900). 10. Brandt, *Ber.* **38**, 3076 (1905); **39**, 4058 (1906); **40**, 3321 (1907); **42**, 2478 (1909); *J. pr. Chem.*, (2) **87**, 487 (1913). 11. Haber, *Z. Elektrochem.*, **4**, 506 (1898); **5**, 77 (1899); *Z. physik. Chem.*, **32**, 272 (1900). 12. Broun, *Warner, J. Physik. Chem.*, **27**, 455 (1923); *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **41**, 225 (1922). 13. Shikata, *Trans. Farad. Soc.*, **21**, 42 (1925). 14. Shima, *Memoir Coll. Scien. Kyoto* **11**, 1 (1928). 15. Garigne, *C. R.*, **193**, 925 (1930). 16. Kerns, *Trans. Electrochem. Soc.*, **62**, 20 (1930). 17. Bradt, *Brown. Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **56**, 14, (1929). 18. Gattermann, *Ber.*, **26**, 1848, 2810 (1893); **27**, 1929 (1894); **29**, 3040 (1896). 19. *Ger. pat.* 437002; *Angl. pat.* 254204; *Фран. пат.* 409631. *Brigham. Lukens, Zbl.* 1932 **1** 1364. 20. Farnau, *J. physik. Chem.*, **16**, 249 (1912). 21. *Ger. pat.* 116942; 123813; 130742; 168273; 122046; *Angl. pat.* 13144. 22. *Osin. Z. Elektrochem.*, **16**, 674 (1910); *Amer. pat.* 132665. 23. Höfer, *Jakob, Ber.*, **41**, 3187 (1908); *Ger. pat.* 116942; 117066. 24. Häussermann, *Schmidt, Ber.* **34**, 3769 (1901). 25. Klappert, *Z. Elektrochem.*, **6**, 509 (1899). 26. Rohde, *Z. Elektrochem.*, **7**, 328 (1900). 27. Bänzner, *Gardiol. Ber.*, **39**, 2514 (1906). 28. Marie, *C. R.*, **136**, 1331 (1903); **140**, 124 (1905). 29. Schojt, *J. Chem. Ind. Japan*, **21**, 117 (1918); *Daniel, Schneider, Bullard, Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **39**, 441 (1921); *Joune, J. Chem. Ind. Japan* **24**, 121 (1921); *Haussermann. Chem. Ztg.*, **17**, 809 (1893); *Noyes, Clement Ber.* **26**, 990 (1890); **28**, 2319 (1895); *Ger. pat.* 72540; 150800; 154086; *Фр. пат.* 483186; *Amer. pat.* 1239822; *Alnoy, Ber.*, **35**, 2431 (1902); **36**, 793 (1903). 30. Emmert, *Ber.*, **40**, 912 (1907); *Ger. pat.* 96564; 99312. 31. *Ger. pat.* 79106; 92800; 92998; 105501; *Müller, Z. Elektrochem.*, **7**, 741 (1901). 32. *Wahlfahrt, J. pr. Chem.*, (2) **85**, 295 (1902); *Ullman, Ber.*, **37**, 23 (1904). 33. *Weinerth, Dissert. (Giessen. 1906)*. 34. *Fierron, Bull.* (3) **37**, 780 (1899). 35. *Ger. pat.* 116942. 36. *Frederiksen, J. Physik. Chem.*, **19**, 696 (1915); *Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, **28**, 345 (1915). 37. *Ger. pat.* 100233, 100234; 108127. 38. *Ger. pat.* 121899; 821900. 39. *Швед. пат.* 41675; *Amer. пат.* 1225052; *Angl. пат.* 6924; 147541; *Ger. пат.* 79731; 141535, 121879, 121900, 181116, 196979, 116871, 189312, 141535, 127854, 116467. 40. *Ger. пат.* 84138; *Wehl, Ber.* **31**, 2543 (1898) *Bamberger Brady, Ber.* **33**, 271 (1900). 41. *Mekee, Brockman, Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, **62**, 19 (1932). 42. *Kauffmann Hof Chem. Ztg.*, **542** (8916). 43. *Karrer, Ber.*, **45**, 2357 (1912). 44. *Ger. пат.* 168273. 45. *Ahrens, Z. Elektrochem.*, **2**, 578 (1896); **10**, 391 (1904); *Ber.* **30**, 533 (1897); **31**, 2272 (1898). 46. *Nower, Ber.* **40**, 288 (1907). 47. *Ger. пат.* 121833, 116942. 48. *Misuzo, Shikata, Tachi Bull. agsic. Chem. Soc. Japan* **8**, 154 (1932). 49. *Puxeddu, Gaz.*, **48**, 25 (1918); **55**, 149 (1925). 50. *Wohlfahrt, J. pr. Chem.* (2), **65**, 295 (1902). 51. *Brandt, Hoiny, Z. Elektrochem.*, **18**, 745 (1912); *Tafel, Ber.* **35**, 1510 (1902). 52. *Backer, Soc.*, **101**, 592 (1912); *Rec. trav. Chim.*, **36**, 142 (1912). 53. *Cheny, Sah.*, *Ber.* 1934, **1**, 2916; *Hebrega, Soc.*, **79**, 1326 (1901); *Ger. пат.* 161637; *Япон. пат.* 39219. 54. *Fichter, Willi Helv.*, **17**, 1416 (1934). 55. *Law, Soc.*, **101**, 154 (1912); *Brand, Ber.*, **42**, 3460 (1909). 56. *Tafel, Pfeiffermann Ber.* **35**, 1510 (1902);

- Marie, C. R., **140**, 1248 (1905); Гер. пат. 141246. 57. Tafel, Pfeffermann, Ber. **33**, 212 (1903). 58. Гер. пат. 160103; 167053. 59. Ogura, Memoir. Coll. Scien. Kyoto, **12**, 339 (1929). 60. Billitz, Z. Elektrochem., **7**, 683. 959 (1902); Monats. **23**, 302 (1902). 61. Askenasy, Vogelsohn, Z. Elektrochem., **15**, 773 (1909); Гер. пат. 168186 154687. 62. Фокин, ЖРХО, **39**, 607 (1907); Mittler, Ber., **33**, 2943 (1906), Pomilio, Z. Elektrochem., **21**, 444 (1915), Marie, Z. Elektrochem., **9**, 643 (1903), Fokin, Z. Elektrochem., **12**, 749 (1906); Petersson, Z. Elektrochem., **11**, 549 (1905); Herasymenko, Z. Elektrochem., **34**, 76 (1928). 63. Law, Soc., **101**, 1544 (1912). 64. Amer. пат. 711565. 65. Baneroff, George, Trans. Am. Elektrochem Soc., **57**, 7 (1930). 66. Fichter, Stein Helv., **12**, 821 (1929) 67. Elbs, Silbermann, Z. Elektrochem., **7**, 591 (1900). 68. Emmert, Ber., **45**, 661 (19 2); **46**, 1716 (1913) Ahrens, Z. Elektrochem., **2**, 577 (1895); Ber. **30**, 533 (1897); Tafel, Z. physik. Chem., **34**, 220 (1900); Zappi, Aml. Soc. guim. Argent., **3**, 433 (1915); Гер. пат. 90308; 104614. 69. Lus. Shedden, Soc. **83**, 750 (1903); Tafel, Ann. **301**, 191 (1898); **304**, 24 (1898); Ber. **34**, 3291 (1901); Bourgoin Bull. **12**, 400 (1869) Freund, Bredenber, Ann. **407**, 43 (1914); Finzi, Freund, Ber. **45**, 2322 (1912); Гер. пат. 94949. 70. Prie, Turss. Soc., **93**, 1645 (1908); **95**, 1050, 1489 (1909); **93**, 1401 (1908); **91**, 2021 (1907). Bernthsen, Ann. **251**, 1 (1889). 71. Fichter, Z. Elektrochem., **13**, 10 (1907); Ber., **43**, 3032 (1910); **42**: 4308 1909. Müller, Z. Farben Ind., **5**, 35 (1906); Matsui, Sakarade, Memoir, Coll. Scien. Kyoto, **15**, 181 (1932). 72. Fichter, Beck Ber. **44**, 3636 (1911) 73. Brand, Harn, Bunsch, J. pr. Chem. (2) **127**; 240 (1930); Brand Z. Elektrochem., **16**, 669 (1910); Ber., **46**, 2935 (1913). 74. Mauynard, Howard, S c., 923, 960. 75. Midgley, Hochwalt, Colinyaer, Am. Soc., **45**, 1821 (1923). 76. Bovell, Ch. Ztg., **33** 1209 (1909). 77. Fichter, Elkind Ber. **49**, 239 (1916) 78. Dehn, Am. Soc., **33**, 119 (1905); **40**, 97 (1912). 79. Amer. пат. 1713475. 80. Matzumi, Nakata, Memoir Coll. Scien. Kyoto, **17**, 63 (1929). 81. Мельников, неопубл. работа. 82. Tafel, Z. Elektrochem., **8**, 288 (1902); **17**, 569 (1911); Ber. **33**, 2215 (1900); **42** 3146 (1909); **41**, 2561 (19 3); Z. physik. Chem., **50**, 717 (1905). 83. Smaler, Collat. Trans. Chin. Tehecosl., **2**, 619 (1930). 84. Shima Memoir Coll. Scien. Kyoto, **11**, 407. 1, 419 (1928); **12**, 73. 69, 27 (1929) **13**, 315 (1930) 85. Swan, Trans. Elektrochem Soc., **62**, 6 (1932); **63**, 2 (1933); **64**, 6 (1933); **67** 6 (1935). 86. Robinson, Inst. Chim., Sol. Consell Chim., **4**, 423 (1931). 87. Müller, Z. angew. Chem., **35**, 198 (1923); Z. Elektrochem., **23**, 253 (1927). 88. Förster, Schivozappa, Z. anorg. Chem., **171**, 163 (1928). 89. Law, Soc. **89**, 512 (1906); **91**, 748 (1907); **99**, 111 (1911); **101**, 106 (1912); Trans. Am. Elektrochem. Soc., **15**, 173 (1924). 90. Zerbes, Z. Elektrochem., **12**, 619 (1912) 91. Amer. пат. 140115 140527. 124195; Гер. пат. 328342; Швейцарск. пат. 88188. 92. Hibbert, Read. Am. Soc., **45**, 983 (1924). 93. Elbs, Brand, Z. Elektrochem., **8**, 783 (1902); **7**, 444 (1901); J. Physic. Chem. (2) **51**, 511 (1895); Kauffler, Z. Elektrochem., **13**, 633 (1907); Гер. пат. 306304, 324919, 324920. 94. Findlay, Williamas, Trans. Farad. Soc., **17**, 453 (1922). 95. Гер. пат. 140318. 96. Kauffmann, Z. Elektrochem., **2**, 363 (1895); **4**, 461 (1898). 97. Escherich, Maest, Z. Elektrochem., **8**, 843 (1902). 98. Cohen, Rec. Trans. Chim., **38**, 72. 113 (1909); J. pr. Ch. (2) **71**, 113 (1905). 99. Гер. пат. 168273; Фр. пат. 335934. 100. Codehot, Farbourg, Bull. (4) **13**, 12 (1913). 101. Schepps, Ber., **46** 2564 (1913). 102. Scholl, Krist. Z. Elektrochem., **29**, 537 (1923). 103. Tafel Ber., **32**, 68 (1899); Kindler, Ber., **57**, 773 (1934). Heimrod, Ber. **47**, 338 (1914); Späth, Brousch Monats., **50**, 349 (1928). Гер. пат. 210693. 104. Tafel, Ber., **32**, 71 (1899); **33**, 2224, 3349 (19 0); **34**, 1125, 3287, 279, 258 (1901); **42**, 375. 4489, 3743 (1902). 105. Willstetter, Veraguth, Ber., **38**, 1985 (1905). Гер. пат. 96362, 115517, 128855. 106. Гер. пат. 108377. 107. Гер. пат. 95623. 108. Itomi, Memoir Coll. Scien. Kyoto, **13**, 311 (1930). 109. Caustom, Hansen, Z. Elektrochem., **3**, 137, 445 (1896); Salzer, Z. Elektrochem., **8**, 901 (1902) Roy, C. R., **70**, 73 (1870);

- Jielen Monats. 16, 211 (1895); 18, 582 (1897); Bach C. R. 126, 479 (1898); Coehn, Ber., 37, 2336 (1909); 38, 4135 (1905); Канад. пат. 178644; Амер. пат. 1190845, Англ. пат. 124067; Амер. пат. 867575, 837038, 1227706. Benz. Z. Elektrochem., 25, 102 (1919); Гер. пат. 194038, 204787, 163842, 210693; Tafel, Ber., 37, 3189 (1904); Dales, Ber., 32, 2237 (1899); Nakata, Zbl. 1931, 11, 1894. 110. Фр. пат. 735050. 111. Амер. пат. 1927289. 112. Fiescher, Tiziza Ber. 47, 256 (1914); 46, 698, (1913); Рабинович, Z. Elektrochem. 36, 844 (1930). 113. Bredt, Ann. 348, 200 (1908); 366, 1 (1909); J. pr. Chem., 84, 786 (1911). 114. Moris B. M. 25 512 (1919); Jnone, J. Chem. Ind., Japan, 24, 906 (1921); Mettler, Ber. 39, 2934 (1906). 115. Beur, Muller, Z. Elektrochem. 39, 98 (1928). 116. Terh, Zowy, Trans. Am. Elektrochem. Soc., 45, 32 (1924); Mettler, Ber. 41, 4148 (1908), 38, 1742 (1905); 37, 3692 (1904) 39, 2923 (1906); Tafel, Ber. 33, 2909 (1900); Гер. пат. 196239, 166181. 117. Sacurai, Bull. Ch. Soc. Japan., 7, 130 (1932). 118. Dekans, Daffour, Bull. (4) 37, 1147 (1925). 119. Гер. пат. 163842. 120. Mettler, Ber. 37, 3692 (1904); 38, 1745 (1905). 121. Tafel, Ber. 33, 2216, (1900); 37, 3187, (1904); 40, 3312 (1907); 42, 2548 (1909); 45, 437 (1912). 122. смотри № 117. 123. Matosai, Samamure, Adachi Mem., Coll. Sci Kyoto, 15, 15 (1932), 124. lock, Fruc, J. Physic. Chem., 36, 238 (1932). 125. Sakurai, Bull. Chem. Soc., Japan, 5, 184 (1930). 126. Tafel, Ber., 34, 3274 (1901); 34, 3806 (1905); Гер. пат. 126196. 127. Амер. пат. 1539297, 1567159. 128. Tafel, Ber. 39, 362 (1906); 44, 323 (1911); Z. Elektrochem., 17, 972 (1911); Bengn, Ber., 44, 337 (1911). 129. Tafel, Ber., 39, 3626 (1909); 45, 3321 (1912); 42, 3146 (1909). 130. Гер. пат. 303303. 131. Haggertg, Trans. Am. Electrochem. Soc., 56, 5 (1929). 132. Law, Soc., 89, 1437 (1906) 133. Fontanu, Serkin, Z. Elektrochem., 11, 99 (1909). Гер. пат. 133063; 117129, 109012, 172654, Амер. пат. 1315543, Англ. пат. 132529, 124199, 155775, 156147, 155838, 143891, 130138; Hoffmann, Ber. 32, 834 (1899). 134. Coehn, Z. Elektrochem., 3, 424 (1897); Fischer, König Zbl. 1926, 11, 1620; Barta, Sepasogl. Gazz. 11, 468 (1881). 135. Atanasiu, Ber. 64, 252 (1931); Bull. Chim. p. opl. Bukarest, 31, 75 (1929). 136. Амер. пат. 1308797. 137. Амер. пат. 1156376, 1129270. 138. Амер. пат. 1324140, 1225052 139. Archibald, Trans. Roy. Soc., Canada (3) 26, S. III 69 (1932). Segwetz, Miodon, Zbl. 23, III, 304; Гер. пат. 117251, Fichter, J. Soc. Chem. Ind. 48, Tr. 325 (1929); Jnone, Shikata, J. Ch. Ind. Japan, 24, 567 (1921); Fichter, Uhl, Helv. 3, 22 (1920); Gattermann, Friedericks, Ber. 27, 1942 (1894); Renard, C. R. 91, 175 (1880); Liebmann, Z. Elektrochem., 2, 497 (1896); Гер. пат. 117129; Fichter Stocker, Ber., 47, 2003 (1914); Fichter, Trans. Am. Electrochem. Soc., 45, 107 (1924); Kehrman, Idzkoska, Ber. 32, 1065 (1899). 140. Kempf, J. pr. Chem. (2), 83, 329 (1911). 141. Rasch, Lowy, Trans. Elektrochem. Soc., 62, 8 (1932); 56, 7 (1929); Fontana, Perkon, Z. Elektrochem., 11, 99 (1904). Гер. пат. 265292, Англ. пат. 152063, 743553, 172654, 823435. 142. Ono, J. Chem. Soc. Japan, 42, 38 ('92). Bottens, Z. Elektrochem. 8, 673 (1904); White, physique, 26 237 (1929); Гер. пат. 152063. 143. Ono, Lejeune, J. Chim. Kyoto 5, 345 (1922); Fichter, Hassrlin, Helv., 11, 126 (1928). 144. Fichter, Uhl Helv., 3, 22 (1920); Z. Elektrochem., 19, 781 (1914); Гер. пат. 189178; Англ. пат. 808095. 145. Law, Perkin, Ch. News, 92, 66 (1905). 146. Fichter, Müller, Helv., 18, 831 (1935). 147. Lowry, Haux, Trans. Am. Electrochem. Soc., 40, 123 (1921), Escherich, Maesr, Z. Elektrochem., 8, 851 (1902); Гер. пат. 133896. 148. White, Lowry, Trans. Farad. Soc., 61, 12 (1932). 149. Moore, Lowry, Trans. Am. Electrochem. Soc., 42, 273 (1922). Гер. пат. 92007, Фр. пат. 244680. 150. Fichter, Helv., 3, 395 (1920); Law, Perkin, Trans. Farad. Soc., 1, 31 (1905); Trans. Am. Electrochem. Soc., 45, 82 (1924); Elbs, Z. Elektrochem., 2, 522 (1896); 8, 93 (1902); Гер. пат. 117129. 151. Lowry, Dunbrook, Trans. Am. Elektrochem. Soc., 45, 82 (1924); Fichter, Lotter, Helv., 8, 438 (1925); 9, 279 (1926). 152. Fichter,

- Brändlin, Hollaner, *Helv.* **3**, 410 (1920); *Am. Elektrochem. Soc.*, **45**, 131 (1924); Sebor, *Z. Elektrochem.*, **9**, 371 (1913); 153. *Rep. nat.* 85491; *Фр. пат.* 9322, 72277. 154. Müller, *Z. Elektrochem.*, **20**, 307 (1914); Tanaka, *Z. Elektrochem.* **35**, 38 (1928); Elbs, Brunner, *Z. Elektrochem.*, **6**, 604 (1900). 155. Askenasy, Leiser, Grünstein, *Z. Elektrochem.*, **15**, 846 (1909). 156. Koidzumi, *Zbl.* 1928. **11**, 2332; Müller, *Z. Elektrochem.*, **27**, 563 (1926). 157. *Amer. nat.* 878064. 158. Shunzo, Koidzumi, *J. Ch. Soc. Japan*, **92**, 928 (1921); *Zbl.* 1928. **11**, 2331. 159. Jabbell, *Zbl.* 1931, **11**, 3331; Bennhauer, Jrgany, *Bioch. Z.* **249**, 216 (1932); Löb, *Z. Elektrochem.*, **16**, 1 (1910). 160. Fichter, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **45**, 107 (1924); *Helv.* **7**, 131 (1924); *Bull. Soc. Chim.* (4) **19**, 281 (1916); *Helv.* **2**, 583 (1919); *Z. Elektrochem.*, **19**, 781 (1914); *Rep. nat.* 81068. 161. *Rep. nat.* 103739; *Amer. nat.* 1265378. 162. Ono, *J. Chem. Soc., Japan* **42**, 559 (1921). 163. Glasstone, *Ind. Chemist. Ch. Manufact.*, **7**, 139, 209, 315 (1932); Müller, *Z. Elektrochem.*; **34**, 704 (1928); Law, Perkins, *Trans. Farad. Soc.*, **1**, 31 (1905); Law, *J. Chem. Soc.*, **87**, 198 (1905). 164. Bradt, *Opp. Trans. Am. Elektrochem. Soc.*, **59**, 10 (1931); 165. Lejeune, *Zbl.* 1930, **1**, 180. 166. Brodie, *Jahrb. d. Chem.*, 1863, 317; Shukla, Walker, *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 3^a (1931); Walker, *Soc.* 1928 r. 2040; Fichter, Willi, *Helv.* **17**, 1173 (1934); Schael, *Z. Elektrochem.*, **3**, 83 (1897). 167. Giacanello, *Gazz.*, **55**, 546 (193^a). 168. Hofer, *Ann.* **323**, 289 (1902); Patersen, *Z. physik. Chem.*, **33**, 90, 108, 295, 698 (1900); Schall, Markgraf, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **45**, 119 (1924); Förster, *Z. Elektrochem.*, **10**, 729, 924 (1904); Hefer, Most, *Z. Elektrochem.*, **10**, 833 (1909); Brutton, Westcott, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 627 (1932); Fichter, *Helv.*, **12**, 559 (1929); Bermejo, *Zbl.* **11**, 712, 1929, Fichter, Meyer, *Helv.*, **16**, 1408 (1933); Schukla, Walker, *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 722 (1931); Matsuda, *Zbl.* 1932, **1**, 2703; Dann, *Ch.-Engin. Minig. Row.*, **9**, 14, 44 (1929); Falwether, Walker, *Soc.* 1926 r. 3111; Glasstone, Hickling, *Soc.* 1934 r. 1878; Matsuda, Kenichi, Kizaki, *Zbl.* 1935, **11**, 201; Glasstone, Hickling, *Nature* **133**, 177 (1934); Schall, Schall, *Z. Elektrochem.*, **40**, 5 (1934); Baur, *Z. Elektrochem.*, **37**, 254 (1931); Schreiner, *Z. Elektrochem.*, **35**, 953 (1930). 169. Moorhause, *Trans. Farad. Soc.* **28**, 766 (1932). 170. Schall, *Z. Elektrochem.*, **3**, 86 (1896); Henrich, Schlenk, *Ber.*, **52**, 2120 (1919); Бунин, *ЖРХО* **21**, 525 (1889); Petersen, *Z. Elektrochem.*, **12**, 143 (1906); Rahland, *Z. Elektrochem.*, **4**, 120 (1897); Fichter, *Z. Elektrochem.*, **20**, 473 (1914); *Helv.*, **152** (1918); *Z. Elektrochem.*, **27**, 487 (1921); Müller, *Z. Elektrochem.*, **28**, 101 (1922); Vanzetti Atti (5) **15**, 574 (1906); Fichter, Burgin, *Helv.* **14**, 90 (1931); Müller, *Z. Elektrochem.*, **33**, 568 (1927); Fichter, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **56**, 8 (1930); Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **7**, 297 (1932). 171. Müller, Tanaka, *Z. Elektrochem.*, **34**, 256 (1928); **33**, 561 (1927); F. Fischer, Krönig, *Zbl.* 1928, **11**, 1621; Baur, *Helv.* **11**, 372 (1928). 172. Vanzetti, *Gazz.*, **34**, 154 (1904); Müller, Hofer, *Ber.*, **28**, 2427 (1895); Broum, Walker, *Ann.* **274**, 67 (1893); Miller, *Z. Elektrochem.*, **4**, 55 (1897); Fichter, *Helv.*, **18**, 445 (1935); Fairwether, *Proc. Roy. Soc., Edinburg.* **45**, 71 (1920); Weems, *Am. Soc.* **16**, 509 (1890); Bourgoin, Rebaul, *Bull.* (2) **27**, 545 (1877), **28**, 51 (1877) (3) **29**, 1038 (1903) *C.R.* **84**, 1231, 1395 (1877); Walker Wood, *Soc.* **89**, 598 (1906); Brown Walker, *Ann.* **277**, 75 (1813); Fichter Fritsch, *Helv.*, **6**, 329 (1923). Karrer, *Helv.* **14**, 1189 (1931); Tommilu, *Zbl.* 1932 II, 2310. Robertson, *Soc.* 1925 r. 2057; Marie, *C. R.* **136**, 133 (1903) **173**. См. электролиз непредельных кислот: Kekule, *Ann.* **131**, 88 (1864); Bourgein, *Ber.*, **7**, 1039 (1874); Petersen, *Z. Elektrochem.*, **18**, 710 (1912); Rehol, *Am. Chim. et Phys.* (6) **16**, 367 (1897); Henrich, Herzog, *Ber.*, **52**, 2126 (1919); Fichter, Rosenzweig, *Helv.*, **18**, 238 (1935). 174. Miller, Hofer, *Ber.*, **28**, 2436 (1895); Fichter, Siegrist, *Helv.*, **18**, 18, (1935); Hofer, Moest, *Ann.*, **323**, 384 (1902); Fichter, Buess, *Helv.*, **18**, 549, 1005 (1935). 175. Fichter, Metz, *Helv.*, **19**, 597 (1936). 176. Wal-

- ker, Henderson, Soc., **67**, 337 (1895); **68**, 748 (1896); **77**, 374 (1900); **63**, 495 (1893); Ch. News, **67**, 129 (1893); Ber., **40**, 2506 (1907); Fichter, Z. Elektrochem., **35**, 710 (1929); **177**, Fichter, Simon, Helv., **17**, 1218 (1934); **178**, Гер. пат. 147913, **179**, Fichter, Meyer, Helv., **17**, 535 (1934); **180**, Berl. Ber., **37**, 323 (1901); Kaufler, Herzog, Ber., **42**, 3858 (1909); Fichter, Helv., **3**, 22 (1920); Löb, Z. Elektrochem., **2**, 662 (1896); **3**, 3 (1897); Matteucci, Bull. (2) **10**, 2 9 (1868); Гер. пат. 85390; Schall, Klein, Z. Elektrochem., **6**, 102 (1899); **21**, 69 (1915); **24**, 154 (1918); **181**, Walker, Soc., **69**, 1279 (1896); Miller, Hofer, Ber., **27**, 44, (1894); **182**, Katagishi, Ginbayashi, Matsui, Zbl. 1929. 1, 2980; **183**, Rahland, Z. Elektrochem., **4**, 120 (1897); Slawik, Ber., **7**, 1051; (1874); Petersen, Jahrb. f. Elektrochem., **4**, 348. **184**, Родионов, Белов, Левченко, ЖОХ, **5**, 1817 (1935); **185**, Schall, Z. Elektrochem., **2**, 475 (1896); **186**, Bunge, Ber., **3**, 247 (1870); **187**, Fichter, Ber., **48**, 1949 (1915); Z. Elektrochem., **20**, 471 (1914); **188**, Fichter, Kuhn, Helv., **6**, 167 (1924); 147993; **189**, Fulton, Bergstrom, Am. Soc., **55**, 167 (1934); **190**, Matsui, Zbl. 1932, **11**, 2167; Swarts, Bul. (B), **42**, 102 (1933); Elbs, J. pr. ch., (2) **47**, 101 (1893); **55**, 502 (1897); Kaufter, Herzog, Ber., **42**, 3853 (1909); **43**, 266 (1910); Tralger, Ewers, J. pr. ch. (2) **59**, 464 (1899); **191**, Ulpiani, Rodano Atti R. Acad. (5) **14**, 601 (1900); Gazz., **32**, 235, 365 (1905); **192**, Kolbe, Ann., **113**, 244 (1860); Miller, Ber., **27**, 469 (1894); Walker, Soc., **69**, 1278 (1896); Tomilla, Zbl. 1934, **1**, 830. **27**, **1**, 193. Wahl, Schweitzer, Ber., **39**, 890 (1906); **194**, Hafer, Ber., **33**, 650 (1909); Rackwell, Am. Soc., **24**, 719 (1902); **195**, Neuberg, Scott, Bioch. Z., **24**, 152 (1910); Fichter, Schnider, Helv., **14**, 807 (1931); **196**, Fichter, Schnider, Helv., **13**, 103 (1930); **197**, Wanzetti, Manaca, Gazz., **53**, 112 (1926); **198**, Elbs, Z. Elektrochem., **2**, 522 (1896); Fichter, Helv., **3**, 421, 395 (1920); **4**, 928 (1921); **199**, Fichter, Ber., **45**, 1373 (1912); **43**, 2422 (1910); **47**, 1526 (1914); Matsui, Jour. chem. Soc. Jap., **40**, 147 (1919); Fromm, Achter, Ber., **36**, 544 (1903); Smyth, Soc., **95**, 319 (1909); Fromm, Raiziss, Ann. **347**, 90 (1910); Fichter, Helv., **6**, 60 (1922); Англ. пат. 174913; Bunge, Ber. **3**, 911 (1870); **200**, Fichter, Elkind, Ber., **49**, 239 (1916); **201**, Fichter, Suenderhauf, Galdach, Helv., **14**, 249 (1931); **202**, Flbs, Ch. Zg., **17**, 210 (1895); Гер. пат. 117129, 172654; **203**, Löb, Z. Elektrochem., **7**, 608 (1901); **204**, Fichter, Jalek, Helv., **4**, 1000 (1921); **205**, Mulliken, Am. Soc., **15**, 323 (1893); **206**, Амер. пат. 1264538; **207**, Schtseherlakov, Z. Electrochem., **31**, 617 (1925); **208**, Chark. Streigt Zbl. 1929, **11**, 31; **209**, Ch. Z. Listy **23**, 212 (1929); **23**, 249 (1929); **210**, Fichter, Cueni, Helv., **14**, 651 (1931); **211**, Jayles, C. R., **183**, 68 (1929); **212**, СССР пат. 7181; **213**, Erdilyi, Ber., **63**, 1200 (1930); **214**, Szper, Bull. (4) **51**, 653, (1932); **215**, Zehrlant, Z. Elektrochem., **7**, 501 (1901); **216**, Гер. пат. 64405, 49739; **217**, Gilchrist, J. phys. Chem., **8**, 539 (1904); **218**, Elbs, Braunschweiler, J. pr. chem., **52**, 559 (1895); **219**, Гер. пат. 149983, 145602; **220**, Гер. пат. 108338; **221**, Chahen, Dawson, Crasland, Soc., **87**, 1034 (1905); **222**, Мединский, Труды Среднеазиатск. гос. унiver. IV № 6 (1932); **223**, Löb, Z. Elektrochem., **3**, 46 (1896); Ber., **29**, 1894 (1896); **224**, Teger, Z. Elektrochem., **25**, 115 (1919); **225**, Lowy, Frank, Trans. Am. Elec. Soc., **43**, 107 (1923); **226**, Waseser, Ch. Zg., **34**, 141 (1910); **227**, Fichter, Ber., **49**, 2473 (1916); **228**, Англ. пат. 140831, Амер. пат. 1253615; **229**, Амер. пат. 1253617; **230**, Jsaacs, Wilson, Soc. 1936 г. **20**, **231** Киргоф, Пром. орг. хим., **1** № 1 (1936 г.).