

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Г. Э. Свадковская и С. А. Войткевич*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

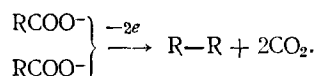
Введение	364
Влияние экспериментальных условий на направление синтеза Кольбе	366
1. Влияние материала анода	366
2. Влияние плотности тока	366
3. Влияние температуры	367
4. Влияние посторонних анионов	367
5. Алифатические окси- и алкоксикислоты	367
6. Влияние pH среды	368
7. Влияние концентрации	368
Электрическая конденсация в безводных растворителях	368
Влияние строения кислот на направление синтеза Кольбе	369
1. Предельные кислоты с неразветвленной цепью	369
2. Полуэфиры двухосновных кислот	370
3. Кислоты и полуэфиры с разветвленной цепью	370
4. Ненасыщенные кислоты	374
5. Алифатические окси- и алкоксикислоты	376
6. Альдегидокислоты	377
7. Кетокислоты	377
8. Галоидозамещенные кислоты	378
9. Аминокислоты	379
10. Сульфокислоты	380
11. Алициклические кислоты	280
12. Ароматические и жирноароматические кислоты	382
13. Дикарбоновые кислоты	383
14. Замещенные двухосновные кислоты	384
15. Ненасыщенные двухосновные кислоты	384
Перекрестная электролитическая конденсация	385
Механизм реакции Кольбе	392
Перекисная теория	393
Теория свободных радикалов	394
Теория Глессона — Хиклинга	395

## ВВЕДЕНИЕ

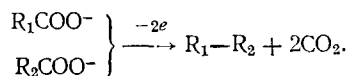
Начало изучению процессов электролитической конденсации, как и вообще начало органического электросинтеза, было положено в 1849 г. работами Кольбе, который, проводя электролиз водного раствора ацетата калия (в надежде выделить метильный радикал), получил на аноде этан и углекислый газ<sup>1</sup>. Несколько позже в продуктах электролиза были обнаружены также этилен и метилацетат<sup>2</sup>.

Кольбе считал, что вещества, образующиеся у анода, являются продуктами частичного окисления уксусной кислоты кислородом, выделяющимся на аноде, и, естественно, не мог в достаточной мере оценить значения открытой им реакции. Но уже во второй половине прошлого века методы электролитической конденсации стали широко применяться в препаративной органической химии. Стала ясна и основная схема реакции Кольбе: разряд анионов карбоновой кислоты с последующим

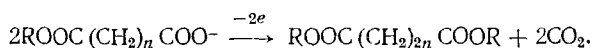
декарбоксилированием и «спаиванием» радикалов:



Первый шаг в расширении области применения синтеза Кольбе был сделан Вюрцем в 1855 г.<sup>3, 4</sup>, который показал возможность конденсации кислот с разным числом углеродных атомов (так называемый «перекрестный» синтез):



В 1891 г. Браун и Уокер установили<sup>5</sup>, что электролиз солей полуэфиров алифатических двухосновных кислот приводит к синтезу диэфиров дикарбоновых кислот по схеме:

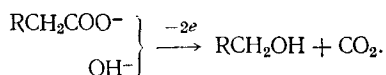


Последующее детальное изучение электросинтеза диэтилового эфира янтарной кислоты из моноэфира малоновой кислоты<sup>6-8</sup> показало, что реакция Брауна — Уокера имеет полную аналогию с электролизом солей уксусной кислоты и других кислот алифатического ряда.

В настоящее время под названием «синтез Кольбе» подразумевают электроконденсацию у анода не только кислот жирного ряда, но и их различных производных, в том числе полуэфиров двухосновных кислот.

Обычно растворителем в этой реакции служит вода. Однако в ряде работ, цитируемых ниже, описаны примеры осуществления синтеза Кольбе в спиртовых, уксуснокислых и других растворах.

Образование целевого продукта при синтезе Кольбе, особенно если он проводится в водной среде, обычно сопровождается побочными реакциями. В частности, как впервые показали Гофер и Мёст<sup>9, 10</sup>, при электролизе растворов солей карбоновых кислот происходит также образование спирта с числом углеродных атомов на единицу меньше, чем в исходной кислоте:



В щелочной среде и в присутствии некоторых анионов образование спирта по реакции Гофера — Мёста может стать преобладающим, причем гидроксильная группа может вступать не только в  $\alpha$ -положение по отношению к карбоксильной группе исходного соединения, но также в  $\beta$ - и даже  $\gamma$ -положение<sup>11-15</sup>. Часто, особенно при низких плотностях тока, в продуктах реакции обнаруживались предельные<sup>16-18</sup> и непредельные<sup>11, 14, 16, 19-22</sup> углеводороды\*, обладающие вдвое меньшим числом углеродных атомов, чем нормальный продукт синтеза:



В ряде работ показано, что при синтезе Кольбе в качестве побочных продуктов образуются сложные эфиры<sup>2, 16, 24-26</sup>, а также альдегиды<sup>11, 24, 27</sup> и кетоны<sup>14, 16</sup>.

Однако, несмотря на побочные процессы, сопровождающие синтез, во многих случаях электроконденсация по Кольбе является наиболее удобным методом получения ряда органических соединений. За последнее время изучению и применению этой реакции посвящены много-

\* Интересным примером использования этой побочной реакции является синтез мускона из (3-оксо-циклопентадецил-1)-уксусной кислоты<sup>23</sup>.

численные исследования. Ниже дается обзор основных работ по анодной электролитической конденсации, опубликованных до 1958 г. \*.

### ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА НАПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА КОЛЬБЕ

Выход основного продукта электроконденсации, а также характер побочных процессов, сопровождающих реакцию Кольбе, во многом зависят от условий опыта (плотности тока на аноде, материала анода, температуры и т. п.). Наиболее подробно влияние этих условий выяснено на примерах электролиза водных растворов ацетатов щелочных металлов<sup>8, 35-38</sup> и при электросинтезе диэтилового эфира янтарной кислоты из моноэфира малоновой кислоты<sup>6</sup>. Можно полагать, что основные закономерности, установленные для этих случаев, применимы вообще для реакции электроконденсации в водной среде; в безводных же растворителях изменение экспериментальных условий мало сказывается на выходе целевого продукта.

Рассматриваемая ниже зависимость процесса электроконденсации от условий электролиза относится к тем случаям, когда реакция Кольбе проводится в водных растворах.

#### 1. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА

Наибольший выход этана при электролизе ацетатов был достигнут при применении анодов из гладкой платины и иридия<sup>39</sup>, в то время как использование анодов из золота, никеля и платинированной платины

ТАБЛИЦА 1

Анод	Гладкая Pt	Платинированная Pt	Au	Ni	Ретортный уголь	Графит	PbO <sub>2</sub>
Выход этана, %	89	3	0	0	21	4	0
Выход диэтилового эфира янтарной кислоты, %	74	0	12	0	26	35	0

дало отрицательные результаты<sup>37, 40-42</sup>. Умеренный выход этана был получен при употреблении анода из графита. Количество образующегося этана в последнем случае значительно зависит от степени дисперсности поверхности графита<sup>37</sup>. Аналогичное влияние материала анода на процесс электроконденсации установлено при электролизе моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>6, 43</sup>. Зависимость выхода этана при электролизе ацетата калия (данные Глесстона и Хиклинга<sup>37</sup>) и диэтилового эфира янтарной кислоты при электролизе моноэфира малоновой кислоты (данные Хиклинга и Уэствуда<sup>6</sup>) от материала анода представлена в табл. 1.

ТАБЛИЦА 2

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выход этана, %	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выход диэтилового эфира янтарной кислоты, %
0,5	52	1,0	40
2,5	71	5,0	48
5,0	77	10	68
25,0	89	20	76
50,0	89	50	74
		100	69
		200	66

#### 2. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА

Увеличение плотности тока при электролизе растворов уксусной кислоты и ее солей обычно благоприятствует синтезу<sup>44</sup>. По данным Глесстона и Хиклинга<sup>45</sup>, оптимальная плотность тока при электролизе рас-

створа, содержащего равномолекулярные количества уксусной кислоты и ацетата калия (анод — гладкая платина) равная 25 А/дм<sup>2</sup>. Дальнейшее

\* При составлении настоящего обзора были использованы некоторые более ранние обзорные статьи и монографии<sup>28-34</sup>.

увеличение плотности тока не приводит к увеличению выхода этана. Аналогичная зависимость наблюдалась при электролизе раствора, содержащего равномолекулярные количества калиевой соли моноэтилового эфира малоновой кислоты и моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>6</sup> (см. табл. 2).

### 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Как правило, выход этана при электролизе растворов уксусной кислоты и ее солей падает с увеличением температуры<sup>36, 46, 47</sup>. Так, при электролизе 20%-ного раствора ацетата калия выход этана уменьшается с 83% при 0° до 12% при 95°<sup>36, 46</sup>. Для 5%-ного раствора ацетата калия при плотности тока 25 А/дм<sup>2</sup> выход этана падает с 88,2% при 13° до 0,8% при 92°; при 100° образование этана прекращается<sup>44</sup>. Другими словами, чем сильнее разбавлен раствор электролита, тем больше сказывается вредное влияние повышения температуры.

При электролизе водного раствора калиевой соли моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>6</sup> выход диэтилового эфира янтарной кислоты при 10° составлял 74%, а при 90° — всего 22%. (Плотность тока в обоих случаях 50 А/дм<sup>2</sup>.)

### 4. ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ АНИОНОВ

Присутствие посторонних анионов при электролизе растворов солей органических кислот тормозит главную анодную реакцию и ведет к образованию побочных продуктов. В частности, при электролизе водных растворов ацетатов щелочных металлов в присутствии бикарбонатов, сульфатов и перхлоратов вместо этана образуется метанол<sup>9, 10, 48</sup> (по реакции Гофера — Мёста).

Именно присутствием посторонних анионов в растворе уксусной кислоты можно объяснить то, что некоторым исследователям не удавалось получить этан синтезом Кольбе<sup>49, 50</sup>. Детальное изучение влияния посторонних анионов на электролиз растворов уксусной кислоты и моноэфира малоновой кислоты было осуществлено Глесстоном, Хиклингом и Уэствудом<sup>6, 37</sup>.

Полученные результаты приведены в табл. 3.

Авторы считают, что чем больше подвижность постороннего аниона, тем сильнее его тормозящее влияние на синтез Кольбе. При электролизе растворов солей органических кислот это тормозящее действие посторонних анионов сказывается значительно слабее, чем при электролизе водных растворов свободных кислот.

### 5. ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ

Присутствие относительно небольших количеств катионов некоторых металлов  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$  при электролизе растворов ацетатов щелочных металлов сильно влияет на направление реакции Кольбе, снижая выход этана, а в ряде случаев вовсе препятствуя его образованию<sup>37, 51</sup>. Например, добавление 0,001 М ацетата свинца к раствору, содержащему эквимолекулярные количества уксусной кислоты и

ТАБЛИЦА 3

Добавленная соль	Выход, %		Подвижность анионов
	этана	диэтилового эфира янтарной кислоты	
Без добавления	71	70	—
KF	30	47	47
KClO <sub>4</sub>	20	20	64
KNO <sub>3</sub>	19	23	62
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	17	22	—
KCl	5	19	65
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	11	69
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0	8	97

ацетата калия, понижает выход этана на платиновом аноде от 70% до 0 при плотности тока  $2,5 \text{ A/дм}^2$ <sup>51</sup>. Действие катионов располагается в порядке  $\text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$  и особенно заметно при низкой плотности тока. Аналогичные результаты были получены при добавлении этих же катионов к раствору калиевой соли моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>6</sup>.

Однако присутствие катионов многих других металлов не препятствует синтезу Кольбе. Так, осуществляя электролиз растворов ацетатов калия, натрия, кальция, бария и некоторых других металлов, Глесстон и Хиклинг<sup>37</sup> во всех случаях получили этан с хорошим выходом (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Катион	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^{++}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+**}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{UO}_2^{2+}$
Выход этана, %	80	89	86	85	82	75	79	71	74	78

\* При электролизе раствора ацетата аммония установлено также образование некоего количества ацетамида, метиламина и мочевины<sup>52</sup>.

\*\* Для электролиза раствора ацетата цинка в некоторых случаях указывается теоретический выход этана<sup>53</sup>.

#### 6. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ

Низкая величина pH электролита обычно способствует образованию основного продукта реакции; с увеличением pH выход последнего падает<sup>54, 55</sup>.

Из данных Глесстона, Хиклинга и Уэствуда<sup>6, 45</sup> (см. табл. 5), следует, что оптимальное значение pH лежит в пределах 3—5; в щелочном электролите (при  $\text{pH} > 10$ ) выход основного продукта синтеза резко понижается.

ТАБЛИЦА 5

pH	Выход этана, %	pH	Выход диэтилового эфира янтарной кислоты, %
2,3	67	1,4	70
4,3	70	2,9	75
4,7	77	3,5	74
5,2	74	4,8	74
9,5	71	7,0	70
11	50	8,3	64
	—	10	59

ТАБЛИЦА 6

Ионы ацетата, С мол/л	Выход этана, %	Ионы этилма-лоната, С мол/л	Выход диэтилового эфира янтарной кислоты, %
0,2	44	0,2	30
1,0	64	0,5	68
2,0	77	1,0	70
4,0	77	2,0	74
		4,0	78

#### 7. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Увеличение концентрации анионов карбоновых кислот обычно благоприятствует выходу основного продукта электроконденсации<sup>44, 54, 55</sup>, а уменьшение приводит к усилению побочных процессов. Так, например, при электролизе разбавленных растворов ацетата калия выход этана уменьшается за счет образования этилена и метана<sup>56, 57</sup>. Влияние концентрации иллюстрирует табл. 6, составленная по данным работ<sup>6 и 37</sup>.

#### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В БЕЗВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В 1886 г. была впервые сделана попытка применить при электролизе ацетатов в качестве растворителей этанол, пропанол и бутанол<sup>58</sup>. В 1904 г. был изучен процесс электролиза ацетата калия в среде ледя-

ной уксусной кислоты<sup>59, 60</sup>. Изучался также электролиз ацетатов, пропионатов и формиатов, соответственно, в безводных уксусной, пропионовой и муравьиной кислотах<sup>19</sup>. Более подробные исследования<sup>40, 44, 56, 61, 62</sup> показали, что если при электролизе водных растворов солей карбоновых кислот выход продукта синтеза обуславливается материалом анода, плотностью тока, температурой и т. п., то в безводных растворителях влияние указанных факторов большого значения не имеет. Так, например, электролиз раствора ацетата калия в безводной уксусной кислоте<sup>44</sup> приводит к хорошему выходу этана не только с платиновым анодом, но и с анодами из золота и графита: соотношение  $C_2H_6/H_2$  для платинового анода составляет 0,96, для золотого — 0,95, для угольного — 0,89, тогда как добавление уже 1% воды к электролиту при применении анода из золота снижает выход этана до 65%. В присутствии 10% воды выход последнего падает до 1,6%. Подобные результаты были получены при электроконденсации пропионата калия<sup>40</sup>, растворенного в безводном метаноле.

Детальное изучение электролиза ацетата калия<sup>63</sup> и моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>7</sup> в растворе этиленгликоля также показало, что выход основного продукта синтеза при изменениях плотности тока на аноде, концентрации, температуры, материала анода, а также в присутствии посторонних катионов и анионов менялся незначительно.

Хотя проведение электроконденсации в неводных растворителях имеет ряд преимуществ, малая электропроводность растворов и большие напряжения, необходимые при работе в безводных растворителях, затрудняют осуществление электролиза в более или менее крупных масштабах.

#### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КИСЛОТ НА НАПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА КОЛЬБЕ

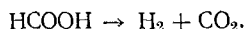
Многочисленные исследования показали, что выход продукта синтеза Кольбе определяется не только рассмотренными выше условиями электролиза, но, в значительной степени, и строением конденсируемых кислот. Так, например, карбоновые кислоты, содержащие заместители в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе, обычно не подвергаются синтезу Кольбе или вступают в реакцию с большим трудом. Этому же правилу подчиняются  $\alpha, \beta$ - и  $\beta, \gamma$ -ненасыщенные кислоты. Поэтому при выборе исходных кислот или моноэфиров карбоновых кислот для электролитической конденсации необходимо учитывать их строение.

Ниже рассматривается поведение при электросинтезе различных кислот в зависимости от их строения. Приводимые данные (если нет примечаний) относятся к электролизу водных растворов натриевых или калиевых солей карбоновых кислот, обычно проводимому в присутствии свободных кислот.

##### 1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ С НЕРАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ

Электrolитической конденсации по Кольбе подвергались жирные кислоты с прямыми углеродными цепями различной величины. Во всех случаях были получены продукты нормального синтеза с достаточным выходом. Исключение составляет муравьиная кислота. Попытки многих химиков получить на аноде при электролизе муравьиной кислоты и ее солей наряду с углекислым газом водород, образования которого следует ожидать согласно реакции Кольбе, не увенчались успехом. Обычно на аноде выделяются углекислый газ или углекислый газ и кислород, а образующийся водород окисляется до воды<sup>19, 64-76</sup>.

Под действием некоторых металлов платиновой группы — родия<sup>77-79</sup>, палладия<sup>80-81</sup> и особенно осмия<sup>82</sup> — муравьиная кислота распадается по уравнению:



Эта реакция, казалось бы, свидетельствует о возможности использования электродов из указанных металлов при электролизе муравьиной кислоты, однако при применении этих металлов в качестве анодов выделения водорода на аноде не наблюдалось<sup>83</sup>.

Выше уже отмечалось, что электролиз растворов уксусной кислоты и ее солей в соответствующих условиях проходит с хорошим выходом этана (более 90%)<sup>\*</sup>. В ряде работ были сделаны замеры потенциала анода<sup>37, 41, 85, 86</sup>. Проводились работы по электролизу ацетатов с переменным током<sup>75, 76, 87-91</sup>, электролизу расплавленных ацетатов<sup>88, 92-95</sup> и ацетатов различных металлов<sup>53, 96-102</sup>. Изучалась электроконденсация ацетатов и уксусной кислоты, содержащих дейтерий, в легкой и тяжелой воде<sup>103-105</sup>.

Многие исследователи затратили свой труд на изучение процесса электролиза последующих гомологов жирного ряда — пропионовой<sup>10, 16, 19, 35, 40, 64, 73, 85, 87, 94, 95, 106-109</sup>, масляной<sup>10, 11, 20, 26, 35, 64, 87, 95, 110</sup>, вальериановой<sup>1, 24</sup>, капроновой<sup>24, 52, 87, 111-114</sup>, энантовой<sup>14, 111, 112</sup> и каприловой<sup>112, 115</sup> кислот<sup>\*\*</sup>.

Докозан  $C_{22}H_{46}$  был выделен с выходом 90% при электролизе раствора калиевой соли лауриновой кислоты в водном спирте<sup>25 \*\*\*</sup>. В аналогичных условиях электроконденсация миристиновой и пальмитиновой кислот<sup>25, 117</sup> привела соответственно к *n*-гексакозану (выход до 89%) и *n*-триаконтану (выход до 88%).

Побочными продуктами при электролизе пальмитиновой кислоты являются пентадеканол и пентадецен<sup>21, 22</sup>.

Для *n*-тетра триаконтана, полученного при электролизе стеариновой кислоты<sup>25</sup>, указывается выход 73,6%. Исследованию электролиза этой кислоты посвящены также работы других авторов<sup>118, 119</sup>.

## 2. ПОЛУЭФИРЫ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

Ранее уже указывалось, что соли щелочных металлов моноэфиров дикарбоновых кислот, будучи подвергнуты электролизу, реагируют подобно одноосновным жирным кислотам, давая высокий выход диэфиров. Исключение составляет только моноэфир щавелевой кислоты<sup>120</sup>, при электролизе которого образуются водород, углекислый газ и этилен.

Этот метод оказался весьма пригодным для синтеза дикарбоновых кислот с нормальной цепью углеродных атомов, число которых доходит до 34. Оптимальные условия те же, что и при синтезе этана: требуется высокая концентрация раствора электролита, низкая температура, высокая анодная плотность тока и т. п.

Ниже приводится табл. 7, дающая представление о выходе продуктов электролитической конденсации полуэфиров дикарбоновых кислот.

## 3. КИСЛОТЫ И ПОЛУЭФИРЫ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ

При проведении реакции Кольбе с алкилзамещенными кислотами выход продукта электроконденсации в значительной мере зависит от положения заместителя. Как правило, разветвление цепей в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе способствует образованию олефинов, спиртов и других побочных продуктов, вследствие чего электролиз таких кислот или полуэфиров дает незначительный выход основного продукта

\* В некоторых случаях<sup>84</sup> при электролизе раствора уксусной кислоты наблюдалось отклонение от установленного направления процесса.

\*\* В указанных работах выход основного продукта электроконденсации не приводится.

\*\*\* В одной из работ<sup>116</sup> при электролизе калиевой соли лауриновой кислоты в кипящем метаноле в присутствии хлористого калия (графитовый анод, 3,5А, 90V) был получен метиловый эфир лауриновой кислоты.

ТАБЛИЦА 7

Реакция Кольбе для полуэфиров дикарбоновых кислот с прямой цепью  $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 

Исходный полуэфир			Растворитель	Синтетический продукт реакции	Побочные продукты	Выход продукта синтеза, %	Ссылка на литературу
R	n	название					
$\text{C}_2\text{H}_5$	1	Моноэтиловый эфир малоновой кислоты	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	60	5
$\text{CH}_3$	2	Монометиловый эфир янтарной кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	Эфир $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ вероятно $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}$	76	121
$\text{C}_2\text{H}_5^*$	2	Моноэтиловый эфир янтарной кислоты	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}_2\text{H}_5$	—	35	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	2	Монобензиловый эфир янтарной кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	50	123
$\text{CH}_3$	3	Монометиловый эфир глутаровой кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$	—	62	125
$\text{C}_2\text{H}_5$	3	Моноэтиловый эфир глутаровой кислоты	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	28	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	3	Монобензиловый эфир глутаровой кислоты	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	24	126
$\text{CH}_3$	4	Монометиловый эфир адипиновой кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$	—	51—61	127
			$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$	—	74,3	129
			$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$	—	29	115**
$\text{C}_2\text{H}_5$	4	Моноэтиловый эфир адипиновой кислоты	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COO}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	129
$\text{CH}_3$	5	Монометиловый эфир пимелиновой кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$	—	47	127
$\text{C}_2\text{H}_5$	5	Моноэтиловый эфир пимелиновой кислоты	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	—	130
$\text{CH}_3$	6	Монометиловый эфир пробковой кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$	—	44	127
$\text{C}_2\text{H}_5$	6	Моноэтиловый эфир пробковой кислоты	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	25	132
$\text{CH}_3$	7	Монометиловый эфир азеланновой кислоты	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{COOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$	—	54	5
$\text{C}_2\text{H}_5$	7	Моноэтиловый эфир азеланновой кислоты	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	21	127
			$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	133
							134



(Продолжение табл. 7)

372

Г. Э. Свядковская и С. А. Войткевич

Исходный полуэфир			Растворитель	Синтетический продукт реакции	Побочные продукты	Выход продукта синтеза, %	Ссылка на литературу
R	n	название					
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7	Моноэтиловый эфир азелаиновой кислоты	H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	38—40	135
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	45	136
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	132
CH <sub>3</sub>	8	Монометиловый эфир себаценовой кислоты	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	42	127
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	66	137, 138
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8	Моноэтиловый эфир себаценовой кислоты	H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	20	5
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20—40	120
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	30—35	139
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18—25	140
					H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		141
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	142
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	44—48	143
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	16,5	144
			H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	145
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	32	136
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	137
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	65	146
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	147
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9	Моноэтиловый эфир нонандикарбоновой-1,9 кислоты	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	146
CH <sub>3</sub>	10	Монометиловый эфир декандикарбоновой-1,10 кислоты	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOCH <sub>3</sub>	43	147
			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOCH <sub>3</sub>	вероятно CH <sub>3</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	146
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10	Монометиловый эфир декандикарбоновой-1,10 кислоты	H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44	132
CH <sub>3</sub>	11	Монометиловый эфир брассиловой кислоты	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>3</sub> COOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	148
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12	Моноэтиловый эфир додекандикарбоновой-1,12 кислоты	H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>24</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5,4	132



синтеза, а иногда вовсе не приводит к его образованию. Так, при электролизе изомасляной кислоты образуется лишь незначительное количество 2,3-диметилбутана, главным же продуктом реакции является пропилен. Наряду с последним образуются также изопропиловый спирт и изопропиловый эфир изомасляной кислоты<sup>26, 35, 64</sup>.

Электролиз этилметилуксусной кислоты приводит к ничтожному количеству 3,4-диметилгексана и сопровождается образованием бутена-2, триметилкарбинола и его эфира с метилэтилуксусной кислотой<sup>25\*</sup>.

Аналогично триметилуксусная кислота дает лишь немного гексаметилэтана, но главным образом изобутилен и бутен-2<sup>24</sup>.

При электролизе метилпропилуксусной и диэтилуксусной кислот Свэнн<sup>152</sup> не наблюдал образования ожидаемых продуктов реакции. Однако позже<sup>153</sup>, при тщательном изучении электроконденсации диэтилуксусной кислоты удалось выделить тетраэтилэтан наряду с другими соединениями (пентен-2, пентанол-2, пентанон-3 и др.).

Имеются указания<sup>154</sup> о возможности получения 17,18-дibuтилтетра триактонтана путем электролиза  $\alpha$ -бутилстеариновой кислоты.

Подобным же образом ведут себя моноэфиры дикарбоновых кислот, содержащие алкилзаместители в  $\alpha$ -положении и карбоксильной группе. Так, электролиз моноэтиловых эфиров метилмалоновой, этилмалоновой диметилмалоновой<sup>120</sup>, диэтилмалоновой<sup>120, 155</sup> и дипропилмалоновой<sup>156</sup> кислот приводит лишь к незначительным количествам продукта синтеза.

При осуществлении в метаноле электролиза моноэтилового эфира асимметричной диметилантарной кислоты удалось получить диэтиловый эфир  $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -тетраметиладипиновой кислоты с выходом 5—8%<sup>157</sup>.

Лучшие результаты были получены с  $\beta, \gamma, \delta$ - и т. д. моно- и диалкилзамещенными кислотами. Ниже приводится табл. 8 для реакции Кольбе с кислотами и эфирами, содержащими разветвленную цепь далее, чем в  $\alpha$ -положении к карбоксилу.

Оптическая активность асимметрического атома углерода, удаленного от карбоксильной группы в  $\beta$ -положение, сохраняется в процессе реакции Кольбе. Это позволило использовать электрохимический метод для получения стереоизомеров диметилового эфира  $\beta, \beta'$ -диметилпробковой кислоты с выходом ~70%, из *L*(+) и *D*(—)-монометиловых эфиров  $\beta$ -метилглутаровой кислоты<sup>159</sup>.

#### 4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Как показали многочисленные исследования, ни  $\alpha\beta$ -, ни  $\beta\gamma$ -ненасыщенные кислоты не подвергаются электролитической конденсации.  $\alpha\beta$ -Ненасыщенные кислоты обычно дают при электролизе небольшое количество ацетиленов. Так, например, при электролизе акриловой кислоты<sup>165</sup> установлено образование ацетилена. Электролиз кротоновой<sup>165, 166</sup> и тиглиновой<sup>167</sup> кислот приводит соответственно к аллилену и диметил-ацетилену. Продукт Кольбе не был выделен также при электролизе моноэфиров фумаровой<sup>120, 168</sup>, малеиновой<sup>120, 169</sup>, цитраконовой<sup>120</sup>, аллилмалоновой<sup>120</sup> и муконовой<sup>168</sup> кислот.

Фихтер и Холбро<sup>170</sup>, получив отрицательные результаты при электроконденсации  $\beta, \gamma$ -гексеновой кислоты, одновременно установили, что  $\gamma, \delta$ -гексеновая кислота дает при электролизе кроме побочных продуктов (пентадиен-1,3; пентен-2-ол-5; эфир пентен-2-ола-5 и гексеновой кислоты) нормальный продукт конденсации — декандиен-2,8.

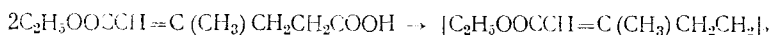
\* При электролизе *d*- и *l*-метилэтилуксусных кислот был получен неактивный 3,4-диметилгексан<sup>152</sup>. При электроконденсации *d*-метилэтилуксусной кислоты отмечается также образование неактивного бутанола-2 и его эфира с исходной кислотой<sup>151</sup>.

ТАБЛИЦА 8  
Реакция Кольбе для кислот и полуэфиров с разветвленными цепями

Исходный продукт	Растворитель	Синтетический продукт реакции	Побочные продукты	Выход продукта синтеза	Ссылка на литературу
Изовалериановая кислота	H <sub>2</sub> O	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Изобутиловый эфир изовалериановой кислоты, триметилкарбинол, изобутиловый спирт, изобутиловый альдегид, изобутилен, <i>n</i> -бутилен-2	—	24
Изокапроновая кислота	»	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	—	20	152
4,8-диметил-9-этоксинадановая кислота	CH <sub>3</sub> OH	[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	—	—	158
10-метилоктадекановая кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} + \\ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \end{array}$	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	—	8,3	119
Моноэтиловый эфир ββ-диметил-янтарной кислоты*	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Этиловый эфир ββ-диметилакриловой кислоты, диэтиловый эфир ассим. диметилянтарной кислоты, моноэтиловый эфир ассим. диметилянтарной кислоты	32—35	157
Монометиловый эфир β-метил-глутаровой кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OH} + \\ + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	CH <sub>3</sub> OOCCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	80	159
Моноэтиловый эфир ββ-диметил-глутаровой кислоты	H <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOCCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	42	160
Монометиловый эфир ββ-диметил-глутаровой кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OH} + \\ \text{петр. эф.} \end{array}$	H <sub>3</sub> COOCCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	—	75	161
Монометиловый эфир метилади-пиновой кислоты	CH <sub>3</sub> OH	Диметиловый эфир диметилсебацಿನной кислоты	—	78	162
Моноэтиловый эфир γ-метилади-пиновой кислоты	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOCCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	70	163
Монометиловый эфир βββ'-тетраметилпропковой кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OH} + \\ \text{петр. эф.} \end{array}$	[H <sub>5</sub> COOC·CH <sub>2</sub> ·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	—	75	161
Моноэтиловый эфир 3,7-диметилнондикарбоновой-1,9 кислоты	CH <sub>3</sub> OH	[H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Этиловый эфир 4,8-диметилдекановой кислоты, этиловый эфир 4,8-диметилдецен-9-овой кислоты	48	164

\* Положение заместителя здесь и далее принято по отношению к свободному карбоксилу.

При проведении электролиза 4-карбэтокси-3-метил-бутен-3-карбоновой-1 кислоты<sup>163</sup> в метаноле продукт нормальной конденсации был получен с выходом 55%:



Успешно применялись при электросинтезе Кольбе такие ненасыщенные кислоты, как 10-ундециленовая<sup>112, 165, 171, 172</sup>, петроселиновая<sup>173</sup>, олеиновая<sup>165, 173–175</sup>, эруковая<sup>173</sup> и рицинолевая<sup>175, 176</sup>, в которых двойная связь удалена от карбоксильной группы еще дальше.

Новый шаг в расширении области применения реакции Кольбе был сделан Боундсом и сотрудниками<sup>171</sup>, установившими сохранение геометрической конфигурации у двойных связей при электролизе кислот ряда этилена. Это позволяет использовать электрохимический метод для синтеза ненасыщенных соединений известной геометрической конфигурации. Так, осуществляя в абсолютном метаноле электроконденсацию олеиновой и элаидиновой кислот, авторы получили соответственно *цис-цис*-тетра-триакоктадиен-9,25 (выход 23%) и *транс-транс*-тетра-триакоктадиен-9,25 (выход 44%).

Обычно при электроконденсации непредельных кислот анод покрывается слоем нерастворимых полимеров, образующихся в процессе электролиза, что затрудняет ведение процесса, особенно в тех случаях, когда конденсируемые кислоты содержат несколько двойных связей<sup>177</sup>.

При электроконденсации монометилового эфира децен-5-дикарбоновой-1,10 кислоты<sup>178</sup> в метаноле электролиз сопровождается выделением большого количества полимерных продуктов. Нормальный продукт синтеза — эйкозадиин-5,15-дикарбоновая-1,20 кислота — был получен в незначительном количестве.

##### 5. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ОКСИ- И АЛКОКСИКИСЛОТЫ

Алифатические оксикислоты мало пригодны для электролитической конденсации по Кольбе: гидроксильная группа легко окисляется, особенно в тех случаях, когда она находится по соседству с карбоксилем. Алкоксикислоты более устойчивы.

Как правило,  $\alpha$ -окси- и  $\alpha$ -алкоксикислоты (например, оксиуксусная<sup>179</sup>, метокси- и этоксиуксусные кислоты<sup>180–182</sup>, амилоксиуксусная<sup>182</sup>, молочная<sup>180, 183, 184</sup>,  $\alpha$ -оксимасляная и  $\alpha$ -оксиизомасляная<sup>180</sup> кислоты) дают при электролизе альдегид или кетон, а также кислоту, содержащую на один углеродный атом меньше, чем исходный продукт.

Электролитическим путем было осуществлено весьма интересное окисление молочной кислоты в пировиноградную<sup>185</sup>.

Реакции Кольбе подвергались моноэтиловые эфиры этоксималоновой и симметричной диэтоксиянтарной кислот<sup>182</sup>. В первом случае было выделено незначительное количество продукта конденсации — диэтилового эфира диэтоксиянтарной кислоты. Во втором же случае продукт конденсации не было получено вовсе.

Электролиз  $\beta$ -оксикислот также не дал положительных результатов. Так, например, электроконденсация  $\beta$ -оксипропионовой кислоты<sup>180, 186</sup> привела лишь к продуктам окисления (муравьиной кислоте, углекислому газу и др.).  $\beta$ -Оксимасляная кислота образует при электролизе муравьиную кислоту, кротоновый альдегид и другие продукты более глубокого окисления<sup>180</sup>.

В отличие от  $\beta$ -оксикислот,  $\beta$ -алкоксикислоты вступают в реакцию Кольбе. Примером может служить  $\beta$ -изоамилоксипропионовая кислота, при электролизе которой<sup>187, 188</sup> был получен диизоамиловый эфир бутандиола-1,4 с выходом 50%\*.

\* Параллельная реакция через термическое разложение перекиси  $\beta$ -изоамилоксипропионовой кислоты осуществлялась Фихтером и Шнидером<sup>189</sup>.

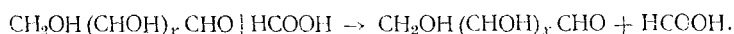
При осуществлении электролиза  $\gamma$ -амилоксимасляной кислоты<sup>190</sup> было найдено, что вместо реакции Кольбе протекает гидролиз, приводящий к образованию амилового спирта и  $\gamma$ -оксимасляной кислоты. Однако при электролизе  $\gamma$ -этоксимасляной кислоты<sup>191</sup> удалось выделить диэтиловый эфир гександиола с выходом 20% от теоретического.

Электроконденсации подвергалась также 4,8-диметил-9-этоксиксиановая кислота в безводном метаноле<sup>158</sup>. При этом был получен 2,6,11,15-тетраметил-1,16-диэтоксигексадекан.

Положительные результаты были достигнуты при электролизе водно-спиртовых и спиртовых растворов рицинолевой<sup>175, 176</sup> и диоксистеариновой кислот<sup>176</sup>. Электролиз ( $\pm$ )-трео-9,10-диоксистеариновой и ( $\pm$ )-эритро-9,10-диоксистеариновой кислот в абсолютном метаноле<sup>171</sup> дал соответствующие диастериоизомеры тетрола с выходом 50 и 20% соответственно.

Следует упомянуть также о безуспешной попытке осуществить электроконденсацию глицериновой<sup>180</sup>,  $\beta$ -метилглицериновой и  $\beta$ -метилглицидной кислот<sup>192</sup>, а также моноэтилового эфира *d*-вишней кислоты<sup>193</sup>. Во всех случаях были получены лишь продукты окисления исходных кислот.

В 1908 г. Неуберг<sup>194</sup> пытался путем электролиза альдоновых кислот (*d*-глюконовой, *l*-арабоновой, *i*-эритритовой, *i*-глицериновой) и глицериновой кислоты получать полигликоли. Однако вместо продуктов конденсации им были выделены альдегиды, являющиеся продуктами разложения исходных кислот:



Этим путем глюкоза может быть постепенно превращена в формальдегид. В качестве побочного продукта предполагается также образование кетокислот типа  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHON})_x\text{COCOON}$ .

Метод электролитического разложения был применен к другим карбоновым кислотам сахаров, например, к мелибионовой кислоте<sup>195</sup>.

#### 6. АЛЬДЕГИДОКИСЛОТЫ

Свободные альдегидокислоты легко окисляются в присутствии кислорода, поэтому не могут быть подвергнуты электроконденсации. Однако их производные — ацетали — в условиях электролиза являются стойкими.

Так, при электролизе водного раствора калиевой соли  $\beta\beta$ -диэтоксипропионовой кислоты (анод — Pt, катод — Ni, 3 А, 8—10 В) был получен бис-диэтилацеталь бутандиоля-1,4 с выходом 60% от теоретического<sup>196</sup> \*. Аналогично электролиз калиевой соли  $\gamma\gamma$ -диэтоксимасляной кислоты привел к бис-диэтилацеталю гександиоля-1,6 с выходом 35% от теоретического. В последнем случае был получен также ацеталь акролеина.

Проведение электролиза 9,9-диметоксиксиановой кислоты в безводном метаноле (3—4 А, 40—50 В, 50—55°) позволило получить бис-диметилацеталь гексадекандиоля-1,16. В подобных условиях электролиз 10,10-диметоксидекановой кислоты привел к бис-диметилацеталю октадекандиоля-1,18<sup>198</sup>.

Чисто химическим путем получить диальдегиды весьма трудно.

#### 7. КЕТОКИСЛОТЫ

Выход продукта электроконденсации кетокислот в значительной степени зависит от положения СО-группы в молекуле исходной кислоты. Так, простейшая из кетокислот — пировиноградная кислота — дает

\* Об электролизе  $\beta$ ,  $\beta$ -диэтоксипропионовой кислоты см. также работу японских химиков<sup>197</sup>.

при электролизе лишь незначительное количество диацетила. Главное направление реакции заключается в окислении кетокислоты до уксусной кислоты и углекислого газа<sup>199</sup>. При электролизе водноспиртового раствора шпривиноградной кислоты в электролизере с диафрагмой при применении анодов из графита, платины и свинца во всех случаях наряду с уксусной, получена молочная кислота<sup>200</sup>.

Электролизу подвергался также моноэтиловый эфир ацетондикарбоновой кислоты<sup>201</sup>, приведший к диэтиловому эфиру гександион-2,5-дикарбоновой-1,6 кислоты, выход которого составил 12%.

Гораздо лучшие результаты были достигнуты при электролизе водных растворов левулиновой кислоты<sup>199</sup>: продукт нормального синтеза — октадион-2,7 — был получен с выходом 50%. Проведение электролиза этой кислоты в 25%-ной серной кислоте или в метаноле увеличивает выход продукта синтеза соответственно до 66 и 70%<sup>202</sup>.

Увеличение расстояния между кетонной и карбоксильной группами в молекуле кетокислоты положительно сказывается на процессе электросинтеза. Так, электролиз  $\delta$ -пропионил-валериановой кислоты<sup>203</sup> привел к нормальному продукту конденсации — тетрадекандиону-3,12 уже с выходом 74,8%.

#### 8. ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

До 1956 г. в литературе имелись весьма скудные сведения о возможности использования реакции Кольбе для синтеза галогидосодержащих соединений.

В 1909 г. Кауфлер и Герцог<sup>204</sup>, подвергавшие электролизу монохлоруксусную\*, бромуксусную и йодуксусную кислоты, установили, что указанные соединения не вступают в реакции Кольбе. Отрицательные результаты были получены также при электролизе дихлоруксусной<sup>204, 205</sup>, дифторхлоруксусной<sup>207</sup> и трихлоруксусной<sup>208–211</sup> кислот. И только при электролизе трифторуксусной кислоты были обнаружены следы гексафторэтана<sup>207, 212</sup>. Попытка получить синтетические продукты при электросинтезе  $\alpha$ -дихлорпропионовой<sup>205</sup>,  $\beta$ -йодпропионовой<sup>205</sup>, 2,2,3-трихлормасляной<sup>213</sup> и *d,l*- $\alpha$ -бромпропионовой<sup>214</sup> кислот также оказались безуспешными. Не имели успеха и эксперименты японских химиков<sup>177</sup>, подвергших электролизу тетрабромстеариновую кислоту в этаноле.

Лишь в 1953 г. Коршингу<sup>215</sup> удалось выделить продукт нормального синтеза (1,20-дибромэйкозан) с выходом 20% при электролизе 11-бромундекановой кислоты. Позже тот же автор<sup>216</sup> при электролизе  $\omega$ -бромгексановой кислоты в водноспиртовом растворе получил 1,10-дибромдекан.

В 1956 г.<sup>137</sup> было проведено обстоятельное исследование процесса электроконденсации  $\omega$ -моногоалогидокарбоновых кислот, позволившее установить, что при осуществлении электролиза в абсолютном метаноле (11–16 А/дм<sup>2</sup>, 2А, 110V, 50°) 3-хлорпропионовая, 5-хлорвалериановая, 6-хлоргексановая и 10-хлордекановая кислоты, в противоположность хлоруксусной и 4-хлормасляной кислотам, дают нормальные продукты реакции.

При электролизе низших  $\omega$ -бромкарбоновых кислот происходило отщепление галонда. И только для кислот с 11 и более атомами углерода в цепи наблюдалась нормальная конденсация.

Все  $\omega$ -йодкарбоновые кислоты (с числом углеродных атомов в молекуле от 2 до 11) в процессе электролиза разлагались с выделением йода.

Гораздо лучшие результаты были получены с  $\omega$ -фторкарбоновыми кислотами. Было установлено, что низшие  $\omega$ -фторкарбоновые кислоты

\* Об электролизе монохлоруксусной кислоты см. также работы<sup>92, 205, 206</sup>.

(фторуксусная, 3-фторпропаноновая и 4-фтормасляная) не подвергаются реакции Кольбе. При электролизе указанных кислот происходило разрушение стеклянного электролизера, что указывает на выделение фтористого водорода. Однако 5-фторвалериановая, 6-фторгексановая, 7-фторгептановая, 8-фтороктановая, 9-фториснановая, 10-фтордекановая и 11-фторундекановая кислоты дали  $\omega,\omega$ -дифторалканы с удовлетворительным выходом.

Таким образом, электроконденсация  $\omega$ -галондокарбоновых кислот представляет собой удобный метод синтеза дифторидов и дихлоридов, начиная от  $C_8$  и дибромидов  $C_{20}$  и выше.

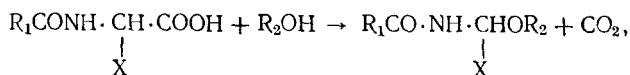
В табл. 9 дан выход продуктов электролиза  $\omega$ -галондокарбоновых кислот.

#### 9. АМИНОКИСЛОТЫ

В 1902 г. Лиленфельд<sup>217</sup> обнаружил, что при электролизе медной соли гликоля образуется этилендиамин. Однако ни одному из последующих исследователей не удалось воспроизвести этот результат<sup>218-220</sup>.

При электролизе других аминокислот, содержащих аминогруппы в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях к карбоксилу ( $\alpha$ -аланина и лейцина<sup>220</sup>, ацетилгликоля,  $\beta$ -аланина, иминодиуксусной, метиламинодиуксусной и  $\alpha$ -аминоизомасляной<sup>219</sup> кислот) синтез Кольбе не имел места и происходило полное разрушение исходных молекул.

Позже было показано<sup>221</sup>, что при электролизе  $\alpha$ -аминозамещенных кислот в безводном спирте в присутствии алкоголята образуются соответствующие алкоксиялкамиды:



где  $X = N$  или  $CH_3$ .

В 1947 г. Оффе<sup>222</sup> установил, что приготовление алифатических диаминов или их производных по реакции Кольбе возможно при следующих условиях: 1) основность аминогруппы должна быть ослаблена; 2) электролиз соли аминокислоты должен проводиться в неводном растворителе; 3) аминогруппа не должна находиться в  $\alpha$ -положении к карбоксилу.

При проведении в метаноле при плотности тока на платиновом аноде 5—7 А/дм<sup>2</sup> электролиза  $\epsilon$ -ацетиламинокапроновой кислоты им был получен N,N'-диацетилдекаметилендиамин\*. Нормальные продукты синтеза были получены также при осуществлении в аналогичных условиях электролиза  $\epsilon$ -бензоиламинокапроновой  $\gamma$ -фталимидомасляной,  $\epsilon$ -этансульфоаминокапроновой,  $\epsilon$ -пропансульфоаминокапроновой кислот и N-(метилового эфира адипиноил)- $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты.

Однако в опытах, где применялась аминокислота, в которой у азота имеется заместитель  $C_6H_5SO_2$ , например, при электролизе бензолсульфоната  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, автор не пришел к желаемым результатам: единственным выделенным продуктом оказался бензолсульф-

ТАБЛИЦА 9

Электролиз  $\omega$ -галондокарбоновых кислот  $Na(CCl_2)_nCOOH$

n	Выход в %			
	F	Cl	Br	I
1	0	0	0	0
2	0	39	0	0
3	0	0	0	0
4	45	51,5	0	0
5	45	55	0	0
6	57,5	—	—	—
7	64	—	0	—
8	65	—	—	—
9	69	82	0	0
10	61	—	54	0
15	—	—	31	—

\* N, N'-Диацетилдекаметилендиамин был получен также при электролизе смеси  $\epsilon$ -ацетиламинокапроновой и муравьиной кислот в метаноле<sup>115</sup>.



амид. Это подтверждает ранее полученные данные, согласно которым *p*-толуолсульфонат  $\alpha$ -аминоизомасляной кислоты и бензолсульфонат *N*-метил- $\alpha$ -аминоизомасляной кислоты не вступают в реакцию Кольбе<sup>219</sup>.

Позже нормальному синтезу Кольбе в метаноле с успехом были подвергнуты *N*-ацилпроизводные ряда аминокислот, у которых амино- и карбоксильная группы находятся на значительном расстоянии друг от друга<sup>221</sup>. С хорошим выходом были получены соответствующие производные полиметилendiаминов (см. табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

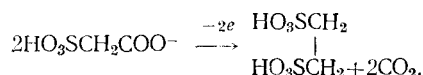
Исходный продукт	Растворитель	Продукт реакции	Выход, %
$\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOCH}_3$	31
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOC}_6\text{H}_5$	23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHOCOC}_6\text{H}_5$	38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOCOC}_6\text{H}_5$	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCCCC}_6\text{H}_5$	20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_4\text{NHOCOC}_6\text{H}_5$	33

Положительные результаты были достигнуты также при электролизе в метаноле при плотности тока на аноде 5—7 А/дм<sup>2</sup> полуамида адипиновой кислоты<sup>223, 224</sup>.

Были предприняты попытки<sup>225—226</sup> подвергнуть электроконденсации по Кольбе циануксусную кислоту. При этом нормальный продукт реакции — этилендиацианид — был выделен в ничтожных количествах, главным же образом были получены продукты разложения: синильная кислота, формальдегид, углекислый газ и др.

#### 10. сульфокислоты

Аналогично синтезу этана из уксусной кислоты, электролиз сульфоксусной кислоты должен протекать по уравнению:



Однако вместо этандисульфоновой кислоты при электролизе сульфоксусной кислоты были получены лишь продукты окисления исходного соединения: серная кислота, углекислый газ, окись углерода, этилен, формальдегид, сернистый газ, а также некоторое количество метандисульфокислоты<sup>227, 228</sup>.

При электролизе  $\beta$ -сульфопропионовой кислоты<sup>228</sup> были выделены лишь этилен, сернистый и углекислый газы, серная, муравьиная и уксусная кислоты\*.

#### 11. алициклические кислоты

Циклоалканкислоты по своему поведению при электроконденсации подобны алкилзамещенным кислотам. Так, циклоалкилзаместители, находящиеся в  $\alpha$ -положении к карбоксилу, отрицательно влияют на направление главной анодной реакции. Интересный пример в этом отношении представляет электролиз циклопропанкарбоновой кислоты, при котором вместо ожидаемого дициклопропила образуется аллиловый эфир исходной кислоты<sup>230, 231</sup>.

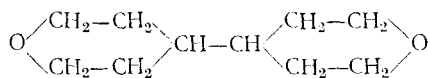
\* Безуспешными оказались также попытки некоторых химиков<sup>229</sup> осуществить электроконденсацию ряда ароматических сульфокислот (бензол-*p*-дисульфокислоты, бензол-*m*-дисульфокислоты, фенилдисульфид-4,4-дисульфокислоты и фенол-2,5-дисульфокислоты).

Электролиз монометилового эфира *цис*-циклопропандикарбоновой-1,2 кислоты<sup>232</sup> приводит к разрыву цикла и образованию эфира гексадиен-2,4-дикарбоновой-1,6 кислоты\*.

Отрицательные результаты были получены также при электролизе циклобутанкарбоновой<sup>231, 234</sup>, циклогексанкарбоновой<sup>231, 235</sup> и *p*-метил-циклогексанкарбоновой<sup>236</sup> кислот.

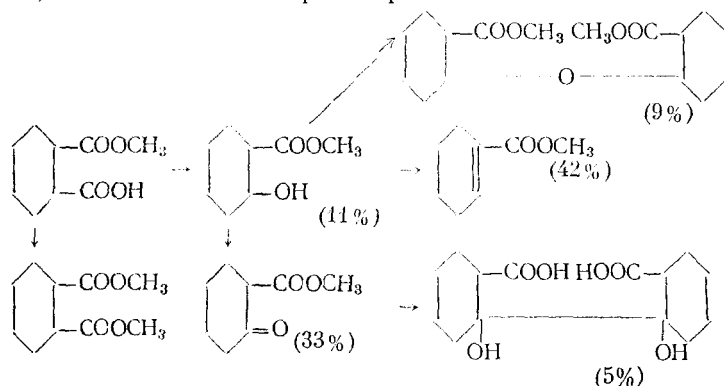
Последующее изучение электролиза циклогексанкарбоновой кислоты показало, что незначительные количества продукта анодного синтеза — бициклогексила — могут быть получены при проведении процесса в кислом растворе<sup>237</sup>, применение же в качестве растворителя при электролизе указанной кислоты смеси метанола с пиридином позволяет получать бициклогексил с выходом 14%<sup>238</sup>.

Удовлетворительный выход (20%) 4,4-бис-тетрагидропиранила был получен при электролизе водного раствора калиевой соли тетрагидропиранкарбоновой-4 кислоты<sup>239</sup>. Одновременно в таком же количестве были выделены 4-окситетрагидропиранил и эфир этого спирта и исходной кислоты.



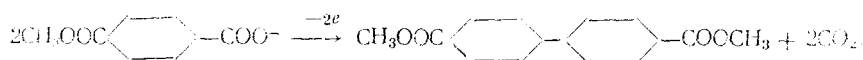
При проведении электролиза водного раствора моноэтилового эфира циклогексилмалоновой кислоты удалось получить  $\alpha, \alpha'$ -дициклогексилантарную кислоту (смесь двух стереоизомерных форм) с выходом 17%<sup>123</sup>.

При тщательном изучении электролиза монометилового эфира гексагидро-*o*-фталевой кислоты было установлено образование ряда побочных соединений (см. схему), продукт же анодного синтеза не был получен ни в водном, ни в метанольном растворах<sup>240</sup>.



Однако позже<sup>241</sup> было показано, что при соблюдении определенных условий электролиз монометилового эфира *цис*- и *транс*-гексагидрофталевых кислот в безводном метаноле приводит к нормальным продуктам конденсации *транс-анти-транс*- и *транс-син-транс*-пергидрофеновым эфирам. Последние были получены в незначительных количествах, основными же продуктами реакции являлись мономерные соединения: метиловые эфиры циклогексен-1-карбоновой-1, циклогексен-2-карбоновой-1 и циклогексанкарбоновой кислот.

Интересно отметить, что изомерный монометиловый эфир *транс*-гексагидротерефталевой кислоты дал с заметным выходом (32%) продукт синтеза Кольбе<sup>242</sup>:



\* При электролизе монометилового эфира циклопропандикарбоновой кислоты в метаноле вместо ожидаемого диэфира дициклопропандикарбоновой кислоты было установлено образование эфира ненасыщенной двухосновной кислоты, вероятно  $\alpha, \alpha'$ -диметилснадипиновой кислоты<sup>243</sup>.

По-видимому, эфирная группа, находящаяся в *p*-положении, благоприятствует процессу электроконденсации.

Применение в качестве растворителя смеси метанола с петролевым эфиром (Р1-анод, 4—6 л/дм<sup>2</sup>) позволило успешно осуществить электроконденсацию ряда моноэфиров некоторых алициклических дикарбоновых кислот. Так, электролизом монометилвых эфиров циклопентан-1,1-диуксусной, 2,2,5,5-ди(тетраметилен)-гександикарбоновой-1,6, циклогексан-1,1-диуксусной и 2,2,5,5-ди(пентаметилен)-гександикарбоновой-1,6 кислот<sup>161</sup> были получены диметилвые эфиры соответственно 2,2,5,5-ди(тетраметилен)-гександикарбоновой-1,6; 2,2,5,5,8,8,11,11-тетра(тетраметилен)-додекандикарбоновой-1,12; 2,2,5,5-ди(пентаметилен)-гександикарбоновой-1,6 (выход 38%) и 2,2,5,5,8,8,11,11-тетра(пентаметилен)-додекандикарбоновой-1,12 (выход 14,5%) кислот.

Были предприняты также попытки подвергнуть электроконденсации некоторые эфирокислоты ряда камфоры<sup>243—249</sup>.

## 12. АРОМАТИЧЕСКИЕ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Долгое время полагали, что соли ароматических кислот в отличие от солей алифатических кислот не вступают в реакцию Кольбе.

Действительно, попытки многих исследователей подвергнуть электролитической конденсации растворы солей бензойной кислоты в воде<sup>92, 250, 251</sup>, серной кислоте<sup>252</sup>, абсолютном метаноле<sup>253</sup>, а также электролиз расплавленной бензойной кислоты<sup>93, 99</sup> кончились неудачами. Обычно продуктами реакции являлись бензол, свободная бензойная кислота, кислород и т. п. Безуспешными оказались также опыты по электроконденсации замещенных бензойных кислот: *o*-нитробензойной<sup>254</sup>, *p*-нитробензойной<sup>217—255</sup>, *p*-толуиловой<sup>236, 256, 257</sup>, опиановой<sup>258</sup>, салициловой, *m*-оксибензойной, *p*-оксибензойной<sup>92</sup>, 3,5-диметилбензойной и 2,4-диметилбензойной<sup>259</sup> кислот и моноэтилового эфира фталевой кислоты<sup>120</sup>.

При электролизе 2,5-диметил-4-трет.-бутилбензойной кислоты в метаноле<sup>253</sup> происходило окисление одного из метильных заместителей в ароматическом ядре с образованием при последующей этерификации метилового эфира 6-метил-4-трет.-бутил-1,2-фталевой кислоты; кроме того возникает 1,3-диметил-5-трет.-бутилбензол.

Отрицательные результаты были получены в ряде случаев при электролизе ароматических кислот, содержащих карбоксильную группу в боковой цепи, например, при электролизе водных растворов калиевых солей фенилуксусной<sup>260</sup> и дифенилуксусной<sup>261</sup> кислот, а также моноэтилового эфира бензилмалоновой кислоты<sup>120\*</sup>.

Однако в тридцатых годах вывод, что ароматические кислоты не вступают в реакцию Кольбе, был опровергнут наблюдениями Фихтера и сотрудников. Было показано, что электролиз в метаноле индан-β-карбоновой кислоты<sup>263, 264</sup> приводит к типичному продукту электросинтеза — ββ'-дииндолилу, правда, с незначительным выходом. Применение же в качестве растворителя смеси метанол — пиридин позволяет успешно осуществлять электролиз и других ароматических кислот. Так, из бензойной, фенилуксусной, β-фенилпропионовой и феноксиуксусной кислот<sup>265</sup> были получены соответственно дифенил, дибензил (выход 50%), 1,4-дифенилбутан (выход 37%) и дифениловый эфир этиленгликоля (выход 45%).

В аналогичных условиях электролиз *o*-, *m*- и *p*-крезоксисукусных кислот привел к нормальным продуктам синтеза, выход которых составлял, соответственно, 27, 24 и 8%<sup>267</sup>.

Применение указанных условий позволило получить тетрафенилэтан при электролизе дифенилуксусной кислоты<sup>268, 269</sup>, а также 1,4-дифенил-

\* В присутствии уксусной кислоты электролиз моноэтилового эфира бензилмалоновой кислоты приводит к диэтиловому эфиру дибензилянтарной кислоты<sup>262</sup>.

бутан (выход 34%), 1,6-дифенилгексан (выход 37%) и 1,8-дифенилоктан (выход 47%) при электроконденсации соответственно  $\beta$ -фенилпропионовой,  $\gamma$ -фенилмасляной и  $\delta$ -фенилвалериановой кислот <sup>270</sup>.

В 1952 г. дибензил был получен из фенилуксусной кислоты электролизом в безводном метаноле, а также при электролизе расплавленной фенилуксусной кислоты <sup>266</sup>. Одновременно установлено, что электролиз фенилуксусной кислоты в уксусной кислоте, а также дифенил- и трифенилуксусных кислот в уксусной кислоте или безводном метаноле приводит, соответственно, к ацетоксилированию и к метоксилированию бензольных ядер.

Недавно были опубликованы результаты исследований по электролизу в метаноле на платиновом аноде 3-фенилизовалериановой, 3,3,3-трифенилпропионовой и 3,3,3-три-*p*-трет.-бутилфенилпропионовой кислот <sup>271</sup>. Электролиз первой кислоты в присутствии избытка ацетата натрия (15 А/дм<sup>2</sup>, 60°) привел к трет.-амилбензолу (32%), в качестве побочных продуктов были выделены 2,5-дифенил-2,5-диметилгексан и гомологи  $\alpha$ -метилстирола. При электролизе второй кислоты установлено образование главным образом фенилового эфира 3,3-дифенил-3-метоксипропионовой кислоты, а при электролизе третьей кислоты *p*-трет.-бутилфенилового эфира 3,3-ди-*p*-трет.-бутилфенил-3-метоксипропионовой кислоты.

### 13. ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Соли щелочных металлов дикарбоновых кислот не подвергаются на аноде реакции типа Кольбе.

В продуктах электролиза щавелевой кислоты обнаружены лишь водород, кислород и углекислый газ <sup>70, 73–76, 272–276</sup>, а в некоторых случаях — гликолевая кислота <sup>277</sup>.

Высшие двухосновные кислоты (от малоновой до себакиновой) образуют при электролизе олефины и спирты, содержащие на два углеродных атома меньше, чем исходная кислота, а также насыщенные и ненасыщенные кислоты, образующиеся при потере одного атома углерода. Все попытки выделить при электролизе солей указанных кислот циклоалканы, образование которых следует ожидать вследствие одновременного отщепления от аниона кислоты двух молекул углекислоты, оказались безуспешными.

При электролизе малоновой кислоты <sup>272, 278</sup> было установлено образование этилена, водорода, кислорода, окиси и двуокиси углерода. Шаль <sup>279</sup> установил, что при электролизе щелочных солей малоновой кислоты при охлаждении образуется перекись водорода. Последняя возникает, вероятно, при гидролизе промежуточной перекиси малоновой кислоты.

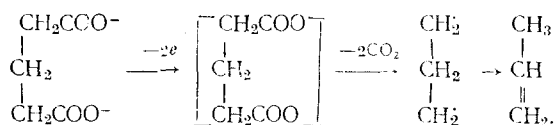
Электролиз янтарной кислоты <sup>272, 280</sup> приводит к этилену, кислороду, водороду и углекислому газу \*. В качестве продуктов окисления при электролизе янтарной кислоты были выделены также винная и щавелевая кислоты <sup>282</sup>. Гофер и Мёст <sup>10</sup> при электролизе янтарной кислоты в щелочном растворе в присутствии перхлората натрия наряду с акриловой кислотой, окисью и двуокисью углерода, ацетиленом, ацетальдегидом, метанолом, уксусной и муравьиной кислотами получили также  $\beta$ -оксипропионовую кислоту \*\*.

С целью получения циклопропана электролизу подвергался водный раствор калиевой соли глутаровой кислоты <sup>284</sup>. Однако вместо циклопропана были обнаружены пропилен, двуокись углерода и кислород.

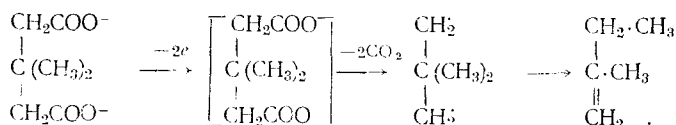
\* О разложении перекиси янтарной кислоты на углекислый газ и этилен см. работу Фихтера и Фитца <sup>281</sup>.

\*\*  $\beta$ -Оксипропионовая кислота и образующаяся из нее акриловая кислота были получены также при термическом разложении моноянтарной кислоты <sup>283</sup>.

Пропилен образовывался вследствие миграции водородного атома:



При электролизе соли  $\beta, \beta$ -диметилглутаровой кислоты, где перенос водорода оказывается невозможным, происходит перемещение целой углеводородной группы с образованием несимметричного метилэтилена<sup>160</sup>:



Циклический продукт — диметилциклопропан — не был выделен.

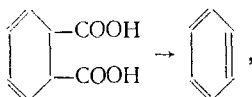
Электролизу подвергался ряд высших дикарбоновых кислот: адипиновая<sup>285</sup>, нимелиновая<sup>286-289</sup>, корковая<sup>285-290</sup> и себациновая<sup>272</sup> кислоты. Во всех случаях образования циклоалканов не наблюдалось.

#### 14. ЗАМЕШЕННЫЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Метилмалоновая кислота дает при электролизе этилен, водород, кислород, окись и двуокись углерода<sup>92, 272</sup>; этилмалоновая и метилиantarная кислоты — пропилен, пропанол, изопропиловый спирт и другие продукты окисления<sup>272</sup>.

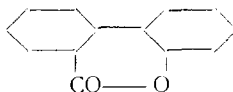
Электролизу подвергались также соли яблочной, винной и пировиночной кислот<sup>291</sup>. В первом случае образовывалась малоновая кислота, легко окисляющаяся затем до шавелевой и муравьиной кислот и углекислого газа. В двух последних случаях установлено образование муравьиной кислоты. При электролизе мезоксалевой кислоты были получены шавелевая кислота и углекислый газ.

Особым примером образования ненасыщенных углеводородов при электролизе замещенных двухосновных кислот является возникновение бензола (с выходом 70%) из *транс*-1,2-дигидрофталевой кислоты<sup>292</sup>:



а также образование аллена<sup>233</sup> при раскрытии кольца циклопропандикарбоновой-1,2-кислоты в процессе электролиза ее соли.

В 1957 г.<sup>293</sup> электролизу в безводном метаноле были подвергнуты *цис-син-цис*-, *транс-анти-транс*- и *транс-син-транс*-пергидрофеновые кислоты. Во всех случаях главным продуктом реакции (~45%) являлся соответственный изомерный  $\gamma$ -лактон, структура которого была установлена встречным синтезом:



#### 15. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

При электролизе солей фумаровой<sup>287</sup> и малеиновой<sup>169, 289</sup> \* кислот на аноде образуются углекислота и ацетилен, малеиновая кислота частично превращается в фумаровую кислоту.

\* При электролизе оксималеиновой кислоты<sup>294</sup> получена яблочная кислота.

При электролизе глутаконовой кислоты<sup>295</sup> образуются ацетилен, акролеин, окись и двуокись углерода.

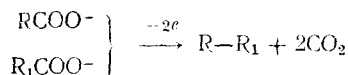
Мезаконовая кислота<sup>296</sup> дает аллилен, акриловую и итаконовую кислоты в то время, как ее изомеры — итаконовая<sup>297–299</sup> и цитраконовая<sup>293</sup> кислоты образуют аллилен, акриловую и мезаконовую кислоты. Выход аллилсена при электролизе цитраконовой кислоты зависит от того, в виде какой соли эта кислота подвергается электроконденсации. Наивысший выход аллилсена (52%) был получен при электролизе рубидиевой соли цитраконовой кислоты, наименьший (16%) — при электролизе литиевой соли<sup>300</sup>.

При электролизе ацетилендикарбоновой кислоты были получены фумаровая кислота и ацетилен<sup>301, 302</sup>.

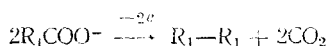
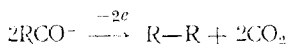
### «ПЕРЕКРЕСТНАЯ» ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

В отличие от простой реакции Кольбе, в случае «перекрестной» электролитической конденсации взаимодействию подвергаются кислоты или полуэфиры дикарбоновых кислот с различными радикалами. Электроконденсация подобного рода проходит с большим трудом и, по сравнению с простой реакцией Кольбе, мало изучена. Главная трудность описываемого способа электросинтеза заключается в том, что процесс конденсации в данном случае может идти по трем принципиально равноценным направлениям:

#### 1. Основное направление



#### 2. Параллельные направления



Кроме того, как и при простой реакции Кольбе, электролиз сопровождается рядом других побочных процессов. Этим объясняется сравнительно небольшой выход основного продукта ( $\text{R-R}_1$ ) реакции.

Реакция «перекрестной» электроконденсации, как уже отмечалось выше, была впервые осуществлена Вюрцем в 1855 г.<sup>3, 4</sup> При проведении электролиза смеси энантовой и укусной кислот и энантовой и валериановой кислот автору удалось получить незначительные количества гептана в первом и декана во втором случаях\*. Позже эта реакция была использована другими исследователями для синтеза целого ряда соединений. В реакцию вводились смеси кислот и полуэфиров дикарбоновых кислот как с прямыми, так и с разветвленными цепями, а также карбоновые кислоты, содержащие в цепи различные заместители (кетогруппы, аминогруппы, галоиды и т. д.), двойные и тройные связи.

В большинстве работ, касающихся «перекрестной» электроконденсации, в качестве электролита рекомендуют применять метанольные растворы калиевых или натриевых солей конденсируемых кислот\*\*. Так, электролизом смеси монометилового эфира адипиновой кислоты с укусной или гексановой кислотами в безводном метаноле (11–16 А/дм<sup>2</sup>,

\* Шорлеммер<sup>303</sup>, в 1865 г. повторивший работу Вюрца, получил аналогичные результаты.

\*\* Приводимые ниже примеры «перекрестного синтеза», если нет примечаний, относятся к электролизу натриевых или калиевых солей карбоновых кислот, обычно проводимому в присутствии свободных кислот.

1—2А, 110 В, 50°) были получены соответственно метиловые эфиры гексановой (выход 42%) \* и декановой (выход 61%) кислот<sup>137</sup>.

Электролизом монометилового эфира адипиновой кислоты и пальмитиновой кислоты в кипящем метаноле (7 А/дм<sup>2</sup>, 5, 6 А, 12—38 В) был получен метиловый эфир арахисовой кислоты с выходом 41,5%<sup>127, 305</sup>. В аналогичных условиях электролиз монометилового эфира адипиновой и стеариновой кислот приводит к метиловому эфиру бегеновой кислоты (выход (38%)). Подобным образом при совместном электролизе в метаноле (4—12 А/дм<sup>2</sup>, 40—60°) монометилового эфира адипиновой кислоты с масляной, каприновой или лауриновой кислотами получают соответственно каприловую (выход 30,6%), миристиновую (выход 7%) и пальмитиновую (выход 23,4%) кислоты<sup>304 \*\*</sup>.

Замена в подобных синтезах моноэтиловых и монометиловых эфиров исходных кислот на монобензиловые эфиры позволяет избежать реакции этерификации метанолом, употребляемым в качестве растворителя, которая очень часто сопровождается «перекрестный» синтез. Например, конденсацией в метаноле монобензилового эфира янтарной кислоты с миристиновой или стеариновой кислотами (6—7 А/дм<sup>2</sup>, 1—1,3 А,  $t < 50^\circ$ ) можно получить после гидролиза продуктов электролиза соответственно пальмитиновую (выход 30%) и арахисовую (выход 25%) кислоты<sup>124</sup>.

Согласно другим данным<sup>126</sup>, применение монобензилового эфира в качестве одного из компонентов при «перекрестной» электроконденсации смеси кислых эфиров дикарбоновых кислот облегчает выделение продукта синтеза. Так, при электролизе в смеси метанола и пиридина монобензилового эфира глутаровой кислоты и монометилового эфира янтарной кислоты (Рi-электрод, 0,2 А, 34 В, 35°) после гидрогенолиза продуктов реакции был выделен метиловый эфир пимелиновой кислоты с выходом 24%.

Как указывается в некоторых источниках<sup>304</sup>, при осуществлении «перекрестного» синтеза полезны добавки тетрагидрофурана. Электролиз моноэтилового эфира адипиновой кислоты, например, с миристиновой, пентадекановой и стеариновой кислотами в метаноле в присутствии тетрагидрофурана (2,5—12,5 А/дм<sup>2</sup>, 0,2—1 А, 40—60°) привел, соответственно, к стеариновой (выход 12,7%), нонадекановой (выход 6,7%) и бегеновой (выход 4,7%) кислотам.

При «перекрестной» конденсации замещенных или ненасыщенных кислот сохраняется правило, установленное для простой реакции Кольбе: исходное соединение не должно содержать разветвление, функциональную группу или ненасыщенную связь в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе. Следует отметить, однако, что японским химикам<sup>307</sup> удалось получить при электролизе смеси моноэтилового эфира себаценовой кислоты и метилоктилуксусной кислоты 10-метилоктадекановую кислоту (условия реакции и выход продукта синтеза не приводятся).

При электролизе монометилового эфира  $\beta$ -метилглутаровой и октановой кислот в безводном метаноле (10 А/дм<sup>2</sup>, 2 А) был получен продукт «перекрестного» синтеза — 3-метилундекановая кислота, с выходом 46%<sup>308</sup>. Теми же авторами был синтезирован метиловый эфир 10-метилоктадекановой кислоты (выход 38%) путем электролиза в метаноле монометилового эфира азелапновой кислоты и 3-метилундекановой кислоты (6,4—8,8 А/дм<sup>2</sup>, 1,1—0,8 А). Подобным образом электролиз монометилового эфира  $\gamma$ -метиладишнновой кислоты с капроновой кисло-

\* Гексановая кислота с выходом 40,8% была также выделена при электролизе в этаноле моноэтилового эфира адипиновой кислоты и уксусной кислоты<sup>304</sup> (10 А/дм<sup>2</sup>, 0,8 А, 40—60°).

\*\* О совместном электролизе моноэфиров двухосновных кислот с жирными кислотами см. также работу японских химиков<sup>306</sup>.

той привел к 3-метилдекановой кислоте с выходом 65%<sup>163</sup>; электроконденсация смеси моноэтилового эфира  $\beta,\beta$ -метилэтилглютаровой кислоты с каприновой или лауриновой кислотами<sup>309</sup> привела, соответственно, к  $\beta,\beta$ -метилэтилтридекановой и  $\beta,\beta$ -метилэтилпентадекановой кислотам.

Электролизом в метаноле при 10—20 А/дм<sup>2</sup> монометилового эфира глютаровой кислоты и 3-метилгептановой кислоты, монометилового эфира янтарной кислоты и 4-метилоктановой кислоты, монометилового эфира азелаиновой кислоты и 3,9-диметилтридекановой кислоты<sup>310</sup> были получены в первых двух случаях 6-метилдекановая кислота (выход 35 и 32%) и в последнем 10,16-диметилэйкозановая кислота с выходом 54%. В этой же работе приводятся результаты экспериментов по «перекрестной» электроконденсации, когда обе исходные кислоты содержали разветвленную углеродную цепь. Так, при электролизе монометилового эфира  $\beta$ -метилглютаровой и 6-метилдекановой кислот получена 3,9-диметилтридекановая кислота с выходом 51%. Аналогично из монометилового эфира  $\beta$ -метилглютаровой кислоты и 10,16-диметилэйкозановой кислоты получена 3,13,19-триметилтрикозановая кислота с выходом 18,5%.

Много внимания было уделено электроконденсации оптически активных веществ с целью разработки удобных методов синтеза стереоизомеров соединений с разветвленными цепями известного строения. Так, осуществление электролиза равномолекулярной смеси монометилового эфира *l*(+)- $\beta$ -метилглютаровой кислоты и каприловой кислоты в кипящем метаноле (Pt-электроды; 5А, рН<8) позволило получить *d*(+)-3-метилундекановую кислоту с выходом 35%<sup>311–313</sup>. Аналогично из монометилового эфира *d*(—)- $\beta$ -метилглютаровой кислоты и каприловой кислоты была синтезирована *l*(—)-3-метилундекановая кислота (выход 35,5%). Электролиз смеси монометилового эфира себаценовой кислоты с *d*(+)-3-метилундекановой или *l*(—)-3-метилундекановой кислотами привел соответственно к *d*(+)-11-метилнонадекановой (выход 24%) и *l*(—)-11-метилнонадекановой (выход 22,5%) кислотам. Аналогично «перекрестной» конденсацией пальмитиновой кислоты с монометилловыми эфирами *d*(+) и *l*(—)- $\beta$ -метилянтарных кислот были получены соответственно *d*(—) и *l*(+)-2-метилоктадекановые кислоты<sup>314</sup>.

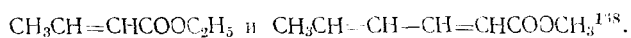
Употребление в подобных синтезах избытка оптически неактивного компонента позволяет получать продукты «перекрестного» синтеза с более высоким выходом. Так, при электролизе в безводном метаноле каприловой кислоты с монометилловыми эфирами *l*(+)- и *d*(—)- $\beta$ -метилглютаровых кислот (молярное соотношение оптически неактивного и активного компонентов 2:1, 10 А/дм<sup>2</sup>, 2А) были выделены соответственно *d*(+) и *l*(—)-3-метилундекановые кислоты с выходом 48%. В тех же условиях электролиз монометилового эфира азелаиновой кислоты с *d*(+) и *l*(—)-3-метилундекановыми кислотами привел к *d*(—)-10-метилоктадекановой кислоте в первом и к *l*(+)-10-метилоктадекановой кислоте во втором случае (выход 30—31%)<sup>315</sup>.

«Перекрестной» электролитической конденсации подвергались также ненасыщенные кислоты в смеси с моноэфирами дикарбоновых кислот. Например, электролизом в безводном метаноле (0,83 А/дм<sup>2</sup>, 80—100 В) смеси ундециленовой кислоты и монометилового эфира адипиновой кислоты была получена пентадеценная кислота, выход которой после очистки через метиловый эфир составлял ~15%<sup>316</sup>. Последующие исследования<sup>171</sup> позволили повысить выход пентадеценной кислоты до 30%. При помощи «перекрестной» электроконденсации был синтезирован ряд других ненасыщенных кислот: 3,3-диметил-13-тетрацен-13-овая кислота<sup>317</sup> электролизом в этаноле (10 А/дм<sup>2</sup>, 100 В) ундециленовой кислоты и моноэтилового эфира  $\beta,\beta$ -диметилглютаровой кислоты и доко-



зен-21-овая кислота электролизом моноэтилового эфира тетрадекадн-карбоновой-1,14-кислоты и 7-октеновой кислоты<sup>318</sup>.

Наличие двойной связи в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе не дает положительных результатов при «перекрестной» электроконденсации. Так, например, электролиз смеси уксусной кислоты с моноэтиловым эфиром фумаровой или с монометиловым эфиром муконовой кислоты в абсолютном метаноле не привел к ожидаемым несимметричным продуктам:



Выше отмечались работы Боундса и сотрудников (см. стр. 376), показавшие сохранение геометрической конфигурации у двойных связей при простой реакции Кольбе с ненасыщенными кислотами. Как показали исследования этих же авторов<sup>125, 171, 319</sup>, конфигурации у двойных связей сохраняются и при «перекрестной» электроконденсации.

Так, при электролизе олеиновой и элаидиновой кислот с избытком монометилового эфира адипиновой кислоты в безводном метаноле (Pt-электроды, 10 А/дм<sup>2</sup>, 1, 7 А, 50°) в обоих случаях были получены продукты «перекрестного» синтеза, гидролиз которых привел соответственно к эруковой и брассидиновой кислотам с выходом ~30%<sup>171</sup>. Подобным образом, электролиз монометилового эфира пробковой кислоты с олеиновой или элаидиновой кислотами<sup>125</sup> привел, после гидролиза продуктов электроконденсации, в первом случае к *цис*- и во втором к *транс*-тетракозен-15-овым кислотам (выход, соответственно, 37 и 32%). Продукт несимметричного синтеза — *цис*-октадецен-11-овая кислота — с выходом 12% был выделен при электролизе смеси *цис*-гексадецен-9-овой кислоты и монометилового эфира янтарной кислоты<sup>319</sup>.

Большой интерес представляют работы американских химиков<sup>320</sup> по получению эфиров ненасыщенных  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот электролизом смеси моноэфиров дикарбоновых кислот и конъюгированных диенов. Например, электролизом в метаноле (Pt-электроды, 1,1 А, —5°) моноэтилового эфира малоновой кислоты и бутадиена ими был получен диэтиловый эфир декандиен-3,7 дикарбоновой-1,10 кислоты. Подобным образом были приготовлены диэтиловый эфир додекадиен-4, 8 дикарбоновой-1,12-кислоты, диэтиловый эфир гексадскадиен-6,10-дикарбоновой-1,16 кислоты и другие соединения.

Положительные результаты были достигнуты при проведении в метаноле «перекрестной» электроконденсации кислот ацетиленового ряда<sup>321</sup>. При электролизе пентадецин-6-овой кислоты и монометилового эфира глutarовой кислоты, например, при 6—7 А/дм<sup>2</sup> была получена стеароловая (октадецин-9-овая) кислота с выходом 6%. Эта же кислота была выделена с выходом 24% при электроконденсации тетрадецин-5-овой кислоты и монометилового эфира адипиновой кислоты при 15—16 А/дм<sup>2</sup>. Подобным образом электролиз смеси монометилового эфира адипиновой кислоты и стеароловой кислоты (8—10 А/дм<sup>2</sup>), пентадической кислоты и монометилового эфира додецин-6-овой кислоты (6,8—8 А/дм<sup>2</sup>), гексановой кислоты и монометилового эфира децин-5-овой кислоты привел, соответственно, к докозин-13-овой (выход 26%), пентадецин-6-овой (выход 25%) и тетрадецин-5-овой (выход 27%) кислотам. Из монометилового эфира децин-5-дикарбоновой-1,10 кислоты и каприловой кислоты была получена октадецин-6-овая кислота с выходом 23%<sup>178</sup>.

«Перекрестной» электролитической конденсации подвергались также галоидозамещенные кислоты. При электролизе 10-фтордекановой и 5-хлорвалериановой кислот (Pt-анод, 16 А/дм<sup>2</sup>, 50°) в метаноле был получен 13-фтортридецилхлорид с выходом 24,4%<sup>137</sup>. В тех же условиях электроконденсация 10-фтордекановой кислоты и монометилового эфира

себационовой кислоты привела к метиловому эфиру 18-фторстеариновой кислоты (выход 4,8%).

Интересно отметить поведение хлоруксусной кислоты. Эта кислота, дающая при простой реакции Кольбе лишь продукты окисления<sup>204–206</sup>, при электролизе в смеси с другими кислотами ведет себя подобно незамещенной уксусной кислоте. При электролизе хлоруксусной и пальмитиновой кислот, например, в водноспиртовой среде при 70–75°<sup>322</sup>, был получен цетилхлорид.

Однако попытки ввести в реакцию трихлоруксусную кислоту вместо хлоруксусной кислоты не увенчались успехом.

Большая работа была проделана Хунсдикером по изучению «перекрестной» электроконденсации кетокислот с кислотами жирного ряда<sup>323</sup>. Проводя электролиз смеси 4,7-дикетоктоановой и капроновой кислот в безводном метаноле (3–5 А, 50–90 В), Хунсдикер получил додекандион-2,5 с выходом 30–45%. 4,7-Дикетоктоановая кислота подвергалась также взаимодействию в аналогичных условиях с пропионовой, масляной, валериановой, изовалериановой, каприловой и лауриновой кислотами, а также с монометиловыми эфирами янтарной и адипиновой кислот. Во всех случаях выделены продукты несимметричного синтеза (выход не приводится). Электролизом смеси 4,7-дикетонановой и валериановой кислот автором был получен додекандион-3,6. Значительных успехов по «перекрестной» электролитической конденсации кетокислот с предельными кислотами и полуэфирами дикарбоновых кислот в метаноле (40 А/дм<sup>2</sup>, 30–35°) добились японские химики<sup>202, 324, 325</sup>.

Результаты этих исследований приведены в табл. II.

ТАБЛИЦА II

Исходные соединения		Молярное соотнош. I : II	Продукт «перекрестного» синтеза	Выход, %, по I
I	II			
Левулиновая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	1 : 1	Метилгексилкетон	35
То же	$\text{CH}_3\text{COOH}$	1 : 3	Метилпропилкетон	20
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	1 : 6	Метиламилкетон	62
»	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1 : 1	Метил- <i>n</i> -бутилкетон	20
»	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	1 : 1	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	—
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	1 : 2	Метил- <i>n</i> -гептилкетон	42
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	1 : 1	Метил- <i>n</i> -нонилкетон	31
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	2 : 1	Метил- <i>n</i> -ундецилкетон	24
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	2 : 1	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	20
»	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	2 : 1	$\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	25–30
»	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	2 : 1	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$	20
»	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	4 : 1	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$	38
»	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	2 : 1	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$	12

Положительные результаты были получены при «перекрестной» электроконденсации кетокислот с замещенными алифатическими кислотами. Так, например, 4,7-дикетоктоановая кислота конденсировалась с 5-метоксизовалериановой и β-изоамилоксимасляной кислотами<sup>326</sup>. В последнем случае выход продукта «перекрестного» синтеза 9-изоамилоксидекандиона-2,5 составлял 30% от теории.

Возможности использования в «перекрестной» электроконденсации кислот с различными заместителями исключительно широки. Электролизом в метаноле монометилового эфира β-метилглутаровой кислоты и

11-метоксиундекановой кислоты, например, (Ni-анод, Pt-катод, 5—7 А, 80—100 В) был получен метиловый эфир 14-метокси-3-метилтетрадекановой кислоты с выходом 34,4%<sup>326</sup>.

Гексадекандион-2,15 с выходом 31%<sup>327</sup> был синтезирован путем электролиза в безводном метаноле ацетовалериановой и ацетопеларгоновой кислот (12,5 А/дм<sup>2</sup>, 5А, 50В, 40—50°).

При электролизе 6-ацетиламинокапроновой кислоты и монометилового эфира адипиновой кислоты в метаноле<sup>223, 328</sup> был выделен метиловый эфир 10-ацетиламинокаприновой кислоты.

При электролизе монометилового эфира адипиновой кислоты с ацетилгликолем и циануксусной кислотой, содержащими заместители в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе, не удалось выделить продукты «перекрестного» синтеза<sup>223</sup>. Однако, вопреки общему правилу, японские химики получили положительные результаты при совместной электроконденсации метилдодецилциануксусной и лауриновой кислот, этилдодецилциануксусной и ундекановой кислот<sup>329</sup>, этилдодецилциануксусной и каприновой кислот, а также при электролизе смеси моноэтилового эфира диизоамилмалоновой кислоты и изокапроновой кислоты<sup>330</sup>. (Условия реакции и выход выделенных соединений в указанных работах не приводятся.)

При электролизе монометилового эфира адипиновой кислоты с *трео*- и *эритро*-9,10-диоксистеариновыми кислотами<sup>171</sup> в среде безводного метанола с платиновыми электродами после гидролиза продукта реакции были выделены *трео*- и *эритро*-13,14-диоксибегеновые кислоты с выходом, соответственно, 24 и 33%. *Трео*-11,12-диоксиарахиновая кислота была получена аналогичным путем<sup>124</sup> из монобензилового эфира янтарной кислоты и *трео*-9,10-диоксистеариновой кислоты с выходом 13%.

«Перекрестной» электроконденсации подвергались смеси жирноароматических кислот и смеси жирноароматических кислот с кислотами жирного ряда. В одной из ранних работ<sup>210</sup> отмечается, что в продуктах электролиза смеси уксусной кислоты и моноэтилового эфира бензилмалоновой кислоты был обнаружен диэтиловый эфир  $\alpha$ -метилгидрокоричной кислоты. При электролизе 3-фенилизовалериановой кислоты в метаноле в присутствии избытка ацетата натрия (Pt-анод, 15 А/дм<sup>2</sup>, 60°) был получен трет.-амилбензол с выходом 32%<sup>271</sup>. Электролиз пальмитиновой кислоты с фенилуксусной и  $\beta$ -фенилпропионовой кислотами приводит, соответственно, к цетилбензолу и гептадецилбензолу<sup>175</sup>. Электроконденсация смеси  $\gamma$ -фенилмасляной кислоты с  $\beta$ -фенилпропионовой или  $\delta$ -фенилвалериановой кислотами (Pt-анод, 30—40°) в метанольно-пиридиновом растворе (2:1) \* приводит в первом случае к небольшому количеству 1,5-дифенилпентана и во втором к 36% 1,7-дифенилгептана<sup>270</sup>.

«Перекрестная» электроконденсация так же, как и обычная конденсация по Кольбе, может быть осуществлена не только в спиртовой, но и в водно-спиртовой или водной средах. Однако в этих случаях (особенно в последнем) побочные процессы, происходящие одновременно с реакцией электролитической конденсации, протекают в более значительных масштабах, вследствие чего выход целевого продукта заметно понижается.

Примерами «перекрестной» электроконденсации в водноспиртовых растворах могут служить исследования японских химиков. Осуществляя процесс в разбавленном спирте при 70—75°, авторы получили на платиновом аноде при электролизе пальмитиновой кислоты с уксусной, пропионовой и масляной кислотами, а также при электролизе смеси стеариновой и уксусной кислот<sup>322</sup> соответствующие продукты «перекрестного» синтеза (выход не приводится). При электролизе монометилового эфира 2,12-диметилтридекандикарбоновой-1,13 кислоты с 6-метилдекановой

\* Пиридин добавлялся для разрушения полимеров, покрывающих анод в процессе электролиза.

кислотой (Pt-анод; 8 А/дм<sup>2</sup>, рН 6,8—7, 30°) в 50%-ном этаноле была получена 3,13,19-триметилтрикозановая кислота с выходом 11% от теоретического<sup>331, 332</sup>. В тех же условиях электролиз моноэтилового эфира себаценовой кислоты и 3,7-диметилгексаноной кислоты<sup>333</sup> привел к этиловому эфиру 11,15-диметилгексадекановой кислоты. Стеариновая кислота с выходом 21%<sup>138</sup> была выделена из продуктов электролиза моноэтилового эфира себаценовой кислоты и декановой кислоты при проведении процесса в 35%-ном водном метаноле при молярном соотношении исходных компонентов 1:3.

Хорошие результаты (см. табл. 12) были достигнуты при электроконденсации в водноспиртовом растворе моноэтилового эфира адипиновой кислоты с некоторыми жирными кислотами<sup>304</sup>.

ТАБЛИЦА 12

Исходные соединения		Растворитель	Продукты «перекрестного» синтеза (после гидролиза)	Выход %
I	II			
H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	Водн. CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	23,3
»	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	»	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	15
»	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	Водн. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	11,4
»	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH	»	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	8

Гревис и сотрудники<sup>138</sup> сопоставили результаты «перекрестной» электроконденсации в спиртовом и водно-спиртовом растворах. При конденсации моноэтилового эфира адипиновой кислоты с уксусной кислотой в безводном метаноле (1, 5—2А, 40—50°) была получена гексановая кислота с выходом 40%, тогда как в водно-спиртовой среде (3 А, 30°) выход гексановой кислоты составлял лишь 29% (в обоих случаях молярное соотношение моноэфира и уксусной кислоты равнялось 1:6). Аналогично, декановая кислота была получена при электролизе смеси моноэтилового эфира адипиновой кислоты и гексановой кислоты (1:1) в безводном метаноле с выходом 36 вместо 12% в водноспиртовой среде. Та же кислота была синтезирована с выходом 50% при электролизе в водном метаноле моноэтилового эфира себаценовой кислоты в присутствии большого избытка уксусной кислоты (молярное соотношение исходных компонентов 1:15).

Еще менее, чем «перекрестная» электродитическая конденсация в водноспиртовых средах, изучен «перекрестный» синтез в водных растворах. О подобного рода электроконденсации в литературе почти не имеется данных.

В 1895 г.<sup>334</sup> электроконденсации в водной среде были подвергнуты смеси моноэтилового эфира янтарной кислоты с пропионовой, масляной и изомасляной кислотами, а также смесь моноэтилового эфира малоновой кислоты с уксусной кислотой. В каждом случае были получены соответствующие продукты «перекрестного» синтеза.

В 1900 г.<sup>199</sup> совместным электролизом водного раствора калиевых солей пировиноградной и уксусной кислот в электролизере с диафрагмой (1,5—2А, 17—18 В) был получен ацетон. При электролизе в водной среде (2,5 А и до 20 В) смеси пировиноградной и масляной кислот, а также левулиновой кислоты с уксусной или пировиноградной кислотами тому же автору удалось доказать образование в первых двух случаях метилпропикетона и в последнем — ацетониллацетона.

В 1922 г.<sup>134</sup> был осуществлен электролиз водного раствора смеси калиевых солей моноэтиловых эфиров малоновой и пробковой кислот

(1,7A, 7,5V, 15°). После омыления соединений, образовавшихся в процессе электролиза, наряду с продуктом «перекрестного» синтеза — азелаиновой кислотой — были выделены также янтарная и додекандикарбоновая-1,2 кислоты.

В цитированных выше работах выходы продуктов электроконденсации не приводятся. Вероятно, это объясняется малыми количествами выделенных соединений. Исключением являются исследования Миллера и Хофера<sup>334</sup>. Авторы отмечают хорошие результаты электроконденсации подобного рода. Так, при электролизе калиевых солей уксусной кислоты и моноэтилового эфира янтарной кислоты, осуществляемом при незначительных нагрузках исходных соединений, ими был получен эфир масляной кислоты с выходом 69,5%.

В 1952 г. Самохваловым и др.<sup>335</sup> были опубликованы данные, согласно которым при электролизе 11-метоксиундекановой кислоты и моноэтилового эфира  $\beta$ -метилглутаровой кислоты продукт «перекрестного» синтеза может быть получен с выходом 3—5%.

Как показали исследования последних лет<sup>336, 337</sup>, при определенных условиях «перекрестная» электролитическая конденсация может успешно осуществляться в водной среде. В частности, при электроконденсации моноэтилового эфира адипиновой кислоты и 11-ацетоксиундекановой кислоты в водном растворе (24 А/дм<sup>2</sup>, 40—65°) продукт перекрестного синтеза 15-оксипентадекановая кислота — может быть получен после гидролиза с выходом 25—27% от теоретического, считая на исходную 11-ацетоксиундекановую кислоту.

Электролиз 11-оксиундекановой кислоты и моноэтилового эфира адипиновой кислоты (молярное соотношение 1 : 3) дает 15-оксипентадекановую кислоту с выходом 7%<sup>336</sup>.

#### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КОЛЬБЕ

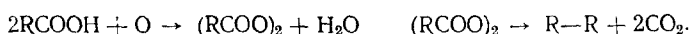
Несмотря на то, что число работ по изучению электролитической конденсации карбоновых кислот очень велико, механизм реакции Кольбе до сих пор не вполне ясен. Сравнительно хорошо и на большом количестве примеров исследованы основные и побочные продукты реакции; предложено несколько вариантов схем превращения органических кислот. Но вместе с тем, до сих пор не выяснено существо анодного процесса — его кинетика, участие в реакции конденсации поверхности электрода, влияние величины потенциала анода на направление реакции. Реакция электролитической конденсации в этом отношении не является исключением среди других анодных процессов, включая такой, казалось бы, простой процесс, как выделение кислорода на аноде из водных растворов.

Развитие теоретических представлений о механизме электролитической конденсации шло параллельно с расширением наших знаний об анодных процессах и, в частности, о выделении кислорода на аноде.

Во времена Кольбе считалось, что при электролизе водных растворов на аноде может выделяться только кислород, поэтому Кольбе пытался представить электролитическую конденсацию как результат окисления кислот кислородом, образующимся на аноде при разложении воды. Механизм, предложенный Кольбе, встретил поддержку некоторых исследователей<sup>43, 338</sup>. Сейчас эти предположения, как и высказывания Бергуана<sup>339, 340</sup> об образовании при реакции Кольбе в качестве промежуточных продуктов ангидридов исходных кислот, имеют чисто исторический интерес.

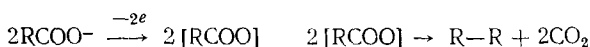
1896 г. Шаль<sup>341</sup> высказал предположение, что карбоновые кислоты подвергаются окислению активным кислородом, выделяющимся при электролизе на аноде, с образованием диацилперекисей, при разложении

которых получается продукт синтеза Кольбе:



Гипотеза Шаля послужила исходным пунктом для развития Фихтером<sup>33, 342-345</sup> перекисной теории электролитической конденсации, которая нашла много сторонников<sup>105, 346-348</sup>.

Согласно другой теории, предложенной Брауном и Уокером<sup>5</sup>, первичным процессом является разряд анионов карбоновой кислоты с образованием незаряженных радикалов. Последние могут конденсироваться с одновременным отщеплением углекислого газа.

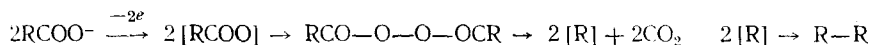


Эта теория позже была развита в теорию свободных радикалов<sup>15, 16, 91, 103, 104, 108-110, 349</sup>.

Опубликованные в 30-х годах взгляды Глесстона и Хиклинга<sup>8, 37, 45, 51, 350-353</sup> о перекиси водорода как основном промежуточном продукте, возникающем при разрядке ОН-ионов на аноде, были тесно увязаны авторами с механизмом электролитической конденсации. Более того, Глесстон и Хиклинг использовали результаты своих детальных исследований по электроконденсации уксусной кислоты и моноэфира малоновой кислоты<sup>6, 37, 45</sup> в качестве одного из доказательств развиваемой ими теории. Однако эта теория в настоящее время отвергается большинством электрохимиков.

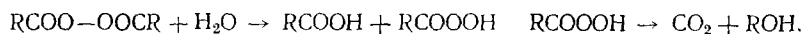
Ниже мы даем краткое изложение основных положений трех упомянутых выше теорий электролитической конденсации.

*Перекисная теория*, предложенная Фихтером в 1934 г.<sup>344</sup>, исходит из следующей схемы электролитической конденсации:



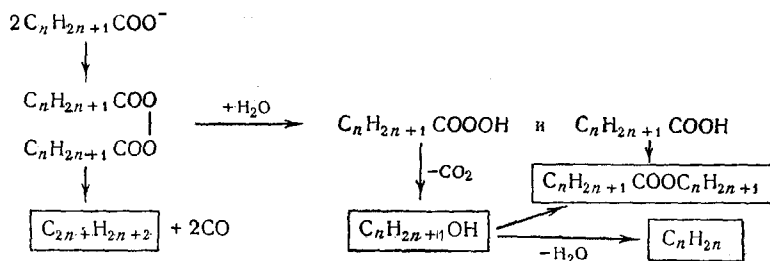
В отличие от предположения Шаля, Фихтер считает, что электроконденсация начинается с разряда аниона карбоновой кислоты, далее разряженные анионы образуют диацилперекись и, наконец, диацилперекись, разлагаясь, дает основной продукт синтеза Кольбе.

Образование побочных продуктов объясняется гидролизом промежуточной диацилперекиси с образованием надкислоты, которая при декарбоксилировании превращается в спирт:



В щелочной среде и при малых концентрациях исходных анионов такой путь разложения перекиси становится основным и главным продуктом реакции является спирт (реакция Гофера — Места).

Спирты, в свою очередь, могут дегидратироваться, давая олефины с тем же числом углеродных атомов, либо взаимодействовать со свободной кислотой или разряженным анионом, образуя сложные эфиры. Электролитическая конденсация насыщенных кислот жирного ряда, согласно перекисной теории, выражается следующей схемой:



В эту схему не укладывается образование насыщенных углеводов  $C_nH_{2n+2}$ , получающихся обычно в довольно значительных количествах.

Было предпринято много попыток доказать образование диацилперекисей на аноде. Однако положительные результаты были достигнуты только в тех случаях, когда электролиз проводился в особых условиях. При этом количества обнаруженных перекисных соединений были очень малы. Так, Фихтеру и сотрудникам<sup>129, 354</sup> удалось обнаружить диацилперекиси и надкислоты при электролизе капроната и полуэфира адипиновой кислоты при сильном охлаждении поверхности анода. Халлие<sup>114</sup>, проводя электролиз при низких температурах и применяя проточный электролит, доказал, что при электролизе ацетатов и капронатов получают небольшие количества диацилперекисей.

Во многих работах отмечается подобие в составе продуктов, получаемых при электролитической конденсации и при обычном химическом разложении диацилперекисей, и сторонники перекисной теории видят в этом подобии доказательство своих взглядов. Диацетилперекись, например, при нагревании разлагается с образованием этана, метана и углекислого газа<sup>355-357</sup>.

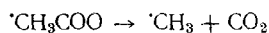
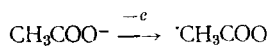
Смесь этана и метана возникает при действии на диацетилперекись ультрафиолетовых лучей<sup>357</sup>. С другой стороны, при электролизе ацетатов, особенно при малой плотности тока на аноде, также получается смесь этана, метана и углекислого газа<sup>18, 86, 89, 358</sup>.

Фихтер считает, что перекисную теорию подтверждает факт образования гликолевого альдегида при электролизе ацетата<sup>33</sup> и моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>7</sup> в растворе этиленгликоля. Возникновение гликолевого альдегида в обоих случаях автор рассматривает как результат окисления этиленгликоля промежуточнообразующимися перекисями.

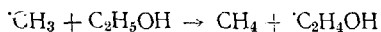
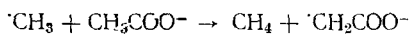
*Теория свободных радикалов* к настоящему времени получила наибольшее развитие и имеет многочисленных сторонников.

Исследуя побочные реакции, проходящие при электролитической конденсации, Големанн и Клузиус<sup>103, 104</sup> поставили ряд опытов по электролизу кислот, содержащих дейтерий в растворах обычной и тяжелой воды. Ими был подтвержден тот факт, что при электролизе ацетатов для образования этана требуется высокая плотность тока, а низкая плотность тока ( $1 \text{ А/дм}^2$  и ниже) — приводит к образованию метана. Было показано, что содержание дейтерия в продуктах реакции определяется исключительно изотопным составом ацетат-иона, но не содержанием дейтерия в воде.

Основываясь на полученных результатах, авторы пришли к заключению, что реакция Кольбе протекает через образование промежуточных алкильных радикалов. Например, при электролизе ацетатов:

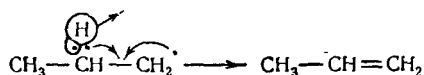


При высокой плотности тока концентрация метильных радикалов у анода велика, что способствует их димеризации; при низкой плотности тока метильные радикалы могут взаимодействовать с ацетат-ионами либо молекулами органического растворителя (например, со спиртом, если он добавлен в электролит), образуя метан.

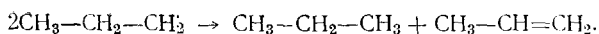


Проведя электролиз дейтеропропионовой<sup>15, 109</sup> и дейтеромасляной<sup>110</sup> кислот и исследуя изотопный состав продуктов реакции, авторы пришли

к выводу, что непредельные углеводороды (с числом углеродных атомов вдвое меньшим по сравнению с основным продуктом реакции. Кольбе) возникают из алкил-радикалов путем отщепления от последних атома водорода, находящегося в  $\beta$ -положении по отношению к карбоксилу. При этом перемещения водородных атомов самой молекулы не наблюдаются.



Образование пропана, наряду с пропиленом, при электролизе масляной кислоты объясняется диспропорционированием водорода в алкильных радикалах:



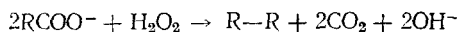
При электролизе кислого раствора  $\alpha, \alpha$ -дидейтеропропионовой кислоты ( $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{COOH}$ ) Круис и Шанцер<sup>15</sup> в числе других продуктов реакции получили смесь спиртов, содержащую 35%  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  и 65%  $\text{CD}_2\text{HCH}_2\text{OH}$ , доказав тем самым, что окисление алкильных радикалов с образованием спиртов идет преимущественно по  $\beta$ -положению.

Гольдшмидт и Штокль<sup>108</sup> доказывают наличие свободных радикалов при электролизе солей жирных кислот косвенным путем, используя способность этих радикалов вызывать полимеризацию ненасыщенных соединений<sup>359, 360</sup> (стирола, нитрила акриловой кислоты). Образование алкилпиридинов при наличии пиридина в электролите также рассматривается как косвенное доказательство наличия радикалов<sup>265, 361</sup>.

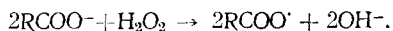
Гольдшмидт и сотрудники детально изучили состав продуктов электролиза солей пропионовой кислоты в растворе безводной пропионовой кислоты и сопоставили их с продуктами разложения дипропионилперекиси<sup>16</sup>. Позже было изучено разложение симметричных и несимметричных перекисей дикарбоновых кислот<sup>362</sup>. Гольдшмидт считает, что и электролиз карбоновых кислот и разложение диацилперекисей протекает через образование свободных радикалов, но диацилперекиси отнюдь не являются промежуточными продуктами электролиза.

Схему электролиза пропионатов и разложения дипропионилперекиси, по Гольдшмидту см. на стр. 396.

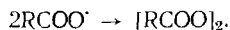
*Теория Глестона — Хиклинга*<sup>8, 37, 38, 45, 51, 353</sup> исходит из предположения, что при электролизе водных растворов жирных кислот на аноде разряжаются  $\text{OH}$ -ионы, давая перекись водорода, которая, реагирует с ионами кислоты:



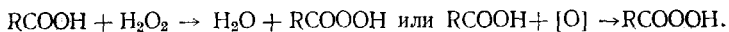
Промежуточной стадией при этом является образование радикалов:



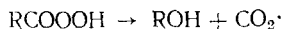
Последние, возможно, могут соединяться, образуя диацилперекиси — промежуточные продукты по Фихтеру:



Если концентрация перекиси водорода недостаточна, чтобы осуществить указанный ряд реакций, или недостаточна концентрация анионов, перекись водорода или активный кислород, возникающий при ее разложении, будут реагировать с кислотой, образуя надкислоты:

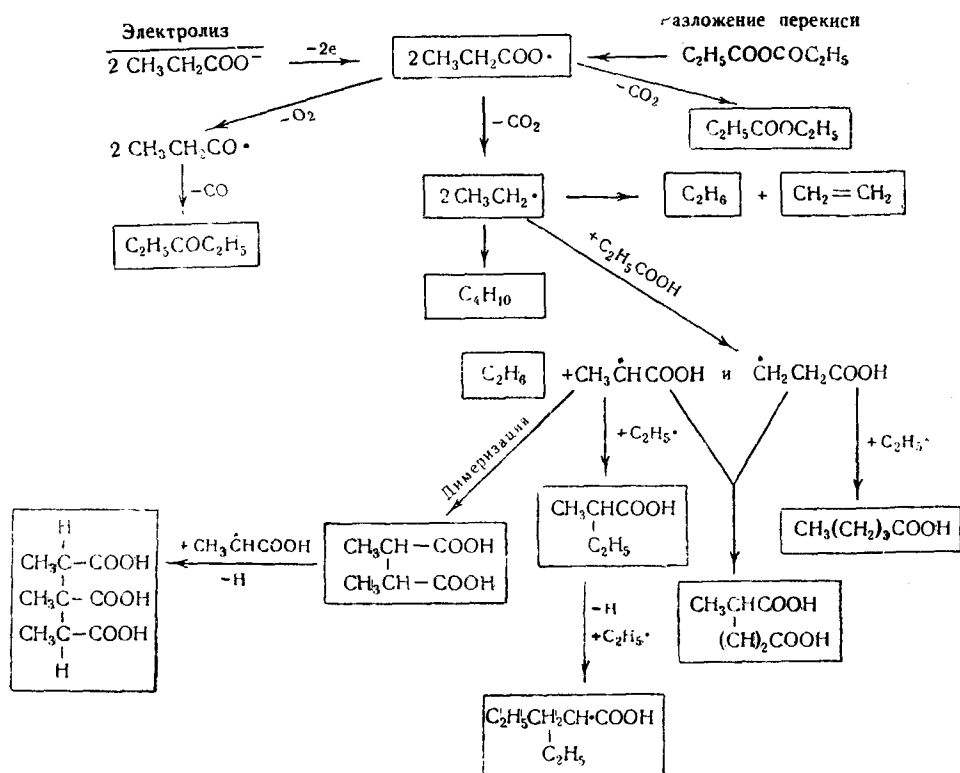


Последние разлагаются на спирт и двуокись углерода:





## СХЕМА



Глесстон, Хиклинг и Уэствуд очень подробно исследовали электролитическую конденсацию ацетатов<sup>37,45</sup> и моноэтилового эфира малоновой кислоты<sup>6</sup> и попытались связать полученные результаты с предложенным ими механизмом, предполагающим промежуточное образование перекиси водорода. Так, отрицательное влияние материала анода (Ni, Fe, Au и т. п.) и посторонних катионов при электроконденсации сведено к способности разлагать перекись водорода. Величина плотности тока связывается с концентрацией перекиси водорода, образующейся в околэлектродном слое. Влияние pH среды на выход основного продукта электроконденсации объясняется, с одной стороны, повышением устойчивости перекиси водорода в кислых растворах, а с другой стороны, — уменьшением концентрации OH-ионов с уменьшением pH.

Большое значение придается тому факту, что потенциалы анода, при которых происходит реакция электролитической конденсации, значительно превосходят потенциалы выделения кислорода из водных растворов. По данным Хиклинга и Уэствуда<sup>6</sup>, при электролизе 2 М раствора моноэтилового эфира малоновой кислоты: а) на гладкой платине (когда с хорошим выходом образуется диэтиловый эфир янтарной кислоты) устанавливается потенциал около 2,8 В; б) на платинированной платине, золоте и двуокиси свинца потенциал равен примерно 2,0 В, вследствие чего электроконденсация не имеет места. Для сравнения была снята поляризационная кривая выделения кислорода во фталатном буфере с тем же pH. Выделение кислорода шло также при потенциале анода ~2,0 В.

Как отметил Некрасов в примечаниях к переводу работы Глесстона и Хиклинга<sup>45</sup>, их утверждение, что «перекись водорода, образующаяся на аноде, дает начало радикалам, способным устанавливать потенциалы гораздо более высокие, чем потенциал выделения кислорода», несостоятельно, так как возможны изменения поверхности анода и

увеличение кислородного перенапряжения без всякого участия перекиси водорода. Да и сам факт образования перекиси водорода как неперемногого участника анодных процессов опровергается в ряде работ<sup>91, 363</sup>.

Механизм, предложенный Глесстоном и Хиклингом, отвергнут большинством электрохимиков как для случая выделения кислорода на аноде, так и для других анодных процессов.

Все попытки осуществить синтез Кольбе действием на растворы ацетатов перекиси водорода не имели успеха<sup>6, 8, 37</sup>. При действии же персульфатов<sup>6, 37, 343, 364, 365</sup> и фтора<sup>366, 367</sup> удается получить те же продукты, что и при электролитической конденсации.

Очевидно, что электрохимическая сторона реакции Кольбе сможет быть полностью вскрыта лишь после расширения наших познаний об анодных процессах, и, в частности, после выяснения механизма перенапряжения кислорода на аноде.

В настоящее время можно считать установленным, что выделение кислорода на платиновом аноде идет в две стадии: а) взаимодействие разряжающегося иона  $\text{OH}^-$  с металлом электрода с образованием высшего окисла платины, б) распад высшего окисла с образованием кислорода.

Некоторые авторы<sup>368, 369</sup> считают, что наиболее медленной стадией определяющей величину перенапряжения, является стадия разряда  $\text{OH}^-$ -ионов. Другие же<sup>370-373</sup> придают большее значение процессу распада высших окислов платины, образование которых доказано рядом работ<sup>371-373</sup>.

Можно предположить, что необходимым условием для реакции электролитической конденсации является разряд иона карбоновой кислоты при одновременном взаимодействии с высшими окислами платины, образующимися на электроде.

Аномально большие величины потенциалов анода при реакции электролитической конденсации, отмеченные Глесстоном и Хиклингом, не должны вызывать удивления, так как присутствие ионов карбоновых кислот, особенно при высоких плотностях тока, может сильно увеличить перенапряжение кислорода подобно тому, как это наблюдается<sup>372</sup> при выделении кислорода на аноде из растворов, содержащих ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ . По-видимому, в этих условиях разряд  $\text{R}-\text{COO}^-$ -ионов становится энергетически более выгодным, чем разряд гидроксильных ионов, тем более, что концентрация последних в условиях, оптимальных для электролитической конденсации, незначительна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kolbe, Ann., **69**, 257 (1849).
2. T. Kempf, H. Kolbe, J. prakt. Chem., **4**, 46 (1871).
3. A. Würtz, Jahresber., **1855**, 572.
4. A. Würtz, Ann., **96**, 364 (1855).
5. A. C. Brown, J. Walker, Ann., **261**, 107 (1891).
6. A. Hickling, J. V. Westwood, J. Chem. Soc., **1938**, 1039.
7. A. Hickling, J. V. Westwood, там же, **1939**, 1109.
8. S. Glasstone, A. Hickling, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 333 (1939).
9. M. Moest, Герм. пат. 138442 (1901); Friedl, **7**, 15 (1905).
10. H. Hofer, M. Moest, Ann., **323**, 284 (1902).
11. F. Fichter, A. Bürgin, Helv. chim. acta, **14**, 90 (1931).
12. F. Fichter, F. Metz, там же, **19**, 880 (1936).
13. F. Fichter, R. Ruegg, там же, **20**, 1578 (1937).
14. F. Fichter, O. Leupin, там же, **21**, 616 (1938).
15. A. Kruis, W. Schanzer, Ztschr. phys. Chem., **191A**, 301 (1942).
16. S. Goldschmidt, W. Leicher, H. Haas, Ann., **577**, 153 (1952).
17. R. Matsuda, J. Chem. Soc. Japan, **52**, 249 (1931); C. A., **26**, 5017 (1932).
18. S. N. Shukla, O. J. Walker, Trans. Faraday Soc., **27**, 35 (1931).
19. K. Hopfgartner, Monatsch., **32**, 523 (1911).
20. E. Denina, G. Ferrero, F. Saverio de Paolini, Gazz. chim. ital. **68**, 443 (1938); C. A., **32**, 9041 (1938).

21. S. Landa, M. Landova, Chem. listy, **24**, 221 (1930); C., **1930**, II, 543.
22. S. Landa, M. Landova, Coll. Trav. chim. Tchechoslov., **2**, 31 (1930); C., **1930**, I, 1763.
23. L. Ružicka, M. Stoll, Helv. chim. acta, **17**, 1308 (1934).
24. J. Petersen, Ztschr. phys. Chem., **33**, 295 (1900).
25. J. Petersen, Ztschr. Elektroch., **12**, 141 (1906).
26. J. Hamonet, C. r., **123**, 252 (1896).
27. E. Baur, Helv. chim. acta, **22**, 1120 (1939).
28. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, изд. ОНТИ, 1937.
29. Н. Н. Мельников, Усп. химии, **6**, 4 (1937).
30. S. Swann, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 287 (1936).
31. S. Swann, там же, **77**, 459 (1940).
32. S. Swann, там же, **88**, 103 (1945).
33. F. Fichter, Organische Elektrochemie, Dresden und Leipzig, 1942.
34. B. C. L. Weedon, Quart. Revs, **6**, 380 (1952).
35. Н. А. Бунге, ЖРХО, **21**, 525 (1889).
36. T. S. Murray, J. Chem. Soc., **61**, 10 (1892).
37. S. Glasstone, A. Hickling, там же, **1934**, 1878.
38. A. Hickling, Quart. Revs, **3**, 121 (1949).
39. F. Foerster, A. Piguet, Ztschr. Elektroch., **10**, 729 (1904).
40. D. A. Fairweather, O. J. Walker, J. Chem. Soc., **1926**, 3111.
41. G. Preuner, Ztschr. phys. Chem., **59**, 670 (1907).
42. F. Foerster, A. Piguet, Ztschr. Elektroch., **10**, 924 (1904).
43. J. B. Robertson, J. Chem. Soc., **127**, 2057 (1925).
44. J. Robertson, Trans. Faraday Soc., **30**, 1007 (1934).
45. S. Glasstone, A. Hickling, Chem. Revs, **25**, 407 (1939); Усп. химии, **10**, 308 (1941).
46. T. S. Murray, Proc. Chem. Soc., **1891**, 134.
47. M. Matsui, Ken-ichi-Kizaki, Mem., Coll. sci. Kyoto Imp. Univ., **A16**, 297 (1933); C. A., **29**, 1018 (1935).
48. Kunugi Taisei, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1597 (1953).
49. R. Schreiner, Ztschr. Elektrochem., **36**, 953 (1930).
50. E. Baur, там же, **37**, 254 (1931).
51. S. Glasstone, A. Hickling, Nature, **133**, 177 (1934).
52. F. Fichter, W. Lindenmaier, Helv. chim. acta, **12**, 559 (1929).
53. L. Mermejo, L. Blas, An. Soc. Espan. Fision Quim., **27**, 228 (1929); C., **1929**, II, 712.
54. R. Matsuda, J. Chem. Soc. Japan, **51**, 632 (1930); C. A., **25**, 382 (1932).
55. R. Matsuda, S. Morita, там же, **51**, 126 (1930); C. A., **24**, 3698 (1930).
56. F. Fichter, R. E. Meyer, Helv. chim. acta, **16**, 1408 (1933).
57. R. Matsuda, J. Chem. Soc. Japan, **52**, 756 (1931); C. A., **26**, 5017 (1932).
58. J. Haberman, Monatsch., **7**, 529 (1886).
59. Г. Н. Антонов, ЖРХО, **36**, 5 (1904).
60. G. Antonoff, Ztschr. angew. Chem., **17**, 423 (1904).
61. J. Salause, Bull. Soc. chim., **37**, 522 (1925).
62. J. Salause, C. r., **180**, 662 (1925).
63. S. Glasstone, A. Hickling, J. Chem. Soc., **1936**, 820.
64. J. Petersen, Ztschr. phys. Chem., **33**, 99 (1900).
65. A. Renard, Jahresber., **1879**, 481.
66. E. Müller, S. Tanaka, Ztschr. Elektroch., **34**, 256 (1928).
67. E. Müller, там же, **33**, 561 (1927).
68. E. Baur, Helv. chim. acta, **11**, 372 (1928).
69. A. Brester, Z. Ch., **9**, 680 (1866).
70. A. Brester, Jahresber., **1866**, 86.
71. N. Bunge, Ber., **9**, 1598 (1876).
72. Н. А. Бунге, ЖРХО, **12**, 415 (1880).
73. H. Jahn, Ann. Phys. und Chem., **37**, 408 (1889).
74. F. Salzer, Ztschr. Elektroch., **8**, 893 (1902).
75. A. Brochet, J. Petit, C. r., **140**, 442 (1905).
76. A. Brochet, J. Petit, Ztschr. Elektroch., **2**, 441 (1905).
77. H. S. C. Deville, H. Debrau, C. r., **78**, 1782 (1874).
78. H. Schade, Ztschr. phys. Chem., **57**, 1 (1907).
79. T. Blackadder, Ztschr. phys. Chem., **81**, 385 (1913).
80. N. Zelinsky, N. Glinka, Ber., **44**, 2305 (1911).
81. H. Wieland, Ber., **46**, 3327 (1913).
82. E. Müller, Ztschr. Elektroch., **28**, 307 (1922).
83. E. Müller, там же, **29**, 264 (1923).
84. L. Merle, Bull. Union Physiciens, **49**, 360 (1955); C., **1957**, 3488.
85. G. Preuner, E. B. Ludlam, Ztschr. phys. Chem., **59**, 682 (1907).
86. S. N. Shukla, O. J. Walker, Trans. Faraday Soc., **27**, 722 (1931).
87. J. W. Shipley, M. T. Rogers, Canad. J. Research, [B], **17**, 147, 167 (1939).
88. R. Lautie, Bull. Soc. Chim., **1948**, № 1—2, 63.

89. E. Baur, Ztschr. Elektroch., **29**, 105 (1923).
90. C. L. Wilson, W. T. Lippincott, J. El. Soc., **103**, 672 (1956).
91. C. L. Wilson, W. T. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4290 (1956).
92. Lassar-Cohn, Ann., **251**, 335 (1889).
93. E. Berl, Ber., **37**, 325 (1904).
94. G. B. Moorhouse, Trans. Faraday Soc., **28**, 766 (1932).
95. J. Petersen, Ztschr. Elektroch., **20**, 328 (1914).
96. M. E. Mulder, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **19**, 146 (1900).
97. H. T. S. Britton, O. B. Westcott, Trans. Faraday Soc., **28**, 627 (1932).
98. S. Schall, W. Melzer, Ztschr. Elektroch., **28**, 474 (1922).
99. S. Schall, там же, **28**, 506 (1922).
100. S. Schall, H. Markgraf, Trans. Am. Electrochem. Soc., **45**, 161 (1924).
101. S. Schall, C. Thieme-Wiedtmarckter, Ztschr. Elektroch., **35**, 337 (1929).
102. S. Schall, B. M. Schall, там же, **40**, 5 (1934).
103. P. Hölemann, K. Clusius, Ztschr. phys. Chem., **35 B**, 261 (1937).
104. K. Clusius, W. Schanzer, там же, **192 A**, 273 (1943).
105. H. Erlensmeyer, W. Schoenauer, Helv. chim. acta, **20**, 222 (1937).
106. F. Müller, Ztschr. Elektroch., **33**, 568 (1927).
107. H. R. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **7**, 297 (1932); C. A., **27**, 269 (1933).
108. S. Goldschmidt, E. Stöckl, Ber., **85**, 630 (1952).
109. P. Hölemann, K. Clusius, Ber., **70**, 819 (1937).
110. W. Schanzer, K. Clusius, Ztschr. phys. Chem., **A 190**, 241 (1942).
111. J. C. Brazier, G. Gofsieth, Ann., **75**, 249 (1850).
112. P. Rohland, Ztschr. Elektroch., **4**, 120 (1897).
113. J. V. Karabinos, J. Sci. Counselor, **17**, 3 (1954); C. A., **49**, 4508 (1955).
114. G. Hallie, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **57**, 152 (1938).
115. H. A. Offe, Герм. пат. 855403 (1952); C. A., **49**, 12163 (1955).
116. R. L. Kronenthal, Ам. пат. 2760926 (1956); C. A., **51**, 3329 (1957).
117. A. W. Schmidt, V. Schoeller, K. Eberlein, Ber., **74 B**, 1313 (1941).
118. Ам. пат. 2022894 (1932);
119. L. G. Ginger, R. J. Anderson, J. Biol. Chem., **157**, 213 (1945).
120. A. C. Brown, J. Walker, Ann., **274**, 41 (1893).
121. L. Bouveault, Bull. Soc. chim., [3], **29**, 1042, 1046 (1903).
122. F. Fichter, A. Maritz, Helv. chim. acta, **22**, 265 (1939).
123. A. R. Murray, T. W. J. Taylor, J. Chem. Soc., **1937**, 1450.
124. R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, B. Wladislaw, там же, **1955**, 1097.
125. D. G. Bounds, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, там же, **1954**, 448.
126. L. Dolejs, L. Novotny, Chem. listy, **48**, 401 (1954); C. A., **49**, 3881 (1955).
127. W. Fuchs, E. Dickersbach-Baronetzky, Fette, Seifen, Anstr., **57**, 675 (1955).
128. Герм. пат. 854508 (1952); C. A., **52**, 7914 (1958).
129. F. Fichter, H. Buess, Helv. chim. acta, **18**, 445 (1935).
130. J. Walker, J. S. Lumsden, J. Chem. Soc., **79**, 1197 (1901).
131. G. Komp, Ber., **34**, 895 (1901).
132. D. A. Fairweather, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **46**, 71 (1926).
133. K. Stosius, K. Wiesler, Bioch. Ztschr., **108**, 75 (1920).
134. M. Carmichael, J. Chem. Soc., **1922**, 2545.
135. Е. К. Смольянинова, Н. П. Соловьева, Г. Э. Свадковская, В. Н. Белов, Труды Всес. н.-и. ин-та синтетических и натуральных душистых веществ, вып. II, Пищепромиздат, 1954, стр. 34.
136. G. M. Bennett, H. Gudgeon, J. Chem. Soc., **1938**, 1679.
137. F. L. M. Pattison, J. B. Stothers, R. G. Woolford, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2255 (1956).
138. W. S. Greaves, R. P. Linstead, B. R. Shephard, S. L. S. Thomas, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1950**, 3326.
139. В. М. Родионов, Е. К. Смольянинова, Труды Всес. н.-и. ин-та синтетических и натуральных душистых веществ, выпуск I, Пищепромиздат, 1952, стр. 63.
140. A. Franke, O. Lieberman, Monatsch., **43**, 589 (1922).
141. Синтезы органических препаратов, Сб. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 508.
142. Е. А. Огородникова, Н. Н. Шевякова, Е. К. Смольянинова, В. М. Родионов, В. Н. Белов, ДАН, **90**, 553 (1953).
143. N. L. Drake, H. W. Carhart, R. Mazingo, J. Am. Chem. Soc., **63**, 617 (1941).
144. Shichiro Shina, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **40**, 324 (1937); C. A., **32**, 499 (1938).
145. P. Pfeiffer, E. Lübke, J. prakt. Chem., **136**, 321 (1933).
146. L. Ružicka, M. Stoll, H. Schinz, Helv. chim. acta, **11**, 1174 (1928).
147. R. Signer, P. Sprecher, там же, **30**, 1001 (1947).
148. L. Ružicka, M. Stoll, там же, **16**, 493 (1933).
149. D. A. Fairweather, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **45**, 283 (1925).
150. E. S. Wallis, F. H. Adams, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3838 (1933).
151. J. Brenner, K. Mislow, J. Org. Chem., **21**, 1312 (1956).
152. S. Wann, Trans. Am. Electrochem. Soc., **56**, 457 (1929).
153. F. Fichter, M. Rudin, Helv. chim. acta, **24**, 398 E (1941).

154. S. Ishikawa, M. Tutui, Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokio), Chem. Ed., **23**, 47 (1944); C. A., **43**, 7897 (1949).
155. J. Walker, A. P. Walker, J. Chem. Soc., **87**, 961 (1905).
156. D. C. Crichton, там же, **89**, 929 (1906).
157. E. H. Farmer, J. Krakovski, там же, **1926**, 2318.
158. P. Karrer, F. Benz, M. Stoll, Helv. chim. acta, **16**, 297 (1933).
159. R. P. Linstead, J. C. Lunt, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1950**, 3333.
160. J. Walker, J. K. Wood, там же, **89**, 598 (1906).
161. S. F. Birch, V. E. Gripp, D. T. Mc. Allan, W. S. Nathan, там же, **1952**, 1363.
162. H. A. Offe, Герм. пат. 880289 (1953); C. A., **52**, 7914 (1958).
163. R. P. Linstead, J. C. Lunt, B. C. L. Weedon, B. R. Shephard, J. Chem. Soc., **1952**, 3621.
164. P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll, T. Takahashi, Helv. chim. acta, **15**, 1399 (1932).
165. J. Petersen, Ztschr. Elektroch., **18**, 710 (1912).
166. F. Fichter, J. Rosenzweig, Helv. chim. acta, **18**, 238 (1935).
167. А. Д. Петров, Д. А. Вяхирев, ЖОХ, **9**, 513 (1939).
168. P. Karrer, M. Stoll, Helv. chim. acta, **14**, 1189 (1931).
169. F. Fichter, A. Petrovitch, там же, **24**, 549 (1941).
170. F. Fichter, T. Holbro, там же, **20**, 333 (1937).
171. D. G. Bounds, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 2393.
172. L. Canonica, M. Martinolli, T. Baccheti, Atti. Acad. nazl. Lincei Rend., Classe Sci. fisimat e nat., **13**, 61 (1952); C. A., **47**, 11131 (1953).
173. S. Ueno, T. Tamura, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **46**, 1213 (1943); C. A., **42**, 6735 (1948).
174. M. V. Dover, C. J. Helmers, Ind. Eng. Chem., **27**, 455 (1935).
175. S. Kitaura, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **16**, 765 (1937); C. A., **32**, 4523 (1938).
176. Герм. пат. 624331 (1936); C. A., **30**, 2504 (1936).
177. T. Terai, F. Ono, J. Toyama, H. Marumo, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **54**, 47 (1951); C., **1956**, 5236.
178. B. W. Baker, R. W. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1954**, 1804.
179. Eero Tommila, Suomen Kem., **6**, (№ 9/10), 70 (1933); C., **1934**, 1, 830.
180. W. von Miller, J. Hofer, Ber., **27**, 461 (1894).
181. J. W. Walker, J. Chem. Soc., **69**, 1278 (1896).
182. D. A. Fairweather, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, **45**, 23 (1925).
183. H. Kolbe, Ann., **113**, 244 (1860).
184. Eero Tommila, Suomen Kem., **8 B**, 25 (1935); C. A., **29**, 5752 (1935).
185. I. G. Smull, P. Subkow, Chem. and Met., **28**, 357 (1923).
186. Eero Tommila, Acta Chem. Fenn., **7 B**, 87 (1934); C. A., **29**, 2094 (1935).
187. J. Hamonet, C. r., **132**, 259 (1901).
188. J. Hamonet, Bull. Soc. Chim., [3], **33**, 513 (1905).
189. F. Fichter, A. Schnider, Helv. chim. acta, **14**, 857 (1931).
190. J. Hamonet, C. r., **136**, 96 (1903).
191. A. A. Noyes, Am. Chem. J., **19**, 766 (1897).
192. Л. В. Писаржевский, ЖРХО, **29**, 289, 338 (1897).
193. B. L. Vanzetti, E. Manca, Gazz. chim. ital., **56**, 112 (1926); C., **1926**, 1, 3138.
194. C. Neuberg, Bioch. Ztschr., **7**, 527 (1908).
195. C. Neuberg, L. Scott, S. Lachmann, Bioch. Ztschr., **24**, 152 (1910).
196. A. Wohl, H. Schweitzer, Ber., **39**, 890 (1906).
197. S. Sugawara, J. Pharm. Soc. Japan, **1927**, No. 545; C., **1927**, II, 1814.
198. N. Stoll, A. Rouve, Helv. chim. acta, **20**, 525 (1937).
199. H. Hofer, Ber., **33**, 650 (1900).
200. G. W. Rockwell, J. Chem. Soc., **24**, 719 (1902).
201. R. Willstätter, A. Pfannenstiel, Ann., **422**, I (1921).
202. Мотоки, Одака, Нихон Кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **76**, № 8, 930 (1955); РЖХИМ., **1957**, 15244, № 5.
203. F. Fichter, S. Lurie, Helv. chim. acta, **16**, 885 (1933).
204. F. Kauffler, C. Herzog, Ber., **42**, 3858 (1909).
205. J. Troeger, E. Ewers, J. prakt. Chem., [2], **58**, 121 (1898).
206. Н. А. Бунге, ЖРХО, **24**, 690 (1892).
207. F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belg., **42**, 102 (1933); C. A., **27**, 4741 (1933).
208. K. Elbs, J. prakt. Chem., [2], **47**, 104 (1893).
209. K. Elbs, K. Kratz, там же, [2], **55**, 502 (1897).
210. K. Elbs, Ztschr. Elektroch., **18**, 662 (1912).
211. F. Fichter, A. Fritsch, P. Müller, Helv. chim. acta, **6**, 502 (1923).
212. F. Swarts, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., [5], **17**, 27 (1931); C. A., **25**, 3252 (1931).
213. J. Troeger, E. Ewers, J. prakt. Chem., **59**, 464 (1899).
214. G. W. Thiessen, R. Miller, J. Am. Chem. Soc., **77**, 770 (1955).
215. H. Korsching, Ber., **86**, 943 (1953).
216. H. Korsching, Naturwiss., **44**, 89 (1957).

217. M. Lilienfeld, Герм. пат. 147943 (1902); Friedl., **7**, 83 (1905).
218. O. Kühling, Ber., **38**, 1638 (1905).
219. F. Fichter, M. Schmidt, Helv. chim. acta, **3**, 704 (1920).
220. F. Fichter, F. Kühn, там же, **7**, 167 (1924).
221. R. P. Linstead, B. R. Shephard, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1951**, 2854.
222. H. A. Offe, Naturforsch., **2 b**, 182 (1947).
223. H. A. Offe, Naturforsch., **2 b**, 185 (1947).
224. Пат. ФРГ 900813 (1954); C., **125**, 4037 (1954).
225. G. E. Moor, Ber., **4**, 519 (1871).
226. F. Fichter, A. Schnider, Helv. chim. acta, **13**, 103 (1930).
227. F. Fichter, Ztschr. Elektroch., **20**, 471 (1914).
228. F. Fichter, T. Lichtenhahn, Ber., **48**, 1949 (1915).
229. F. Fichter, R. Brändlin, E. R. Hallauer, Helv. chim. acta, **3**, 410 (1920).
230. F. Fichter, H. Reeb, там же, **6**, 450 (1923).
231. Н. Я. Темьянов, ЖОХ, **61**, 1861 (1929).
232. F. Fichter, H. Spiegelberg, Helv. chim. acta, **12**, 1152 (1929).
233. F. Fichter, Ztschr. Elektroch., **35**, 710 (1929).
234. N. J. Demjanow, M. Dojarenko, Ber., **40**, 2594 (1907).
235. Н. Я. Демьянов, ЖРХО, **35**, 314 (1904).
236. F. Fichter, C. Simon, Helv. chim. acta, **17**, 717 (1934).
237. F. Fichter, W. Siegrist, там же, **15**, 698 (1932).
238. F. Fichter, A. Petrovitch, там же, **23**, 806 (1940).
239. C. T. Blood, N. J. Gartwright, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., **1952**, 2268.
240. F. Fichter, C. Simon, Helv. chim. acta, **17**, 1218 (1934).
241. C. G. Overberger, P. Kabasakalian, J. Org. Chem., **21**, 1124 (1956).
242. F. Fichter, T. Holbro, Helv. chim. acta, **21**, 141 (1938).
243. J. Walker, J. Chem. Soc., **63**, 495 (1893).
244. J. Walker, J. Henderson, там же, **67**, 337 (1895).
245. J. Walker, J. Henderson, там же, **69**, 748 (1896).
246. J. Walker, J. Henderson, Chem. News, **73**, 254 (1896).
247. J. Walker, J. K. Wood, J. Chem. Soc., **77**, 383 (1900).
248. J. Walker, W. Cormack, там же, **77**, 374 (1900).
249. J. Walker, W. Cormack, Proc. chem. Soc., **16**, 58 (1901).
250. W. Löb, Ztschr. Elektroch., **2**, 663 (1896).
251. C. Schall, там же, **6**, 102 (1899).
252. F. Fichter, E. Uhl, Helv. chim. acta, **3**, 22 (1920).
253. F. Fichter, R. E. Meyer, там же, **17**, 535 (1934).
254. C. Schall, Ztschr. Elektroch., **24**, 154 (1918).
255. C. Schall, там же, **21**, 69 (1915).
256. H. Labhardt, R. Zschoche, там же, **8**, 93 (1902).
257. A. J. Allmand, A. Puttik, Trans. Faraday Soc., **23**, 641 (1927).
258. В. М. Родионов, В. Н. Белов, В. В. Левченко, ЖОХ, **5**, 1817 (1935).
259. F. Fichter, H. Stenzl, E. Beglinger, Helv. chim. acta, **21**, 375 (1938).
260. T. Slawik, Ber., **7**, 1051 (1874).
261. H. Katagishi, J. Ginbayashi, M. Matsui, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., **12A**, 57 (1929); C., **1929**, I, 2980.
262. W. von Miller, Ztschr. Elektroch., **4**, 55 (1897).
263. F. Fichter, H. Stenzl, Roczniki Chem., **18**, 510 (1938); C. A., **33**, 4136 (1939).
264. F. Fichter, H. Stenzl, Helv. chim. acta, **22**, 425 (1939).
265. F. Fichter, H. Stenzl, там же, **22**, 970 (1939).
266. R. P. Linstead, B. R. Shephard, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **(1952)**, 3624.
267. F. Fichter, K. Kestenholz, Helv. chim. acta, **25**, 785 (1942).
268. A. J. von der Hock, W. T. Nauta, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **61**, 845 (1942).
269. L. Riccoboni, Gazz. chim. ital., **70**, 748 (1940); C. A., **35**, 6252 (1941).
270. E. A. Evans, M. Whalley, J. Chem. Soc., **(1954)**, 3642.
271. H. Breederveld, E. C. Koyma, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **76**, 297 (1957).
272. J. Petersen, Ztschr. phys. Chem., **33**, 698 (1900).
273. N. Bunge, Ber., **9**, 78 (1876).
274. F. Oettel, Ztschr. Elektroch., **1**, 90 (1894).
275. O. Mumm, Ztschr. phys. Chem., **59**, 497 (1907).
276. F. Ageno, G. Donini, Gazz. chim. ital., **40**, I, 21 (1910); C., **1910**, I, 1426.
277. L. Balbiano, A. Alessi, Ber., **15**, 2236 (1882).
278. H. von Miller, J. prakt. Chem., [2], **19**, 326 (1879).
279. C. Schall, Ztschr. Elektroch., **22**, 422 (1916).
280. A. Kekule, Ann., **131**, 79 (1864).
281. F. Fichter, A. Fritsch, Helv. chim. acta, **6**, 329 (1923).
282. C. H. Clarke, E. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **21**, 967 (1899).
283. A. M. Clover, A. C. Houghton, Am. Chem. J., **32**, 43 (1904).
284. B. L. Vanzetti, Gazz. chim. ital., **34**, II, 511 (1904).
285. B. L. Vanzetti, там же, **37**, II, 338 (1907); C. A., **2**, 3341 (1908).
286. B. L. Vanzetti, Atti. Acad. naz. Lincei, [5], **17**, II, 331 (1908); C., **1908**, II, 1774,

287. B. L. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, **38**, I, 47 (1908); C., **1909**, I, 643.  
288. B. L. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, **39**, I, 46 (1909); C. A., **3**, 1004 (1909).  
289. B. L. Vanzetti, *Atti. Acad. naz. Lincei*, [5], **16**, II, 79, 139 (1907); C., **1907**, II, 1061.  
290. B. L. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, **37**, II, 386 (1907); C., **1907**, II, 2038.  
291. E. A. Tommila, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, Ser. A **36**, № 1, 7 (1932); C., **1932**, II, 2310.  
292. E. A. Pasquinelli, *Anal. Asoc. Quim. Argent.*, **31**, 181 (1943); C. A., **38**, 5734 (1944).  
293. C. G. Overberger, P. Kabasakalian, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3182 (1957).  
294. M. E. Bourgoïn, *Ber.*, **7**, 1039 (1874).  
295. F. Henrich, A. Herzog, *Ber.*, **52**, 2126 (1919).  
296. G. Aarland, *J. prakt. Chem.*, [2], **7**, 142 (1873).  
297. G. Aarland, E. Garstanjen, там же, [2], **4**, 376 (1871).  
298. G. Aarland, там же, [2], **6**, 256 (1873).  
299. W. Lossen, *Ann.*, **342**, 157 (1905).  
300. F. Henrich, W. Schenk, *Ber.*, **52**, 2120 (1919).  
301. B. L. Vanzetti, *Atti. R. Acad. Lincei*, [5], **24**, I, 611 (1915); C., **1915**, II, 178.  
302. B. L. Vanzetti, *Gazz. chim. ital.*, **46**, I, 49 (1916); C., **1916**, I, 881.  
303. C. Schorlemmer, *Ann. der chem.*, **136**, 257 (1865).  
304. H. Ageta, A. Tanaka, *J. pharm. Soc. Japan*, **76**, No 8, 960 (1956); РЖХим. **1957**, 30500, No 9.  
305. Пат. ФРГ 960188 (1957); РЖХим., **1958**, № 18, 61871.  
306. Koichi Kimura, Mitsuo Takahashi, Akira Tanaka, *Jakugaky Zasshi*, **78**, 802 (1958); C. A., **52**, 16085 (1958).  
307. M. Asano, J. Ohta, *J. Pharm. Soc. Japan*, **65** (No 5/6A), 10, (1945); C. A., **45**, 4302 (1951).  
308. R. P. Linstead, J. C. Lunt, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3331.  
309. M. Asano, J. Kamdta, T. Wada, *J. Pharm. Soc. Japan*, **65** (No 7/8A), 5 (1945); C. A., **45**, 5617 (1951).  
310. R. P. Linstead, B. R. Shephard, B. C. L. Weedon, J. C. Lunt, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1538.  
311. R. Cavanna, S. Stållberg-Stenhagen, *Ricerca Sci.*, **20**, 1709 (1950); C. A., **45**, 6573 (1951).  
312. S. Stållberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi.*, **2**, 95 (1950); C. A., **44**, 7761 (1950).  
313. R. Cavanna, S. Stållberg-Stenhagen, *Atti. Acad. naz. Lincei*, **3**, 31 (1950); C. A., **45**, 9470 (1951).  
314. G. Stållberg, *Arkiv Kemi.*, **12**, 153 (1958); C. A., **52**, 13635 (1958).  
315. R. P. Linstead, J. C. Lunt, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1130.  
316. L. Ružicka, M. Stoll, W. Scherrer, H. Schinz, C. F. Seidel, *Helv. chim. acta*, **15**, 1459 (1932).  
317. G. Gustbee, E. Stenhagen, *Svensk. kem. Tidskrift*, **54**, 243 (1942); C. A., **38**, 3611 (1944).  
318. L. Ružicka, M. Stoll, H. Schinz, *Helv. chim. acta*, **11**, 670 (1928).  
319. D. G. Bounds, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4219.  
320. Ам. пат. 2680713 (1954); C. A., **48**, 9847 (1954).  
321. B. W. Baker, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2218.  
322. Motooki Matsui, Shingo Arakawa, *Mem. Coll. Sci. Kyoto. Imp. Univ.*, A **15**, 189 (1932); C. A., **26**, 5264 (1932).  
323. H. Hunsdiecker, *Ber.*, **75**, 447 (1942).  
324. Мотоки, Одака, Нихон Кагаку дзасси, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **77**, No 1, 163 (1956); цит. по РЖХим., **1957**, 15244.  
325. Японск. пат. 6628 (1957); C. A., **52**, 9821 (1958).  
326. H. Hunsdiecker, *Ber.*, **75**, 460, 1197 (1942).  
327. M. Stoll, *Helv. chim. acta*, **34**, 1817 (1951).  
328. Герм. пат. 857496 (1952); C. A., **52**, 10158 (1958).  
329. M. Asano, J. Kamada, T. Wada, *J. Pharm. Soc. Japan*, **64** (No 8 A), 25 (1944); C. A., **45**, 4302 (1951).  
330. M. Asano, J. Kamada, T. Wada, там же, **65**, (№ 4 A), 15 (1945); C. A., **45**, 4303 (1951).  
331. Т. Могое, там же, **70**, 416 (1950); C. A., **45**, 2396 (1951).  
332. Т. Могое, там же, **71**, 123 (1951); C. A., **45**, 8456 (1951).  
333. Т. Могое, там же, **71**, 121 (1951); C. A., **45**, 8456 (1951).  
334. W. von Miller, H. Hofer, *Ber.*, **28**, 2427 (1895).  
335. Г. И. Самохвалов, В. Е. Сибирцева, Э. И. Генкин, Н. А. Преображенский, *ДАН*, **84**, 729 (1952).  
336. Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, *ЖОХ*, **27**, 2146 (1957).  
337. Г. Э. Свадковская, Е. К. Смольянинова, В. Н. Белов, *ЖОХ*, **28**, 2268 (1958).  
338. R. E. Gibson, *J. Chem. Soc.*, **127**, 475 (1925).  
339. M. E. Bourgoïn, *C. r.*, **65**, 892, 998 (1867).  
340. M. E. Bourgoïn, *Ann. Chim. et Phys.*, [4], **14**, 151 (1868).

341. C. Schall, Ztschr. Elektroch., **3**, 83 (1896).  
342. F. Fichter, E. Krummenacher, Helv. chim. acta, **1**, 146 (1918).  
343. F. Fichter, Trans. Am. Electroch. Soc., **56**, 8 (1929); C., **1930**, **1**, 501.  
344. F. Fichter, Bull. Soc. Chim., [5], **1**, 1585 (1934).  
345. F. Fichter, Trans. Electrochem. Soc., **75**, 309 (1939).  
346. H. R. Matsuda, Bull. chem. Soc. Japan, **7**, 18 (1932); C., **1932**, **1**, 2703.  
347. R. Matuda, S. Ikuta, Bull. Chem. Soc. Japan, **15**, 322 (1940); C. A., **45**, 985 (1941).  
348. E. Brenner, Helv. chim. acta, **8**, 651 (1925).  
349. S. Goldschmidt, Angew. Chem., **69**, 132 (1957).  
350. S. Glasstone, A. Hickling, J. Chem. Soc., **1932**, 2345, 2800.  
351. S. Glasstone, A. Hickling, там же, **1933**, 829.  
352. S. Glasstone, A. Hickling, там же, **1934**, **10**, 1772.  
353. S. Glasstone, A. Hickling, Trans. Elektrochem. Soc., **75**, 18 (1939); C. A., **33**, 2815 (1939).  
354. F. Fichter, R. Zumburn, Helv. chim. acta, **10**, 869 (1927).  
355. O. J. Walker, J. Chem. Soc., **1928**, 2040.  
356. O. J. Walker, G. L. E. Wild, там же, **1935**, 207.  
357. O. J. Walker, G. L. E. Wild, там же, **1937**, 1132.  
358. S. N. Shukla, O. J. Walker, Trans. Faraday Soc., **28**, 457 (1932).  
359. G. V. Schulz, Ztschr. physik. Chem., [B], **30**, 379 (1935).  
360. K. Ziegler, W. Deparade, H. Kuhlhorn, Ann., **567**, 151 (1950).  
361. S. Goldschmidt, M. Minsinger, Ber., **87**, 956 (1954).  
362. S. Goldschmidt, K. Dachs, Ber., **88**, 583 (1955).  
363. M. Haissinsky, M. Cotton, C. r., **224**, 392, 467 (1947).  
364. F. Fichter, J. Heer, Helv. chim. acta, **18**, 704 (1935).  
365. F. Fichter, J. Heer, там же, **19**, 149 (1936).  
366. F. Fichter, K. Humpert, там же, **9**, 692 (1926).  
367. F. Fichter, E. Brunner, там же, **12**, 573 (1929).  
368. Л. М. Волчнова, А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 441 (1949).  
369. Ц. И. Залкинд, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **25**, 565 (1951).  
370. F. Förster, Ztschr. Elektroch., **13**, 414 (1907).  
371. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, **27**, 1163 (1953).  
372. Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ЖФХ, **27**, 1195 (1953).  
373. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ДАН, **111**, 637 (1956).

Научно-исследовательский ин-т синтетических  
и натуральных душистых веществ

---